RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés

THESE

Présentée par :

LASSOUANE BENGOURNA Nadjette

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie industrielle

SYNTHESE, CARACTERISATION ET MODELISATION DES AEROGELS DE SILICE ET DES IONOGELS DE SILICE /EMIMac

---

Soutenue le……../……../……..

Devant le Jury :

Abed.Mohamed AFFOUNE	Prof.	Université de Guelma	Président
Hamid SATHA	Prof.	Université de Guelma	Rapporteur
Nathalie Olivi-Tran	CR-HDR	Université de Montpellier II	Co-Rapporteur
Rachid DELIMI	Prof.	Université d'Annaba	Examinateur
Abdelkrim KAHOUL	Prof.	Université de Sétif	Examinateur
Salem CHAGUETMI	MC-A	Université de Guelma	Invité
Florence DESPETIS	MC	Université de Montpellier II	Invitée

REMERCIEMENTS

Mes années de doctorat se sont déroulées au sein du laboratoire Charles coulomb de l'université Montpellier II, du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma, et récemment dans le laboratoire des silicates, polymères et des nanocomposites (LSPN) Je tiens à remercier Messieurs, les directeurs de recherches, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Hamid SATHA, professeur à l'université de Guelma et directeur de cette thèse, pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral.

Mes plus sincères remerciements à mes co-encadrantes du laboratoire Charles coulomb Madame Florence Despetis et Nathalie Olivie-Tran, Je suis très reconnaissante de leurs contributions au développement de ce travail. Merci pour votre aide

Un grand merci également à Monsieur Mr.Abed Mohamed AFFOUNE pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail de recherche et pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Un grand merci également à Messieurs Rachid DELIMI, Abdelkrim KAHOUL et Salem CHAGUETMI d'avoir bien voulu se déplacer pour participer au jury de soutenance. Je leur exprime ma gratitude pour le temps consacré à lire et à juger mon travail.

Je tiens également à remercier tous les membres de l'équipe des « semi-conducteurs et capteurs » et « matériaux hybrides et nanostructurés » : Sylvie, Pascal, Laurent, Pierre, Remi et Remi, et Annelise.

Un grand merci également pour la doctorante Saly Yaacoub avec qui j'ai passé de très agréable moment, merci Saly.

J'adresse également mes remerciements à mes amies et enseignantes à l'université de Guelma pour leur soutien et leur aide.

Je n'aurais sans doute pas fait cette thèse sans les encouragements permanents de ma famille, je vous dois beaucoup : merci de m'avoir soutenu au fil des années et d'avoir été présents le jour J

Je finirai par remercier mon mari, Mourad, Merci pour avoir cru en moi et pour m'avoir encouragé durant ces années.

A mes parents

A mon mari

A toute ma famille

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Table des matières

Remerciements .....

Table des matières .....

Liste des figures i

Liste des tableaux iii

Glossaire des abréviations iv

Introduction générale 1

PREMIERE PARTIE

LES AEROGELS DE SILICE SYNTHESE ET CARACTERISATION

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE PROCEDE SOL-GEL ET LES CONCEPTS DE FRACTALITE DANS LES AEROGELS DE SILICE

I. Introduction 5

II. Différentes voies de synthèse sol gel 5

II.1 la voie minérale 5

II.2 organique ou organométallique 6

III. La transition sol-gel 7

IV. Paramètres réactionnels 9

IV.1. Le solvant 10

IV.2. La catalyse 10

Catalyse acide 10

Catalyse basique 11

IV.3. Concentration en précurseurs 13

IV.4. Concentration en eau 13

IV.5. La température 13

V. Le vieillissement 13

VI. Séchage des gels 15
VI.1 séchage évaporatif 15
VI.1.1. Améliorations apportées au séchage évaporatif 17
VI.2. Séchage dans les conditions supercritiques 19
VI.3. Principe du séchage supercritique indirect 20
VII. Caractéristiques des aérogels 22
VII.1. caractéristiques macroscopique des aérogels 22
VII.1.1. La masse volumique 22
VII.1.2. Porosite 22
VII.1.3. La surface spécifique 23
VII.2. Caractéristiques microscopique des aérogels 23
VII.2.1.distribution des tailles des pores 23
VII.2.2. Arrangement des agrégats : fractalite 24
VII.2.2.1. Notion de fractalité 24
VII.2.2.2. Caractéristiques d'un objet fractal 26
VII.2.2.3. Notion de percolation 28
VII.2.2.4. Dimension fractale d'agrégats de particules de silice 29

CHAPITRE II

SYNTHESE CARACTERISATION ET MODELISATION DES AEROGELS DE SILICE

I. Introduction 32
II. Préparation des aérogels 32
II.1. Synthèse des aérogels colloïdaux 33
II.2. Synthèse des aérogels baso-catalyses 34
III. Processus numérique 35
III.1. Traitement d'image 35

III.2. Analyse de la structure tridimensionnelle par les lois fractales..... 37

III.3. Resultats et discussion..... 378

IV. Conclusion..... 47

DEUXIEME PARTIE

LES IONOGELS : SYNTHESE ET CARACTERISATION

CHAPITRE III

LES LIQUIDES IONIQUES ET LES IONOGELS

I. Introduction..... 50

II. Structure des liquides ioniques..... 50

III. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques..... 52

IV. Les ionogels..... 56

V.1. incorporation de liquide ionique dans une matrice inorganique et/ou organique . 56

IV.2. le procédé sol-gel en milieux liquide ionique..... 56

IV.2.1. La voie non aqueuse..... 57

IV.2.2. La voie aqueuse..... 59

IV.3. Influence de quelques paramétres sur l'aspect textural des ionogels..... 60

IV.3.1. Influence des liquides ioniques sur la structure des ionogels..... 60

IV.3.2. Influence de la quantite de liquide ionique..... 611

V. Conclusion..... 62

CHAPITRE IV

SYNTHESE EST CARACTERISATIONS DES IONOGELS DE SILICE/EMIMAC.

I. Introduction..... 64

II. Description de la méthode sol-gel mis en œuvre..... 65

III. Pourquoi un mélange d'alkoxydes ?..... 66

IV. Etude du temps de gélification..... 67

IV.1. Gels en TMOS..... 67

IV.2. Gels en TMOS/MTMOS 67

IV.3. Aspect des gels obtenus 68

V. Séchage supercritique au CO_2 68

VI. Methodes de caractérisation 70

VI.1. Les mesures de conductivite éléctrique 70

VI.2. Caractérisations texturales et structurales des aérogels 71

VII. Résultats et discussion 72

Caractérisation éléctrique 72

Caractérisations structurales et texturales 76

VIII. Conclusion 83

Conclusion générale 84

Références bibliographiques 88

Annexes 96

Résumé 109

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Figure I-1 : Schématisation des étapes de formation du gel..... 8
Figure I-2 : Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice au cours de la transition sol-gel (tg)..... 8
Figure I-3 : La théorie de gélification selon le modèle de la percolation par un treillis quadratique..... 9
Figure I-4 : Structure Polymérique..... 11
Figure I-5 : Mécanisme réactionnel de la catalyse acide..... 11
Figure I-6 : Structure d'un gel colloïdal..... 12
Figure I-7 : Mécanisme réactionnel de la catalyse basique..... 12
Figure I-8 : Schématisation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensations entre groupements réactifs initialement éloignés..... 14
Figure I-9 : Phénomène de dissolution/reprécipitation de la silice..... 15
Figure I-10 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage..... 16
Figure I-11 : Formation d'un xérogel par évaporation de l'eau contenue dans un gel..... 17
Figure I-12 : Fractures dues à l'inhomogénéité de la taille des pores 18
Figure I-13 : Le principe du séchage supercritique..... 19
Figure I-14 : séchage supercritique indirect..... 21
Figure I-15 : a) L'initiateur de la fractale régulière de Vicsek ; b) Le générateur de la fractale régulière de Vicsek..... 25
Figure I-16: Les trois figures présentent la fractale régulière de Vicsek aux itérations 2 et 6. 25
Figure I-17 : Fractale de Vicsek désordonnée aux itérations 2 et 5..... 25
Figure I-18: variation de la masse volumique suivant l'échelle d'observation..... 27
Figure II-1 : Le graphe de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'échantillon B35 et B100..... 38
Figure II-2 : TEM d'aérogel: B35..... 39
Figure II-3 : TEM d'aérogel: B100..... 39
Figure II-4 : TEM d'aérogel: LS..... 40
Figure II-5 : Fonctions de corrélation à deux points pour les trois types d'aérogels. 41
Figure II-6 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon B35 (voir le carré noir dans Figure III-2). L'image pixélisée correspondante est présentée à droite..... 42

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification de quelques solvants usuels..... 10

Tableau II-1 : Caractéristiques des sols de ludox 33

Tableau III.1 les synthèses les plus rencontrées dans la littérature..... 61

Tableau IV-1 : Proportion en LI, MTMS et HCl pour l'ensemble des échantillons synthétisés..... 66

Tableau IV-2 : Aspect des gels obtenus..... 68

Tableau IV-3 : Résultats de la conductivité pour les deux tensions à des durées d'impulsions 20ns et 100 ns mesurée sur le canal 1 et le canal 2..... 75

Tableau IV-4 : Retrait constaté après chaque étape de séchage et les caractéristiques des aérogels..... 76

INTRODUCTION GENERALE

Figure II-7 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon B120 (voir le carré noir dans Figure II-3). L'image pixélisée est présentée à droite..... 42

Figure II-8 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon LS (voir le carré noir dans Figure II-4) : L'image pixélisée correspondante est présentée à droite..... 43

Figure II-9 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon B35..... 43

Figure II-10 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon B120..... 44

Figure II-11 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon LS..... 44

Figure III-1: Exemple de classes de cations des liquides ioniques..... 50

Figure III-2 : nature des anions dans les liquides ioniques..... 51

Figure IV-1: Photographies des aérogels synthétisés, (les échantillons (A) et (C))..... 69

Figure IV-2 : Montage expérimental pour la caractérisation électrique des ionogels..... 70

Figure IV-3: réponses temporelles électriques à une impulsion de tension rectangulaire (pour une amplitude totale de V = 3,5 V et une durée de t = 20 ns): (a) d'une solution de HCl+EMIMAc (b) pour l'échantillon A..... 73

Figure IV-4: Réponse temporelle d'une impulsion électrique de tension rectangulaire (amplitude totale de 3,75 V et de durée 100 ns) (a) pour une solution de HCl + EMIMAc, (b) pour l'échantillon E 74

Figure IV-5 : Les isothermes d'Adsorption/Désorption 77

Figure IV-6: Les courbes SAXS/WAXS. (a) Effet de la quantité de MTMS(b) effet de la quantité du liquide ionique..... 78

Figure IV-7 : Distributions de taille des pores obtenues à partir de la méthode BJH. (a) Effet du rapport MTMS / TMOS (b) Effet du rapport IL..... 79

Figure IV-8: (a) R=100 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F, Δt=0.4s (b) R=100 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F, Δt=0.1s (c) R=1500 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F, Δt=0.4s (d) R=100 Ω, L=1.5 H, C=8.10^{-5} F, Δt=0.4s..... 82

Introduction Générale

Les aérogels sont des matériaux légers, poreux et souvent fractals. Actuellement, ils sont utilisés pour l'isolation thermique des bâtiments, et durant ces dernières années, ils ont été synthétisés avec une grande pureté tel que les verres de silice dopés, compteurs Cerenkov…etc. Par conséquent, la modélisation de la structure de ces matériaux a été d'une importance capitale afin de comprendre leurs propriétés physiques [1].

A la fin des années 90, les travaux de Torquato et al. [2-4] et Levitz et al. [5,6] ont abouti à la modélisation statistique des matériaux poreux à partir des images TEM (microscopie électronique à transmission). Pourtant, leurs études portent essentiellement sur la modélisation de la porosité du matériau et pas sur la distribution de la matière. En fait, leur modélisation est statistique ou partiellement statistique (à partir de coupes d'images 2D) mais préserve l'intégrité des propriétés physiques du matériau.

Récemment, plusieurs auteurs ont également modélisé des matériaux poreux tels que les grès, les membranes pour les ultra-filtrations, etc. [7-9]. Ces reconstructions restent statistiques et aucune recherche n'a abordé les matériaux fractals. Notre méthode nous permet de modéliser les structures de trois types d'aérogels de silice (deux aérogels de silice de densités différentes synthétisés en catalyse basique et un aérogel colloïdal) directement à partir de leurs images TEM. Il s'agit d'une méthode alternative pour modéliser des aérogels baso-catalysés [10,11]. Nous prouvons, après la reconstruction (première étape), par le calcul de la fonction de corrélation à deux points de la distribution de la matière à l'intérieur de l'échantillon, que la dimension fractale D de l'échantillon et du modèle numérique reconstruit est la même.

La deuxième variété d'aérogels synthétisés en milieu liquide ionique a plusieurs avantages mais nous avons vu qu'il était impossible de faire leurs reconstructions, toutefois leur caractère conducteur nous a poussé à faire une autre étude sur la relation structure ou texture et la conductivité de ces systèmes.

Les liquides ioniques (LI) sont des sels fondus, liquides à une température inférieure à 100 °C. Depuis la première synthèse des liquides ioniques, les chimistes et spécialistes des matériaux ont été très intéressés par ce nouveau type de liquides conducteurs en raison de leurs nombreuses propriétés et applications potentielles comme solvant vert, des électrolytes, des capteurs, des catalyseurs ou des batteries ... [12-14].

En outre, il est possible de synthétiser des matériaux nano-composites par mélange d'un IL et de précurseurs de silice, via le procédé sol-gel. Le premier ionogel (gel synthétisé avec un IL) a été obtenu en 2000 par S.Dai [15]. Plusieurs tentatives ont abouti à une variété de matériaux [16-19] ce qui implique de nombreuses caractérisations: volume poreux, dimension fractale, et la conductivité du réseau de l'ionogel [20-25].

Ce manuscrit est divisé en deux parties; la première concerne la synthèse la caractérisation et la modélisation des aérogels classiques, la deuxième se base sur la synthèse des ionogels, leur caractérisation et leur conductivité. Ces deux parties sont constituées de quatre chapitres.

Le premier chapitre consiste en un rapport général sur le procédé sol gel. Nous donnons les concepts essentiels de la géométrie fractale ainsi que quelques exemples d'objets fractals. Puis nous avons introduit la notion de fractale des aérogels. Finalement la première partie se termine avec des dimensions fractales de quelques matériaux de silice qui existent déjà dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de nouvelles méthodes de synthèse en milieu liquide ionique (LI) et se focalise sur les propriétés de ces derniers, leurs utilisations et leur incorporation dans les matrices organiques et/ou organique. Nous avons abordé aussi la justification de notre choix de la méthode de synthèse par rapport aux méthodes utilisées ou choisies dans la littérature

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des aérogels classiques sans liquide ionique, nous avons donné dans ce chapitre les étapes de la reconstruction : (1) l'obtention des images en microscopie électronique en transmission, (2) l'approche purement numérique. A la fin du chapitre nous avons fait une comparaison entre l'expérience et ceux donnés par l'approche numérique.

Le quatrième chapitre et un axe différent il s'agit d'une caractérisation électrique des ionogels et d'une caractérisation texturale des aérogels issus de ces ionogels. Nous avons choisi pour la première méthode de caractérisation un système original à quatre électrodes totalement diffèrent de ceux qui existe dans la littérature.

La thèse est à la fin clôturée par une conclusion générale où, les principaux résultats sont exposés.

PREMIERE PARTIE

LES AEROGELS DE SILICE: SYNTHESE ET CARACTERISATION

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE PROCEDE SOL-GEL ET LES CONCEPTS DE FRACTALITE DANS LES AEROGELS DE SILICE

I. Introduction

Le procédé sol-gel fait partie de ces techniques nouvelles. Ce qui a très rapidement séduit les verriers par sa souplesse et les possibilités qu'il offre dans la synthèse de verre, céramiques, et vitrocéramiques ou matériaux composites. Ce procédé a suscité au cours de la dernière décennie une activité de recherche intense dans des domaines aussi diversifiés que la chimie des colloïdes

Le procédé sol gel est basé sur la préparation des solutions colloïdales, c'est-à-dire une suspension dans laquelle la phase dispersée est très petite (1 à 1000 nm) de sorte que les forces de gravitée et le mouvement Brownien sont négligeables, et que les forces à courtes distance telles que les forces de van der Waals et les forces électrostatiques dominent [26]. On obtient donc un sol qui représente une suspension colloïdale d'espèces solides dans un liquide. Les précurseurs utilisés dans le procédé sol gel sont composés de métaux ou de metalloïdes, entourés de différents ligands, qui peuvent être organiques ou inorganiques. L'agrégation de ces particules colloïdales donne un gel. Cette condensation va donner lieu à la formation d'un réseau polymère, dont l'unité de base est constituée par le métal et le type de ramification dépendra de la réactivité des ligands. La définition d'un gel se résume à « un système diphasique solide-liquide constitué d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide » [27]. La structure obtenue est imposée par, le type des alkoxydes, les conditions de synthèse telle que le pH et la température.

II. Différentes voies de synthèse sol gel

II.1 La voie minérale

Obtenue à partir de sels métalliques en solution aqueuse formant ainsi une solution colloïdale, la déstabilisation d'une telle solution par modification de la charge électrique autour des particules [26], ou par variation de la température mène à une agrégation qui forme le gel. Dans le cas de l'acide silicique $Si(OH)_4$ la polycondensation dans un milieu dilué conduit à un acide polysilicique, la réaction lors de la préparation des sols est la suivante [28]:

$$nSi(OH)_4 \rightarrow (SiO_2)_n + 2\,n\,H_2O$$

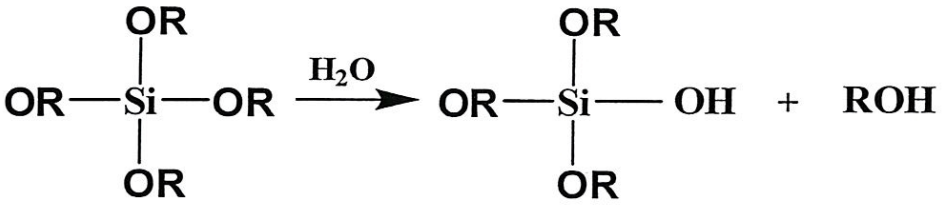
Travailler dans des conditions basiques (7<pH<12), permet de contrôler la taille des particules [26]. Cette méthode permet l'obtention de particules de silice sphériques dont le diamètre peut aller jusqu'à 30 nm. Donc on peut procéder à l'élaboration d'un gel de silice colloïdale par déstabilisation de la solution par ajout d'un sel qui peut diminuer l'effet des charges et créer des interactions de types Van der Waals. Les gels colloïdaux ou physiques peuvent être réversibles. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation, et nous retrouvons ainsi l'état sol. Ces matériaux sont appelés thixotropes.

II.2. la voie organique ou organométallique

Cette voie utilise des précurseurs tels que les alcoxydes $M(OR)_n$ ou M est un métal, R un radical organique (de type méthyle, éthyle, etc.) et n le degré de valence du métal.

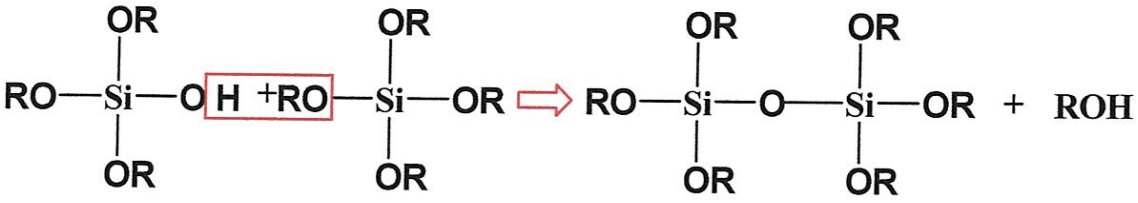
Dans notre cas on part d'une solution contenant le ou les alkoxydes de silicium l'eau et un cosolvant, l'obtention de gel est générée par les réactions chimiques suivantes :

Dans une solution alcoolique, en présence d'eau et d'un catalyseur, les alkoxysilanes subissent des réactions d'hydrolyse selon le bilan réactionnel suivant :

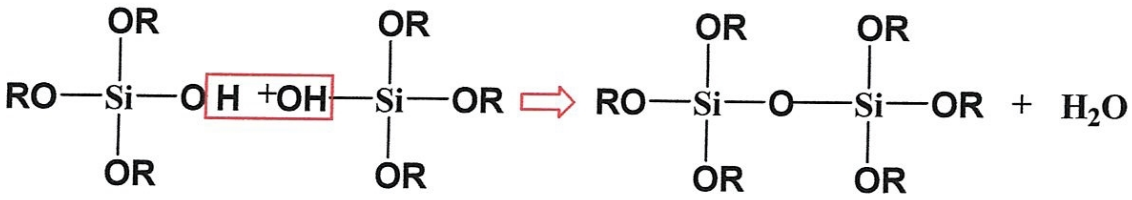


Le gel proprement dit est obtenu par condensation avec élimination de molécules d'alcool ou de molécule d'eau, les fonctions silanols (Si-OH) formées réagissent entre elles ou avec des groupements alkoxy (OR) pour former un réseau tridimensionnel de silice [26] :

Condensation d'alcool



Condensation d'eau



Cette condensation conduit à une structure comportant encore des groupements hydroxyles terminaux. Les gels obtenus par cette voie sont appelés gels polymériques ou gels chimiques et les liaisons sont de type covalent [26, 30, 31].

III. La transition sol-gel

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent tridimensionnellement pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats. Par poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaines ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. On parle alors de géométrie fractale des gels. Cette notion, introduite par Mandelbrot [31], dans les années 1970, permet de caractériser des objets présentant des irrégularités à toutes les échelles. Cette transition peut-être définie de façon précise à l'aide d'une mesure de rhéologie [32].

En pratique on considère souvent qu'elle intervient lorsque la surface du sol est figée (Figure I-1), c'est-à-dire lorsque le liquide ne s'écoule pas lors d'un retournement du tube [33], ce qui correspond à une augmentation de la viscosité (Figure I-2)

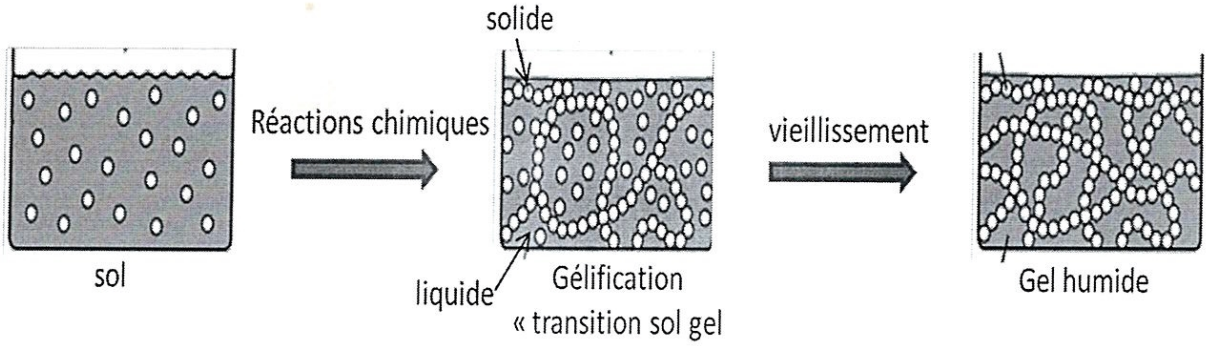


Figure I-1 : Schématisation des étapes de formation du gel

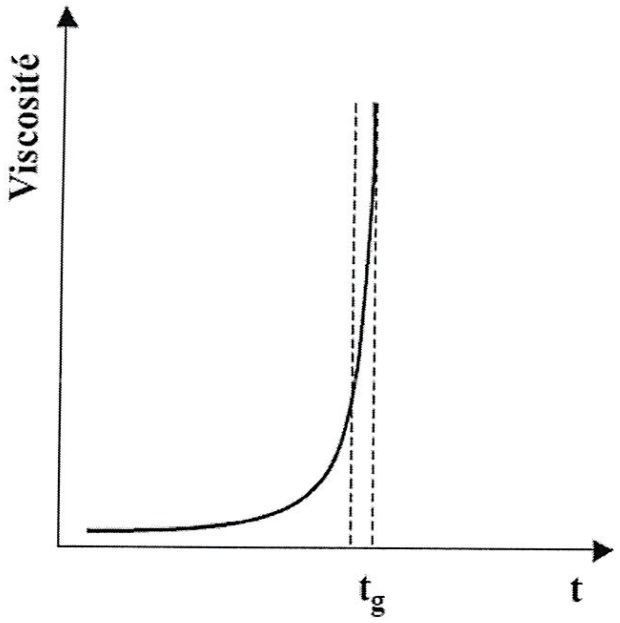


Figure I-2 : Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice au cours de la transition sol-gel (tg).

La transition sol-gel peut-être aussi expliquée par le modèle mathématique de la percolation qui a été introduit par John Hammersley [34] pour la première fois en 1957. Il s'est intéressé aux caractéristiques des milieux aléatoires, plus précisément aux ensembles de sommets connectés dans un graphe aléatoire. Ce modèle permet de bien décrire les changements soudains de la matière à l'échelle macroscopique à partir de l'évolution progressive des interactions entre molécules ou clusters. Cette évolution se fait en utilisant une sorte de damier ou treillis régulier (Figure I.-3).

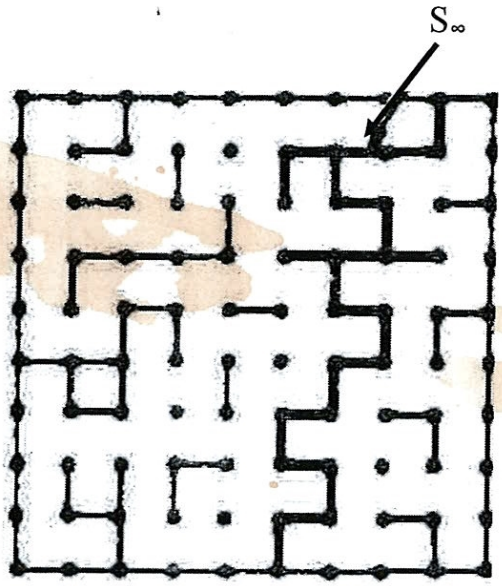


Figure I-3 : La théorie de gélification selon le modèle de la percolation par un treillis quadratique.

Les éléments voisins (clusters et/ou monomères) forment des liaisons entre eux au hasard.

Ce qui caractérise la gélification ce n'est pas le nombre de liaisons totales crées sur le treillis mais la formation, parmi un ensemble d'agrégats finis, d'un agrégat infini (S∞) permettant de passer d'une manière continue d'un bord à l'autre du treillis. Le modèle de percolation se caractérise par l'existence d'une concentration critique des réactifs appelée seuil de percolation pc. En dessous de ce seuil il n'est pas possible d'obtenir cet amas infini et donc un gel [35].

IV. Paramètres réactionnels

Les mécanismes d'hydrolyse, de condensation, Le temps de gélification, le mécanisme d'agrégation et par conséquent la structure du réseau créé sont largement dépendants des conditions de synthèse tels que la nature du solvant de synthèse, la catalyse, la concentration en eau, la concentration en précurseur, la température,... . [26].

IV.1. Le solvant

La non miscibilité des alkoxydes dans l'eau nécessite l'utilisation d'un solvant permettant de solubiliser les espèces réactives.

Les effets du solvant dépendent de deux facteurs, sa polarité qui détermine sa capacité à solvater des espèces polaires et non polaires et son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). De manière générale pour les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés [26,36]. Le proton libéré par les solvants protiques favorise les réactions d'alcoolyse d'estérification et d'hydrolyse. Les solvants aprotiques ne participent pas à ces réactions et sont inertes vis-à-vis du procédé sol-gel.

La plupart des solvants utilisés dans le procédé sol-gel sont les suivants [37].

Tableau I.1 : Classification de quelques solvants usuels

Solvants polaires protiques	Solvants polaires aprotiques	Solvants apolaires
Méthanol	Acétone	Dioxane
Ethanol	Ethylacétoacétate (ETAC)	Benzène
Eau	Diméthylformamide	Hexane

IV.2. La catalyse

Le catalyseur à un rôle important sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation, ces deux réactions étant lentes à température ambiante, le catalyseur acide ou basique, est généralement ajouté à la solution, le type et la quantité du catalyseur influence directement l'agrégation du réseau et donc la texture du gel. Et le pH de la solution permet de favoriser soit l'hydrolyse soit la condensation

➢ Catalyse acide

Dans ce cas l'hydrolyse est favorisée, elle peut être complète avant même que la condensation ne commence, donnant ainsi lieu à une structure polymérique très ramifiée, constituée d'entités élémentaires de petite taille [36] (Figure I-4)

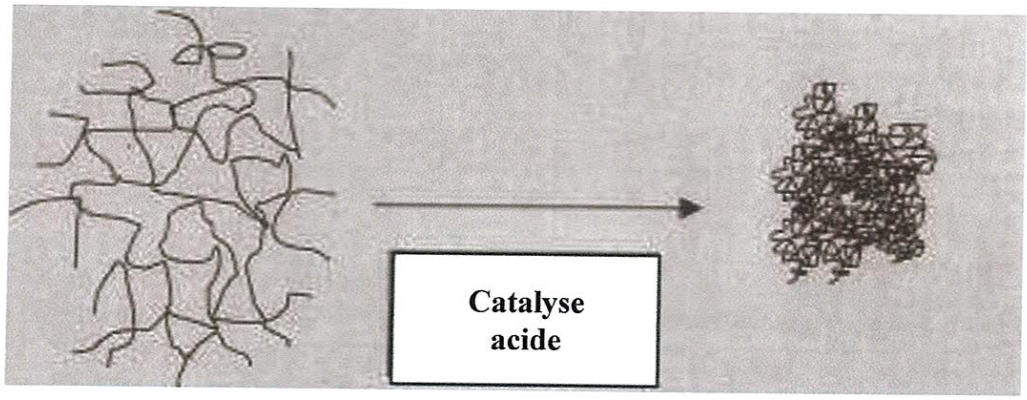


Figure I-4 : Structure Polymérique

La première réaction d'hydrolyse d'une molécule de précurseur est plus rapide que les réactions d'hydrolyse qui suivent [38].

