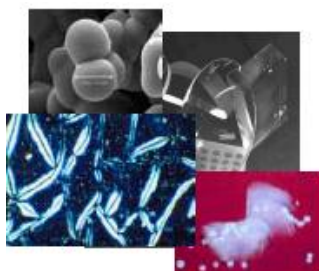




## Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel



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

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

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

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

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

## GENERALITES

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

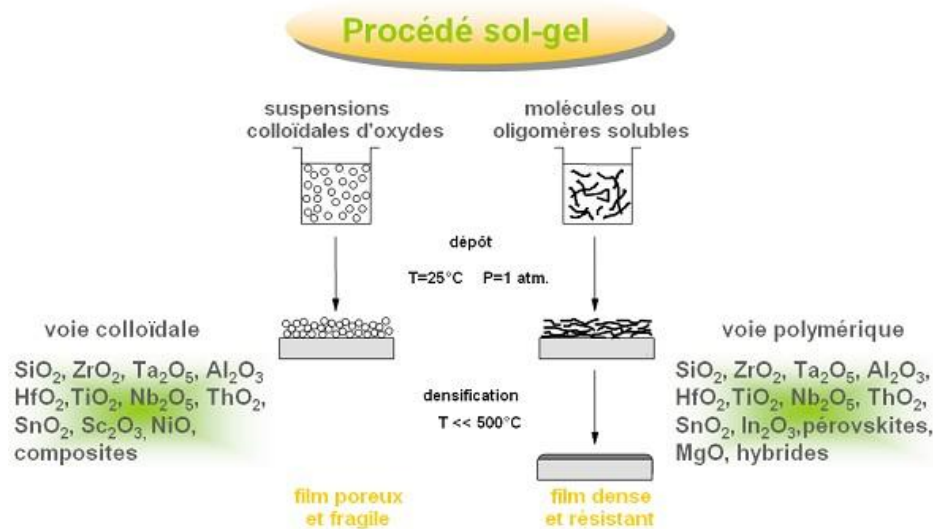
Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

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

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

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

- ◆ **Voie inorganique** ou **colloïdale**: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- ◆ **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.



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

## LE PROCÉDE SOL-GEL : POLYMERISATION MINÉRALE

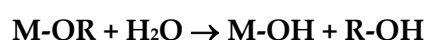
### ASPECTS CHIMIQUES DE LA POLYMERISATION SOL-GEL PAR VOIE METALLO-ORGANIQUE

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : M(OR)<sub>n</sub> où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn...) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné.

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



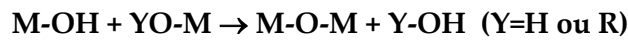
(1) Réaction d'hydrolyse (cas où X=H)



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée **sol**.

(2) Réaction de condensation (cas où X=M)

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

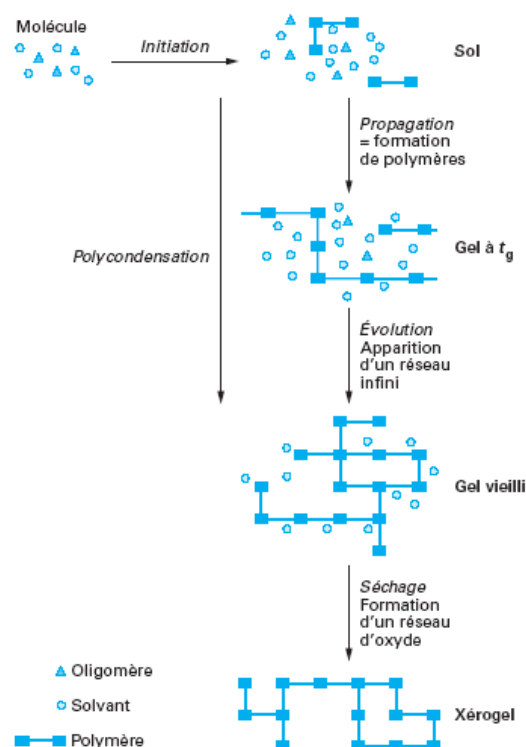
### (3) Cas des alcoxydes de silicium

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé **TMOS** et **TEOS** respectivement). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Comme on le verra plus tard, ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium  $\text{Si}(\text{OR})_4$ .

