



Le Sol-Gel : la chimie douce au service de l'innovation

Dr. Ir. François Collignon



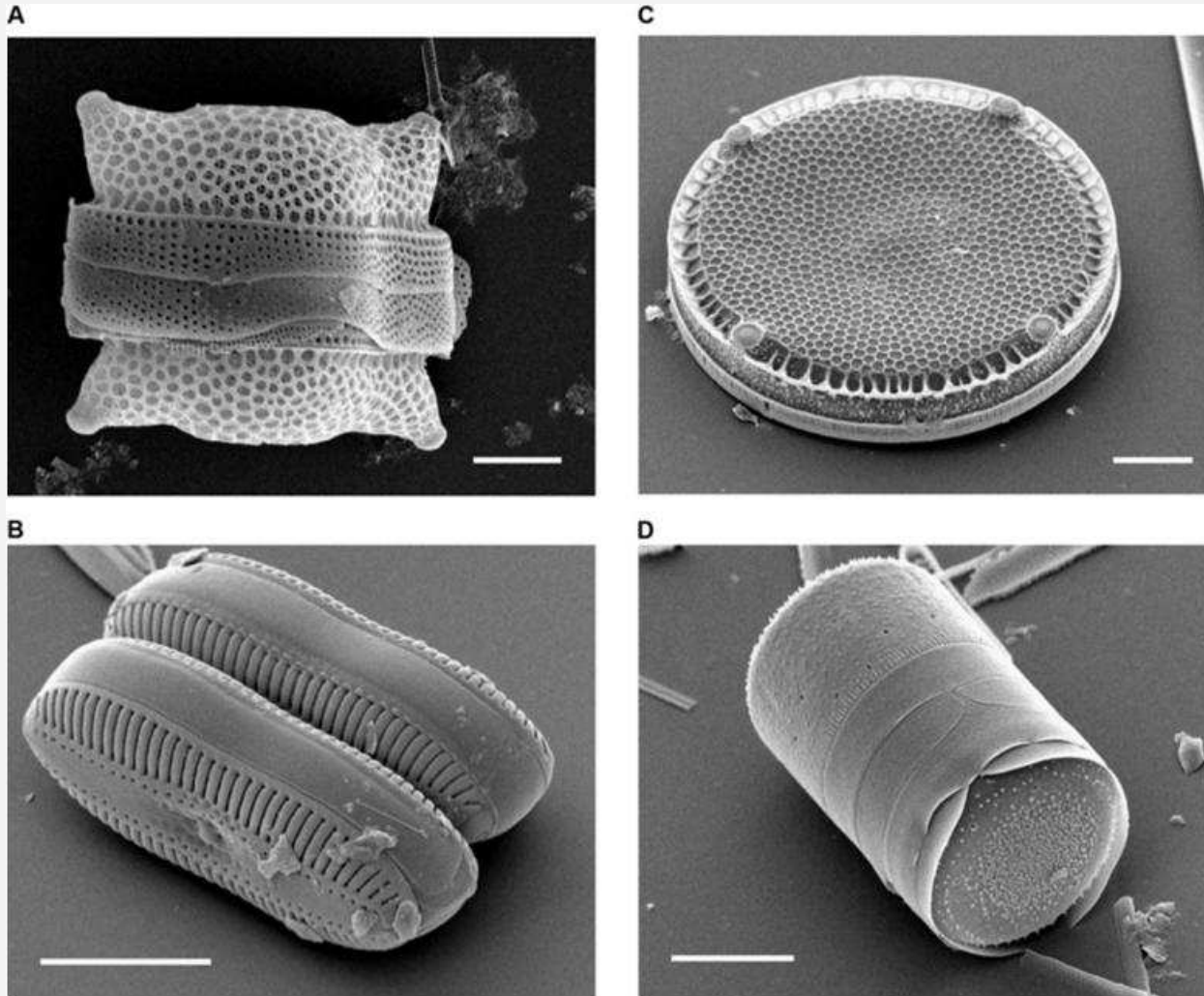
1. Introduction

**Contrairement aux procédés de fabrication
des verres ou des céramiques,
nécessitant de très hautes températures et des réactifs solides,
la nature peut créer de tels matériaux
dans des conditions beaucoup plus douces .**



1. Introduction

Par exemple, les diatomées élaborent de fines architectures « de verre » à partir de la silice dissoute dans les océans sans passer par des étapes de fusion

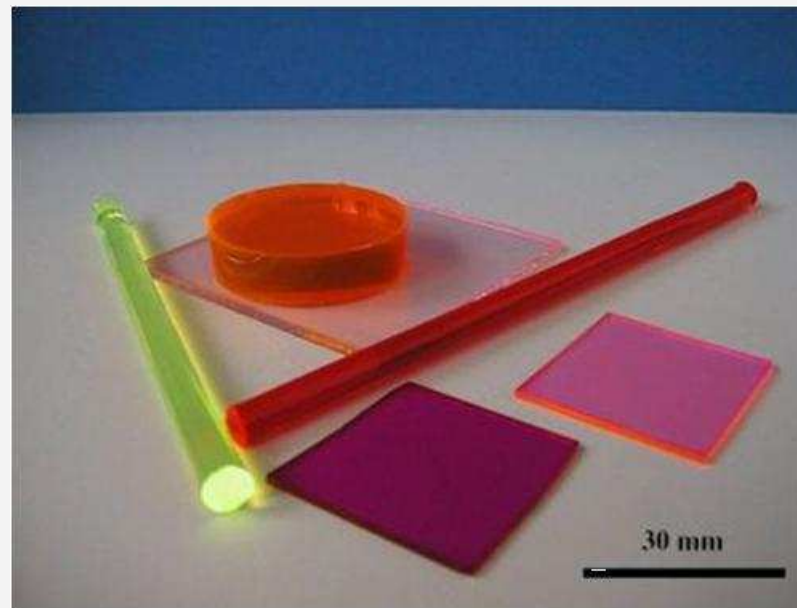




1. Introduction

Ces procédés de « chimie douce » permettent de réaliser, à partir de nanoparticules en solution, des objets de petite dimension tels que - des films (appelés « coating »),

- des fibres,**
- des poudres (particules),**
- des petits objets de quelques centimètres**





1. Introduction

En d'autres mots, on peut obtenir de petits matériaux sans passer par une étape de fusion.



1. Introduction

Cette méthode de polymérisation inorganique est compatible avec la chimie organique.

Cela permet l'élaboration de matériaux hybrides organo-minéraux qui débouchent sur des applications industrielles se positionnant dans des marchés « niches » souvent à hautes valeurs ajoutées.



1. Introduction

Exemples de matériaux produits:

- ➔ revêtements anti-griffes pour les lunettes
- ➔ Poudres abrasives
- ➔ Verre « anti-feu »
- ➔ additif pour crèmes solaires
- ➔ additifs pour produits pharmaceutiques
- ➔ Composés pour l' électronique
- ➔ Tapis super-isolants (pour des applications militaires...)



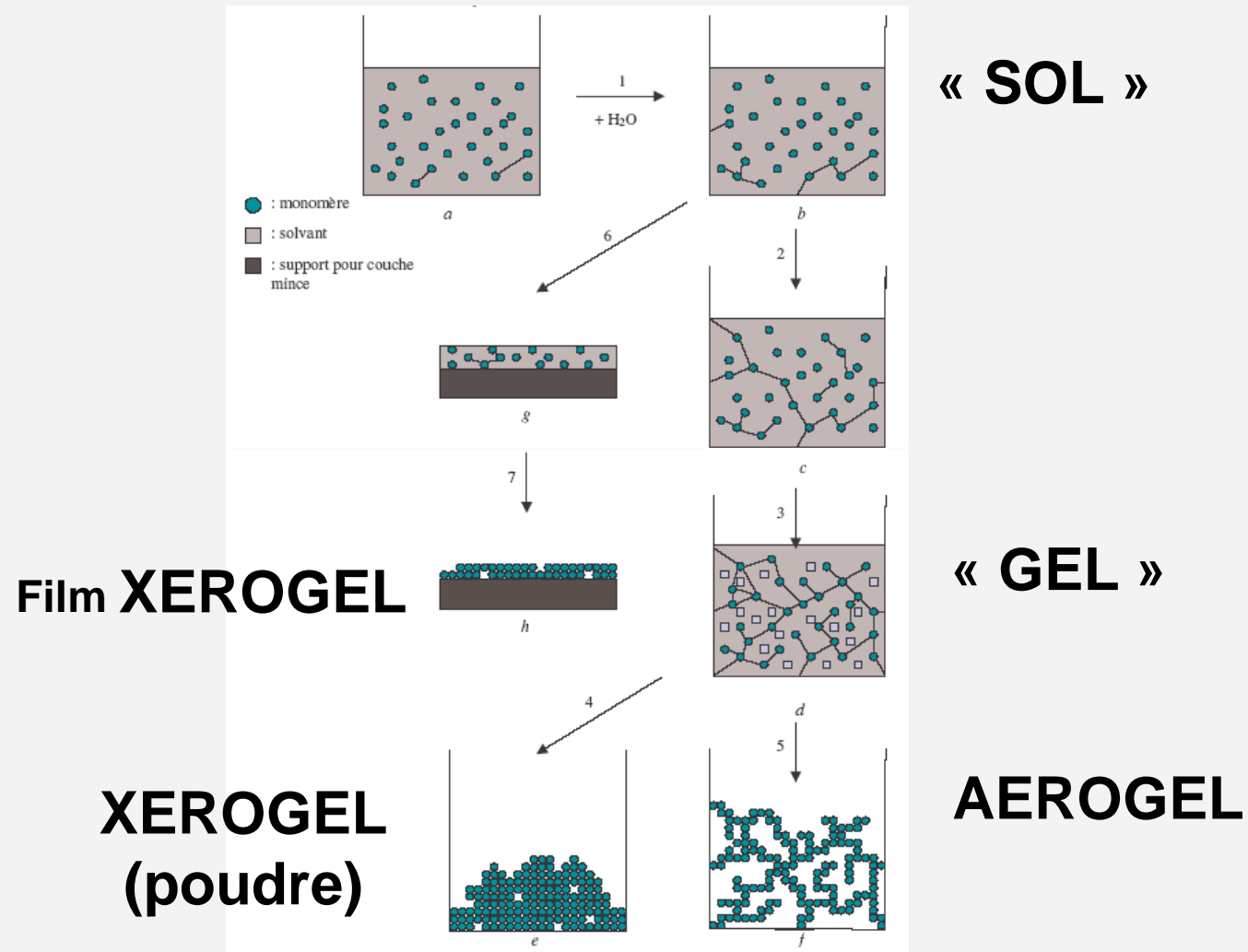
1.1. DEFINITION

**SOL = nanoparticules solides (diamètre inférieur à $\lambda_{\text{lumière}}$)
et séparées**

GEL = système réticulé des « sols »

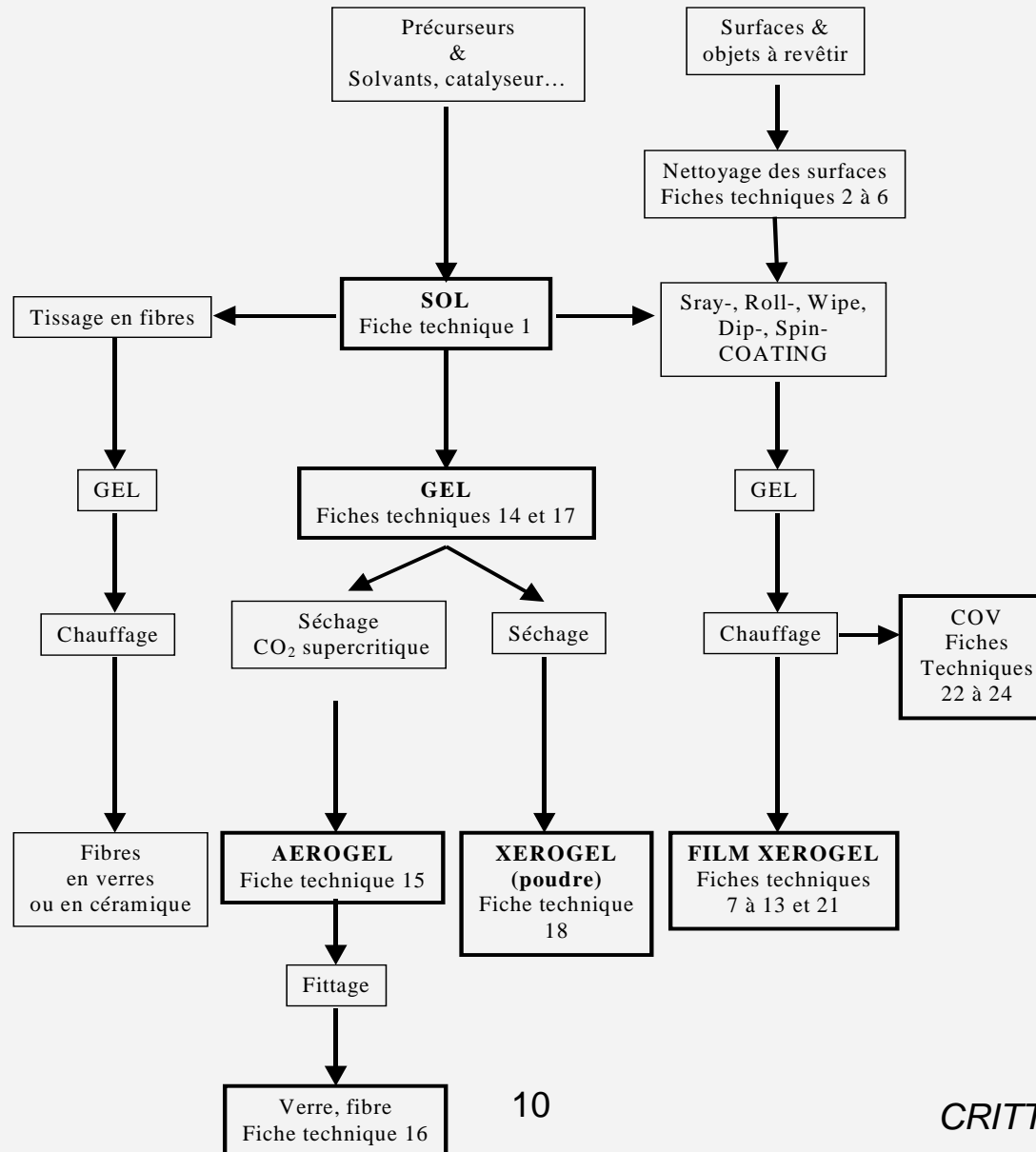


1.1. Principaux états du système lors de la transition Sol-Gel





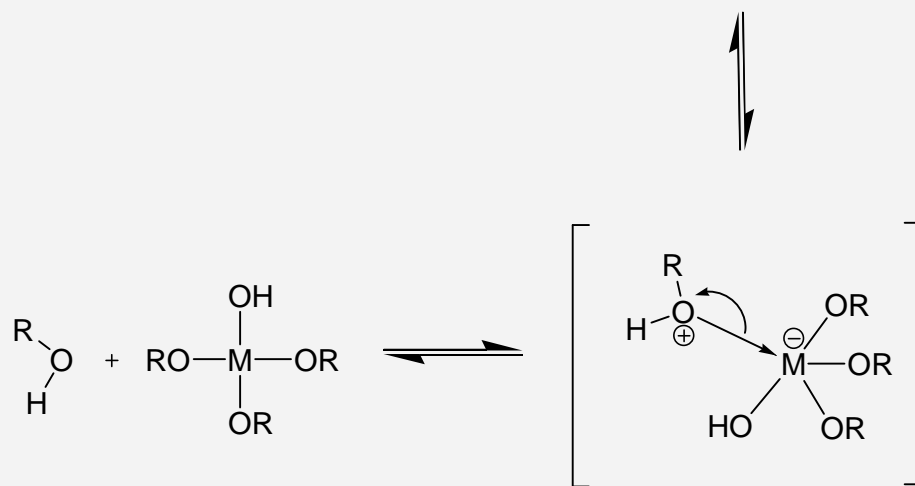
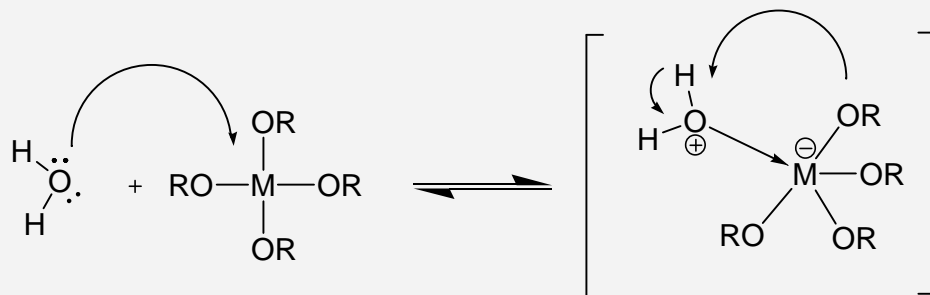
1.1. Autre schéma récapitulatif





