

## Méthode Sol-Gel

### 1. Introduction

Le terme général sol-gel est utilisé pour qualifier l'élaboration de céramiques ou de matériaux minéraux sans faire recours à la fusion. Néanmoins à travers les années, le procédé sol-gel a vu son champ d'application s'élargir. La solution de départ est constituée généralement d'alcoxydes métalliques, comme précurseurs pour leurs très grande réactivité, dispersés dans un solvant organique.

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs, des composés métalliques ou métalloïdes, moléculaires (d'où l'homogénéité du matériau final) en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) qui accompagnent la solution d'un état sol vers un état gel, le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

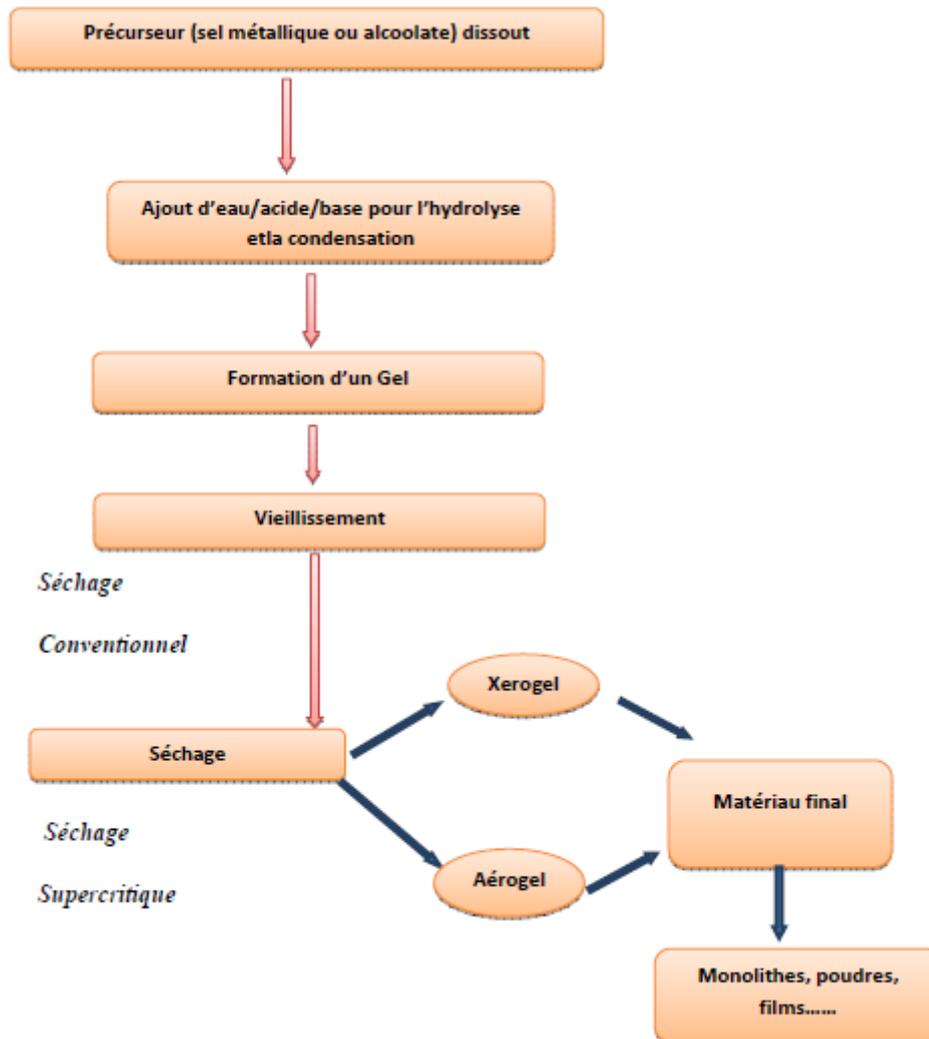
### 2. Les étapes de la préparation sol-gel

Les étapes principales dans une synthèse sol-gel sont :

- L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt ;
- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important c'est à cette étape que se forme le gel ;
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental, c'est à ce stade que se forme les monolithes d'aérogel ;
- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de monolithe final. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales.