→ Hydrolyse :  $\text{Si-OR} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Si-OH} + \text{ROH}$  (par ex.  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

→ Condensation :  $\text{Si-OH} + \text{RO-Si} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$  ou  $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \Rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$



Description schématique du processus de polymérisation sol-gel

### GELIFICATION ET STRUCTURE DU GEL

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi.

La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

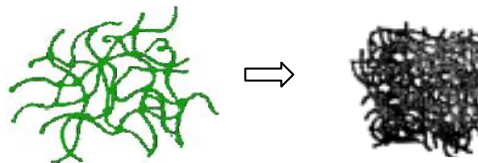
Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante.

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport  $[H_2O]/[M]$ .

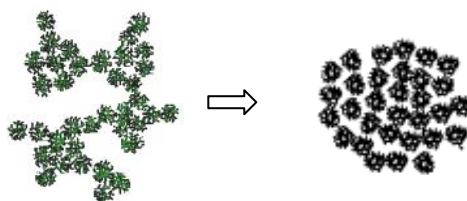
### INFLUENCE DU pH

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

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



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



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

### VIEILLISSEMENT DES GELS

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

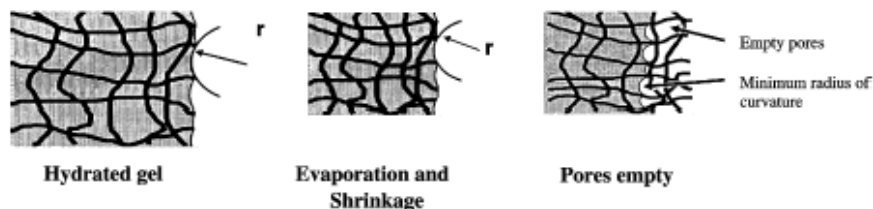
- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitation)
- la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

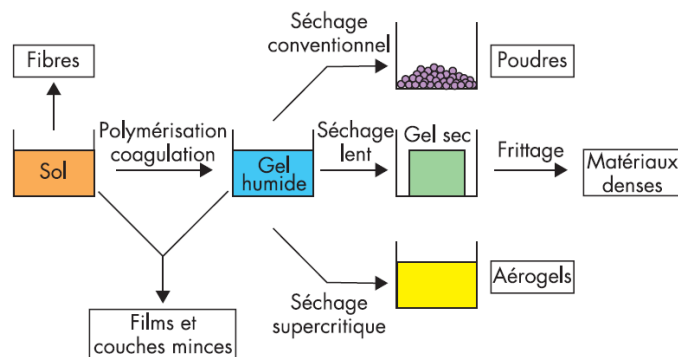
### SECHAGE DES GELS

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

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



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



↳ **xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%**

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

↳ **aérogel : séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume**

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

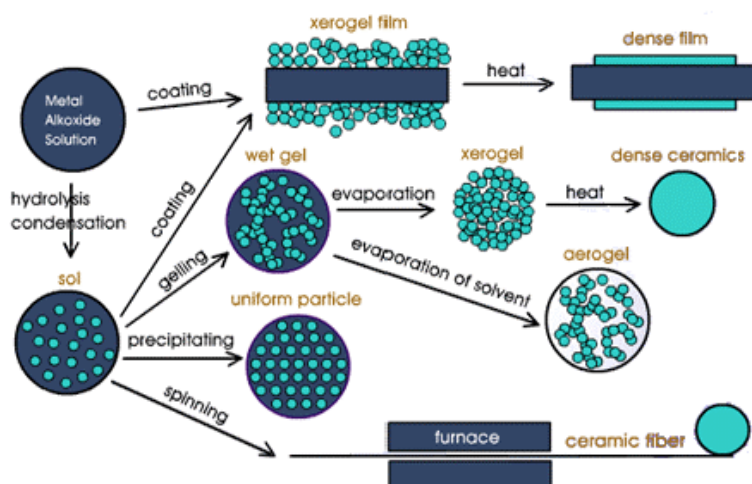


Structure d'un aérogel

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée.