1.2. Mécanismes réactionnels

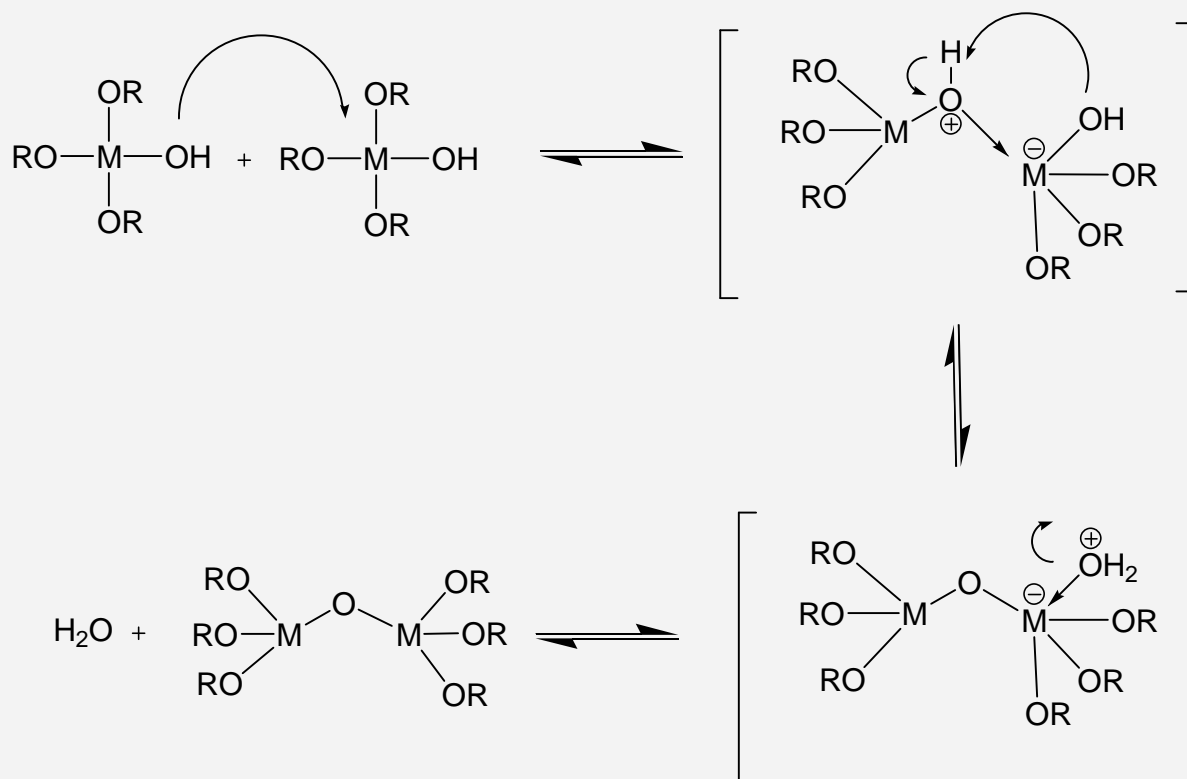
- Hydrolyse Cette réaction se déroule en présence d'eau (un substituant nucléophile). Cette est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique





1.2. Mécanismes réactionnels

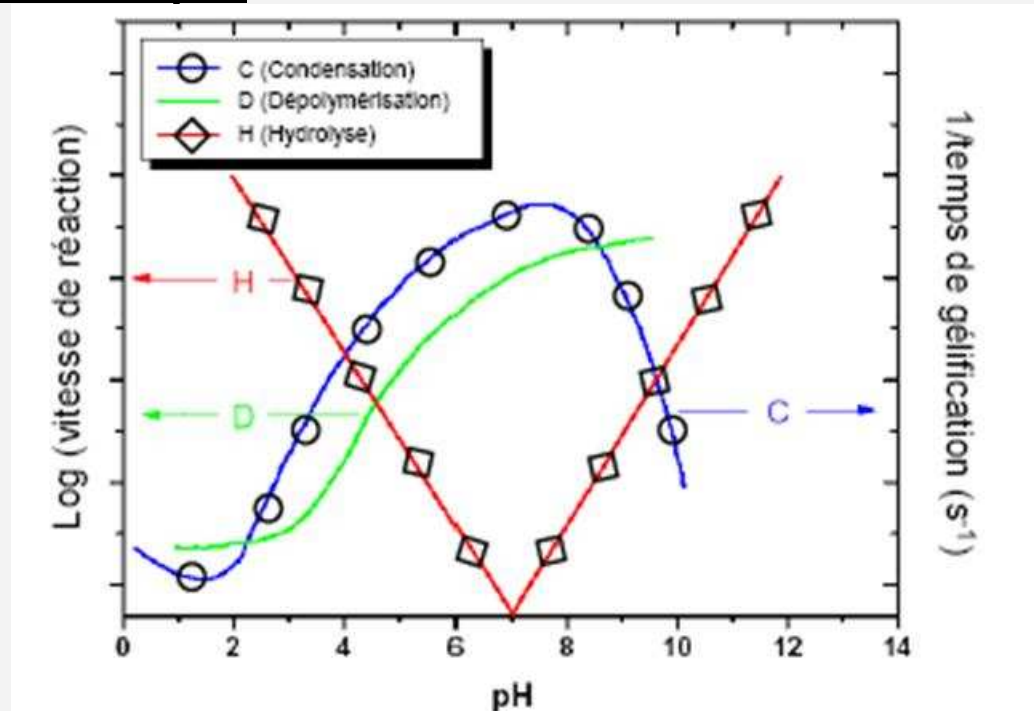
- Condensation (exemple)





1.2. Mécanismes réactionnels

- Influence du pH



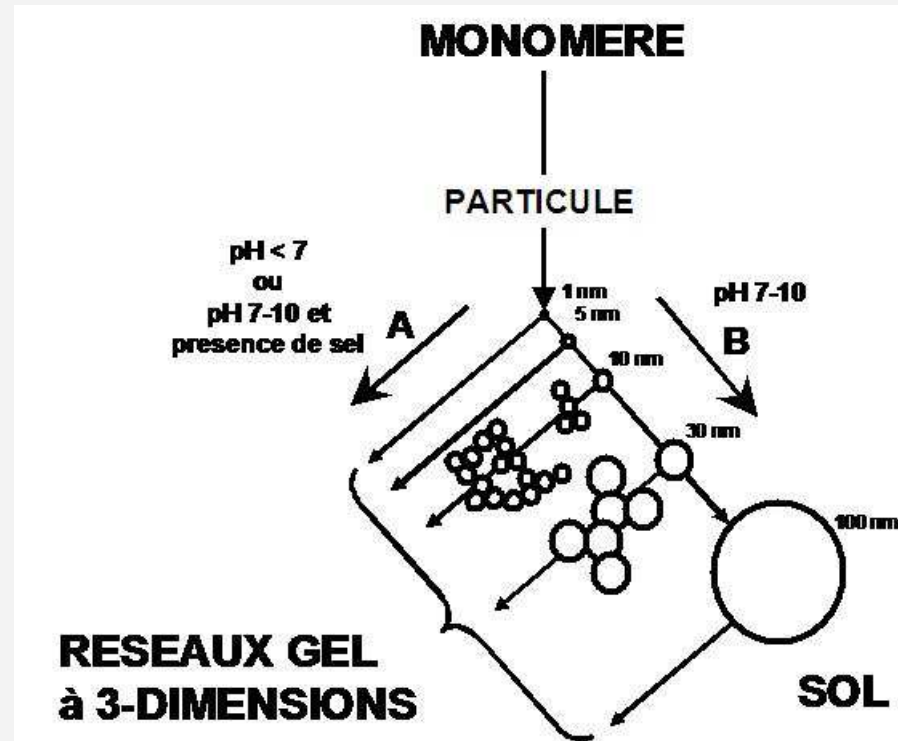
La réaction d'hydrolyse est rapide à grande concentration en catalyseur acide ou basique,

Les réactions de condensation sont plus rapides à pH neutre



1.2. Mécanismes réactionnels

- Cas particulier : utilisation de précurseurs minéraux (Na_2SiO_3)



milieu basique → **grossissement des sols (~ 100nm)**
condition acide → **la nucléation est favorisée (1-10 nm)**



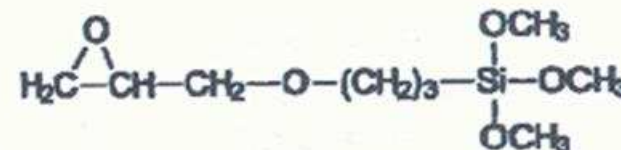
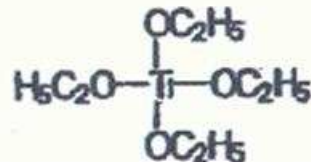
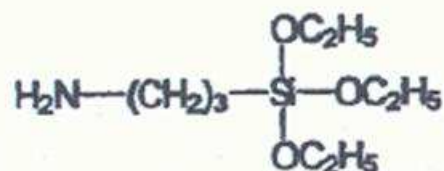
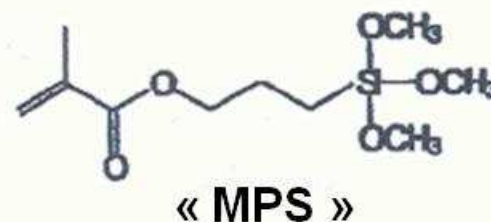
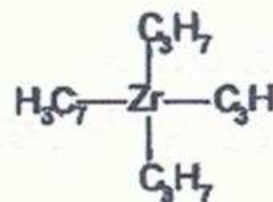
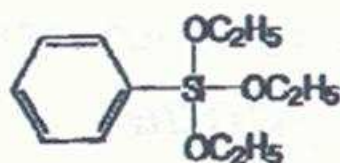
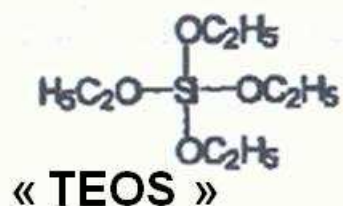
1.3. Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation

- Précurseurs Si
 - Inorganiques
 - Organiques (éthers de Si, TEOS,...)
 - Ethers prépolymérisés
 - Silanes pour systèmes multi-composants (hybrides)
- Autres métaux (Al, Ti, B, Zr,...)
- Catalyseurs (acide, base, F)
- Solvant(s)
- H₂O
- Agent complexant (acétate, citrate, ..) pour moduler vitesse de réaction
- **Agents tensioactifs**
- **Additifs divers (antioxydant, pigment,...) selon l'application**



1.3. Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation

- Exemple de précurseurs



TEOS = Tétraethyl orthoSilicate

MPS = 3-MéthylacryloPropyl triméthoxySilane



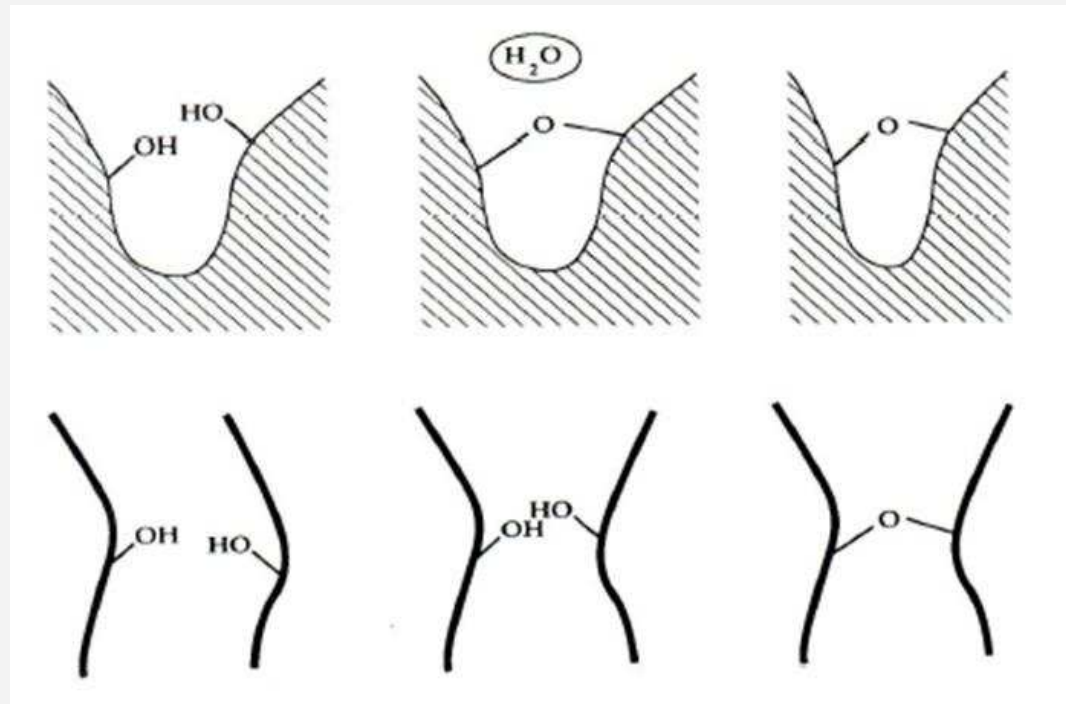
1.4. Paramètres influençant la réaction

- T °C: influence les vitesses de réaction. Elle est donc critique pour le stockage des la solution
- Type & la concentration en précurseur $[M(OR)_4]$
- **pH**
- [solvant]: compromis entre les impératifs de procédé (séchage, ...)
ET
 - la toxicité éventuelle
 - les contraintes environnementales (COV).



