

# ELABORATION OF MASSIVE SILICA XEROGELS BY DEACIDIFICATION AND DRYING CONTROL

COSTILLE BENJAMIN<sup>1</sup>, BENROKIA SARAH<sup>1</sup>, THUNE ELSA<sup>1</sup>,  
GUINEBRETIERE RENE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Limoges, SPCTS, UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex,  
France

**Abstract:** In this article, the goal is to deacidify silica gels containing a large amount of hydrochloric acid necessary for the synthesis of mixed gels. A washing step is added to the gel preparation protocol, in order to remove a certain amount of acid and also to improve the drying, promoting non-cracked bulk gels. The results are promising, which allows to transpose this process to the elaboration of mixed gels.

**Keywords:** sol-gel, bulk xerogel, washing, deacidification, drying

## 1. INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, nous élaborons, en utilisant le procédé sol-gel, des matériaux biphasés constitués de cristaux d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) de 2 à 3 nm de diamètre localisés dans des verres parfaitement denses de silice ( $\text{SiO}_2$ ) [1]-[3]. L'oxyde d'étain, qui est un semiconducteur de type n à large bande interdite (3,6 eV), est utilisé dans de nombreuses applications (catalyse [4], photovoltaïque [5]) et ceci notamment sous forme de nanocristaux, pour des applications photoniques lorsque leur taille atteint le rayon de Bohr (2,4 nm). En effet, il a été montré que le contrôle de la taille des nanocristaux d'oxyde d'étain proche du rayon de Bohr permettait de modifier la longueur d'onde de la lumière réémise après excitation [6]. Il a été ainsi possible de créer un dispositif LED en dispersant des nanocristaux d'oxyde d'étain dans une matrice de silice [7].

Cependant, il est bien connu que la synthèse de gels homogènes à l'échelle moléculaire dans un système multicationique est particulièrement délicate. En effet, il est nécessaire d'harmoniser les vitesses des réactions des différents précurseurs cationiques pour que la gélification mène à un gel homogène. En particulier dans le cas de la synthèse de gels mixtes  $\text{SiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ , il convient d'accélérer l'hydrolyse et la condensation de l'alcooxyde précurseur de silice par l'ajout d'acide chlorhydrique. Or, cette importante quantité d'acide introduite favorise l'apparition d'une porosité nanométrique qui peut influencer fortement les processus de séparation de phases qui se produisent lors des traitements thermiques ultérieurs. Il est donc souhaitable de limiter cette quantité d'acide dans le gel. Une seconde contrainte liée au procédé sol-gel est l'étape de séchage qui permet d'obtenir à partir d'un gel humide un xerogel. Or cette étape est très délicate car mal maîtrisée, elle conduit à des xerogels fissurés ce qui limite la taille des échantillons ( $\leq 1 \text{ cm}^2$ ). Les principaux objectifs de cette étude sont d'une part d'être en mesure de retirer l'acide des gels et d'autre part de maîtriser le séchage afin d'obtenir des xerogels non fissurés et de grande dimension. Notre travail s'est donc d'abord concentré sur l'étude de la désacidification des gels précurseurs de silice, car ce sont eux qui nécessitent l'ajout d'acide lors de la synthèse de gels mixtes  $\text{SiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ . Cette désacidification a été suivie par conductimétrie électrique. D'autre part, l'influence de l'étape de lavage ainsi que les conditions de séchage ont été étudiées par suivi de perte de masse.

## 2. PROCEDURES EXPERIMENTALES

### 2.1. Elaboration des xerogels

Le précurseur de silice utilisé est le tétraéthoxysilane (TEOS), fourni par la compagnie Sigma-Aldrich, sous forme liquide dilué dans l'éthanol. Le sol précurseur de silice devant être mélangé avec le sol précurseur d'étain dans le cas de l'élaboration de gel mixte  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , l'alcool utilisé est l'isopropanol afin d'éviter les réactions d'échange de radicaux alcooliques. Le TEOS est donc dilué dans de l'isopropanol afin de pouvoir transposer l'étude aux gels mixtes. Afin de favoriser l'hydrolyse du TEOS, qui est très peu réactif, de l'acide chlorhydrique est introduit avec un rapport  $R=[\text{HCl}]/[\text{Si}]=2,25$ . Pour déclencher l'hydrolyse, l'eau est ensuite introduite avec un taux d'hydrolyse  $W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}]=10$ .