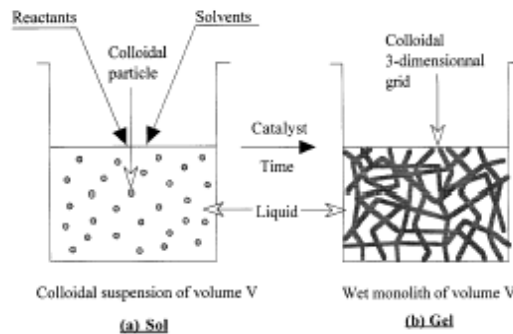
À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces :





## ASPECTS CHIMIQUES DE LA POLYMERISATION SOL-GEL PAR VOIE INORGANIQUE

Lors de la synthèse par voie inorganique, des particules colloïdales de solides indépendantes sont souvent formées dans la 1ère étape du procédé. Cela mène alors à un sol. Chaque particule colloïdale possède une structure interne d'enchevêtrements plus ou moins denses. Dans la 2<sup>ème</sup> étape, ces particules vont se lier entre elles afin de former un réseau tridimensionnel de structure ouverte. Cela mène alors au gel. Selon le mode de séchage, ce procédé peut amener à la formation de matériaux très denses que sont les céramiques.



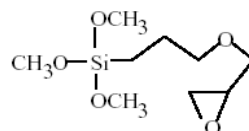
## MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES / INORGANIQUES

La chimie douce mise en jeu dans le procédé sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer intimement, au sein d'un même matériau, des espèces minérales et organiques et de former ainsi des matériaux hybrides aux propriétés spécifiques. Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcoxysilanes  $R'_{(4-x)}Si(OR)_x$  bien connus dans la chimie des silicones.

Ces molécules comportent simultanément des fonctions hydrolysables (Si-OR) qui donnent naissance à un réseau de silice et des fonctions organiques (Si-R') qui restent fixées sur le squelette de silice. Selon sa nature, le groupement organique jouera le rôle de modificateur ou de formateur.

Dans le premier cas, il confère à la silice des propriétés particulières (hydrophobe, optique, électrique, chimique,...).

Dans le second cas, le groupement organique est polymérisable (vinyl, époxy, méthacrylate) et une double réticulation a lieu (organique et minérale) conduisant à de véritables copolymères organo-minéraux.



Glycidoxy propyl trimethoxysilane (GPTMS)

Ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de possibilités nouvelles. Ils se situent entre les verres et les polymères organiques. Ils présentent la souplesse des polymères associée à la résistance des verres vis-à-vis des rayonnements UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur.

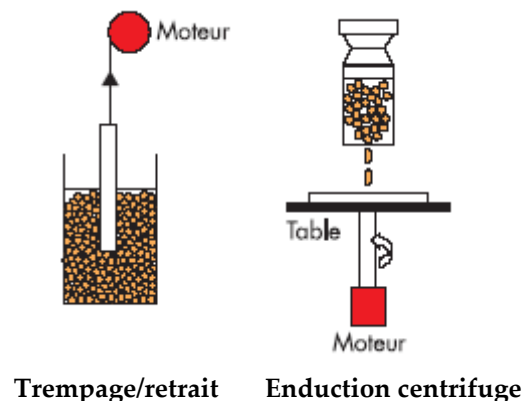


## MISE EN ŒUVRE – TECHNIQUES DE DEPOT

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m<sup>2</sup>. L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

Dans le cas des dépôts à la tournette (spin-coating), les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage et l'état xérogel est atteint en quelques minutes. Le sol n'étant souvent pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes, qui peuvent être ensuite transformés en verres par traitement thermique.



## APPLICATIONS

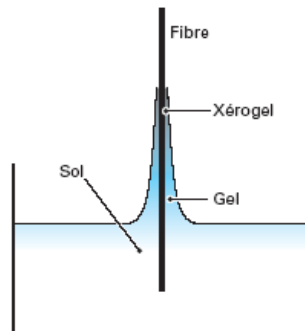
Les rétroviseurs commercialisés en 1959 par la firme allemande Schott Glaswerke furent suivis de beaucoup d'autres produits, en particulier des revêtements anti-reflet qui améliorent les propriétés optiques des vitrages pour le bâtiment. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs.

Les applications des matériaux sols-gels sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration des verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variée. Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut ainsi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges d'alcoxydes de silicium et d'alcoxydes de titane ou

zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or, ...) sont par exemple fabriquées de cette manière.

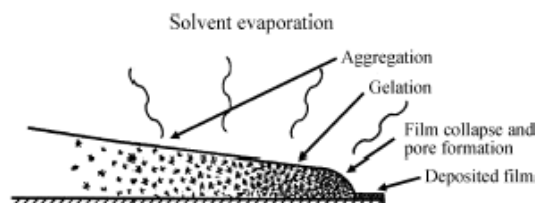
## FIBRES

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



Dépôt d'un xérogel à la surface d'une fibre

La fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.



