

Les procédés sol-gel

De l'art du feu à la chimie douce

Jacques Livage* professeur

Summary : The sol-gel processes

Sol-gel processes allow the synthesis of inorganic materials from solutions of molecular precursors. These precursors are mainly metal alkoxides. They lead to oxide materials such as glasses and ceramics.

Sol-gel processes have been extensively studied during the past fifteen years. Based on inorganic polymerization reactions they allow the fabrication of materials at temperatures much lower than usual glass and ceramic processes. Moreover, chemical syntheses and shaping can be performed in a single step directly from the solution leading to the powderless processing of films or fibres. Hybrid organic-inorganic materials have been synthesized via these chimie douce reactions, even biomolecules can be encapsulated within sol-gel matrices. A whole range of novel hybrid compounds is emerging, opening a land of opportunity for materials science and technology.

Mots clés : Matériaux, chimie douce, composés hybrides, optique sol-gel, films.

Key-words : Materials, chimie douce, hybrid compounds, sol-gel optics, films.

Depuis des millénaires, les verres et les céramiques sont fabriqués à partir de poudres que l'on fait réagir à haute température, au-dessus de 1 000 °C, puis que l'on met en forme par fusion ou frittage. De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées depuis quelques années. Connues sous le nom de « procédé sol-gel », elles mettent en jeu des réactions de chimie douce et ouvrent la voie à des applications originales et à des matériaux inédits.

Des réactions de polymérisation minérale

Le principe du procédé sol-gel est a priori très simple. Il s'apparente à la synthèse des polymères organiques et consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires. On sait, par exemple, que la silice SiO₂ est constituée de tétraèdres [SiO₄] qui partagent des sommets communs. Il devrait donc être possible de construire progressivement un tel réseau en assemblant chimiquement des entités monomères tétraédriques en solution. On forme ainsi des espèces de plus en plus condensées qui conduisent à un réseau de silice. Selon la régularité de cet assemblage, on obtient de la silice cristallisée (quartz) ou amorphe (verre). Entre la solution et le solide, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom du procédé « sol-gel » [1].

L'ensemble des ces réactions s'effectue en solution à température ambiante. Il suffit ensuite d'un traitement ther-

mique à température modérée pour réaliser le séchage et la densification. Le passage par un état « sol » ou « gel » dont la viscosité peut être contrôlée, permet des opérations de mise en forme particulièrement intéressantes pour la réalisation de films ou de fibres [2].

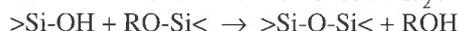
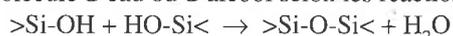
Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont essentiellement des composés métallo-organiques, les alcoxydes M(OR)₂, où M est un métal et R un groupement alkyl (R = CH₃, C₂H₅...). Certains d'entre eux, tels que le tétraméthoxysilane, Si(OCH₃)₄, ou le tétraéthoxysilane, Si(OC₂H₅)₄, sont déjà couramment utilisés dans l'industrie.

Les réactions de polymérisation se font en deux étapes [3] (encadré 1) :

- Une étape d'initiation, l'hydrolyse, qui a pour but d'engendrer une fonction réactive M-OH.

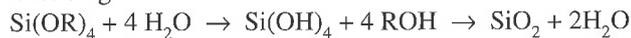


- Une étape de propagation, la condensation, qui conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon les réactions :



* Université Pierre et Marie Curie, Matériaux inorganiques, URA 1466, Tour 54, 5^e étage, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.33.65. Fax : 01.44.27.47.69. E-mail : livage@ccr.jussieu.fr

A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on a formé un réseau d'oxyde SiO_2 selon la réaction globale :

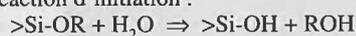


Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant ROH [3].

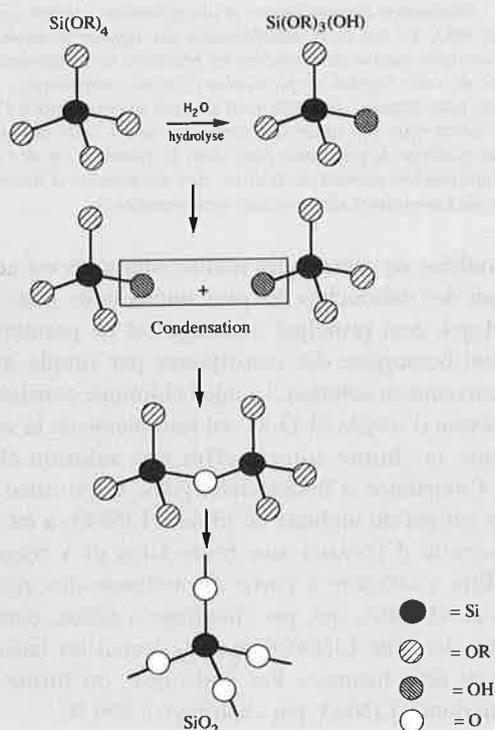
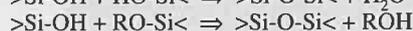
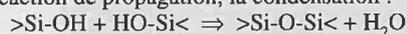
Encadré 1 - Formation d'un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires

Le procédé sol-gel met en jeu la polymérisation de précurseurs moléculaires tels que les alcoxydes. Cette polymérisation inorganique fait intervenir deux types de réactions chimiques :

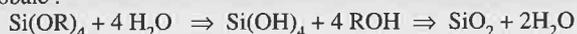
• Une réaction d'initiation :



• Une réaction de propagation, la condensation :



A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on obtient un réseau d'oxyde SiO_2 selon la réaction globale :



Une nouvelle ingénierie moléculaire

L'élaboration d'un solide à partir de précurseurs moléculaires permet de contrôler chimiquement chacune des étapes de la synthèse et donc de l'orienter en fonction de l'objectif choisi. On a pu ainsi développer une véritable ingénierie moléculaire permettant de fabriquer des matériaux sur

mesure particulièrement bien adaptés aux besoins de la technologie moderne [4].

Dans un alcoxyde M(OR)_z , le nombre de ligands OR est égal au degré d'oxydation z du cation métallique. Par contre, dans l'oxyde, la coordinence N du cation est généralement supérieure à son degré d'oxydation. De ce fait, au cours des réactions d'hydrolyse-condensation, le précurseur cherche à augmenter sa coordinence pour atteindre celle de l'oxyde et sa réactivité dépendra essentiellement de cette aptitude à augmenter sa coordinence N [4]. C'est ainsi que les alcoxydes de Si^{IV} dont la coordinence est limitée à quatre sont très peu réactifs. Ils peuvent être manipulés sans précaution particulière mais par contre, la formation d'un gel de silice par hydrolyse-condensation peut prendre plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Il faut donc accélérer les réactions par catalyse, ce qui se fait très facilement en jouant sur le pH de l'eau d'hydrolyse. En pH acide, on accélère plutôt l'hydrolyse tandis qu'en pH basique, c'est la condensation qui est favorisée.

Le point remarquable est que la catalyse acide ou basique ne joue pas uniquement sur la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation. Elle modifie aussi de façon importante la morphologie des produits obtenus. En milieu acide, on forme des espèces peu ramifiées qui conduisent à des polymères linéaires, tandis qu'en milieu basique on forme des espèces très ramifiées qui conduisent à des particules colloïdales denses. C'est le principe même du procédé « Stöber » qui permet de fabriquer industriellement des billes de silice parfaitement calibrées et monodisperses (0,05 à 2 μm).

La plupart des alcoxydes autres que Si(OR)_4 sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse. Ils doivent être manipulés avec précaution afin d'éviter la précipitation rapide de l'oxyde. Il faut alors ralentir ces réactions en complexant le cation métallique avant d'initier les réactions d'hydrolyse-condensation. On obtient ainsi de nouveaux précurseurs moléculaires dont la structure, la réactivité et surtout la fonctionnalité sont complètement différentes. L'acétylacétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$), par exemple, joue le rôle d'un ligand chélatant qui bloque les réactions de condensation et diminue les possibilités de polymérisation (agent de terminaison). On réalise ainsi un véritable contrôle chimique des réactions de condensation qui permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau final (figure 1). En jouant sur les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, on peut contrôler la taille des objets que l'on forme et obtenir des clusters moléculaires ou des particules colloïdales (figure 2). Ce procédé a été développé récemment au Laboratoire de chimie de la matière condensée à Paris pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane ou de zirconium de quelques nanomètres de diamètre [5]. Ces dispersions colloïdales stables ont été ensuite utilisées à Montpellier, au Laboratoire des procédés membranaires, pour la réalisation de membranes céramiques destinées à l'ultrafiltration [6] (figure 3).

La fabrication de poudres fines, de taille et de morphologie contrôlées, est l'un des enjeux majeurs de nombreuses industries (céramiques, catalyseurs, pigments). Il serait très important de pouvoir produire directement des poudres