Après synthèse, les sols préparés sont placés dans une étuve à 60 °C afin qu'ils gélifient. Cette gélification se produit du fait des réactions d'hydrolyse et de condensation. Après la gélification, des réactions peuvent encore se produire entre les réactifs qui ont plus ou moins réagi.

Après vieillissement pendant 24 heures, une étape de lavage est mise en œuvre. Cette étape consiste à mettre en contact le gel avec une solution que l'on nommera solution de lavage. Les compositions des solutions de lavage utilisées au cours de cette étude sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : composition des différentes solutions de lavage.

	% eau	% Isopropanol)
Solution 1	25 %	75 %
Solution 2	50 %	50 %
Solution 3	0	100 %

Enfin, le séchage des gels est effectué dans une étuve MEMMERT UF55 à la température de 50 °C. Cette étape permet d'évacuer les solvants présents dans le gel. Après séchage, on obtient un échantillon massif appelé xerogel.

## 2.2. Dispositifs de mesures

### 2.2.1. Suivi conductimétrique de la solution de lavage

La désacidification est suivie par conductimétrie. Une sonde conductimétrique reliée à un conductimètre est plongée dans la solution de lavage. Nous avons défini les paramètres  $R^*$  et  $R^{**}$  qui représentent respectivement la quantité d'acide introduite lors de la synthèse et la quantité d'acide retirée déduite de la mesure conductimétrique.

### 2.2.2. Suivi de la perte de masse lors du séchage

Une balance SARTORIUS M-POWER est introduite à l'intérieur de l'étuve pendant le séchage. Cette dernière permet de suivre la perte de masse au cours du séchage isotherme. Les récipients contenant les gels possèdent une surface en contact avec l'atmosphère de séchage de 30 cm<sup>2</sup>, lorsque ceux-ci sont laissés ouverts. Cette surface d'échange peut être réduite à 20 mm<sup>2</sup> par l'ajout d'un couvercle muni de trous.

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Lors de l'étape de lavage, un échange d'ions se produit ; en particulier les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant du gel passent dans la solution de lavage et modifient sa conductivité, ce qui permet de déterminer la quantité d'acide retirée. Afin de quantifier cette désacidification, nous avons donc suivi la conductivité des différentes solutions de lavage au contact du gel (figure 1(a)). On constate par l'augmentation de la conductivité au cours de la durée, que la cinétique de cette extraction d'acide est différente suivant la solution utilisée. En effet, elle est plus rapide lorsque la solution contient de l'eau (solution 1). Ensuite, afin de déterminer la quantité maximale d'acide qui peut être retirée avec la solution 1, on applique deux lavages successifs (1 et 2) de 30 min. On constate (figure 1(b)) en additionnant les quantités maximales retirées par les lavages 1 et 2, que la solution 1 permet de retirer au total 16 % d'acide présent dans le gel après une durée de 60 min. De plus, le second lavage permet de retirer encore de l'acide, mais en quantité moins importante, ce qui pourrait être dû à la difficulté de la solution d'imprégner l'intérieur du réseau du gel.

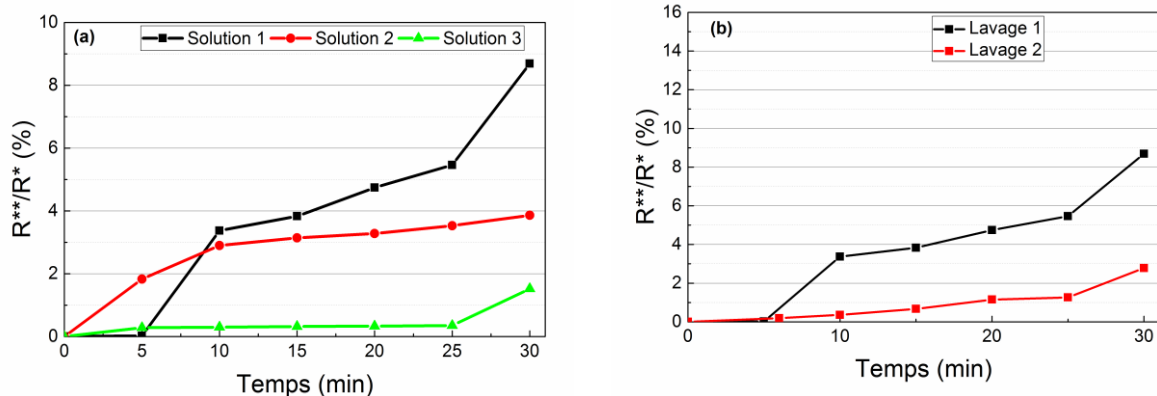


Fig. 1. Evolution de la quantité d'acide retirée par rapport à la quantité d'acide introduite ( $R^{**}/R^*$ ) en fonction de la durée de lavage. (a) Influence de la nature de la solution de lavage ; (b) influence du nombre de lavage.