## Méthode Sol-Gel

Les étapes du sol-gel sont regroupées sur la figure 1.



**Figure 1 :** Schéma général de la synthèse sol-gel.

### • Préparation du sol

Cette phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les précurseurs.

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

- ✓ Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sel métallique (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 ;

## Méthode Sol-Gel

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

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 liaison M-O-M.

- **Préparation du gel**

La synthèse des gels conditionne, d'une manière générale, les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases :

- ❖ Obtention du sol ;
- ❖ Transition sol-gel ;
- ❖ Vieillessement ;

### 3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel :

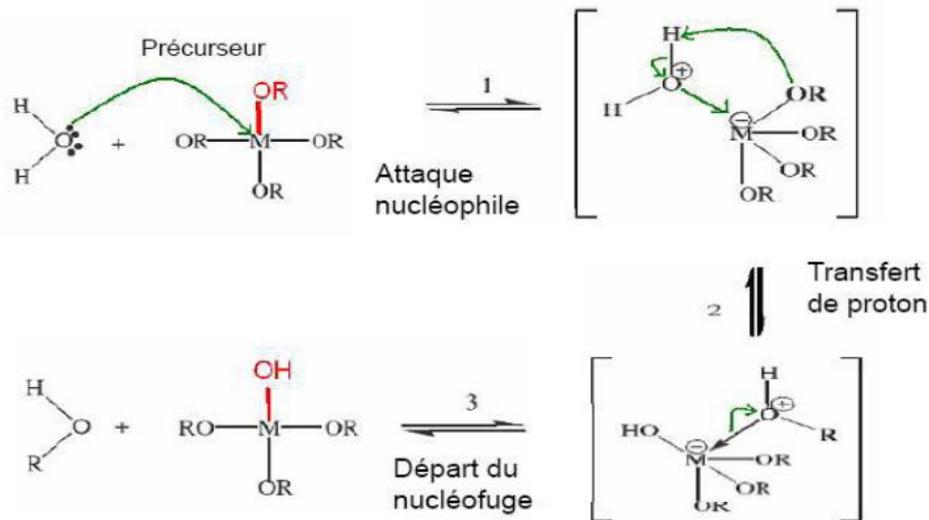
#### 3.1. Hydrolyse

L'hydrolyse est définie par l'équation-bilan suivante :



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome de silicium avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3), (Figure 2).

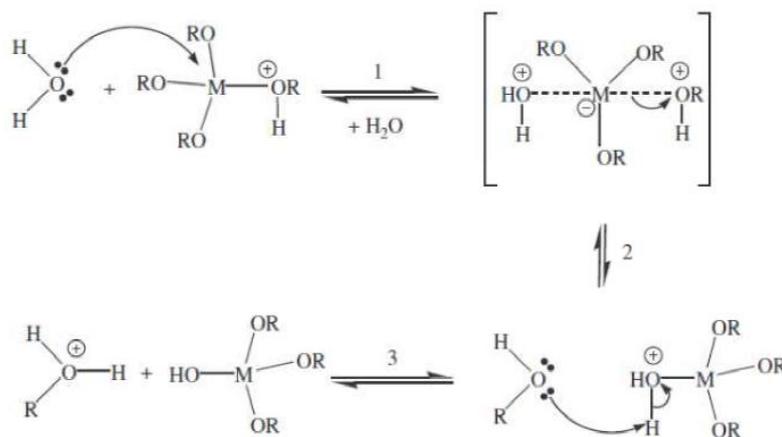
## Méthode Sol-Gel



**Figure 2 :** Mécanismes d'hydrolyse des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ .

La réaction de l'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide ou basique d'une nature organique ou inorganique.