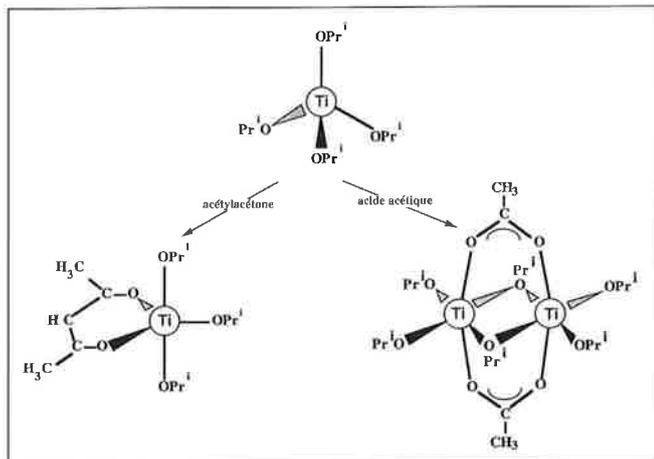


Figure 1 - Ingénierie moléculaire et procédé sol-gel. La réactivité des alcoxydes métalliques peut être contrôlée en complexant le cation métallique avant d'initier les réactions d'hydrolyse-condensation. L'acétylacétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$) est un ligand chélatant tandis que les acétates (CH_3COO^-) jouent le rôle de ligands pontants.

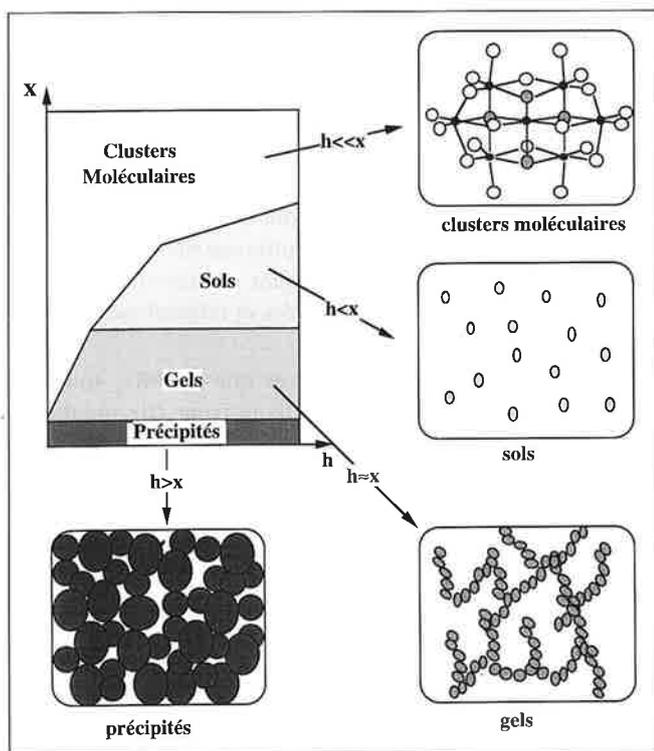


Figure 2 - Contrôle chimique de la condensation. Par complexation des précurseurs alcoxydes, on bloque les réactions de condensation et on diminue les possibilités de polymérisation (agent de terminaison). Par contre, l'addition d'eau conduit à la formation de groupements M-OH qui favorisent les réactions de condensation. On réalise ainsi un véritable contrôle chimique des réactions de condensation qui permet d'optimiser la structure et la morphologie du matériau final. En jouant sur les taux respectifs de complexation et d'hydrolyse, on peut contrôler la taille des objets que l'on forme et obtenir des clusters moléculaires, des particules colloïdales ou des précipités.

finies, sans passer par les étapes de broyage qui sont longues et coûteuses. Les exemples qui viennent d'être décrits montrent les possibilités qu'offrent les procédés sol-gel. Le premier succès dans ce domaine a été la synthèse, au MIT en 1982, de particules monodisperses de TiO_2 de quelques dixièmes de microns. L'opération ne durait que quelques minutes et les poudres obtenues pouvaient être frittées à 99 % de la densité théorique par chauffage à 800 °C.