Les étapes d'hydrolyse et de condensation en catalyse acide se produisent selon un mécanisme de substitution nucléophile SN_2, après protonation de l'alcoxyde. (Figure I-5) représente le mécanisme réactionnel de la catalyse acide, valable pour les deux étapes (il suffit de remplacer H_2O par SiOH pour passer de l'hydrolyse à la condensation).

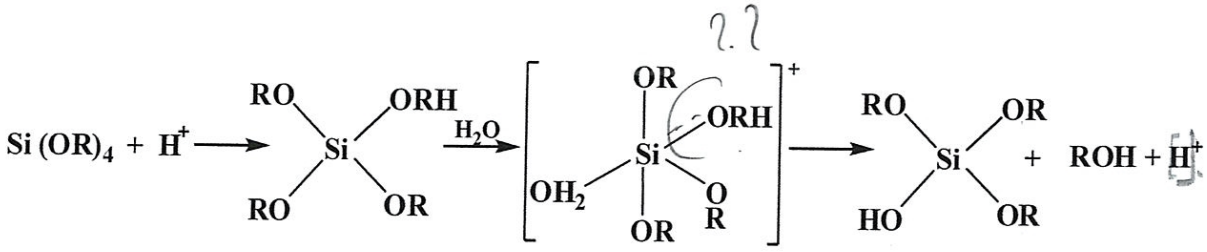


Figure I-5 : Mécanisme réactionnel de la catalyse acide

➢ Catalyse basique

La condensation est favorisée, le monomère même s'il est partiellement hydrolysé commence à se condenser, il en résulte une structure de gels colloïdaux, constituée par des agrégats de plus grande taille, créant des espaces vides plus importants Figure I-6

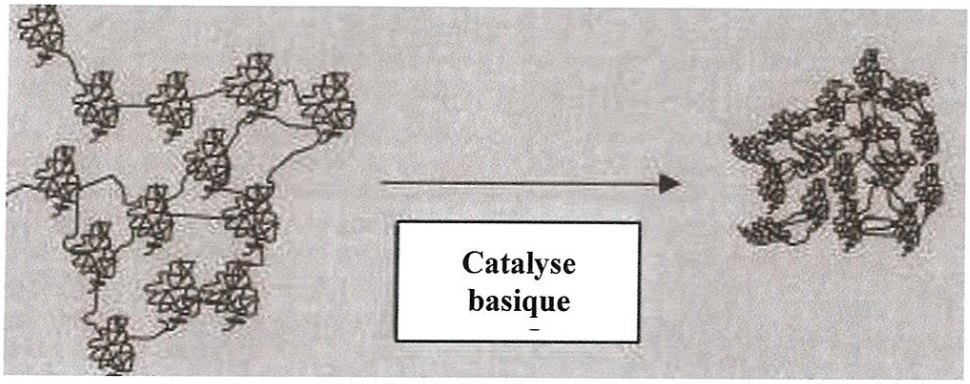
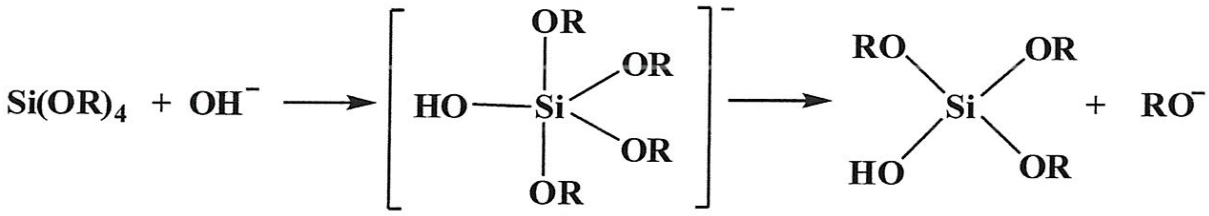


Figure I-6 : structure d'un gel colloïdal

La catalyse basique (Figure I.7), favorise la formation de groupements Si-O$^-$ présentant un caractère nucléophile plus important que leurs homologues protonés Si-OH. La vitesse de la réaction de condensation est donc augmentée. Celles-ci commencent bien avant la fin de l'hydrolyse.



$$RO^- + H_2O \longrightarrow ROH + OH^-$$

Figure I-7 : Mécanisme réactionnel de la catalyse basique

D'un point de vue cinétique de la réaction, l'hydrolyse et la condensation en milieu basique sont plus rapide qu'en milieu acide [26] et le diamètre moyen des pores des gels obtenus sont généralement plus grands [38].

IV.3. Concentration en précurseur

Le précurseur impose la nature du réseau chimique, et le type de réactions chimiques mises en jeu lors de la gélification. En effet si l'espace entre deux monomères est réduit suite à l'augmentation de la concentration en précurseur, la probabilité de rencontrer entre deux monomères augmente et le temps de gélification est réduit.

Pour les alcoxydes de silicium la masse des groupements alkyles influe également sur la vitesse d'hydrolyse, qui diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente [39].

IV.4. Concentration en eau

Pour les systèmes de type alcoxydes, l'eau et le réactif qui réagit sur le précurseur pour créer des liaisons covalentes qui permettent de former le réseau, le paramètre associé , r ($r = \frac{[H_2O]}{[Si]}$) est le rapport entre la concentration en eau et en silicium dans le sol, il influ sur la structure du gel et son taux de réticulation, l'augmentation de ce rapport favorise l'hydrolyse des monomères $Si\text{-}(OH)_4$ et provoque une augmentation de la porosité et de la taille des pores [40].

En agissant sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce rapport influ évidemment sur le temps de gélification [41].

IV.5. La température

L'augmentation de la température active significativement la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides et plus le temps de gélification est court. La dépendance de ce paramètre avec la température peut-être représenté par la loi d'Arrhenius.

Arrhenius ??

V. Le vieillissement

A l'issu de la transition sol gel, de nombreux groupements réactionnels ≡Si-OH ou ≡Si-OR nécessaires à la formation des ponts siloxanes ≡Si-O-Si≡ n'ont pas réagi.

La flexibilité du réseau [26], permet de poursuivre les réactions de condensation et augmente le degré de réticulation de gel (Figure I-8). On parle alors de synérèse [26]. La synérèse conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques du gel

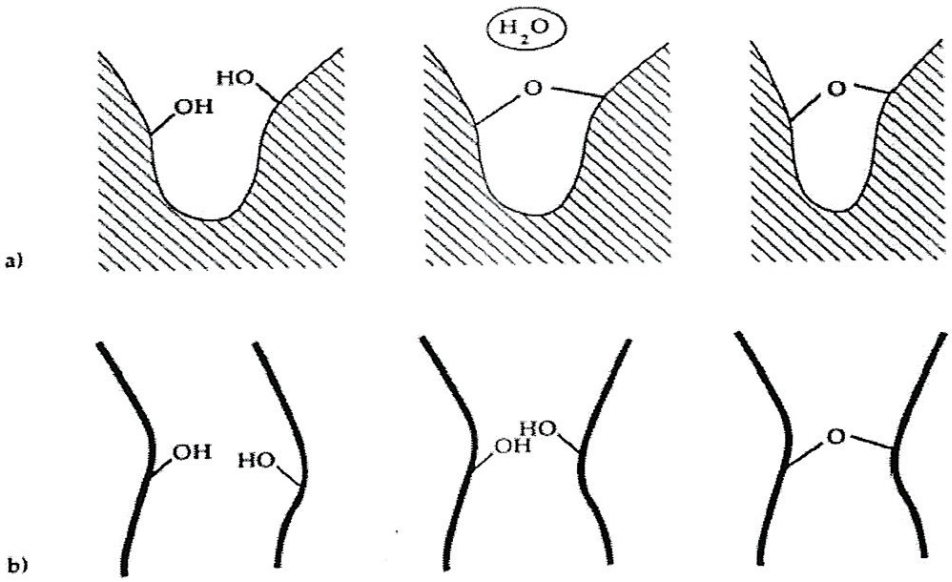


Figure I-8 : Schématisation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensations entre groupements réactifs initialement éloignés

En plus des réactions de condensation et de synérèse un autre phénomène apparait appelé le mûrissement d'Ostwald, il s'agit d'une dissolution de la silice et de reprécipitation de cette dernière au niveau des contacts interparticulaires (Figure I-9). C'est cette reprécipitation qui participe à une augmentation des caractéristiques mécaniques du gel. L'état d'équilibre du système dépend de la solubilité de la silice qui est elle-même fortement dépendante de la température, du pH, de la concentration en eau et en alcool ainsi que de la présence de certains ions en solution [28].

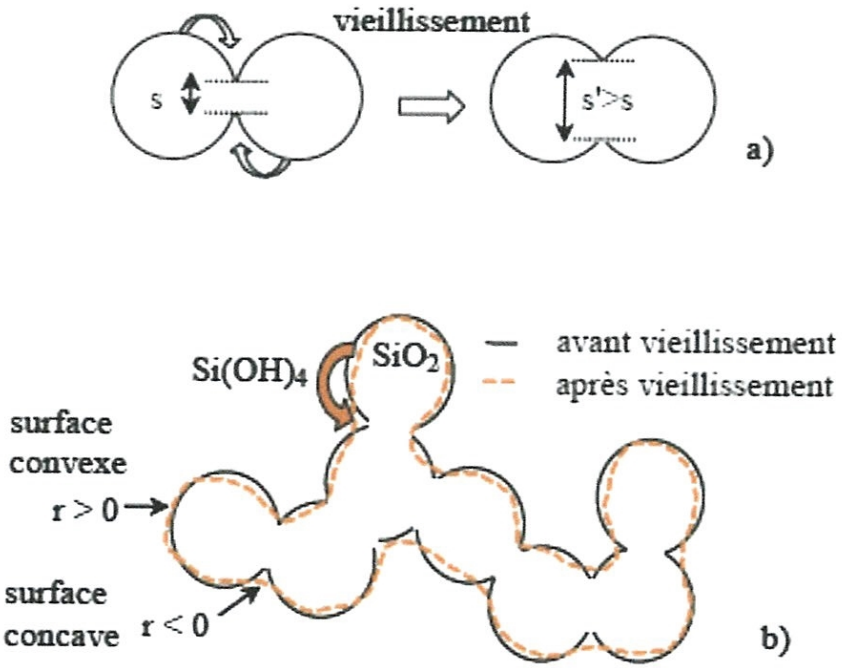


Figure I-9 : Phénomène de dissolution/reprécipitation de la silice

VI. Séchage des gels

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau existant dans les pores puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le séchage est rendu possible par l'existence d'une porosité ouverte dans le matériau. Il existe deux méthodes pour éliminer la phase liquide : le séchage évaporatif et le séchage supercritique.

VI.1 Séchage évaporatif

Dans ce type de séchage, l'élimination des solvants est très délicatc. Lcs forces capillaires, dues à l'interface liquide-vapeur qui progresse à l'intérieur des pores du gel, créent des contraintes telles, que le gel peut s'effondrer, entraînant ainsi la fissuration. Le solvant s'évapore du gel à partir de la surface, une fois que le liquide recouvrant les pores disparait, c'est au tour du liquide se trouvant à l'intérieur des pores.

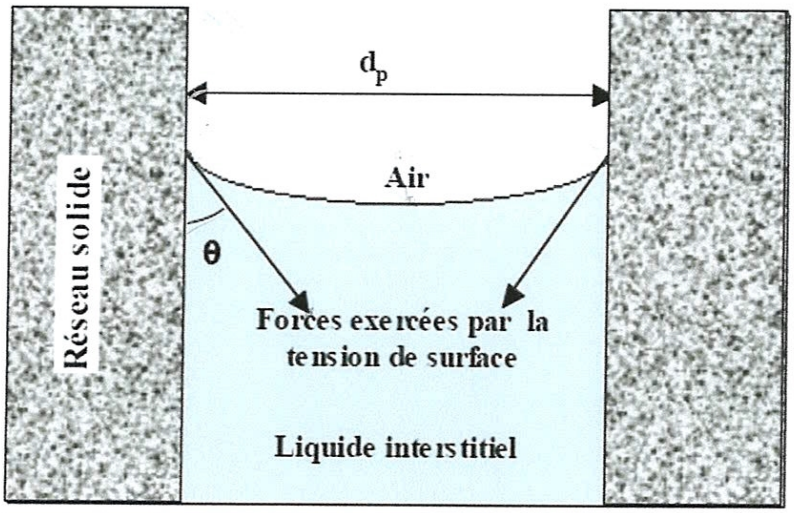


Figure I-10 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage

Plus le diamètre des pores est petit, plus les forces capillaires sont violentes et peuvent détruire les pores eux-mêmes [42].

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

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

- 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 ($N\ m^{-2}$)

Les propriétés mécaniques des gels de silice ont été étudiées par Brinker [26]. Il démontre que les propriétés mécaniques des gels sont influencées par les pressions capillaires exercées sur les pores (Figure I-10) et précise qu'il est nécessaire de distinguer les propriétés mécaniques du réseau, de celles du gel rempli de liquides. Les composants liquides confinés étant incompressibles ils maintiennent la structure.

Le produit obtenu à l'issu de ce séchage s'appelle xérogel. Le volume des particules, en absence de transformation hydrothermique, reste constant si bien que la surface n'évolue que très peu au cours de l'opération de séchage; par contre le volume poreux diminue : la diminution du volume poreux et la densite du xérogel obtenu seront d'autant plus élevées que la dimension des pores de l'hydrogel ou du floculat sera plus faible. La Figure I-11 schématise les étapes de la formation d'un xérogel (ou gel sec) [42].

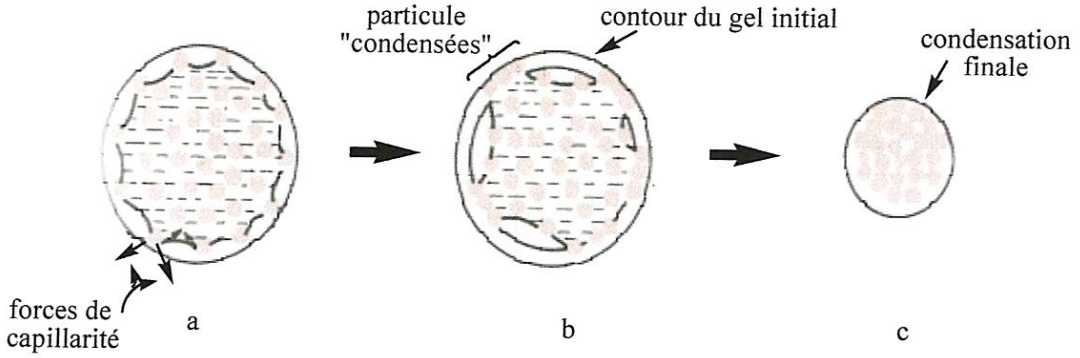


Figure I-11 : Formation d'un xérogel par évaporation de l'eau contenue dans un gel.

VI.1.1. Améliorations apportées au séchage évaporatif

Afin de réduire les problèmes de densification et de fissuration apparaissant lors de ce type de séchage, il est possible de moduler plusieurs facteurs tels que :

i) La réduction de la tension de surface (γ_{LV}) : un choix adéquat du solvant permet de réduire la tension de surface [43]. Les alcools sont souvent utilisés à cause de leur tension de surface plus faible que l'eau.

ii) L'augmentation de la taille des pores: plus la taille des pores est faible, plus la pression capillaire est importante et plus les risques d'apparition de fractures dans le gel augmentent. Cette augmentation de la taille des pores permet également d'augmenter la perméabilité des gels et donc de limiter les fissures résultant d'une évaporation rapide [26].

iii) L'homogénéisation de la distribution de taille des pores : quand le gradient de tension capillaire entre deux pores de rayons différents dépasse la contrainte de rupture de la paroi commune, des fractures apparaissent et peuvent se propager dans la phase solide [44].

L'introduction d'additifs chimiques de contrôle (DCCA : Drying control chemical additive), tels que le formamide ou le glycérol permet d'homogénéiser la distribution de taille de pores (Figure I-12) [45]. Les risques de fissuration s'en trouvent ainsi réduits.

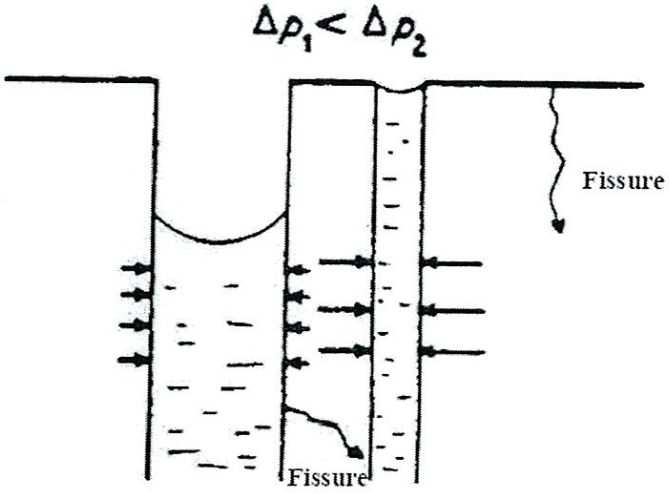


Figure I-12 : Fractures dues à l'inhomogénéité de la taille des pores [44]

iv) Le renforcement des propriétés mécaniques des gels est possible par ajout de matière solide dans la formulation initiale du sol. Cependant, une augmentation de la masse volumique du gel peut nuire aux propriétés finales du matériau (opacification, transfert de chaleur, etc ...) [46].

v) Des traitements chimiques de la surface des gels par des agents de silylation pour remplacer les groupes hydroxyles (-OH) ou éthoxy ($-OC_2H_5$) en surface des gels par des groupements non condensables (typiquement des groupes alkyles). Les réactions de condensation lors du séchage sont alors fortement réduites. La densification des gels devient alors partiellement (voire totalement) réversible [47]. Ces traitements ont l'avantage de conférer un caractère hydrophobe au xérogel. L'adsorption d'eau après le séchage et donc la dégradation de certaines des propriétés finales du matériau est limitée [48]. Il s'agit là d'une caractéristique thermo-hydrique très importante vis-à-vis de l'application thermique envisagée. Souvent, plusieurs de ces facteurs sont combinés pour améliorer le séchage évaporatif. Il est cependant délicat d'utiliser ce mode de séchage pour des gels monolithiques de grandes dimensions : les gels obtenus se fissurent.

VI.2. Séchage dans les conditions supercritiques

Le séchage évaporatif à pression atmosphérique et à température ambiante, conduit à une contraction irréversible du gel. La texture du matériau ainsi obtenu (xérogel) est très différente de celle du gel de départ. Pour conserver la texture poreuse initiale, le séchage supercritique permet d'éviter l'apparition de l'interface liquide-gaz.

Le principe du séchage supercritique a été exposé par Kestler durant les années 30 [49] et il a permis l'obtention des premiers matériaux de type aérogel. Ce type de séchage consiste à évacuer le liquide contenu dans les pores dans les conditions supercritiques du solvant. Sur le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine dit domaine supercritique (Figure I-13) dans lequel la phase gazeuse et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forme qu'une seul phase.

Le principe de ce type de séchage est donc d'amener le liquide présent dans le gel à son état supercritique en vapeur, pour cela il faut une dépressurisation isotherme de (1) à (2) sur la (Figure I-13). En l'absence de contraintes mécaniques, la texture des gels ne sera pas modifiée par le séchage [50,51].

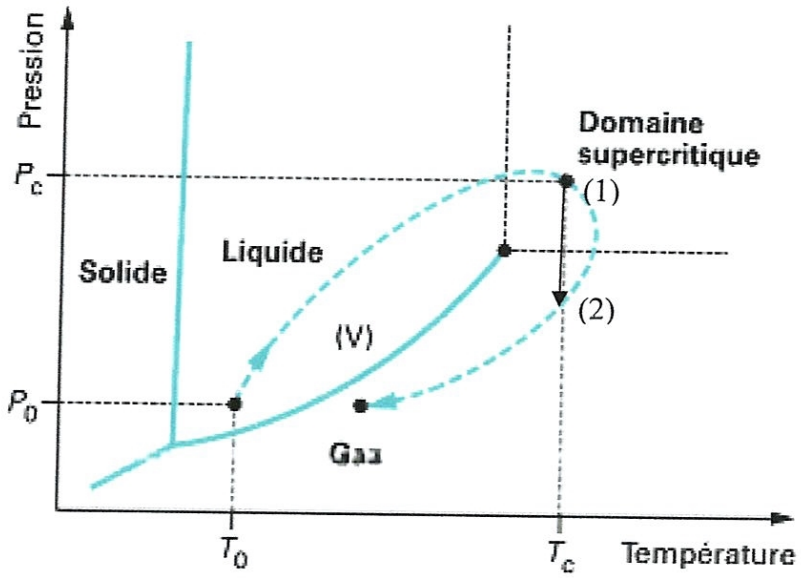


Figure I-13 : Le principe du séchage supercritique

En fonction du liquide de séchage les conditions supercritiques sont difficilement atteintes, par exemple les solvants organiques ont des températures critiques généralement

supérieures à 200 °C ce qui pose problèmes en terme d'installation et de sécurité surtout si ces solvants sont inflammables [52].

Pour remédier à ces problèmes un procédé a été développé. Il consiste à réaliser un séchage supercritique indirect

VI.3. Principe du séchage supercritique indirect

Le terme « indirect » signifie que le séchage s'effectue avec un solvant différent de celui de la synthèse. Des étapes supplémentaires d'échange de solvant peuvent être nécessaires si les solvants de synthèse et de séchage sont immiscibles. Le principal intérêt d'un séchage indirect est d'atténuer les contraintes générées par le dépassement du point critique du solvant, que ce soit à l'égard du matériau (compatibilité chimique) ou du procédé (sécurité, environnement, coût...). Le CO_2, avec ses nombreux avantages, apparaît de ce fait comme un solvant de choix. D'une part, il présente un point critique facilement accessible expérimentalement (T_c= 31,4 °C, P_c =7.4 MPa) [52], sa faible température critique permet d'éviter dans la plus part des cas les dégradations thermiques du matériau. D'autre part, le CO_2 fluide est un bon solvant aprotique et polaire, capable de solubiliser la plus part des solvants organiques [53]. Il présente une grande inertie chimique, faible coût et une faible viscosité comparable à celle des gaz (0.069 cp) ce qui lui donne la possibilité d'atteindre les nanopores.

Dans ce cas de séchage, il faut d'abord échanger le solvant interstitiel par un autre solvant miscible (l'éthanol par exemple). Puis avec le CO_2 liquide avant de procéder au séchage dans les conditions supercritiques du CO_2.

La procédure expérimentale est illustrée sur la (Figure I-14) suivante :

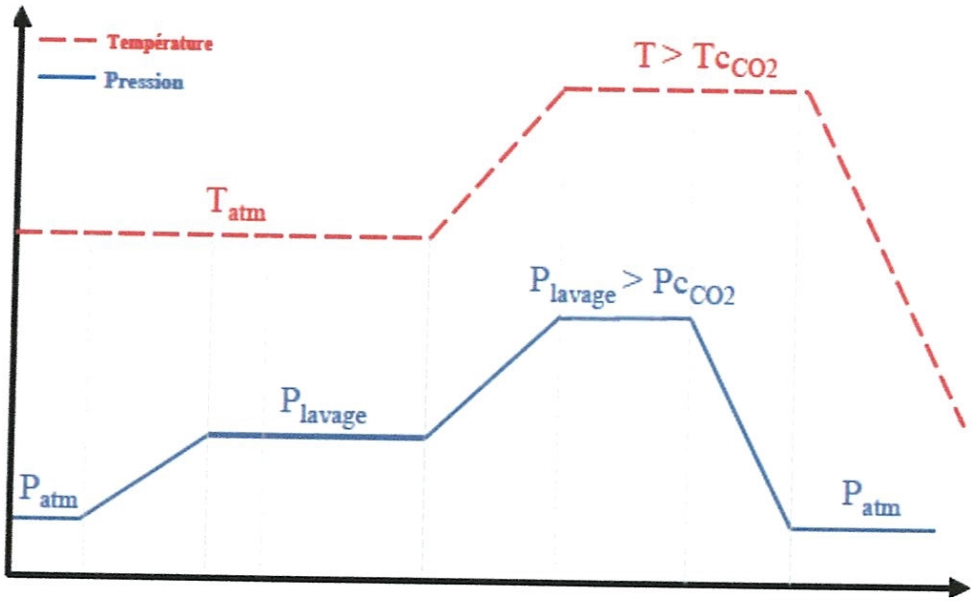


Figure I-14 : séchage supercritique indirect.

Comme pour le séchage dans les conditions supercritiques du solvant, les gels et leur solvant de synthèse sont introduits dans l'autoclave. Le système est pressurisé pour atteindre les conditions du CO_2 liquide en maintenant la température ambiante. Puisque la pressurisation entraîne une augmentation de la température, l'autoclave peut être connecté à un système de refroidissement. A la fin de la pressurisation, le solvant de recouvrement est purgé. Celui contenu dans la porosité des gels est échangé avec du CO_2 liquide par des phénomènes de diffusion le système évolue donc d'un état constitué d'un corps pur (le solvant initial du gel) à celui d'un mélange solvant-CO_2 supercritique, pour finir par du CO_2 pur, C'est la phase de lavage au CO_2 liquide. Quand il n'y a plus de traces de solvant interstitiel dans l'autoclave, celui-ci est chauffé pour dépasser la température critique du CO_2, sa pression s'élève ainsi au-dessus du point critique du CO_2. Après une étape de stabilisation de la température, l'autoclave est dépressurisé lentement en conditions isothermes puis refroidit à pression atmosphérique (pour éviter de condenser du CO_2 dans la nanoporosité en traversant la courbe d'équilibre liquide vapeur)

Après avoir décrit la méthode d'obtention des aérogels de silice nous allons étudier l'organisation interne de la structure.

VII. Caractéristiques des aérogels

VII.1. Caractéristiques macroscopiques des aérogels

VII.1.1. La masse volumique

Un aérogel est caractérisé par

- sa masse volumique apparente qui se calcul par la formule suivante

$$\rho_a = \frac{\text{masse}_{\text{squelette}}}{\text{volume}_{\text{total}}}$$

La masse du squelette est mesurable par simple pesée de l'échantillon et le volume total est obtenu par mesure des dimensions au pied à coulisse. La masse volumique apparente des aérogels de silice varie de 3 à 900 $kg.m^{-3}$ en fonction de la composition et des conditions de synthèse [52].

- La masse volumique de la phase solide est égale à :

$$\rho_{sol} = \frac{\text{masse}_{\text{squelette}}}{\text{volume}_{\text{squelette}}}$$

La mesure du volume occupé par le squelette peu être effectuée par pycnomètre à l'hélium. Le volume du squelette est égal à la différence entre le volume total et le volume de l'hélium adsorbé correspondant au volume poreux. Nous prendrons comme valeur 2 g/cm^3 [52].

VII.1.2. Porosité

L'expression du volume de l'aérogel V_T en fonction du volume solide V_S et du volume poreux V_P conduit à :

$$V_T = V_S + V_P$$

Soit, en divisant par VT et en introduisant les masses volumiques respectives de l'aérogel ρ_a et du squelette solide ρ_s :

$$\frac{\rho_a}{\rho_s} + P = 1$$

Pour les aérogels les plus légers de densité 5 $kg.m^{-3}$, la porosité est de l'ordre de 99.75% et pour les aérogels usuels (de densité 100 $kg.m^{-3}$) la porosité est de l'ordre de 95%. L'aérogel de silice est souvent comparé à de la fumée solidifiée [53].

VII.1.3. La surface spécifique

La surface spécifique caractérise la surface totale de l'interface air-solide par unité de masse du matériau. Dépendant de la composition de l'aérogel, cette surface varie pour les aérogels de silice de quelques $m^2.g^{-1}$ à environ 1000 $m^2.g^{-1}$ [54].

Le principe de base pour la détermination de cette surface spécifique est basé sur l'adsorption physique de gaz à basse température, fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales de BET [55].

VII.2. Caractéristiques microscopiques des aérogels

VII.2.1.Distribution des tailles des pores

Les matériaux poreux pocèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique, la terminologie de ces pores est déterminée en fonction de leurs tailles, en se basant sur la nomenclature officielle de l'UIPAC (international union of pure and applied chemistry) [56].

- Macropores : pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.
- Mésopores : pores dont le diamètre est compris entre 2 et 50nm.
- Micropores : pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm.

Les aérogels sont considérés comme des matériaux ultraporeux si l'on considère le volume total des pores. Ils sont mesoporeux avec une taille des pores comprise entre 2 et 50 nm

VII.2.2. Arrangement des agrégats : fractalité

VII.2.2.1. Notion de fractalité

Un fractal est un objet dont la géométrie peut être décrite par une dimension non entière. Ce concept, introduit par B.Mandelbrot [57], qui a proposé cet objet mathématique en remarquant, puis en démontrant, que la répartition dans le temps des erreurs dans les transferts d'appareils électroniques formaient un ensemble de dimension non entière.