1.5. Vieillessement des gels

- Deux phénomènes se déroulent
 1. Synérèse (expulsion d'eau)



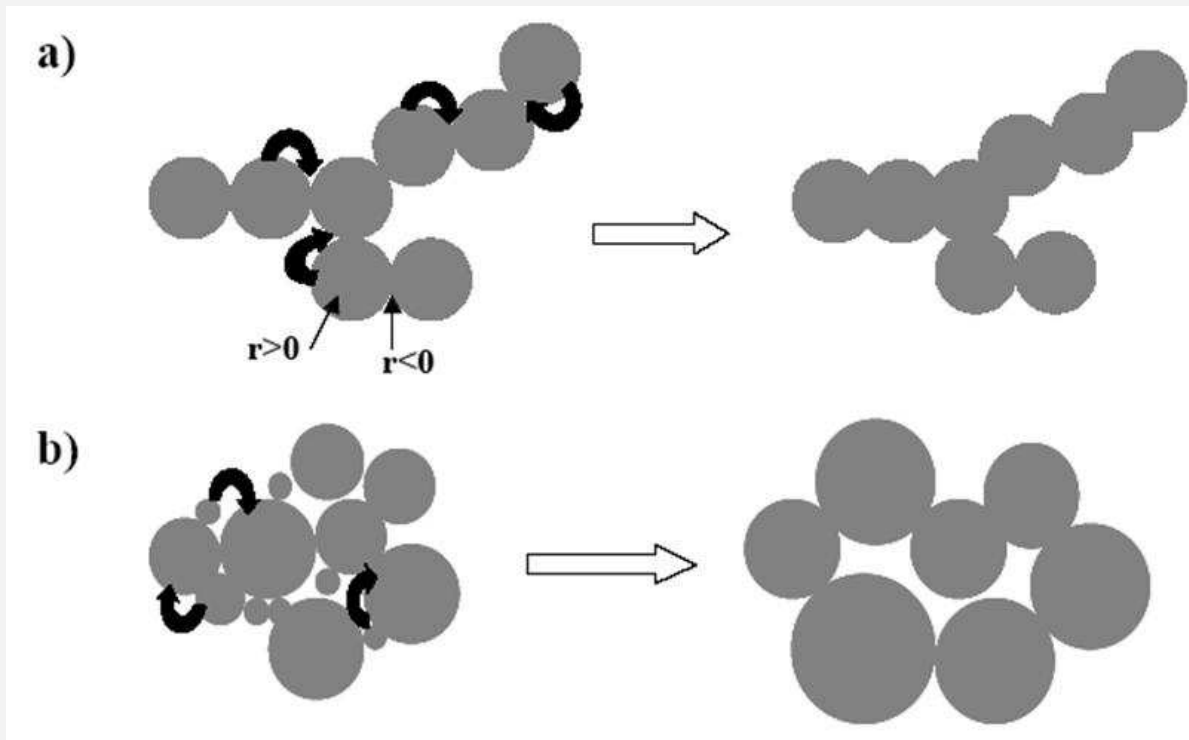
Avec le temps le gel continue à réagir et se réticule et se rétracte. Cette réticulation s'accompagne d'une expulsion du liquide interstitiel.



1.5. Vieillessement des gels

2. Mûrissement d'Ostwald

Deux mécanismes de dissolution-reprécipitation sont possibles:



La dissolution de la surface des particules et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires,

La dissolution des petites particules au profit des plus grosses.



1.5. Vieillessement des gels

La solubilité d'une particule est influencée par son diamètre.

Le mûrissement d'Ostwald défavorise les petites particules au profit de plus grosses.

$$s = s_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL}V_m}{rRT}\right)$$

avec :

s_0 = solubilité d'une surface solide plane (mol.l⁻¹)

γ_{SL} = tension de surface solide-liquide (N.m⁻¹)

V_m = volume molaire de la phase solide (m³.mol⁻¹)

T = température (K)

R = 8,314 J.mol⁻¹K⁻¹)

r = rayon de la particule supposée être sphérique (m)



1.6. Séchage des gels

● 1.6.1. Séchage évaporatif pour l'obtention d'un xérogel

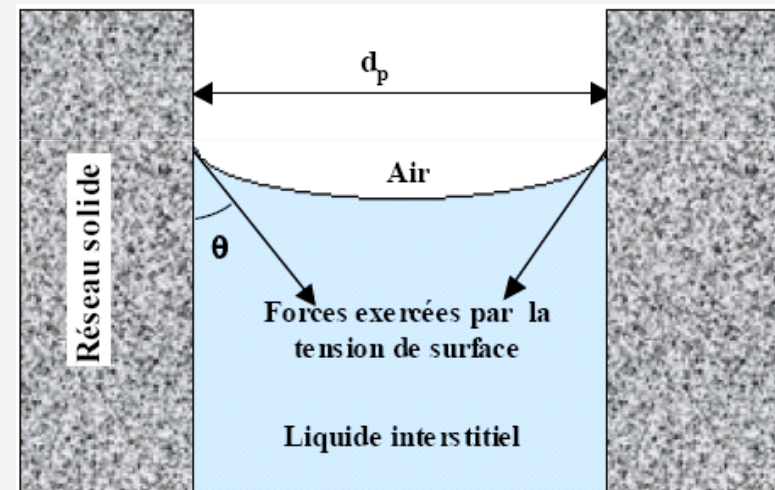
Lors de l'évaporation du solvant, des pressions capillaires apparaissent.

Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young:

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{LV}\cos(\theta)}{d_p}$$

avec

- r_m : rayon du ménisque (m)
- d_p : diamètre du pore (supposé cylindrique) (m)
- θ : angle de mouillage (rad)
- γ_{LV} : tension de surface liquide – vapeur ($N\ m^{-2}$)

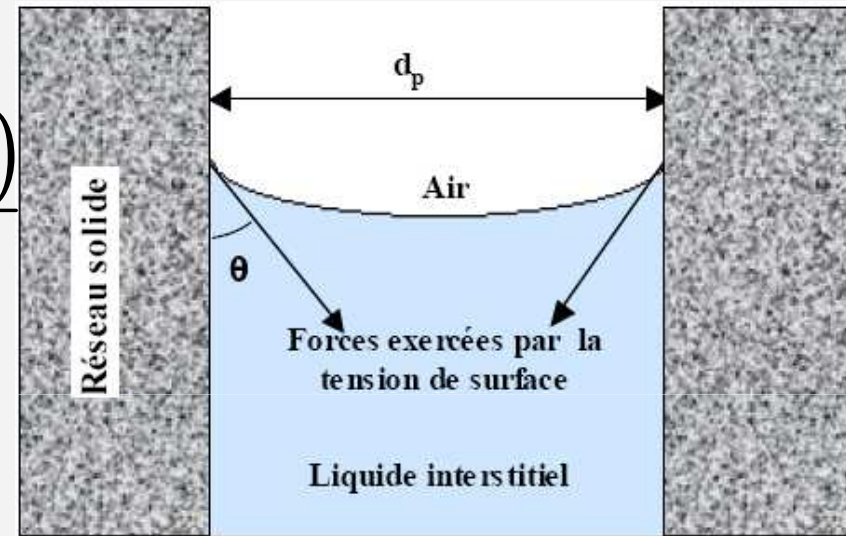




1.6. séchage des gels

- Séchage évaporatif

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{LV} \cos(\theta)}{d_p}$$



→ Plus les pores sont petits, plus la pression capillaire sera importante

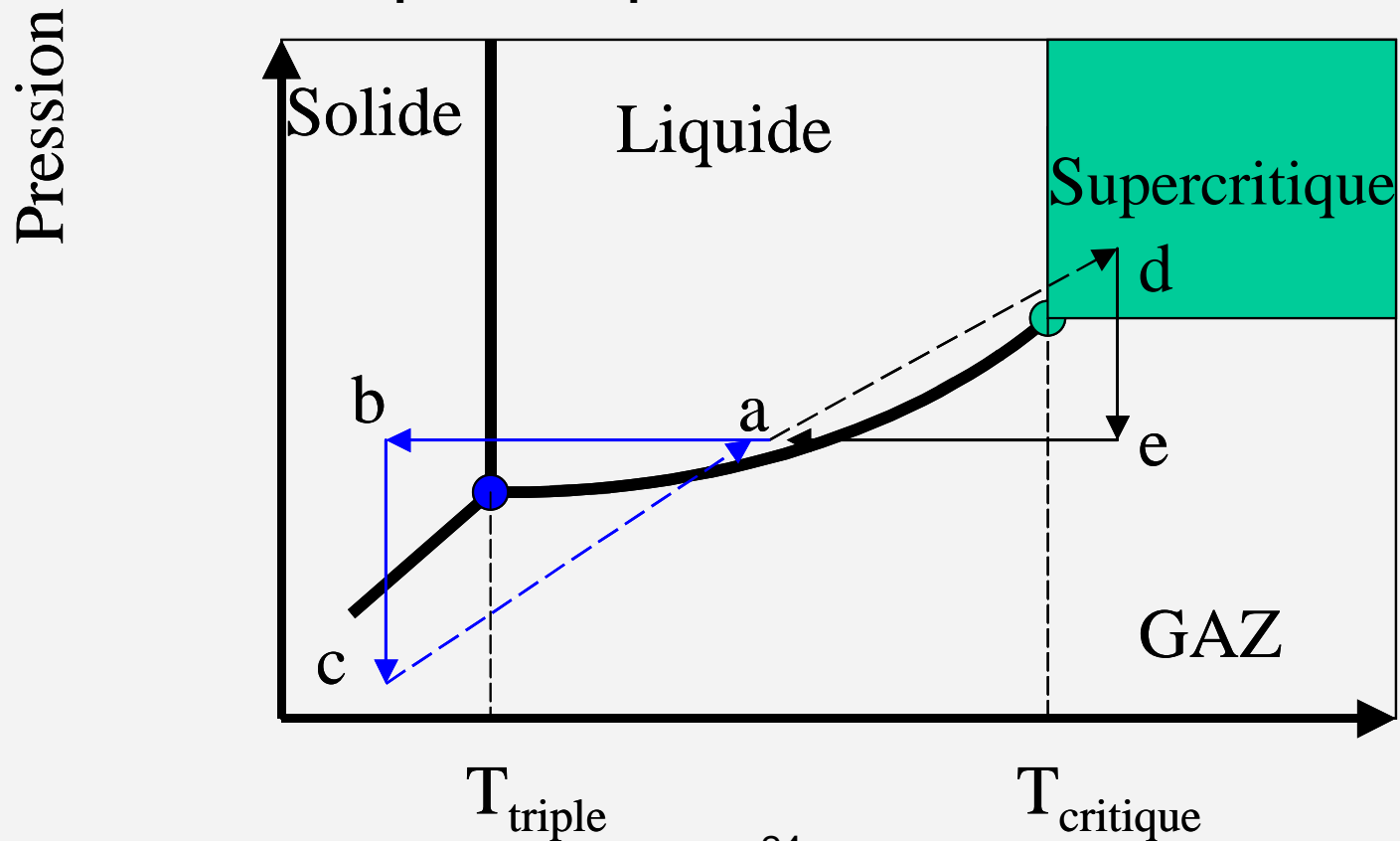


1.6. Séchage des gels

- **Séchage des gels pour l'obtention d'AEROGEL**

Les principes des autres séchages reposent sur les contournements

- soit du point triple,
- soit du point critique

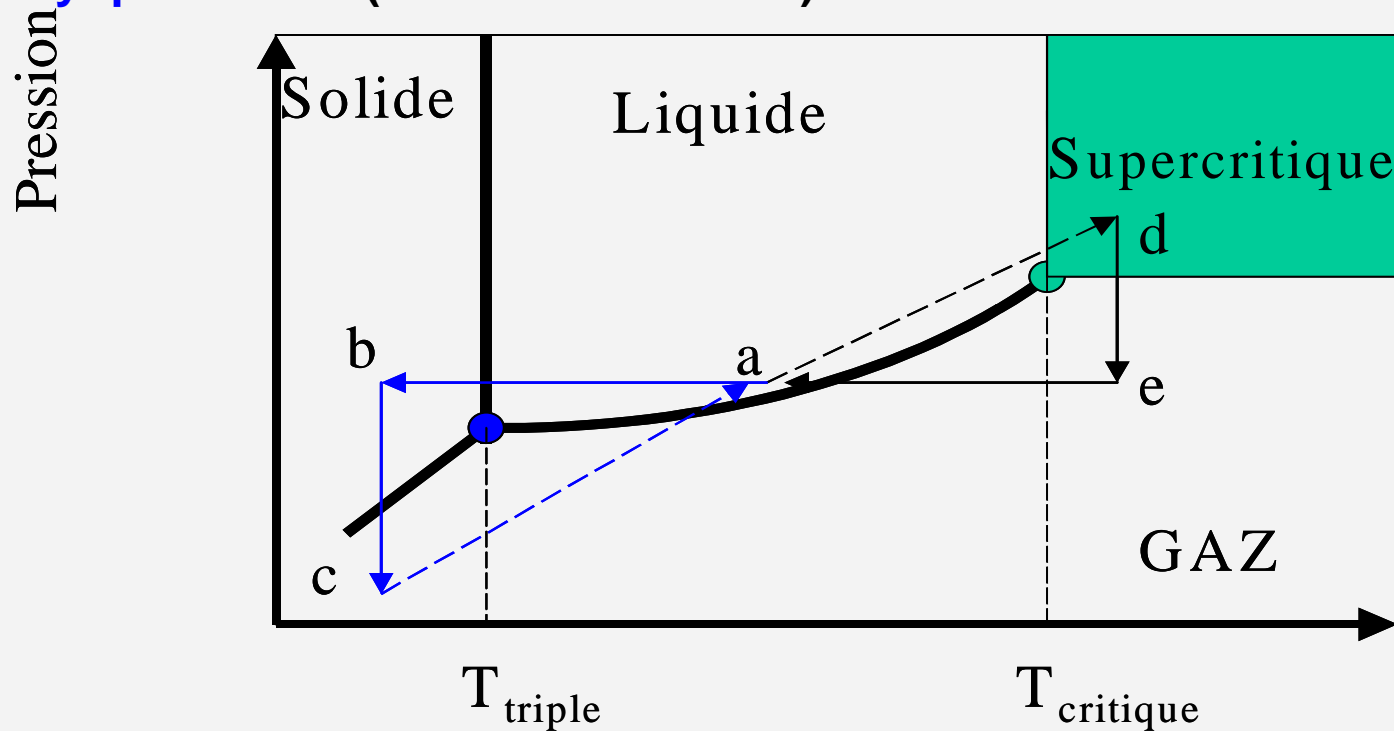




1.6. Influence du séchage des gels

Séchage des gels pour l'obtention d'AEROGEL

Lyophilisation (chemin a → b → c)