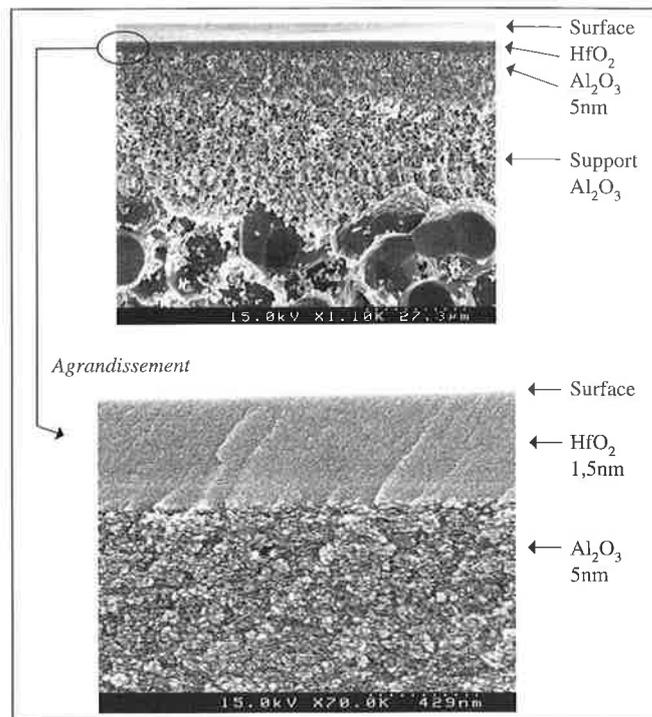


Figure 3 - Réalisation de membranes d'ultrafiltration : membrane microporeuse de HfO_2 , 1,5 nm pour nanofiltration sur support alumine. L'ingénierie moléculaire permet de contrôler les réactions de condensation et de synthétiser des sols stables de particules d'oxydes métalliques. Ces sols sont utilisés pour déposer un revêtement d'oxyde microporeux à l'intérieur d'un tube céramique. La taille des pores est liée à celle des particules solides. La synthèse de particules fines dont le diamètre est de l'ordre de quelques nanomètres permet de réaliser des membranes d'ultrafiltration (document du Laboratoire des procédés membranaires).

La synthèse de céramiques multicomposants est certainement l'un des débouchés les plus intéressants pour le procédé sol-gel. Son principal avantage est de permettre une répartition homogène des constituants par simple mélange des précurseurs en solution. L'enjeu chimique consiste à former le réseau d'oxyde M-O-M' au sein même de la solution. Là encore, la chimie sol-gel offre une solution élégante grâce à l'existence d'hétéro-alcoxydes. C'est ainsi que la synthèse sol-gel du niobiate de lithium LiNbO_3 a été décrite à l'université d'Urbana aux États-Unis et à Nagoya au Japon. Elle s'effectue à partir du mélange des alcoxydes Li(OEt) et Nb(OEt)_5 qui, par chauffage à reflux, conduisent à l'hétéro-alcoxyde LiNb(OEt)_6 dans lequel les liaisons Li-O-Nb sont déjà formées. Par hydrolyse, on forme un gel mixte qui donne LiNbO_3 par chauffage à 450 °C.

Des méthodes d'élaboration originales

Les procédés sol-gel font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales. Cependant le problème des applications se pose à tous car ces procédés nouveaux ne trouveront une réelle crédibilité que lorsqu'ils auront fait la preuve de leur intérêt pratique. Pour cela, il faut qu'ils permettent soit d'élaborer des matériaux déjà connus dans de meilleures conditions, soit de mettre sur le marché de nouveaux matériaux plus performants que leurs concurrents.

Le handicap majeur vient cependant du prix des précurseurs alcoxydes et des problèmes liés à la manipulation de grandes quantités de solvants organiques auxquels l'industrie des verres et des céramiques n'est guère habituée. Les procédés sol-gel ne seront évidemment pas compétitifs pour la production de forts tonnages. Un kilogramme de verre « sol-gel » revient cent fois plus cher que le même verre fait par « fusion-coulée ». Par contre, ils peuvent trouver des créneaux intéressants pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée. Le meilleur exemple est sans aucun doute le dépôt de revêtements sur les vitrages pour le bâtiment.

Dépôt de films et de revêtements

C'est incontestablement dans ce domaine que les procédés sol-gel ont trouvé leurs principales applications. Le premier brevet « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs. Ces rétroviseurs, commercialisés depuis 1959, ont été suivis de beaucoup d'autres produits tels que les revêtements antireflets en 1964 et des revêtements réfléchissants en 1969. Des revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques sont maintenant produits par plusieurs fabricants de téléviseurs.

Le procédé de dépôt le plus utilisé est sans conteste le trempage (dip-coating). Il consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. L'hydrolyse-condensation se fait ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de 12 m² de surface.

Une autre application particulièrement originale a été développée en France par une équipe du CEA au Centre d'Études de Limeil-Valenton [7]. Elle entre dans le cadre du projet Phébus de fusion contrôlée qui servira à la simulation des tirs nucléaires. Le problème consiste à déposer des couches antireflets à la surface des optiques destinées au guidage des faisceaux lasers de très forte puissance (figure 4). Ces couches sont déposées par trempage sur des



Figure 4 - Élaboration de films et de revêtements.

Les procédés sol-gel permettent de déposer des revêtements de grande surface directement à partir de la solution de précurseurs. Cette installation est utilisée pour le traitement antireflet sol-gel d'un cristal convertisseur de fréquence. Le dépôt, réalisé par enduction centrifuge, est obtenu en versant la solution sur la surface du cristal. Le film se forme par rotation du support (cliché CEA/Limeil-Valenton).

lentilles dont le diamètre peut atteindre 80 cm ou par centrifugation sur des miroirs qui peuvent atteindre 110 cm de diamètre. Fort de ce succès, le CEA, vient de développer, en partenariat avec un industriel allemand, une nouvelle technique de dépôt par enduction laminaire qui permet de revêtir uniformément des substrats plans de formes variées.