Les deux caractéristiques des objets fractals théoriques sont :

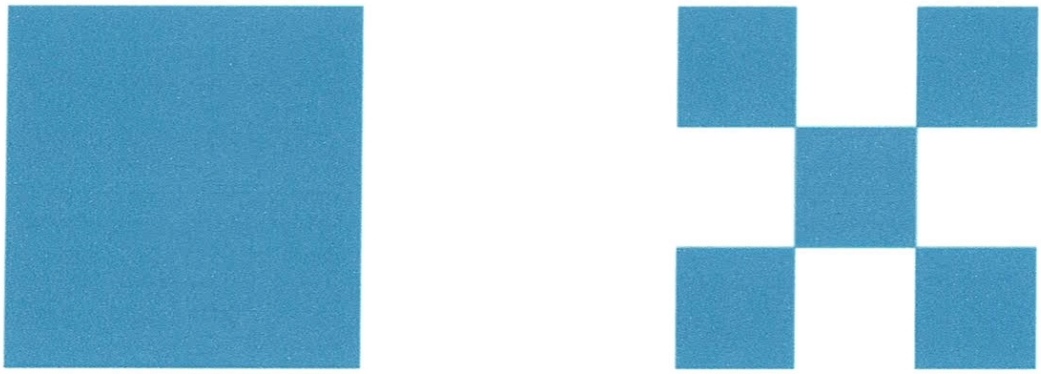
– Une dimension propre, appelée dimension fractale ou dimension d'Hausdorff-Besicovitch, intrinsèque à l'objet considéré. La fractalité d'un objet est définie par la relation en loi de puissance (1) entre le volume occupé par une partie de l'objet et la longueur caractéristique R de cette partie. De plus, l'exposant dans cette relation est la dimension fractale volumique.

$$V \propto R^{D_f} \qquad (1)$$

Cette dimension fractale â la propriété d'être toujours inférieure ou égale à la dimension de l'espace dans lequel se trouve l'objet.

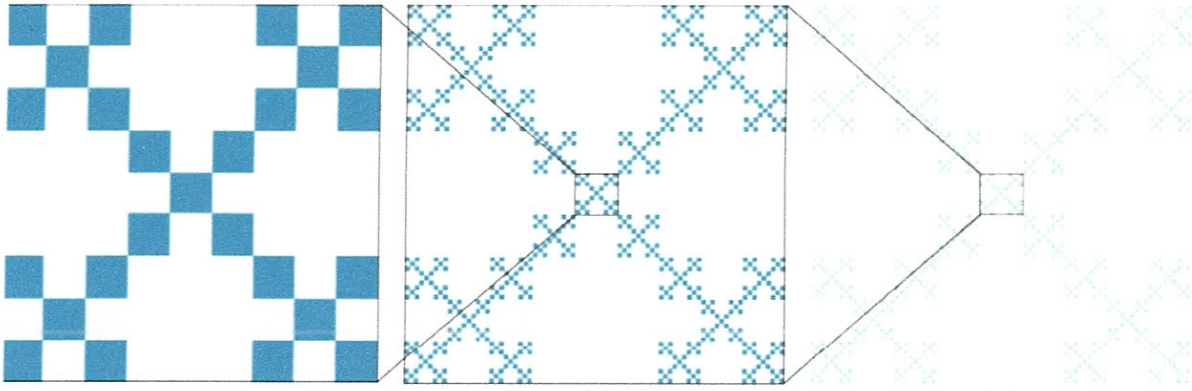
– L'autosimilarité, signifie qu'une dilatation, ou une réduction de l'objet d'une valeur bien caractéristique donne un objet exactement semblable à l'objet initial. Cela signifie, en particulier, qu'une fractale a le même degré de complexité à toutes les échelles de longueur.

Exemple illustré dans Figure I-15, I-16 et I-17.



(a) (b)

Figure I-15 : a) L'initiateur de la fractale régulière de Vicsek ; b) Le générateur de la fractale régulière de Vicsek.



(a) **(b)** **(c)**

Figure I-16: Les trois figures présentent la fractale régulière de Vicsek aux itérations 2 et 6.

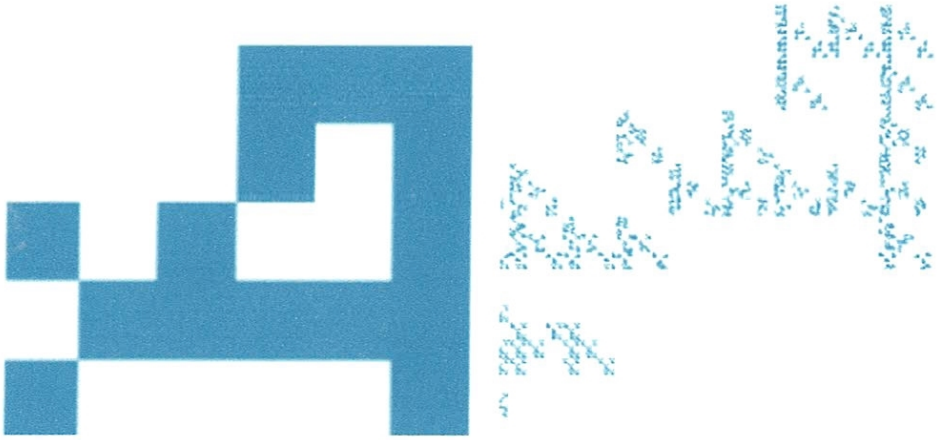


Figure I-17 : Fractale de Vicsek désordonnée aux itérations 2 et 5.

VII.2.2.2 Les caractéristiques d'un objet fractal

La caractéristique principale de ce type de géométrie ou l'objet présente des irrégularités à toutes les échelles comprises entre les dimensions de la particule élémentaire et celle de l'amas concerne la répartition spatiale de la matière [27].

Dans une fractale, la masse M(r) contenue dans une sphère de rayon r, centrée sur un point quelconque de l'objet, obéit à la loi de puissance :

$$M(r) \propto r^{D}$$

Avec D dimension fractale, inférieur à 3.

La masse décroit lorsque l'échelle d'observation augmente. En conséquence, la masse volumique ρ de la fractale va aussi dépondre de l'échelle d'observation [27]:

$$\rho\,(r) \propto r^{D-3}$$

Pour un matériau réel, la masse volumique de la particule élémentaire de taille a est constante et égale à la masse volumique du solide ρ_S :

$$\rho\,(a) = \rho_S$$

Pour les grandes échelles d'observation, le matériau perd son caractère fractal et sa masse volumique apparente ρ_a :

$$\rho(r) = \rho_a$$

Ce domaine d'homogénéité s'établit pour une valeur d'échelle supérieure à la longueur de corrélation ξ telle que :

$$r > \xi$$

La (Figure I-18) traduit les notions précédentes [27].

La pente de la droite dans le domaine fractal est égale à D – 3.

L'application directe de l'évolution de la masse volumique en fonction de l'échelle permet d'écrire directement [27].

$$\rho(\xi) = \rho(a)\left[\frac{\xi}{a}\right]^{D-3}$$

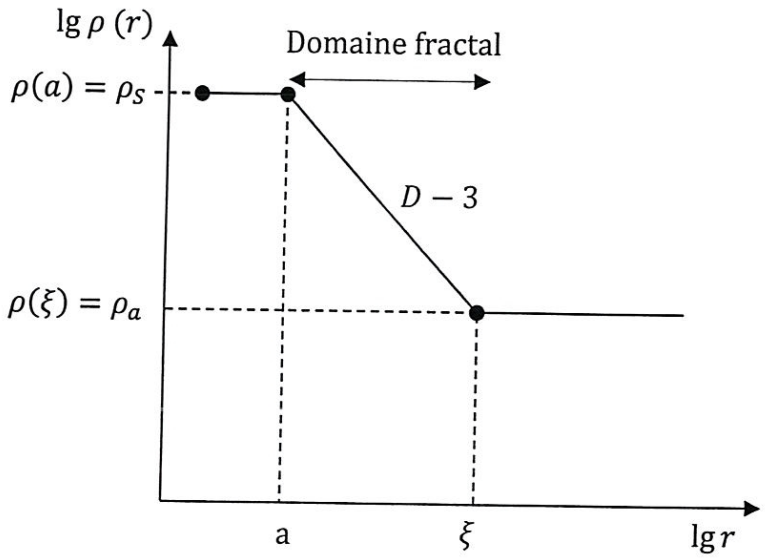


Figure I-18: variation de la masse volumique suivant l'échelle d'observation

Pour mettre en évidence qu'un matériau présente une fractalité, il faut que le domaine fractal soit d'environ deux ordres de grandeur, c'est à dire:

$$\frac{\xi}{a} = 100$$

La connaissance de la dimension a de la particule élémentaire par exemple, (par microscopie électronique) et de la masse volumique de la phase solide ρ (a) = ρ_S permet,

suivant la valeur supposée de la dimension fractale, de déduire la densité apparente de l'aérogel à élaborer pour avoir des chances d'observer cette morphologie particulière [27].

VII.2.2.3 Notion de percolation

Soit un réseau carré dont les sites sont aléatoirement occupés, et soit p le pourcentage d'occupation de ces sites ($0 < p < 1$). Lorsque p augmente il se forme une distribution d'amas, constitués de sites liés les uns aux autres, dont la taille croit avec p. Sur un réseau infini, il existe un seuil p_c pour lequel apparait pour la première fois un amas infini, défini comme étant un amas ayant des prolongements à l' infini dans toute les directions de l'espace. Au-dessus de ce seuil ($p > p_c$), l'amas infini s'enrichit par rattachement d'amas de taille finie. Soit ξ (p) la grandeur qui caractérise la taille des plus gros amas ; les simulations numériques effectuées sur de tels réseaux montrent que $\xi(p)$ diverge au seuil de la percolation p_c en coïncidence avec l'apparition de l'amas infini.

Une façon simple de déterminer la dimension fractale D d'un tel réseau est de dénombrer les sites occupés N(r) à l'échelle r en se plaçant arbitrairement sur un site quelconque de l'amas infini. Apres avoir moyenné sur l'ensemble des sites de l'amas, on trouve une croissance de N(r) en r^D, ou D est la dimension fractale non entière de l'amas infini. La théorie de la percolation prévoie des dimensions D de 1,8 et 2,5 pour des réseaux à deux et trois dimensions respectivement. Bien évidemment, pour une distribution uniforme de sites N(r) croit comme r^d, ou d est la dimension euclidienne. La dépendance spatiale de la fonction de corrélation de pair, g(r), est aussi directement liée à la dimension fractale ; g(r) définie la probabilité de trouver deux sites occupés le l'amas infini à une distance r l'un de l'autre. Elle est reliée à N(r) par la relation

$$N(r) \sim \int_0^R g(r).\, d^d r'$$

g(r) est donc une fonction décroissante de r suivant la loi de puissance

$$g(r) \sim r^{D-d}$$

Dans de nombreux cas, la gélification chimique constitue une illustration expérimentale du modèle de percolation. Les gels engendrés par la polycondensation de monomères multifonctionnels possèdent une structure ramifiée constituée d'un très grand nombre de monomères. La variable p du modèle de percolation est ici la fraction des groupements qui ont réagi. A partir d'une valeur seuil, Pc, il existe un réseau polymérique géant dont la taille se limiter par le récipient et qui s'apparente à l'amas infini de percolation [58].

VII.2.2.4. Dimension fractale d'agrégats de particules de silice

Forest et Witten [59] ont été les premiers à démonter le caractère fractal des agrégats formés dans les flammes, dont les agrégats à base de silice pyrogenée font partie.

Les agrégats à base de silice ont été largement étudiés depuis 1983 [60] ces études morphologiques ont essentiellement pour but de déterminer les dimensions fractales de ces agrégats et de corréler les résultats avec les modèles d'agrégats existants.

Pour les aérogels, les résultats disponibles dans la littérature donnent des valeurs comprises entre 1.7 et 2.7, pour de plus amples informations concernant les différents types de silice (sols, gels, aérogels, xérogels…..), on pourra se reporter à la référence [61].

Hasmy et al. se sont intéressés à des aérogels dont la masse volumique est comprise entre 70 $kg.m^{-3}$ et 250 $kg.m^{-3}$ et constitués de nanoparticules dont le diamètre vaut 9.6 nm. Il s'avère que la valeur de la dimension fractale, déterminée par la technique de diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neuton Scattering ou SANS) ; est indépendante de la masse volumique de l'échantillon et vaut 1.8. Néanmoins la masse volumique du matériau a pour impact sur la longueur de corrélation de la dimension fractale: plus l'échantillon est dense, plus la longueur de corrélation est faible.

Ehrburger et Julien [62] ont démontré par thermoporométrie [63] la dimension fractale d'agrégats d'Aérosil 200 dispersés dans un solvant. Lorsque le solvant est l'undécane, il se forme un gel de masse volumique 55 $Kg.m^{-3}$. La taille des pores correspond à 100 nm et la dimension fractale a été estimée à 1.77. Si le solvant est de l'eau la masse volumique du gel augmente jusqu'à devenir voisine de 100 $kg.m^{-3}$ et la dimension fractale elle aussi augmente $D_f = 1.96$.

D'autres études sur les silices pyrogénées qui ont une taille de particule proche à celle des ludox LS utilisé pour la synthèse des échantillons reconstruits dans ce manuscrit, trouvent des dimensions fractales largement supérieures et qui valent respectivement 2.28 [64] et 2.6 [65] ; d'autre part d'autres études [66] montrent que, quelque soit la dimension fractale des agrégats de silice Ludox (diamètre des particules 22 nm et $D_f = 1.75$ d'après leurs mesures), ces agrégats se réarrangent en un temps qui, suivant le pH de la solution dans laquelle est dispersée la silice, peut varier de quelques minutes à quelques heures pour former des agrégats dont la dimension fractale vaut 2.08 ± 0.05.

L'étude structurale par microscopie électronique et par diffusion de neutrons aux petits angles des aérogels de silice de type Ludox (SM, LS et TM) [58] a montré que le processus physique qui détermine le collage des billes de silice au cours de la gélification est indépendant de la taille des particules et la dimension fractale des agrégats formés est constante : sa valeur 1,8 est voisine de celle obtenue pour les aérogels issus de la polymérisation d'organosilicates en solution, dans les conditions de pH basique.

Enfin la dispersion des valeurs de dimension fractale que l'on peut trouver dans la littérature est très importante, néanmoins les dimensions fractales obtenues sur la silice, pyrogénée notamment, est généralement comprise entre 1.75 et 2.5 et pour les ludox 1.8.

VIII. Conclusion

Depuis leur découverte, les aérogels de silice connaissent une notoriété grandissante. La fabrication sous forme monolithique ou sous forme granulaire s'est fortement améliorée ce qui a permis un essor de ces matériaux dans des applications industrielles diverses.

Du procédé sol-gel de fabrication, nait une structure interne composée de chaines de silice tortueuse et de mésopores, ce qui engendre des caractéristiques structurelles exceptionnelles. Parmi les plus remarquables, citons leur grande porosité et leur fractalité.

Pour donner une nouvelle vision de ces deux caractéristiques, nous procéderons dans le chapitre II à la modélisation statistique des aérogels à partir des images TEM (microscopie électronique à transmission).

CHAPITRE II

SYNTHESE, CARACTERISATION ET MODELISATION DES AEROGELS DE SILICE

I. Introduction

Les aérogels sont des matériaux légers, poreux et souvent fractals. Actuellement, ils sont utilisés pour l'isolation des bâtiments, et durant ces dernières années, ils ont été synthétisés avec une grande pureté tel que des verres de silice dopés, compteurs Cerenkov…etc. Par conséquent, la modélisation de la structure de ces matériaux est d'une importance capitale afin de comprendre leurs propriétés physiques [1].

A la fin des années 90, les travaux de Torquato et al. [2-4] et Levitz et al. [5,6] ont abouti à la modélisation statistique des matériaux poreux à partir des images TEM (microscopie électronique à transmission). Pourtant, leurs études portent essentiellement sur la modélisation de la porosité du matériau et pas sur la distribution de la matière. En fait, leur modélisation est statistique ou partiellement statistique (à partir de coupes d'images 2D) mais préserve l'intégrité des propriétés physique du matériau.

Récemment, plusieurs auteurs ont également modélisé des matériaux poreux tels que les grès, les membranes pour les ultra-filtrations, etc. [7-8]. Ces reconstructions restent statistiques et aucune recherche n'a abordé les matériaux fractals.

Notre méthode nous permet de modéliser les structures de trois types d'aérogels de silice (deux aérogels de silice, obtenus en catalyse basique, de masse volumiques différentes et un aérogel colloïdale) directement à partir de leurs images TEM. Il s'agit d'une méthode alternative pour modéliser des aérogels baso-catalysés [9-11]. Nous prouvons, après la reconstruction, par le calcul de la fonction de corrélation à deux points de la distribution de la matière à l'intérieur de l'échantillon, que la dimension fractale D de l'échantillon et du modèle numérique reconstruit est la même.

La question de savoir si la reconstruction est presque quantitative ou reste statistique est discuté à la fin de ce chapitre en tenant compte de la répartition des pores.

II. Préparation des aérogels

Ces aérogels ont été obtenus à partir des réactions d'hydrolyse et de polycondensation classiques de tétraméthoxsilane (TMOS) dilué dans l'éthanol et en présence d'ammoniaque (NH_4OH) comme catalyseur

Ces aérogels obtenus serons notés B35, B100 et LS pour l'aérogel synthétisé avec la silice colloïdale

II.1. Synthèse des aérogels colloïdaux

La silice colloïdale utilisée dans ce travail est le ludox LS dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau II-1 : Caractéristiques des sols de ludox d'après la référence.

Dénomination commerciale	LS
SiO_2 (% en poids)	30
Diamètre des particules (nm)	14 - 15
Ion stabilisateur	Na^+
pH à 25°C	8.4
alcali titrale (Na_2O) (% en poids)	0.10
chlorures : NaCl (% en poids)	0.003
sulfates : Na_2SO_4 (% en poids)	0.003
Densité à 25°C (g /cm^3)	1.21

La déstabilisation des sols est obtenue en réduisant le pH initialement basique jusqu'à une valeur voisine de 5.5 ; pour cela on ajoute lentement sous agitation une solution diluée d'acide chlorhydrique, tout en suivant soigneusement l'évolution du pH. L'utilisation d'acide concentré entraine des précipitations locales préjudiciables à l'homogénéité finale du matériau dues à une croissance rapide des particules de silice. Simultanément, la solution colloïdale est diluée dans un solvant miscible avec la phase liquide du sol afin d'obtenir des gels de densité macroscopique variable. Pour cela, l'éthanol a été utilisé. Laissé au repos, le sol se transforme en un gel translucide en temps variable de quelques heures à quelques jours. Le temps de gélification dépend à la fois de la nature du sol et de sa concentration en silice.

La phase liquide des gels ainsi obtenue est constituée d'un mélange d'eau et d'éthanol.

Kistler [49] a montré que, dans les conditions hypercritiques, l'eau est un solvant des gels de silice. Pour cette raison, il a été procédé au remplacement de l'eau par l'éthanol de façon à obtenir un gel imprégné d'un liquide ne favorisant pas la dissolution de la silice

à haute température et sous pression. Ce lavage des gels est effectué par simple agitation et décantation d'une petite quantité de gel dans l'éthanol anhydre. Les gels sont ensuite séchés en autoclave dans des conditions hypercritiques (T = 270°C et P = 190 bar)

II.2. Synthèse des aérogels baso-catalysés

La synthèse des aérogels baso-catalysés est bien connue [26]. Nous rappelons ici les principales caractéristiques chimiques pour la préparation des échantillons à base de (TMOS, Ludox et sous catalyse basique).

Trois aérogels ont été synthétisés en utilisant deux méthodes différentes. Les échantillons B35 et B100 ont été obtenus à partir des réactions d'hydrolyse et de polycondensation classiques de tétraméthylorthosilicate (TMOS) dilué dans de l'éthanol. Ils sont étiquetés B pour des conditions d'hydrolyse basique (NH_4OH $10^{-2}N$). Le troisième échantillon, L475 a été synthétisé à partir d'une solution de silice colloïdale (voir ci-dessus). Après un séchage supercritique d'alcool, les densités des aérogels sont respectivement 0.35g/cm^3, 0.1g/cm^3 et 0.475g/cm^3 avec une précision de ± 0.05 g/cm^3.

Pour l'analyse TEM, une suspension d'aérogels broyés et d'éthanol est déposée sur un film de carbone supportée par une grille en cuivre maille 300 nm. Dans les images TEM, les parties sombres correspondent à la quantité de matière dans le domaine choisi. Seuls les échantillons ayant la plus faible épaisseur conduisent à une image qui pourrait être exploité. En effet, pour de grandes épaisseurs, le flux électronique conduit à des images sombres, sans aucun contraste entre les différentes épaisseurs à l'intérieur de l'échantillon lui-même.

Nous devons ajouter que nous avons utilisé uniquement les aérogels baso-catalysé (B35 et B100) et colloïdaux (LS), car nous n'avons observé aucune évolution structurale des échantillons durant leurs expositions au flux électronique de la microscopie électronique en transmission: les images TEM ont été concentrées et n'ont pas évoluées ni en position ni en contraste. En revanche, nous n'avons pas pu analyser la structure des aérogels de silice obtenus par catalyse acide et neutre, car les images TEM étaient floues et les échantillons se déplacent sous le flux électronique, ce qui signifie qu'il y avait un réarrangement de la matière au sein de l'échantillon. Le fait que les aérogels de silice colloïdale et les aérogels baso-catalysés présentent une épaisseur minimale, caractéristique des particules qui le

constituent, supérieure à d'autres types d'aérogels de silice cités, explique que les échantillons étudiés ici sont stables, même au cours de l'exposition à un flux électronique.

En effet, comme les électrons laissent une partie de leur énergie dans le matériau, cette énergie peut être convertie en chaleur qui conduit à un début de frittage (rétrécissement) ou en énergie cinétique (déplacement de matière conduisant à des photos floues).

III. Processus numérique

III.1. Traitement d'image

Nous avons analysé l'image TEM de l'aérogel catalysée par une base. La première étape consiste à pixéliser la photographie pour laquelle on utilise l'échelle de l'image et la taille moyenne des particules de l'aérogel sur la photographie TEM.

Nous choisissons une section de l'image où les particules ne se chevauchent pas trop (c'est-à-dire la profondeur de l'échantillon n'est pas trop grande) et on fait glisser les limites de la section de l'image jusqu'à ce qu'au moins une particule touche la limite. Une fois que nous avons réduit cette section de la photographie, on la met sous forme de grille de façon à ce que chaque carré de la grille soit inférieur ou égal à la taille d'une particule. Maintenant, nous avons une partie de l'image de l'aérogel à grilles (maille) carrées. Comme l'image d'origine est au format TIFF, nous la transformons en un autre format (ASCII PNM) où chaque grille est associée à un entier: ce nombre donne le niveau de gris de la maille (de 0 à 255). Lorsqu'une image est au format PNM, le début du fichier donne la largeur W et la hauteur H de la section d'image en pixels et le nombre total de pixels N, le reste du fichier est une colonne de g nombres entiers qui varient de 0 à 255 en fonction du niveau de gris. Le numéro de ligne de ces entiers doit être traduits en coordonnées: par exemple à la ligne L, L = (H * x) + y. Nous devons ajouter que, même si l'image est sous forme de grilles, chaque grille est constituée d'un nombre donné de pixels. Pour une meilleure précision de la fonction de corrélation à deux points (voir ci-dessous), tous les pixels de l'image sont utilisés pour le calcul.

Pour reconstruire une structure tridimensionnelle à partir d'une image sous forme de grille, on doit choisir un pixel par carré dans la grille: ce choix peut être aléatoire (chaque pixel situé de manière aléatoire dans un carré de la grille: reconstruction hors-réseau) ou au

milieu de chaque carré (reconstruction dans le réseau). Pour ce dernier cas, on doit analyser le fichier au format PNM pour en déduire le nombre de pixels par carré de la grille.

Ceci peut être fait par le calcul du nombre de pixels du premier carré dans le format PNM du fichier de l'image. Ce calcul et facilité par le fait que dans un carré, tous les pixels ont le même niveau de gris. Par conséquent, pour la reconstruction d'une grille, il faut définir les coordonnées des particules au milieu de l'image pixellisée. Ceci est obtenu en divisant le nombre de pixels d'un carré par 2 et en calculant x et y de la même manière que dans le paragraphe précédent.

Nous imposons deux seuils à l'image maillée: l'un pour éliminer le fond et le second pour obtenir une structure tridimensionnelle. L'important ici est d'ajuster les niveaux de gris dans l'ordre, d'abord, de supprimer l'arrière-plan de l'image TEM et, deuxièmement, d'obtenir une dimension fractale compris entre 1,8 et 2 (dimension fractale des échantillons expérimentaux) [26]. Le premier seuil est dans un niveau de gris clair: au-dessus d'un niveau proche de 255 (nous rappelons que le niveau de gris est donné par un nombre entier compris entre 0 et 255; 0 est noir et 255 est blanc) tous les pixels doivent être enlevés car ils correspondent à l'arrière-plan. Le deuxième seuil correspond à un niveau de gris sombre (proche de 0): si un pixel est inférieur à ce seuil, il correspond à deux particules.

Après avoir enlevé le fond et sachant que chaque carré de l'image pixellisée correspond à peu près à une ou plusieurs particules ayant une particule voisine de coordonnées x et y, nous sommes en mesure d'en déduire à partir du niveau de gris le nombre de particules qui sont sur la même ligne verticale sur le même pixel. Dans notre modèle, nous avons fait l'hypothèse que deux particules au plus sont sur la même ligne verticale dans la direction z (profondeur). Par conséquent, le seuil en niveaux de gris est utilisé comme suit: si un carré a un niveau de gris au-dessus du seuil, il correspond à un seul voxel (pixel en 3D) avec un z = 255-g coordonnée correspondant au niveau de gris, mais si elle est inférieure au seuil, elle correspond à deux voxels sur la même ligne verticale, où la profondeur de chaque voxel correspond respectivement à 1/3 et 2/3 de (255-g) (g est l'échelle de gris qui tend vers zéro quand c'est plus sombre).

Nous appelons «filtrage» le processus menant à une ou deux particules par carré de l'image pixellisée lors de la reconstruction en trois dimensions.

III.2. Analyse de la structure tridimensionnelle par les lois fractales

Pour obtenir une structure qui présente les mêmes caractéristiques fractales que les aérogels réels, nous avons utilisé un processus itératif. Seule la fonction de corrélation à deux points permet de déterminer si les deux seuils qui ont été choisis conduisent à une structure correcte (c'est à dire avec une dimension fractale D appropriée).

Pour calculer la fonction de corrélation, nous utilisons tous les pixels de l'image maillée, avant de choisir les coordonnées (x, y) de chaque carré de l'image maillée: c'est à dire après avoir enlevé le fond. Nous commençons par examiner la fonction de corrélation à deux points pour les voxels ayant des coordonnées x, y et z (z est donnée par le second seuil, voir ci-dessus):

$$g(r) = \langle n(r_0)n(r_0+r)\rangle_0 \qquad (1)$$

Cette fonction définit le nombre de voxels qui se trouve à une distance r d'un voxel se trouvant à r_0. Pour les fractals aléatoires, on peut aussi calculer la moyenne de la fonction de corrélation à deux points sur les différents points du motif entier. Nous avons choisi de calculer la moyenne des résultats sur trois sections provenant de trois images MET différentes du même échantillon. En intégrant l'équation. (1), on obtient une relation entre le volume moyen (à savoir la zone de l'image TEM multipliée par la profondeur calculée en voxels) et la longueur de l'échelle. Pour une fractale homogène de dimension fractale D:

$$N(R) = \int_0^R dr \langle n(r_0)n(r_0 + r) \rangle_0 \propto R^D$$

Donc, en calculant la fonction de corrélation à deux points et en intégrant, nous pouvons obtenir la dimension fractale de la structure reconstruite en trois dimensions. Si la dimension fractale D n'est pas dans le domaine correct (dimension obtenue par expérience), on abaisse ou on augmente le seuil (qui modifie la profondeur et également le volume moyen) et nous avons aussi modifié le seuil qui élimine le fond, cela nous permet de vérifier que notre reconstruction est statistiquement correcte.

III.3. Résultats et discussion

La figure II.1, représente le graphe de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'échantillon B35 et B120. La pente du domaine fractal (entre les flèches) donne la dimension fractale D = 1,8. Pour l'échantillon LS 475, on se réfère à la référence [26].

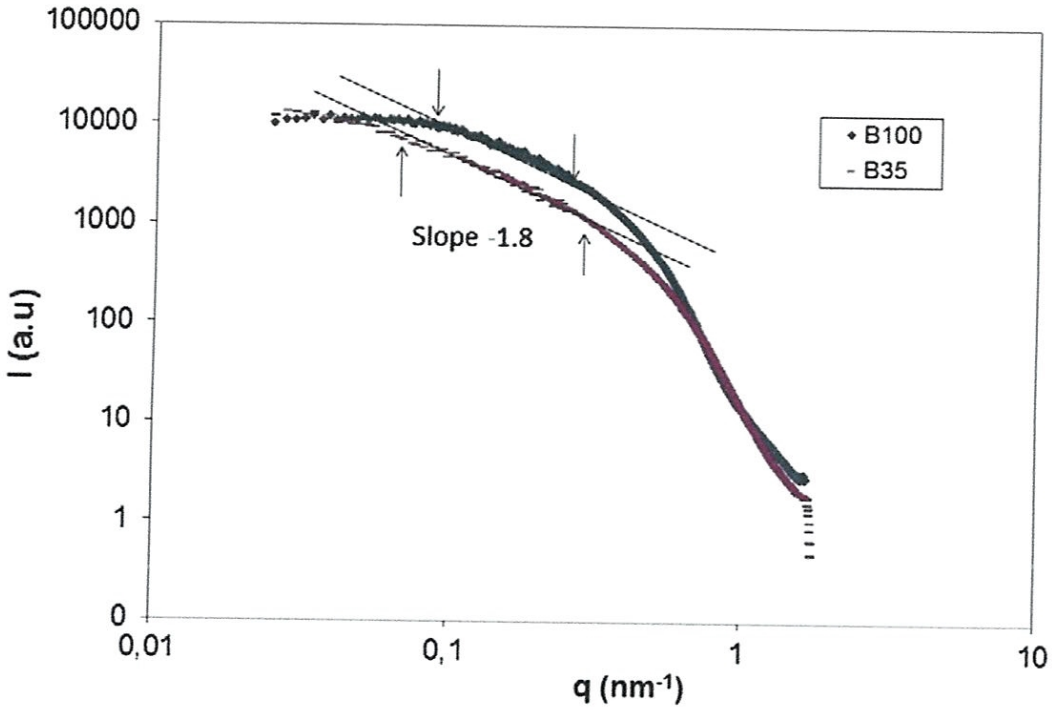


Figure II-1 : Le graphe de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) de l'échantillon B35 et B100

Nous présentons les images TEM pour les trois types d'aérogels: B35, B100 et LS respectivement sur les Figure II-2, II3 et II4. Sur ces figures, le rectangle noir correspond à la région de l'image TEM reconstruite.

