

Chapitre II : Synthèse Sol-gel des oxydes

I. Introduction :

Le procédé sol-gel (**solution-géification**) est un procédé d'élaboration des matériaux permettant la synthèse des verres, céramiques et des composés hybrides organo-minéraux, à partir des précurseurs en solution. Elle permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

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 a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication des récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939. [12]

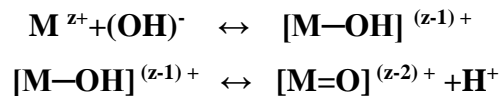
II) Principe :

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, ...etc.

Les solutions dans le procédé sol-gel sont synthétisées à partir de deux précurseurs

II.a) Les sels métalliques :

Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates) en solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{z+} sont captés par les molécules polaires du solvant [12]. Les groupements $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forment lorsqu'un électron d'une orbitale saturée est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :

**II.b) Les alcoxydes :**

Obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Les alcoxydes, de formule générale $M(OR)_n$ [M désigne un atome métallique de valence n et R désigne une chaîne alkyle = (C_nH_{2n+1})] ont été largement étudiés dans les années 1960 et 1970 par Bradley et Mehrotra [10]. Les réactions des alcoxydes sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile [11] d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X représente soit H (réaction d'hydrolyse), soit M (réaction de condensation), ou L (réaction de complexation, (L) étant un ligand de complexation organique ou inorganique)

**III) Mécanismes réactionnels :****III.a) L'hydrolyse :**

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant un solvant. C'est dans cette solution que démarrent les réactions Sol-gel. L'hydrolyse est définie par l'équation suivante :



Avec :

- $M(OR)_n$: alcoyle métallique.
- $M(OR)_{n-x}(OH)_x$: alcoxyde partiellement hydrolysé.

- R(OH) : molécule d'alcool dégagée.

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 M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

➤ La vitesse de la substitution nucléophile dépend de deux paramètres :

□ La saturation de coordination du centre métallique M. Plus (N-Z) est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.

□ La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible. [12]

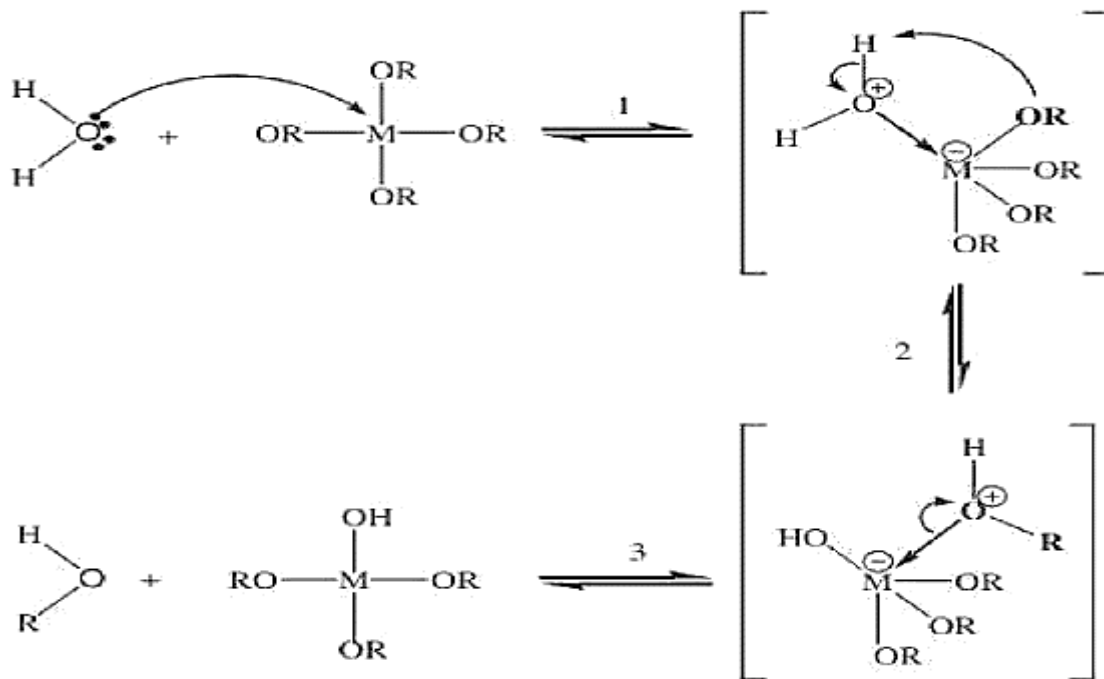


Figure II.1 : Réaction d'hydrolyse.

Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, sulfates) en solution aqueuse d'un sel minéral. Dans cette solution, les cations M^{z+} sont captés par les molécules polaires du solvant. Les groupements $(M-OH)^{(z-1)+}$ se forment lorsqu'un électron d'une orbitale saturée est transféré vers une orbitale de plus basse énergie et non saturée. Ceci se traduit en fait par les deux réactions partielles suivantes :

**Remarque :**

C'est l'hydrolyse qui, évidemment, débute la première, puis les deux réactions se produisent plus au moins simultanément suivant le type de catalyse.

La polycondensation (condensation entre molécules $(\text{OR})_{n-1} - \text{M-O-M-(OR)}_{n-1}$) conduit à la formation d'un réseau de liaison M-O-M tridimensionnel (chaines polymériques). L'ensemble de ces réaction conduit ainsi à la gélification, passage du sol liquide au gel. Les ligands, les moins électronégatifs, sont les premiers à partir durant l'hydrolyse tandis que les plus électronégatifs partent durant la condensation. Par conséquent, la croissance des polymères devient anisotrope ce qui favorise la formation des gels polymériques.

IV) Les avantages et les inconvénients :

- ❖ 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 nano-composites 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 multi-composants en une seule opération pour certain technique.
- ❖ La synthèse à basse température.
- ❖ De nombreuses textures réalisables (poudre, monolithes et couches minces, nano composite, fibres).
- ❖ Faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- ❖ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées. [12]

Inconvénients du procédé sol-gel :

- ❖ Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ❖ Temps des recuits généralement long.
- ❖ La possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille.

- ❖ Le dépôt sur une ou deux faces.

- ❖ Le contrôle de l'épaisseur, grâce aux dépôts multicouches.

- ❖ La quantité de sol nécessaire relativement faible. [12]

V) Applications du procédé sol-gel :

Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut ainsi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges d'alcoxydes de silicium et d'alcoxydes de titane ou zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or.) sont par exemple peuvent être fabriquée

Le procédé sol-gel est appliqué pour la fabrication des photo-détecteurs, des cellules photovoltaïques (solaires), des détecteurs de pression et d'humidité.

V.a) Fibres :

Une application déjà un peu ancienne, mais importante, du procédé sol-gel est la fabrication et l'enrobage de fibres de verre, pour réaliser par exemple des fibres optiques. Des xérogels peuvent être étirés sur des fibres, sous forme de dépôts : [12]

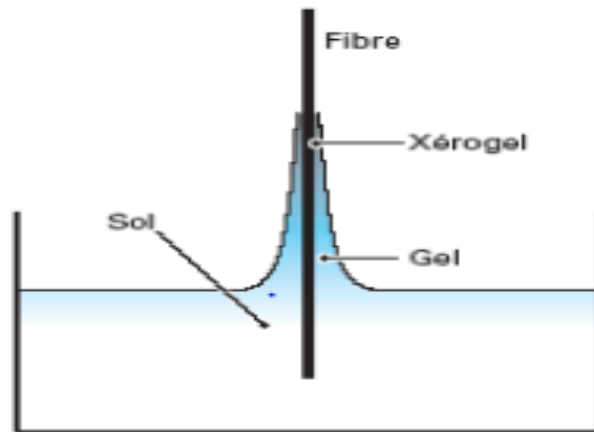


Figure II.2 : Dépôt d'un xérogel à la surface d'une fibre

V.b) Couches minces :

Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées. [12]



Figure II.3 : Couche mince déposée sur un substrat en verre