Le procédé sol-gel est particulièrement simple à mettre en œuvre. Il permet aussi de réaliser des dépôts sur des supports très variés : verres, céramiques, métaux, polymères, ou plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées. Compte tenu du très grand nombre de réalisations dans ce domaine, nous ne pouvons pas détailler tous les travaux. Nous nous limiterons donc à quelques exemples particulièrement significatifs.

Les principales applications des revêtements sol-gel ont pour objet de modifier les propriétés optiques des vitrages. Ce sont parfois de véritables nano-composites. C'est ainsi que les films réfléchissants produits par Schott Glaswerke (TiO₂-Pd) ou Asahi Glass (TiO₂-Au) sont formés d'une matrice de TiO₂ qui contrôle la réflectivité, dans laquelle sont dispersées des petites particules métalliques qui confèrent les propriétés d'absorption souhaitées. Parmi les développements récents, citons le HUD (head up display) produit au Japon par Central Glass pour l'industrie automobile. On applique un film TiO₂-SiO₂ d'environ 0,2 µm d'épaisseur en haut du pare-brise. Ce dépôt sert d'écran pour visualiser les informations (vitesse, heure, kilométrie...) émises par un tube fluorescent. 150 000 dispositifs HUD ont été installés sur les voitures de la marque Nissan depuis leur commercialisation en 1988.

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 n'y a pas encore de réelle application industrielle, mais de nombreuses recherches se poursuivent actuellement dans le monde. Elles portent essentiellement sur les dépôts céramiques tels que BaTiO₃ (diélectrique), LiNbO₃ (optique non linéaire), PZT (mémoire ferroélectrique), PMN (relaxors)... Citons une application tout à fait originale, développée en France par Kodak dans son usine de Châlons. Il s'agit de dorsales anti-statiques pour films photographiques déposées à partir de solutions colloïdales d'oxyde de vanadium.

Les revêtements protecteurs constituent eux aussi un marché potentiel important pour les procédés sol-gel. Des revêtements anticorrosion (SiO₂-ZrO₂) peuvent être déposés sur les aciers, voire même sur les matériaux composites à base de fibres de carbone ou de SiC (alumine, cordiérite...). Des revêtements hydrophobes à base de produits fluorés sont déposés sur des pare-brise. Des barrières de protection contre la diffusion des alcalins ont été réalisées à partir de butylates de Sb, B, Ti et Al déposés à l'intérieur d'ampoules électriques. Des revêtements anti-rayure à base de silice peuvent aussi protéger les optiques en matériau polymère.

Fibres minérales

En jouant sur les paramètres physico-chimiques, on peut synthétiser des gels dont la viscosité, à température ambiante, est adaptée à l'élaboration de fibres. Ces fibres, obte-

nues par étirage ou extrusion, sont ensuite densifiées par chauffage à quelques centaines de degrés. Le procédé sol-gel permet d'élaborer à basse température, des fibres de matériaux réfractaires ce qui serait pratiquement impossible en passant par la fusion. C'est ainsi qu'Asahi Glass fabrique des fibres de silice pure à des températures inférieures à 1 000 °C alors que la silice fond au-dessus de 1 700 °C.

La fabrication industrielle de fibres minérales s'appuie souvent sur des procédés étroitement liés au sol-gel. Plusieurs firmes telles que 3M, Sumitomo, ICI et Asahi Glass fabriquent actuellement des fibres de silice et d'alumine par de tels procédés. Les possibilités ne s'arrêtent pas là, on trouve dans la littérature scientifique des fibres supraconductrices ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$) qui présentent une température critique pouvant atteindre 85 K. Plusieurs firmes étudient aussi la possibilité de fabriquer par sol-gel des préformes en silice de grande pureté, destinées à l'élaboration de fibres optiques.

Des matériaux nouveaux

Les aérogels

Historiquement, les premières recherches dans le domaine sol-gel concernaient surtout l'élaboration de verres de silice. Cela permettait de réaliser directement, sans fusion ni polissage, la pièce désirée en effectuant la gélification dans un moule. Des pièces aux formes variées ont ainsi pu être réalisées : verres plats, lentilles optiques, miroirs et même des cylindres creux en utilisant un moule rotatif. Cependant, il est difficile d'éviter la formation de fissures lors du séchage du matériau et le procédé sol-gel n'est pas adapté à la fabrication de pièces massives de grandes dimensions.

Il est par contre beaucoup plus intéressant d'essayer de conserver le squelette très ouvert du gel en retirant le solvant par séchage hypercritique, au-dessus du « point triple » du diagramme pression/température. Les matériaux obtenus de cette façon sont appelés aérogels. Ils présentent une porosité très importante qui peut atteindre 98 % [8].