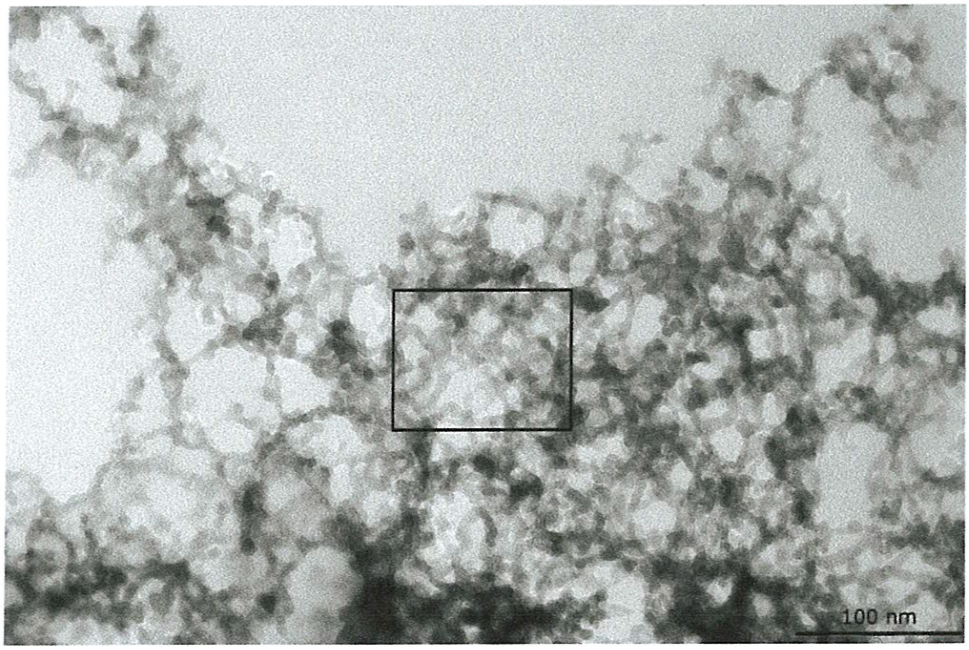


Figure II-2 : TEM d'aérogel: B35

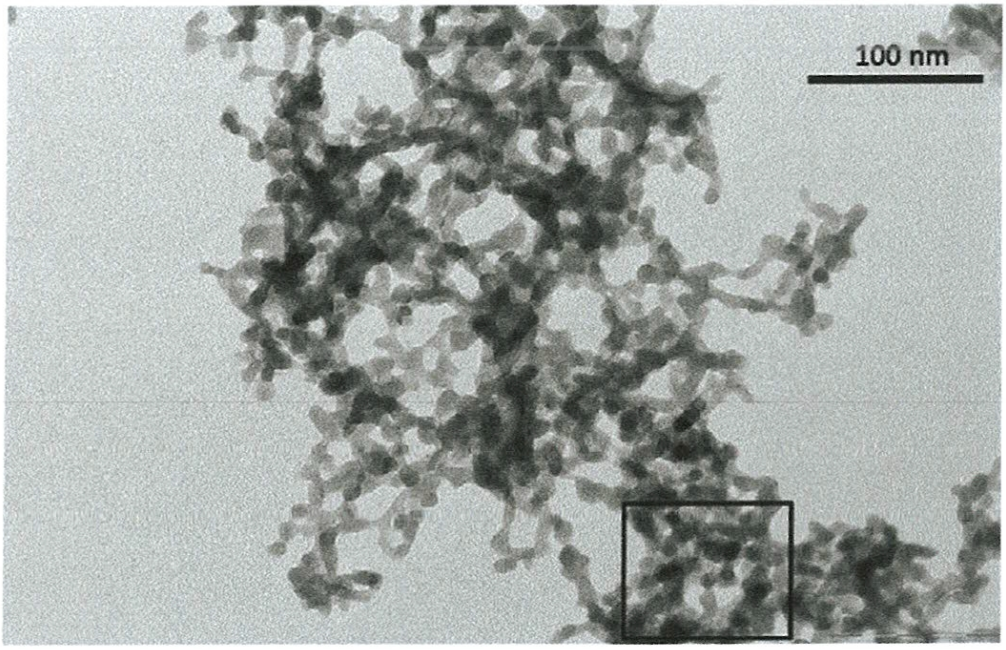


Figure II-3 : TEM d'aérogel: B100

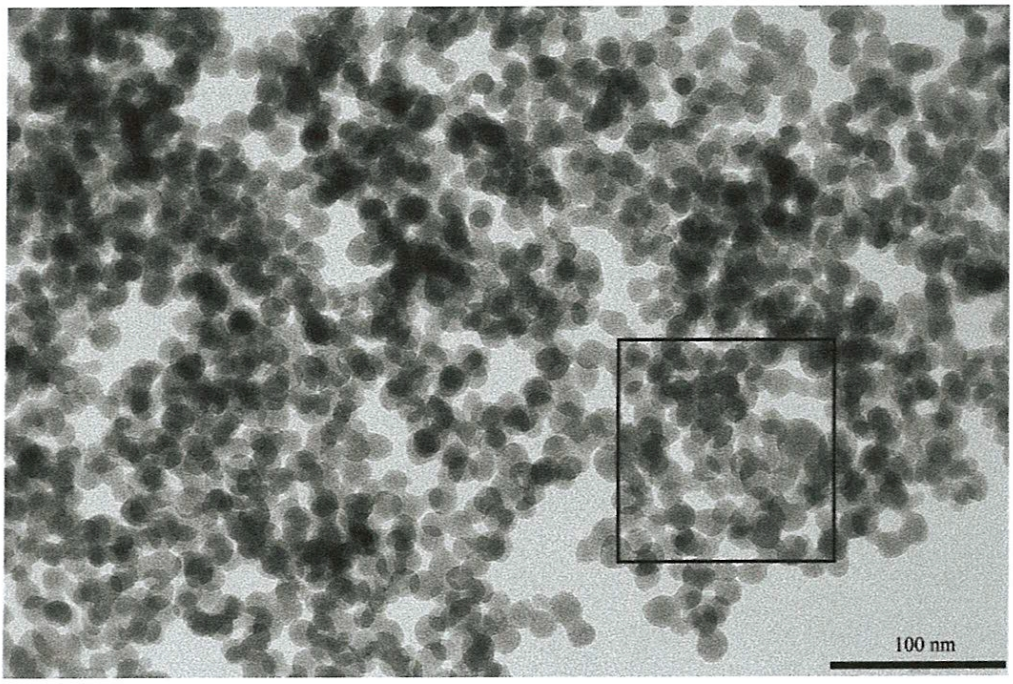


Figure II-4 : TEM d'aérogel: LS

La Figure II-5 montre un exemple des fonctions de corrélation à deux points pour les trois types d'aérogels.

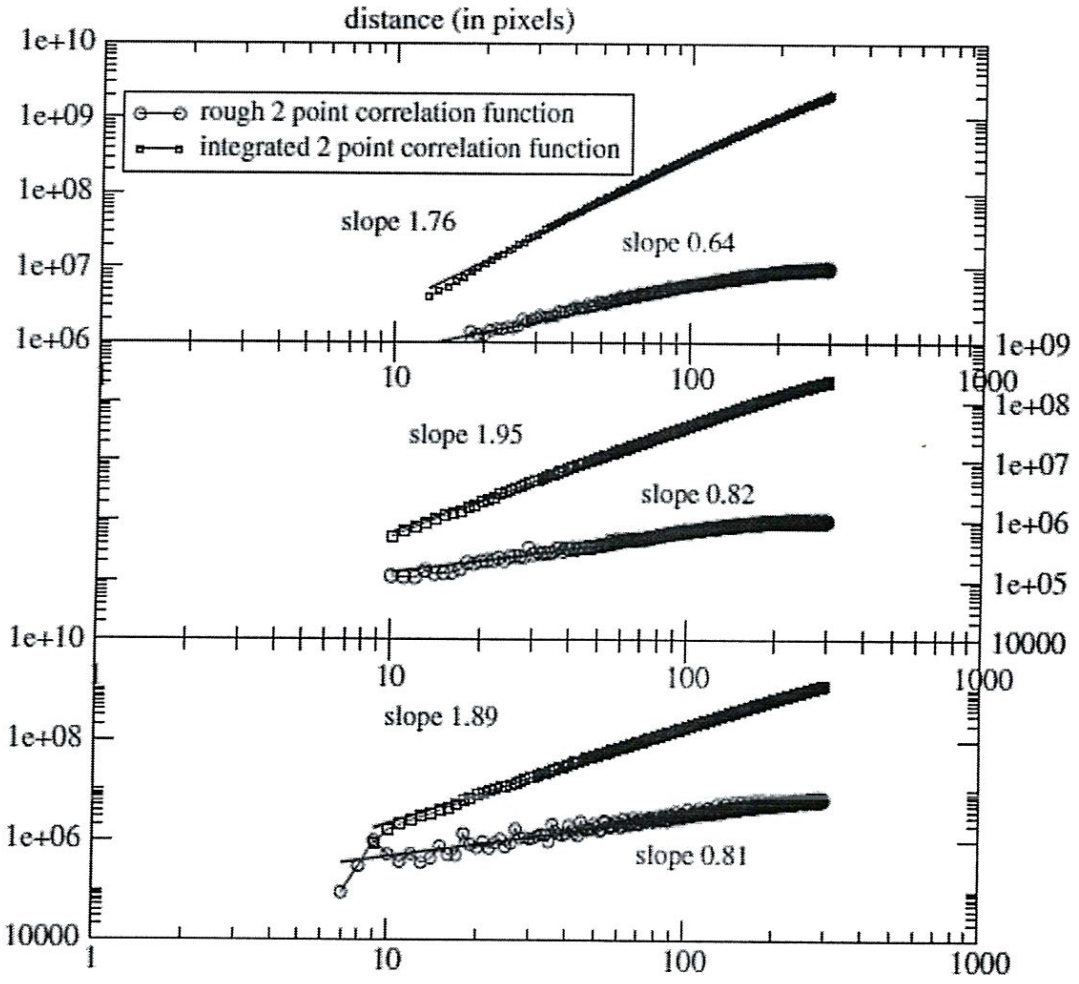


Figure II-5 : Fonctions de corrélation à deux points pour les trois types d'aérogels.

Figure II-6 (à gauche) est un exemple de la section (voir le carré noir dans Figure II-2) de l'aérogel D15. L'image pixélisée correspondante est présentée dans la Figure II-6 (droit). On peut voir que chaque maille correspond à moins d'une particule, sauf que, comme l'image est maillée en réseau, il se peut qu'une particule réelle puisse être partagée par deux carrés.

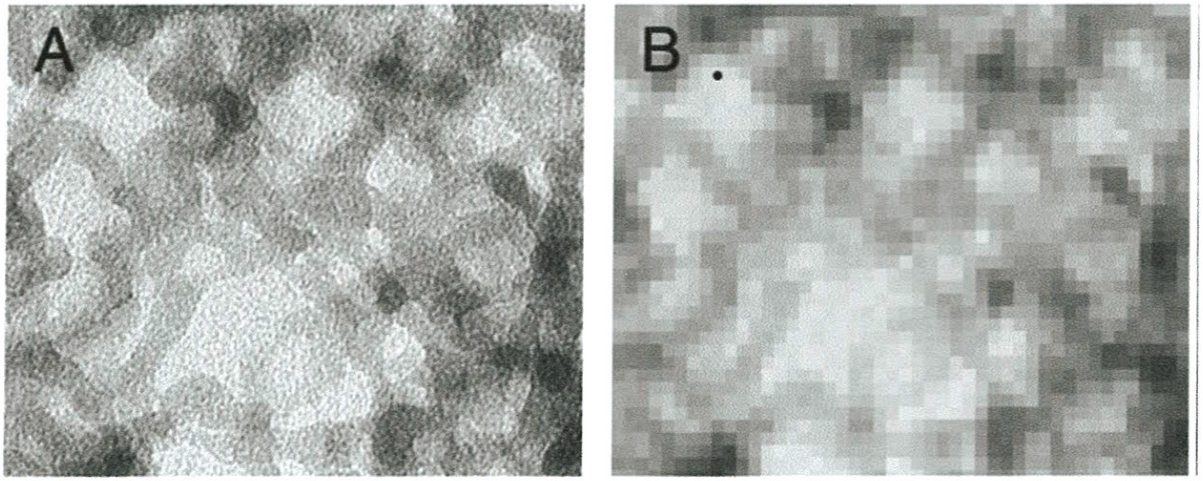


Figure II-6 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon B35 (voir le carré noir dans Figure III-2). L'image pixélisée correspondante est présentée à droite.

Il est clair d'après la (Figure II-6) qu'il existe un niveau de gris. Après l'analyse de ce niveau de gris, on obtient une image reconstruite d'un petit morceau de l'aérogel (Figure II-9). L'image reconstruite a une faible profondeur.

Les Figures II-7 et II-8 de gauche à droite correspondent respectivement aux figures II-3 et II-4: il s'agit de la section et l'image pixélisée du rectangle noir dans ces mêmes figures.

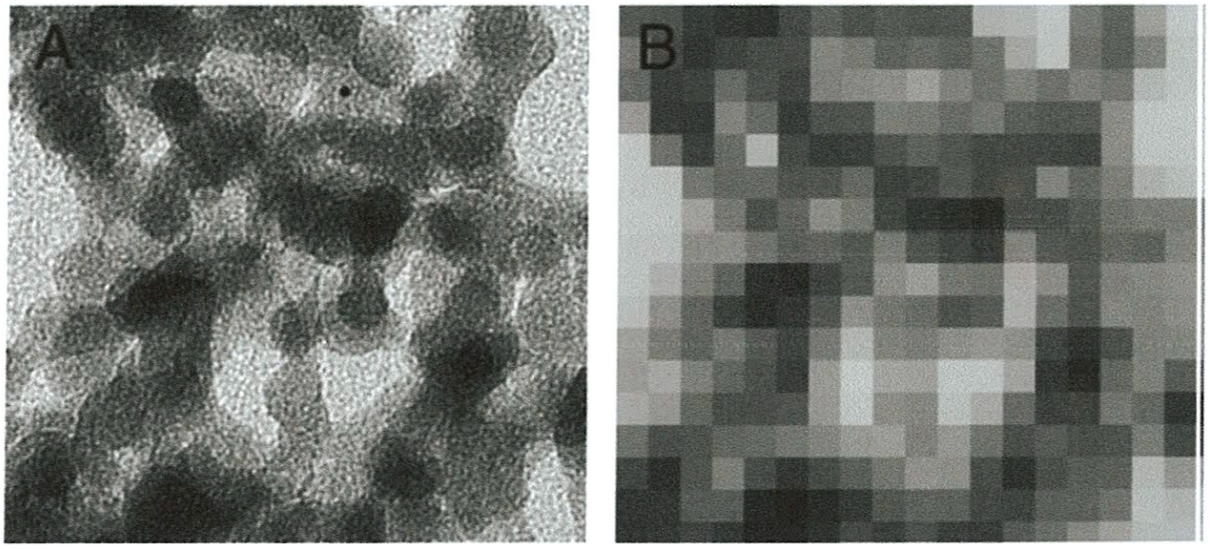


Figure II-7 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon B120 (voir le carré noir dans Figure II-3). L'image pixélisée est présentée à droite.

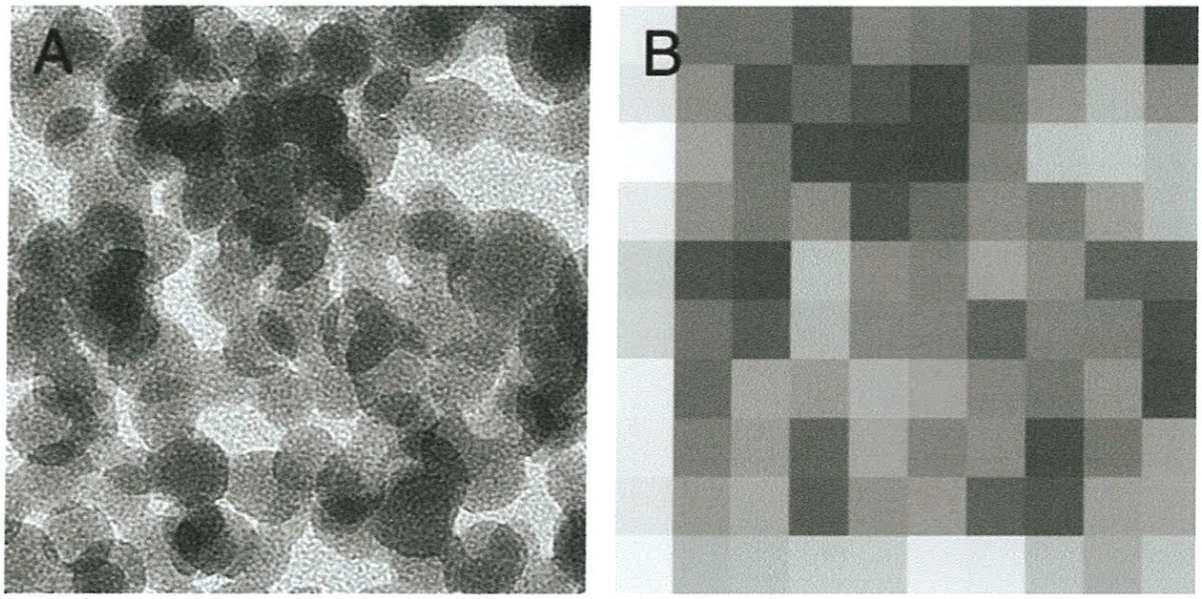


Figure II-8 : (à gauche) section de l'image TEM de l'échantillon LS (voir le carré noir dans Figure II-4) : L'image pixélisée correspondante est présentée à droite.

Les Figure II-9, II-10 et II-11 correspondent respectivement à la reconstruction en trois dimensions des trois échantillons B35, B100 et LS. Il faut remarquer que la Figure II-11 est clairement ordonnée.

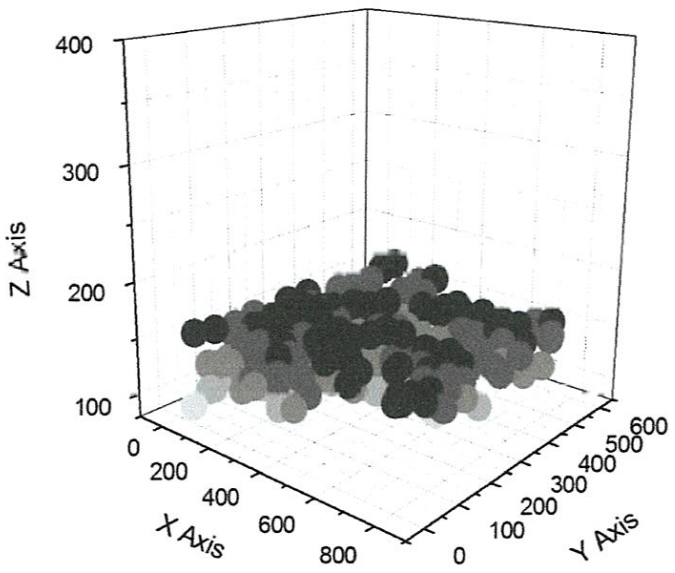


Figure II-9 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon B35

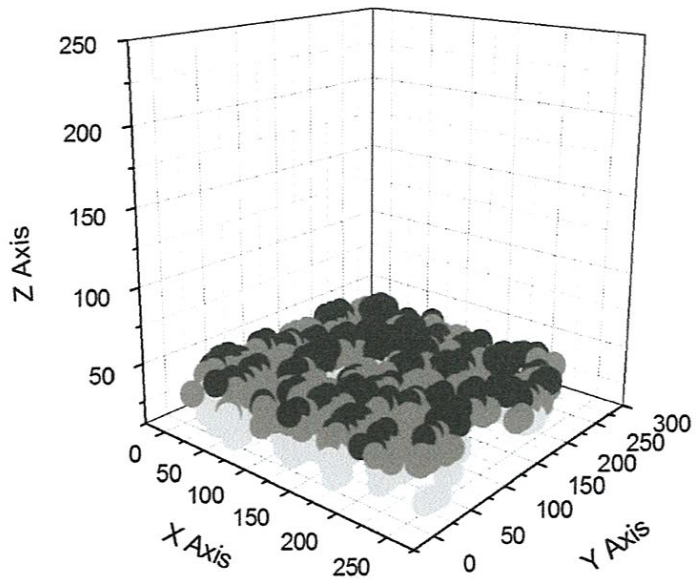


Figure II-10 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon B120

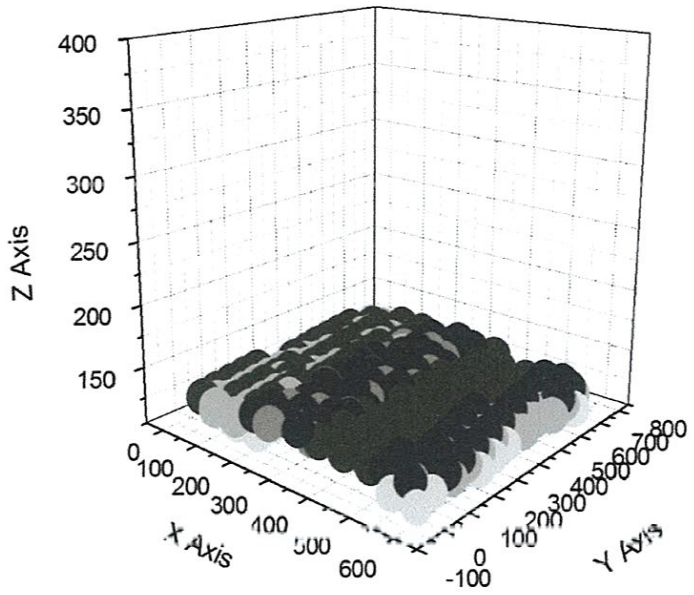


Figure II-11 : La reconstruction en trois dimensions de l'échantillon LS

Les dimensions fractales obtenues à partir des fonctions de corrélation et après une moyenne sur trois résultats différents à partir de trois images TEM différentes :

- Aérogel baso-catalysée de densité 0,035 g.cm^{-3} ± 0,005 g.cm^{-3} (B35): la dimension fractale est D = 1,9 ± 0,5.

- Aérogel baso-catalysé de densité 0,120 $g.cm^{-3}$ ± 0,005 $g.cm^{-3}$ (B100): la dimension fractale est D = 1,8 ± 0,5.
- Aérogel de Ludox catalysé par une base de densité 0,450 $g.cm^{-3}$ ± 0,005 $g.cm^{-3}$ (LS): la dimension fractale D calculé = 1,85 ± 0,5.

Analysant la reconstruction des échantillons B35 et B100. Nous avons choisi une section pour ces deux échantillons (voir rectangles sur la Figures II-2 et II-3) représenté, respectivement dans les figures II-6A et II-7A. Nous voyons que nous n'avons pas trop de particules qui se chevauchent en un seul endroit, ce qui rend la reconstruction tridimensionnelle possible.

La luminosité des deux sections représentées sur les figures II-6A et II-7A n'est pas la même, Ce n'est pas un inconvénient pour notre reconstruction, le problème est résolu en décalant les deux seuils (voir processus numérique).

Notons également que les photos sont maillées en carrés plus petits que la taille des particules (ce qui est plus évident dans la Figure II-6B par rapport à la Figure II-6A).

Les trois reconstructions tridimensionnelles correspondantes sont représentées respectivement dans les figures II-9 et II-10 (pour B35 et B100). Dans ce cas, nous avons choisi de prendre les coordonnées x, y et z au hasard dans un carré des images maillées (figure. II-6B et II-7B): il s'agit d'une reconstruction hors-réseau. On peut voir que la reconstruction correspond aux images maillées en comparant les «trous» dans les images en trois dimensions (figure II-9 et II-10) avec les images maillées. Par exemple, le cercle noir sur La figure II-6B est un "trou" où il n'y a pas de matière (entourée par des particules) correspondant à la Figure II-9 ayant pour coordonnées X = 200 et Y = 550 dans figure en trois dimensions.

Examinons maintenant la reconstruction des échantillons LS. L'étape de maillage est importante et dépend du logiciel d'analyse graphique. Dans ce cas, l'image des mailles sur la figure II-8B n'est pas représentative de la figure II-8A: la perte de précision est trop grande: le contraste dans la figure-II-8B est inférieur à celui de la figure-II-8A. Ainsi, la structure représentée dans la figure II-11 ne ressemble pas à la figure II-8A: le fond n'a pas été correctement enlevé et il y a chevauchement des particules ne correspondant pas à l'image de TEM (figure II-8A).

Si l'on suit correctement le processus numérique présenté dans ce manuscrit, il est possible de faire la reconstruction tridimensionnelle des matériaux fractales à condition

qu'il soit possible d'obtenir des images TEM, qui ne sont pas trop sombres (c-à-d échantillons minces). En outre, il est possible d'obtenir des structures tridimensionnelles sans l'étape de maillage de l'image TEM (par exemple à une limite un carré est égal de 1 pixel) à condition que les ressources informatiques soit assez grandes (avec une mémoire vive importante). Malheureusement, les logiciels graphiques ne permettent pas de représenter de telles structures.

Il est intéressant de remarquer que, comme nous utilisons les coordonnées des voxels pour calculer la fonction de corrélation à deux points, nous pouvons directement le comparer avec la fonction de distribution des cordes des pores. A titre d'hypothèse, cela implique que la surface des pores est lisse et qu'il n'y a pas de pont entre les particules (ce qui n'est évidemment pas le cas ici, mais ce n'est qu'une hypothèse). Suivant Levitz [67,68], la répartition des cordes des pores peut être défini comme le nombre de segments reliant deux particules qui composent l'aérogel en fonction de la longueur du segment r. Si le matériau présente une distribution fractale de masse (ce qui est le cas pour nos matériaux), les échelles de distribution des pores permettent de considérer que [67-71]:

$$f(R) \propto \frac{1}{R^{D-1}}$$

Comme nous avons utilisé la dimension fractale D de nos échantillons en tant que paramètre, il est facile d'obtenir la distribution des cordes des pores. Cela peut tout simplement conduire à la perméabilité de nos échantillons [67-71]. Nous devons dire que la perméabilité de ces matériaux ne peut être trouvée dans la littérature, nous ne pouvons pas comparer nos résultats numériques aux données expérimentales.

Dans le cas des aérogels de silice, nous l'avons dit dans l'introduction qu'il n'est pas possible de prendre des images TEM des aérogels acide et neutre, c'est un inconvénient évident pour la reconstruction tridimensionnelle.

Cependant, notre méthode est valable pour n'importe quel matériau fractal si:

- l'image TEM de la matière se concentre.
- Il y a suffisamment de contraste entre les différentes régions de la photographie TEM.
- La dimension fractale D de l'échantillon est connue ou peut être mesurée (afin de la comparer à la fonction de corrélation à deux points).

- L'échantillon est suffisamment mince.

Même si le dernier point peut être résolu en ajoutant un seuil aux niveaux de gris: si l'on dispose de deux seuils de niveaux de gris (plus le seuil utilisé pour supprimer le fond), il est possible de reconstruire des échantillons plus épais. Avec deux seuils, on définit trois intervalles: le premier correspond à une particule, la seconde à deux particules qui se chevauchent et le troisième à trois particules qui se chevauchent. Cette méthode peut être appliquée pour n'importe quel nombre d'intervalles définissant le nombre de particules qui se chevauchent, mais il faut être prudent avec le contraste de la photographie TEM qui doit être assez grand entre les différentes régions. Enfin, cette méthode peut être utilisée même si il n'y a pas de particules bien définies, tels que des cylindres, des branches etc.

Pour conclure cette discussion, nous pouvons dire que personne ne fait une reconstitution exacte d'un matériau fractal. Notre méthode de reconstruction est à moitié statistique: les coordonnées x et y correspondent aux valeurs de x et y, les coordonnées réelles de la matière, mais la profondeur z est statistique. On peut dire que:

- le niveau de gris correspond au nombre de particules sur la même ligne verticale et leurs profondeurs statistiques.
- nous n'avons utilisé aucune dilatation des profondeurs.
- le point précédent montre qu'il existe seulement une détermination statistique sur la direction z des coordonnées du voxel.

IV. Conclusion

La méthode de reconstruction appliquée sur les aérogels baso-catalisé et les aérogels de silice colloïdale, permet d'obtenir directement la distribution de la matière à partir d'une image TEM. Jusqu'à maintenant, la reconstruction des matériaux poreux était concentrée sur leur porosité. Notre modèle est différent dans le sens où il prend en compte la distribution de la matière et que seule la profondeur du matériau analysé est statistique. Nous devons améliorer notre modèle en analysant la profondeur des échantillons les plus épais: car plus de deux particules peuvent se chevaucher dans la direction z, mais la façon dont la reconstruction est faite reste valable.

DEUXIEME PARTIE

LES IONOGELS SYNTHESE ET CARACTERISATION

CHAPITRE III

LES LIQUIDES IONIQUES ET LES IONOGELS

I. Introduction

Les liquides ioniques ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déja du 19^{éme} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé « red oil ». Par contre le Premier LI officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium $[EtNH_3]+[NO_3]^-$ (Walden, 1914), dont la tepérature de fusion est de 12 °C [72]. Le terme « liquide ionique » est donc employé depuis longtemps pour caractériser les sels fondus à température ambiante et l'on pourrait penser que seule une différence de température de fusion distingue les liquides ioniques des sels fondus classiques. Toutefois, leurs propriétés spécifiques, comme par exemple leur grande stabilité vis-à-vis de l'eau ou de l'oxygène, justifient de les regrouper dans une famille à part entière, différente de celle des sels fondus classiques [73].

II. Structure des liquides ioniques

La plus simple définition d'un liquide ionique est un liquide composé exclusivement d'ions contrôlés principalement par des forces coulombiennes. Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums [74], sulfonium [75], phosphonium [76], imidazolium [77], pyridinium [78] différemment substitués (Figure III-1). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cations asymétriques de N,N'dialkylimidazolium [79].