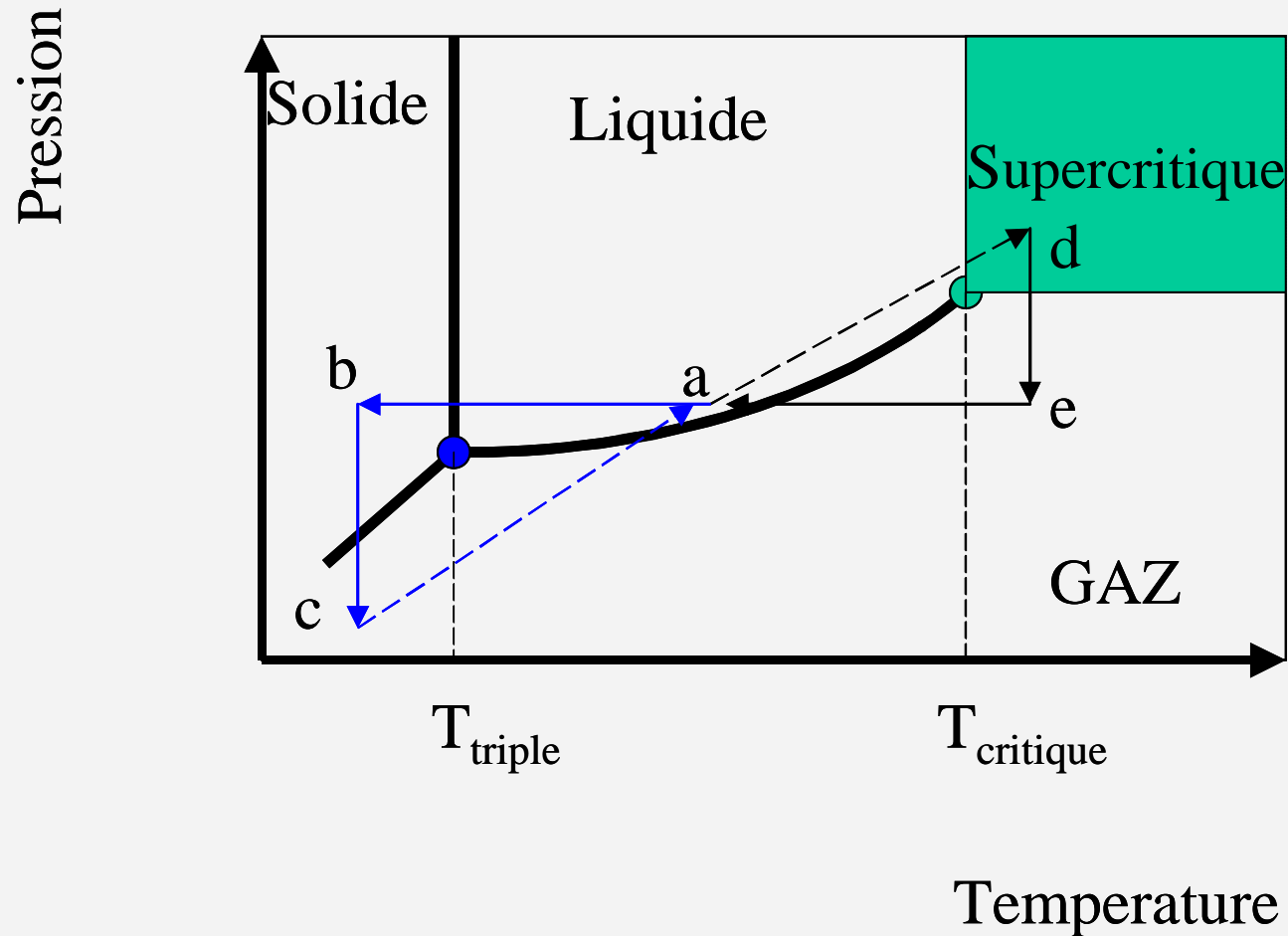


Technique réalisable seulement en présence d'eau !!



1.6. Influence du séchage des gels

- Séchage des gels pour l'obtention d' AEROGEL
 - Séchage supercritique (chemin a → d → e)





1.6. Influence du séchage des gels

- Séchage supercritique des gels pour l'obtention d'AEROGEL

Température critique (Tc) et pression critique (Pc) de quelques solvants:

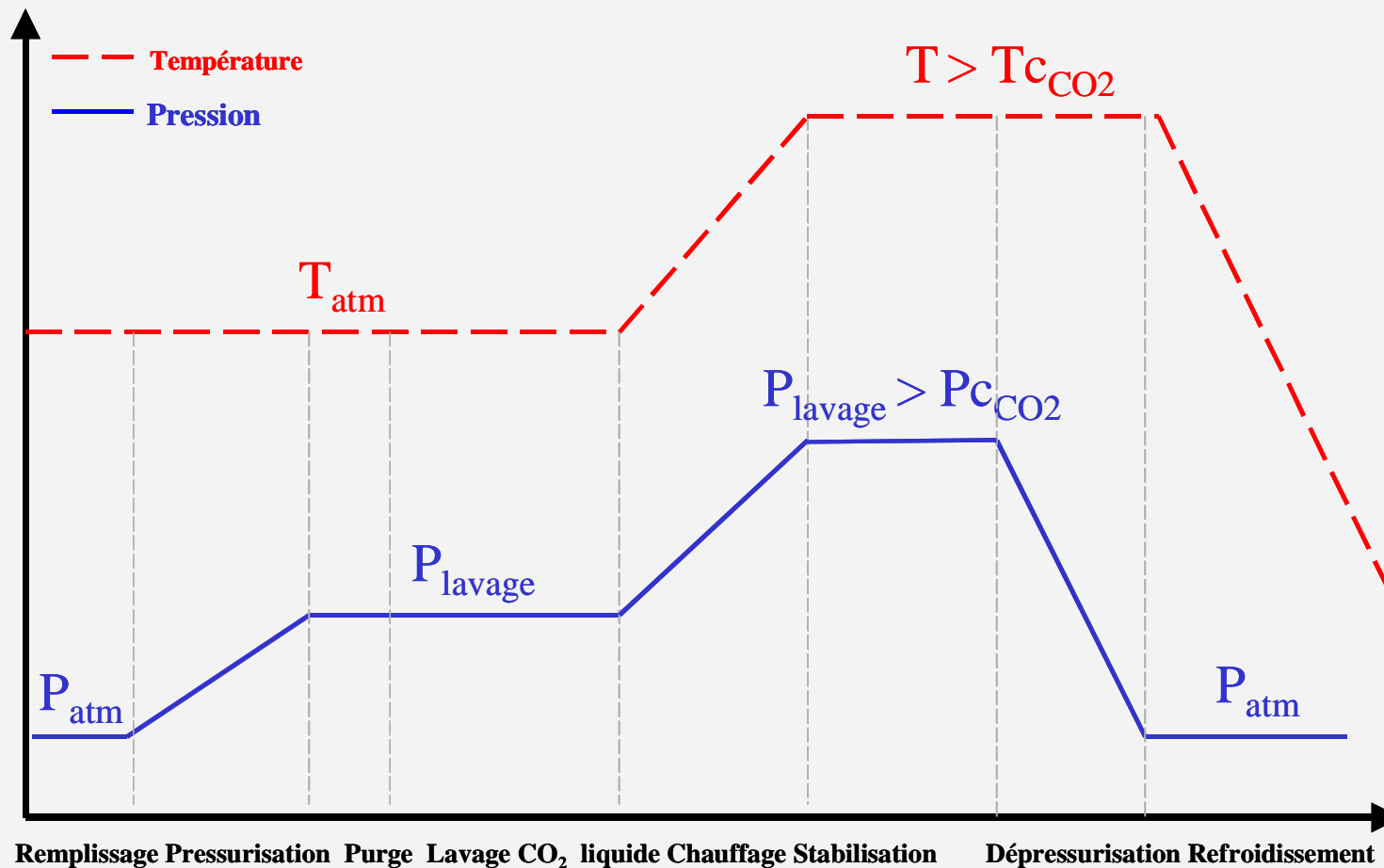
Solvant	Tc (°C)	Pc Bar
H ₂ O	374	221
Méthanol	240	79
Ethanol	243	63
Acétone	236	47
Isopropanol	264	52
CO ₂	<u>31</u>	76

→ Pour des raisons de sécurité , le solvant est d'abord expulsé avec du CO₂ sous pression puis on sèche dans les conditions supercritiques avec le CO₂



1.6. Influence du séchage des gels

- Séchage supercritique des gels pour l'obtention d' AEROGEL





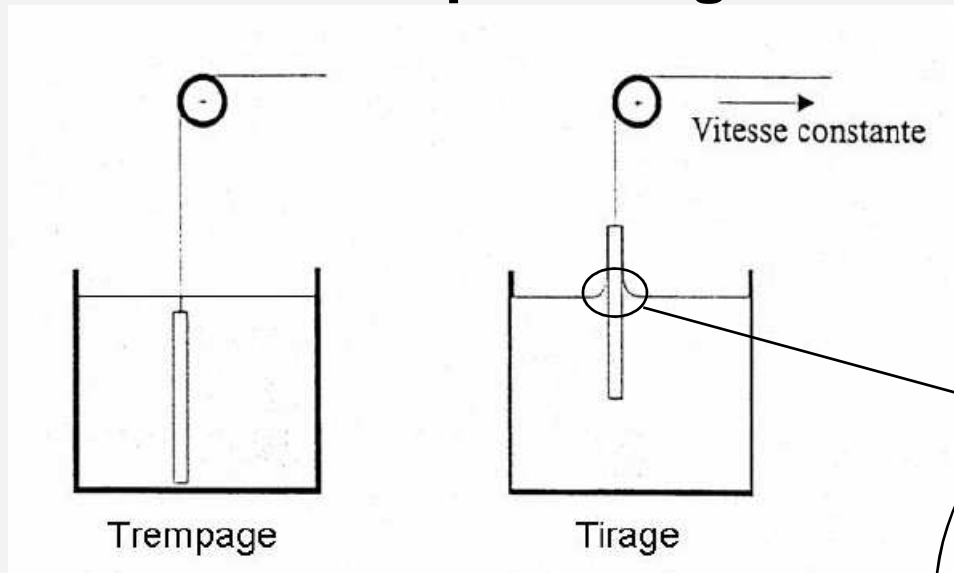
1.7. Méthodes de déposition

- **Méthodes de déposition des films XEROGEL**
 - - ➔ Roll coating
 - ➔ Dip coating
 - ➔ Spin coating
 - ➔ Spray coating
 - ➔ pinceau, bétonneuse, lavettes, ink-jet,...



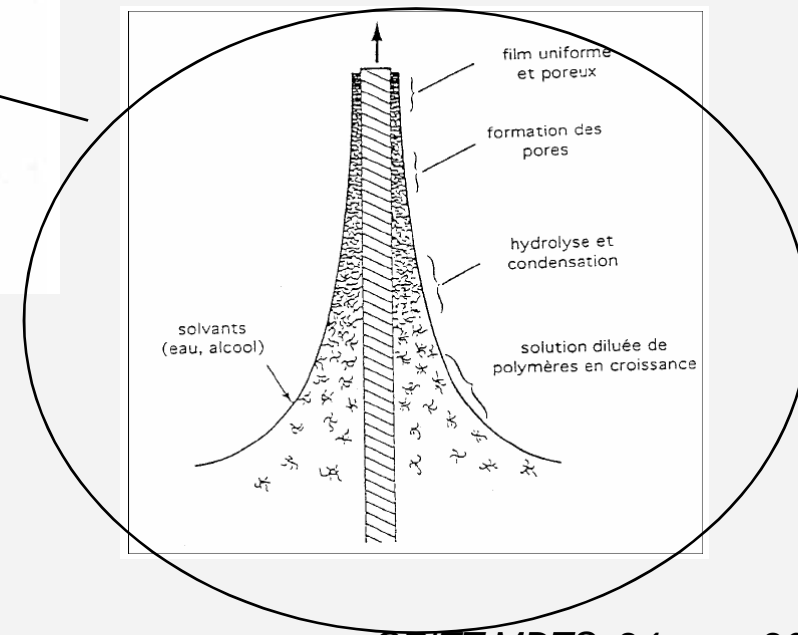
1.7. Méthodes de déposition

- Méthodes de déposition des gels
→ **Dip coating**



$$\text{Epaisseur} = f(\text{vitesse})^\beta$$

avec β entre 0.6 (th) et 0.9 (exp)





1.7. Méthodes de déposition

- Méthodes de déposition des gels

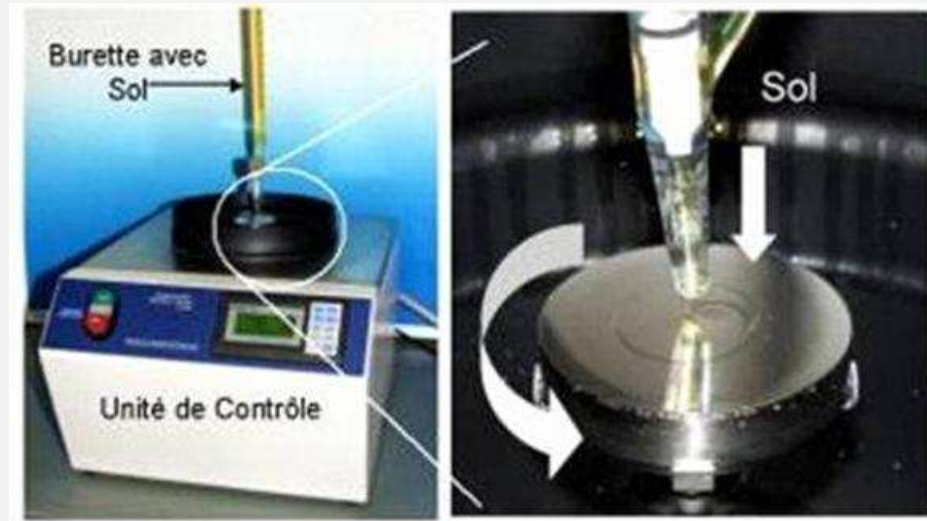
→ **Spray coating**

Comme pour une cabine de peinture, la qualité du revêtement dépend de l'expérience des opérateurs (il faut des « artistes »)

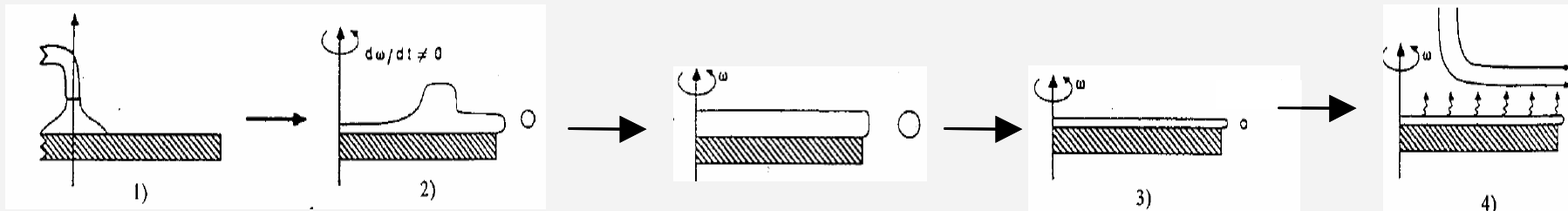


1.7. Méthodes de déposition

- → Spin coating



Epaisseur = $f(\omega^{-2/3})$





1.7. Méthodes de déposition

- → Spin coating

$$h = \left(1 - \frac{\varphi_{COV}^{\circ}}{\varphi_{COV}} \right) \left(\frac{3 \eta m}{2 \varphi_{COV}^{\circ} \omega^2} \right)^{1/3}$$

avec :

m = la vitesse d'évaporation

η = la viscosité de la solution

ω = la vitesse de rotation

Φ = la masse de solvant par volume de solution

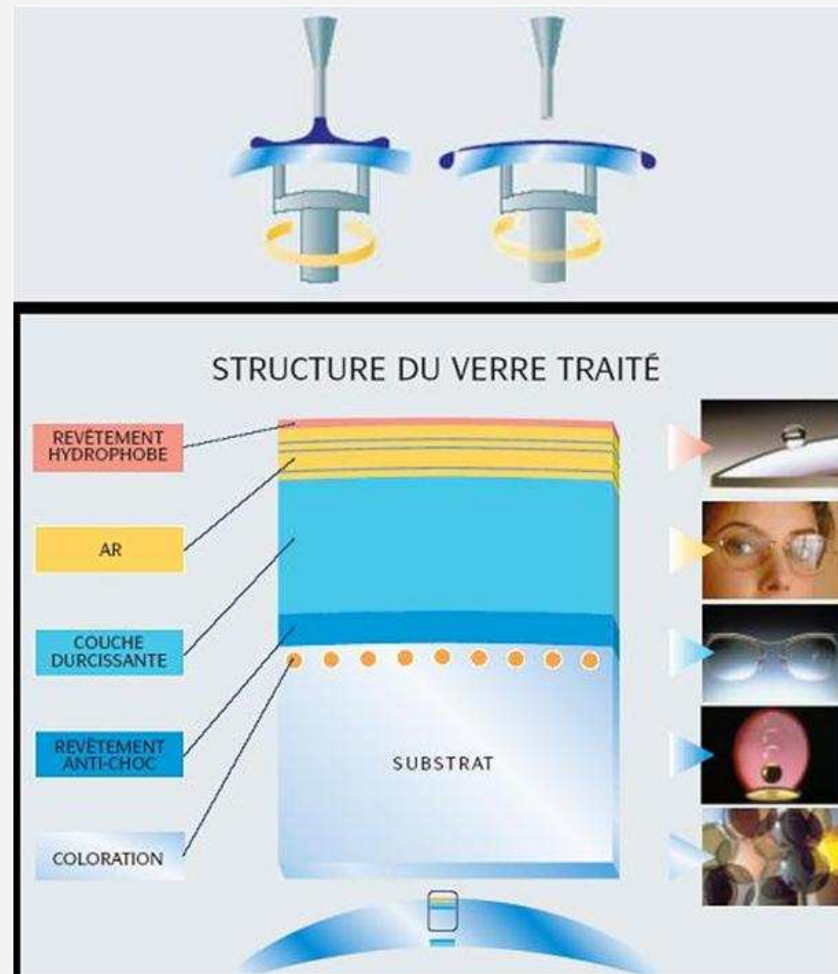
(φ° représentant la masse initiale de solvant par volume de solution)

Plus la vitesse de rotation (ω) est élevée moins l'épaisseur (h) sera grande.