Pour les scientifiques, les aérogels constituent un matériau « fractal » idéal qui présente des propriétés tout à fait originales. Les physiciens du Laboratoire des matériaux vitreux de Montpellier ont, en particulier, constaté que, dans un aérogel de silice, le son se propageait à une vitesse beaucoup plus faible que dans le verre ou dans l'air. Une couche d'aérogel pourrait ainsi multiplier par cent l'énergie ultrasonore émise par un système piézo-électrique.

Les aérogels ont déjà trouvé une application dans la production de compteurs Cerenkov pour la détection de particules de haute énergie. Ils sont utilisés au synchrotron DESY à Hambourg et au CERN à Genève. Aujourd'hui, les applications visent plutôt l'isolation thermique et les capteurs solaires passifs. Les aérogels possèdent des propriétés isolantes remarquables. Un aérogel est cent fois moins conducteur de la chaleur qu'un verre classique et surtout cinq fois moins que l'air. Le pouvoir d'isolation thermique, associé à la transparence dans le visible et à l'opacité dans l'infrarouge, font des aérogels d'excellents boucliers thermiques. Des plaques d'aérogel, en sandwich entre deux

vitrages, permettraient de réduire considérablement les pertes thermiques dans le bâtiment. Elles pourraient aussi éviter les pertes par rayonnement infrarouge d'un mur noir recouvert d'aérogel pour produire un effet de serre. Des habitations solaires ont ainsi été réalisées à Ardon en Suisse et à Tingen en Allemagne [8].

Les hybrides organo-minéraux

La chimie douce mise en jeu dans les procédés sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein d'un même matériau, des espèces minérales et organiques [9]. Le développement de ces matériaux hybrides a été initié, il y a une quinzaine d'années, au Fraunhofer Institut de Würzburg en Allemagne. Ils connaissent aujourd'hui un développement important et portent des noms variés tels que Ormosil (ORGanically MODified SILicate), ORMOCER (ORGanically MODified CERamic), Ceramer (CERamic polyMER) ou Polyceram (POLYmer CERAMic). En France, de nombreux groupes tels que le Laboratoire de chimie de la matière condensée à Paris et le Laboratoire des composés organiques du silicium de Montpellier ont développé de tels matériaux hybrides.

Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcooxysilanes $\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ qui comportent simultanément des fonctions hydrolysables (Si-OR) et des fonctions organiques (Si-R'). On forme ainsi de véritables hybrides à l'échelle moléculaire. Les groupements organiques R' restent fixés sur le squelette de silice qui se forme au cours des réactions d'hydrolyse-condensation. De nombreux précurseurs $\text{R}'_{4-x}\text{Si}(\text{OR})_x$ sont aujourd'hui disponibles sur le marché.

- Les précurseurs trifonctionnels ($x = 3$) tels que $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ conduisent, par simple hydrolyse des trois fonctions Si-OR, à des gels puis des matériaux hybrides. Ils permettent d'introduire un groupement organique R' (alcoyl, aryl) qui modifie les propriétés du silicate (solubilité, plasticité, dureté) et peut même conférer au gel de nouvelles fonctions (hydrophobe, optique, chimique...).

- Les précurseurs difonctionnels ($x = 2$), tels que le diéthoxydiméthylsilane [DEDMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$], ne forment que des cycles ou des chaînes courtes. Associés à des alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Zr}...$) qui assurent la réticulation, ils conduisent à une gamme de matériaux qui va d'un liquide huileux à un verre.

- On peut encore associer un groupement organique polymérisable (vinyl, époxy, méthacrylate). On a alors une double réticulation, organique et minérale, qui conduit à de véritables copolymères organo-minéraux.

La plupart des matériaux hybrides mettent en jeu des composés à base de silicium car la liaison covalente Si-C résiste bien à l'hydrolyse. Des travaux récents ont montré qu'il était aussi possible de réaliser des hybrides contenant d'autres éléments métalliques tels que le zirconium ou le titane [11].

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 rayonne-

ments UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur. Les lentilles cornéennes constituent un excellent exemple pour illustrer les possibilités qu'offrent les hybrides organo-minéraux. De telles lentilles ont été fabriquées par voie sol-gel. Pour cela, on moule une pièce cylindrique de 10 cm de long et 2,5 cm de diamètre obtenue à partir d'un mélange d'alcoxyde de silicium et de MMA (méthylmétacrylate). La polymérisation du précurseur organique est assurée par irradiation UV. Lorsque la pièce est durcie, on la découpe en disques que l'on usine ensuite à la forme désirée. De telles lentilles cornéennes associent les avantages des polymères minéraux et des polymères organiques. Les silicones présentent de bonnes propriétés mécaniques et une excellente perméabilité à l'oxygène. Cependant, elles sont très hydrophobes, d'où l'idée d'introduire un groupement hydrophile qui ne fixe pas les protéines des larmes de façon à éviter le développement microbien. Le choix s'est porté sur un époxysilane commercial. Le groupe époxy est hydrolysé en fin de gélification de façon à libérer un groupement glycol. Le matériau obtenu présente encore une mauvaise résistance à la déchirure. Pour l'améliorer, on introduit un groupement organique susceptible de polymériser. Pour cela, on réalise une copolymérisation entre un méthacryoxysilane et un méthacrylate. Cet exemple montre bien toutes les possibilités qu'offrent les hybrides pour l'élaboration d'un matériau sur mesure en vue d'une application donnée.