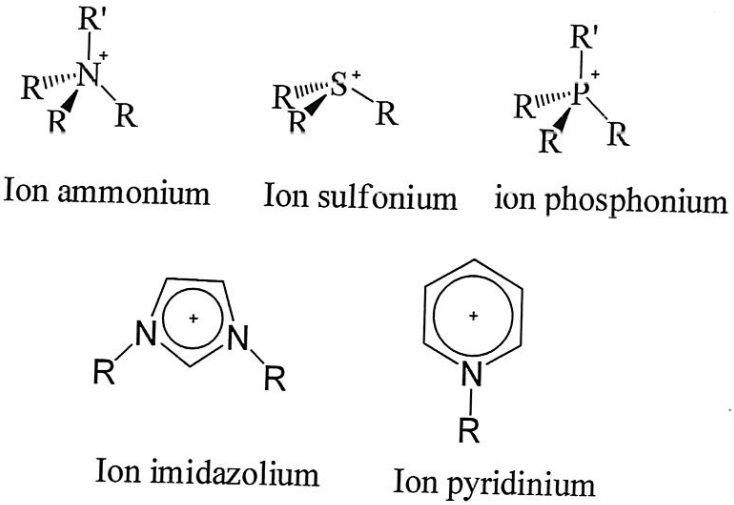


Figure III-1: **Exemple de classes de cations des liquides ioniques**

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires ($AlCl_4^-$et $Al_2Cl_7^-$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de (première génération) ces liquides sont extrêmement hygroscopiques et libèrent des gaz toxiques en présence d'humidité [80, 81], puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^-, Br^-…), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ces liquides ont l'inconvénient de réagir exothermiquement avec des acides de lewis ainsi avec l'eau [82]; ou enfin, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($N(CN)_2^-$) , sont les plus stables, ils sont généralement caractérisés par de bas points de fusion de faibles viscosités et des conductivités élevées. Koch [83] et Bonhote [84] sont les premiers à avoir utilisé des liquides à anion TFSI (Figure III-2).

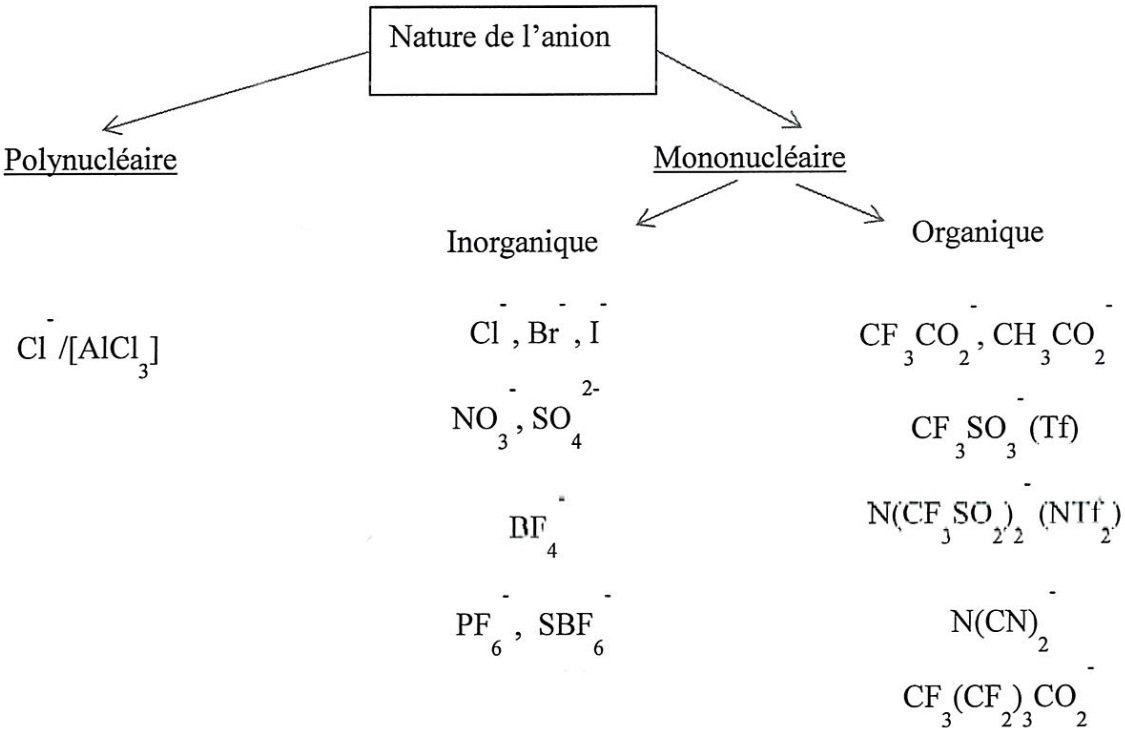


Figure III-2 : Nature des anions dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques ont un domaine d'application très vaste, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, la solvatation [85-90].

La croissance de leur application ces dernières années est due à leurs propriétés remarquables. De manière générale les liquides ioniques sont de bons candidats pour remplacer des solvants organiques classiques. Ils permettent d'augmenter la sélectivité et la rigidité de certaines réactions. Ils sont de plus très intéressants par rapport aux contraintes liées à l'environnement qui nécessitent l'utilisation de solvants de faible volatilité, chimiquement et physiquement stables, recyclables et faciles à manipuler. Ces avantages expliquent l'intérêt croissant pour le liquide ionique et l'explosion bibliographique qui a eu lieu dans ce domaine ces dernières années.

Dans notre étude nous nous sommes concentrés sur le cation imidazolium, parce qu'il s'agit d'une espèce très étudiée en tant que liquide ionique, et qui est connue pour ses nombreuses applications.

III. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les LI se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les liquides ioniques présentent des avantages évidents en raison de leur stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. La plupart des liquides ioniques présentent des stabilités thermiques élevées ; les températures de décomposition rapportées dans la littérature [91, 92] sont généralement > 400°C.

Certains liquides ioniques sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition (>300°C) [93]. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituants portés par le cation du LI est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les LI sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques.

Parmi les propriétés les plus importantes on peut citer les suivantes :

➢ Les LI sont caractérisés par des températures de fusion relativement basses. En général les LI à base de pyridinium [94] et d'imidazole [95] deviennent liquides autour de

80°C. La longueur de la chaine alkyle greffée sur le cation a une grande influence sur leur point de fusion [95-98]. En règle générale, la valeur du point de fusion diminue lorsque la longueur de la chaine alkyle augmente.

La température de décomposition diminue ($PF_6^- > NTf_2^- \approx BF_4^- >$ ions halogénures) quand le caractère hygroscopique de l'anion augmente [99]. La présence des impuretés peut influencer considérablement la fidélité de ces mesures en agissant, par exemple, en tant que catalyseurs pour les réactions de décomposition. La température de fusion des LI dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion [100]. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du LI est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituants dissymétriques conduisent à des liquides ioniques à plus bas point de fusion [73,101].

Par exemple pour le éthylméthylimidazoliumbromure [EMI][Br], lorsque l'anion bromure est remplacé par un anion bis(trifluorosulfonylimide), [TFSI], le point de fusion passe de 354 à 270 K, en effet les forces dominantes sont des forces de Coulomb [102].

➢ La densité des liquides ioniques à l'exception des tétrafluoroborates, peut-être très proche de celle de l'eau (d=1,08 pour C_8C_1-imBF_4 a 25°C [73]. Pour un anion fixe, l'augmentation de la chaine alkyle du cation diminue la densité et pour un cation donne l'augmentation de la densité suit l'ordre $Cl^- < CH_3SO_3^- \approx BF_4^- < CF_3CO_2^- < CF_3SO_3^- < C_3F_7CO_2^- < Tf_2N^-$ [73].

➢ Les LI sont des solvants pour les produits organiques et inorganiques comparables au solvant polaires [73].

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LI qu'ils sont polaires [73].

Pour généraliser les LI sont miscibles avec des liquides à forte ou moyenne constante diélectrique (ε) [73]. les alcools et cétones, dichlorométhane (ε = 9,93), et THF (ε – 7,58). Ils ne sont pas miscibles avec les alcanes et les dioxanes (ε = 2,01), toluène (ε = 2,38) et diéthylether (ε = 4,33). L'acétate d'éthyle constitue la limite avec ε = 6,02. Les liquides ioniques d'imidazolium avec triflates, trifluoroacétates et héptafluorobutyrates sont miscibles avec l'eau. La miscibilité du nonaflate est limitée dans l'eau à cause de la longue chaîne alkyle. Tous les HTFSIs ne sont pas miscibles avec l'eau vu l'absence de la capacité de cet anion aux liaisons hydrogène [73]. La présence d'un atome d'oxygène dans l'anion augmente la possibilité de liaisons hydrogène ce qui favorise la miscibilité avec l'eau.

➢ La solubilité des gaz dans la plupart des LI est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression [73].

➢ Le CO_2 et le protoxyde d'azote N_2O sont les gaz les plus solubles dans les LI suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LI sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques [103].

➢ Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvatation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les sels à base de N,N'-dialkylimidazolium.

La solubilité de ces liquides ioniques dans l'eau dépend de la nature de l'anion [104-106] et de la longueur de la chaine alkyle portée par le cation imidazolium. Les anions coordinants conduisent généralement à des liquides ioniques solubles dans l'eau, alors que la présence d'une charge diffuse et non coordinante sur un anion donne des liquides ioniques hydrophobes. Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber de l'eau contenue dans l'atmosphère [107]. Cammarata et coll [108] ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à « l'état libre » en interaction par des liaisons hydrogènes avec PF_6^-, BF_4^-, SbF_6, ClO_4^-, Tf^- et NTf_2^- avec des concentrations allant de 0,2 à 1.10^{-3} $mol.l^{-1}$ [108]. La force des interactions hydrogène entre l'anion du liquide ionique et l'eau augmente suivant l'ordre $PF_6^- < SbF_6^- < BF_4^- < NTf_2^- < ClO_4^- < Tf^- < NO_3^-$ [108].

Il faut noter que la majorité des liquides ioniques hydrophobes sont malgré tout très hygroscopiques

➢ L'un des inconvénients majeurs des liquides ioniques est leur viscosité élevée, environ de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'eau (0,89 Cp (centipoises) à T = 25 °C ou des solvants organiques classiques (acétonitrile : 0,34 cP à T = 25 °C). Parmi les plus faibles viscosités recensées, on trouve C_2C_1-imTf_2N (η = 25 cP à T = 25 °C) [73] et les viscosités les plus fortes rapportées dans la littérature, et toujours à 25 °C, sont de l'ordre de 800 cP pour C_9C_1-imPF_6 [73] et 1 110 cP pour C_4C_1-imI [109] Comme tous les paramètres des liquides ioniques, la viscosité est très sensible à la quantité d'eau présente, et à la présence d'ions chlorures [109].

La viscosité peu également changé avec la composition moléculaire de l'anion, ainsi qu'elle augmente avec la longueur de la chaine alkyle du cation en augmentant les interactions de Van der waals [73,110]. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens : Cl^- $PF_6^- > BF_4^- > NTf_2^-$.

La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée.

➢ Les liquides ioniques ont un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris suivant les liquides ioniques entre 3V et 5.4 V et atteint jusqu'à 6V pour des tetraalkyl-ammonium qui sont de ce point de vue bien supérieur aux imidazolium [111].

➢ Schröder [112] a démontré que la présence d'un faible pourcentage d'eau (3 % en masse) dans les liquides ioniques peut réduire considérablement sa fenêtre électrochimique disponible (butylméthylimidazolium+BF4 de 4,1 V à 1,95 V (3 % eau) sur l'électrode de Platine et pour $V = 100\ mV.s^{-1}$) [113,114].

➢ Les liquides ioniques ont une conductivité comprise entre 0.1 et 20 $mS.cm^{-1}$. [115-117]. Des conductivités de l'ordre de 10 $mS.cm^{-1}$ ont été trouvées pour des imidazolium à comparer avec des ammoniums quaternaires qui ont des conductivités plus basses [117-119]. La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges mais aussi de leurs mobilités [113]. Les ions volumineux constituants les liquides ioniques réduisent la mobilité de l'ion, ce qui réduit la conductivité. La conductivité des liquides ionique est inversement proportionnelle à leur viscosité.

➢ Bien que souvent appellés solvants verts, certains LI sont toxiques, notamment [120,121] ceux à base d'anion $[PF_6]^-$ ainsi que ceux à base de cations d'imidazolium. Leur toxicite augmente avec la longueur des chaines alkyles. Des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques [122,123]. Thuy pham et al ont reporté toutes les études toxicologiques réalisées sur les liquides ioniques [124]. Il en ressort plusieurs conclusions :

La toxicité des LI constitués de cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaine alkyle. L'introduction d'une chaine polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semble être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium.

De grandes limitations à l'utilisation des LI en tant que solvants soulèvent certains problèmes. Souvent les prix de fabrication et d'utilisation des LI sont un facteur handicapant. De plus, il y a parfois peu de données toxicologiques les concernant et leur

purification s'avère difficile. Bien qu'ils soient considérés comme des solvants inertes, de nombreuses études témoignent du contraire [125].

IV. Les ionogels

Les ionogels sont des matériaux obtenus par le confinement de liquide ionique dans un réseau continu de silice ou autre matrice tels que les polymères, autrement dit un squelette solide continu renfermant un liquide ionique.

IV.1. Incorporation de liquide ionique dans une matrice inorganique et/ou organique

Plusieurs chercheurs ont développé une approche basée sur leur expérience dans le domaine des liquides ioniques et des procédés sol-gel pour confiner un catalyseur dans une matrice de manière à pouvoir l'extraire ensuite facilement du milieu réactionnel. Ils ont tout d'abord réussi à immobiliser du liquide ionique (jusqu'à 80 % en masse) dans une matrice inorganique de silice à base d'oxyde préparée in situ par polymérisation inorganique à température ambiante [15,16]. Il est possible de les décrire comme deux réseaux continus, inorganique (matrice d'oxyde de silice) et organique (liquide ionique), La synthèse des ionogels conduits à trois catégories de matériaux différents et qui dépendent du réseau dans lequel le liquide ionique est confiné on a donc :

1- Gels organiques, dans cette catégorie on trouve les polymères et les bioploymères.

2- Les gels inorganiques tels que les nanoparticules céramiques et les nanotubes de carbones

3- Les gels hybrides organiques inorganiques, parmi ceux-ci on trouve les (bio) polymères et les réseaux solide hybrides PMMA/Silice

IV.2. Le procédé sol-gel en milieux liquide ionique

Deux voies de synthèses sont possibles, en milieux aqueux et non aqueux.

IV.2.1. La voie non aqueuse

Utilisée pour la première fois par Dai et collaborateur en 1999 [15], et reprise en 2005 par vioux et collaborateurs [16]. Cette méthode consiste à confiner le liquide ionique par la technique sol-gel en utilisant ce dernier comme solvant

Pour Dai tous les réactifs TMOS, acide formique et [C_4MIm][TFSI] étaient liquides et miscibles à température ambiante. Le temps de gels est d'une nuit donnant un monolithe transparent et le gel obtenu est laissé à température ambiante trois semaines car pour Dai [15], un temps de vieillissement long suivi d'une extraction du liquide ionique mène à un gel avec les caractéristiques d'un aérogel. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont caractéristiques d'une structure mésoporeuse avec une boucle hystérésis.

L'utilisation de l'acide formique dans la synthèse est justifiée par le fait que la réaction de synthèse dans le procédé sol-gel pour la préparation de matériaux inorganiques s'opère en présence d'un solvant polaire et d'eau comme élément essentielle, cela limite considérablement la possibilité de variation de composés organiques du fait de la faible solubilité d'un grand nombre de ces composants dans l'eau. De ce fait l'utilisation d'un acide carboxylique (acide formique) s'est avérée bénéfique. Dans le cas des composés non solubles dans l'eau, l'acide formique joue le rôle de catalyseur et solvant à la fois [21, 126,127]. De plus cette réaction nécessite un acide carboxylique fort dont le pKa est inférieur à 4,0 comme l'acide formique ou l'acide fluoroacétique [102].

Et comme l'EMIMNTf_2 est insoluble dans l'eau, la synthèse se fait avec de l'acide formique.

Le schéma suivant représente l'ensemble des réactions pour un système non aqueux donné par [126].

Carboxylation

$$HCOOH + SiOH \Leftrightarrow SiOOCH + H_2O$$

Estérification

$$MeOH + HCOOH \Leftrightarrow MeOOCH + H_2O$$

Hydrolyse

$$SiOMe + H_2O \overset{H^+}{\Leftrightarrow} SiOH + MeOH$$

$$SiOOCH + H_2O \Leftrightarrow HCOOH + SiOH$$

Condensation

$$2SiOH \rightarrow SiOSi + H_2O$$

$$SiOH + SiOMe \rightarrow SiOSi + MeOH$$

$$SiOH + SiOOCH \rightarrow SiOSi + HCOOH$$

$$SiOOCH + SiOMe \rightarrow SiOSi + MeOOCH$$

$$SiOMe + HCOOH \rightarrow SiOH + MeOOCH$$

L'étude cinétique faite par Sharp [126] de la gélification du TEOS avec l'acide formique indique que le meilleur rapport alkoxysilane / acide formique est de 1/7.8 pour obtenir un temps de gélification de l'ordre d'une heure, rapport utilisé dans la totalité des articles en milieu acide formique [15,27, 102-104].

L'intérêt pour Dai était basé sur le fait de prouver que la présence de LI dans la synthèse pouvait mener à un aérogel sans passer par un séchage hypercritique

Vioux et collaborateurs ont mené une recherche plus approfondie portant sur des études structurale et mécanique, des mesures de conductivité ionique et de stabilité en milieu aqueux [16, 21].

Vu le retrait important des gels en milieu acide formique plusieurs synthèses ont été menées en présence de mélanges de précurseurs silylés (TMOS/MTMOS), il est à noter que l'incorporation d'un grand pourcentage de groupement méthyle n'a pas d'effet sur signification sur la stabilité thermique [102], mais en revanche une très grande influence sur la stabilité en milieu aqueux pour la synthèse en milieu liquide ionique hydrophobe.

IV.2.2. La voie aqueuse

En milieu aqueux les synthèses réalisées sont en milieu HCl et avec d'autres liquides ioniques différents de celui qu'ont utilisés Vioux [16] et Dai [15].

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

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

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

Pour l'hydrolyse il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool.

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HOSi(OR)_3 + ROH$$

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, et la libération d'une molécule d'eau ou d'alcool. Cette voie de synthèse se fait dans des conditions douces de température faible.

Dans ce domaine de synthèse tous les liquides utilisés sont différents de celui étudié par Dai et Vioux, une approche a été développée par Deng et al sur la synthèse d'ionogels en présence de $[C_4MIm][BF_4]$ et $[C_4MIm][PF_6]$ Deng [127] a montré l'influence du changement de l'anion sur la porosité des ionogels, la porosité s'est révélée liée au choix de l'anion du liquide ionique. Dans le cas du PF_6, des gels de silice mésoporeuse sont obtenus après un lavage du liquide ionique avec un diamètre moyen des pores plus important et une distribution de taille plus large que ceux obtenus avec un taux équivalent en liquide ionique avec l'anion BF_4

L'ion fluorure a la capacité d'augmenter la coordination du silicium au-dessus de 4. La première étape de la catalyse est la formation d'une espèce pentavalente par coordination de l'ion fluorure sur le silicium. Cette liaison supplémentaire augmente la charge partielle

positive du silicium. Le silicium sera plus réactif face à un centre électrodonneur, ce qui accélère la réaction de condensation des alkoxysilanes.

Toujours en milieu aqueux des matériaux mesoporeux ont été développés en milieu basique et en présence du liquide ionique $[C_{16}MIm][Br]$ comme support.

Le rôle de l'anion du liquide ionique en milieu hydrolytique a été étudié par Karout et al [18,22,25] avec l'immidazolium et le pyridinium comme cations et BF_4 et Cl comme anions.

L'utilisation d'un deuxième alkoxyde dans la plus-part des articles à un effet important sur la stabilité et la diminution du retrait des ionogels.

IV.3. Influence de quelques paramètres sur l'aspect textural des ionogels

IV.3.1. Influence des liquides ioniques sur la structure des ionogels

Pour Dai [15], sans séchage hypercritique et seulement par extraction à l'aide d'un reflux à l'acétonitrile, la structure poreuse obtenue est très proche de celle obtenue en utilisant différents solvants et une extraction supercritique.

La périodicité de porosité peut-être contrôlée par l'utilisation de liquides ioniques à longue chaine alkyle, comme dans l'utilisation de $[C_{16}mim]Br$ comme surfactant lors de la préparation de la silice MCM-41.

Karrou et al [18,25] ont montrés que l'activité catalytique, de l'alkylmethylimidazolium tétrafluoroborate et du chlorure alkylmethylimidazolium et liée au caractère nucléophile de l'anion. Ils ont développés l'effet de l'anion BF_4^- dans le C_4mimBF_4 et dans le C_4mpyBF_4 et le Cl^- dans le $[C_6mim][Cl]$ et $[C_4mim][Cl]$ sur la porosité des aérogels de silice obtenue à partir d'un mélange TMOS/MTMOS et par un séchage supercritique, les techniques de caractérisation utilisées dans cet article (ATG, BET, MET et MEB) montrent que dans le cas des liquides ioniques avec BF_4^- comme anions , la structure interne des pores est recouverte par un très fin film adsorbé et que la structure du liquide ionique a un fort impact sur celle de l'aérogel pour un rapport molaire n_{LI}/n_{Si} allant de 0.31 à 1.58, de plus les aérogels avec BF_4^- présentent une importante surface spécifique, alors que ceux synthétisés en présence de Cl^- ont une surface spécifique inférieure à celle d'un aérogel classique.

D'après Neouse [102] l'affinité entre le liquide ionique et la matrice de silice a une influence sur la porosité, une grande affinité dans le cas où le liquide ionique et la matrice sont hydrophiles ou la matrice et le liquide ionique hydrophobe, provoque une légère diminution du volume poreux et de taille des pores. Cette diminution pourrait provenir d'un meilleur recouvrement de la surface de silice par le liquide ionique.

Le tableau suivant résume les synthèses les plus utilisées dans la littérature

Tableau III.1 les synthèses les plus rencontrées dans la littérature

Synthèse	Catalyseur	Précurseur	Liquide ionique	Référence
Voie non aqueuse HCOOH	Acide acétique	TMOS	BMIM TFSI	[15]
		TMOS	BMIM TFSI	
		T MOS/MTMOS	BMIM TFSI	[102]
		TEOS	EMIM TFSI	[136]
		APTMOS	BMIM BF_6	
Voie aqueuse	HCl	T MOS/MTMOS	BMIM BF_4^-	[127]
		T MOS/MTMOS	BMPy BF_4	[22]
		T MOS/MTMOS	HMIM Cl	[18]
		T MOS/MTMOS	BMI Cl	[22]
		T MOS/MTMOS	EMIM BF_4 BMIM BF_4 DMIM BF_4 DMIM PF_6	[127]

IV.3.2. Influence de la quantité de liquide ionique

Pour la voie non aqueuse Néouse [102] a étudié l'influence du rapport BMIM TFSI /TMOS. En variant ce rapport entre 0 et 1 il y a augmentation du volume et du

diamètre poreux, cette augmentation régulière jusqu'à un rapport 0.88 et 1 ou une augmentation et observée et passe directement de 1.8 nm pour un pourcentage en liquide ionique de 0.75 à 3.7 nm pour un pourcentage égale à 1

En milieu aqueux [18,22,127] le volume poreux présente un maximum pour une concentration molaire en liquide ionique égale (0.25). Au-delà de cette concentration, on observe une diminution du volume poreux même si la quantité en liquide ionique augmente.

V. Conclusion

Les LI sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100 °C. Leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt du à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. En particulier, il est possible de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant des cations et anions spécifiques. Ainsi le confinement de liquides ioniques par voie sol gel a été développé récemment. En effet, la grande variété de précurseurs de silicium et de catalyseurs disponibles pour la synthèse sol-gel permet de pouvoir jouer sur la structure finale du gel (aspect monolithique, porosité…..), dans cette optique, l'étude de l'impact de certains paramètres de synthèse fait l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES IONOGELS DE SILICE/EMIMAC.

I. Introduction

Les liquides ioniques sont des sels fondus, liquides à une température inférieure à 100 °C. Depuis la première synthèse des liquides ioniques, les chimistes et les spécialistes des matériaux étaient très intéressés par ce nouveau type de liquides conducteurs en raison de leurs nombreuses propriétés et applications potentielles comme solvant vert, électrolytes, capteurs, catalyseurs ou des batteries ...etc [128-130]. En outre, il est possible de synthétiser des matériaux nano-composites constitué par un mélange de LI et de précurseurs de silice, par voie sol-gel. Le premier ionogel (gel synthétisé avec un liquide ionique) a été obtenue en 2000 par S.Dai [15]. Plusieurs recherches ont abouti à une variété de matériaux [18,27,131] ce qui implique de nombreuses caractérisations: volume poreux, dimension fractale, la conductivité des ionogels…etc [21,22,25,132-134]. Les liquides ioniques les plus utilisés depuis quelques années sont constitués par un cation asymétrique, N, N'dialkylimidazolium ou le 1-butyl-3-méthylimidazolium associés à des anions tels que le tétrafluoroborate [127,132].

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser un autre cation imidazolium, 1-éthyl-2-mehylimidazolium lié à l'anion acétate (EMIMAc). Ce liquide ionique est connu pour être un bon solvant de la cellulose et il présente une conductivité électrique très élevée (2500 µS / cm) à température ambiante.

Par rapport aux anions d'halogène, l'EMIMac est moins corrosif et moins toxique.

La présente étude s'intéresse à la synthèse et la caractérisation des ionogels silice/EMIMAc ainsi que celle des aérogels correspondants. La première caractérisation est électrique afin d'étudier l'effet des parois des pores de l'ionogel sur la conductivité ionique: par un système original à 4 électrodes, nous avons mesuré la réponse temporelle de nos ionogels à une impulsion de tension rectangulaire et nous avons modélisé ces réponses par un circuit RLC. Jusqu'à présent, seules deux études sur la conductivité des ionogels ont été réalisées. L'une de ces références traite la mesure de conductivité à deux électrodes [21] et l'autre avec un système à 3-électrodes [135]. Des Caractérisations texturales et structurales tel que l'adsorption / désorption d'azote et SAXS ont ensuite été réalisées sur les aérogels.

II. Description de la méthode sol-gel mis en œuvre

La méthode sol-gel mise en œuvre pour le présent travail consiste à synthétiser des ionogels par condensation d'une matrice hybride organique-inorganique en présence de liquide ionique selon le procédé dit sol-gel en milieu aqueux ou hydrolytique.

$$\text{M-OR} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{M-OH} + \text{MOR}$$

$$\text{M-OH} + \text{HO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{M-OR} + \text{HO-M} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{ROH}$$

Pour la majorité des synthèses citées dans la littérature [15-22] le catalyseur est l'acide formique, d'un côté cette méthode de synthèse ne nécessite pas l'ajout d'eau et d'un autre coté le produit secondaire de la réaction est le méthanol qui s'évapore facilement, contrairement à la voie hydrolytique ou il faut ensuite évaporer l'eau, ou l'échanger avec un autre solvant.

Dans notre cas le choix de l'acide chlorhydrique revient au faible retrait des échantillons obtenus, contrairement à la voie non hydrolytique dont l'inconvénient remarqué sur les échantillons quand a synthétisé est leur retrait important.

Le liquide ionique: 1-éthyl-3methylimidazolium acétate (EMIM Ac) d'une pureté ≥ 90%, et les précurseurs de silice, le tétraméthoxysilane TMOS (98%) et de méthyltriméthoxysilane MTMS (98%), de chez Aldrich.

L'éthanol absolu a été utilisé pour extraire l'eau et le liquide ionique du gel avant le séchage supercritique au CO_2. En raison de la nature du liquide ionique, ce dernier a été chauffé sous vide (70 ° C, 10 mbar) pendant 48 heures avant chaque synthèse.

Les gels ont été préparés par un processus d'hydrolyse en une seul étape et par mélange de deux solutions: la première solution (1) est un mélange de deux précurseurs TMOS/ MTMS dans des rapports molaires différents et la deuxième solution (2) est constitué de H_2O, le liquide ionique et l'acide chlorhydrique (HCl de concentrations égales à 0.65N). Nous avons procédé ainsi afin d'éviter les retraits élevés obtenus en utilisant un procédé non hydrolytique par l'intermédiaire de l'acide formique. Le rapport molaire n_{II}/n_{Si} est compris entre 0,3 et 0,6. Pour l'hydrolyse, on a choisi un rapport molaire n_{eau}/n_{Si} égal

à 16 et cela pour tous les échantillons. Après agitation, le mélange est versé dans la cellule de conductivité et dans des moules pour une caractérisation plus poussée des ionogels. La gélification a eu lieu après un temps qui dépend des concentrations en HCl, de la proportion en liquide ionique et la proportion en MTMS. L'EMIMAc est un LI de base et en dépit de l'effet de dilution lorsque la quantité du LI augmente, le pH a également augmenté et le temps de gélification diminue.

Les gels obtenus sont des disques transparents avec un diamètre égal à 16 mm et une hauteur de 4 mm, sans aucune fissure. Toutes ces étapes ont été effectuées à 22 ± 2 °C.
l'épaisseur
Le tableau IV-1 regroupe les différents échantillons synthétisés avec des proportions variables de LI, MTMS et la concentration en HCl.