Afin d'étudier la cinétique de séchage des gels, nous avons suivi la perte de masse lors du séchage de deux gels (figure 2) l'un dans un récipient ouvert (soit une surface en contact avec l'air =  $30 \text{ cm}^2$ ) et l'autre partiellement fermé (avec un couvercle troué et réduisant la surface en contact avec l'air à  $20 \text{ mm}^2$ ). Nous avons constaté qu'en diminuant la surface permettant le contact avec l'atmosphère de séchage, la vitesse de perte de masse est fortement réduite. A la fin du séchage, on constate que le xerogel issu du séchage avec la surface limitée ne présente pas de fissure, alors que dans le cas où il n'y a pas eu limitation de la surface, le xerogel est détruit.

La limitation de la surface d'échange avec l'atmosphère de séchage modifie la pression de vapeur saturante à l'interface entre la surface du gel et l'atmosphère. Plus la différence de pression est importante, plus l'évaporation est rapide. Or cette évaporation rapide entraîne l'augmentation des contraintes dans le réseau du gel et provoque donc un risque de destruction de ce réseau.

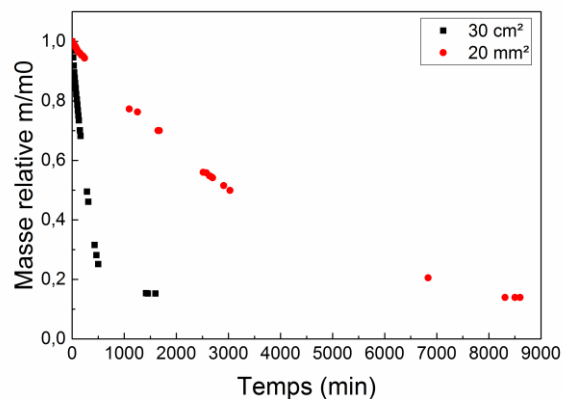


Fig. 2. Evolution de la perte de masse lors d'un séchage isotherme à  $50^\circ \text{C}$  en fonction de la surface en contact avec l'atmosphère de séchage.

Afin d'étudier l'influence de la solution de lavage sur le séchage, nous avons suivi l'évolution de la perte de masse des gels ayant été lavés. Deux solutions de lavage ont été utilisées : la solution 1 et la solution 2. Les résultats de l'influence de la nature de la composition de la solution utilisée pour le lavage des gels sur le séchage sont présentés figure 3. On observe figure 3(a) que la perte de masse dans le cas des solutions lavées est plus rapide que pour le gel séché n'ayant pas subi de lavage. Les données expérimentales sont alors modélisées par le modèle de Midili [8]. La dérivée des courbes obtenues permet de tracer l'évolution de la vitesse d'évaporation en fonction du temps (figure 3(b)). On constate que la vitesse d'évaporation est plus élevée dans le cas des gels lavés. On remarque également que plus la proportion d'eau dans la solution est grande, plus la vitesse de séchage est importante. Or d'après les résultats précédents, plus la proportion d'eau dans la solution de lavage est importante, plus les xerogels sont susceptibles d'être fissurés ou cassés. Cette vitesse plus élevée liée à la présence d'eau en quantité plus importante serait donc responsable de la fissuration des gels.