Encapsulation de chromophores organiques

Les matériaux hybrides peuvent aussi être obtenus très simplement en mélangeant, dans un même solvant, un composé organique et un alcoxyde. On ajoute ensuite de l'eau qui provoque l'hydrolyse et la condensation de l'alcoxyde. La molécule organique reste piégée dans le réseau d'oxyde qui se forme autour d'elle. Dans ce domaine, la plupart des travaux consistent à encapsuler des chromophores organiques afin de réaliser des matériaux pour applications optiques. 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 (coumarines, rhodamines), de photochromisme (spiropyranes) et même d'optique non linéaire [12].

Des résultats très intéressants ont été obtenus dans le domaine des matériaux laser par l'équipe de chimie du solide de l'École polytechnique avec le Laboratoire d'optique d'Orsay. En quelques années, les performances des lasers sol-gel à colorants se sont considérablement améliorées. Les rendements de pompage atteignent pratiquement leur valeur théorique. Les énergies de pompe atteignent les 10 mJ et les durées de vie dépassent le million d'impulsions dans le domaine du millijoule [13].

Le domaine de l'optique non linéaire a lui aussi vu se développer de nouveaux matériaux sol-gel. Là encore des progrès rapides ont été réalisés au cours des dernières années en ce qui concerne les effets quadratiques. Des coefficients de second harmonique d_{33} de 150 pm/V ont été récemment obtenus au Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris. Ils rendent les matériaux sol-gel très compétitifs par rapport à leurs concurrents minéraux ou polymères [9].

Les interactions colorant-matrice jouent un rôle important dans tous ces matériaux hybrides. Elles peuvent être mises à profit pour optimiser les propriétés recherchées. C'est ainsi que des réponses très rapides, de l'ordre de la seconde au lieu de l'heure, ont été obtenues en incluant des molécules photochromes (spiro oxazine) au sein de matrice fortement hydrophobes [14].

L'inclusion de molécules organiques au sein de matrices sol-gel poreuses conduit à la réalisation de capteurs chimiques. Le colorant organique piégé dans les pores de la matrice peut réagir avec de petites molécules présentes dans le milieu extérieur qui elles peuvent diffuser à travers la porosité ouverte de la matrice. On peut réaliser ainsi des capteurs chimiques ou biochimiques dont la coloration est sensible à la composition du milieu extérieur. La faisabilité du procédé a été démontrée pour des mesures de pH en utilisant la fluorescéine. Les chercheurs de l'université de Dublin en Irlande réalisent des capteurs performants en déposant un film sol-gel à la surface d'une fibre optique [15].

Bioencapsulation au sein de matrices sol-gel.

Au cours des dernières années, on a vu les procédés sol-gel s'ouvrir à la biologie. En 1990, une équipe de Jérusalem a en effet montré qu'il était possible d'encapsuler des enzymes au sein d'une matrice de silice. Non seulement l'enzyme n'était pas dénaturée, mais elle conservait son activité catalytique. Il apparaît même parfois que la matrice sol-gel joue un rôle protecteur en augmentant la durée de vie de l'enzyme [16]. Depuis, la bioencapsulation par voie sol-gel s'est beaucoup développée en vue de réaliser des bio-réacteurs ou des bio-capteurs [17].

Le système le plus étudié est sans conteste la glucose oxydase. Cette enzyme qui catalyse l'oxydation du glucose par l'oxygène joue un rôle important dans le domaine alimentaire et biomédical (diabète). Plusieurs bio-capteurs ont été réalisés dans lesquels la présence de glucose est détectée par voie électrochimique en dosant l'oxygène consommé, l'eau oxygénée produite ou même la réaction redox au niveau du site actif à l'aide d'un médiateur tel que le ferrocène [18].

Des essais menés avec des levures *Saccharomyce cerevisiae* ont montré que la voie sol-gel permettait d'encapsuler des espèces biologiques encore plus complexes. Non seulement la levure conserve son activité vis-à-vis de la dégradation du sucrose pendant plusieurs mois, mais elle continue à se reproduire par bourgeonnement.