Tableau IV-1 : Proportion en LI, MTMS et HCl pour l'ensemble des échantillons synthétisés

Echantillon	n_{LI}/n_{Si}	Rapport molaire n_{MTMS}/n_{TMOS}	Concentration HCl (N)	pH de la solution	Temps de gélification
A	0.3	0	0.65	4.5	25 min
B	0.3	0.2	0.65	4.5	35 min
C	0.3	0.4	0.65	4.5	2h40
D	0.45	0.4	0.65	4.5	1h40
E	0.6	0.4	0.65	5.5	1h

III. Pourquoi un mélange d'alkoxydes ?

Pour les échantillons utilisés dans ce travail, nous ajoutons à un alkoxyde de silicium classique, le tétraméthoxysilane (TMOS), un alkoxyde comportant une fonction méthyle, le méthyltriméthoxysilane (MTMS). Lorsque l'on utilise le TMOS seul, les groupements silanols Si-OH qui n'ont pas participé à la formation du réseau polymérique par condensation, peuvent interagir fortement par liaison hydrogène avec le Liquide ionique. Ces interactions matrice-molécule organique vont perturber le phénomène

d'agrégation, en plus l'augmentation de l'affinité matrice LI hydrophile rend difficile l'élimination de ce dernier après gélification. Pour diminuer ces interactions, nous ajoutons le MTMS qui possède une fonction méthyle Si-CH_3 non hydrolysable. Ces groupements méthyles non pontant vont remplacer les fonctions silanols à l'intérieur des pores et ne forment que des liaisons de Van der Waals avec les molécules organiques environnantes.

IV. Etude du temps de gélification

IV.1. Gels en TMOS

Comme le montre le tableau IV-1, la gélification varie en fonction de la concentration en HCl, la gélification est plus lente avec une forte concentration.

Si par la voie hydrolytique en présence de l'EMIMAc comme LI et en milieu HCl la gélification est obtenus entre 25 min et 19h15min, dans le cas du C_4MIMCl le solvant s'évapore et le mélange s'épaissit sans jamais gélifier, même en présence d'une plus grande quantité de HCl. Cela signifie que le temps de gélification dans ce cas est non seulement influencé par la concentration de HCl mais aussi par la nature du liquide ionique.

IV.2. Gel en TMOS/MTMOS

Pour les gels en TMOS/MTMOS le temps de gélification varie aussi en fonction de la concentration en HCl mais à des temps plus long que pour les gels en TMOS à titre d'exemple pour les échantillons préparé avec une concentration en HCl de 1N le temps de gélification passe de 3h15min pour les gels en TMOS à 19 heures pour les gels en TMOS/MTMS. Comme précédemment, par la voie HCl, dans le cas du C_4MIMCl.

De la même manière nous avons essayé de voir l'influence de quantité de liquide ionique sur la gélification, dans le cas de l'EMIMAc le temps de gélification à tendance à diminuer avec l'augmentation de la quantité de liquide ionique

IV.3. Aspect des gels obtenus

Quelque soit le précurseur, TMOS ou un mélange TMOS/MTMS, quelque soit la concentration et quelque soit la quantité de liquide ionique les gels obtenus sont des disques transparents sans fissures et sans retrait visible.

Tableau IV-2 : Aspect des gels obtenus

Liquides ionique	Catalyseur	Précurseur	Aspect
EMIMAc	HCl	TMOS	(a)
		TMOS/MTMOS	(b)

V. Séchage supercritique au CO_2

La connaissance de la texture et de la structure des ionogels impliquent leur séchage dans des conditions qui permettent d'obtenir des matières sèches présentant des propriétés très proches de celles des ionogels. Pour ces raisons, le séchage doit être effectué dans des conditions supercritiques, pour éviter les contraintes capillaires qui conduiraient à des matériaux denses et fissurés. Pour les mêmes raisons et pour éviter le phénomène de dissolution/redéposition qui se produit à haute température et qui peut induire des modifications de la texture à une échelle très faible [136], nous avons choisi le séchage des gels sous condition de CO_2 supercritique.

Les gels humides ont subi un vieillissement pendant 12h à 22 ± 2 ° C. Pour un séchage supplémentaire au CO_2 supercritique, le liquide qui imprègne les gels humides doit présenter une miscibilité totale avec le CO_2. Pour cela, les gels, qui contenaient de l'eau et du LI, sont trempés dans de l'éthanol pendant 15 jours pour obtenir des gels avec des pores remplis principalement par de l'éthanol. Ensuite, l'éthanol a été échangé avec du CO_2 liquide à 8 ° C et 6 MPa pendant 5 heures. Il est à noter que le liquide ionique n'est probablement pas totalement retiré du gel au cours de l'extraction avec de l'éthanol et qu'une partie du LI est extraite par du CO_2 liquide. Enfin, la température et la pression ont été élevées à 38 °C et 10 MPa. Après 10 minutes, la pression a été relâchée lentement pendant 12h. Les échantillons obtenus sont transparents (figure IV-1), sans fissures et présentent un retrait qui dépend de la composition du gel.

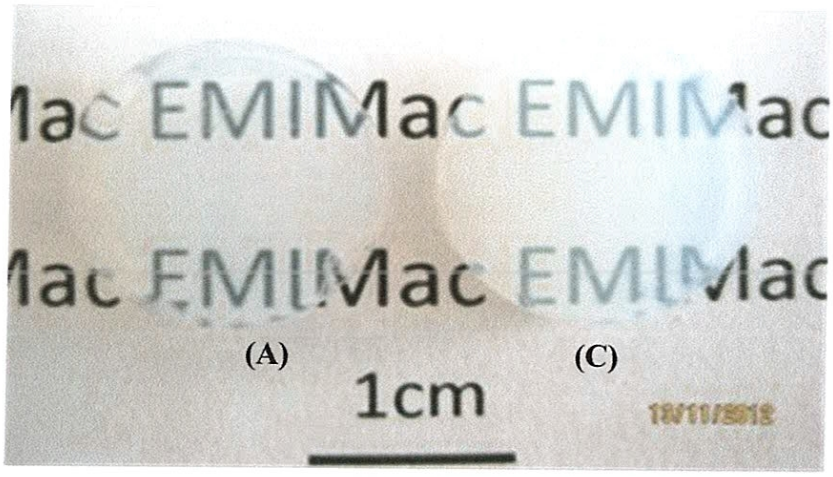


Figure IV-1: Photographies des aérogels synthétisés, (les échantillons (A) et (C))

VI. Méthodes de caractérisation

VI.1. Les mesures de conductivité électrique

Ces mesures ont été effectuées sur les ionogels utilisant un nouveau montage décrit sur la (Figure IV-2). La cellule cylindrique permettant ces mesures est composée d'un moule en téflon contenant l'ionogel, les 4-électrodes en Pt passant à travers les côtés du moule sont partiellement immergés dans l'ionogel. Les quatre électrodes sont des fils de Pt avec une section de 0,5 mm. Ces fils ont été immergés dans la majeure partie des gels sur une longueur de 7 mm et fixés sur le moule pour faire en sorte que toutes les mesures soient effectuées dans les mêmes conditions. Le moule a une forme cylindrique avec une profondeur de 5 mm et un diamètre de 15 mm. Les quatre fils sont connectés à un générateur d'impulsions (Aligent 33220A, 20MHz, générateur de forme d'onde arbitraire) et à un oscilloscope (TDS2022C, 200MHz, Tektronik).

Une impulsion de tension rectangulaire est appliquée entre deux (canal 1) des quatre électrodes. Ensuite, la différence de potentiel est mesurée entre les deux électrodes (canal 1) et entre les deux autres (canal 2).

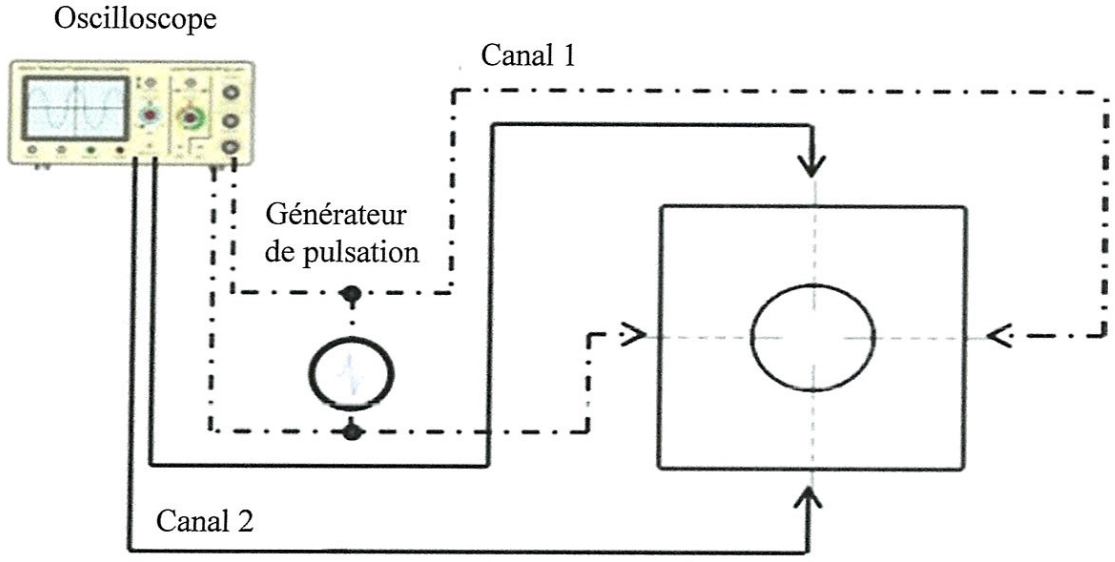


Figure IV-2 : Montage expérimental pour la caractérisation électrique des ionogels. L'ionogel est représenté par le disque avec quatre électrodes qui passe à travers le moule carré.

Tout d'abord, nous avons mesuré le domaine de stabilité électrochimique de l'EMIMAc, nous avons constaté qu'à température ambiante, l'application d'un potentiel égal à 4V et un offset égal à -1.375V, il y a oxydo-réduction du LI. Nous avons vérifié que pour un potentiel appliqué égale à 2,5 V et un offset égal à 1.25V, le LI est resté stable, pour cette raison, nous avons choisi d'étudier la réponse temporelle de nos échantillons à cette tension. Les impulsions de tension ont une valeur absolue de 3,75 V (le potentiel appliquée est égal à 2,5 V et un offset égal à -1.25V), une fréquence de 50 Hz et des durées d'impulsions de 20 ns ou 100 ns.

Ceci nous a permis de mesurer la réponse électrique du solvant contenu dans le réseau poreux des ionogels. En effet, comme le diamètre des électrodes est plus petit que la profondeur du moule (c'est à dire inférieure à la hauteur du cylindre de l'ionogel), ces électrodes sont toujours en contact avec le LI contenu dans les pores. Cela a conduit à une caractérisation électrique de nos échantillons à une échelle microscopique. De plus, comme on a appliqué des impulsions de tension rectangulaires à l'ionogels, nous avons été en mesure d'analyser la réponse temporelle de l'échantillon. Afin d'identifier clairement le rôle du réseau de silice, la première mesure de conductivité a été faite d'abord sur une solution de HCl+EMIMAc. Ensuite, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur les ionogels une heure après gélification.

VI.2. Caractérisations texturale et structurale des aérogels

Les densités apparentes des échantillons ρ_a ont été évaluées à partir de leurs poids et de leurs dimensions linéaires. Pour la caractérisation de la texture, les isothermes d'adsorption/ désorption d'azote à 77 K ont été effectués sur un Micrométrique ASAP2010. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 16 h à 50 ° C. La surface spécifique a été obtenue en utilisant la théorie BET. Sa précision est d'environ 4 %. Pour des matériaux poreux rigides, lorsque la pression relative de l'azote P/Po se rapproche de 0,99, le volume d'azote adsorbé doit correspondre au volume poreux [137]. Le temps de séjour, qui est l'intervalle de temps permettant à une variation de pression de 0,01%, a été de 10 secondes. Les distributions de taille de pores ont été obtenues à partir de la méthode BJH des branches de désorption de l'isotherme.

SAXS (diffusion des rayon X aux petits angles) et WAXS (diffusion des rayons X aux grands angles) ont été réalisés avec une configuration interne du Laboratoire Charles

Coulomb, à l'aide d'un tube à rayons X GeniX3D de Xenocs et Schneider 2D détecteur de image plate prototype, afin d'estimer la dimension fractale des matériaux et de la taille des particules et les agrégats constitutifs.

VII. Résultats et discussion

✓ Caractérisation électrique

Certains résultats de caractérisation électrique des ionogels conduisent aux figures IV -3 et IV- 4.

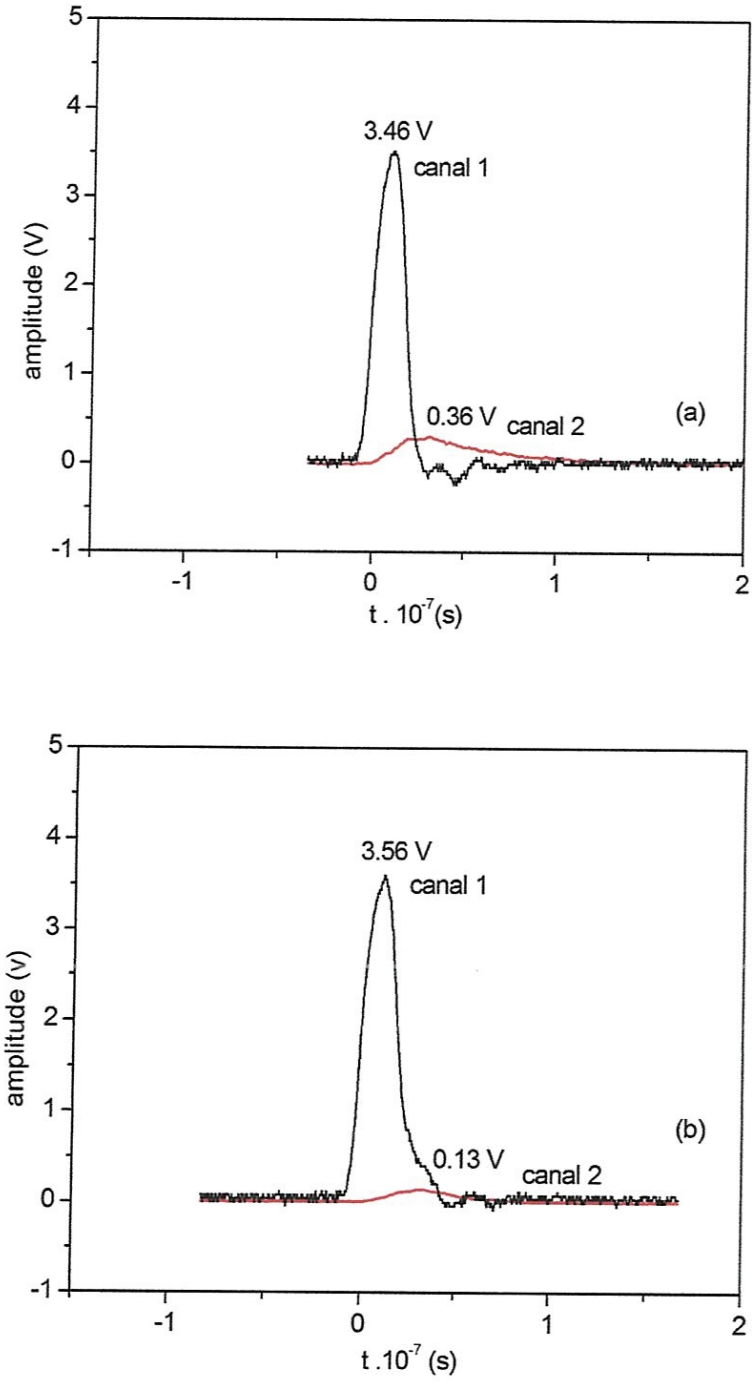
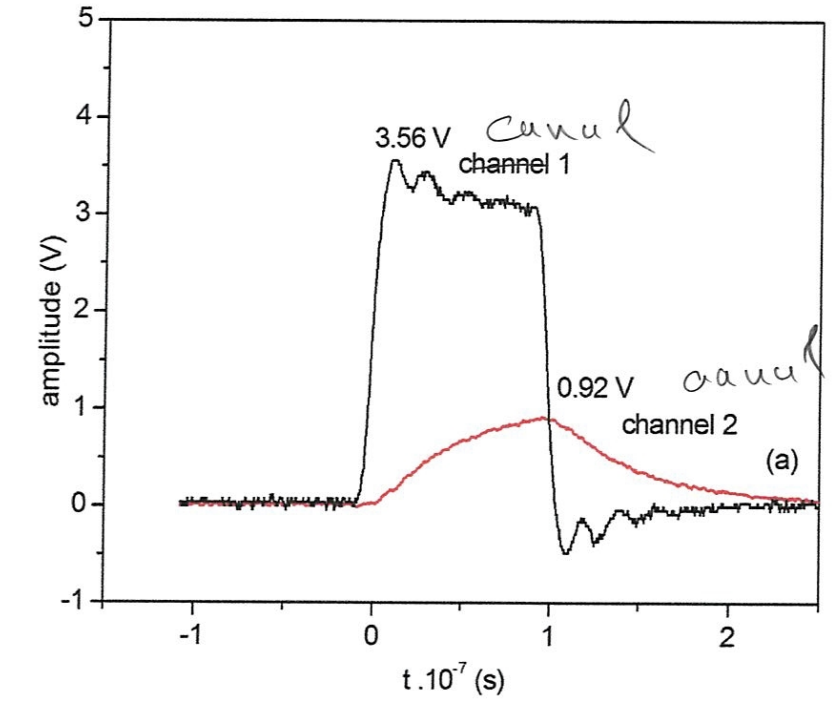


Figure IV-3: réponses temporelles électriques à une impulsion de tension rectangulaire (pour uneamplitude totale de V = 3,5 V et une durée de t = 20 ns): (a) d'une solution de HCl+EMIMAc(b) pour l'échantillon A



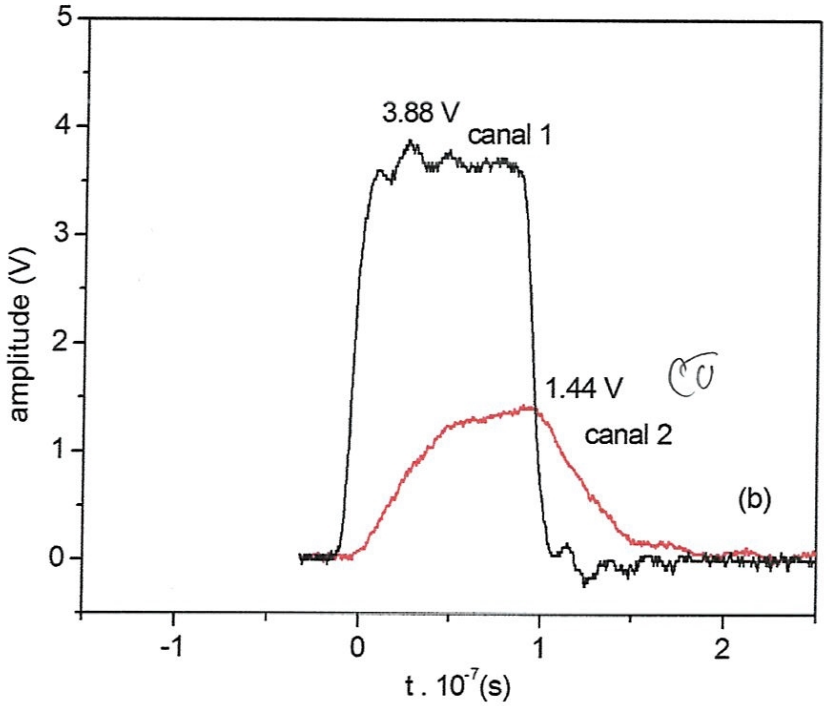


Figure IV-4: Réponse temporelle d'une impulsion électrique de tension rectangulaire (amplitudetotale de 3,75 V et de durée 100 ns) (a) pour une solution de HCl + EMIMAc, (b) pour l'échantillon E

Le maximum des amplitudes mesurées sur le canal 1 et le canal 2 est présenté dans le tableau IV-3 pour tous les échantillons.

Tableau IV-3 : Résultats de la conductivité pour les deux tensions à des durées d'impulsions 20 ns et 100 ns mesurée sur le canal 1 et le canal 2

Echantillons	20 ns		100 ns	
	Canal 1	Canal 2	Canal 1	Canal 2
A	3.56	0.13	4.08	0.29
B	3.58	0.68	4.08	1.54
C	3.56	0.67	4	1.52
D	3.52	0.58	3.88	1.44
E	3.52	0.536	3.84	1.38
EMIMAc+HCl	3.46	0.36	3.56	0.92

- Pour une durée d'impulsion d'entrée de 20 ns, le maximum de la réponse sur le canal 1 pour tous les ionogel était proche de la valeur de la tension d'entrée, à l'intérieur des fluctuations expérimentales.

- Pour une durée d'impulsion d'entrée de 100 ns, le maximum de la réponse sur le canal 1 pour tous les ionogels était supérieur à la tension d'entrée.

- Pour les deux durées, sur le canal 2, toutes les réponses ont été amorties.

- Pour la solution de HCl + EMIMAc, le maximum de la réponse sur le canal 1 est plus faible que l'impulsion d'entrée, mais avec des oscillations quelle que soit la durée d'impulsion. Les échantillons A, B, C, D, E ont la même réponse sur le canal 1 au sein des variations expérimentales

- Les échantillons B, C, D, E ont la même réponse sur le canal 2 à l'intérieur des variations expérimentales - L'échantillon A, a une réponse sur le canal 2 qui est amortie par rapport aux échantillons B, C, D, E et la Solution HCl+ EMIMAc.

Une modélisation électrique de ces réponses est présentée ci-dessous (figure IV-8).

✓ **Caractérisations structurale et texturale**

Le rétrécissement relatif qui a eu lieu au cours des différentes étapes, à partir du gel à l'aérogel, et les caractéristiques des aérogels sont présentées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Retrait constaté après chaque étape de séchage et les caractéristiques des aérogels.

Echantillon	Retrait après extraction ± 0.1 (%)	Retrait après séchage ± 0.1 (%)	Densité apparente ρ_a± 0.002 ($g.cm^{-3}$)	* volume poreux calculé V_{pc} ± 0.1 ($cm^3.g^{-1}$)	Volume poreux Désorption BJH V_{pm} ($cm^3.g^{-1}$)	$\frac{V_{pm}}{V_{pc}}$ (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
A	13.6	14.3	0,288	3.0	2,82	95	640 ± 25
B	3	8.1	0,192	4,7	3,14	67	885 ± 35
C	6	9.3	0,198	4,5	2,94	65	1090 ± 40
D	6.6	7.8	0,173	5,3	3,29	62	1040 ± 40
E	6.4	7	0,167	5,5	3,22	59	1050 ± 40

** V_{pc} est calculé à partir de la densité apparente du squelette de la silice qui est estimé dans la littérature à une valeur autour de 2 $g.cm^{-3}$ dans les gels de silice [138].*

La plupart des échantillons présentaient une faible densité et des surfaces spécifiques élevées. La surface spécifique a montré une tendance à augmenter jusqu'à une valeur maximale avec l'augmentation du rapport molaire nMTMS / nTMOS alors qu'il était tout à fait similaire quelle que soit la teneur en IL.

Une divergence entre le V_{pm} volume poreux mesuré et calculé V_{PC} a été observée. Cette divergence, qui augmente nettement lorsque la densité apparente diminue, est liée à la résistance de l'aérogel et confirme que le volume des pores ne peut pas être facilement obtenu par adsorption-désorption d'azote, tel que rapporté dans la littérature [137]. Il faut aussi noter qu'une certaine quantité de LI est probablement resté dans les aérogels (<5% poids), comme déjà décrit dans la littérature [25].

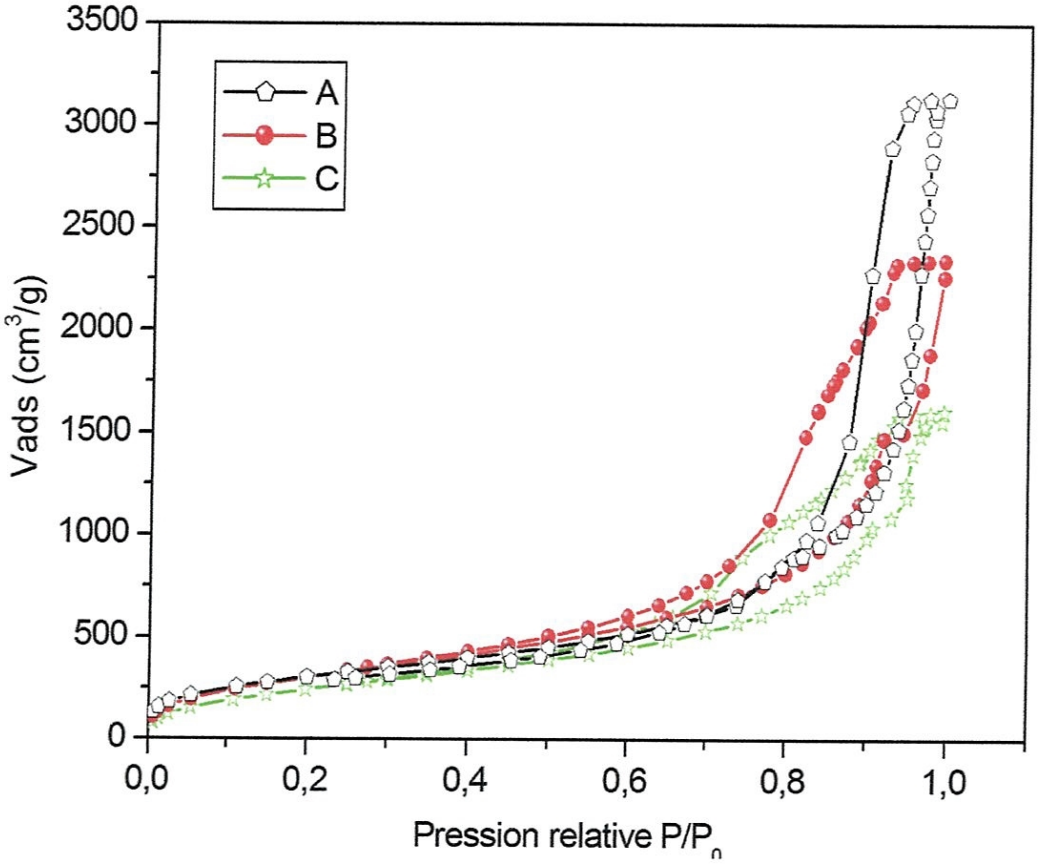


Figure IV-5 : Les isothermes d'Adsorption/Désorption

Les isothermes d'adsorption d'azote, indiquées sur la figure IV-5 pour les trois compositions sont de type IV (Annexe I).

Les distributions de taille des pores, rapportées dans la Figure IV-7a et IV-7b, sont données à titre indicatif car il est connu que ces données comportent une certaine incertitude. Cependant, ils confirment que les matériaux sont mésoporeux. Les aérogels à base de MTMS affichés une distribution de taille de pore large. Cette distribution est de plus en plus étroite et décalée vers des diamètres inférieurs lorsque la quantité en MTMS augmente (figure IV-7a). Cependant, les distributions sont presque identiques avec l'augmentation de la quantité de liquide ionique (figure IV-7b).

Tous les ionogels synthétisés sont fractals même si le domaine fractal est relativement faible (figure IV-6).

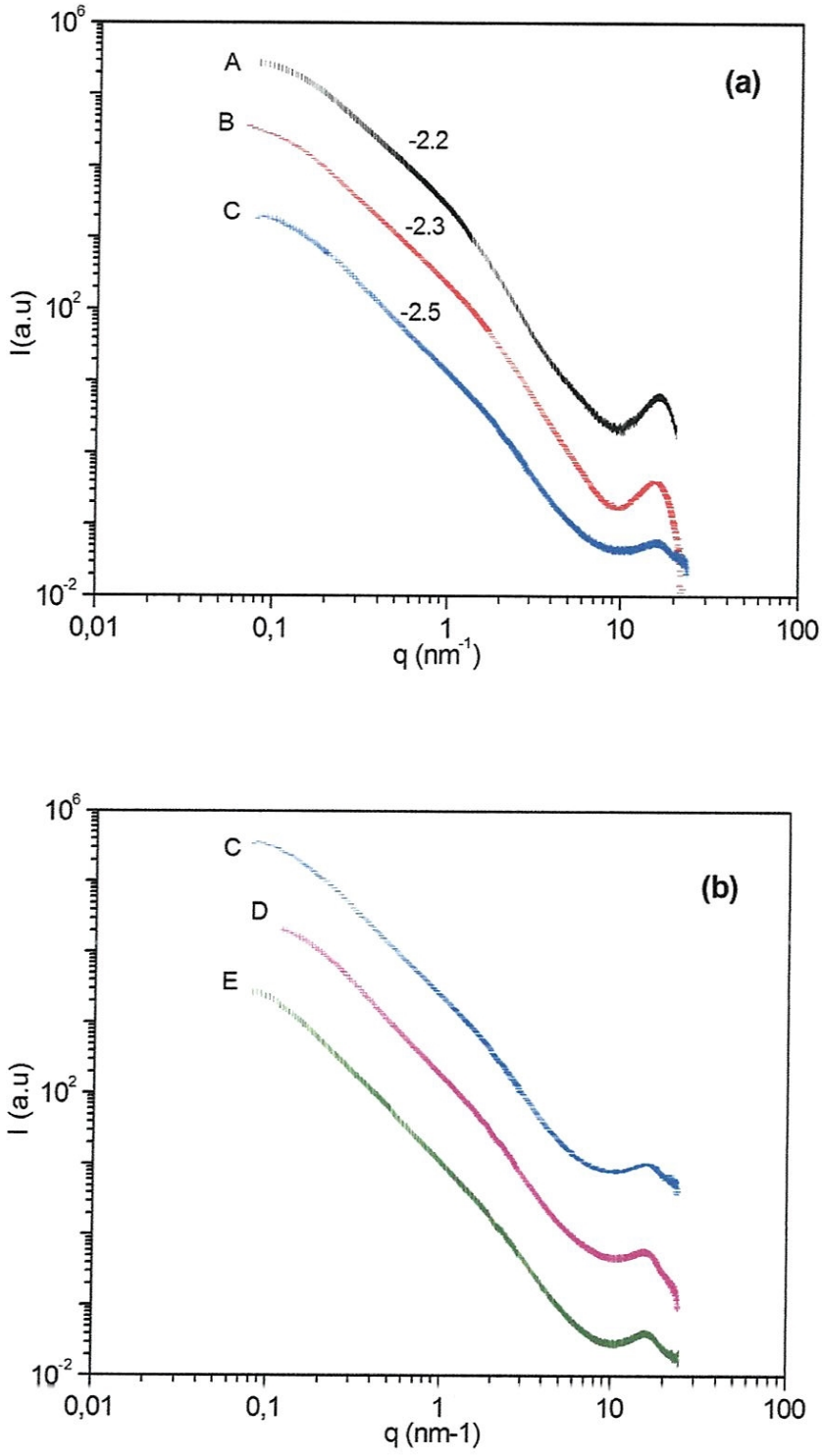


Figure IV-6: Les courbes SAXS/WAXS. (a) Effet de la quantité de MTMS(b) effet de laquantité du liquide ionique.