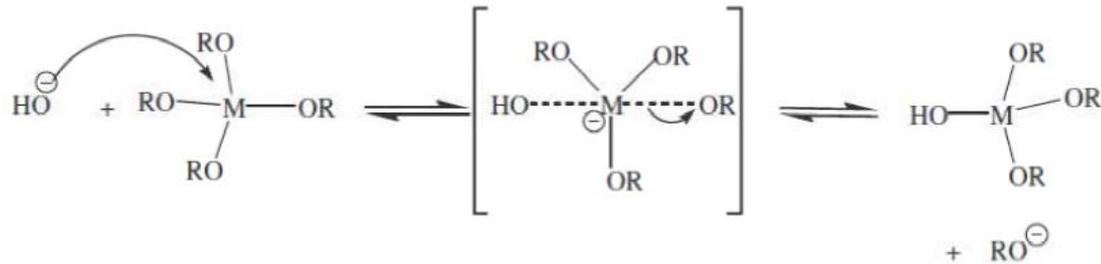
Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alcoxyde, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (Figure 3).



**Figure 3 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ .

## Méthode Sol-Gel

Pour les catalyses basiques l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, l'étape (1) se retrouve accélérée (Figure 4).



**Figure 4 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$ .

### 3.2. Condensation

La condensation est généralement conditionnée par l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyde plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyde réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation.

#### 3.2.1. Alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé (Figure 5).

## Méthode Sol-Gel

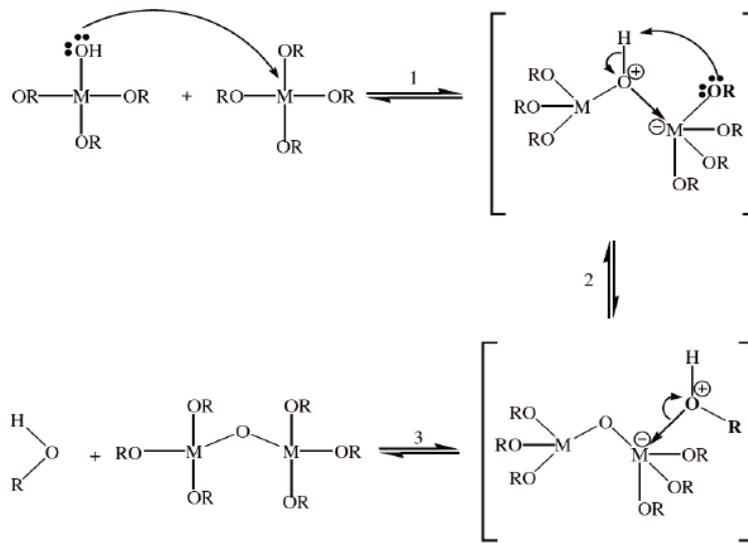


Figure 5 : Mécanisme d'alcoxolation.

## 3.2.2. Oxolation

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure 6).

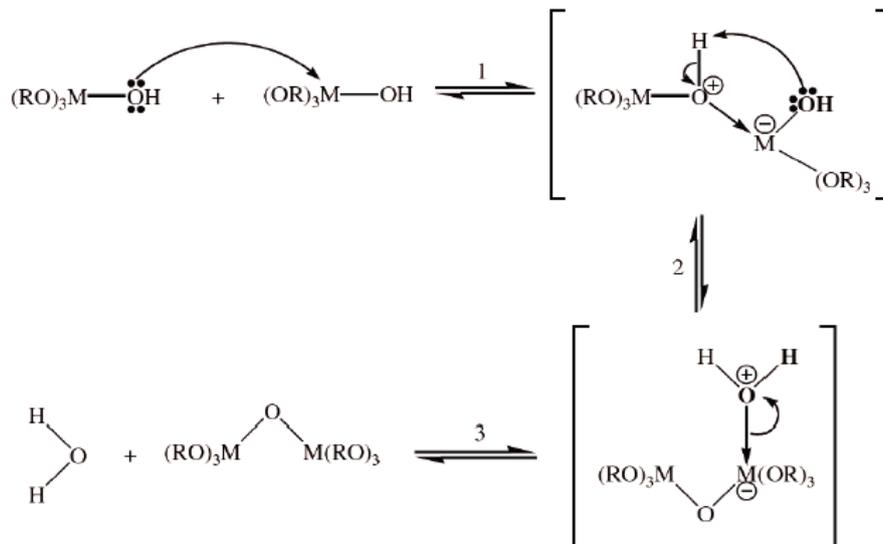
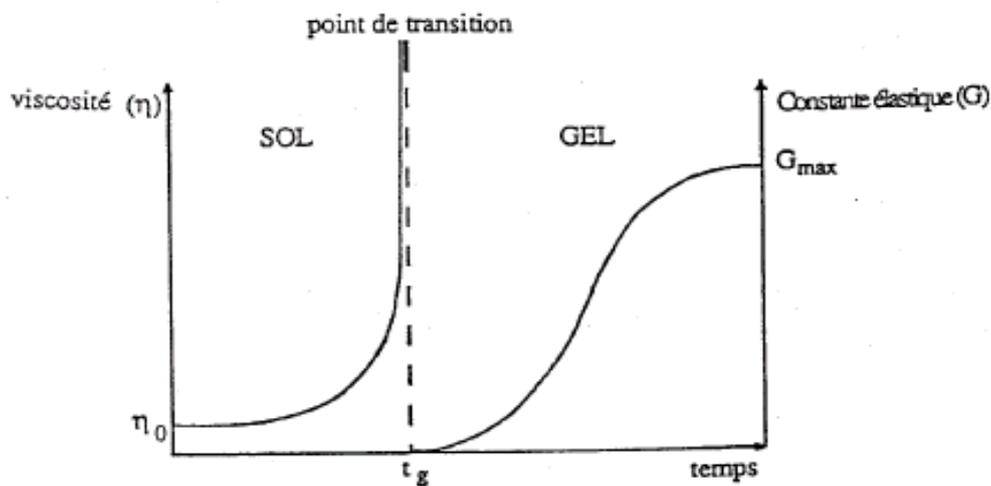