2. Applications & méthodes

- Revêtement anti-rayures par spin-coating sur polycarbonate (Essilor)





2. Applications & méthodes

- Revêtement « spéciaux » pour optique (Commissariat à l'énergie Atomique)



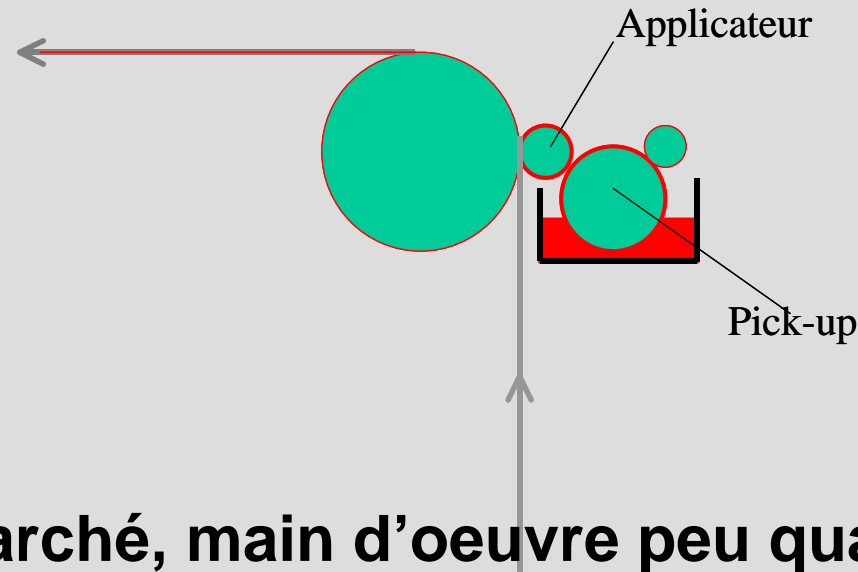
**Afin de protéger les dépôts, les opérateurs portent des masques pour absorber les aérosols expirés.
Ils portent des combinaisons « blanches » produisant peu de poussières.
Le revêtement est réalisé en salle blanche où l'air est purifié de ses particules.**



2. Applications & Méthodes

NANOXID (Acier & aluminium)

- **Roll coating**



Avantages = bon marché, main d'oeuvre peu qualifiée
Désavantages = investissements élevés

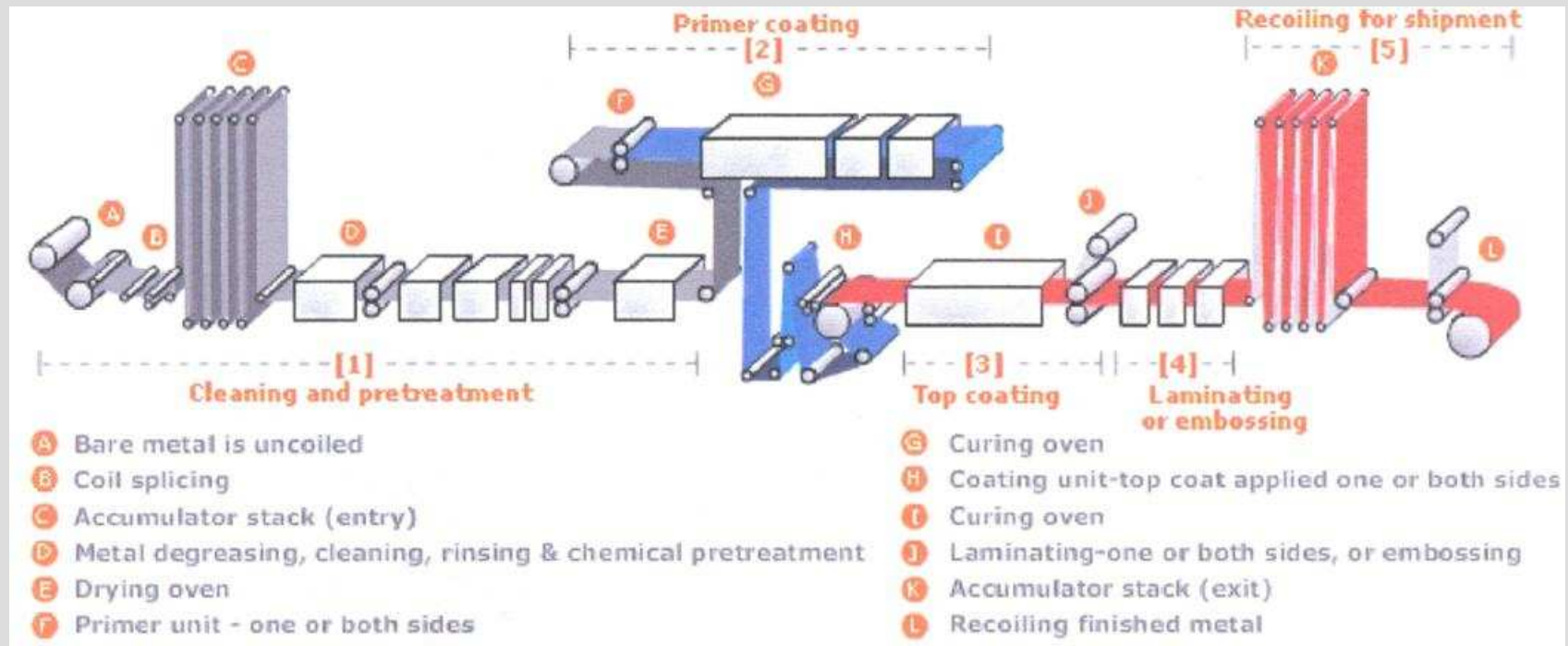
prix solution = 1 €/m²

prix main d'oeuvre = 0.05 €/m²



2. Applications & Méthodes

- Modification d'un ligne de revêtement
- Cuisson portée de 180°C à 300°C
- et temps de cuisson de 30 minutes à 30 secondes





2. Applications & Méthodes

revêtement d'une surface métallique par roll-coating (exemple)

	Application
Méthode	Vitesse de déroulement de 20 à 200 m/min. Post traitement de 30 secondes à 300°C.
Milieu	50% humidité relative. Environnement de travail propre. Température contrôlée.
Machine	Roll coater industriel
Main d'œuvre	opérateur A2 ou <u>non expérimenté</u> . Ne pas fumer et rester à distance des sources potentielles de feu, de chaleur ou d'étincelles. Ne pas manger en manipulant le produit. Coûts : environ 0,05 € par m ²
Matériaux	La solution sol-gel doit être bien transparente, sans phase blanchâtre. La surface métallique doit être sans traces de colle ou de poussières. Coûts : environ 1 € par m ²



2. Applications & Méthodes

revêtement d'une surface métallique par roll-coating (exemple)

Avantages : main d'œuvre non spécialisée ;
peu de consommation de solution ;
prix de revient peu élevé.

Inconvénients : capitaux élevés ;
infrastructure « lourde » ;
pas de poussières dans l'environnement
de travail.

Le coût d'une solution sol-gel est entre 30 euros et 200 € par litre. Cela revient donc plus cher qu'une peinture commerciale cependant l'épaisseur est environ 10 fois moins élevée que dans le cas d'une peinture (avant séchage, typiquement 10 à 20 μm au lieu de 90 μm).



2. Applications & Méthodes

→ Spray coating

Le spray coating est utile pour des objets dont les surfaces ne sont pas parfaitement planes

Exemples: → pour revêtements anti-traces de doigts pour meubles en aluminium.

→ revêtements de photoréacteurs



2. Applications & Méthodes

revêtement d'une surface métallique (meuble) par spray-coating

	Application
Méthode	Application à la main par spray coating avec un pistolet de peinture. Air Comprimé à une pression de 6 atmosphères
Milieu	50% d'humidité relative. Environnement de travail propre. Température contrôlée. Salle de peinture
Machine	Pistolet de peinture Le matériel d'application de la laque peut être nettoyé à l'aide d'alcool ou d'acétone
Main d'œuvre	Opérateurs très expérimentés (ex il faut des « artistes » pour meubles de cuisines) Opérateur A2 ou moins (ex coating d'un photoréacteur) Coûts : 3 € par m ²
Matériaux	La solution sol-gel doit être bien transparente. La surface métallique doit être sans traces de colle ou de poussières. Prix : jusqu'à 1,5 à 2 € par m ²



2. Applications & Méthodes

- → **Spray coating**

pour revêtement anti-traces de doigts pour meubles de cuisine (de luxe) en aluminium.

Avantages: investissements faibles

Désavantages: cher, rendement de dépôt faible

prix solution = 1.5 à 2 € /m² (à cause des pertes)

prix main d'œuvre = 3 € / m²



2. Applications & Méthodes

- Revêtement photoréacteur (pour conservation des fruits) par spray-coating

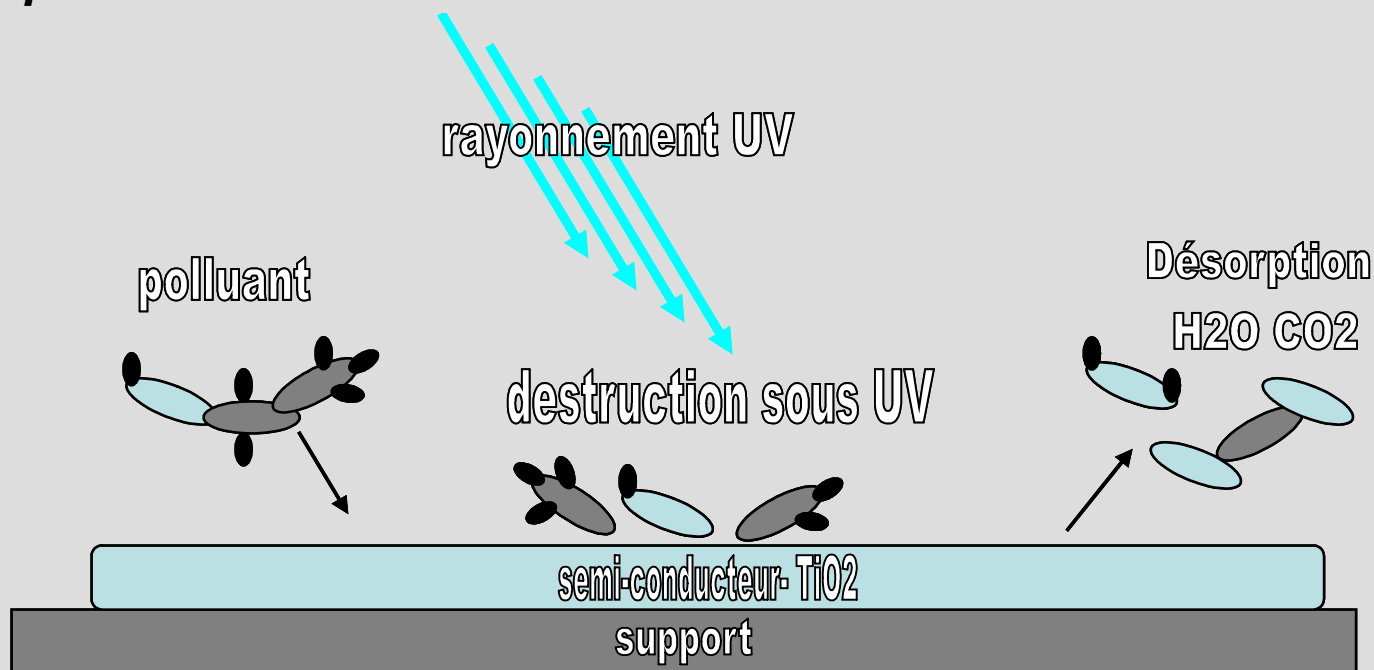




2. Applications & Méthodes

- Revêtement photoréacteur (pour conservation des fruits) par spray-coating

Principe de fonctionnement:



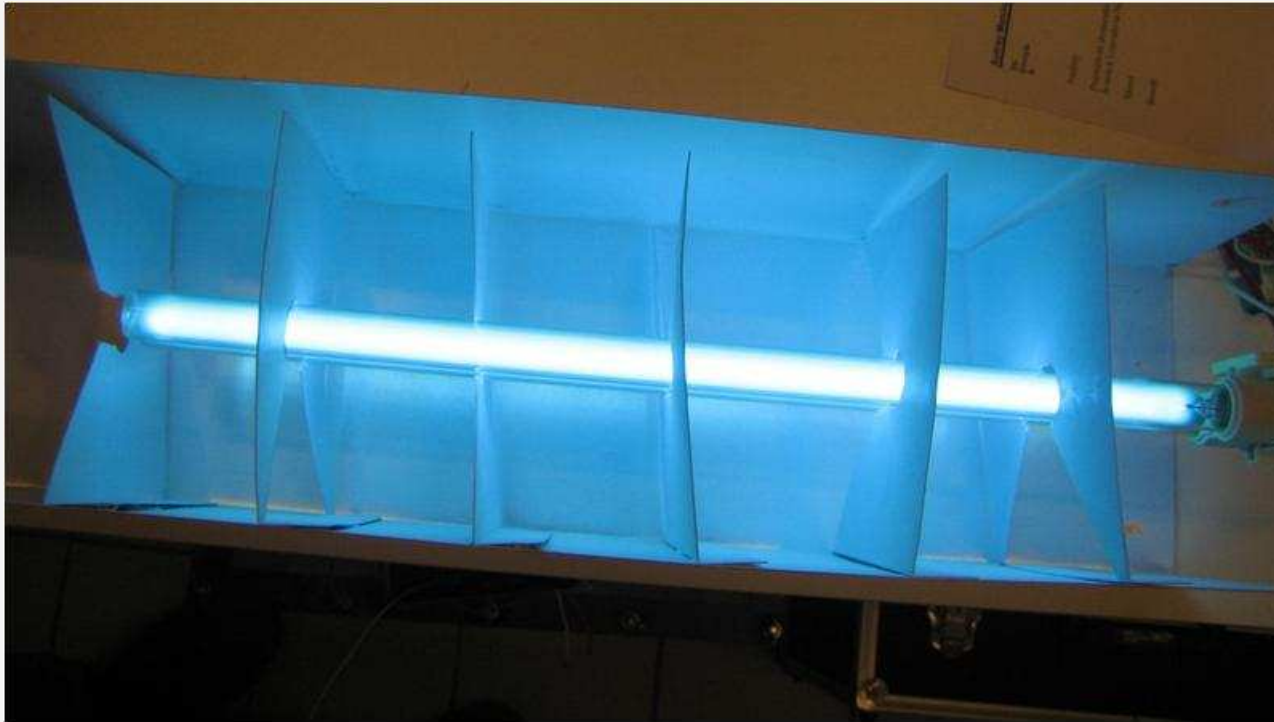


2. Applications & Méthodes

- Revêtement photoréacteur (pour conservation des fruits) par spray-coating

Air
+
Ethylène

→



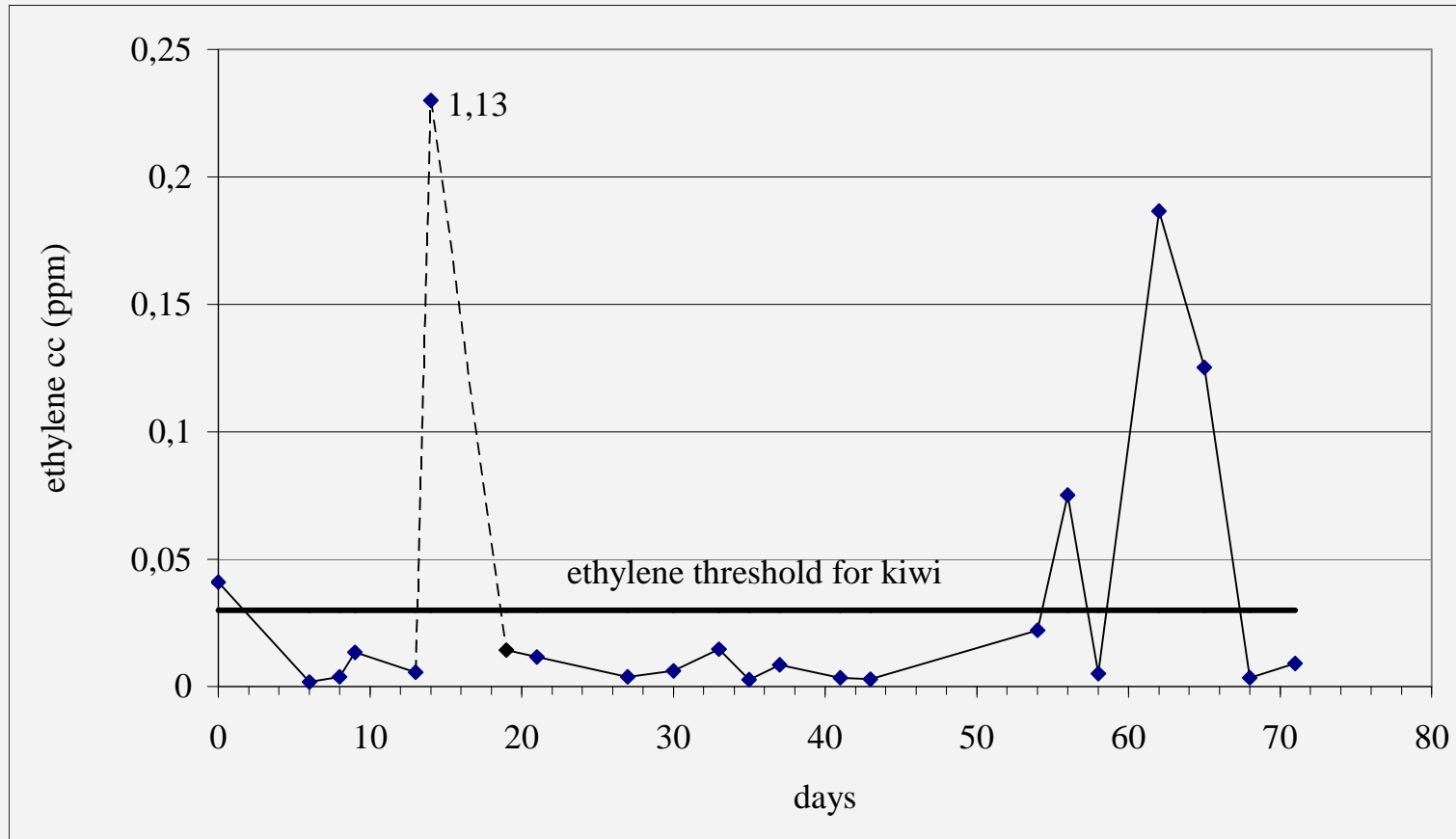
→

CO₂
+
H₂O



2. Applications & Méthodes

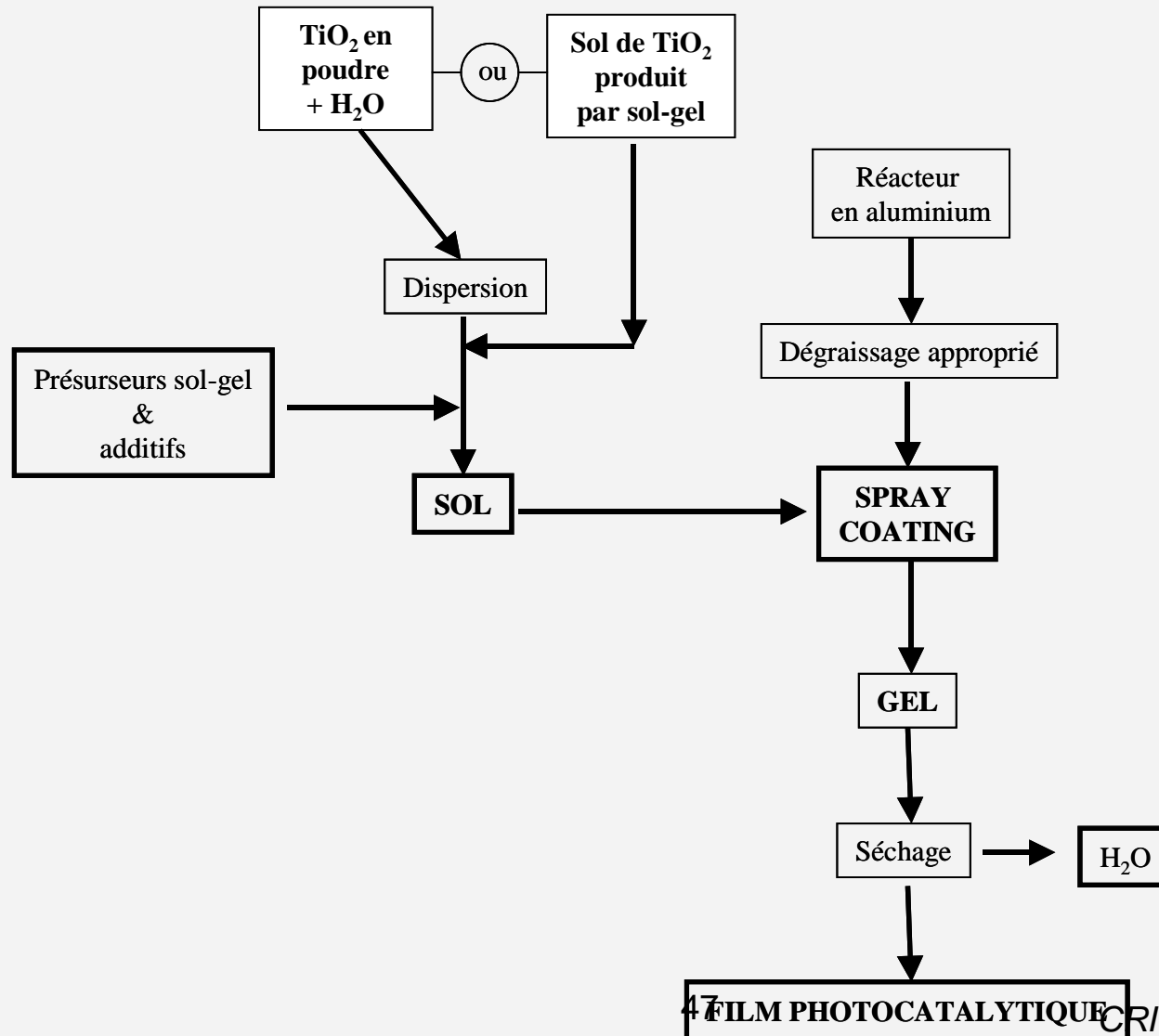
- Revêtement photoréacteur (pour conservation des fruits) par spray-coating





2. Applications & Méthodes

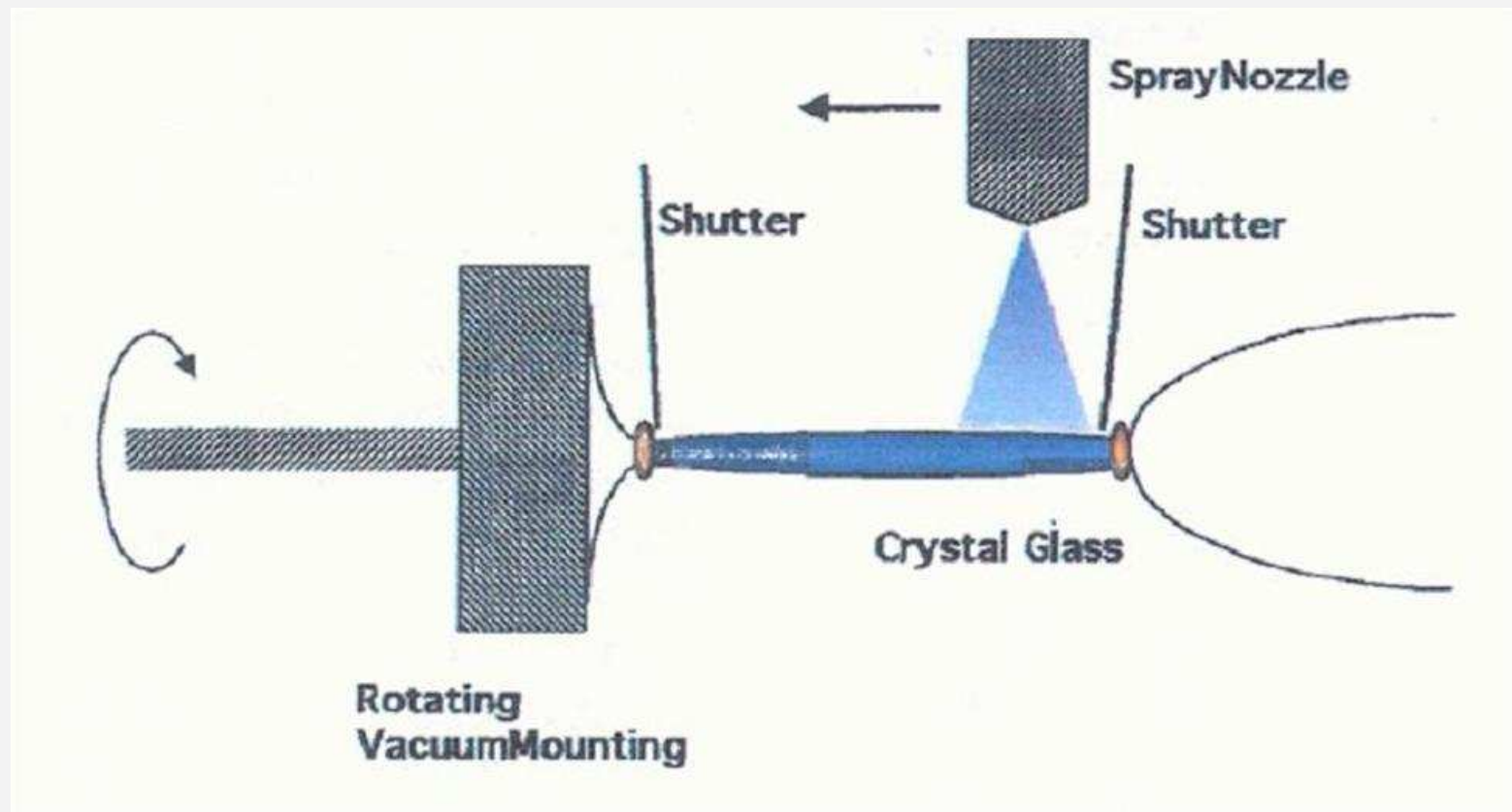
- Revêtement photoréacteur par spray-coating: flow chart





2. Applications & Méthodes

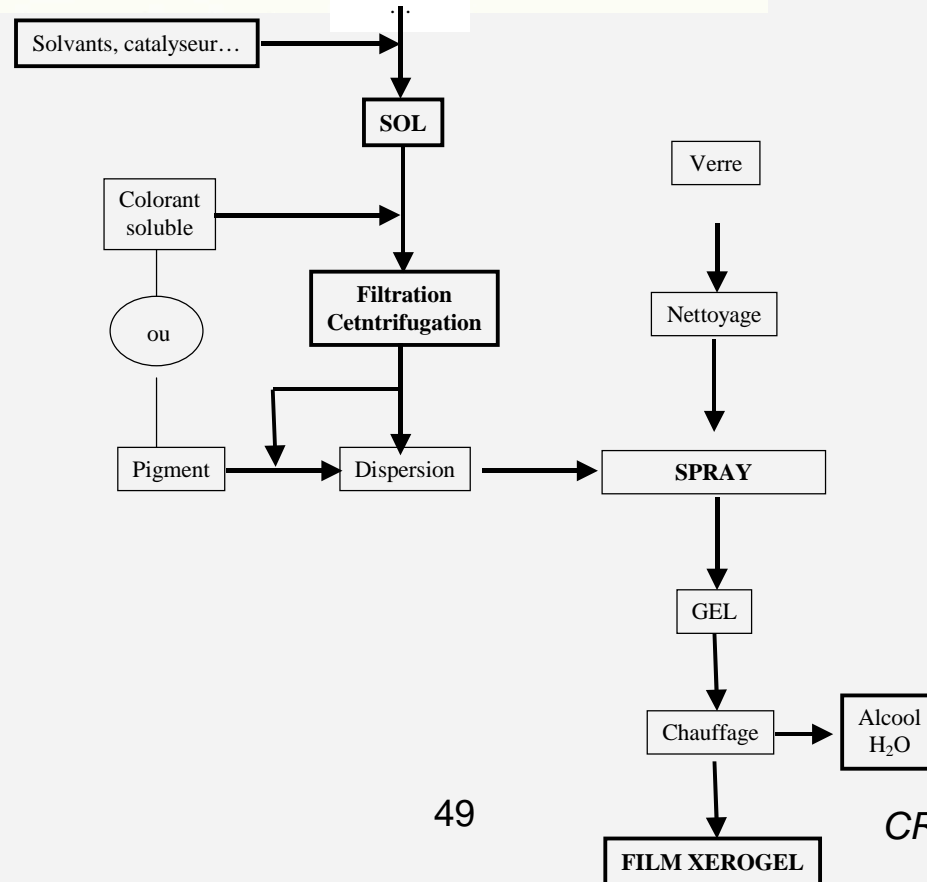
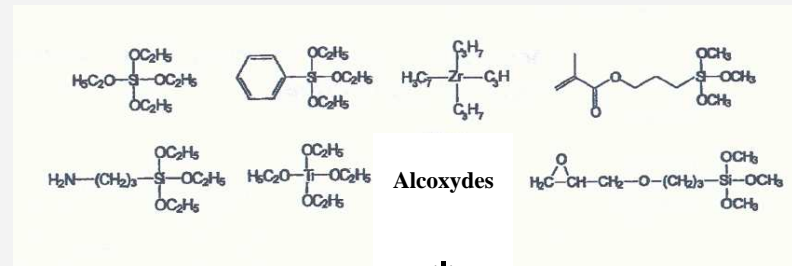
- Revêtements décoratifs par spray-coating => *Fraunhofer Institut Silicatforschung*