La dimension fractale est comprise entre 2,2 et 2,5, les valeurs qui sont caractéristiques des aérogels obtenus avec une catalyse acide. Les échantillons C, D et E

présentent le même comportement avec un domaine plus grand que les échantillons A ou B, et la dimension fractale et d'environ 2,5.

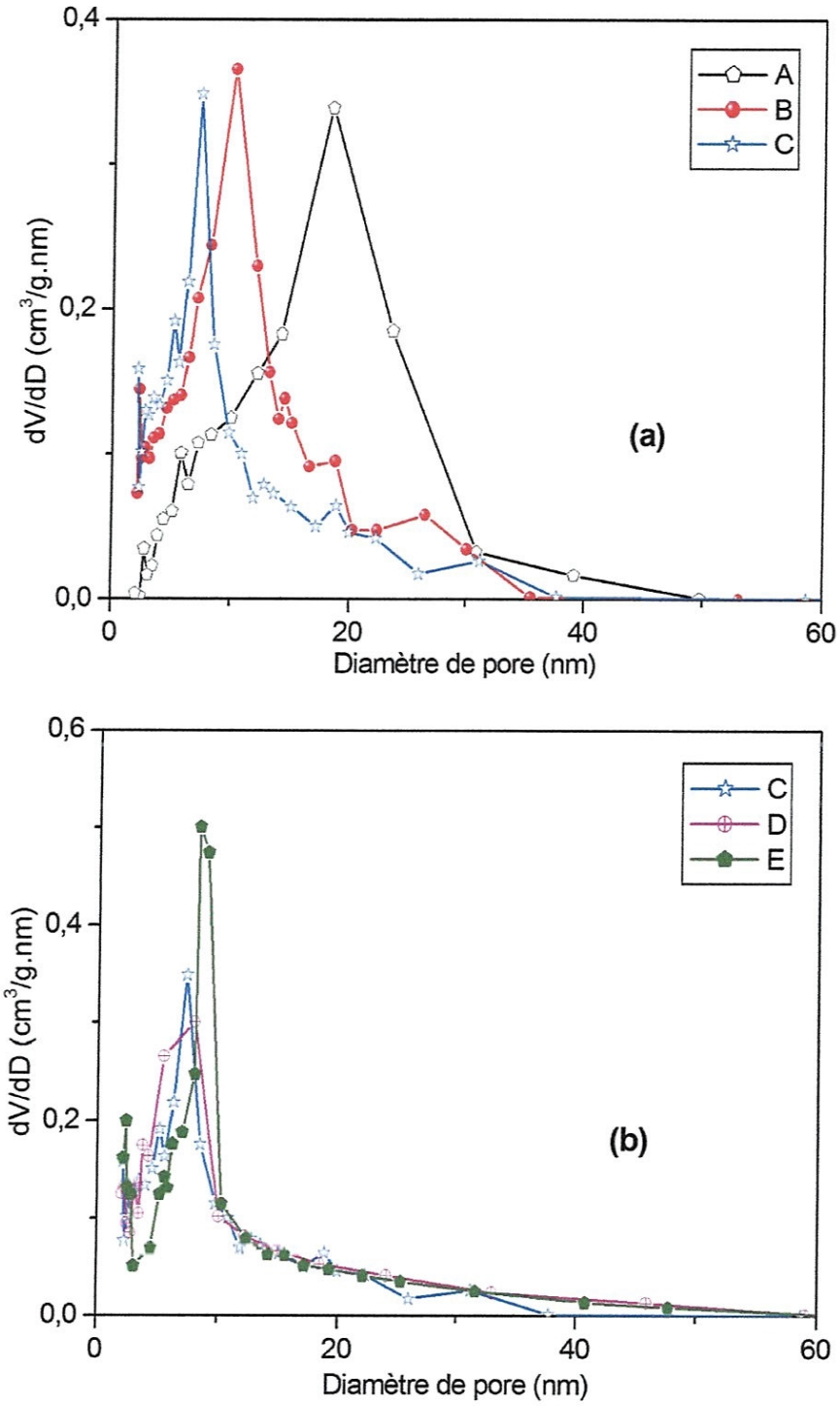


Figure IV-7 : Distributions de taille des pores obtenues à partir de la méthode BJH.
(a) Effet du rapport MTMS / TMOS (b) Effet du rapport LI

On peut noter que la présence de MTMS (groupements hydrophobes) dans le sol retarde les réactions d'hydrolyse et de condensation et augmente ainsi le temps de gélification [139]. Il est à noter que pour tous les échantillons étudiés, sauf l'échantillon A, le retrait après séchage est assez faible (<10%). Pour l'échantillon A, qui est obtenu avec une synthèse sans MTMS, l'échange de solvant conduit à une augmentation du retrait [26]. Les tensions capillaires induites par échange du LI, sont probablement trop élevées comparativement à la force du réseau de silice. Nous pouvons faire l'hypothèse que l'affinité du LI avec la surface de silice augmente ces tensions et empêche probablement son élimination complètement du gel. Pour les autres échantillons, le MTMS a pour effet une répulsion entre paroi/liquide (groupement Si-CH_3 stable sur la surface des particules de SiO_2) et fait naitre les tensions capillaires [139]. Par conséquent le retrait diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur MTMS.

Bien que la masse volumique apparente des échantillons C, D et E, varie de 0,16 à 0,2 $g.cm^{-3}$, en fonction de la proportion en liquide ionique, leur surface spécifique ne dépend pas de la densité. Leur structure et leur texture sont très similaires (figure IV-6b, la figure IV-7b et le tableau IV-4).

Sur l'échantillon A, B et C, la modification de méthyle agit bien évidemment sur la surface spécifique qui augmente avec la proportion de MTMS. Pour l'échantillon sans MTMS, la dimension fractale est légèrement plus petite et le domaine fractal est plus étroit. Le MTMS réduit les réticulations et fait que les clusters se développent lentement [140]. En ce qui concerne la texture d'aérogel, il est clair que la valeur de nMTMS / nTMOS augmente la distribution de la taille des pores, diminue la taille de pores plus petites et devient plus étroite [102]. L'EMIMAc et le MTMS induisent une modification remarquable dans la texture ou la structure des aérogels, les effets sur la conductivité sont présentés ci-dessous.

La réponse électrique de nos ionogels est typique d'un circuit série RLC. Nous montrons dans les figures IV-8 quelques exemples de circuits RLC série de signaux auxquelles une impulsion de tension rectangulaire est appliquée.

La forme de la réponse de la capacité (C) dans la simulation dépend de la durée de l'impulsion de tension: si la durée de l'impulsion d'entrée est trop courte, l'échantillon est dans l'état électrique transitoire, c'est le cas pour les impulsions de durée égale à 20 ns dans les expériences et 0,1 s dans les simulations. Pour de plus longues durées d'impulsions

(100 ns dans les expériences et 0,4 s dans les simulations), l'état transitoire est presque fini. Dans le cas des réponses mesurées sur le canal 2 (voir Résultats), l'amortissement est dû à la direction de l'application du potentiel (perpendiculaire au canal 2).

Cela peut aussi être vu dans les simulations: figure IV-8c représente la tension mesurée sur le canal 2. Bien que les simulations ne peuvent être comparés qualitativement à la tension mesurée sur les ionogels, on peut comparer les paramètres de la figure IV-8a et IV-8b, qui correspondent à la figure IV-3b et la figure IV-4b sur le canal 1, pour figure IV-8c qui correspond au canal 2 de la figure IV-3 et IV-4. La résistance menant à la figure IV-8c est 15 fois plus élevée que pour les autres simulations. Cela signifie que sur le canal 2 la résistivité temporelle mesurée est beaucoup plus grande que sur le canal 1. En effet, la tension est appliquée perpendiculairement au canal 2, de sorte que le déplacement des ions est limité entre les électrodes du canal 2.

Ce qui est intéressant à noter, c'est la différence entre les réponses des ionogels et celle de la solution de HCl + LI: les plus grandes amplitudes des réponses électriques des ionogels sur le canal 1 sont toujours plus grandes que les réponses de la solution de HCl + LI. Faisons un modèle simple pour expliquer cette différence: les molécules du liquide ionique dans la solution ont un libre parcours, car ils ne sont pas noyés dans une matrice de silice, mais la direction de leur déplacement est aléatoire (mouvement brownien). Les mêmes molécules du LI incorporés dans les pores de l'ionogel, ont un libre parcours moyen qui est plus petit (en raison des parois des pores), mais leur mouvement est orienté (dans le sens des pores). Ainsi, quand une différence de tension est appliquée, les porteurs de charge (ions du LI, ion H^+ et ions Cl^- dans les pores de l'ionogel) ont un mouvement collectif qui conduit à une apparition de résistance plus petite que la solution de HCl + le LI (lorsque le potentiel appliqué et la réponse électrique mesuré sont parallèles).

Pour comprendre toutes les caractéristiques de conduction ionique dans les pores nanométriques, il serait nécessaire d'effectuer des simulations numériques par dynamique brownienne ou des simulations de Monte Carlo. Pour conclure cette partie de la discussion, nous pouvons dire que nous avons trouvé une méthode originale pour caractériser électriquement les ionogels. Cette méthode peut être appliquée à d'autres types d'ionogels (avec un autre liquide ionique, avec différents pourcentage de LI etc...)

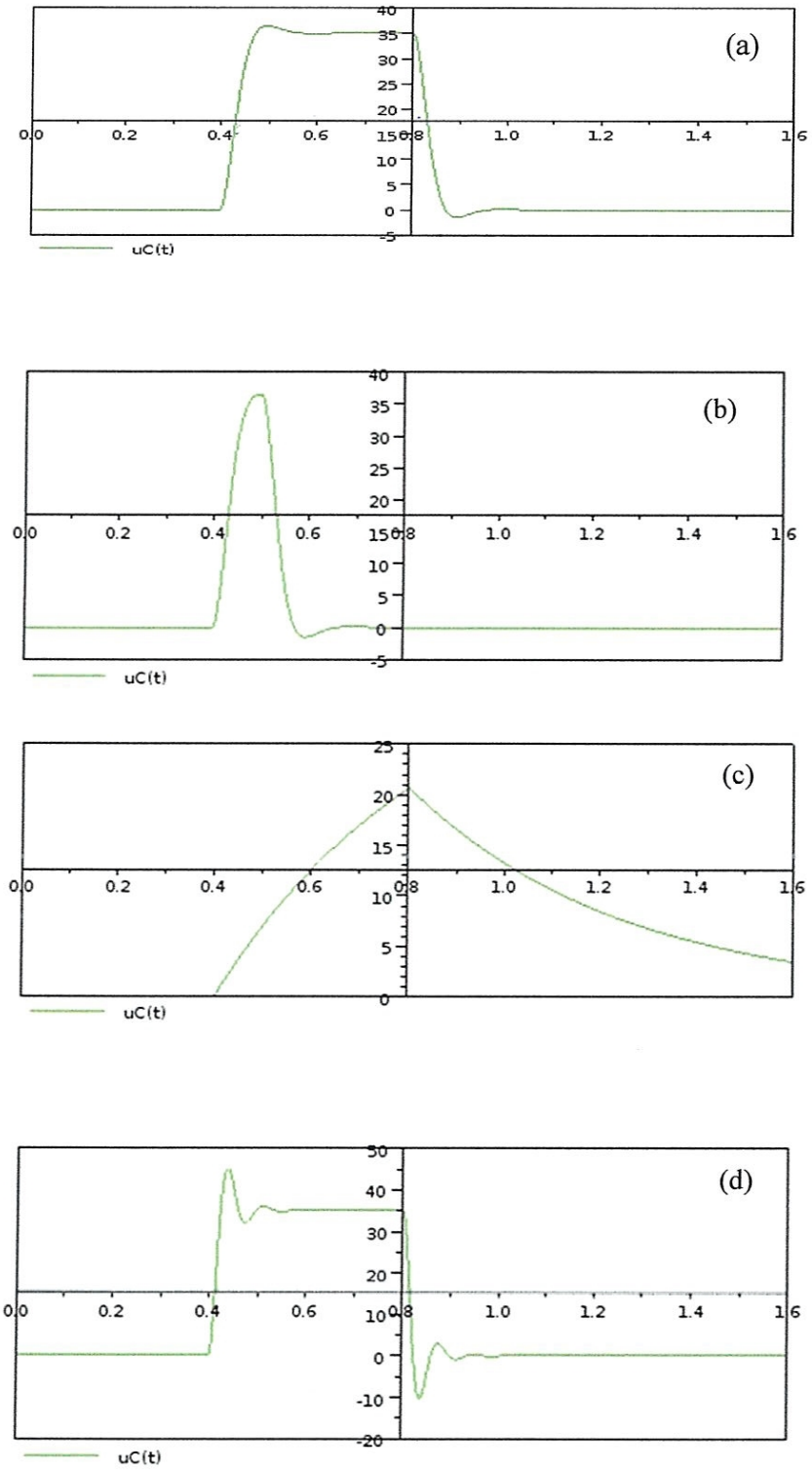


Figure IV-8: (a) R=100 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F, Δt=0.4s (b) R=100 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F,Δt=0.1s (c) R=1500 Ω, L=1.5 H, C=0.0003 F, Δt=0.4s (d) R=100 Ω, L=1.5 H, C=8.10^{-5} F, Δt=0.4s

VIII. Conclusion

Dans cette partie nous avons procédé à une synthèse des ionogels par voie hydrolytique contrairement à la majorité des travaux cités dans la littérature (un procédé non hydrolytique par l'intermédiaire de l'acide formique), afin d'éviter les retraits élevés.

Nous avons appliqué une impulsion de tension rectangulaire aux ionogels EMIMAc /silice par un système à 4 électrodes: la réponse de tension temporelle de nos échantillons peut être modélisé par un circuit RLC série. La caractérisation de texture des aérogels issus des ionogels, montre un effet significatif du rapport TMOS / MTMS sur le réseau de pores. Enfin, la structure des ionogels obtenue est typique des aérogels catalysés par un acide.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans les deux parties de notre travail, les aérogels ont été obtenus par la méthode sol-gel.

Dans la première partie nous avons appliqué une méthode numérique qui nous a permis de modéliser les structures de trois types d'aérogels de silice (deux aérogels de silice catalysée par une base de densités différentes et un aérogel colloïdale) directement à partir de leurs images TEM. Il s'agit d'une méthode alternative pour modéliser des aérogels baso-catalysés, qui peut être utilisée aussi pour d'autres matériaux à caractère fractal.

Après la reconstruction à partir des images TEM et par le calcul de la fonction de corrélation à deux points de la distribution de la matière on obtient les dimensions fractales suivantes :

- Aérogel baso-catalysée de densité 0,035 $g.cm^{-3}$ ± 0,005 $g.cm^{-3}$ (B35): la dimension fractale est D = 1,9 ± 0,5.
- Aérogel baso-catalysé de densité 0,120 $g.cm^{-3}$ ± 0,005 $g.cm^{-3}$ (B100): la dimension fractale est D = 1,8 ± 0,5.
- Aérogel de Ludox catalysé par une base de densité 0,450 $g.cm^{-3}$ ± 0,005 $g.cm^{-3}$ (LS): la dimension fractale D calculé = 1,85 ± 0,5.

Ces résultats prouvent que la dimension fractale D de l'échantillon et du modèle numérique reconstruit, est la même.

Notre modèle est différent dans le sens où il prend en compte la distribution de la matière et que seule la profondeur du matériau analysé est statistique.

La deuxième variété d'aérogel synthétisée en milieux liquide ionique, présente plusieurs avantages mais nous avons vu qu'il était impossible de faire leurs reconstructions, toutefois leur caractère conducteur nous a poussé à faire une autre étude sur la relation structure ou texture et la conductivité de ces systèmes.

Nous avons choisi pour la synthèse, la voie hydrolytique pour avoir le moins de retrait possible et rapproché au maximum la structure de l'ionogel sur lequel des mesures de conductivité ont été réalisées à celle de l'aérogel obtenu après séchage supercritique.
Sur les ionogels de silice des mesures de conductivité ont été effectuées ont appliquant une impulsion de tension rectangulaire, en utilisant un système à quatre électrodes: la réponse temporelle de tension de nos échantillons peut être modélisée par un circuit RLC série. Par comparaison avec une solution de HCl+EMIMAc, la résistivité des ionogels

dépend de la texture poreuse. En effet, les ions à l'intérieur des pores des ionogels ont un mouvement collectif influencé par les parois des pores, contrairement à celle de la solution de HCl+EMIMAc, où seule intervient l'agitation thermique.

La caractérisation de texture des aérogels, montre un effet significatif du rapport TMOS/MTMS sur le réseau de pores. Enfin, la structure est typique aux aérogels catalysés par un acide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] S. Spagnol, B. Lartigue, A. Trombe, V. Gibiat, Europhys. Lett. 78, (2007), 46005.

[2] D. Cule, S. Torquato, J. Appl. Phys. 86, (1999), 3428.

[3] C.L.Y. Yeong, S. Torquato, Phys. Rev. E. 58, (1998), 224.

[4] C.L.Y. Yeong, S. Torquato, Phys. Rev. E. 57, (1998), 495.

[5] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake, J. Chem. Phys. 95,(1991),6151.

[6] P. Levitz, Adv. Colloid Interface Sci. 71, (1998), 76.

[7] C. Manwart, S. Torquato, R. Hilfer, Phys. Rev. E 62,(2000),893.

[8] F. Bourgeois, F. Courteille, Chem. Eng. Technol. 33, (2010), 1290.

[9] M.G. Politis, E.S. Kikkinides, M.E. Kainourgiakis, A.K. Stubos, Microporous Mater. 110, (2008), 92.

[10] M. Kolb, R. Botet, R. Jullien, Phys. Rev. Lett. 51, (1983), 1123.

[11] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. 51, (1983), 1119.

[12] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Electrochimica Acta. 51, (2006), 5567.

[13] P.E. Rakita, ACS Symp.Ser, ed.R.D.Rogers and K.E.Seddon, Am. Chem.Soc. 856, (2003), 32.

[14] S.Keskin, D.Kayrak,Talay, U.Akman, O.Hortacsu, J.of Supercritical Fluids. 43, (2007), 150.

[15] S.Dai, Y.H.Ju, H.J.Gao, J.S.Lin, S.J.Pennycook,C.E.Barnes, Chem. Comm. 3, (2000), 243.

[16] A.Vioux, L.Viau, S.Volland, J. Le Bideau, C.R.Chimie. 13, (2010), 242.

[17] M.A. Néouze, J. Le Bideau, F.Leroux, A.Vioux, Chem.Commun. (2005), 1082.

[18] A.Karout, A.C.Pierre, J. Non-Cryst. Solids. 353 (2007) 2900.

[19] M.A.Klingshirn, S.K.Spear, J.D.Holbrey, R.D.Rogers, J.Mater.Chem. 15, (2005), 5174.

[20] A.K.Gupta, M.P.Singh, R.K.Singh, S.Chandra, Dalton Trans. 41, (2012), 6263.

[21] M.A. Néouze, J. Le Bideau, P.Gaveau, S.Bellayer, A.Vioux, Chem. Mater. 18, (2006), 3931.

[22] A.Karout, A.C.Pierre, J. Sol-Gel. Sci Technol. 49, (2009), 364.

[23] J.Zhang, Q.Zhang, X.li, S.Liu, Y.Ma, F.Shi, Phys.Chem.Chem.Phys. 12, (2010), 1971.

[24]Y.Zhou, J.H.Schattka, M.Antonietti, Am.Chem. Society. 4, (2004), 477.

[25] A.Karout, A.C.Pierre, Catalysis Communications. 10, (2009), 359.

[26] C.J Brinker, G.W Scherer. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press. 1990

[27] L.Kokon, J.Phalippou, « Aérogels, Aspects fondamentaux », Technique de l'ingénieur, AF 4-3609, Paris, (2004)

[28] R.K.ILer. The chemistry of silica, wiley interscience publication, New York, 1979.

[29] F.Ribo, « Synthèse et caractérisation de sols et gels à base d'oxyde d'yttrium ou de cérium », Thèse, Universsité paris VI, 1990.

[30] J.Phalipou, L'industrie céramique. 2, (1987), 131.

[31] B. Mandelbrot, Les objets fractals, Champs Flammarion, 4eme édition, 1999

[32] A.Ponton, S.Warlus, P.Griesmar, J Colloid Interface Sci. 249, (2002), 209.

[33] E.Anglaret, A.Hasmy, R.Jullien, Physical review letters.75, (1995), 4059.

[34] J.Hammersley, oxford mathematical institute news. letter. 3 (2005)

[35] S.Sallard, « Etude électrochimique des cinétiques de polycondensation sol -gel et de la fractalité des xérogels », thése, Ecole normale supérieure de Cachan, 2004.

[36] J. Livage, C. Sanchez, J. Non-Cryst. Solids. 11, (1992), 145.

[37] R.Morrison, R.Boyd, Organic chemistry 1970.

[38] J.D.Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.

[39] T.N.M.Bernards, M.J.Van Bommel, A.H.Boonstra, J.Non-Cryst.Solids.134, (1991), 1.

[40] D.R.Azolin, C.C.Moro, T.M.H.Costa, E.V.Benvenutti , J.Non-Cryst.Solids 337, (2004), 201.

[41] A.A.Venkatewara, G.M. Pajonk, N.N. Parvathy, J. Sol-Gel. Sci Technol. 3, (1994), 205.

[42] J.F Lepage, J.Cosyns, P.Courty, E.Freund, J.P.Frank, Y.Jacquin, B.Juguin, C.Marcilly, G.Martino, J.Miquel, R.Montarnal, A.Sugier, H.V. Landeghem, Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip.

[43] R. Deshpande, D. Hua, D. Smith, C.J. Brinker, J.Non-Cryst Solids. 144, (1992), 32.

[44] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, J.Mat. Sci. 17, (1982), 3371-3379.

[45] L.L. Hench, in Science of Ceramics Chemical Processings, Eds. L.L. Hench, and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1986, 52-64.

[46] E. Hümmer, X. Lu, T. Rettelbach, J. Fricke, J.Non-Cryst Solids. 145, (1992), 211-216.

[47] D.M. Smith, D. Stein, J.M. Anderson, W. Ackerman, J.Non-Cryst Solids. 186, (1995), 104.

[48] F. Swertfeger, N. Hüsing, U. Schubert, J.Sol-Gel Sci Technol. 2, (1994), 103.

[49] S.S. Kistler, J. Phys. Chem. 36, (1932), 52.

[50] G.M.Pajonk, Revue de Physique appliqué. 24, (1989), 4.

[51] M.J.Bommel, A.B.Haan, J.Mat. Sci. 29, (1994), 943.

[52] J.Phalippou, L.Kocon, « Elaboration des gels et des Aérogels », Techniques de l'ingénieur. J 2-2230, Paris (2004).

[53] A.W. Francis, J. Phys. Chem. 58, (1954), 1099.

[54] H.D. Gesser, P.C. Goswami, Chemical Reviews. 4, (1989), 89.

[55] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J.Am. chem. Soc. 60, (1938) 309.

[56] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S. Sing et K.K. Unger, Pure and Applied Physics. 66, (1994), 1739.

[57] B.B. Mandelbrot, « The fractal geometry of nature », freeman, New-York (1983)

[58] M. Leverrier-Foret, « Etude par diffusion élastique et inélastique des neutrons de la structure et de la dynamique vibrationnelle d'aérogels de silice » Thèse, Montpellier 2, 1992.

[59] S.R. Forrest, T.A. Witten, J. Phys A, 12, (1979), 109.

[60] D. Avnir, P. Pfeifer, New J. Chem, 7, (1983), 71.

[61] A. P. Legrand, « The surface properties of silicas », Chapter 2, « Fractal Characteristics of silica surfaces and aggregates », John Wiley and Sons New York, (1998).

[62] F. Ehrburger and R. Jullien, « Determination of the fractal dimension of aggregates using the intra-aggregate pore-size distribution », Characterization of porous solids I. Elsevier, Amsterdam. 39, (1988), 441.

[63] M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, C. Eyraud, thermochimica acta. 21, (1977), 59.

[64] E. Bugnicourt, J. Galy, J.F. Gérard, F. Boué, H. Barthel, Polymer. 48, (2007), 949.

[65] H. Barthel, Colloids and Surface A. 101, (1995), 217.

[66] C. Aubert and D.S. Cannell, Phys. Rev. Lett. 56, 1986, 738.

[67] P. Levitz, Europhys.Lett. 39, (1997), 593.

[68] P. Levitz, J. Phys. Chem. 97, (1993), 3813.

[69] A. Hasmy, N. Olivi-Tran, R. Jullien, J. Phys. Condens. Matter 10, (1998), 4947.

[70] N. Olivi-Tran, A. Hasmy, J. Phys. Condens. Matter 11, (1999), 7971.

[71] A. Hasmy, N. Olivi-Tran, Phys. Rev. E 59, (1999), 3012.

[72] P. Walden, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg. 21, (1914), 405.

[73] G. Moutiers, I.Billard, Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie, Technique de l'ingénieur, AF 2-6712, Paris, 2005.

[74] J.Weng, C.Wang, H.Li,Y.Wang, Green chemistry. 8, 2006, 96-99.

[75] D.Gerhard, S.C.Alpaslan, H.Gores, M.unerdingen, P.Wasserscheid, chem.commun, (2005), 5080.

[76] H.Chen, D.C.Kwait, Z.S.Gonen, B.T.Weslowski, D.J.Abdallah, R.G.Weiss, chem. mater. 14, (2002), 4063.

[77] J.Cadena, J.I.Anthony, J.K.Shah, J.F.Bbrenneck, E.J.Magin, J. Am. chem. Soc. 126, (2004), 5300.

[78] D.Zhao, Z.Fei, T.J.Geldbach, R.Scopelliti, P.JDyson, J. Am. Chem .soc. 126, (2004), 15875.

[79] J.S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Inorg. Chem. 21, (1982), 1263.

[80] M. Yoshizawa, H. Ohno, Chem. Commun. (2004), 1828-1829.

[81] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, J. Electrochem. Soc., 151, (2004), 33-39

[82] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH: Weinheim, (2003).

[83] V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, J. Electrochem. Soc. 142, (1995), 116.

[84] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Inorg. Chem, 35, (1996), 1168.

[85] D.A. Jaeger, C.E. Tucker, Tetrahedron Lett. 30, (1989), 1785-1788.

[86] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, Chem. Comm. (1990), 1715

[87] J. Sun, M. Forsyth, D.R. Mac Farlane, J. Phys. Chem. B. 102, (1998), 8858.

[88] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun ;J. Phys. Chem. B 103, (1999), 4164.

[89] K. R. Seddon, J. Chem. Tech. Biotech 68, (1997), 351

[90] R. D. Rogers, Green Chem. 5, (2000), 94

[91] H. Tokuda, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, J.Phys. Chem. B. 110, (2006), 2833.

[92] C. Chiappe, D. Pieraccini, J. Phys. Org. Chem., 18, (2005), 275.

[93] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. Nature 439, (2006), 831.

[94] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J. K. Dixon, J.L. Anderson, J. F. Bren-Necke, J. Chem. Thermo. 37, (2005), 559.

[95] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, J. Chem. Soc Dalton. 8, (1999), 2133.

[96] A. Visser, J. Holbery, R. Rogers, Chem. Commun. 23, (2001), 2484.

[97] S. Dzyuba, R. Bartsch, Chem Commun. 16, (2001), 1466.

[98] S. Chun, S.V Dzyuba , R.A Bartsch, Anal. Chem. 73, (200), 3737.

[95] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, Thermochim. Acta. 97, (2000), 357,

[100] P.A. Hunt, J. Phys. Chem.B. 111, (2007), 4844.

[101] F. Endres, S. Zein El Abedin, Phys. Chem. Chem. phys. 8, (2006), 2101.

[102] M.A.Néouze « Ionogels obtenus par confinement d'un liquide ionique dans une matrice à base de silice », Thèse, université Montpellier II, 2005.

[103] J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F.J. Brennecke, Phys. Chem. B

109, (2005), 6366.

[104] M.A. Néouze, J. Le Bideau, F.Leroux, A.Vioux, Chem.Commun. (2005) 1082.

[105] M.A. Néouze, J. Le Bideau, A.Vioux, Chem. Mater. 33 (2005) 217.

[106] M.A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A.Vioux, Chem. Mater.18, (2006), 3931.

[107] K.R. Seddon, A. Stark, A.J. Torres, Pure Appl. Chem. 72, (2000), 2275

[108] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, Phys. Chem. Chem. Phys. 3, (2001), 5192

[109] G.Law, P.R. Watson, A.J. Carmichael, K.R. Seddon. Phys. Chem. Chem. Phys. 3, (2001), 2879.

[110] C. L. Hussey, AdV. Molten Salt Chem. 5, (1983), 185.

[111] J. Zhang, A. M. Bond, Analyst, 130, (2005), 1132.

[112] U. Schroder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S.

Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, New J. Chem. 24, (2000), 1009.

[113] F. Endres, S. Zein El Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys. 8, (2006), 2101.

[114] J. Zhang, A. M. Bond, Analyst, 130, (2005), 1132.

[115] M.Galinski, A.Lewandoowski, I.Stepniak, Electrochim.Acta 51, (2006), 5567.