Figure 6 : Mécanisme d'oxolation.

## Méthode Sol-Gel

### 4. Transition sol-gel :

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 une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique de la taille de récipient), la viscosité devient également 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 groupements polymériques plus petits, lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé.



**Figure 7 :** Evolution de la viscosité de la solution de la constante élastique du gel.

### 5. Vieillessement :

Le vieillissement représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Tant que le liquide est à l'intérieur des pores, un gel n'est pas statique et peut subir beaucoup de transformations.

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitations).
- La transformation de phase ou synérèse.

### 6. Séchage :

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de la remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau

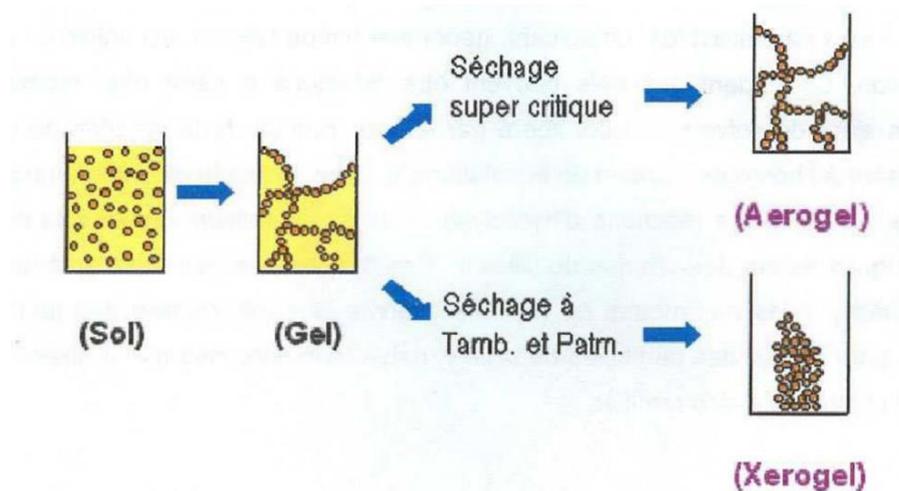
## Méthode Sol-Gel

formé. L'extraction totale de solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques ;
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'essentiel lors de séchage d'un gel est de réduire au minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide, différents modes de séchage sont possibles et les deux principaux sont présentés dans la figure 8.

- Séchage conventionnel qui donne un xérogel ;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.