2. Applications & Méthodes

- Revêtements décoratifs spray-coating





2. Applications & Méthodes

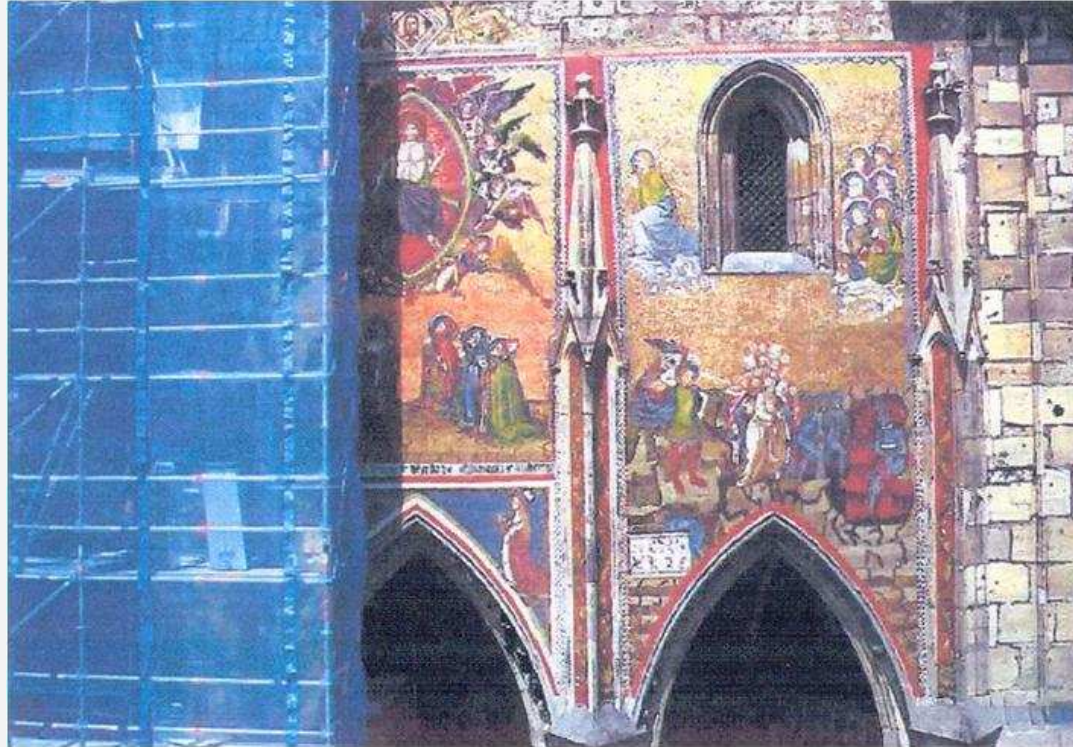
- Revêtement autonettoyant (St Gobain)





2. Applications & Méthodes

- Restauration de la mosaïque de la porte d'Or (Prague)

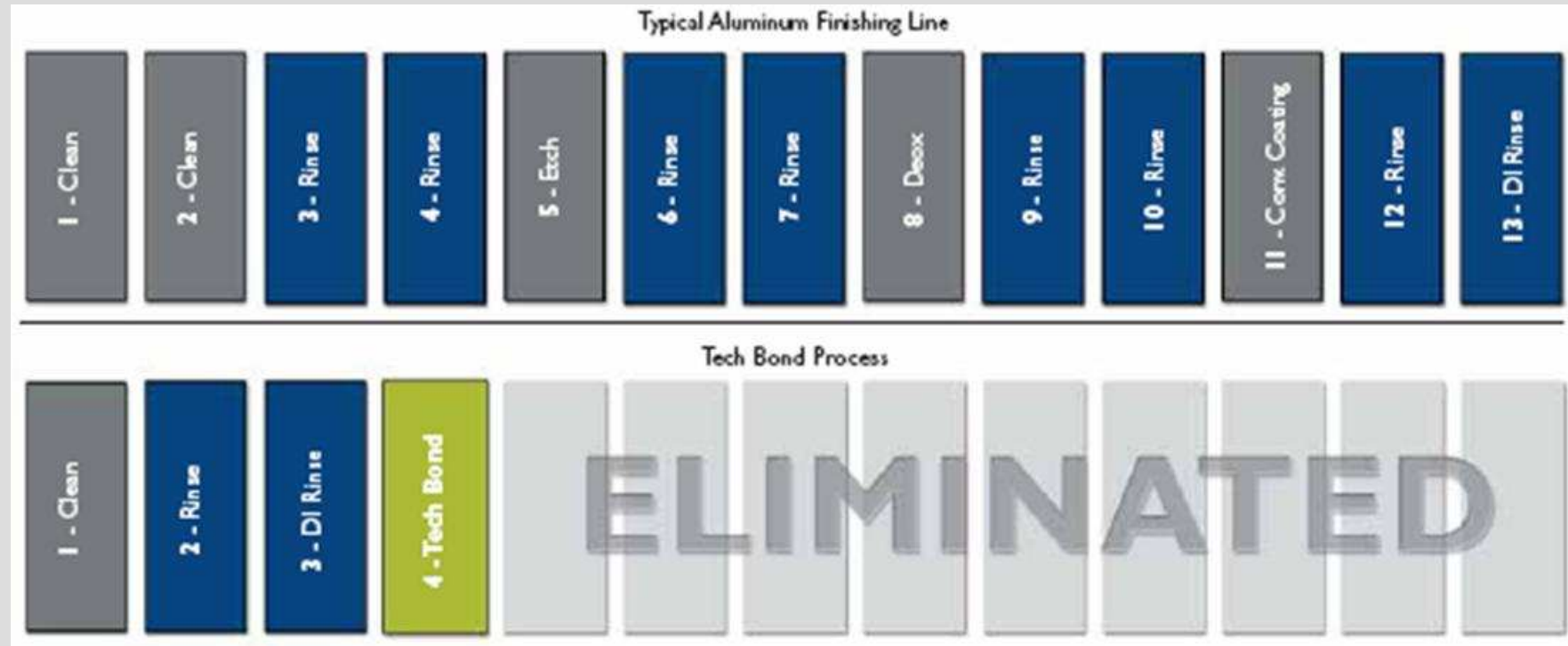


- ⇒ Date de 1371
- ⇒ Verre trop riche en K⁺ lessivé par les pluies (acides) & le temps
- ⇒ **Revêtement au pinceau** puis traitement thermique sous IR.
- ⇒ 2 ans de mise au point ; 3 ans pour l'application , tessère par tessère



2. Applications & Méthodes

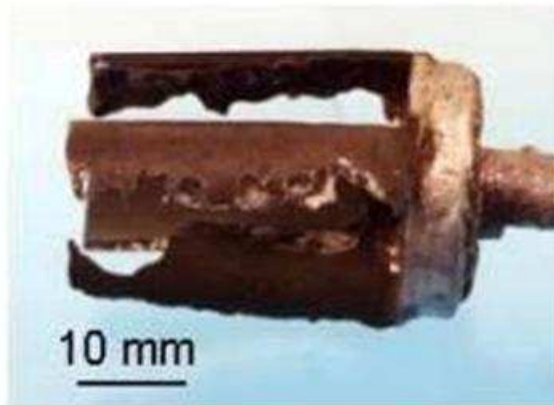
- Serviette imprégnée (NALCO, USA) (wipe-coating)
Revêtement anticorrosif pour surface en aluminium



=> Par rapport à une chromatation, on réduit les coûts et le temps de production

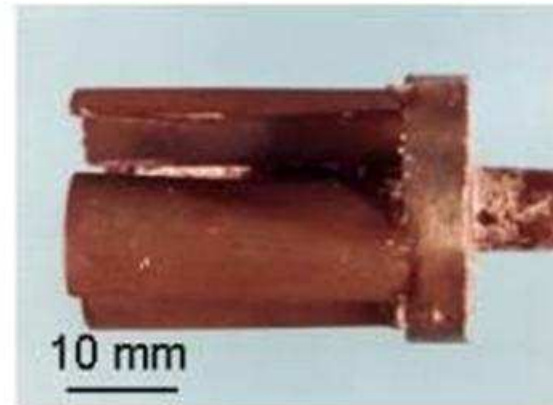
2. Applications & Méthodes

- Revêtement de petites pièces métalliques par dip-coating : INM à Brême (D)



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 ZrO_2 -Sol-gel
après 12 semaines à
400°C dans une solution
Sn/Pb pour le brasage

Pas de corrosion visible

→ calcination à 800°C !



2. Applications & Méthodes

- Film Electrochromique : WO_3 déposé par dip-coating (INM, St Gobain, Chromogenics,..)



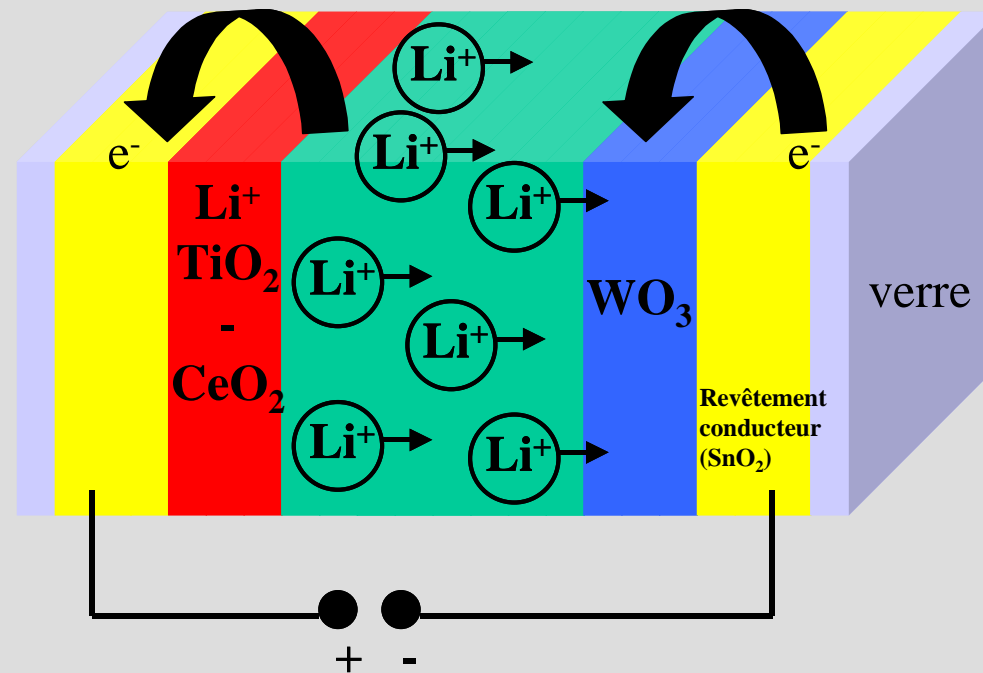
Coût d'un prototype: 1000 € /m²
Prix de revient entre 10 et 150 € /m²



2. Applications & Méthodes

- Film Electrochromique

Principe de fonctionnement





2. Applications & Méthodes

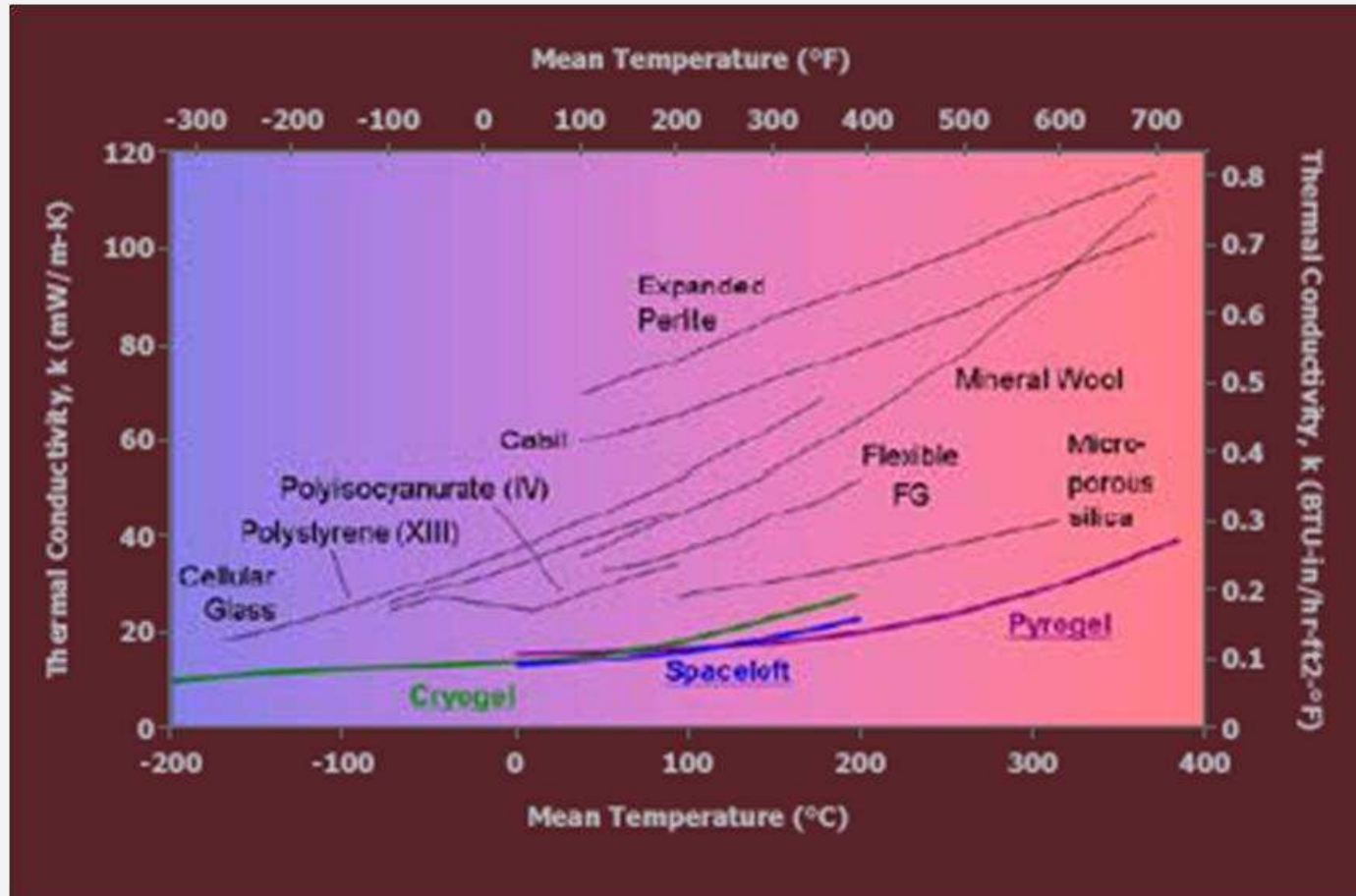
- **Aerogel sous forme de tapis isolant: (Aspen Aérogel ,USA)**





2. Applications & Méthodes

- Aerogel sous forme de tapis isolant: (Aspen Aérogel ,USA)



➔ Plus isolant que de la laine de roche ou que du polystyrène expansé (frigorite)...