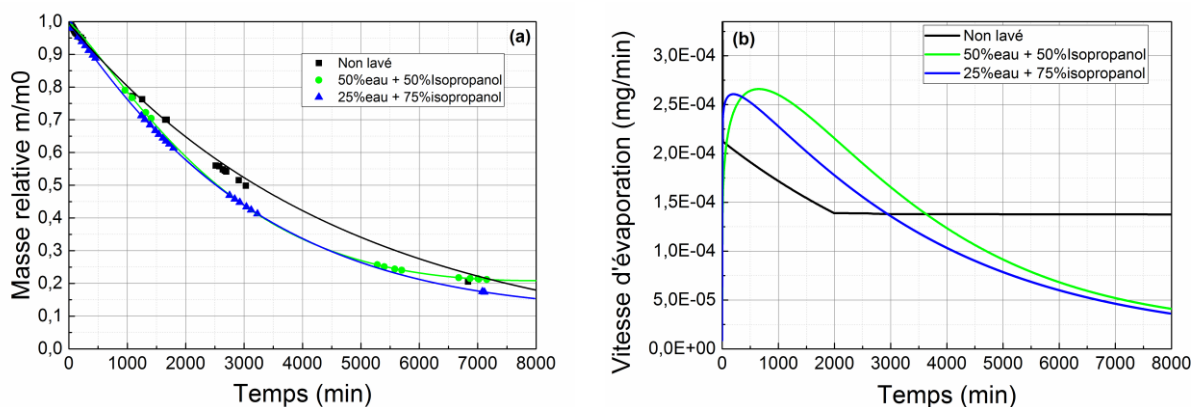


Fig. 3. Influence de la composition de la solution de lavage utilisée sur (a) l'évolution de la masse relative et (b) sur la vitesse d'évaporation au cours de la durée de séchage à 50 °C.

#### 4. CONCLUSION

Les objectifs de cette étude étaient de désacidifier les gels de silice à l'aide d'une étape de lavage, d'étudier le séchage et de déterminer l'influence du lavage sur le séchage afin d'obtenir des xerogels non fissurés et d'une taille supérieure à 1 cm<sup>2</sup>. Concernant la désacidification des gels, l'ajout d'une étape de lavage avant le séchage des gels a permis de désacidifier partiellement (entre 4 et 16 % après 60 min de lavage) les gels de silice étudiés. De plus, le renouvellement de la solution de lavage permet de doubler la quantité d'acide retirée. Il est donc envisageable de retirer tout l'acide en renouvelant régulièrement la solution de lavage. Cette désacidification est plus ou moins importante suivant la composition de la solution étudiée : il s'avère que plus la solution contient d'eau, plus la quantité d'acide retirée est importante. Or lors du séchage, plus la quantité d'eau dans la solution est importante, plus les gels risquent d'être détruits. Cette destruction proviendrait de l'existence d'un maximum de vitesse d'évaporation à partir duquel la pression capillaire des pores serait très élevée et entraînerait la destruction du réseau [9]. Néanmoins, des xerogels massifs d'un diamètre proche de 4 cm ont été obtenus après un séchage contrôlé. Grâce aux résultats obtenus, il est envisageable de transposer les résultats de cette étude aux gels mixtes SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, ceux-ci contenant 90 % de silice.

#### RÉFÉRENCES

- [1] Wu, Y. C., Hamd, W., Thune, E., Boule, A., Rochas, C., Guinebretière, R., Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, n° 16, p. 951-959, 2009.
- [2] Hamd, W., Boule, A., Thune, E., Guinebretière, R., A new way to prepare tin oxide precursor polymeric gels, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, vol. 55, n° 1, p. 15-18, 2010.
- [3] Dumoulin, M., Verres nanostructurés par séparation de phases dans le système silice - oxyde d'étain. Elaboration par voie sol-gel et caractérisation microstructurale, Thèse de l'Université de Limoges, 2013.
- [4] Bhatnagar, M., Dhall, S., Kaushik, V., Kaushal, A., Mehta, B. R., Improved selectivity of SnO<sub>2</sub>:C alloy nanoparticles towards H<sub>2</sub> and ethanol reducing gases; role of SnO<sub>2</sub>:C electronic interaction, *Sensors Actuators B Chemical*, vol. 246, p. 336-343, 2017.
- [5] Hu, Z., Zhang, J., Hao, Z., Hao, Q., Geng, X., Zhao, Y., Highly efficient organic photovoltaic devices using F-doped SnO<sub>2</sub> anodes, *Applied Physics Letters*, vol. 98, n° 12, p. 123302, 2011.
- [6] Gu, F., Wang, S. F., Lü, M. K., Zhou, G. J., Xu, D., Yuan, D. R., Photoluminescence Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 24, p. 8119-8123, 2004.
- [7] Brovelli, S., Chiodini, N., Lorenzi, R., Lauria, A., Romagnoli, M., Paleari, A., Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices, *Nature Communications*, vol. 3, p. 690, février 2012.
- [8] Midilli, A., Kucuk, H., Yapar, Z., A new model for single-layer drying, *Drying Technology*, vol. 20, n° 7, p. 1503-1513, 2002.
- [9] Scherer, G.W.; Recent progress in drying of gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147&148, p. 363-374, 1992.