De la même façon, la voie sol-gel a permis d'encapsuler des cellules végétales et même des organismes unicellulaires. La faisabilité du procédé a été mise en évidence avec des *Leishmanies*, protozoaires responsables d'une maladie, la leishmaniose, qui affecte de nombreuses régions du globe. L'intégrité cellulaire n'est pas affectée par l'encapsulation et les cellules conservent même leur activité antigénique. Elles ont pu être utilisées pour la réalisation de tests immunologiques. Les anticorps, issus du sérum d'un patient, diffusent à l'intérieur du gel où ils se fixent spécifiquement sur les déterminants antigéniques qui se trouvent sur la membrane des cellules [19]. Des essais analogues ont été réalisés depuis afin de détecter la présence de cryptosporidies dans le traitement des eaux.

Tout récemment, on a encapsulé des îlots de Langerhans, issus du pancréas de souris afin de les greffer sur une souris diabétique. Des expériences effectuées *in vitro* et *in vivo* ont montré que ces cellules conservaient leur aptitude à produire de l'insuline. Il s'avère même que, grâce à la faible porosité du gel, les cellules sont protégées de l'agression des anticorps produits par la souris greffée [20].

Conclusion et perspectives

Les procédés sol-gel remettent en évidence l'importance de la chimie dans le domaine de l'élaboration des matériaux. Ils ont connu un grand développement au cours des dix dernières années. En fait, la première synthèse sol-gel a été publiée il y a 150 ans par un chimiste français, J.J. Ebelmen, qui avait déjà deviné l'importance que pourrait avoir ce procédé dans le domaine de l'optique. Dès 1930, les alcoxydes avaient été utilisés pour la préservation des pierres anciennes, mais il fallut attendre les années 60 pour que le développement industriel commence vraiment avec les revêtements produits par Schott en Allemagne. L'intérêt scientifique a été encore plus tardif, le premier congrès international ne s'est tenu qu'au début des années 1980.

Au début, l'essor des procédés sol-gel semblait lié essentiellement à la possibilité d'élaborer des matériaux déjà connus (verres, céramiques, fibres ou revêtements) directement à partir du sol ou du gel sans passer par la poudre. L'optique a changé au cours des dernières années avec l'apparition des hybrides organo-minéraux ou bio-inorganiques. La chimie sol-gel offre maintenant la possibilité de synthétiser des matériaux totalement originaux qui sortent complètement des sentiers battus.

Références

- [1] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, États-Unis, **1990**.
- [2] *Sol-Gel Technology*, Ed. L. Klein, Noyes Pub., Park Ridge, États-Unis, **1988**.
- [3] Bradley D.C., Mehrotra R.C., Gaur D.P., *Metal Alkoxides*, Academic press, London, **1978**.
- [4] Livage J., Henry M., Sanchez C., *Progress in Solid State Chemistry*, **1988**, 18, p. 259.
- [5] Chatry M., Henry M., In M., Sanchez C., Livage J., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 1, p. 233.
- [6] Guizard C., Julbe A., Larbot A., Cot L., dans *Chemical Processing of Ceramics*, B.I. Lee et E.J.A. Pope, Ed. Marcel Dekker Pub. New York, **1994**, p. 501.
- [7] Floch H.G., Belleville P., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 1, p. 695.
- [8] Fricke J., Emmerling A., Aerogels, Preparation, Properties, Applications, dans *Structure and Bonding*, **1992**, 77, p. 37.
- [9] *Matériaux Hybrides* Arago 17, OFTA, Masson, **1996**.
- [10] Sanchez C., Ribot F., *Nouveau Journal de Chimie*, **1994**, 18.
- [11] In M., Gérardin C., Lambard J., Sanchez C., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1995**, 5, p. 101.
- [12] *Sol-Gel Optics : Processing and Applications*, Ed. L. Klein, Kluwer Academic Pub., Boston, **1993**.
- [13] Boilot J.P., Chaput F., Gacoin T., Malier L., Canva M., Brun A., Lévy Y., Galaup J.P., *CR Acad. Sci. Paris*, **1996**, 322, p. 27.
- [14] Schaudel B., Guerneur C., Sanchez C., Nakatani K., Delaire J.A., *J. Materials Chemistry*, **1997**, 7, p. 61.
- [15] MacCraith B.D., McDonagh C., O'keefe G., Butler T., O'Kelly B., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 2, p. 661.
- [16] Braun S., Avnir D., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1996**, 7, p. 5.
- [17] Livage J., *CR Acad. Sci. Paris*, **1996**, 322, p. 417.
- [18] Audebert P., Sanchez C., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1994**, 2, p. 809.
- [19] Livage J., Roux C., da Costa J.M., Desportes I., Quinson J.F., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1996**, 7, p. 45.
- [20] Pope E., Braun K., Van Hirtum M., Peterson C.M., Tresco P., Andrade J.D., *Ceramic Trans.*, **1995**, 55, p. 33.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire :) 50 F

non-membres de la SFC 100 F

NOM : Prénom :

Adresse d'expédition :

Code postal : Ville :

Nombre d'exemplaires souhaités :

Ci - joint :

bon de commande

chèque postal

chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.