2. Applications & Méthodes

● Aerogel sous forme de tapis isolant: (Aspen Aérogel ,USA)

Offshore Oil

Aspen Aerogels is saving customers millions of dollars in subsea applications around the world. Aspen Aerogels' pipe-in-pipe insulation provides thermal performance that is equal to or better than traditional insulation. Its thinner profile significantly reduces outer pipe diameters, which saves space and dramatically reduces total installed costs.

LNG Ships, Storage, and Transfer Systems

For the growing LNG market, Aspen Aerogels offers substantial opportunity for cost savings through superior insulation in tankers, container systems, and piping. The thermal performance per unit of measure results in tremendous system and operational savings.

Processing Industries

Aspen Aerogels offers superior insulation solutions for hydrocarbon, chemical, and food processing operations. From cutting energy losses to extending pipe rack efficiencies, Aspen Aerogels is helping to save money and energy in piping systems.

Building and Construction

Aspen Aerogels' building and construction solutions provide the highest R-values available with extremely slim profiles, virtually eliminating thermal bridging. Our solutions increase overall building energy efficiency by integrating insulation in places not possible before, such as with windows and roof sections where other insulation simply won't fit.

Appliances

Aspen Aerogels provides thermal insulation solutions for a variety of appliance applications. Aspen Aerogels' ultra thin, ready-to-use blankets deliver extremely low thermal conductivity, enabling appliance designers to insulate in tighter and smaller profiles such as doors and walls.

Military and Aerospace

Aspen Aerogels' flexible blankets are currently being implemented for high temperature thermal insulation, cryogenic thermal insulation, IR suppression, sound absorption, and fire suppression across a range of military and aerospace applications.

Outdoor Gear and Apparel

Aspen Aerogels' insulation offers the strength, flexibility, and high thermal performance demanded by outdoor gear and apparel. It delivers the highest insulating value (R-value) of any material with minimum weight and thickness - so less material is required. Aspen Aerogels' insulation maintains performance under load, with no loft required, making it ideal for underfoot applications. Its thin profile enables more fashion and design options, and it remains durable in normal wash dry cycles.

⇒ Applications militaires (tentes, chars,..) ,

⇒ Applications « civiles » (vêtements, chaussures, habitation,...)

⇒ Applications industrielles (isolation pipeline...)



2. Applications & Méthodes

- Poudre xérogel pour ceintures abrasives (3M , USA)



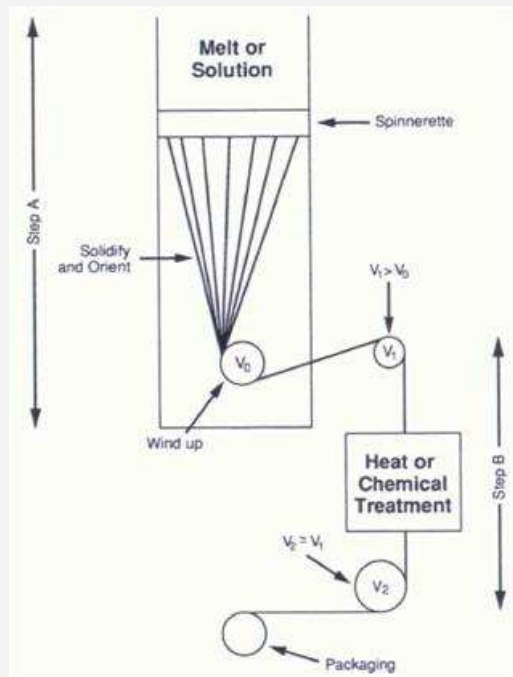
Carbure de silicium, oxydes de Zr-Al, ...



2. Applications & Méthodes

- Extrusion de fibres à partir d'un gel visqueux

Exemple : remplacement des câbles HT en acier par des câbles en Al
La formulation initiale est très importante car influence sur la viscosité

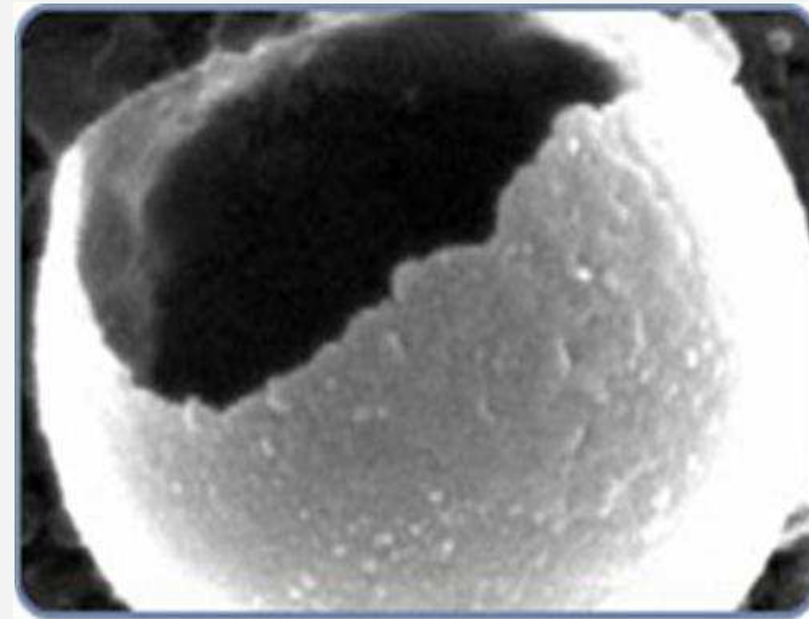
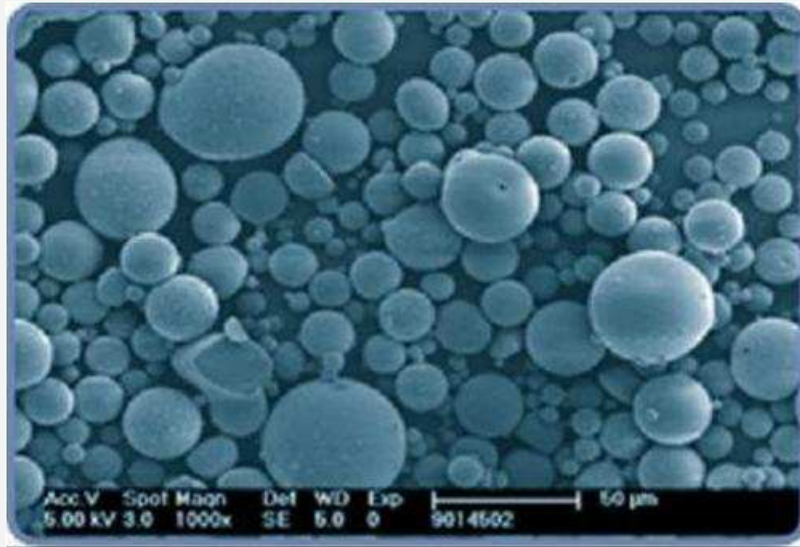


**Prix entre
200 et 43 000 €/kg**



2. Applications & Méthodes

- Application cosmétique (Sol-Gel Technologies, Israël)

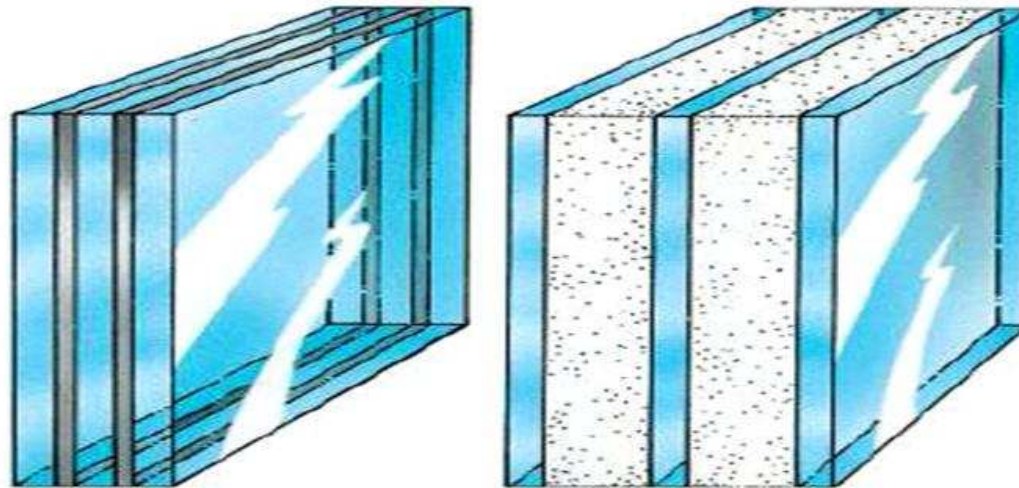




2. Applications & Méthodes

Verres « anti-feu » (AGC, Seneffe)

- Couche d'un gel entre 2 plaques de verres
- Empêche le passage des flammes &
- bloque le rayonnement de chaleur



Les intercalaires foisonnent à environ 120° C et se transforment en un écran rigide et opaque.

- pH12, pas de solvant, séchage T°C < 120°C, plusieurs heures,
- Traces de Fe doivent être complexées (sinon formation de bulles H₂)

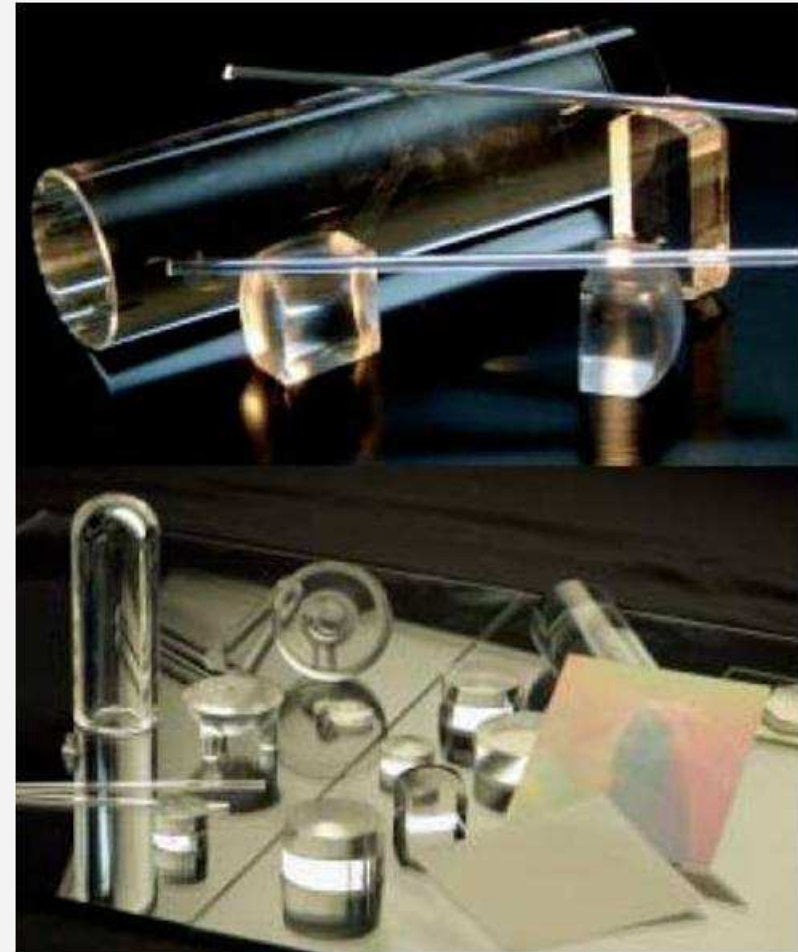
2. Applications & Méthodes



Méthode	<p>C'est au niveau du mode opératoire que réside tout le know-how.</p> <p>Mauvais séchage = fissures, retraits et défauts de surface. Il faut contrôler avec rigueur la température, l'humidité et la durée de séchage.</p> <p>La température reste inférieure à 120°C et le temps de séchage se compte en heures.</p>
Milieu	<p>Le procédé se déroule en salle blanche pour éviter les poussières et autres inclusions dans la couche puisque le produit transparent est particulièrement sensible à ce genre de défauts.</p>
Machine	<p>Le procédé, fort automatisé, présente peu de risques pour la sécurité.</p> <p>Les opérateurs portent des vêtements couvrants et des visières lors de manipulations de la solution liquide et des gants anti-coupures, lors de manipulations du verre.</p> <p>Les vêtements de sécurité proviennent pour la plupart de chez Impexacom.</p>
Main d'œuvre	<p>Aucune formation spécifique n'est demandée aux opérateurs.</p> <p>L'encadrement est formé de chimistes, de docteurs en chimie et d'ingénieurs en génie chimique, en science des matériaux ou en mécanique.</p>
Matériaux	<p>La solution doit être limpide pour garantir de bonnes qualités optiques.</p>

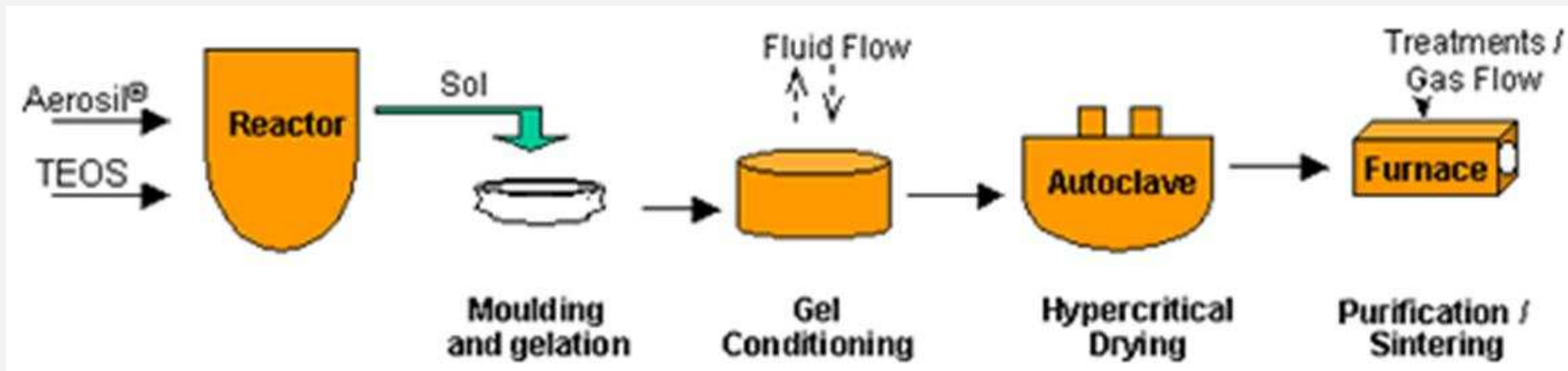
2. Applications & Méthodes

- Moulage d'objets en verre (Novara Degussa)
 - Pas de fissures,
 - séchage CO₂
 - calcination à 1400 °C !



2. Applications & Méthodes

- Moulage d'objets en verre (Novara Degussa)





Pour en savoir plus:

Cahier Technologique Sol-Gel

Ce document est disponible gratuitement sur les sites internet de la DGO6,
du Certech ou du Commissariat à l'Énergie Atomique (F):

<http://recherche-technologie.wallonie.be/fr/menu/ressources/publications/index.html?PROFIL>

<http://www.certech.be/>

<http://www.solgel.fr/fr/accueil.htm>



Merci pour votre attention