Formation d'un film sol-gel

La conversion en xérogel a lieu généralement rapidement, étant donné que la couche de gel est très mince (quelques micromètres). Une étape de cuisson permet de passer au verre. Pour de telles applications, on utilise des verres de haut indice, à base de mélanges Si-Zr ou Si-Ti qui permettent de confiner la lumière et de la guider efficacement.

## COUCHES MINCES

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches. Il permet également de réaliser des revêtements multi-composants ( $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ) en mélangeant simplement les alcoxydes correspondants dans la solution de départ.

Il est aussi possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées : films poreux ou denses selon le pH de l'hydrolyse de la silice par exemple. Un composé organique peut également être ajouté à la matrice minérale. Il permet de réduire le degré de liaison, d'augmenter l'adhésion du film et surtout d'introduire des groupes fonctionnels réactifs.

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

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet la modification des propriétés optiques : coloration, antireflet, absorption des UV, pouvoir réfléchissant, contraste des écrans cathodiques... La tendance actuelle pour créer de nouveaux produits verriers, avec de nouvelles fonctionnalités, est de modifier la surface du verre par un dépôt plutôt que de changer sa composition. Le procédé sol-gel permet de réaliser des films colorés transparents ou opalescents qui trouvent des applications dans les lampes halogènes, les verres automobiles ou encore les bouteilles.



**Verre de vitre avec un revêtement sol-gel poreux anti-réflexion en bas et sans revêtement en haut.**

Les revêtements sont parfois de véritables nanocomposites. Par exemple, les films réfléchissants produits par Schott Glaswerke ( $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ ) ou Asahi Glass ( $\text{TiO}_2\text{-Au}$ ), sont formés d'une matrice de  $\text{TiO}_2$  contrôlant la réflectivité et dans laquelle sont dispersées des particules métalliques qui confèrent les propriétés d'absorption souhaitées. Le CEA a également développé une application pour ce procédé dans le cadre de ces travaux sur le laser Mégajoule. Les  $6500 \text{ m}^2$  de couches minces optiques nécessaires vont être réalisées à 96 % par voie sol-gel. Le procédé permet d'obtenir des matériaux homogènes de grande pureté, à des coûts inférieurs à ceux de la méthode PVD (*physical vapor deposition*).

L'électronique offre elle aussi un débouché important pour les films sol-gel. Le procédé est compatible avec les technologies modernes et les dépôts sol-gel peuvent être réalisés sur des plaquettes de silicium. Il permet de réaliser notamment des films diélectriques ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou des mémoires ferromagnétiques de 200 nm d'épaisseur directement sur le silicium.

Une des applications les plus intéressantes des dépôts de xérogels en couche mince est la réalisation de miroirs interférentiels (miroir de Bragg). Dans un tel dispositif, des couches alternées de haut et bas indices doivent être réalisées, d'épaisseurs parfaitement contrôlées (en général  $\lambda/4$ ). La plupart du temps, la couche de haut indice est constituée d'un film de

silice alors que celle de bas indice peut être un film de zircon, ou un nanocomposite de zircon et d'un polymère classique. De tels miroirs ont été réalisés pour des lasers de puissance.

D'autres propriétés de surface peuvent être obtenues par dépôt sol-gel. Des revêtements hydrophobes à base de produits fluorés sont déposés sur les vitrages pour pare-brise ou à l'intérieur de capillaires. Le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'INPG de Grenoble a étudié la fabrication d'éclairage public autonettoyant à base de polycarbonate revêtu par un dépôt sol-gel.