**Figure 8 :** Séchage supercritique et séchage conventionnel.

### ❖ Séchage conventionnel :

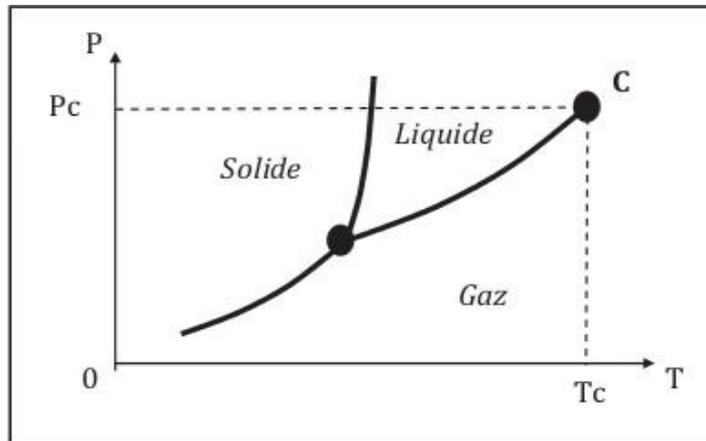
Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel.

### ❖ Séchage supercritique

Le moyen le plus efficace de réduire les contraintes capillaires dues à l'interface liquide-vapeur, reste le séchage supercritique. Le principe de cette méthode, consiste à supprimer l'interface liquide- vapeur, en opérant aux conditions supercritiques du solvant interstitiel. Il ne

## Méthode Sol-Gel

s'agit plus de contourner le point triple du solvant mais plutôt son point critique (figure 9).



**Figure 9 :** Diagramme de phase simplifié d'un alcool pur.

En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique (point C). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel ».

### 7. Matériau final :

Le procédé sol-gel permet de réaliser soit des films soit des matériaux monolithiques ou bien le sol peut réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après des séchages en milieu supercritique par exemple. Dans ce cas un aérogel est obtenu.

## Méthode Sol-Gel

Enfin, des matériaux massifs poreux après séchage sous conditions atmosphériques peuvent être obtenus, ils sont appelés xérogels. Selon les conditions de mise en œuvre et de traitement des matériaux, des formes et des structures très variées peuvent être préparées

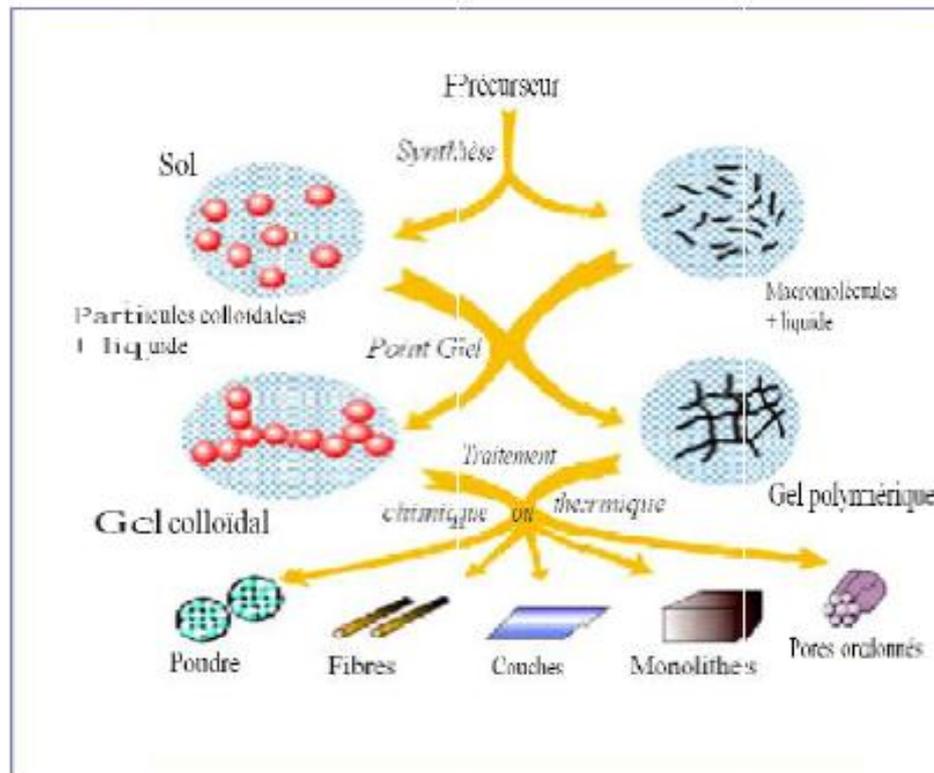


Figure 10 : Différents matériaux issus du procédé sol-gel.