[116] R. Hagiwara, Y. Ito, Journal of Fluorine Chemistry 105, (2000), 221.

[117] D.R.McFarlane, J.Sun, J.Golding, P.Meakin, M.Forsyth, Electrochim.Acta 45, (2000), 1279.

[118] H.Every, A.G.Bishop, M.Forsyth, D.R.MacFarlane, Electrochim.Acta 45, (2000), 1279.

[119] H.Matsumoto, M.Yanagida, K.Tanimoto, M.Nomura, Y.Kitagawa, Y.Miyazaki, Chem.lett. (2000), 922.

[120] J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Homann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastor ; Ecotox. Environ. Safe. 60, (2005), 350.

[121] J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning, B. Jastor, Chem. Rev. 107, (2007), 2183.

[122] S. Stolt, M. Matzke, J.Ranke, Green. Chem.11, (2007), 1170.

[123] M. Matzke, S. Stolte, K.Thiele, T.Juffernholz, J.Arning, J. Rank, U. Welz-Biermann, B.Jastorff. Green chem. 9, (2007), 1198.

[124] T.Thuy Pham, C.W.Cho, Y.S.Yun, A review. Water res. 44, (2010), 352.

[125] J.Rank, A.Muller, U.Bottin-Weber, F.Stock, S.Stolt, J.Arning, R.Stormann, B.Jastorff, 'Lipophillicity parameters for ionic liquid cation and their correlation to in vito cytotoxicity'.Ecotox. Environ. Safe. 67, (2007), 430.

[126] K.G. Sharp, G.W. Scherer Journal of Sol-Gel Science and Technology. 8, (1997), 165.

[127] F. Shi, Q. Zhang, D. Li, Y. Deng, Chem. Eur. J. 11, (2005), 5279.

[128] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Electrochimica Acta 51, (2006), 5567.

[129] P.E.Rakita, , Symp.Ser, ed.R.D.Rogers, K.E.Seddon, Am.chem.Soc. 856, (2003),32.

[130] S. Keskin, D. Kayrak Talay, U. Akman, O. Hortacsu, J. of Supercritical Fluids. 43, (2007), 150.

[131] M.A. Klingshirn, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, J.Mater.Chem. 15, (2005), 5174.

[132] A.K.Gupta, M.P.Singh, R.K.Singh, S.Chandra, Dalton Trans. 41, (2012), 6263.

[133] J.Zhang, Q.Zhang, X.li, S.Liu, Y.Ma, F.Shi, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, (2010), 1971.

[134] Y. Zhou, J.H. Schattka, M. Antonietti, J. Am. chem. Soc. 4, (2004), 477.

[135] C. Goeury, A. Hedjiedj, M. Nadi, ITBM-RBM 22, (2001), 371.

[136] J.F.Quinson, M. Pauthe, M. Lacroix, T. Woignier, J. Phalippou, H. Hdach, J. Non Cryst.Solids. 699, (1992), 147.

[137] G. Reichenauer, G.W. Scherer, J. Non-Cryst Solids. 285, (2001), 167.

[138] A. Ayral, J. Phalippou, T. Woignier, J. Mater. Science. 27, (1992) 1166.

[139] F. Schwertfeger, W. Glaubitt, U. Schubert, J. Non-Cryst. Solids. 145, (1992). 85.

[140] A.R. Venkateswara, G.M.Pajonk, J. Non-Cryst.Solids. 285, (2001), 202.

ANNEXES

ANNEXE I :

Technique d'adsorption d'azote [1]

A.I. Introduction

Les isothermes d'adsorption/ désorption d'azote à 77 K ont été effectués sur un Micrométrique ASAP2010 (Laboratoire Charles Coulomb, Université Montpellier II). Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 16 h à 50 ° C. Le temps de séjour, qui est l'intervalle de temps permettant à une variation de pression de 0,01%, a été de 10 secondes. Les distributions de taille de pores ont été obtenues à partir de la méthode BJH des branches de désorption de l'isotherme.

A.I.1. Classification des isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption physique est révélatrice des caractéristiques texturales du matériau étudié. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives (elle permet d'apporter des informations sur la présence d'une micro, méso ou macro-porosité). L'analyse peut en être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique en cinq types très distincts (Figure A-1) décrite par l'IUPAC [2,3].

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants

mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible. On observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares. Elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

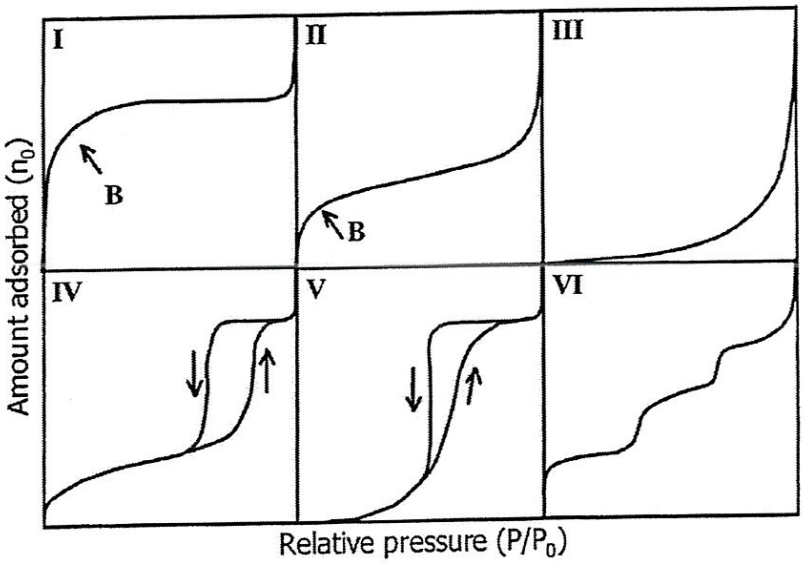


Figure A-1: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [1,2,3].

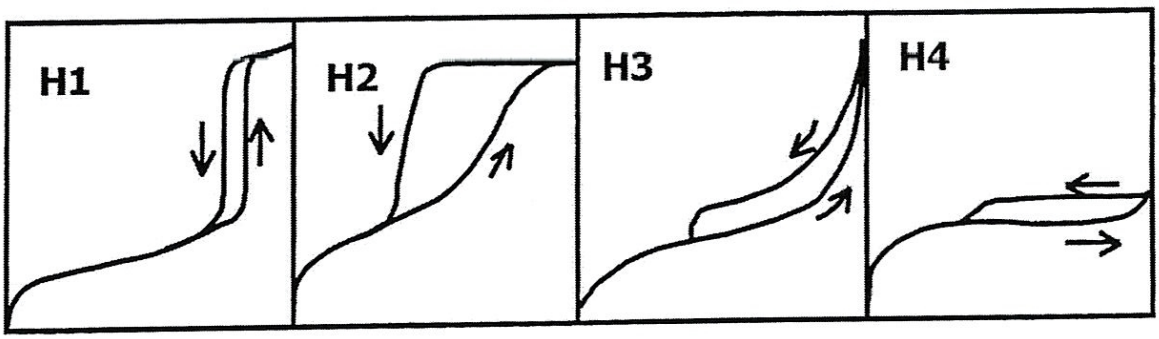


Figure A-2: Les différentes formes d'hystérésis [1,2,3].

A.I.2. Méthode de calcul de la surface spécifique (SBET)

La méthode utilisée est celle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [4]. Les hypothèses sont les suivantes :

- La surface du solide est uniforme.

- L'adsorption s'opère sur un nombre de couches infini.

- La chaleur d'adsorption est identique pour toutes les couches hormis la première.

- A l'équilibre, les vitesses auxquelles les molécules adsorbent ou désorbent la surface sont égales.

Ces hypothèses conduisent à la relation suivante entre le volume de gaz adsorbé à la pression P (noté Va) et le volume de gaz adsorbé dans la monocouche (V_m). L'équation BET simplifiée pour un grand nombre de couches adsorbées peut s'écrire [1]:

$$\frac{P/P_o}{V_a(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} P/P_o \qquad \text{Equation A-1}$$

P/P_0 est la pression relative (pression d'adsorption divisée par la pression de saturation).

V_a (cm^3/g) est le volume adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant à la pression considérée.

V_m (cm^3/g) est le volume d'une couche monomoléculaire d'adsorbat sur la surface développée par l'unité de masse d'adsorbant.

C : est une constante qui varie avec l'interaction adsorbant-adsorbat.

Cette équation signifie que P/P_0 est une fonction linéaire de au moins sur un certain domaine de pression relative. Ce domaine peut s'étendre de 0,05 à 0,35 mais il est souvent beaucoup plus étroit que cela. En particulier, en présence d'une abondance de micropores, il n'y a pas de partie vraiment linéaire. Dans le cas de matériaux purement microporeux, il est logique de prendre la droite tangente à l'origine de la courbe. Avec α, la pente de la droite et β, l'ordonnée à l'origine, on a :

Cette équation signifie que **$(P/P_0)/V_a (1-P/P_0)$** est une fonction linéaire de ***P/P0*** au moins sur un certain domaine de pression relative. Ce domaine peut s'étendre de 0,05 à 0,35 mais il est souvent beaucoup plus étroit que cela. En particulier, en présence d'une abondance de

micropores, il n'y a pas de partie vraiment linéaire. Dans le cas de matériaux purement microporeux, il est logique de prendre la droite tangente à l'origine de la courbe. Avec α, la pente de la droite et β, l'ordonnée à l'origine, on a [1] :

$$C=\frac{\alpha}{\beta}+1 \qquad V_m=\frac{1}{\alpha+\beta} \qquad \text{Equation A-2}$$

La surface spécifique (S_{BET}) dans notre travail est calculée dans la gamme de pressions relatives comprises entre $0.05 \leq P/Po \leq 0.30$. Elle est représentative des interactions entre la surface du matériau et la molécule adsorbée. Elle est reliée (Equation A-3) à la fraction de surface, θ, non occupée par des molécules adsorbées (bien que suffisamment d'adsorption se soit produite pour recouvrir théoriquement la surface selon une monocouche):

$$\theta_0=\frac{1}{\sqrt{C}+1}=\left(\frac{P}{Po}\right)_{monocouche} \qquad \text{Equation A-3}$$

A.I.2. Calculs des volumes poreux et détermination de la distribution de tailles de pores

La méthode utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent notée méthode BJH [5]. Elle implique essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K, de type IV dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2 (Figure A-2).

Cette méthode repose sur les hypothèses et équations suivantes:

- La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.

- L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.

- La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores. Elle relie la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire, et le rayon de courbure r_K du ménisque liquide formé (r_K est appelé « rayon de Kelvin »). Pour le diazote adsorbé à 77 K, la loi de Kelvin s'écrit:

$$r_K = \frac{-0{,}415}{\log(P/Po)} \qquad \text{Equation A-4}$$

La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur *t* dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (on utilise l'équation de Harkins et Jura pour exprimer t (Equation A-6) car on considère habituellement que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et le diazote condensé par capillarité).

- Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin *r*K par la relation:

$$r_p = r_k + t \qquad \text{Equation A-5}$$

$$t = \left(\frac{0{,}1399}{0{,}034 - \log(P/Po)} \right)^{1/2} \qquad \text{Equation A-6}$$

- On admet que la différence entre les quantités de gaz adsorbé lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre P_{n-1} et P_n provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisscur dc la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Les différentes étapes de calcul pour obtenir à partir de ces équations le volume poreux associé à chaque taille de pores est décrit en détail à la référence [1].

ANNEXE II :

Annexe 3 : Diffusion centrale des rayons X [6].

I.1.5 Introduction.

Dans un domaine de longueurs comprises entre un et quelques centaines de nanomètres, les principales méthodes expérimentales de caractérisation microstructurale utilisent de façon complémentaire la diffusion d'un rayonnement et la microscopie électronique en transmission. Le choix du rayonnement utilisé, neutrons, rayons X ou lumière, dépend du pouvoir diffusant et de la transparence du matériau vis-à-vis de celui-ci, de la taille des entités diffusantes et de leur contraste avec la matrice environnante. Dans le cas des rayons X, on observe un signal de diffusion centrale lorsque des hétérogénéités de densité électronique de dimensions colloïdales sont présentes au sein de l'échantillon. Ainsi depuis les travaux de Guinier en 1937 [7], la diffusion centrale des rayons X est devenue la technique de choix habituellement utilisée pour étudier les milieux désordonnés, qu'ils soient solides ou liquides, amorphes ou cristallisés.

La courbe lg **I**(q) en fonction de lg q représente les divers domaines pouvant être observés dans le cas des aérogels (figure **A-3.**).

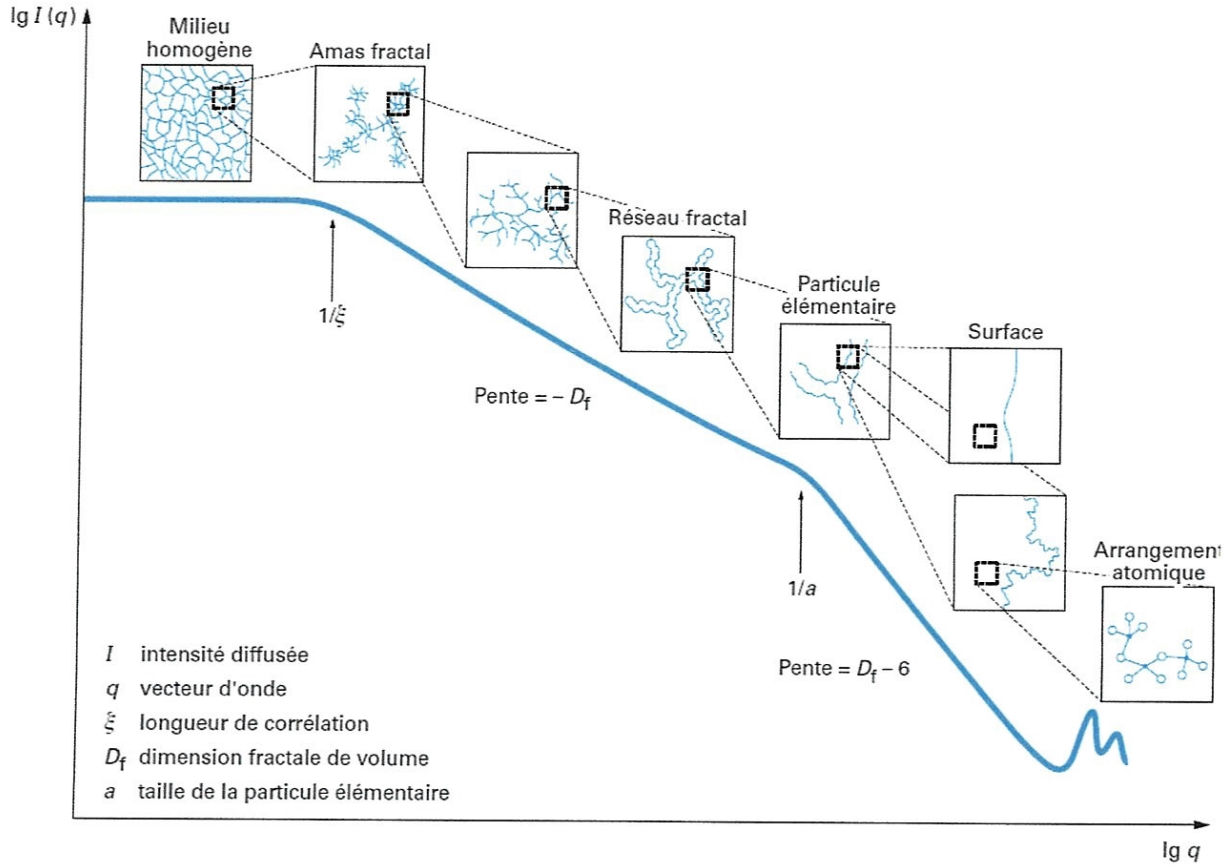


Figure A-3 : Représentation schématique d'un spectre de diffusion centrale I(q) = f(q) en coordonnées logarithmiques d'un matériau présentant une géométrie fractale

Lorsqu'on explore les grandes échelles (q faible), l'aérogel apparaît comme étant homogène et l'intensité diffusée est constante. Les aérogels de silice de très faible densité présentent une géométrie fractale qui se traduit par le fait que, en deçà d'une longueur de corrélation ξ, le matériau n'apparaît plus homogène. On considère, en première approximation, que la longueur de corrélation peut être assimilée à la taille moyenne des amas qui s'accolent les uns aux autres pour édifier le matériau macroscopiquement homogène [6].

Dans le domaine fractal, l'aérogel est self-similaire et sa géométrie est conservée par dilatation d'échelle. Cette propriété est schématiquement représentée sur le graphe.

La borne inférieure du domaine fractal correspond à la taille de la particule élémentaire a, à partir de laquelle l'édifice structural du gel a été formé.

Dans ce domaine d'échelle compris entre a et ξ où le matériau est fractal, l'intensité diffusée obéit à la loi de puissance :

$$I(q) \propto q^{-D_f}$$ Equation A-7

Avec D_f dimension fractale de volume.

La mesure de l'étendue du domaine fractal nécessite l'évaluation de la taille des particules et de la valeur de la longueur de corrélation. La longueur de corrélation est obtenue en ajustant la courbe expérimentale avec l'équation théorique [8] de l'intensité diffusée décrivant tout à la fois le domaine homogène (régime de Guinier) et le régime fractal. La longueur de corrélation correspond au changement entre ces deux régimes.

La dimension de la particule élémentaire est estimée à partir du changement de régime entre le domaine fractal et le domaine de vecteur d'onde correspondant aux détails de la surface des particules.

Pour des vecteurs d'onde encore plus élevés, la pente de la courbe renseigne sur la morphologie de la surface. D'une manière générale :

$$I(q) \propto q^{D_S - 6}$$ Equation A-8

avec D_S dimension fractale de la surface.

Pour un matériau biphasique, présentant une surface lisse, D_S est égal à 2 et l'on retrouve la loi de Porod (équation (4)).

$$I(q) \propto q^{-4}$$ Equation A-9

La diffusion centrale des rayonnements a été appliquée aux aérogels de silice présentant des structures différentes suivant les conditions de catalyse. Les structures extrêmes correspondent aux aérogels synthétisés en milieu acide et basique. Seuls les aérogels de très faible densité peuvent présenter une géométrie fractale.

Pour les gels acides, la figure **A-4** montre que le domaine de fractalité augmente lorsque la densité apparente des échantillons diminue. Il s'étend sur pratiquement

deux ordres de grandeur pour le plus léger. La dimension fractale, déduite de la pente de la courbe, reste constante dans la série et égale à 2,2. La taille des particules est voisine de 0,8 à 1 nm. On remarque que, dans le domaine de Porod, la pente - 3 indique que la surface des particules est rugueuse. Mentionnons qu'un traitement thermique à très faible température (250 à 300 °C) a pour effet d'éliminer la rugosité de surface [9]. La pente prend alors la valeur de - 4.

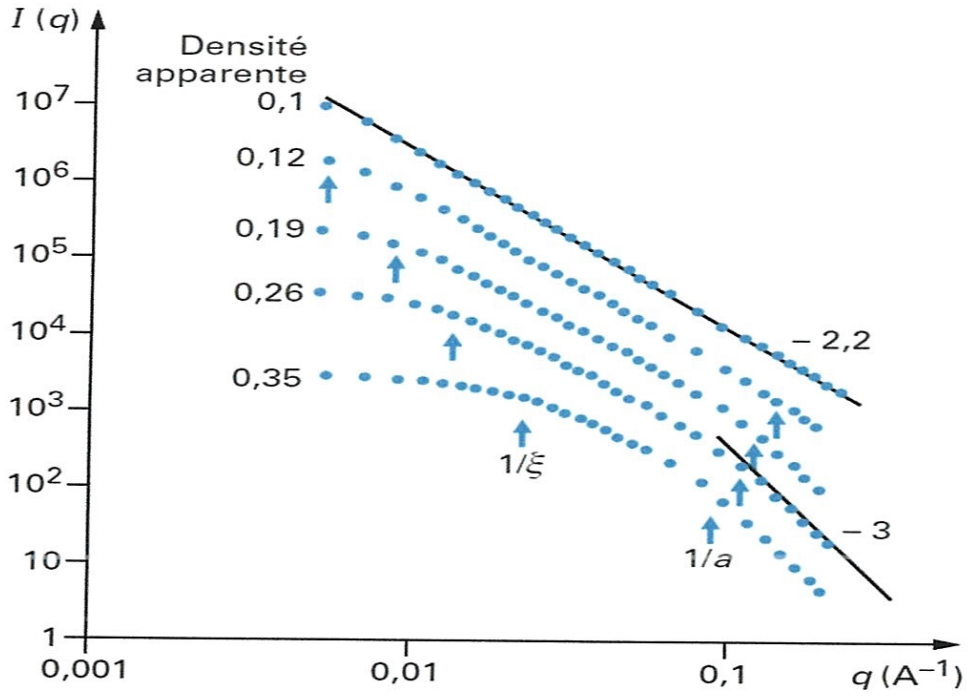


Figure A-4 : Mise en évidence par diffusion centrale des neutrons d'une géométrie fractale pour les aérogels de silice élaborés en milieu acide, en fonction de la densité apparente

Dans le cas de la catalyse basique, il faut élaborer des aérogels de très faible densité pour clairement définir un domaine fractal (figure **A-5**). L'étendue de ce domaine reste plus restreint que pour les aérogels acides. La dimension fractale de volume est alors de 1,8. Les aérogels basiques sont édifiés à partir de particules dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm. Ces particules, de taille plus importante, présentent une surface lisse, ce que traduit la valeur de la pente égale à - 4, mesurée dans le domaine de Porod.

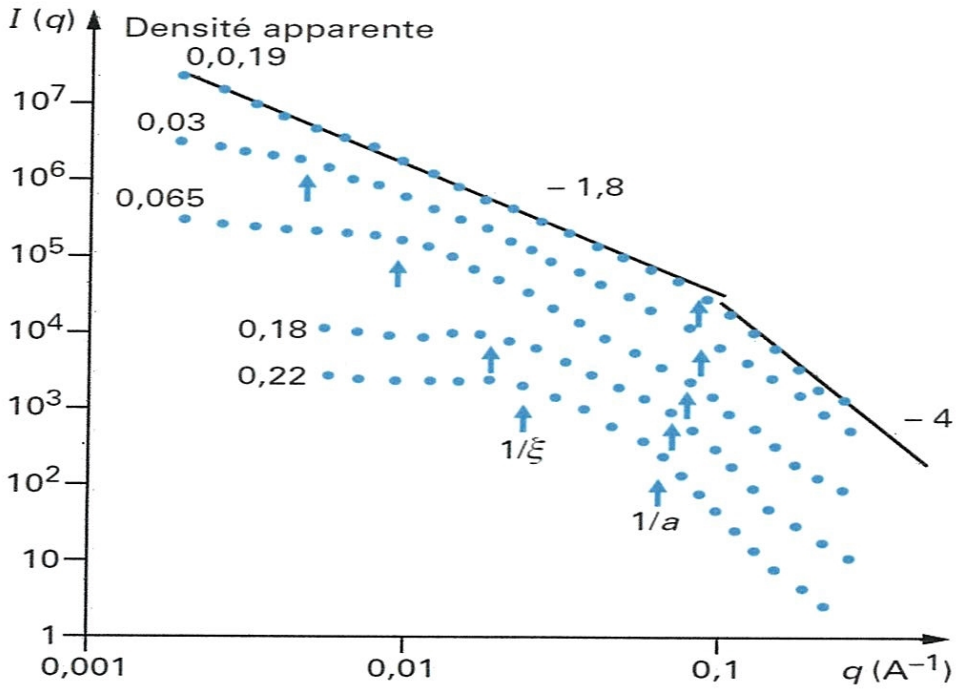


Figure A-5 : Diffusion centrale des neutrons d'aérogels basiques en fonction de la densité apparente

Références des annexes

[1] F. Rouquerol, L. Luciani, P.Llewellyn, R.Denoyel, J.Rouquerol, 2003, « Texture des matériaux pulvérulents et poreux », Techniques de l'ingénieur, P1050, Paris.

[2] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes. N. Pericone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, , Pure Appl. Chem. 66, (1994), 1739.

[3] K.S.W. Sing, Pure. Appl. Chem. 54, 1(982), 2201.

[4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J.Am.Chem.Soc. 60, (1938), 309.

[5] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P.J. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, (1951), 373.

[6] L. Kocon, J. Phalippou, « Caractérisation des propriétés des aérogels », technique de l'ingénieur, J6-2231, Paris, 2012

[7] A. Guinier, G. Fournet, "Small-angle scattering of X-rays". John Wiley & Sons, Inc, 1955, New-York.

[11] S.H. Chen, J. Teixera, Phys. Rev. Lett., *17*, p. 2583-6 (1986).

[12] R. Vacher, T. Woignier , J. Phalippou, J. Pelous, E. Courtens. Rev. Phys.Appl., *4*, (1989), 127-31

RESUME

ملخص

ان معرفة البنية الداخلية للمواد المسامية يعتبر عاملا جد مهما لحساب خواصه الفزيائية.

يتكون هذا العمل من جزئين, أما الأول منه فيركز على الأيروجل السيليكاتية المحفزة قاعديا و غروية, مشكلة مواد كسرية مستخدمين طريقة جديدة لإعادة بناء الايروجيل انطلاقا من صور. TEM باستخدام طريقة تكرارية نحصل على ابعاد كسرية متطابقة مع ابعاد المادة الحقيقية لنحصل عليه عن طريق الة الربط بين نقطتين على عكس تلك المستعملة لإعادة بناء المواد المسامية المذكورة في الابحاث السابقة. طريقتنا تعتمد على توزيع المادة و ليس الشبكة المسامية ,متميزة كليا بذلك كونها غير احصائية على العموم , مما يعني ان الاحداثيات في اتجاه Z,نحصل عليها بالإحصاء. اما الاحداثيات X و Y هم عناصر المادة ويمكن الحصول عليهم من صور TEM لعيناتنا.

في الجزء الثاني لدينا نوع اخر من gel دائما سيليكاتي مستخلص من مزج TMOS/MTMS بنسب مختلفة وفي تراكيز مختلفة من السائل الايوني. يؤثر LEMIMac تأثيرا كبيرا على كيفية gélification. التميزات المستعملة تبين فعل نسيجي لهذه التركيزات على الأيروجل المرافقة. بنية الأيروجل تم قياسها بواسطة جهاز SAXS. تم تحفيز الأيروجل بواسطة حمض. قياسات الناقلية اخدت بواسطة نظام كهربائي جديد بواسطة اربعة أقطبه و الذى سمح لنا دراسة الناقلية الأيونية بسلم المسامات. النتائج المحصل عليها, بينت انه يمكننا نموذجة زمن الاستجابة الكهربائية ل ايونوجل السليكا/ EMIMac بواسطة دارة كهروبائية RLC على التسلسل.

كلمات مفتاحية:, الأيروجل ,TEM ,اعادة بناء, ناقلية كهربائية, تميز بنيوي نسيجي.

Abstract

The knowledge of the internal structure of porous materials is of main importance to compute their physical properties. We focus here on base catalyzed and colloidal silica aerogels, which are fractal materials and we use an original method for the reconstruction of these aerogels from TEM images. The method used is iterative and leads to the same fractal dimension as the real material, computed from the internal two point correlation function. Unlike reconstruction of porous materials found in the literature, our method is based on the distribution of matter and not of the porous network and moreover, has the advantage to be only half statistical, i.e. only the coordinates in the z direction are statistically obtained while the coordinates x and y of the elements of matter are exactly obtained from TEM images of our samples. The second part was a different kind of gels always based on silica was synthesized from a mixture, TMOS / MTMS in different proportions changing the ionic liquid concentration. EMIMac have significant influence in the gelation process. The textural characterizations showed an effect of these concentrations on the corresponding aerogels: pore size distributions and effectives surfaces. The structure of the aerogels was measured with a SAXS apparatus and was typical of acid catalyzed aerogels. Conductivity measurements, operated on the ionogels, were carried out using an original electrical 4 electrodes set up which allowed us to study the ionic conductivity at the pore scale. The results obtained showed that one can model the electrical temporal response of the EMIMAc silica ionogel with a RLC series circuit.

Keywords: Aerogels, MET, reconstruction, ionogels, electrical conductivity, structural and textural characterization

Résumé

La connaissance de la structure interne des matériaux poreux est un facteur particulièrement important pour calculer leurs propriétés physiques. Ce travail est constitué de deux partie la première se concentre sur les aérogels de silice baso-catalysés et colloïdales, qui sont des matériaux fractals et nous utilisons une méthode originale pour la reconstruction de ces aérogels à partir des images TEM, on utilisant une méthode itérative qui conduit à une dimension fractale identique à celle du matériau réel, calculé à partir de la fonction de corrélation à deux points. Contrairement à la reconstruction de matériaux poreux trouvés dans la littérature, notre méthode est basée sur la distribution de la matière et non du réseau poreux, et présente l'avantage de ne pas être totalement statistiques, c'est à dire que les coordonnées dans la direction z sont statistiquement obtenue alors que les coordonnées x et y sont des éléments de la matière et ils sont obtenues à partir des images TEM de nos échantillons. Dans La deuxième partie on a un autre type de gels toujours à base de silice ces derniers ont été synthétisés à partir d'un mélange TMOS/MTMS dans des proportions différentes et dans différente concentration en liquide ionique. L'EMIMac a une influence notable dans le processus de gélification. Les caractérisations ont montré un effet de texture de ces concentrations sur les aérogels correspondants: les distributions de tailles de pores et surfaces des effectifs. La structure des aérogels a été mesurée avec un appareil SAXS. Les aérogels ont été catalysée par un acide. Les mesures de conductivité, exploités sur les ionogels, ont été effectuées en utilisant un système électrique original à 4 électrodes et qui nous a permis d'étudier la conductivité ionique à l'échelle des pores. Les résultats obtenus ont montré que l'on peut modéliser la réponse électrique temporelle des ionogels de silice/EMIMac avec un circuit RLC série.

Mots-clés: Aérogels, MET, reconstruction, ionogels, conductivité électrique, la caractérisation structurale et texturale