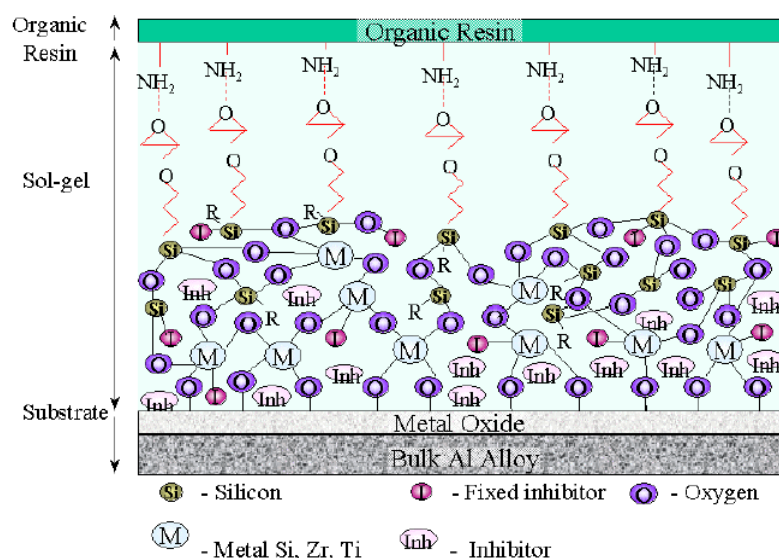
## FILMS PROTECTEURS

Les revêtements protecteurs constituent également un marché potentiel important pour les sol-gel.

Les sols hybrides sont utilisés pour réaliser des couches de surface résistantes, afin de protéger les boucliers latéraux de voiture, à la fois contre les projectiles (graviers) mais aussi contre la lumière rasante.

Les fabricants de verres ophtalmiques utilisent couramment ce procédé pour protéger les verres en polycarbonate contre les rayures. Le revêtement est constitué de particules de silice de 10 à 20 nanomètres dispersées dans une matrice organo-silicée élaborée par le procédé sol-gel. La couche obtenue est suffisamment dure pour résister à l'abrasion et suffisamment souple pour suivre les déformations du substrat en polycarbonate.

Des films pour la protection contre la corrosion ont été réalisés, qui donnent de bonnes performances en particulier sur aluminium, à condition de disperser dans le film de xérogel un inhibiteur, le xérogel étant lui-même une excellente barrière physique contre les agents agresseurs. Des revêtements résistant à l'abrasion peuvent donc être déposés sur des métaux pour les protéger contre la corrosion ( $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ). Ils remplacent notamment les traitements de surface à base de chromates.

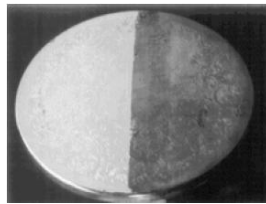


Des couches sol-gel déposées sur des feuilles de verre permettent d'augmenter leurs propriétés mécaniques. Ces dépôts possédant des propriétés optiques et chimiques semblables à celles du verre, pénètrent dans les micro-fissures de surface et contribuent au renforcement de la feuille de verre support.

Des films de xérogels hybrides Ti-Zr sont aussi développés pour protéger les vitrages de la dégradation par les poussières polluantes, en s'appuyant sur les capacités de photodégradation conférées par la présence de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dans les revêtements. Pour ces applications, les films sont préparés en général par trempage (*dip-coating*) et séchage ou, plus rarement, par spray.

Des films sol-gel peuvent également protéger les polymères contre les attaques chimiques et le jaunissement dû aux rayons ultraviolets.

Enfin, des revêtements à base de sol-gel et de polymères fluorés ont été appliqués récemment avec succès à la protection d'œuvres d'art comportant des pigments inorganiques. Ces revêtements offrent une bien meilleure adhésion sur les couleurs d'origine inorganique, associée à une excellente étanchéité vis-à-vis des agents dégradants classiques ( $\text{SO}_2$  par exemple).



Plaquette d'argent revêtue partiellement par un revêtement sol-gel après 14 jours dans une atmosphère contenant  $\text{H}_2\text{S}$

## LES GELS HYBRIDES

### DEFINITION

Par le terme « **gels hybrides** », on désigne habituellement des gels dans lesquels une quantité notable de substance organique a été introduite de façon à demeurer dans le matériau final, quel que soit son état (gel ou xérogel).

La substance organique peut être une molécule (type « hôte invité », ou fonctionnalisée au gel) ou une macromolécule (réseaux interpénétrés). Il existe plusieurs méthodes pour introduire des groupements organiques au sein du réseau de silice. On classe les hybrides en deux catégories principales :

- ↳ les gels de classe I sont du type « hôte-invité », ce qui signifie que les parties organique (ou bio organique) et inorganique sont imbriquées à l'échelle moléculaire, mais sans pour autant qu'il y ait des liaisons fortes entre elles

- ↳ les gels de classe II sont des systèmes dans lesquels les parties organiques et inorganiques présentent des liaisons fortes entre elles, ionocovalentes, voire covalentes. Les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent conduire à la formation d'un réseau organominéral.