### 8. Les différentes méthodes de dépôt du sol-gel en 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.

#### 8.1. Dip-coating (Trempage-tirage)

Appelée aussi trempage-retrait (figure 11), cette méthode consiste à plonger un substrat dans une solution et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme. Le dispositif de dip-coating est installé en salle blanche afin d'éviter la présence de poussières sur les dépôts.

## Méthode Sol-Gel

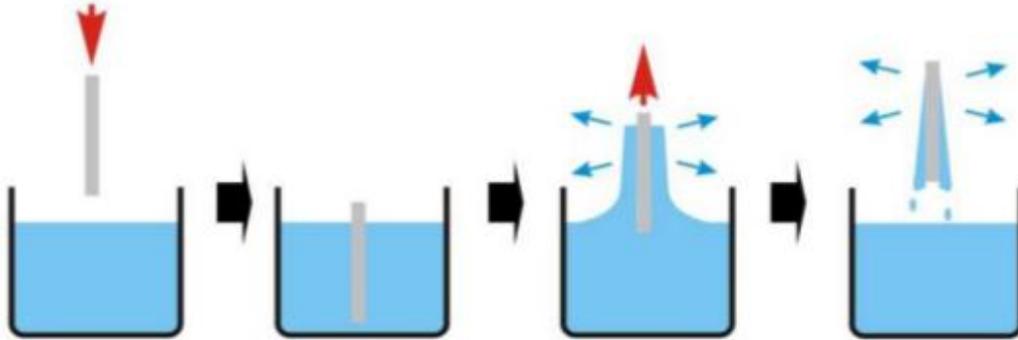


Figure 11 : Schéma général du Dip-coating

### 8.2. Spin-coating

La méthode enduction-centrifuge ou « spin-coating » consiste à déposer le film par centrifugation du sol sur un substrat. Les mécanismes sont similaires à ceux intervenant pour le dip-coating.

Quatre étapes peuvent être distinguées :

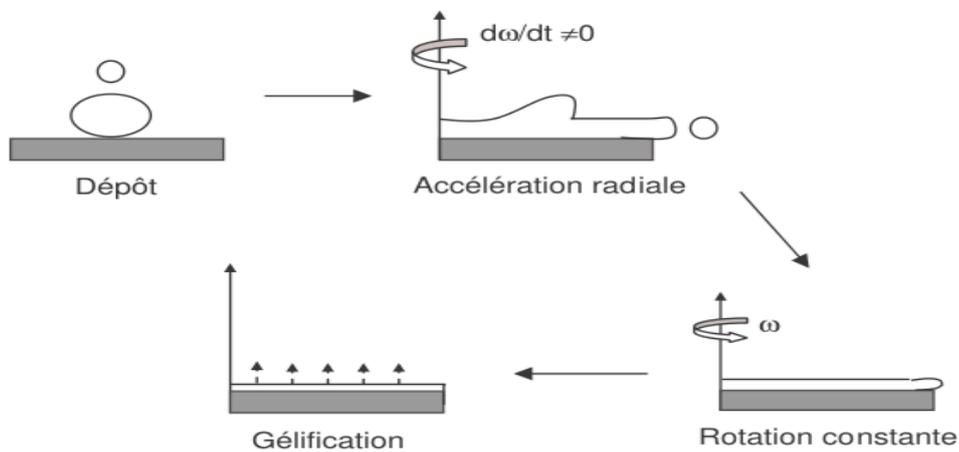


Figure 12 : Schématisation du Spin-coating.

- Dans la première étape (dépôt), un excès de liquide est déposé sur la surface du substrat puis s'étale lentement.

## Méthode Sol-Gel

-Dans la deuxième étape (accélération radiale ou spin-up), la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.

- Dans la troisième étape (rotation constante ou spin-off), le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge.

- Dans la dernière étape (gélification), l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes).