#### ENCAPSULATION PAR VOIE SOL-GEL

Pour les gels de classe I, le réseau de silice peut accueillir des espèces organiques à l'intérieur de sa structure poreuse. Il suffit pour cela de dissoudre, dans un solvant commun, l'alcoxyde et la molécule organique. Par hydrolyse-condensation, on forme un réseau d'oxyde au sein duquel l'entité organique se trouve piégée.

Cette méthode fournit de nombreux avantages tels que le maintien de la réactivité et de la spécificité de la molécule organique ainsi que sa liberté de mouvement. On peut ainsi enfermer dans le réseau de silice des protéines actives, des enzymes, des anticorps ; on parlera alors de biocéramiques. Les principales applications font intervenir des chromophores organiques pour la réalisation de matériaux pour l'optique. On utilise pour cela des matrices elles-mêmes hybrides qui peuvent être travaillées et polies de façon à présenter une parfaite transparence optique. Selon la nature du chromophore organique, on obtient des propriétés de luminescence laser, de photochromisme et même d'optique non linéaire.

Les matériaux sol-gel, par leur porosité, peuvent être utilisés pour l'encapsulation de composés actifs. Une entreprise israélienne, Sol-Gel Technologies, a développé un nouveau produit pour des applications dans les crèmes solaires. Il s'agit d'une suspension aqueuse de petites billes de silice, d'environ un micron, qui encapsulent un produit organique filtrant les UV. Ces billes, élaborées par le procédé sol-gel, servent de micro-réservoirs et évitent que les molécules organiques ou leurs produits de décomposition, pénètrent dans la peau. Ces particules sont suffisamment douces pour être utilisées dans une lotion cosmétique ordinaire.

#### DECORATION A L'AIDE DE FILMS HYBRIDES

Une nouvelle application pour les gels hybrides consiste à incorporer des colorants dans des verres organiques, et à les déposer ensuite sur des récipients ou objets en verre : ceux-ci sont plongés dans un sol, formé à partir d'un siloxane fonctionnalisé par un groupement photopolymérisable, auquel est ajouté un peu de propoxyde de zirconium. Le gel résultant est ensuite traité thermiquement et photochimiquement pour conduire à un verre « mou » totalement coloré ; le colorant organique incorporé dans le verre n'est pas dégradé du fait des conditions relativement douces de traitement thermique. Outre la grande variété de couleurs accessibles, les bouteilles ainsi colorées présentent l'avantage important d'être aisément recyclées par dégradation du colorant organique lors de la fusion du verre, ce qui n'est pas possible lorsque le colorant est un oxyde inorganique.

## DIVERS

Les gels hybrides ont des usages variés : tout d'abord, la fabrication de silices à haute surface spécifique pour la chromatographie sur colonne (la surface spécifique conditionnant le pouvoir séparateur de la colonne). D'autre part, les sols hybrides sont utilisés pour fonctionnaliser les particules de silice, afin de greffer des chaînes latérales organiques sur des gels de silice pour une utilisation en chromatographie en phase inverse.

Des oxydes mésostructurés de type MCM (*mobile catalytic materials*) peuvent être fonctionnalisés à l'intérieur des mésopores et commencent à trouver des applications dans le domaine de la catalyse industrielle (cracking acide des huiles); d'autres applications potentielles dans le filtrage de composés organiques volatils polluants ou l'adsorption sélectives de protéines peuvent être envisagées à court terme.

Enfin, de nombreux types de gels trouvent des applications en chimie analytique, notamment dans les domaines des absorbants sélectifs pour les électrodes modifiées.

## AVANTAGES ET INCONVENIENTS

### LES AVANTAGES DU PROCEDE SOL-GEL

- ☞ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- ☞ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- ☞ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ☞ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

### LES LIMITES DU PROCEDE SOL-GEL

- ☞ Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- ☞ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs

Les procédés sol-gel ne sont évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre. Cependant, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. En particulier, l'élaboration de couches minces à propriétés mécanique ou climatique, électrique ou électronique, magnétique ou optique, est sûrement la voie la plus prometteuse pour l'émancipation d'un tel procédé dans la mesure où les inconvénients cités sont alors minimisés. La plupart des développements industriels concernent aujourd'hui le dépôt de revêtements et l'élaboration de verres organo-minéraux.