### 9. Exemples de la méthode

#### 9.1. Niobate de lithium, LiNbO<sub>3</sub>

Le niobate de lithium est un matériau ferroélectrique. La préparation par la méthode céramique pose un problème pour obtenir la bonne stoechiométrie et elle donne souvent un mélange de phases. Plusieurs préparations sol-gel ont été décrites dont l'avantage est la plus faible température de réaction. L'une de ces synthèses utilise l'éthoxyde de lithium, LiOEt (Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), et l'éthoxyde de niobium, Nb<sub>2</sub>(OEt)<sub>10</sub>. Chaque éthoxyde est dissous dans l'éthanol absolu et les deux solutions sont mélangées. L'addition d'eau entraîne l'hydrolyse partielle et forme des hydroxy-alcoxydes, par exemple :



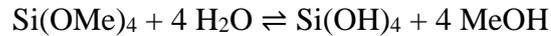
Les hydroxyl-alcoxydes se condensent et forment un gel de polymères contenant des liaisons métal-oxygène-métal. Le chauffage du gel conduit au niobate de lithium. Le chauffage élimine l'éthanol restant et l'eau formée durant la condensation et il pyrolyse (c'est-à-dire oxyde en dioxyde de carbone et eau) les groupes éthyl restants, ce qui conduit à l'oxyde.

#### 9.2. Silice pour fibres optiques

Les fibres optiques doivent être exemptes d'impuretés, telles que les ions des métaux de transition. Le procédé sol-gel est une voie pour former des fibres de pureté suffisante ; le dépôt chimique en phase vapeur en est une autre.

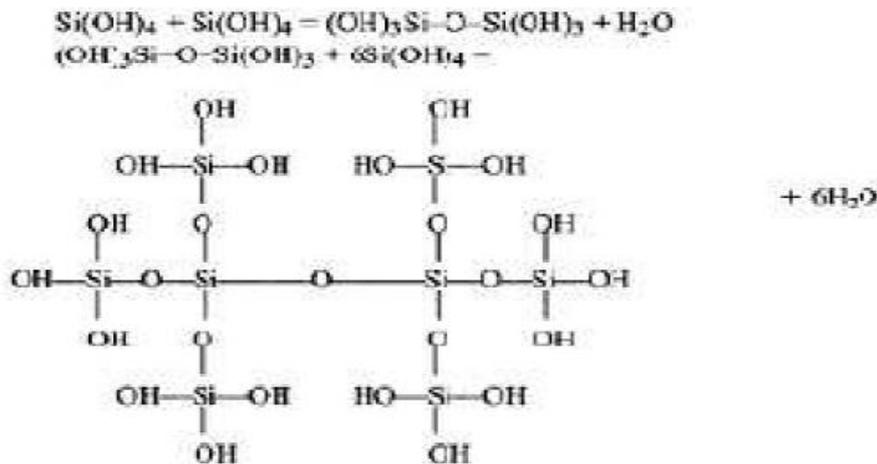
## Méthode Sol-Gel

Un alcoxyde de silicium liquide,  $\text{Si}(\text{OR})_4$  où R est le groupe méthyl, éthyl ou propyl, est hydrolysé par mélange avec de l'eau :



L'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  se condense en formant des liaisons Si-O-Si.

Progressivement, de plus en plus de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  se lient entre eux et forment  $\text{SiO}_2$ .



Quand les espèces condensées atteignent une certaine taille, elles forment des particules colloïdales. Le sol est coulé dans un moule où la réticulation ultérieure entraîne la formation du gel. Des fibres peuvent être tirées lorsque la gélification se produit et la condensation se poursuit au cours du vieillissement du gel. Si les fibres sont tirées avec un diamètre de moins d'un millimètre, il n'y a pas de problème de fissuration. A la fin, la silice est chauffée vers 1300 K pour accroître la densité du verre.

### 10. Avantages et inconvénient du procédé sol-gel

#### 10.1. Avantages

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour

## Méthode Sol-Gel

générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autre voie.

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudre fines et matériaux massifs ...
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré.

### 10.2. Inconvénients

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
- Maitrise délicate du procédé et temps de processus long ;
- Manipulation d'une quantité importante de solvant ;
- Faible épaisseur des couches.
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc....