



HAL
open science

Matériaux de type aérogels pour l'énergétique

Arnaud Rigacci

► **To cite this version:**

Arnaud Rigacci. Matériaux de type aérogels pour l'énergétique. Energie électrique. École Nationale Supérieure des Mines de Paris; Université Nice Sophia Antipolis, 2008. tel-00476349

HAL Id: tel-00476349

<https://theses.hal.science/tel-00476349>

Submitted on 26 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



MATERIAUX DE TYPE AEROGELS POUR L'ENERGETIQUE

Habilitation à Diriger des Recherches

Arnaud RIGACCI

Soutenue le 11 décembre 2008 à Sophia Antipolis

**Ecole Doctorale
« Sciences Fondamentales et Appliquées »**

Université de Nice – Sophia Antipolis

Jury

Vincent GIBIAT

Professeur

PHASE (Université Paul Sabatier, Toulouse III)

Président

Anne-Marie CHAZE

Professeur

CMOM (Université Nice - Sophia Antipolis)

Rapporteur

Pascal ETIENNE

Professeur

GES (Université Montpellier II)

Rapporteur

Alain PIERRE

Professeur

IRCELYON (Université Claude Bernard, Lyon I)

Rapporteur

Patrick ACHARD

Directeur de Recherche

CEP (MINES ParisTech)

Examineur

Stéphane SARRADE

Chef de Service

DEN / DTCD / SPDE (CEA, Marcoule)

Examineur

Gérard PAJONK

Professeur Emérite

LACE (Université Claude Bernard, Lyon I)

Invité

Sommaire

Introduction	11
Partie 1 : Structuration du projet de recherche	15
1. Cadre et contexte	17
2. Politique de recherche	18
3. Historique des activités	19
Partie 2 : Aperçu du bilan scientifique	21
1. Le point de départ : une thèse sur les superisolants thermiques transparents issus du sol-gel pour l'enveloppe vitrée du bâtiment	23
1.1 Une problématique énergétique	23
1.2 Une solution nanostructurée	24
1.3 Un cadre de recherche contractuel et partenarial	28
1.4 Des apports personnels	29
1.5 Une analyse structurante	32
2. Le séchage au CO₂ supercritique direct : un séchage efficace et sûr	33
2.1 Une problématique « procédé »	33
2.2 Objectifs des travaux	34
2.3 Implémentation de la boucle de séchage	34
2.4 Etudes préliminaires	36
2.5 Contribution à l'étude des phénomènes de diffusion	38
3. La dissolution-reprécipitation : un mode de renforcement mécanique par chimie douce	43
3.1 Une problématique « matériau »	43
3.2 Une collaboration internationale fructueuse	43
3.3 Synoptique des travaux réalisés	44
3.3.1 Synérèse, mûrissement d'Ostwald et apport de silice	
3.3.2 Evolution des modes de traitement	
4. Des échantillons <i>laboratoire</i> aux prototypes de composant vitré	49
4.1 Transfert à échelle préindustrielle	49
4.2 Prototypes de double-vitrage	49
4.3 Analyses énergétiques	51
5. Des aérogels aux xérogels superisolants	52
5.1 Premier bilan intermédiaire	52
5.2 Quelques rappels sur le séchage évaporatif des gels de silice	52
5.3 Granulats hydrophobes obtenus par <i>effet ressort</i>	56
5.3.1 Hydrophobisation	
5.3.2 Séchage évaporatif	
5.3.3 Conductivité thermique	

6.	Transfert de technologie à échelle préindustrielle : développement des isogels	
6.1	Démonstration de la faisabilité à <i>grande échelle</i>	70
6.2	Principaux points à améliorer	71
6.3	Un nouveau champ applicatif : l'isolation thermique par l'extérieur	71
7.	Vers des isolants flexibles : le projet ISOCOMP	72
7.1	Quel composant superisolant pour l'enveloppe du bâtiment ?	72
7.2	Les <i>blankets</i> : des isolants <i>enroulables</i>	74
7.3	La voie Ormosil®	77
7.4	L'enrobage organique	79
8.	Des isolants mécaniquement <i>plus forts</i> par voie organique	81
8.1	Les aérogels organiques : des poreux nanostructurés mécaniquement <i>forts</i>	81
8.2	Les aérogels de polyuréthane	83
8.3	Les premiers cryogels isolants	89
8.4	Quid d'un transfert à plus grande échelle ?	90
9.	Vers des isolants verts ?	91
9.1	Une cruelle absence de superisolants thermiques écologiques	91
9.2	Les aérogels d'acétate de cellulose	93
9.3	Une étude paramétrique étendue	100
10.	Extensions vers le stockage et la conversion d'énergie	103
10.1	Quelques éléments de contexte	103
10.2	Des carbones <i>verts</i> issus de la pyrolyse d'aérogels cellulosiques	104
	10.2.1 Des carbones macroporeux	
	10.2.2 Application au champ des électrodes de piles à combustible PEM	
	10.2.3 Application au champ des électrodes de supercondensateurs	
10.3	Des membranes nanocomposites conductrices protoniques	113
	10.3.1 Problématique	
	10.3.2 Cadre de recherche	
	10.3.3 Etude de faisabilité	
	10.3.4 Premiers tests en monocellule	
10.4	Du dioxyde de titane nanostructuré pour la photogénération d'hydrogène	117
	10.4.1 Problématique	
	10.4.2 Cadre de recherche	
	10.4.3 Résultats préliminaires	
	Partie 3 : Activités connexes	123
1.	Avant-propos	125
2.	Directions de thèses	125
3.	Publications	127
3.1	Brevet	127
3.2	Articles	127

3.3	Communications	127
4.	Collaborations universitaires	128
4.1	Collaborations nationales	128
4.2	Collaborations internationales	129
5.	Activité contractuelle et collaborations industrielles	129
5.1	Activité contractuelle	129
5.2	Collaborations institutionnelles et industrielles	131
6.	Animation scientifique, groupes de réflexion et sociétés savantes	132
7.	Autres activités	133
7.1	Enseignement	133
7.2	Séminaires des doctorants et hygiène & sécurité	134
7.3	Jurys de thèse	134
	Partie 4 : Conclusions	135
	Partie 5 : Perspectives	141
1.	Principales perspectives de recherche	143
1.1	Procédé d'élaboration	143
1.2	Superisolation thermique	144
	1.2.1 Liantage des isogels	
	1.2.2 Imprégnation de mousses organiques macroporeuses	
	1.2.3 Elaboration de composites cellulósiques	
1.3	Stockage et conversion d'énergie par voie électrochimique	147
1.4	Photocatalyse	147
1.5	Valorisation de la surface spécifique et du volume poreux	148
2.	Activités contractuelles, thèses et collaborations	150
2.1	Activités contractuelles	150
2.2	Thèses et publications	151
2.3	Collaborations	151
3.	Equipements scientifiques	152
	Remerciements	153
	Annexes	157
	Annexe 1 - Curriculum Vitae	159
	Annexe 2 - Articles	163
	Annexe 3 - Communications	167
	Annexe 4 - Projets contractuels	173
	Bibliographie	179

Introduction

J'ai intégré le Centre Energétique et Procédés¹ (CEP) de l'Ecole des Mines de Paris (EMP) en 1994 pour y effectuer ma thèse. Depuis ce jour, je travaille principalement sur l'élaboration, l'étude et le développement d'une classe *innovante* de matériaux nanostructurés issus du sol-gel - les matériaux de type aérogels - pour des applications énergétiques et environnementales. A l'heure actuelle, les applications que j'étudie concernent essentiellement l'enveloppe du bâtiment (*via* les matériaux superisolants) et, à un degré moindre, le stockage et la conversion d'énergie par voie électrochimique (*via* les matériaux d'électrodes) et, plus récemment, la production d'hydrogène (*via* les matériaux photocatalytiques).

Sur la base de ces travaux, en 2002, j'ai été habilité à diriger les thèses de la formation doctorale « Energétique » de l'EMP. Puis, en 2004, j'ai été nommé au CEP Responsable Scientifique et en 2006, Animateur de l'Axe Scientifique « Nanomatériaux et Energie », l'un des trois axes structurants du Centre. Aujourd'hui, 10 ans après la soutenance de ma thèse, j'ai décidé de présenter le diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches.

Le présent document a pour but de résumer l'ensemble de mon parcours au CEP jusqu'à ce jour. Il se compose de cinq parties respectivement dédiées à *i*) la genèse de mon projet de recherche, *ii*) un aperçu du bilan scientifique associé, *iii*) une revue des activités connexes (encadrements, publications, collaborations, activité contractuelle, animation, formation, ...), *iv*) l'analyse rétrospective du chemin parcouru et *v*) la présentation succincte de mes futures activités de recherche au CEP.

¹ Le Centre d'Energétique (CENERG) est devenu le Centre Energétique et Procédés (CEP) fin 2004.

Partie 1 :

Structuration du projet de recherche

1. Cadre et contexte

Après une formation d'ingénieur généraliste à l'INPG (**Annexe 1**), j'ai réalisé ma thèse dans l'équipe « Energétique, Matériaux et Procédés » (EM&P) du CEP. Cette équipe a été créée par Patrick ACHARD en 1990 pour travailler spécifiquement sur des axes de recherche nouveaux au sein du Centre tout en participant à la dynamique générale de ce dernier. Originellement, il s'agissait d'une part, d'initier et de conduire des travaux de recherche sur le champ de la filière hydrogène et des piles à combustible et d'autre part, d'étudier des matériaux nouveaux ainsi que leurs procédés d'élaboration, matériaux susceptibles de permettre de lever des barrières ou d'améliorer des performances en matière énergétique et environnementale. Un troisième axe, dans le prolongement des recherches antérieures, visait à travailler sur la thermique des enceintes, habitables ou non. L'équipe EM&P s'est structurée autour de ces trois thématiques fondatrices en adoptant une approche générale résolument pluridisciplinaire.

Pour le thème « Procédés de stockage et de conversion d'énergie » les travaux se sont rapidement focalisés sur les piles à combustible de type PEM (*Proton Exchange Membrane* ou « à membrane échangeuse de protons ») et sur la problématique de l'alimentation en hydrogène de ces dernières, ainsi que sur l'ensemble des procédés connexes concernant le traitement des gaz, la gestion de l'eau, la gestion de l'énergie thermique, ... La pile à combustible a suscité un vif intérêt car il s'agit d'un convertisseur qui permet de passer du vecteur énergétique qu'est l'hydrogène à l'autre vecteur qu'est l'électricité avec un haut rendement et zéro émission.

Pour le thème « Energétique et matériaux », les travaux se sont très tôt orientés vers les matériaux issus de la transition sol-gel. En effet, il a paru prometteur de concentrer les efforts sur cette gamme de matériaux qui, du fait de leur structuration à l'échelle du nanomètre, présentent des propriétés physico-chimiques très différentes de celles des matériaux massifs. Dès sa création, l'équipe s'est plus particulièrement intéressée aux matériaux nanostructurés de type aérogels et à leurs propriétés physico-chimiques vis-à-vis de l'énergétique et des questions environnementales. Le déploiement des activités vers ces matériaux s'est effectué à l'origine avec le soutien de l'ANVAR (1989 – 1991) puis de l'ADEME² (1991-1994), autour du projet « Aérogels de silice pour la superisolation thermique (transparente) ».

Enfin, dans le thème « Thermique des ambiances », l'équipe EM&P s'est attachée à conduire des recherches sur l'amélioration des performances des enveloppes vis-à-vis de l'énergétique et du confort. En ce qui concerne l'énergétique, il s'agit depuis l'origine de chercher à réduire les déperditions ou les apports de chaleur au travers des enveloppes, ou encore d'améliorer le bilan d'énergie global d'une paroi transparente de bâtiment tout en prenant en compte des critères de confort thermique et lumineux. C'est en particulier la problématique des vitrages avancés (vitrages superisolants sous vide, vitrages électrochromes, ...).

Dans ce cadre, ma thèse, dirigée par Patrick ACHARD, portait sur l'élaboration d'aérogels de silice monolithiques et l'étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique effective. Ces recherches visaient *in fine* le développement de superisolants transparents pour les doubles-vitrages à isolation renforcée et s'inscrivaient ainsi à la convergence des thématiques « Energétique et matériaux » et « Thermique des ambiances » de l'équipe EM&P.

² Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.

2. Politique de recherche

Ma thèse représente l'élément fondateur de mon projet de recherche [Rigacci, 1998]. Elle m'a en effet permis d'appréhender le vaste potentiel applicatif des matériaux de type aérogels [Pierre, 2002] et de structurer ma future stratégie de recherche.

Les aérogels sont des matériaux nanostructurés issus de la *chimie douce* [Phalippou, 2005]. Par abus de langage, certains ont l'habitude de les présenter comme « le cinquième état de la matière ».

Ils sont issus du séchage (souvent en conditions supercritiques) de gels synthétisés par voie sol-gel (généralement *via* des mécanismes d'hydrolyse-polycondensation pour les systèmes minéraux (Figure 1) et de polycondensation ou d'addition pour les systèmes organiques (Figure 2) [Phalippou, 2004a]).

Ils possèdent des caractéristiques structurales remarquables [Phalippou, 2004b]. Ils peuvent être très légers (donc hyperporeux), ont une très grande surface spécifique, offrent de hauts niveaux de porosité (la plupart du temps, ouverte), sont à la fois nanostructurés et nanoporeux, peuvent - pour certains d'entre eux - présenter une structure fractale [Hasmy, 1995], ... , ce qui leur confère nombre de propriétés physiques exceptionnelles, notamment vis-à-vis de l'énergétique ([Hrubesch, 1998] et [Schmidt, 1998]) et de la catalyse [Pajonk, 2006]. A titre d'illustration, on peut par exemple souligner que les aérogels sont encore à l'heure actuelle les matériaux solides possédant la plus faible conductivité thermique jamais recensée [Fricke, 1992].

Parallèlement, issus d'un procédé très souple - la synthèse sol-gel [Brinker, 1990] - les aérogels peuvent :

- i) être élaborés aussi bien sous forme organique qu'inorganique voire hybride [Hüsing, 1990],
- ii) être mis en œuvre selon une vaste palette, du monolithe au matériau finement divisé en passant par les films minces ([Hrubesh, 1995] et [Flannery, 2002]),
- iii) présenter des propriétés aisément contrôlables en solution ([Alié, 2002a] et [Alié, 2002b]).

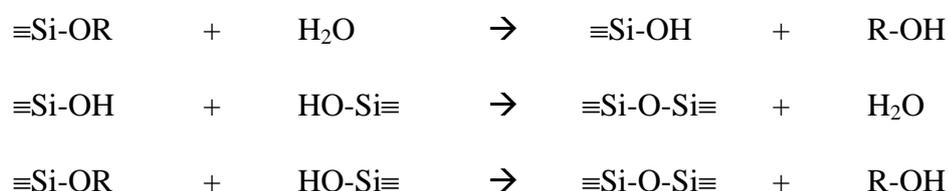


Figure 1 : Illustration des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes conduisant aux aérogels d'oxydes métalliques (illustration à travers l'exemple des aérogels de silice)

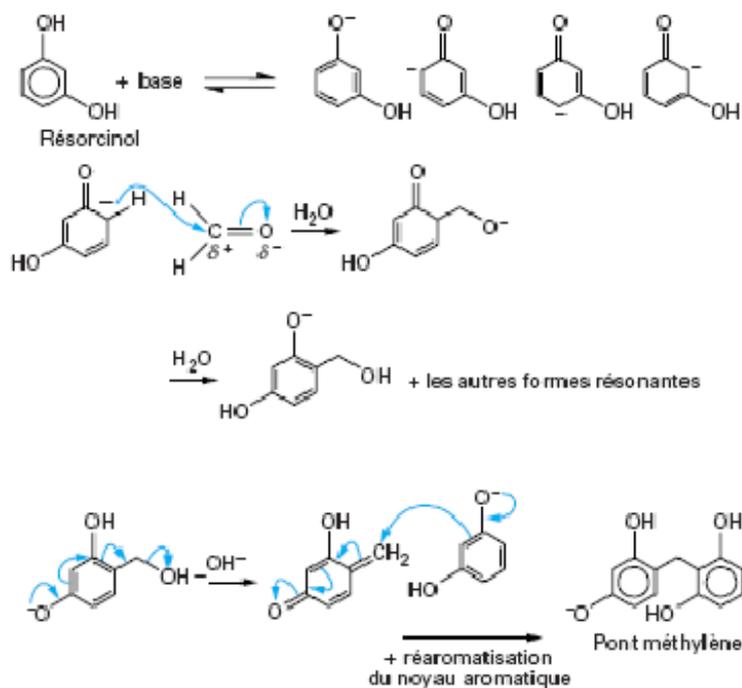


Figure 2 : Illustration des réactions de polycondensation de molécules d'hydrobenzène et d'aldéhyde conduisant aux aérogels organiques de type phénoliques (illustration à travers l'exemple des aérogels de résorcinol-formaldéhyde) [Phalippou, 2004a]

Pour l'ensemble de ces raisons, je me suis attelé à bâtir un projet de recherche centré sur l'étude de cette classe de matériaux en adéquation avec la politique scientifique de l'équipe à savoir, « des nanomatériaux, oui mais au service de l'énergétique ». Pour mener à bien ce projet, j'ai souhaité que :

- les recherches soient pilotées par l'application (au travers de la propriété d'usage ciblée) et qu'une attention toute particulière soit accordée au transfert de technologie à *plus grande échelle*,
- les travaux reposent sur un éclairage multispectral (science des matériaux, génie des procédés et tests applicatifs) et pluridisciplinaire (chimie, physique et physico-chimie),
- le doctorant demeure au centre des recherches,
- l'environnement contractuel soit maintenu à un niveau élevé,

et, autant que faire se peut, qu'un bon équilibre entre considérations académiques et appliquées soit atteint.

3. Historique des activités

Mon projet s'est structuré en trois temps. Schématiquement, ma démarche a consisté à consolider l'existant (1998-2001), puis déployer les recherches vers d'autres classes de procédés et de matériaux (à partir de 2001) et enfin les étendre à d'autres domaines applicatifs (depuis 2004).

Afin de densifier les activités originelles sur les superisolants thermiques transparents, il a tout d'abord fallu asseoir au laboratoire le seul procédé de séchage éprouvé à l'époque : le séchage supercritique [Pajonk, 1989]. Très rapidement, il s'est avéré nécessaire d'en améliorer son efficacité. J'ai donc en premier lieu développé au Centre une plateforme de séchage direct sous flux de CO₂ supercritique. Pour soutenir cette activité, il a fallu bâtir un environnement contractuel autoporteur : le projet européen HILIT. Enfin, durant ce premier mouvement, une grande partie des efforts a été consacrée à l'élaboration du noyau collaboratif central (essentiellement, le LACE³ pour la chimie sol-gel, le LGC⁴ et le LSP⁵ pour la caractérisation *fine* de la nanostructuration et le CSTB⁶ pour l'étude des transferts thermiques).

C'est sur cette base que j'ai pu déployer les recherches initiales vers d'autres procédés et d'autres matériaux de type aérogels pour la superisolation thermique. Afin de poursuivre l'*allégement* de la chaîne d'élaboration, j'ai tout d'abord porté mes efforts sur le développement d'un procédé de séchage sub-critique évaporatif, basé sur l'effet *ressort* [Schwertfeger, 1998]. Celui-ci a permis d'obtenir des xérogels de silice aussi isolants que leurs homologues hautes pressions *via* un simple traitement de surface des gels. Ce procédé a été breveté. L'optimisation et la valorisation de ces granulats superisolants représentent encore aujourd'hui une part importante de mes activités.

Néanmoins, les propriétés mécaniques des xérogels de référence se sont avérées très *faibles*. Aussi, sur la base de ce constat, j'ai décidé d'élargir ces travaux aux systèmes sol-gel organiques, connus pour conduire à des aérogels mécaniquement plus *forts* [Pekala, 1990]. C'est ainsi que j'ai entrepris des recherches sur les *i*) aérogels à base de polyuréthane [Biesmans, 1998] puis, avec la volonté d'intégrer des notions de type *développement durable*, *ii*) les aérogels de dérivés cellulosiques [Tan, 2001].

Sur la base de ces connaissances, les premiers travaux sur les composites à base d'aérogel viennent d'être initiés. Ils concernent d'une part l'élaboration de xérogels de silice monolithiques flexibles par imprégnation de mâts fibreux et d'autre part, le liantage de xérogels granulaires par une matrice polyuréthane sol-gel. Ces études représentent une première *passerelle* vers le composant d'isolation opaque.

Enfin, dans un troisième temps, j'ai récemment étendu mes recherches à deux autres domaines applicatifs : le stockage et la conversion d'énergie par voie électrochimique et la génération d'hydrogène par photolyse de l'eau. Ces nouveaux domaines ont été investis selon une approche à dominante « matériaux » basée sur les développements respectifs de carbones nanostructurés (issus de la pyrolyse des aérogels d'acétate de cellulose) et de nanostructures de dioxyde de titane (TiO₂).

Pour mener à bien ces recherches pluridisciplinaires, je me suis employé tout au long de cette décennie à *i*) *tisser des liens* étroits avec les spécialistes académiques et institutionnels des différents domaines adressés, *ii*) *mettre sur pied* les thèses adéquates et *bâtir* les cadres contractuels inhérents et *iii*) *rencontrer assidûment* les industriels susceptibles de promouvoir les matériaux et/ou les composants étudiés vers le marché applicatif.

³ Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (UMR 5634), qui vient de fusionner avec l'IRC pour donner naissance courant 2007 à l'IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256).

⁴ Laboratoire de Génie Chimique de l'Université de Liège.

⁵ Laboratoire de Spectrométrie Physique (UMR 5588 CNRS – Université Joseph Fourier, Grenoble).

⁶ Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (établissement de Grenoble).

Partie 2 :

Aperçu du bilan scientifique

1. Le point de départ : une thèse sur les superisolants thermiques transparents issus du sol-gel pour l'enveloppe vitrée du bâtiment

1.1 Une problématique énergétique

Au début des années 90, le bâtiment représentait pour les pays industrialisés un des secteurs les plus *énergivores* (autour de 40% de l'énergie primaire consommée⁷). Les vitrages étaient alors pointés du doigt comme véritables « trous » déperditifs. Leur ratio « pertes thermiques sur surface d'enveloppe occupée » était désastreux. De très nombreux progrès ont été réalisés depuis lors (doubles-vitrages à couches basse émissivité (Figures 3 et 4), doubles-vitrages à gaz⁸ et/ou sous vide partiel, ...). Au début des années 2000, les meilleurs doubles-vitrages présentaient des coefficients de déperdition (U) légèrement supérieurs à 1 W/m².K (par exemple, 1.1 W/m².K pour un double-vitrage au krypton avec deux couches d'émissivité de 0.05 [Arribart, 2002]). Par comparaison avec les simples et doubles-vitrages classiques (de coefficient U respectivement de l'ordre de 6 et 3 W/m².K), ces progrès se sont avérés très significatifs mais les vitrages restaient toujours beaucoup plus déperditifs que les murs (pour lesquels en moyenne, le coefficient U se situe aux alentours de 0.5 W/m².K).

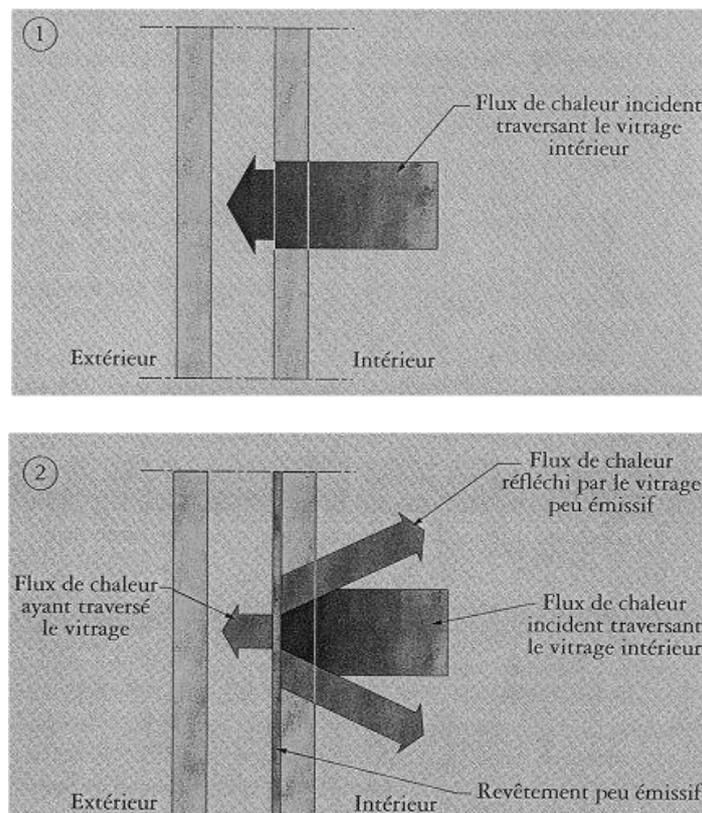


Figure 3 : Principe du double-vitrage basse émissivité (2). Contrairement à un double vitrage classique (1), le flux de chaleur tendant à sortir du bâtiment au travers du vitrage est *fortement* réfléchi par la couche faiblement émissive à base d'oxydes métalliques (TiO₂, ZnO₂, ...) [CSTB, 2001]

⁷ Dans les années 2000, c'est plutôt au-dessus de 45 % que se situe désormais cette part.

⁸ Vitrages dans lesquels un gaz lourd (argon, krypton, ...) vient remplacer l'air.

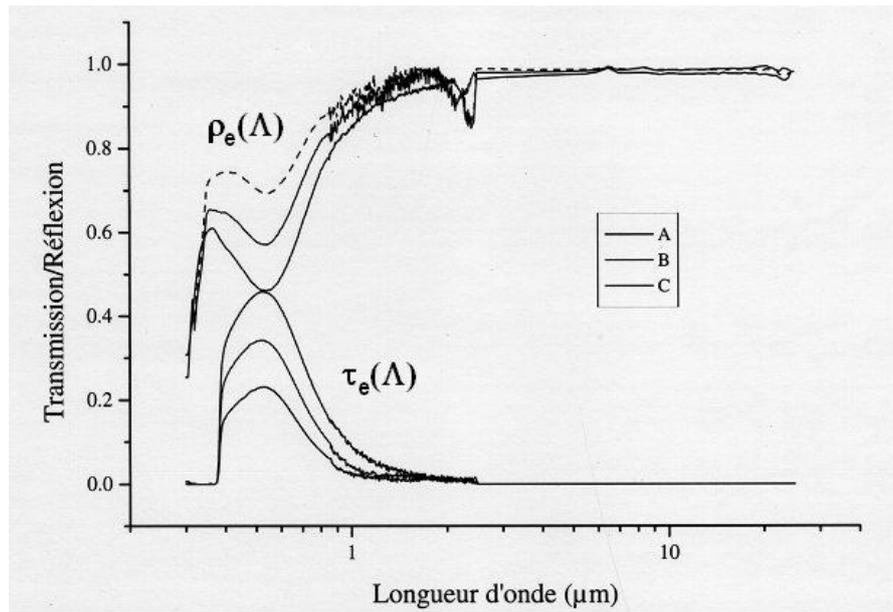


Figure 4 : Spectres optiques d'une couche basse émissivité (ici déposée sur un film de polyéthylène) en fonction de son épaisseur. La couche mince transmet (τ_e) une partie du spectre solaire (essentiellement dans le visible) et réfléchit (ρ_e) le reste (jusqu'à des taux de réflexion proches de 100% pour des longueurs d'onde supérieures à 1 μm) [CSTB, 2001]

Outre le niveau encore élevé de leur coefficient de déperdition, les doubles-vitrages à couches et/ou à gaz présentaient certains inconvénients majeurs tels que *i*) la dégradation de la transmission lumineuse (due au taux de transmission relativement faible dans le visible des couches basse émissivité) et *ii*) une durée de vie *assez* courte (essentiellement à cause des problèmes de perméabilité aux gaz au niveau du jointoiment).

Aussi, à l'époque, deux concepts de vitrages à isolation thermique renforcée retenaient l'attention des chercheurs du domaine : le vitrage sous vide et le vitrage aérogel [Wittver, 1992]. Le principe de ces vitrages repose sur la substitution de l'air (ou du gaz lourd) par un milieu superisolant : le vide ou l'aérogel de silice monolithique.

1.2 Une solution nanostructurée

L'aérogel de silice, matériau développé dans les années 30 par Kistler [Kistler, 1932], est connu comme le seul solide superisolant thermique transparent. Il présente une conductivité thermique effective inférieure à 20 mW/m.K dans les CNTP⁹, et le plus souvent proche de 15 mW/m.K.

- Une conductivité si basse est essentiellement le fruit de la nanostructuration du matériau combinée à sa faible densité et à la grande tortuosité de son squelette solide. Tout d'abord, la nanostructuration de la porosité évacue toute possibilité de transfert convectif¹⁰. De plus, elle entraîne un confinement du gaz contenu dans les pores (pour une très large part de dimension caractéristique inférieure au libre parcours moyen de l'air, de l'ordre de 70 nm dans les CNTP). Ce confinement se traduit par une réduction drastique de sa conductivité. Par

⁹ Conditions normales de température et de pression.

¹⁰ Le transport de chaleur convectif devient négligeable devant le mode conductif lorsque le nombre de Rayleigh *modifié* est inférieur à 40 [Bejan, 1984], ce qui est éminemment le cas pour les nanoporeux.

exemple, dans les *nanopores*, l'air n'est plus à 26 mW/m.K mais, comme le quantifie le formalisme de Knüdsen (équation 1), à des conductivités bien inférieures. Pour des macropores¹¹ de 100 nm, la conductivité de l'air se retrouve en-deça de 10 mW/m.K (Figure 5).

$$\lambda_{g\delta} = \frac{\lambda_0}{1 + \alpha K_n} \quad \text{équation 1}$$

avec :

- λ_0 , la conductivité du gaz libre (*i.e.* non confiné),
- α , le coefficient d'accommodation entre le gaz et le solide (coefficient traduisant la qualité de l'échange thermique entre le gaz et les parois de confinement),
- K_n , le facteur de Knüdsen, défini comme le rapport entre le libre parcours moyen du gaz et la dimension caractéristique de confinement (*i.e.* la dimension des pores).

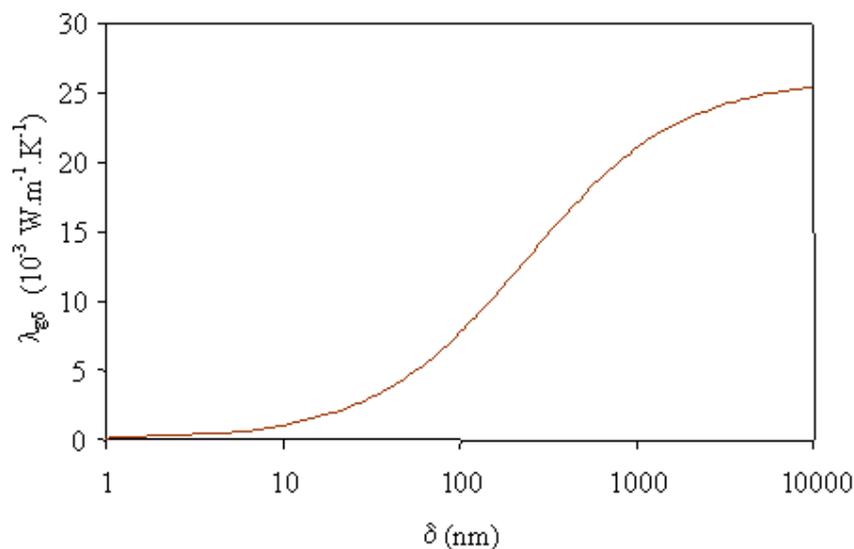


Figure 5 : Evolution de la conductivité gazeuse de l'air dans le régime de Knüdsen, en fonction de la dimension caractéristique de l'espace de confinement δ (à 300 K et 1 bar, avec un coefficient d'accommodation α pris égal à 3.3 pour les interactions air/silice [Zeng, 1994])

- La nanostructuration du squelette entraîne également une réduction significative de la conductivité des particules élémentaires le constituant. Nanométriques, elles *entravent* les transferts phoniques. La conductivité des particules de silice de quelques nanomètres n'est alors plus de 1.35 W/m.K comme pour la silice massique, mais très nettement inférieure. Pour certains auteurs, elle va même jusqu'à se retrouver divisée par un facteur 10 [Zeng, 1995a]. Les contacts particuliers (de l'ordre de quelques Å) *gênent* également la propagation des phonons. Enfin, la grande tortuosité du réseau et la faible fraction volumique solide (généralement inférieure à 10%) contribuent significativement à la réduction de la part de conduction solide aux transferts thermiques globaux (λ_s). Sa représentation classique (équation 2) résume l'ensemble de ces considérations [Phalippou, 2004b].

¹¹ On rappelle que pour l'IUPAC, les pores sont considérés comme des macropores dès lors que leur dimension caractéristique dépasse les 50 nm.

$$\lambda_s = \frac{\rho_a v_a}{\rho_0 v_0} \lambda_{s0} \quad \text{équation 2}$$

avec :

$\frac{\rho_a}{\rho_0}$, la fraction volumique solide où ρ_0 et ρ_a représentent respectivement la masse volumique du matériau massif constitutif du squelette solide (ici, la silice) et la masse volumique apparente du matériau poreux (ici l'aérogel),

$\frac{v_a}{v_0} \lambda_{s0}$, la conductivité des particules nanométriques constituant le squelette solide, où *i*) v_0 et v_a représentent respectivement la vitesse du son (longitudinale) dans le matériau massif et dans l'aérogel et *ii*) λ_{s0} la conductivité du matériau massif. Pour des masses volumiques apparentes d'aérogel supérieures à 100 kg/m³, la corrélation acoustique suivante est communément admise $\frac{v_a}{v_0} = k' \left(\frac{\rho_a}{\rho_0} \right)^{0.88}$, avec k' , facteur semi-empirique dépendant de la nature chimique de l'aérogel considéré.

- De plus, pour des températures proches de l'ambiante, la contribution radiative aux transferts thermiques dans l'aérogel de silice est très faible. Comme pour tout matériau gris, on peut représenter cette contribution selon le formalisme suivant [Langlais, 1997]. Compte-tenu du niveau *élevé* du coefficient d'extinction, elle est généralement négligée pour des utilisations à températures modérées (*i.e.* inférieures à 100 °C).

$$\lambda_r = \frac{16 n^2 \sigma T^3}{3 E(T)} \quad \text{équation 3}$$

avec :

n , l'indice de réfraction,
 σ , la constante de Stefan-Boltzmann,
 $E(T)$, le coefficient d'extinction moyen de Rosseland.

C'est pour l'ensemble de ces raisons que les aérogels de silice légers (*i.e.* présentant un optimum de densité compris entre 0.1 et 0.2) sont des solides plus isolants que l'air libre¹².

Par ailleurs, à l'état monolithique, l'aérogel de silice allie à ce fort pouvoir isolant un taux de transparence dans le visible élevé (> 80%). On définit généralement ce taux (équation 4) comme le rapport des transmissions normale directe (τ_v^{nh}) et normale hémisphérique (τ_v^{nd}) intégrées dans le visible (Figure 6) [Pajonk, 1997].

$$\%TR = \frac{\tau_v^{nh} - \tau_v^{nd}}{\tau_v^{nh}} \quad \text{équation 4}$$

¹² Pour des masses volumiques plus faibles, l'air redevient *libre* dans les pores, au-delà, c'est la conduction solide qui *prend le pas*.

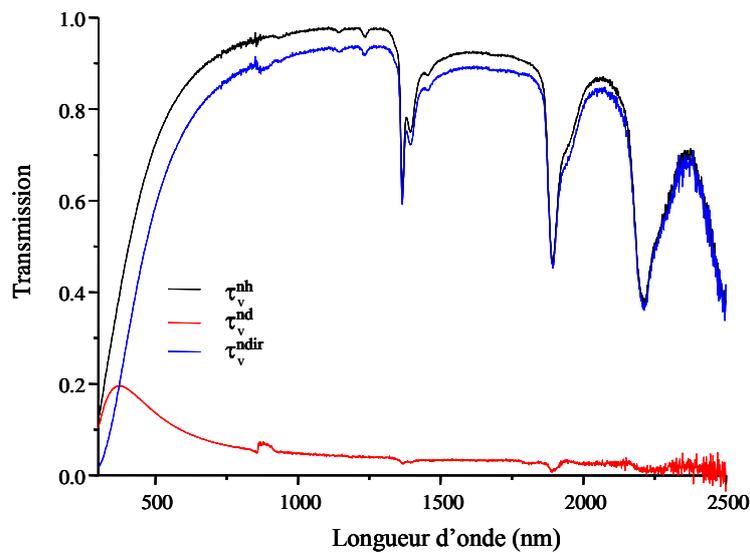


Figure 6 : Spectres de transmission d'un aérogel de silice monolithique où τ_v^{ndir} représente la transmission normale directe (mesures réalisées sur la plateforme OPTORA du CSTB Grenoble)

A l'issue de ces quelques rappels, on comprend mieux l'intérêt que suscite, pour la thermique dite *d'hiver*, la substitution de la lame d'air d'un double-vitrage par un aérogel de silice monolithique. Transparent dans le visible, il laisse pénétrer dans l'habitat une large part du rayonnement incident et favorise ainsi un bon intrant solaire. Superisolant, il *bloque* les déperditions thermiques de ce même habitat sans nécessaire recours aux couches minces de basse émissivité. En effet, opaque à la plupart du rayonnement infrarouge, il ne présente qu'une fenêtre de faible absorption du rayonnement IR entre 3.5 et 7.5 μm (Figure 7) [Büttner, 1985]. Pour les températures classiquement rencontrées dans le bâtiment (inférieures à 100 °C), seule une très faible fraction du rayonnement émis de l'intérieur vers l'extérieur est comprise dans cette gamme de longueurs d'onde et participe aux déperditions thermiques. Ainsi, à cette époque, le double-vitrage aérogel laissait entrevoir l'obtention de taux de transmission totale de l'énergie solaire (g) plus élevés que ceux atteints avec les doubles-vitrages classiques (généralement situés en dessous de 65%). Ce qui n'est pas sans poser d'autres questionnements de thermique *d'été* ... notamment par rapport aux besoins de climatisation (notamment en climat de type méditerranéen).

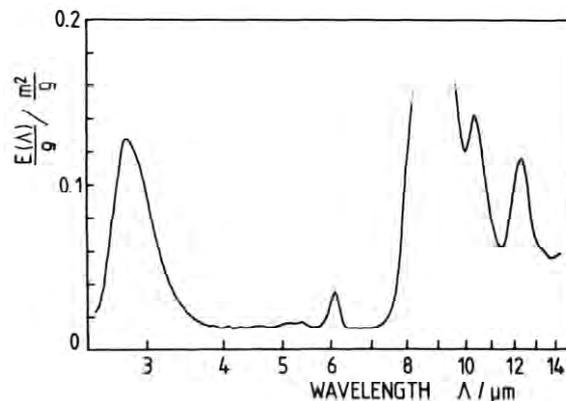


Figure 7 : Coefficient d'extinction spécifique (E/ρ) d'un aérogel de silice en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident [Caps, 1984]

1.3 Un cadre de recherche contractuel et partenarial

C'est sur ces fondements qu'ont été structurés par l'équipe EM&P les deux PACTE¹³ ADEME (1991-1994 puis 1994-1998) dans le cadre desquels s'est déroulée ma thèse. Ces PACTE avaient pour principal objectif le développement d'aérogels de silice présentant le *meilleur* compromis thermo-optique possible. A savoir, une très faible conductivité associée à un fort taux de transparence.

Ils regroupaient outre le Centre et l'ADEME, le LACE (Université Claude Bernard Lyon 1), le CSTB (Centre de Grenoble), la société PCAS¹⁴, le Centre de Développement Industriel de Saint-Gobain (CDI de Thourotte) puis le centre ENER¹⁵ de l'EMAC et étaient coordonnés par l'équipe EM&P.

Schématiquement, d'un point de vue partenarial, PCAS synthétisait les précurseurs sol-gel, le LACE étudiait la synthèse sol-gel, le CEP était en charge du transfert d'échelle, le CSTB (puis l'EMAC) caractérisait les propriétés thermophysiques et le CDI analysait le potentiel applicatif de la chaîne étudiée.

Le premier PACTE a permis d'aboutir aux matériaux et procédés de référence [*Pajonk, 1995a*]. Dans ce cadre, les gels ont été synthétisés en deux étapes. La première consistait en une préhydrolyse sous-stoechiométrique du tétraéthoxysilane (TEOS) dans un milieu alcoolique (majoritairement composé d'isopropanol noté IPA) en catalyse acide (H₂SO₄). Elle conduisait à la synthèse de prépolymères appelés polyéthoxydisiloxanes autrement dénommés PEDS-PX. La seconde étape était l'étape de gélification des PEDS-Px. Elle était menée en catalyse HF dans l'éthylacétoacétate (ETAC) [*Begag, 1999*], solvant assez rarement utilisé pour l'élaboration d'aérogels [*Pierre, 1999*].

Les gels ainsi obtenus étaient ensuite lavés en autoclave, sous flux de CO₂ liquide puis séchés dans les conditions supercritiques de ce dernier. Le succès de cette première phase, notamment concrétisé par le dépôt d'un brevet français [*Pajonk, 1995b*] suivi de son extension internationale [*Pajonk, 1998*], respectivement délivrés en 1995 et 1998, a reposé essentiellement sur le travail de deux doctorants du LACE, Messieurs Elimame ELALOUI et Redouane BEGAG¹⁶ ([*Elaloui, 1994*], [*Begag, 1996*] et [*Pajonk, 1997*]).

En vue d'optimiser le compromis thermo-optique initial, le second PACTE avait pour but de mieux comprendre les liens unissant les propriétés thermiques et optiques d'usage (autrement dit, la conductivité thermique et le taux de transparence) avec les principaux paramètres sol-gel et les caractéristiques structurales des matériaux secs. Pour ce faire, deux thèses de la formation doctorale « Energétique » de l'EMP avaient été mises en place. Celle d'Axel Borne au CSTB Grenoble [*Borne, 1996*] et la mienne à Sophia Antipolis. Ma thèse concernait plus spécifiquement les aspects thermiques et celle d'Axel, le comportement optique.

¹³ Programme d'Action Concertée en Technologie de l'Energie.

¹⁴ Produits Chimiques et Auxiliaires de Synthèse, 91 160 Longjumeau (<http://www.pcas.fr>).

¹⁵ Le Centre ENER a été depuis regroupé avec le Centre Poudres et Procédés de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC) au sein du LGPSD qui, en janvier 2005, a été rebaptisé RAPSODEE (UMR EMAC-CNRS 2392).

¹⁶ Aujourd'hui encore, Redouane et Elimame oeuvrent dans la sphère des matériaux de type aérogels. Elimame est Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Gabès (ENIG) dans l'équipe « Catalyse et Environnement » tandis que Redouane est l'un des chercheurs *clef* d'ASPEN, l'un des industriels les plus actifs sur le développement de matériaux aérogels pour la superisolation thermique (<http://www.aerogels.com>).

1.4 Des apports personnels

A l'issue de ma thèse, j'ai tout d'abord démontré la faisabilité du transfert du procédé d'élaboration à une plus grande échelle : du réacteur de *paillasse* vers le *pilote de laboratoire*¹⁷. D'un point de vue plus scientifique, j'ai également contribué à compléter la mise en relation des liens intimes unissant les paramètres sol-gel *de base* (concentration de silice en solution, taux de pré-hydrolyse, ...), la structure interne des aérogels (distribution de tailles de pores, dimensions des particules et amas, ...) et leur conductivité thermique effective. Avec l'aide de spécialistes du domaine¹⁸, j'ai notamment établi un modèle structural *bimodal* (Figure 8) à partir de la concaténation de distributions de tailles de pores (DTP) partielles obtenues par diverses techniques : adsorption d'azote et de monoxyde de carbone ([Ehrburger-Dolle, 1992] et [Ehrburger-Dolle, 1994]), thermoporométrie à l'eau [Quinson, 1986] et porosimétrie mercure non intrusive ([Pirard, 1995] et [Pirard, 2000]).

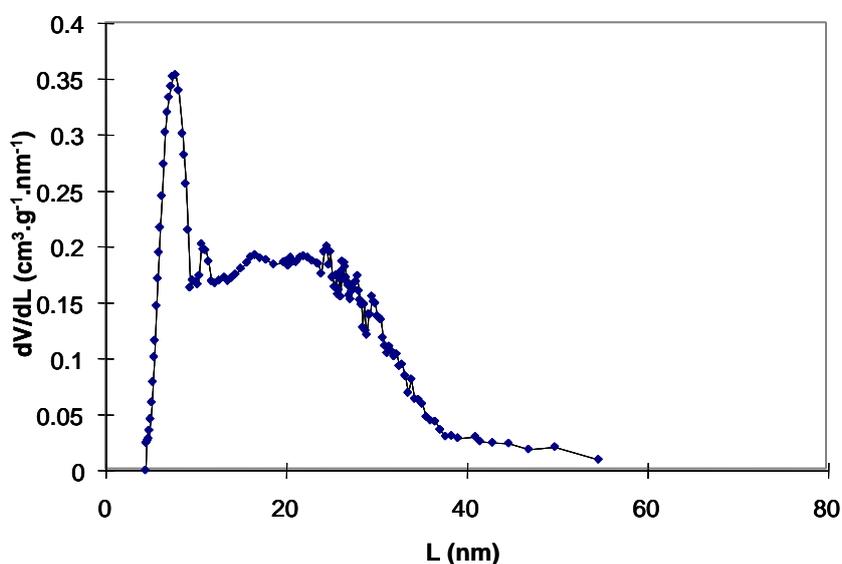


Figure 8 : Modèle de distribution de tailles de pores bimodale des aérogels de silice élaborés durant ma thèse

J'ai utilisé cette représentation structurale comme *entrée* d'un modèle analytique de conductivité thermique des monolithes basé sur le principe de l'analogie électrique appliquée aux matrices poreuses [Liukov, 1968] et le découplage des transferts conductifs et radiatifs [Zeng, 1995a]. La structure de l'aérogel (Figure 9) est *reconstruite* selon un empilement de cellules cubiques à faces *creuses* de deux types, représentant respectivement les méso et les macropores du matériau conformément à leurs DTP bimodales. Les tailles de cellules sont respectivement données par les diamètres poreux moyens obtenus par traitement BJH des isothermes d'adsorption d'azote¹⁹ (ou par thermoporométrie à l'eau) et par porosimétrie

¹⁷ Passage d'un sécheur de 1 litre à un extracteur de 19 litres.

¹⁸ Françoise EHRBURGER-DOLLE - à l'époque, à l'ICSI Mulhouse (Institut de Chimie des Surfaces et des Interfaces) - pour l'adsorption de gaz, Jean-François QUINSON (Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et Physique des Matériaux, INSA Lyon) pour la thermoporométrie à l'eau et René PIRARD de l'université de Liège pour la porosimétrie mercure.

¹⁹ Il est désormais reconnu que ce type de caractérisation ne permet pas d'obtenir une valeur *très précise* pour les matériaux nanostructurés fortement compressibles (tels que les aérogels). En effet, la condensation capillaire

mercure. Les épaisseurs des parois sont calculées à partir des diamètres de particules et de *clusters* respectivement issus des traitements de Porod et de Guinier de courbes de SAXS²⁰ [Espinat, 1990].

L'estimation de la contribution radiative (λ_r) [Rosseland, 1931] est obtenue à partir du traitement des courbes de conductivité sous vide secondaire avec la température (Figure 10)²¹.

Ces travaux ont été réalisés en étroite collaboration avec Hébert SALLEE (CSTB Grenoble) et présentés à deux reprises lors des congrès annuels de la Société Française de Thermique²².



Figure 9 : Cliché de microscopie électronique à balayage haute résolution (MEB-HR) des aérogels de silice élaborés durant ma thèse (réalisé au Centre des Matériaux de l'EMP à Evry par François GRILLON)

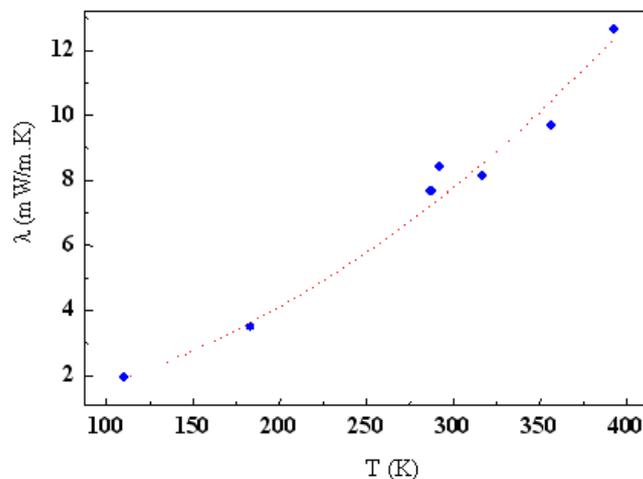


Figure 10 : Evolution - avec la température - de la conductivité thermique des aérogels de silice sous vide secondaire

s'accompagne de contraintes conduisant à une contraction significative du réseau pendant la caractérisation. Aussi, le diamètre poreux est souvent largement sous-estimé par cette technique [Scherer, 1998].

²⁰ Diffusion des rayons X aux petits angles ou *Small Angle X-ray Scattering* (CEA Saclay).

²¹ On représente souvent la conductivité effective de ce type de matériaux comme une combinaison parallèle des différents modes de transfert (λ_s , λ_g et λ_r) [Calvet, 1963]. Sous vide, la contribution gazeuse est nulle. Si l'on suppose que la conduction solide dépend peu de T (pour des températures *modérées*), le tracé de la conductivité effective sous vide avec T^3 est une droite dont l'ordonnée à l'origine est λ_s . La contribution λ_r est alors obtenue par soustraction de cette valeur à la conductivité effective sous vide secondaire mesurée à température ambiante. L'estimation de λ_r obtenue à partir de ce traitement est *affinée* par *calage* avec les courbes de conductivité issues du modèle.

²² Congrès SFT97 à Toulouse et SFT99 à Arcachon.

Ces travaux m'ont également permis de mettre en évidence la délicate mesure de la conductivité thermique de matériaux aussi isolants que les aérogels par la technique du fil chaud lorsque la sonde est *relativement épaisse* (Figure 11). C'est d'ailleurs - en partie sur la base de ces résultats - qu'a été mise en place au sein du PACTE ADEME une tâche de métrologie thermique visant à comparer la méthode du fil chaud (CSTB) avec d'autres méthodes *implémentées* à l'EMAC par Bruno LADEVIE durant sa thèse (méthodes directes : ruban chaud et *hot-disk* et méthodes indirectes : caractérisation Flash de la diffusivité thermique couplée à des mesures calorimétriques [Ladevie, 1998]). Les mesures que j'ai réalisées à partir de l'appareillage développé au CSTB²³ ont clairement révélé l'impact des fuites thermiques au travers du film d'air présent entre les deux échantillons entre lesquels la sonde est prise en *sandwich* durant la mesure. L'air étant plus conducteur que les aérogels de silice, sa gestion devient l'un des paramètres clefs de la précision de la mesure à pression atmosphérique et sous vide primaire.

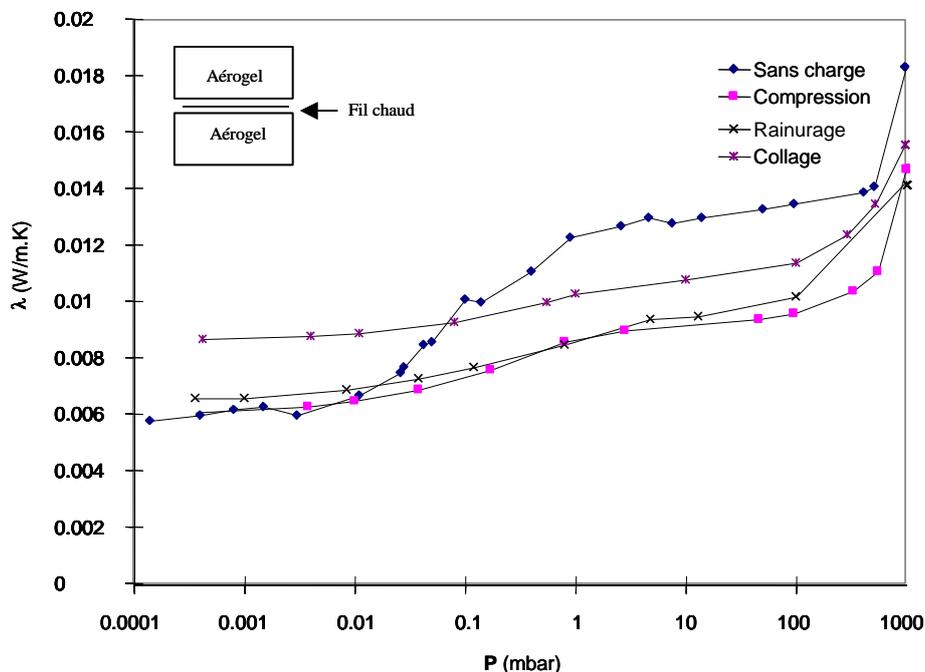


Figure 11 : Mise en évidence expérimentale de l'impact du film d'air (~ 200 μm) présent entre les deux monolithes d'aérogels de silice lors de la mesure de conductivité effectuée à partir d'un CT-mètre. Lorsque le contact entre les deux monolithes, initialement non contraints, est *amélioré* selon divers modes (compression des échantillons, rainurage de leur surface, collage de la sonde, etc ...), le palier de conductivité, visible dans la zone des vides primaires (~ de 1 à 200 mbar), s'estompe jusqu'à *disparaître*.

²³ CT-Mètre, équipement développé au CSTB Grenoble par Hébert SALLEE puis commercialisé par la société TELEPH (Meylan, France), basé sur la technique du fil chaud [Quenard, 1988].

1.5 Une analyse structurante

Comme je l'ai déjà mentionné c'est cette première expérience qui m'a permis de poser les jalons de mon futur projet scientifique. D'une part, j'y ai appris :

- la forte valeur ajoutée des thèses,
- l'efficacité des consortiums de recherche,
- l'impact de l'environnement contractuel.

D'autre part, j'ai pris toute la mesure du vaste potentiel des matériaux aérogels dans le domaine de l'isolation thermique.

Bref, j'ai adhéré à ce mode de recherche, une recherche partenariale, pilotée par la propriété d'usage et dans laquelle les matériaux aérogels permettraient de *faire sauter des verrous technologiques* énergétiques.

Néanmoins, à l'issue de cette première phase, j'ai également pris conscience que cette classe de matériaux ne pourrait atteindre le stade du développement industriel que si :

- son procédé de séchage était *assoupli*,
- &
- ses propriétés mécaniques étaient améliorées.

Le séchage est trop long, les contraintes à la rupture trop faibles²⁴. Ces deux constatations sont autant de verrous pour un développement dans des sphères applicatives *de masse* telle que l'isolation thermique.

C'est sur ce double constat que j'ai bâti la poursuite de mes travaux de recherche.

²⁴ A titre d'illustration la contrainte à la rupture en compression d'un aérogel de silice *classique* de 0.2 g/cm³ se situe aux alentours de 0.1 MPa.

2. Le séchage au CO₂ supercritique direct : un séchage efficace et sûr

2.1 Une problématique « procédé »

A priori, le plus simple procédé de séchage à mettre en œuvre est le séchage évaporatif. Malheureusement, la taille de pores nanométrique entraîne d'intenses contraintes capillaires dans la structure qui se traduisent par une densification des gels de silice puis un morcellement de ces derniers comme illustré en Figure 12²⁵.



Figure 12 : Morcellement d'un gel de silice en phase d'évaporation (ici, gel imprégné d'ETAC)

La première *parade* retenue a été l'extraction du solvant de gélification, en autoclave, dans ses conditions supercritiques [Pajonk, 1989]. Ce mode de séchage supercritique dit *haute température* s'est avéré très efficace, aussi bien en termes de matériau que de procédé. Praticué en milieu monophasique (l'état supercritique), il ne s'accompagne plus de contraintes capillaires et n'induit pour les gels minéraux (en général) et de silice (en particulier) que de très faibles retraits. Ne nécessitant pas de lavage préalable des gels, il est relativement *rapide*. Néanmoins, il peut s'avérer dangereux car effectué à hautes pressions et températures avec des solvants organiques inflammables et fortement irritants. D'où l'orientation des travaux du PACTE ADEME vers le séchage supercritique au CO₂. Ce procédé consiste à remplacer la phase liquide contenue dans la nanoporosité des gels par du CO₂ liquide puis à *passer* dans les conditions supercritiques de ce dernier. On parle alors de séchage supercritique *basse température*, la température critique du CO₂ étant très légèrement supérieure à 31 °C [Tewari, 1985]. Ce mode de séchage est efficace en termes de matériaux mais l'étape de lavage est relativement lente du fait de la très faible perméabilité des gels nanoporeux (quelques nm²) [Haereid, 1993].

Une solution récemment apparue dans la littérature consistait alors à non plus laver les gels avec du CO₂ liquide mais directement avec du CO₂ supercritique. Dans cet état, le fluide,

²⁵ De plus amples détails sont donnés au paragraphe 5.2.

moins visqueux qu'à l'état liquide²⁶, diffuse plus rapidement dans la nanoporosité, activant d'autant l'étape de lavage ([Van Bommel, 1994] et [Van Bommel, 1995]). Dans le jargon, on parle alors de séchage au CO₂ supercritique *direct*. C'est cette solution que nous avons retenue pour améliorer notre procédé de séchage issu des PACTES.

2.2 Objectifs des travaux

Les travaux que j'ai menés dans cette direction ont été réalisés en deux étapes. A l'issue de ma thèse, j'ai tout d'abord développé au laboratoire une plateforme de séchage supercritique direct. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre du projet européen HILIT (1998-2001), projet auquel j'ai activement participé tant au niveau du montage que de la gestion administrative et de son suivi scientifique. Cette première phase a permis d'asseoir l'outil de séchage au laboratoire.

Puis, dans la logique de ces premières études, Patrick ACHARD et moi-même avons mis sur pied une thèse visant à mieux comprendre les phénomènes de diffusion mis en jeu lors du lavage au CO₂ supercritique pour en améliorer l'efficacité. Ce travail de thèse a été conduit au laboratoire par Yasmine MASMOUDI dans le cadre du projet européen HILIT+ (2002-2005).

2.3 Implémentation de la boucle de séchage

Dans un premier temps, avec le constant soutien technique de Pierre ILBIZIAN, j'ai implémenté au laboratoire la plateforme de séchage au CO₂ supercritique direct, encore utilisée aujourd'hui.

Cet outil, indispensable à l'ensemble des études *aérogels* qui ont été menées au CEP depuis lors, peut se voir décomposé en quatre blocs *en série* : l'alimentation en CO₂, le compresseur, l'extracteur et la ligne d'analyse (Figures 13 et 14). Bien évidemment de très nombreuses améliorations ont été réalisées au cours des années d'utilisation, notamment durant la thèse de Yasmine MASMOUDI (2002-2006). Voici une brève présentation de ses principaux organes. L'alimentation est désormais constituée de 2 jeux de 2 bouteilles B50 de CO₂ basculant automatiquement l'un vers l'autre et assurant ainsi une autonomie pour plusieurs séchages successifs. Le CO₂ gazeux, détendu à 18 bars, est comprimé puis refroidi dans un bain thermostaté afin de pénétrer dans l'autoclave au couple pression (P) - température (T) désiré (généralement 85 bars et 40°C). Le volume de l'extracteur, initialement de 19 litres pour des besoins de démonstration de faisabilité à *plus grande échelle*, a été ramené à 1 litre (autoclave PARR Instrument). Il est régulé en température par des coques chauffantes externes et en pression par une vanne de détente pneumatique réglable en température, placée en amont et asservie à la pression régnant dans l'autoclave. Enfin, un système de prélèvement d'échantillons biphasiques haute pression²⁷ (Figure 15), couplé à un chromatographe en phase gaz équipé d'un nanocatharomètre (CPG AGILENT appelé μ -CPG), permet de suivre le degré d'avancement de l'étape de lavage supercritique. Les principaux paramètres du procédé (pressions et températures du CO₂ en *amont* et dans l'autoclave, température de la vanne de régulation, débit massique du CO₂, profil CPG, ...) sont enregistrés et retranscrits en continu sur écran. La boucle (hormis l'alimentation en CO₂, localisée en extérieur) est confinée dans un bocal dit *de sécurité*, vitré, ventilé et en légère dépression (Figure 16). Afin d'accroître la

²⁶ Moins dense, le CO₂ supercritique est tout de même un moins *bon* solvant que le CO₂ liquide (en ce qu'il se charge moins du solvant organique à extraire).

²⁷ Echantillonneur ROLSI (pour *Rapid On Line Sample Injector*), développé dans l'équipe TEP du CEP (http://www-cep.ensmp.fr/tep/Accueil_Eng.htm)

prévention des risques, il nous faudra automatiser la conduite du séchage supercritique. Avec Pierre ILBIZIAN, c'est l'un de nos objectifs technologiques communs pour l'année 2009.

C'est *via* cette boucle de séchage qu'aujourd'hui encore, nous faisons *vivre* au laboratoire toute nouvelle famille d'aérogels.

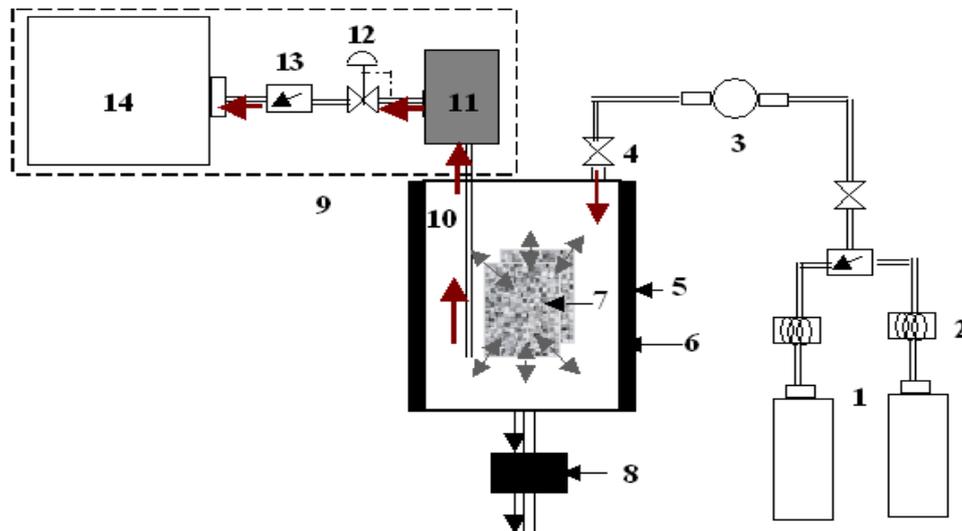


Figure 13 : Schéma de la boucle d'extraction au CO₂ supercritique : 1) CO₂ gazeux, 2) réchauffeur, 3) compresseur, 4) vanne d'entrée, 5) autoclave, 6) coques chauffantes, 7) gel, 8) vanne de régulation pneumatique, 9) boucle d'analyse, 10) capillaire plongeant, 11) échantillonneur ROLSI™, 12) vanne de sécurité, 13) détendeur, 14) µ-CPG.

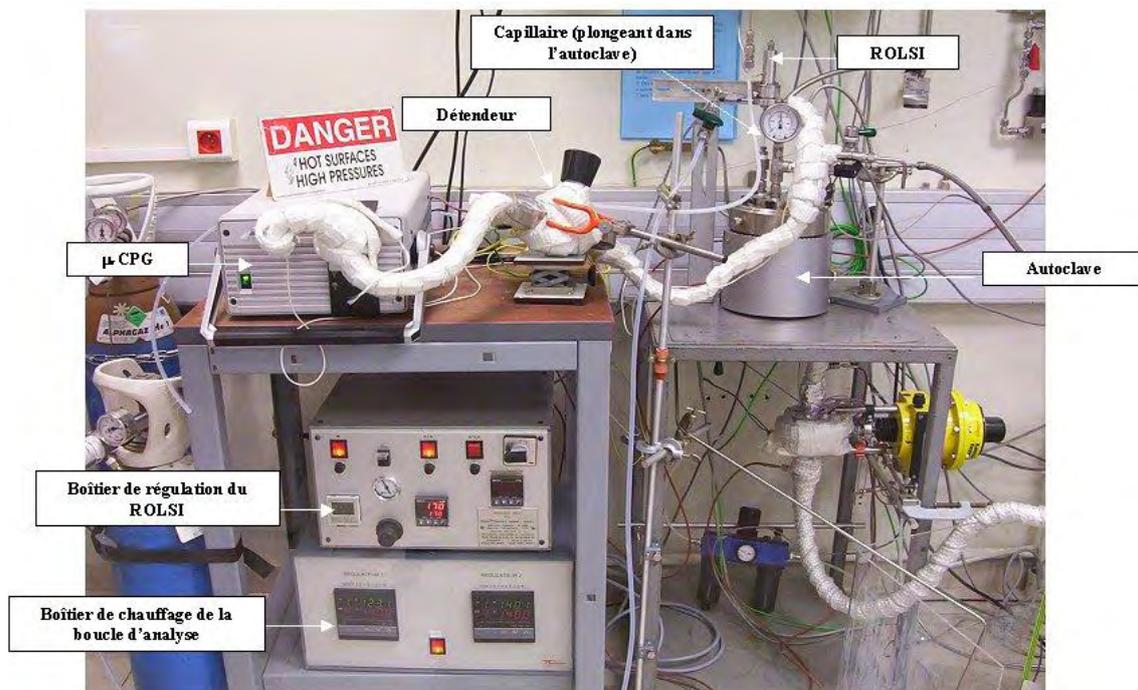


Figure 14 : Vue d'ensemble de la boucle d'extraction au CO₂ supercritique

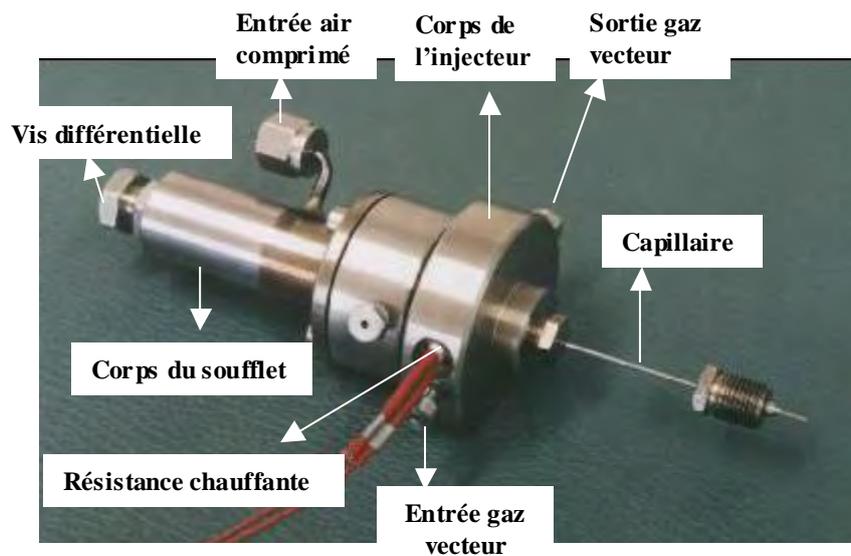


Figure 15 : Photo du ROLSI™ [Guilbot, 2000]



Figure 16 : Confinement de la boucle supercritique dans son bocal de protection (on peut distinguer à gauche l'autoclave de 19 litres et à droite, celui d'1 litre)

2.4 Etudes préliminaires

La première phase des travaux expérimentaux que j'ai menés avec cet outil *en construction* a essentiellement consisté à atteindre le niveau de qualité des échantillons préalablement obtenus par séchage supercritique *basse température*. Cette étude comparative a été menée au travers d'observations macroscopiques des échantillons (fissuration, taux de retrait, gauchissement, ...) couplées à leur caractérisation morphologique (masse volumique apparente, distribution de tailles de pores, dimensions des particules et d'amas caractérisées

par SAXS²⁸, ...) après avoir vérifié - avec le soutien de l'équipe TEP du CEP - que le point de fonctionnement du séchage (85 bars, 35°C) permettait de travailler en conditions monophasiques (Figure 17). Dans le cadre d'une application de type double-vitrage, ce préalable est très important. Comme l'ont montré Van Bommel et ses collaborateurs [Van Bommel, 1994], si l'extraction se déroule en-dessous du point critique du mélange binaire, des fissures apparaissent dans le matériau (Figure 18). Or, ces défauts induisent de nombreuses pertes optiques (notamment par diffusions multiples) préjudiciables à l'application visée.

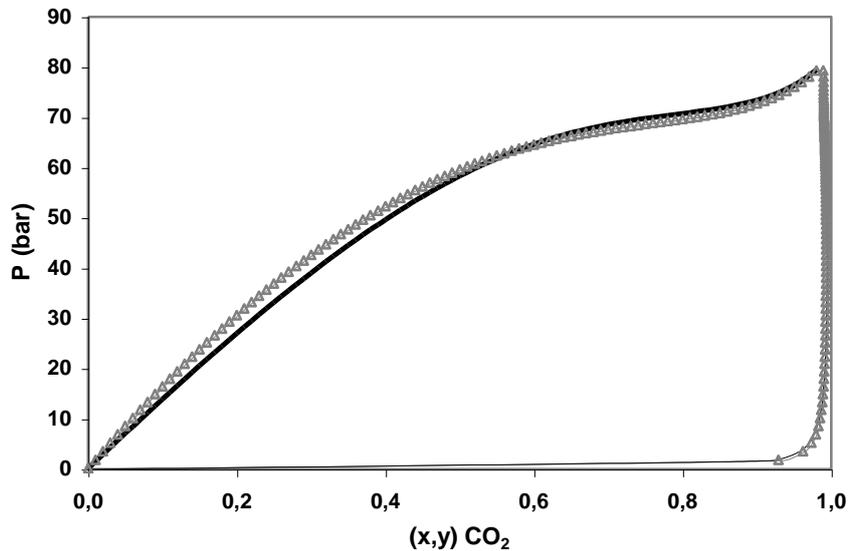


Figure 17 : Courbes d'équilibre liquide-vapeur du mélange CO₂/IPA à 38°C calculée par la méthode PSRK(Δ) [Holderbaum, 1991] et PR (—) [Peng, 1976].

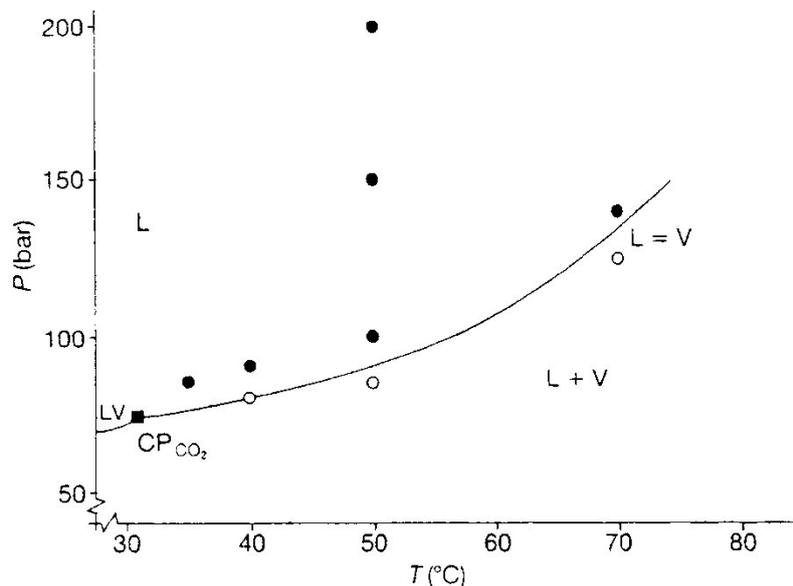


Figure 18 : Etat des aérogels de silice (o : aérogel fissuré, • : aérogel non fissuré) en fonction de la pression et de la température d'extraction de l'éthanol par du CO₂ supercritique. La courbe en trait continu représente le diagramme (P,T) du mélange binaire CO₂/éthanol [Van Bommel, 1994].

²⁸ Sur la ligne CRG BM2 de l'ESRF, Grenoble.

Une fois cet apprentissage achevé (Figure 19), ma mission – dans le cadre du projet HILIT – a visé à transférer à échelle préindustrielle²⁹ le procédé développé au laboratoire. Cette étape s’accompagnait du dimensionnement de la boucle de séparation du CO₂ et de l’éthylacétoacétate en vue de recycler le CO₂ et de laver ainsi les gels en *circuit fermé*.



Figure 19 : Echantillon typiquement obtenu par séchage au CO₂ supercritique direct (0.15 g/cm³, 0.018 W/m.K, %TR ~ 90%)

Ce n’est qu’une fois cet outil parfaitement maîtrisé que les recherches plus *fin*es visant à en améliorer son efficacité ont été entamées. Cette phase a été en grande partie réalisée durant la thèse de Yasmine MASMOUDI.

2.5 Contribution à l’étude des phénomènes de diffusion

Le procédé transféré à la TPE suédoise AIRGLASS AB à l’issue de cette première phase, bien que robuste, ne pouvait pas être considéré comme satisfaisant. En effet trop long, il n’était pas en *bonne* adéquation avec les contraintes industrielles.

Les deux phases les plus *chronophages* sont le lavage des gels puis la dépressurisation de l’extracteur³⁰. Concernant la première étape, il a été montré (notamment par simulations numériques) que le lavage des gels nanoporeux était gouverné par la diffusion moléculaire [Andersson, 2005]. Aussi, la thèse de Yasmine MASMOUDI a été principalement orientée vers la détermination et l’étude du coefficient de diffusion effectif de l’étape de lavage au CO₂ supercritique.

Nous avons tout d’abord implémenté la boucle d’analyse chromatographique, décrite précédemment puis, nous nous sommes intéressés, avec l’aide de François CAUNEAU, enseignant-chercheur au Centre, à la quantification des phénomènes de diffusion. Pour cela, un modèle analytique simple a été utilisé pour *fit*ter les courbes de diffusion expérimentales. Il repose sur un simple bilan de transfert de matière. Pendant la phase de lavage dynamique, un flux constant de CO₂ supercritique alimente l’autoclave et le même débit du mélange

²⁹ AIRGLASS AB, Staffanstorp, Suède (<http://www.airglass.se/>).

³⁰ Ce dernier point sera détaillé au paragraphe 3.1.

CO₂/IPA le quitte au travers de la vanne pneumatique. En faisant l'hypothèse d'une homogénéisation instantanée du fluide environnant les gels, le bilan de matière s'écrit comme suit [Wawrzyniak, 1998]:

$$\frac{dC(t)}{dt} V = \frac{dQ(t)}{dt} - F C(t) \quad \text{équation 5}$$

avec :

- Q(t), la quantité d'IPA ayant diffusé du gel vers le CO₂ (kg) à un instant t,
C(t), la concentration massique du solvant dans le fluide entourant le gel à un instant t (supposée homogène dans tout l'autoclave) (kg.m⁻³),
V, le volume libre de l'autoclave (volume du fluide entourant les gels) (m³),
F, le débit volumique de CO₂ (m³.s⁻¹).

En supposant le coefficient de diffusion effectif constant tout au long de l'étape de lavage, la concentration locale en IPA (C_{in}(x,y,z,t)) s'écrit selon la seconde loi de Fick [Cranck, 1975] :

$$\frac{\partial C_{in}(x, y, z, t)}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 C_{in}(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{in}(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{in}(x, y, z, t)}{\partial z^2} \right)$$

avec D_{eff}, coefficient de diffusion effectif de l'IPA dans le CO₂ supercritique à travers la matrice poreuse du gel (m².s⁻¹),

$$\text{où } C_{in}(x, y, z, t) = \frac{Q_{in}(x, y, z, t)}{m_0} \quad \text{équation 6}$$

avec :

- Q_{in}(x,y,z,t), la masse interstitielle locale d'IPA contenu dans le gel à l'instant t,
m₀, la masse initiale du gel.

La résolution de l'équation 7 est réalisée conformément aux travaux de Delhomme *et al.* [Delhomme, 1996] qui supposent notamment une évacuation instantanée du solvant à la surface du gel. Dans le cas de notre outil expérimental, le nombre de Sherwood (Sh), calculé à partir des nombres de Reynolds et de Schmidt, est compris entre 15 et 20, ce qui nous permet de supposer que la convection l'emporte sur la diffusion (et donc de justifier l'hypothèse précédente). Dans ces conditions, la quantité totale d'IPA ayant diffusée à partir des gels à un instant t (notée Q(t)) peut s'écrire comme suit :

$$Q(t) = Q_{in0} \left(1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \right) \quad \text{équation 7}$$

avec :

- Q_{in}(0), la masse initiale d'IPA contenu dans le réseau poreux.

$$\text{et } \alpha_{i,j,k} = \frac{\pi^2 D_{eff}}{4} \left[\frac{(2i+1)^2}{\left(\frac{L}{2}\right)^2} + \frac{(2j+1)^2}{\left(\frac{L}{2}\right)^2} + \frac{(2k+1)^2}{\left(\frac{e}{2}\right)^2} \right]$$

En injectant $Q(t)$ dans le bilan de matière précédent, on obtient la concentration massique d'IPA dans l'extracteur ($C(t)$).

$$C(t) = K_1 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\alpha + K_2} \right) \left(\frac{\exp(K_2 t) - \exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \right) \quad \text{équation 8}$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{512 Q_0}{\pi^6 V} \text{ et } K_2 = -\frac{F}{V}$$

Le coefficient de diffusion effectif est alors identifié en ajustant ce modèle analytique à l'évolution expérimentale de la concentration en IPA suivie *en ligne* grâce au μ -CPG. L'identification paramétrique est basée sur une minimisation non-linéaire de la somme des moindres carrés (méthode du simplexe de Nelder-Mead [Nelder, 1965]). Afin de prendre en compte la *grande* amplitude de variation de la concentration $C(t)$ entre le début et la fin du lavage supercritique, cette minimisation a été effectuée sur la fonction *coût* suivante (équation 9).

$$S = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{\text{analytique}}^i - C_{\text{expérimentale}}^i}{C_{\text{expérimentale}}^i} \right)^2 \quad \text{équation 9}$$

Un exemple d'ajustement est présenté ci-dessous (Figure 20).

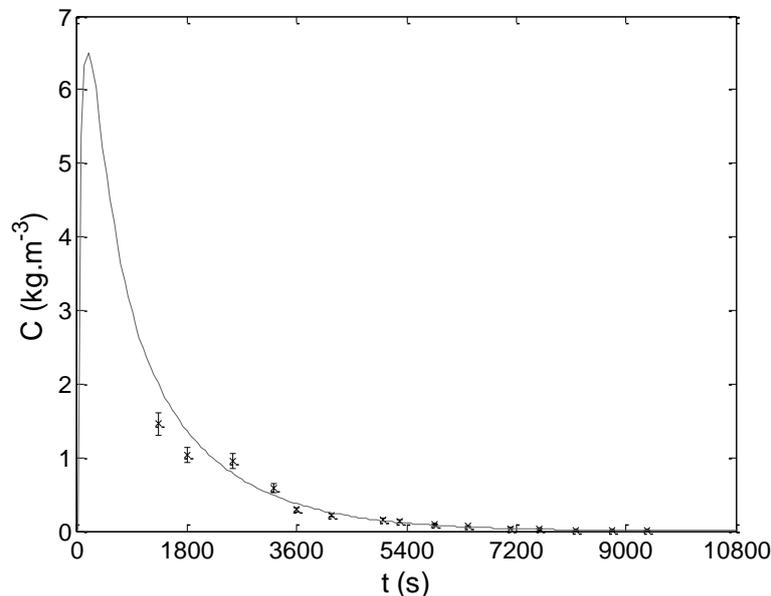


Figure 20 : Illustration des résultats d'ajustement analytique d'une extraction supercritique de référence (la courbe continue et les croix représentent respectivement les concentrations en IPA dans l'autoclave calculées et mesurées)

C'est ce modèle que nous avons ensuite utilisé pour étudier l'influence des paramètres sol-gel *de base* (ici la concentration du sol en précurseur³¹) sur les phénomènes de diffusion (*via* l'évolution du coefficient D_{eff}). Il a alors été clairement mis en évidence que la diminution de la concentration de matière en solution entraînait :

- i) d'une part, un allègement des gels, un élargissement de leur distribution de tailles de pores (Figure 21) et une diminution de leur tortuosité τ (équation 10), ici calculée à partir de l'estimation du facteur *de résistance* μ_d (équation 11),
- ii) d'autre part, une augmentation significative du coefficient de diffusion effectif (Tableau 1) et donc une amélioration de l'efficacité de l'étape de lavage supercritique.

$$\frac{1}{\mu_d} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \quad \text{équation 10}$$

$$\mu_d = \frac{D_0(P,T)}{D_{eff}(P,T)} \quad \text{équation 11}$$

avec :

- ε , la porosité,
- D_0 , le coefficient de diffusion moléculaire « libre » de l'IPA dans le CO_2 (ici calculé à partir du modèle semi-empirique de Wilke and Chang [Wilke, 1955])

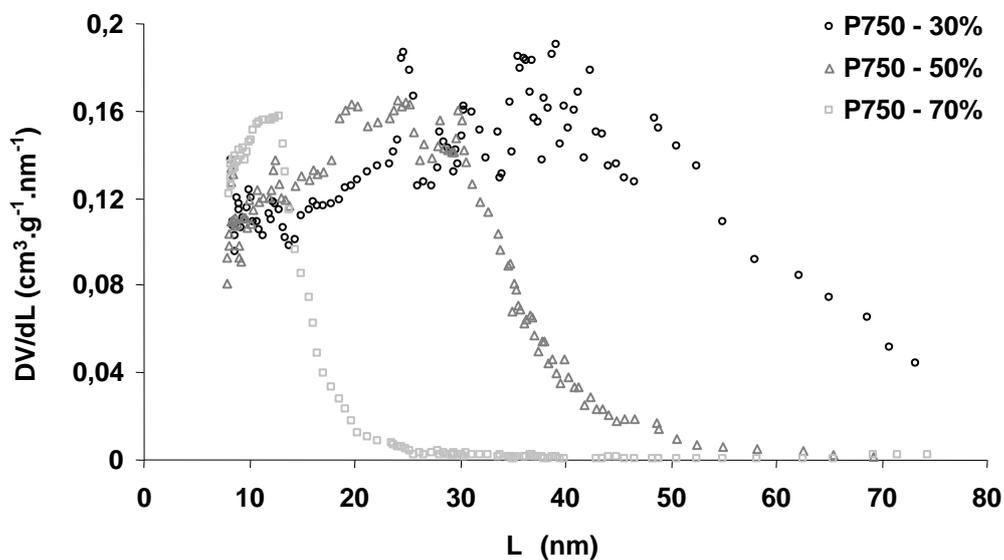


Figure 21 : Evolution de la distribution de tailles de pores (caractérisée par porosimétrie mercure non intrusive) avec la concentration du sol en silice (*via* la concentration en P750)

³¹ Ces travaux ont été menés avec un précurseur de type PEDS-Px commercialisé par la société PCAS (le P750). Le P750 est le fruit d'une pré-hydrolyse sous-stoechiométrique du TEOS conduite avec 1.5 mole d'eau pour une mole de monomère. Il est fourni sous la forme d'une solution éthanolique à 28,8 % massique en silice. Dans cette étude, la solution de P750 est utilisée pour la gélification à divers taux de concentration volumique (30, 50 et 70 %) dans l'IPA.

%P750	ρ (g/cm ³)	ε	τ	μ_d	D_{eff} (m ² /s)	λ (mW/m.K)	%TR
30%	0.10	0.95	2.2	5.1	$8.8 \cdot 10^{-9}$	13.5	< 60%
50%	0.18	0.92	2.7	7.6	$5.9 \cdot 10^{-9}$	16.5	70%
70%	0.30	0.86	3.1	12.0	$3.9 \cdot 10^{-9}$	25.0	90%

Tableau 1 : Influence du % volumique de P750 dans le sol sur la masse volumique (ρ), la porosité (ε), la tortuosité (τ), le facteur de résistance (μ_d), le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}), la conductivité thermique (λ) et le taux de transparence (%TR)

Il est indispensable de tenir compte de l'évolution des propriétés d'usage avec ces mêmes paramètres sol-gel. Comme le montre le Tableau 1, la conductivité thermique diminue significativement avec la dilution du sol mais la transparence se dégrade très nettement.

Dans le cadre de cette étude (*i.e.* ciblant une application de type double-vitrage), il s'est donc avéré impossible d'activer les phénomènes de diffusion supercritique en faisant varier les paramètres sol-gel *simples*, la propriété d'usage devant être privilégiée. Comme nous le verrons, dans la partie suivante, d'autres pistes post transition sol-gel peuvent apparaître plus pertinentes pour réduire *simplement* la durée de la phase de lavage supercritique sans nuire à la qualité des produits secs. Bien évidemment, des études de mécanique des fluides plus poussées s'avèrent indispensables pour traiter séparément les aspects « procédé » et « matériau » (*i.e.* améliorer l'efficacité du lavage supercritique à matrice poreuse fixée). De tels travaux pourraient par exemple être menés avec l'IMFT³².

Néanmoins, du point de vue plus restreint du laboratoire, ce pan d'études a permis de mettre en place un outil d'analyse robuste, aisément adaptable au séchage supercritique d'autres matrices (nano)poreuses issues du sol-gel ou ... non. *A posteriori*, il apparaît ainsi comme l'élément technologique fondateur d'une part significative des futurs travaux menés dans l'équipe EM&P sur les poreux sol-gel pour l'énergétique (Figure 22).

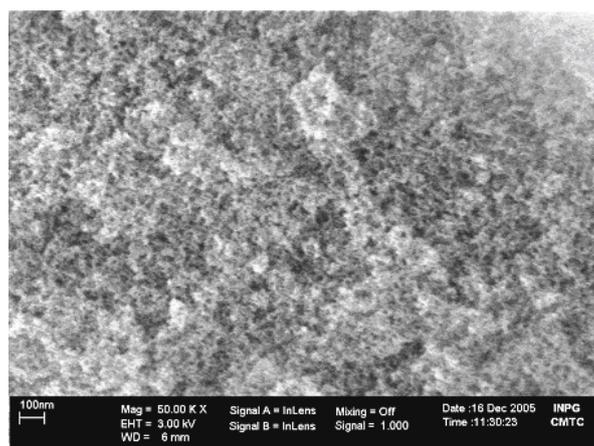


Figure 22 : Cliché MEB-FEG³³ d'un aérogel monolithique de silice pour l'isolation transparente.

³² Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.

³³ MEB à « canon à émission de champ » (*Field Emission Gun*). Microscopies réalisées au CMTc de l'INPG.

3. La dissolution-reprécipitation : un mode de renforcement mécanique par chimie douce

3.1 Une problématique « matériau »

Le comportement mécanique des aérogels de silice est un frein à leur développement aussi bien du point de vue applicatif que du procédé d'élaboration. En effet, ils présentent des propriétés mécaniques relativement faibles. A titre d'illustration, le module de Young et la contrainte à la rupture en flexion sont de l'ordre de 100 et 0.2 MPa pour une densité de 0.2 [Phalippou, 2004b]. Cette fragilité les rend mal aisés à manipuler et à utiliser mais également à élaborer.

Concernant ce dernier point, on peut – par exemple – relever que le procédé de séchage supercritique est significativement *plombé* par leur faible contrainte à la rupture en tension. En effet, les travaux de SCHERER et WOIGNIER ont montré que les contraintes mécaniques associées à la dépressurisation de l'autoclave en fin d'extraction étaient directement reliées à la vitesse de détente de l'extracteur comme illustré par l'équation 12 ([Scherer, 1994] et [Woignier, 1994]). Etant donné la très faible perméabilité D des gels (quelques nm^2), les niveaux de contrainte atteints ne permettent généralement pas de dépasser des vitesses de dépressurisation supérieures à quelques bars/heure³⁴ ...

$$\sigma_{CO}^{\max} \approx \frac{3\sqrt{\pi}\alpha^2}{1+4\pi\alpha} \quad \text{équation 12}$$

avec :

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{2}{k}\right)\left(\frac{P_0}{\tau_D}\right)\frac{\varepsilon\eta_F R^2}{D}}$$

k , constante dépendant de la géométrie du gel,
 P_0 , pression d'extraction (Pa),
 τ_D , durée de la dépressurisation (s),
 P_0/τ_D , vitesse de dépressurisation ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$),
 R , dimension caractéristique du gel (m),
 ε , porosité du gel,
 D , perméabilité du gel (m^2),
 η_F , viscosité du CO_2 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Aussi, pour l'ensemble de ces raisons, il est vite apparu indispensable d'améliorer le comportement mécanique des gels et, par voie de conséquence, des aérogels. Sans une augmentation notable des niveaux de contrainte à la rupture, leur développement industriel semble compromis.

3.2 Une collaboration internationale fructueuse

De nombreux travaux se sont attachés à étudier les raisons de ces très faibles propriétés mécaniques [Ma, 2000], leur corrélation avec la masse volumique apparente [Woignier, 1989], leur évolution avec différents mécanismes de densification, ... On retiendra notamment les travaux incontournables *i*) du LDV³⁵ de l'Université de Montpellier 2 sur la

³⁴ Dans le cas du séchage supercritique dit *haute température*, il faut tout de même éviter de dépressuriser trop lentement afin d'éviter la fissuration post séchage des monolithes par corrosion sous contrainte [Etienne, 1997].

³⁵ Laboratoire des Verres aujourd'hui fondu avec le Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC) dans le LCVN (Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, UMR CNRS 5587).

densification partielle par frittage et/ou compression [Phalippou, 2004c] et *ii*) de Mari-Ann EINARSRUD (NTNU, Norvège) sur la dissolution de la silice et sa reprécipitation interparticulaire ([Haereid, 1995] et [Einarsrud, 1998a]).

Dans le cadre de mes *campagnes* européennes, j'ai eu l'opportunité de collaborer étroitement avec le Professeur Mari-Ann EINARSRUD. Sur ses conseils, j'ai tenté de réadapter ses concepts de renforcement mécanique en solution aux gels élaborés à Sophia Antipolis.

3.3 Synoptique des travaux réalisés

3.3.1 Synérèse, mûrissement d'Ostwald et apport de silice

A l'issue de la transition sol-gel, de très nombreux groupements réactionnels hydroxy ($\equiv\text{Si-OH}$) et alcoxy ($\equiv\text{Si-OR}$) à la base de la formation des ponts siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ n'ont pas encore réagi. Le mouvement brownien associé à la flexibilité du réseau permet tout de même de poursuivre les réactions de condensation. On parle de synérèse [Brinker, 1990]. La synérèse conduit à la rigidification du réseau et donc à l'amélioration des propriétés mécaniques du gel.

En plus de ces réactions de condensation, un autre phénomène appelé mûrissement d'Ostwald apparaît. Celui-ci est géré par des mécanismes de dissolution de la silice et de reprécipitation de cette dernière au niveau des contacts interparticulaires (Figure 23). C'est cette reprécipitation aux endroits les plus ténus du réseau qui participe également 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 [Iler, 1979].

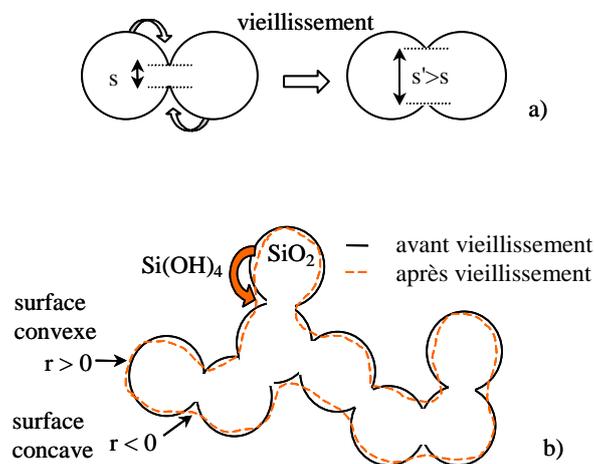


Figure 23 : Effet du mûrissement d'Ostwald sur les contacts interparticulaires (a) et plus généralement sur la structure globale du gel (b)

Mari-Ann EINARSRUD a couplé aux réactions de synérèse et de mûrissement une étape d'apport de silice extérieur, en faisant vieillir le gel dans une solution contenant un monomère de type TMOS³⁶ ou TEOS ([Haereid, 1996], [Einarsrud, 1998b] et [Einarsrud, 1998c]). La

³⁶ Tétraméthoxysilane.

nanostructure du gel se trouve ainsi renforcée par la formation d'une couche de silice *d'enrobage* ou *de dépôt* à la surface du squelette initial. Cet apport de silice s'accompagne d'une inévitable augmentation de la densité du produit sec. Toute la subtilité du procédé de vieillissement réside alors dans l'obtention d'un renforcement mécanique significatif sans densification préjudiciable (par exemple, vis-à-vis de la conductivité thermique).

3.3.2 Evolution des modes de traitement

Les travaux que j'ai menés sur ce sujet se sont déroulés en trois phases.

- La première phase a consisté à appliquer à notre système sol-gel les modes de lavage et de vieillissement des gels préalablement développés par NTNU. Outre la structure du réseau de silice, la principale différence résidait dans la nature *polymérique* du précurseur de silice. Il ne s'agissait plus de venir enrober le squelette à partir de monomères de type TEOS mais par des pré-polymères PEDS-PX. Les résultats obtenus ont montré que le procédé était aisément transposable à notre système chimique et qu'il était ainsi possible d'augmenter significativement les propriétés mécaniques de nos gels (Figure 24) sans nuire au taux de transparence des aérogels résultants (qui se maintient aux alentours de 85%). Une zone d'intérêt a été clairement mise en évidence. Pour que les propriétés mécaniques et la perméabilité du gel augmentent simultanément, il est nécessaire de respecter des temps courts de lavage (autrement dit, de maîtriser le mûrissement d'Ostwald) [Einarsrud, 2001].

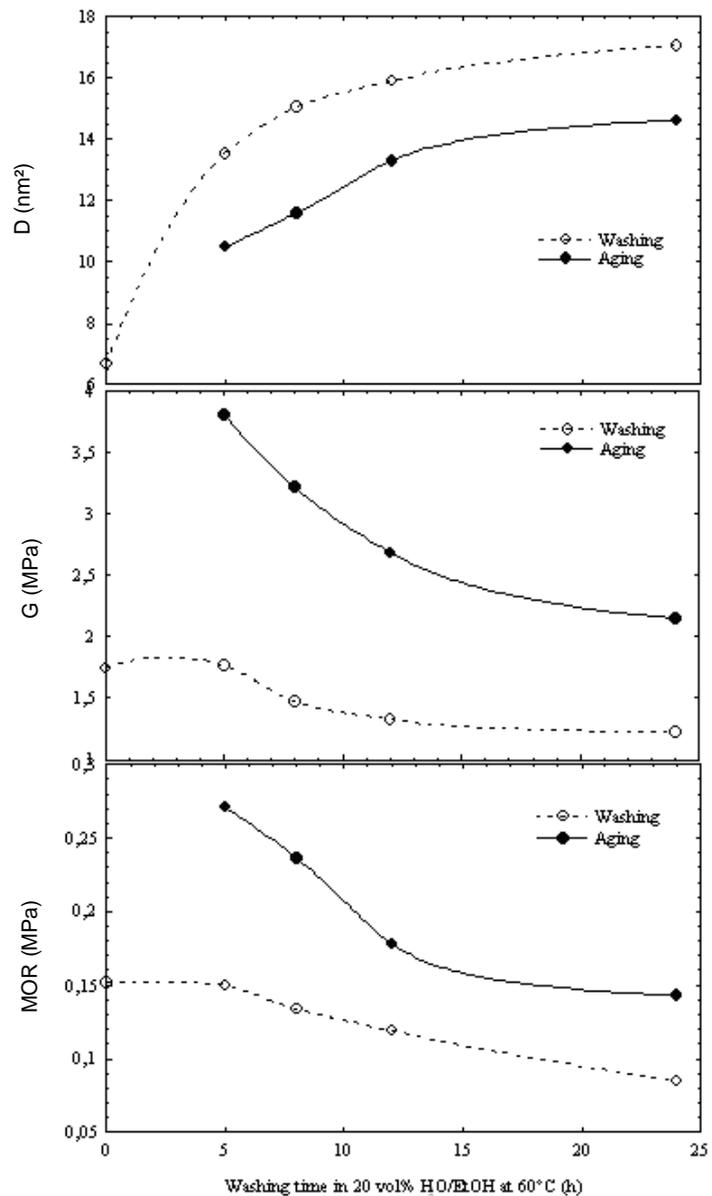


Figure 24 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points (MOR), module de cisaillement (G) et perméabilité (D) du gel en fonction du temps de lavage à 60 °C dans des solutions d'éthanol à 20 % massique en eau. La courbe *blanche* correspond aux gels uniquement lavés tandis que le courbe *noire* adresse des gels lavés puis vieillis pendant 7 heures dans une solution de P750 (diluée dans l'éthanol à 35% massique) à température ambiante.

- La deuxième étape a eu pour but de démontrer la faisabilité du procédé à plus grande échelle. En effet, les résultats précédents ont été obtenus sur des éprouvettes de faibles dimensions caractéristiques (parallélépipèdes *minces* de quelques cm d'arête). Aussi, avant de transférer le procédé à l'échelle du pilote préindustriel suédois, il est apparu pertinent d'étudier sa faisabilité à échelle intermédiaire.

Les aérogels correspondants ($10 \times 6 \times 1 \text{ cm}^3$), vieillies dans des bains de P750 à 35% massique dans l'éthanol, n'ont pas conservé leur monolithicité après séchage supercritique (Figure 25a). Une étude menée en porosimétrie mercure non intrusive a permis de mettre en évidence qu'il était nécessaire de réduire la concentration de P750 en solution de vieillissement pour conserver la monolithicité des gels (Figure 25b). En effet, à trop fort taux de P750, la silice ne peut plus pénétrer au cœur des gels mais réagit *plutôt* en surface, ce qui conduit à des gradients de porosité (Figure 26). Ce sont ces derniers qui induisent des différentiels de contraintes mécaniques dans l'épaisseur du gel, gradient de tensions à la source des fissurations observées macroscopiquement.

Parallèlement, il est à noter que la densité des gels n'augmente qu'assez peu avec ce traitement (passage de 0.16 à 0.18) [Rigacci, 2004].

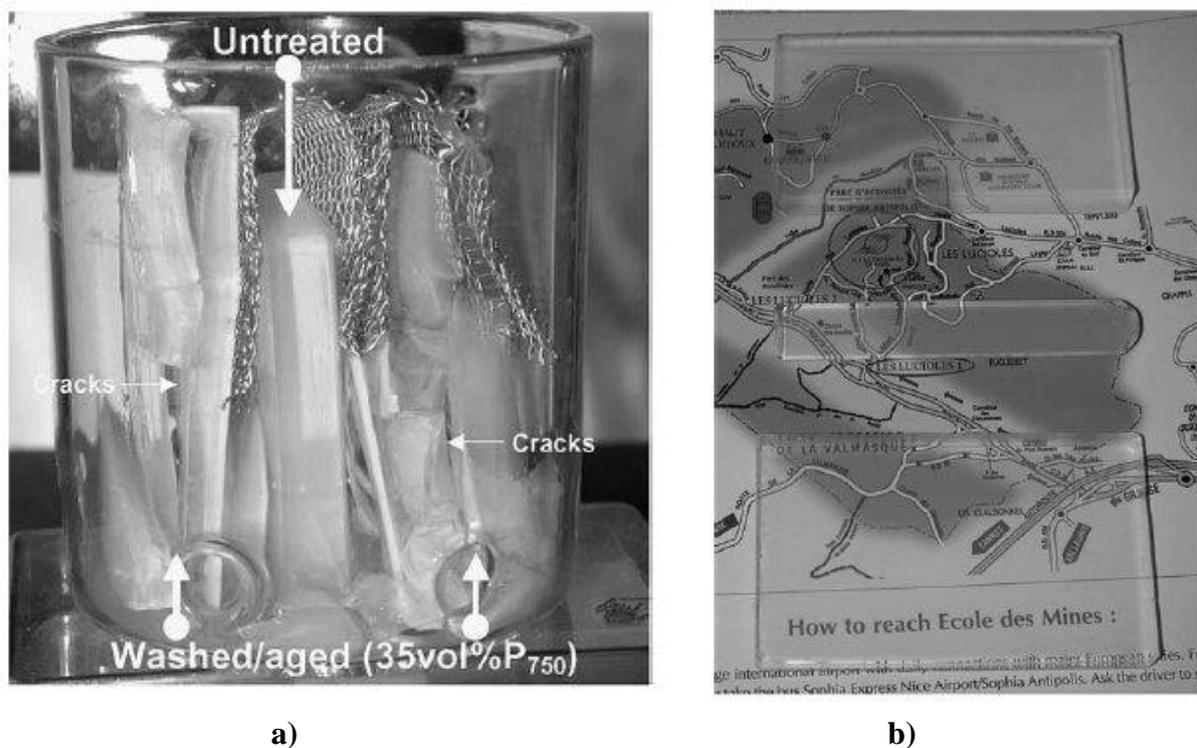


Figure 25 : Echantillons non traités (au centre des 2 photos) et traités. Les échantillons traités ont été lavés dans une solution d'éthanol à 20 %massique en eau (à 60 °C) pendant 8 heures puis vieillies **a)** pendant 7 heures dans une solution de P750 (diluée dans l'éthanol à 35% massique) à température ambiante (échantillons à gauche et à droite) ou **b)** pendant 7 heures dans une solution de P750 (diluée dans l'éthanol à 20 % massique) à température ambiante (échantillons en haut et en bas).

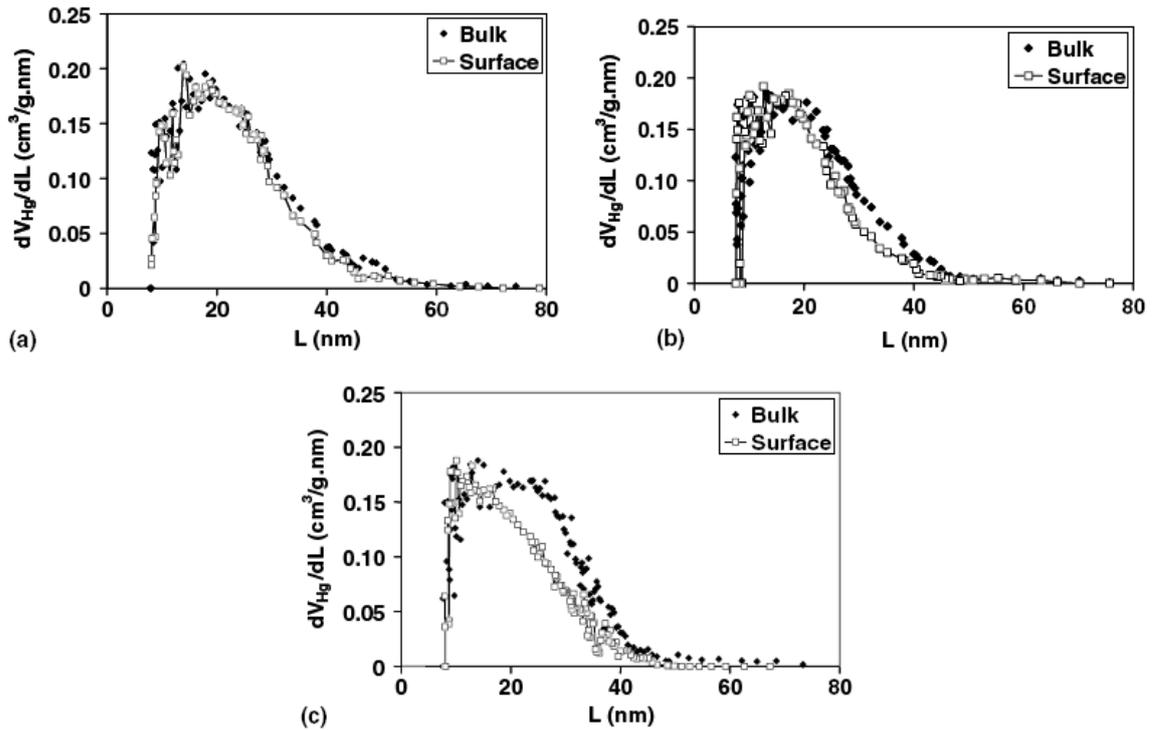


Figure 26 : Comparaison des distributions de tailles de pores en surface et à cœur, obtenues par porosimétrie mercure non intrusive pour des échantillons **a)** lavés dans une solution d'éthanol à 20 % massique en eau (à 60 °C) pendant 8 heures, **b)** lavés puis vieillis pendant 7 heures dans une solution de P750 (diluée dans l'éthanol à 20 % massique) à température ambiante et **c)** lavés puis vieillis pendant 7 heures dans une solution de P750 (diluée dans l'éthanol à 35 % massique) à température ambiante. Sur cette dernière courbe, le gradient entre la surface et le cœur de l'échantillon est *très* marqué.

- La troisième étape a consisté à optimiser ce procédé de renforcement, notamment en tenant compte des contraintes inhérentes à un développement industriel. Pour ce faire, nous avons jugé utile de tenter de nous affranchir de l'apport de silice final (bien évidemment pour viser une diminution du *coût matière*). La piste retenue a reposé sur l'acidification *raisonnable* du bain de vieillissement afin d'activer les phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice. L'acidification a été définie de manière à simuler les conditions initialement présentes dans la nanoporosité du gel. Les bains organiques ont ainsi été concentrés à 1 ou 2 % volumique en HF à partir de solutions 21 N (méthodes respectivement appelées SPL1 ou 2 pour *Simulated Pore Liquid* concentré à 1 ou 2%). Le vieillissement associé a été mené à température ambiante.

Les résultats les plus *spectaculaires* ont été obtenus au niveau des perméabilités. L'acidification à 1% permet de multiplier par 2 la perméabilité, le passage à 2% par 4. En 24 heures, la perméabilité augmente de 10 nm² à respectivement 20 et 40 nm².

Au niveau mécanique, les résultats sont *mitigés*. Ce nouveau mode de vieillissement a un impact certain mais l'augmentation des différentes propriétés croît moins que pour un simple vieillissement dans le solvant initial (Figure 27).

L'intérêt de ce procédé n'apparaît que si l'on raisonne en termes de compromis entre la perméabilité et le comportement mécanique. En effet, les études parallèles de Yasmine MASMOUDI ont montré que le coefficient de diffusion effectif du lavage au CO₂ supercritique des gels traités selon les méthodes SPL1 ou SPL2 augmentait de plus de 20%, ce qui entraînait une activation significative de cette étape limitante.

Parallèlement, ces traitements ont permis de maintenir des niveaux de transparence très élevés (%TR > 87%). De plus, en se référant à l'équation 12, on peut également envisager qu'une telle augmentation de perméabilité permette de réduire significativement la durée de la phase de dépressurisation.

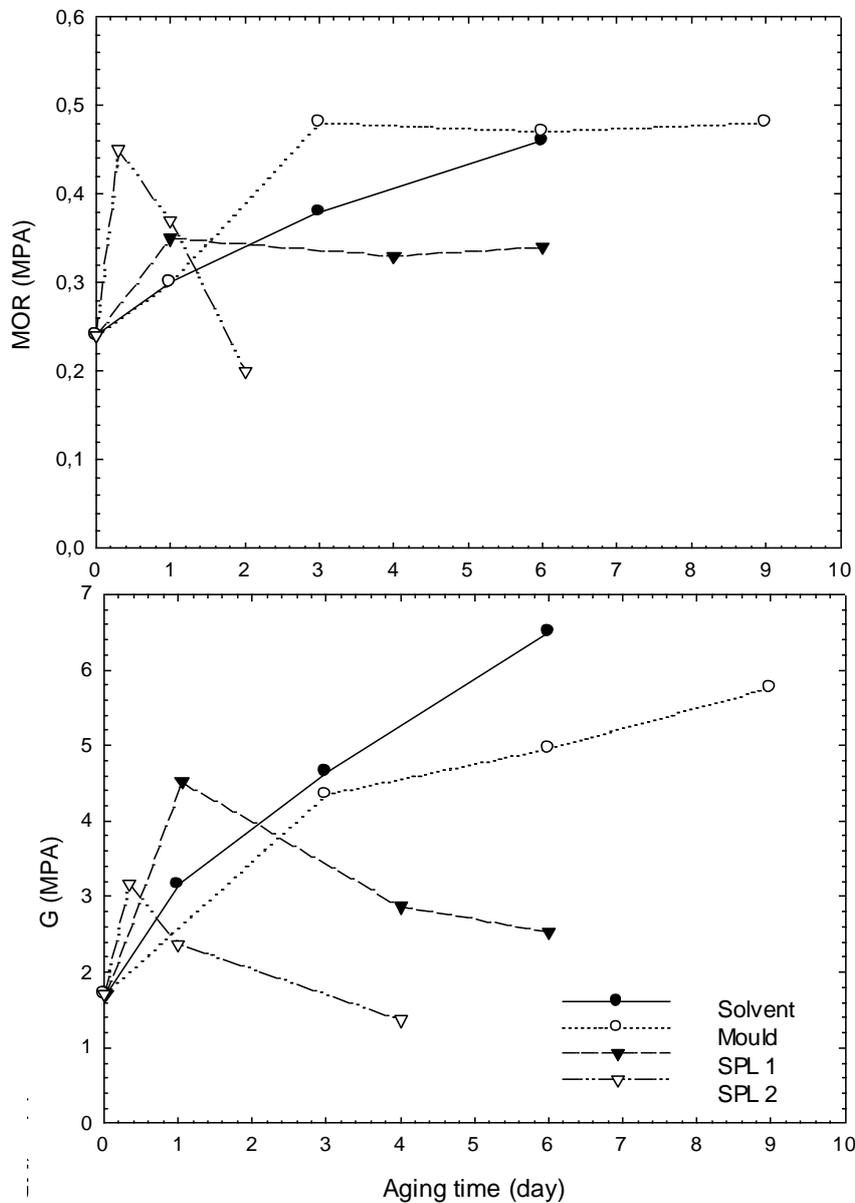


Figure 27 : Evolutions de la contrainte à la rupture en flexion 3 points (MOR) et du module de cisaillement (G) en fonction de la durée de vieillissement réalisé selon divers procédés (gel dans son moule, gel démoulé dans son solvant de gélification ou gels traités selon les nouveaux protocoles SPL1 et SPL2) [Strom, 2007]

En conclusion, il est possible de souligner que ces études ont permis *i)* d'améliorer la *mécanique* des matériaux originaux [Pajonk, 1995b] et *ii)* d'augmenter leur perméabilité sans nuire à leurs propriétés d'usage.

4. Des échantillons *laboratoire* aux prototypes de composant vitré

4.1 Transfert à échelle préindustrielle

Les résultats obtenus à ce stade ont été jugés suffisamment *convaincants* pour que l'ensemble de la nouvelle chaîne d'élaboration (synthèse sol-gel, vieillissement *renforceur* et séchage supercritique direct) soit transféré chez notre partenaire industriel AIRGLASS (Figure 28), TPE suédoise fortement impliquée dans l'élaboration d'aérogels à *façon* depuis de nombreuses années [Henning, 1981].

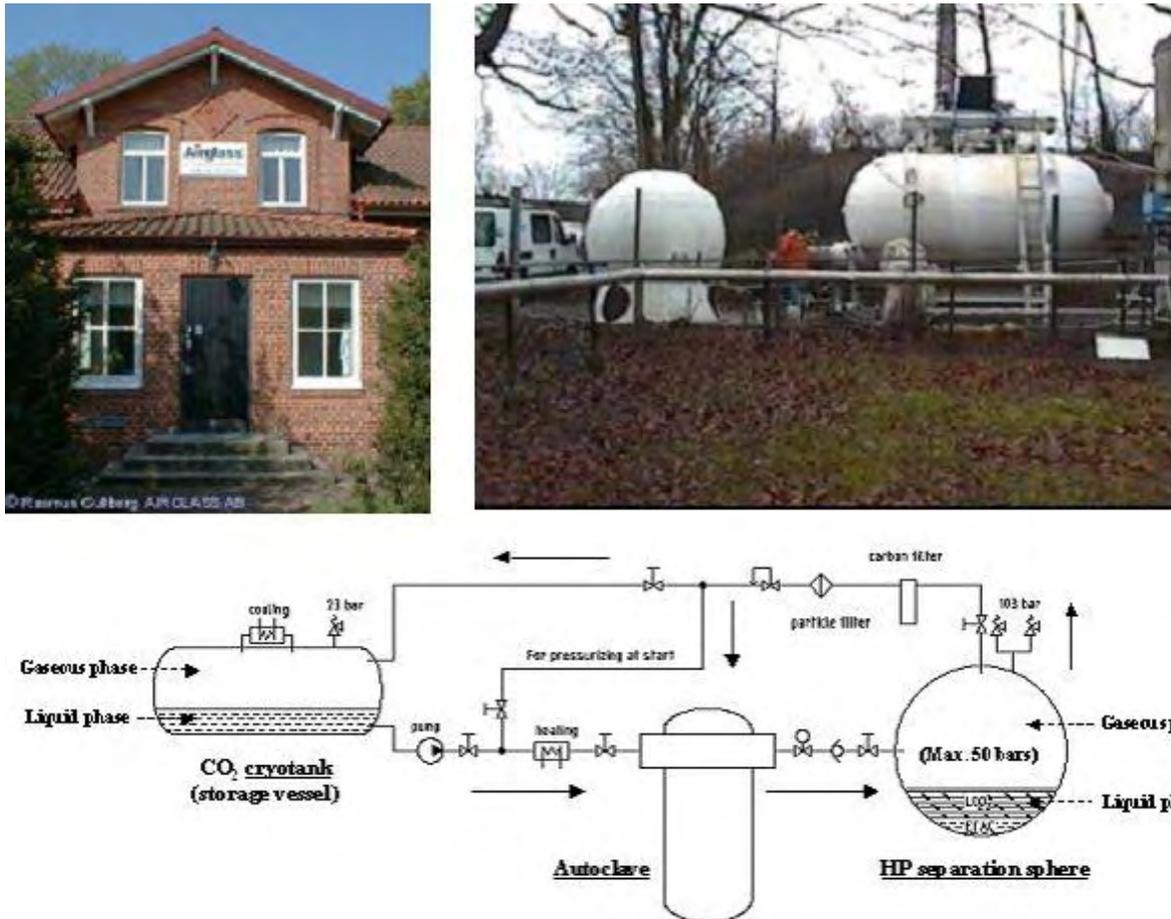


Figure 28 : AIRGLASS AB, son site de Malmö, ses sphères de séparation-recyclage et le schéma de principe de sa boucle de séchage (développée autour d'un autoclave de 3 m³).

4.2 Prototypes de double-vitrage

Les monolithes d'aérogels élaborés par AIRGLASS (Figure 29) sur la base du procédé développé à échelle *laboratoire*, en étroite collaboration avec le LACE et NTNU, ont été mis en œuvre sous vide par notre partenaire danois DTU³⁷ puis assemblés en composant de fenêtre (Figure 30) [Jensen, 2004]. Les caractérisations effectuées au CSTB Grenoble ont montré que ces vitrages présentait des propriétés thermiques et optiques de grande qualité.

³⁷ Technical University of Denmark (Lyngby).

Pour les meilleurs d'entre eux, on recense un coefficient U de $0.6 \text{ W/m}^2\text{.K}$ et un facteur g supérieur à 0.7 ³⁸ [Schultz, 2005]. Résultats qui placent ces prototypes au-delà des meilleurs doubles-vitrages commercialisés³⁹.



Figure 29 : Plaque d'aérogel de silice ($60 \times 60 \times 2 \text{ cm}^3$) élaborée par AIRGLASS AB (0.15 g/cm^3 , 0.016 W/m.K et $\% \text{TR} > 90\%$)



Figure 30 : Prototypes de vitrage (à gauche) et de fenêtre aérogels (à droite) réalisés par DTU dans le cadre du projet HILIT+

³⁸ On rappelle que le facteur U est le coefficient de déperdition et g, le taux de transmission totale de l'énergie solaire.

³⁹ Aujourd'hui, sur le marché, seuls les triples-vitrages au krypton avec 4 couches basse émissivité permettent de *tangenter* cette valeur ($0.6 \text{ W/m}^2\text{.K}$).

4.3 Analyses énergétiques

L'impact énergétique de ces doubles-vitrages a été étudié par la société SIRIUS⁴⁰. Des simulations ont été menées sur une cellule vitrée de bâtiment tertiaire et comparées avec des vitrages standards (double-vitrage sans, puis avec couche basse émissivité) et *très* performants (triple-vitrage à couches basse émissivité). Parmi les principaux résultats, il a notamment été montré que ces vitrages aérogels permettaient de réduire significativement les consommations (Figure 31) sans altérer le confort lumineux (Figure 32).

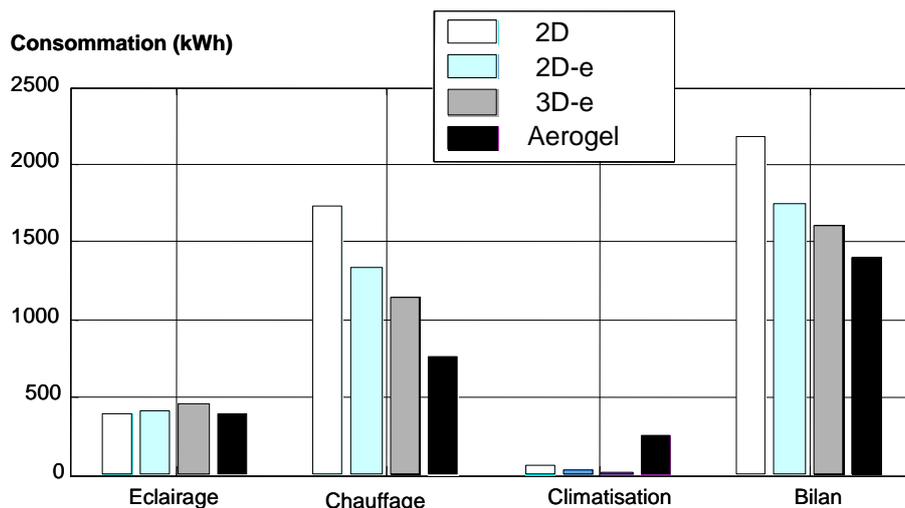


Figure 31 : Exemple de bilan annuel des consommations énergétiques en climat nordique (Copenhague) pour un bureau de 20 m² d'étage courant exposé au sud. Comparaison d'un vitrage aérogel avec un double-vitrage (noté 2D, $U = 2.85 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$), un double-vitrage basse émissivité (noté 2D-e, $U = 1.23 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$) et un triple-vitrage basse émissivité (noté 3D-e, $U = 0.64 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$)

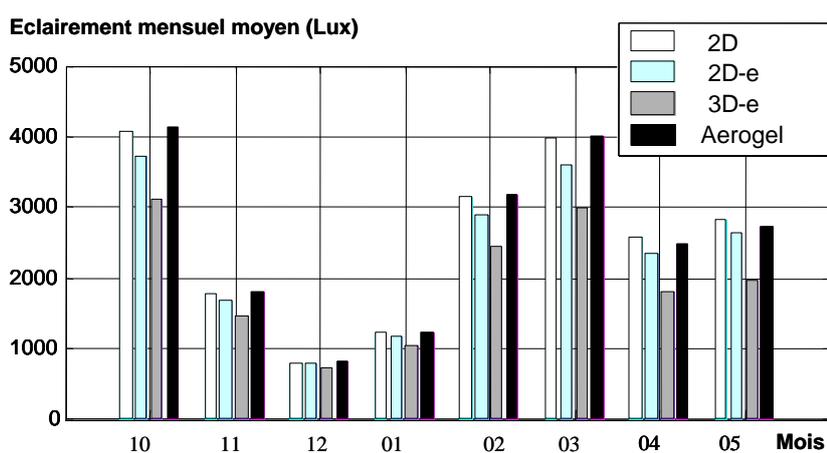


Figure 32 : Comparaison de l'éclairage mensuel (dans les mêmes conditions que la courbe précédente) durant la période de *chauffe* danoise (de novembre à mai compris)

⁴⁰ Mireille TANTOT-NEIRAC, SIRIUS (Le Rouret, France).

5. Des aérogels aux xérogels superisolants

5.1 Premier bilan intermédiaire

Malgré les résultats obtenus, force est de constater que le double-vitrage aérogel aussi performant soit-il se heurte aux limites de l'ensemble de la chaîne d'élaboration du superisolant. Ni le mode de séchage suivi, ni les propriétés mécaniques atteintes ne permettent d'entrevoir un développement industriel rapide des aérogels de silice pour la superisolation thermique transparente : le séchage supercritique de grands objets monolithiques demeure encore éloigné des exigences industrielles (procédé *batch*, hautes pressions, ...), la fragilité du matériau rend la manipulation intensive de plaques - imprégnées ou sèches - bien trop délicate. A ce stade, il a donc été nécessaire de donner une nouvelle impulsion aux recherches engagées.

Il est tout de même important de conserver à l'esprit que le niveau de conductivité atteint par les aérogels de silice demeure le plus bas jamais rencontré pour des solides. Cette propriété doit, d'une manière ou d'une autre, être valorisée. Il est donc nécessaire de s'attacher à développer un procédé de séchage plus souple (*i.e.* en *meilleure* adéquation avec certaines contraintes industrielles) permettant de la maintenir à ce niveau inégalé. Partant du constat que seul le séchage supercritique permet d'obtenir des monolithes (donc des superisolants transparents), *la mise entre parenthèses* momentanée de cette voie sous-entend que - dans la sphère de la superisolation thermique - la cible applicative doit être déplacée des parois vitrées aux enveloppes opaques ou diffusantes. Force est de constater que le marché devient beaucoup plus volumineux et n'est plus limité au bâtiment. De plus, le superisolant peut se présenter sous forme divisée (puisque la transparence n'est plus une propriété d'usage), ... Bref, ce cap n'est pas sans présenter de multiples attraits. C'est donc dans cet esprit qu'en 2000, j'ai orienté une partie de mes recherches vers le séchage subcritique des gels de silice nanostructurés⁴¹.

J'ai tout d'abord construit le cadre contractuel permettant de *lancer* ces nouvelles activités : une convention tripartite entre l'ADEME, PCAS et ARMINES. Puis, pour conduire le cœur des développements scientifiques, Patrick ACHARD et moi-même avons monté une thèse ADEME cofinancée par la société PCAS⁴². Parallèlement, comme pour les travaux de dissolution-reprécipitation précédemment présentés, il a été indispensable de se rapprocher d'un spécialiste universitaire d'une des matières scientifiques abordées : les transferts de matière. C'est avec Didier LECOMTE et Elisabeth RODIER de l'EMAC⁴³ que nous avons eu l'opportunité de collaborer sur ce sujet. Enfin, les résultats obtenus étant jugés satisfaisants, nous avons conclu la première partie de ces recherches par le transfert du procédé d'élaboration à l'échelle du pilote industriel de PCAS.

5.2 Quelques rappels sur le séchage évaporatif des gels de silice

Comme nous l'avons déjà abordé, le séchage évaporatif d'un gel poreux s'accompagne de contraintes capillaires d'autant plus intenses que le diamètre des pores est petit, que la tension

⁴¹ Par définition, un gel (issu du sol-gel) séché par voie évaporative ne s'appelle plus aérogel mais xérogel.

⁴² PCAS est désormais notre partenaire industriel privilégié dans cette sphère d'activités.

⁴³ A l'époque au Laboratoire de Génie de Procédés et des Solides Divisés (LGPSD) de l'EMAC, laboratoire aujourd'hui englobé dans le centre RAPSODEE.

de surface du solvant contenu dans la porosité est élevée (équation 13) et que l'angle de mouillage est faible (équation 14 et Figure 33).

$$P_{\text{cap}} = -\frac{2\gamma_{lv}}{r_m} \quad \text{équation 13}$$

avec :

P_{cap} , la tension capillaire (N.m^{-2})
 γ_{lv} , la tension de surface du liquide (N.m^{-1})
 r_m , le rayon du ménisque (m)

et

$$r_m = -\frac{d_p}{2\cos\theta} \quad \text{si } \theta > 0 \quad \text{équation 14}$$

$$r_m = -\left(\frac{d_p}{2} - \delta_{\text{ads}}\right) \quad \text{si } \theta = 0$$

avec :

d_p , le diamètre du pore (ou diamètre équivalent pour un pore non cylindrique) (m)
 θ , l'angle de mouillage (rad)
 δ_{ads} , l'épaisseur de la couche liquide adsorbée sur le solide (m)

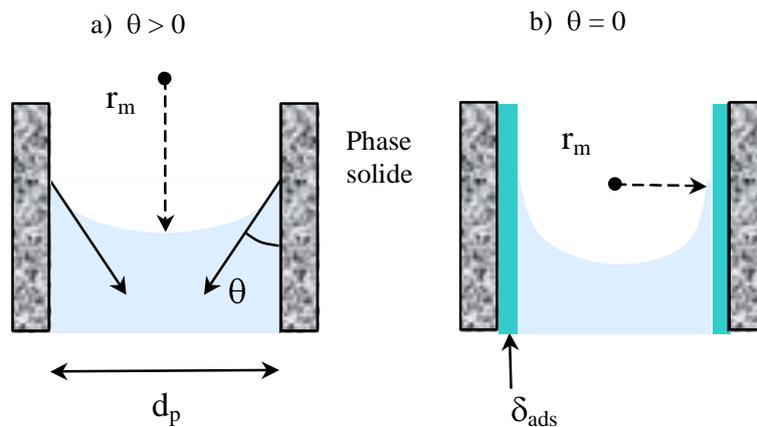


Figure 33 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque dans le cas d'un mouillage des pores partiel (a) ou total (b)

Pour la plupart des gels de silice, l'angle de mouillage est nul [Stein, 1994]. Dans ce cas défavorable, la contrainte mécanique est maximale (équation 15). L'épaisseur de la couche adsorbée dépend de la température, de la tension de vapeur et des interactions entre le liquide et le solide (polaires ou liaisons hydrogène). Sa valeur est de l'ordre de 1 nm, ce qui est non négligeable (lorsque l'on considère des mésopores de taille inférieure à 10 nm) et qui participe d'autant à l'intensification des contraintes capillaires ([Gregg, 1976] et [Hench, 1990]).

$$P_{\text{cap max}} = -\frac{4\gamma_{lv}}{d_p - 2\delta_{\text{ads}}} \quad \text{équation 15}$$

Ces contraintes capillaires très intenses⁴⁴ s'accompagnent de la densification et de la fissuration du gel. Ces deux phénomènes sont néfastes à l'application visée : la densification entraîne une augmentation des transferts thermiques *solides*, la fissuration peut générer des *fines*.

La densification est le fruit du rétrécissement du gel au cours de la première phase du séchage (appelée *phase constante*), phase pendant laquelle le gel compense la perte de solvant évaporé par un retrait de porosité équivalent. Le gel rétrécit tant que les contraintes capillaires demeurent supérieures à sa résistance mécanique en compression. Au point dit *critique*, le gel s'est suffisamment renforcé pour leur résister. Le front d'évaporation, jusqu'alors localisé en surface, commence à pénétrer dans le gel [Bisson, 2003]. A ce stade, le gel s'est considérablement densifié⁴⁵.

Pour sa part la fissuration peut apparaître aussi bien durant la première que la seconde phase du séchage. Pendant la seconde phase (appelée *phase décroissante*), c'est le passage du point critique qui provoque des fractures, à cause de la relaxation brutale des contraintes lorsque le front d'évaporation se déplace vers l'intérieur du gel. Avant le point critique, c'est la cinétique d'évaporation qui est responsable de la fracturation. Lors de l'évaporation du solvant en surface, un flux de liquide s'établit pour alimenter le front d'évaporation. La très faible perméabilité des gels *nanoporeux* (quelques nm²) induit une *forte* résistance à ce flux, créant ainsi un gradient de pression et de déformation. Le flux de liquide (représenté par la loi de Darcy, équation 16), trop faible, est incapable d'alimenter la surface en liquide. Cette dernière se densifie créant ainsi des gradients de porosité entraînant l'apparition de fractures.

$$J = -\frac{D}{\eta} \Delta P \quad \text{équation 16}$$

avec :

- J, le flux de liquide à travers le milieu poreux (m³.m⁻².s⁻¹),
- D, la perméabilité du milieu poreux (m²),
- η, la viscosité du liquide (N.m⁻².s),
- ΔP, le gradient de pression dans la phase liquide (N.m⁻³).

G.W. SCHERER a établi un critère de rupture en fonction de la vitesse de séchage (équation 17) [Scherer, 1986]. Les fissures apparaissent lorsque la contrainte de déformation dépasse une valeur critique dépendant de la ténacité des gels (équation 18). Cette dernière étant très faible⁴⁶, il est quasiment impossible d'éviter la fissuration.

$$\sigma \approx \frac{\ell \eta v_e}{\kappa} \quad \text{équation 17}$$

avec :

- σ, la contrainte créée par le gradient de pression (N.m⁻²),
- ℓ, la dimension caractéristique du gel (m),
- v_e, la vitesse d'évaporation (m³.s⁻¹).

⁴⁴ A titre d'illustration, dans des pores de 5 nm de diamètre remplis d'eau à 25°C, la loi de Laplace montre que les contraintes capillaires peuvent atteindre plus de 900 bars.

⁴⁵ Il est possible d'observer des densifications d'un facteur 10.

⁴⁶ A titre d'illustration, la ténacité des gels de silice est 300 fois plus faible que celle de la craie. Pour une densité de 0,2, elle est de l'ordre de 0,003 MPa.m^{1/2} [Woignier, 1989].

$$\sigma_{cr} \geq \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi p}} \quad \text{équation 18}$$

avec :

σ_{cr} , la contrainte critique d'apparition de fracture ($N.m^{-2}$)
 K_{IC} , la ténacité ($N.m^{-3/2}$)
 p , la profondeur des microdéfauts (m)

Fissuration et densification sont des phénomènes irréversibles dégradant le matériau. Des études menées en porosimétrie mercure ont montré que l'irréversibilité de la densification était due à la création de liaisons siloxanes supplémentaires [Duffours, 1995]. Sous l'effet des contraintes de compression les groupements réactifs résiduels (*i.e.* des groupements $\equiv Si-OH$ et $\equiv Si-OR$ n'ayant pas réagi lors de la synthèse sol-gel ni pendant le vieillissement), initialement éloignés les uns des autres, se retrouvent en contact et se condensent. Une fois les contraintes mécaniques relaxées, le gel sec conserve sa forme densifiée de façon *covalente* (Figure 34).

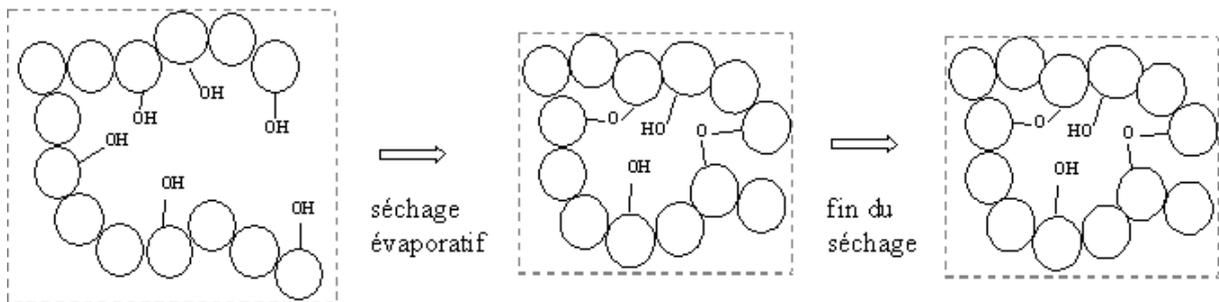


Figure 34 : Schéma de densification irréversible des gels de silice sous évaporation

Pour l'application ciblée, il faut essentiellement combattre ces mécanismes de densification irréversible. Bien évidemment, la principale parade est de faire disparaître le ménisque liquide-vapeur en contournant soit le point critique, soit le point triple [Pajonk, 1989]. Mes activités sur le séchage supercritique ont été résumées dans les parties précédentes. Dans le second cas évoqué ici, c'est la sublimation du solvant qui est le moteur du séchage. Celle-ci ne s'accompagne pas de contraintes capillaires mais la solidification du solvant dans la porosité aboutit généralement à un morcellement trop fin du gel ([Scherer, 1993] et [Egeberg, 1989]). En vue de remplacer le séchage supercritique et d'obtenir des matériaux aisément utilisables, c'est donc la voie évaporative qui a été la plus étudiée et non la cryodessication. Les principaux leviers d'action reposent sur *i)* la composition du sol de départ, *ii)* le vieillissement du gel, *iii)* le traitement de sa surface et *iv)* les conditions de séchage.

Concernant le premier point, parmi les nombreux facteurs d'influence, la nature du solvant a un impact sur l'intensité des contraintes et ce, au travers de sa tension de surface. Quant au second, comme nous l'avons vu, les mécanismes de dissolution-reprécipitation permettent d'améliorer le comportement mécanique du gel. Pour le quatrième, la température est le facteur clef. En effet, la tension superficielle du solvant décroît avec cette dernière. Néanmoins, la seule étape qui permette de diminuer notablement la densité finale d'un gel séché par voie évaporative est la modification de la nature chimique de sa surface. En substituant les fonctions silanol (en général de concentration comprise entre 4 et 6 par nm^2

[Calas, 1997]) par des groupements non réactifs, la densification peut devenir partiellement réversible (Figure 35). Une reprise de volume complète a même été relevée par Douglas SMITH [Smith, 1995] mais ce n'est pas toujours le cas [Land, 2001]. On parle d'effet ressort ou *spring-back effect*.

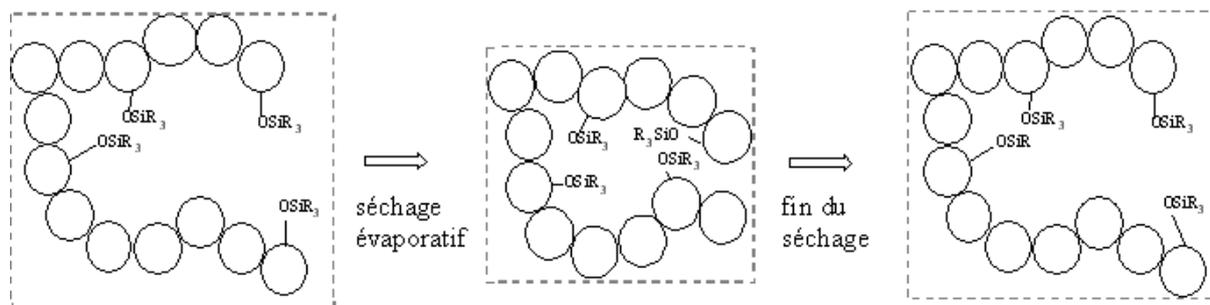


Figure 35 : Schéma de densification réversible des gels de silice sous évaporation, après sylilation de la surface

Les molécules utilisées pour syliler les gels sont toutes du type R_nSiX_{4-n} ($n = 1$ ou 3) ou $R_3SiXSIR_3$. Ce choix résulte du fait qu'une fois greffées ces molécules sont stables et non-condensables. De plus, elles confèrent un bon caractère hydrophobe au produit sec. En majorité, les groupements R sont des alkyles. Les groupements X sont plus variés car ils sont au coeur des mécanismes réactionnels de condensation. On trouve des fonctions siloxane, silazane, éthoxysilane, méthoxysilane et chlorosilane. Dans la littérature les agents de traitement les plus fréquemment rencontrés sont le triméthylchlorosilane (TMCS), l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) et le triméthyléthoxysilane (TMES). Il est à noter que les quantités greffées sur la structure après le traitement sont rarement mentionnées [Hua, 1992].

5.3 Granulats hydrophobes obtenus par effet ressort

5.3.1 Hydrophobisation

Au moment de *démarrer* ces travaux [Bisson, 2004], les recherches internationales sur l'*effet ressort* (essentiellement nord-américaines) ont atteint un excellent niveau. On recense de nombreuses publications et brevets sur le sujet. Les premiers travaux ont été effectués par SMITH et BRINKER en milieu organique ([Hua, 1992], [Smith, 1992] et [Deshpande, 1996]). Les gels de base sont synthétisés en double catalyse acide-base à partir de TEOS. Le traitement est réalisé avec du TMCS à l'ambiante. Le gel est lavé avant traitement pour enlever toute trace d'eau car cette dernière réagirait avec le TMCS pour donner du HMDSO, produit considéré par ces auteurs comme issu d'une réaction secondaire nuisant ainsi au bilan réactionnel. Ces travaux n'ont pas donné lieu à un développement industriel. La voie silicate de sodium (Figure 36) a en effet été préférée à la voie alcoxysilane et ce, essentiellement car le précurseur de silice (*waterglass*) est nettement moins coûteux que le TEOS. Un développement préindustriel est alors *en marche*⁴⁷ sur cette base. Pourtant, travailler en milieu aqueux ne présente pas que des avantages. Il est en effet nécessaire de laver les gels après gélification *i*) pour extraire les sels et *ii*) car l'étape ultérieure de sylilation ne peut être pratiquée qu'en milieu organique [Schwertfeger, 1998].

⁴⁷ CABOT (<http://www.cabot-corp.com/site/nanogel/final/index.html>).

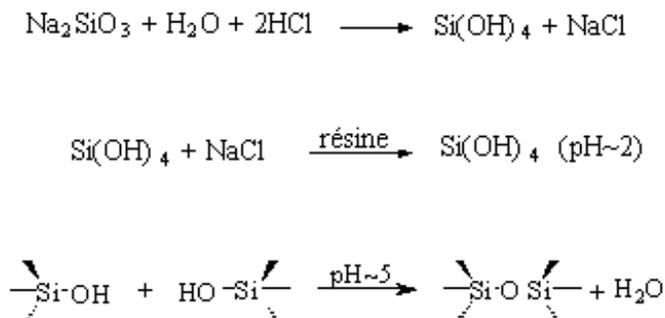


Figure 36 : Schématisation du bilan réactionnel de gélification à partir du silicate de sodium

Compte tenu de ce double constat nous avons décidé de reprendre les recherches selon la voie alcoxysilane, non pas en partant de TEOS mais en utilisant les prépolymères PCAS (PEDS-Px) avec lesquels nous travaillons à Sophia Antipolis depuis les débuts. Par rapport aux précédents travaux menés au laboratoire, nous avons tout d'abord modifié la catalyse de la réaction sol-gel en remplaçant l'acide fluohydrique (HF) - utilisé notamment dans le cadre de la thèse de Yasmine MASMOUDI - par de l'ammoniaque (NH₄OH) et ce afin *i*) de sécuriser le processus de synthèse et *ii*) de privilégier l'agrégation colloïdale à une structure sol-gel plus polymérique.

A l'issue de la thèse d'Antoine BISSON, nous avons réussi à montrer qu'il était possible de traiter les gels ainsi synthétisés avec de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) dans l'isopropanol en présence d'acide chlorhydrique (HCl) en faible concentration (0.1 M) sans lavage des gels (préalablement au traitement pour éliminer l'eau ou après ce dernier pour éliminer les sels non extraits lors du séchage)⁴⁸. Outre cette simplification du procédé par rapport aux travaux antérieurs ([*Deshpande, 1996*] et [*Schwertfeger, 1998*]), l'utilisation directe de HMDSO est *un plus* indéniable car ce dimère est nettement moins coûteux que les monomères classiquement utilisés (le HMDSO est, par exemple, 3 à 4 fois moins cher que le TMES). Néanmoins, nos travaux ont également montré qu'il était nécessaire de travailler en fort excès d'agent de silylation (~ 5 fois la quantité stoechiométrique) pour obtenir un minimum de densification au séchage.

Une étude comparative du HMDSO ((CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃) avec le TMES ((CH₃)₃SiOC₂H₅) nous a permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels à la base de *l'effet ressort*. Tout d'abord des analyses chromatographiques en phase gaz ont mis en évidence que les groupements greffés provenaient majoritairement de la réaction du HMDSO avec la silice et non du TMES. Les conditions de catalyse (avec HCl) doivent donc influencer la réaction de coupure du HMDSO en une espèce susceptible de se condenser sur les groupements silanol du gel. Comme on peut le voir ci-dessous, trois possibilités se présentent : a) hydrolyse du HMDSO en trimethylsilanole ((CH₃)₃SiOH), b) réaction avec le solvant (ici l'alcool) pour donner du TMES et du trimethylsilanole ou c) réaction avec l'acide pour donner du trimethylsilanole et du TMCS ((CH₃)₃SiCl), comme illustré ci-dessous (Figure 37).

⁴⁸ On rappelle que les étapes de lavage sont rendues fastidieuses par la très faible perméabilité des gels.

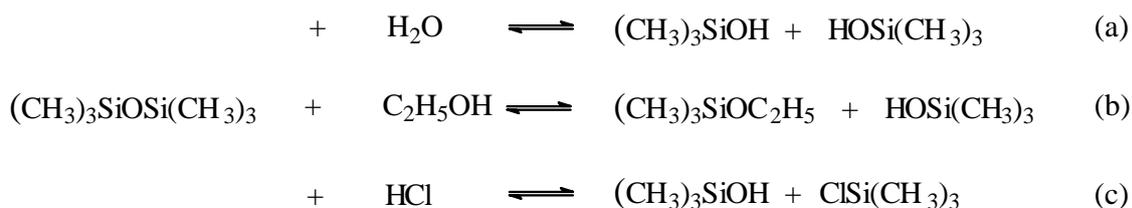


Figure 37 : Réactions possibles du HMDSO en présence d'eau, d'alcool et d'un acide fort

Les réactions a), b) et c) sont déplacées vers la gauche [Voronkov, 1978]. Le HMDSO est donc majoritaire, ce qui explique en partie la nécessité de se trouver en surstœchiométrie pour que le traitement soit efficace (car ce sont les espèces de droite, minoritaires, qui peuvent réagir avec la surface du gel). Parmi les trois espèces issues du HMDSO, nous avons cherché à savoir laquelle participait le plus activement au greffage de groupements hydrophobes TMS ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Les réactions (a) et (b) sont catalysées en milieu acide [Grubb, 1954], indépendamment de la nature de l'acide utilisé [Voronkov, 1978]. Or, nos essais ont montré que le traitement n'est pas efficace avec les acides H_2SO_4 et H_3PO_4 (utilisés en même concentration que pour les essais avec HCl). En effet les gels obtenus lors de ces essais sont environ deux fois plus denses qu'en présence d'HCl. Cette observation va donc dans le sens d'une réaction de greffage à partir du TMCS ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$).

La réaction de silylation de la surface des gels avec le TMCS régénère donc le HCl, ce qui permet à la réaction de se poursuivre sans rajout de catalyseur. Parallèlement, nous avons vu que les bains de traitement au HMDSO acidifié pouvaient être réutilisés après simple réajustement de leur concentration, ce qui là aussi va dans le sens d'une réduction des coûts et relativise le fait de devoir utiliser l'agent hydrophobant en large excès.

Les paramètres les plus simples permettant de juger de l'efficacité du greffage (Figure 38) sont les mesures de densité et de reprise hydrique après séchage. Les gels ainsi traités conduisent à des densités de 0.18 et des prises de masse très faibles, par exemple inférieures à 3% à 75% d'humidité relative (HR) et 25°C (Figure 39). Le suivi des gels durant l'évaporation peut également être un moyen judicieux de juger de la qualité de l'effet ressort résultant (Figure 40).

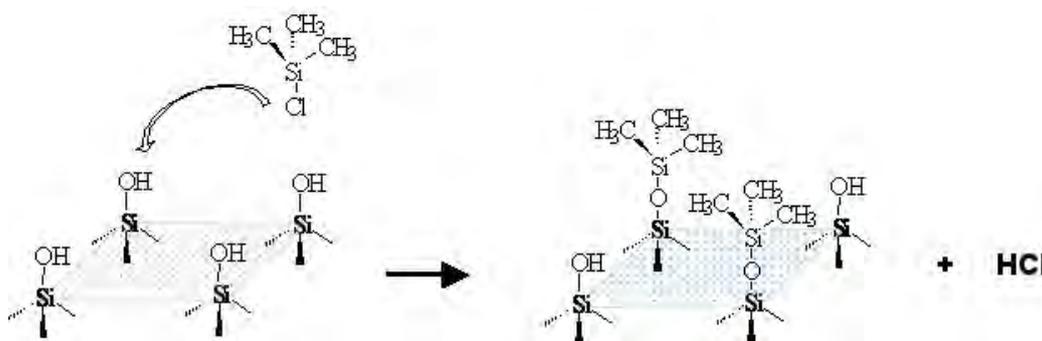


Figure 38 : Schéma de la silylation de la surface des gels de silice par du TMCS issu de la scission du HMDSO en catalyse HCl

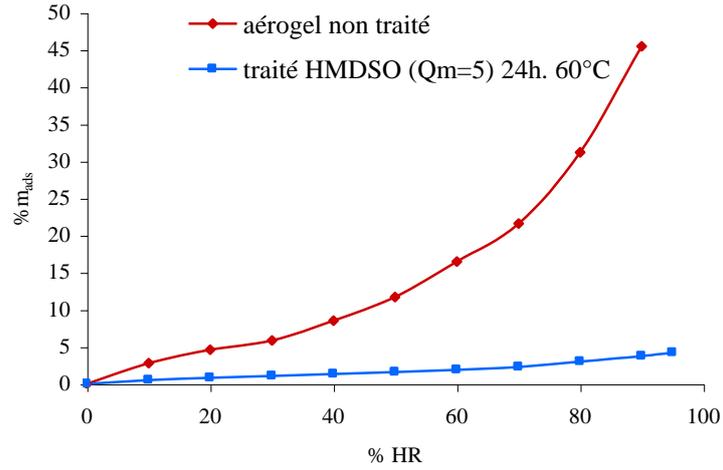


Figure 39 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 25 °C d'un échantillon traité au HMDSO (avec 5 fois la quantité stoechiométrique, à 60°C pendant 24 heures) et d'un aérogel non traité

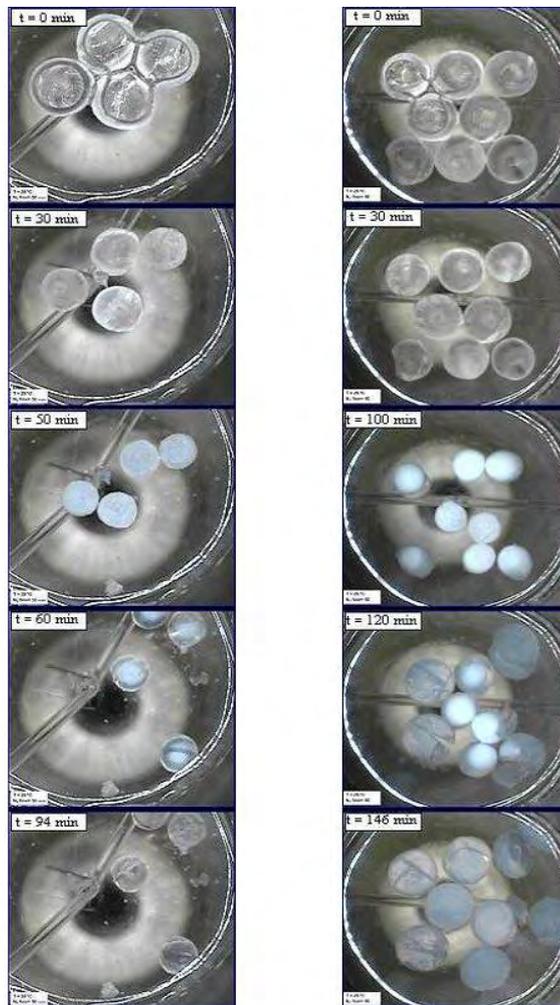


Figure 40 : Séchage évaporatif (à 60°C) de gels de silice imprégnés d'isopropanol. A gauche, gels natifs (*i.e.* non traités). A droite, gels silylés au HMDSO. On note clairement la reprise partielle de volume en fin de séchage observée avec les gels traités. (Les billes initiales font ~ 7 mm de diamètre.)

5.3.2 Séchage évaporatif

Les travaux de séchage ont été menés sur ces gels selon les angles expérimentaux et théoriques. La première partie a consisté à étudier l'impact des paramètres *de base* (durée de vieillissement et de traitement des gels, tension superficielle du liquide interstitiel, température et vitesse de séchage, ...) sur le taux de densification due à l'évaporation. La seconde a visé à modéliser la cinétique de séchage.

a) La première partie de ces travaux a notamment permis de mettre en évidence que les étapes post-gélification de vieillissement (ici dans des bains d'isopropanol à 60°C) et de traitement devaient durer suffisamment longtemps pour que l'effet ressort soit significatif (Figure 41). L'histogramme souligne clairement que le vieillissement ne peut être écourté en-deça d'une certaine valeur (4 heures dans le cas spécifique de nos formulations chimiques) au risque de ne pas avoir renforcé mécaniquement la matrice poreuse. De même, la cinétique de syllation impose une durée minimale de traitement qui, dans nos conditions, se situe aux alentours de 16 heures.

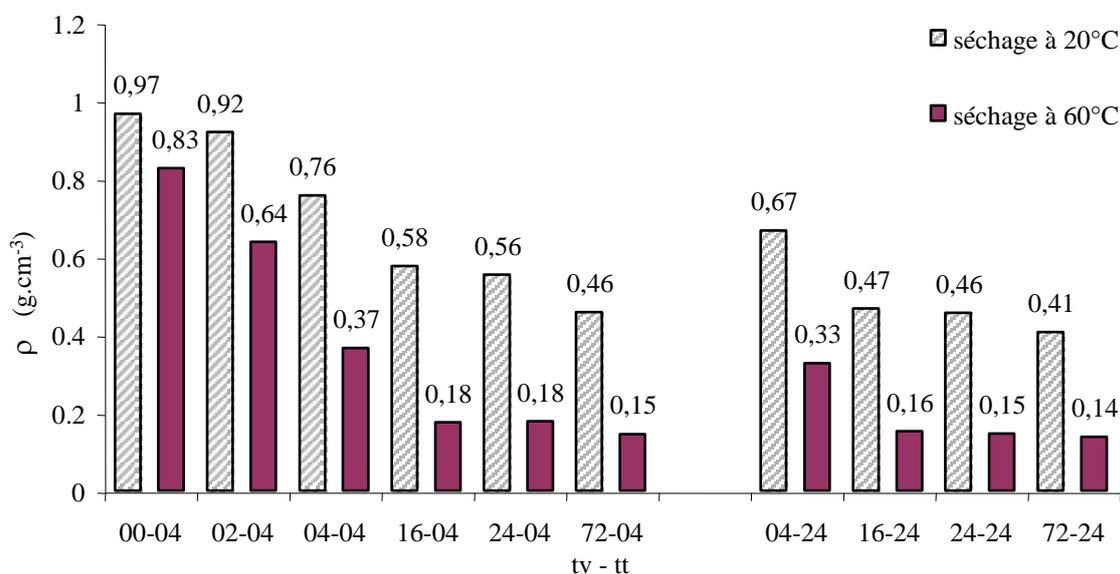


Figure 41 : Masse volumique apparente des échantillons secs en fonction des durées de vieillissement (tv) et de traitement (tt) en heures, pour des températures de séchage respectives de 20°C et 60°C

Cette figure montre également que la température à laquelle est pratiquée l'évaporation a une influence très significative sur la densité des produits secs. Un séchage à l'ambiante (20 °C) aboutit à des xérogels beaucoup plus denses que ceux séchés *en température* (ici 60 °C). Les travaux menés par ailleurs sur l'impact de la tension superficielle du liquide interstitiel (notamment en faisant varier sa composition en diluant progressivement l'IPA à l'eau) ont permis de souligner que ces différences notables de densification n'étaient que marginalement dues à l'augmentation de la tension superficielle avec la température. Par contre, une étude cinétique parallèle a mis en évidence une corrélation avec la vitesse de séchage (Figure 42). Plus la vitesse de séchage est rapide, plus le xérogel final est léger⁴⁹. A l'aune de cette corrélation, on comprend mieux les résultats précédents. A 20°C, le séchage est par définition

⁴⁹ Ces études soulignent ainsi que la cinétique de création des liaisons siloxane lors de l'écrasement des pores (*i.e.* durant la première phase du séchage) pourraient être à l'origine de cette corrélation. D'autres travaux sont nécessaires pour valider cette hypothèse.

plus lent qu'à 60 °C. Ce résultat met en exergue l'impact primordial de la vitesse de séchage par rapport à d'autres paramètres secondaires comme la tension superficielle du solvant. Bien évidemment, plus le séchage est rapide, plus le gel est morcellé ...

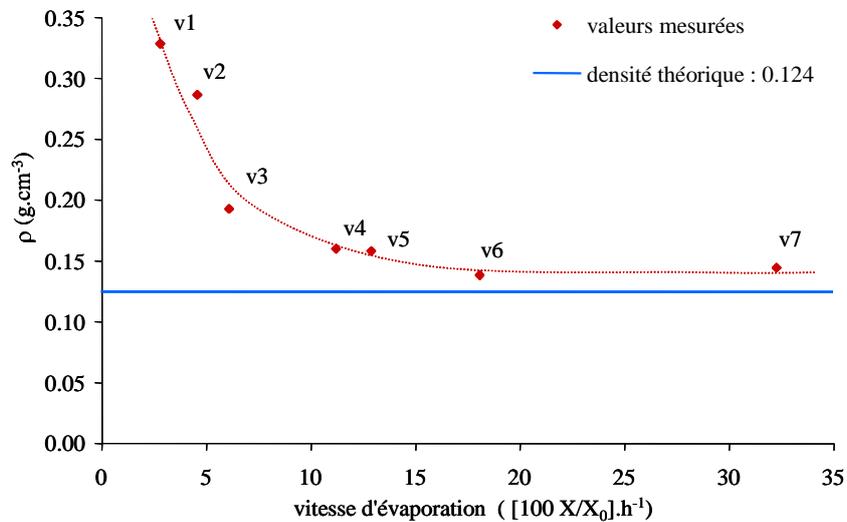


Figure 42 : Masse volumique apparente des xérogels en fonction de la vitesse de séchage (exprimée en % massique de solvant évaporé par heure, sur les trois premières heures)

Parallèlement, la caractérisation structurale des xérogels séchés à différentes vitesses confirme les principaux travaux de la littérature [Calas, 1998]. Lors du séchage, la densification s'effectue par écrasement des grands pores ce qui s'accompagne d'un décalage de la DTP vers les plus petits pores (Figure 43). Par ailleurs, il est intéressant de noter que cette densification n'induit pas de perte notable de surface spécifique (Tableau 2).

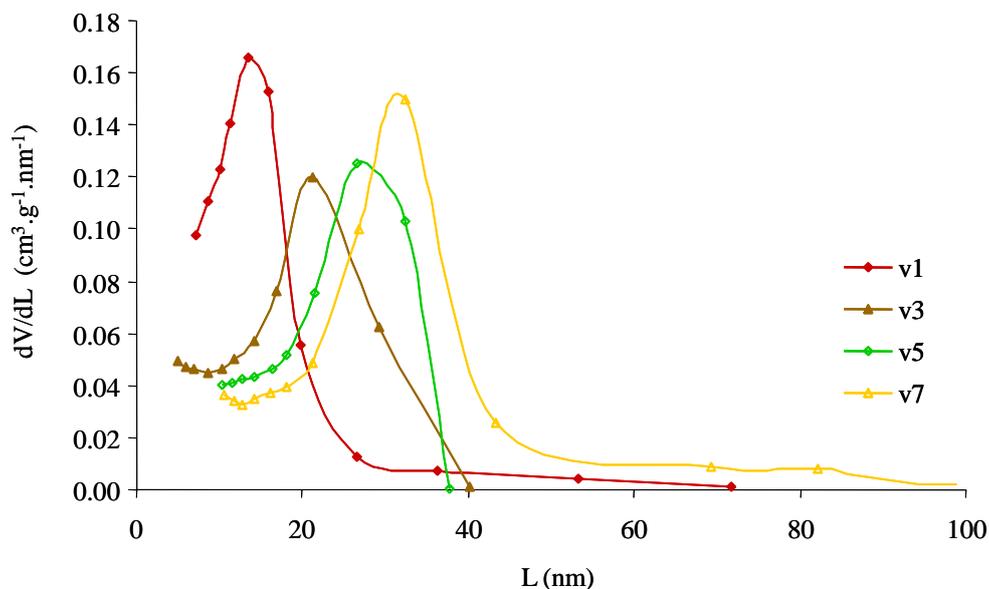


Figure 43 : Evolution de la distribution de tailles de pores du xérogel final en fonction de la vitesse d'évaporation (mesures réalisées par traitement BJH d'isothermes d'adsorption d'azote). Voir les caractéristiques des échantillons dans le **Tableau 2**.

référence	vitesse d'évaporation initiale $\pm 5\%$ ($100X/X_0.h^{-1}$)	ρ ($g.cm^{-3}$) $\pm 5\%$	densification de séchage ± 5 (% vol.)	d_p ± 1 (nm)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) ± 5 $m^2.g^{-1}$
v1	2,8	0,33	164	14	720
v3	6,1	0,19	55	21	765
v5	12,9	0,16	27	27	725
v7	32,3	0,14	16	32	695

Tableau 2 : Influence de la vitesse de séchage initiale sur la masse volumique apparente (ρ), le taux de densification, le diamètre poreux caractéristique (d_p , pris au maximum de la DTP N_2) et la surface spécifique BET (S_{BET})

b) La seconde partie des travaux a été menée à l'EMAC où Antoine BISSON a été coencadré par Elisabeth RODIER et Didier LECOMTE. Les travaux ont porté sur *i)* le comportement morphologique du gel durant le séchage et *ii)* la cinétique de ce dernier.

b.1) Dans un premier temps, la densification du gel (en phase constante, équation 19) et la reprise de volume (en phase décroissante, équation 20) ont été quantifiées et modélisées en fonction du degré d'avancement du séchage (ou X , taux d'humidité du gel). Pour ce faire, il a notamment été nécessaire de déterminer les coordonnées - taux d'humidité et densité du gel (équation 21) - du point critique. Une telle étude a par exemple permis de démontrer que le point critique ne dépendait pas du traitement de sylilation du gel.

$$X = \rho_{liq} \left(\frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (X < X_{cr}) \quad \text{équation 19}$$

$$X = \frac{X_{cr}}{V_{cr}} \left(\frac{V^{-m} - V_f^{-m}}{V_{cr}^{-m} - V_f^{-m}} \right)^{3/2} \cdot V \quad \text{avec } m = 3 \quad (X > X_{cr}) \quad \text{équation 20}$$

avec :

- X , le taux d'humidité du gel ($X = \frac{m_{liq}}{m_{sec}}$ où m_{sec} et m_{liq} sont respectivement la masse de gel sec et la masse de solvant contenu dans la porosité),
- ρ_s , la masse volumique du squelette de silice,
- ρ_{liq} , la masse volumique du solvant,
- ρ_{app} , la masse volumique apparente du gel (*i.e.* la masse théorique qu'aurait le gel sans solvant à un instant t du séchage),
- V , le volume du gel durant la seconde phase (ou phase décroissante),
- V_f , le volume du gel en fin de séchage,
- V_{cr} , le volume du gel au point critique,
- X_{cr} , le taux d'humidité au point critique,

$$\rho_{cr} - 1,28 \rho_0 \left[0,75 + \frac{2 \cdot 10^4 \gamma_{lv}}{K_0 (a \rho_{cr} - \delta_{ads})^b} \right]^{1/m} = 0 \quad \text{équation 21}$$

avec :

ρ_{cr} , la masse volumique apparente du gel au point critique,
 ρ_0 , la masse volumique apparente du gel au début du séchage,
 γ_{lv} , la tension superficielle du solvant,
 δ_{ads} , l'épaisseur de la couche liquide adsorbée sur les parois des pores,
 K_0 , le module de compressibilité initial du gel,
a et b, les paramètres de la loi d'évolution de la taille de pores moyenne du gel r avec la masse volumique apparente, $r = a \rho_{app}^b$ (a et b ont été expérimentalement identifiés par compression isostatique au mercure d'un gel sec et ont été respectivement trouvés égaux à 3.26 et - 0.7).

b.2) Dans un second temps, les cinétiques de séchage ont été modélisées.

- En phase constante, la représentation de la variation de la surface d'échange selon une simple loi de puissance cubique permet de représenter assez fidèlement les cinétiques de séchage expérimentales (équation 22).

$$\frac{dX_r}{dt} = \alpha \left[\beta t^3 + \frac{\alpha}{3} t^2 \right] \quad \text{équation 22}$$

avec $\alpha = \left(\frac{X_0}{\rho_{liq}/\rho_s + X_0} \right)^{2/3} \left(\frac{dX_r}{dt} \right)_0$

$$\beta = \frac{\rho_{liq}/\rho_s}{X_0}$$

X_0 , le taux d'humidité initial,
 X_r , le taux d'humidité réduit (=X/X₀)

- En phase décroissante, le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) a été estimé à partir d'isothermes expérimentaux de sorption d'isopropanol (effectués sur gel sec). La détermination du coefficient de diffusion a été réalisée en utilisant la seconde loi de Fick en régime transitoire, symétrie sphérique et concentration surfacique constante [Cranck, 1975]. Le coefficient de diffusion de la vapeur dans le gel (D_v) est ainsi calculé à partir de D_{eff} (équation 23), en considérant que les isothermes sont de type Freundlich [Rouquerol, 1999].

$$D_{eff} = \frac{D_v}{n} \left(\frac{1}{\xi} \right)^{1/n} C_{ads}^{(1-n)/n} \quad \text{équation 23}$$

avec :

D_v , le coefficient de diffusion de la vapeur dans le gel ($m^2 \cdot s^{-1}$),
 ξ et n, les constantes de l'isotherme de Freundlich,
 C_{ads} , la concentration adsorbée de l'espèce considérée, ici l'IPA ($g \cdot cm^3$)

Le modèle du noyau rétrécissant [Fogler, 1999] est alors utilisé avec D_v pour représenter la cinétique de séchage des gels. Les résultats obtenus (avec $D_v \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) se sont avérés très proches des cinétiques expérimentales.

Au final, ces travaux peuvent être considérés comme les données préalables à un programme d'étude de plus vaste ampleur, visant à optimiser le procédé de séchage évaporatif des gels de silice vis-à-vis de leur densification et de leur cinétique de séchage.

5.3.3 Conductivité thermique

La dernière étape des travaux menés à échelle *laboratoire* a concerné la caractérisation thermique des matériaux élaborés. La conductivité thermique *des grains* a été caractérisée en régime transitoire à partir de la technique du disque chaud [Gustaffson, 1991], celle des lits de xérogels granulaires mesurée par la technique du fil chaud [Healy, 1976]⁵⁰. Les influences respectives de la densité, de la granulométrie, du taux de compression, de l'humidité relative et du taux de vide partiel ont été étudiées.

a) Caractérisation à pression atmosphérique

- Le procédé subcritique développé ne permet pas d'obtenir d'échantillons de grandes dimensions *i.e.* compatibles avec les exigences géométriques des dispositifs métrologiques *disponibles sur la place*. Aussi, la conductivité thermique des grains de xérogels a été estimée à partir de la courbe d'évolution - avec la masse volumique - de la conductivité thermique d'aérogels *parents* (*i.e.* synthétisés dans les mêmes conditions) de plus grandes dimensions (Figure 44). La masse volumique des grains (mesurée à $0.11 \text{ g/cm}^3 \pm 0.01$ par pycnométrie Hg) *reportée* dans cet abaque permet de *remonter* à leur conductivité thermique effective (ici, de l'ordre de 15 mW/m.K). Ce raisonnement suppose bien évidemment que l'abaque est indépendant de la nature du séchage pratiqué et de la dimension des échantillons.

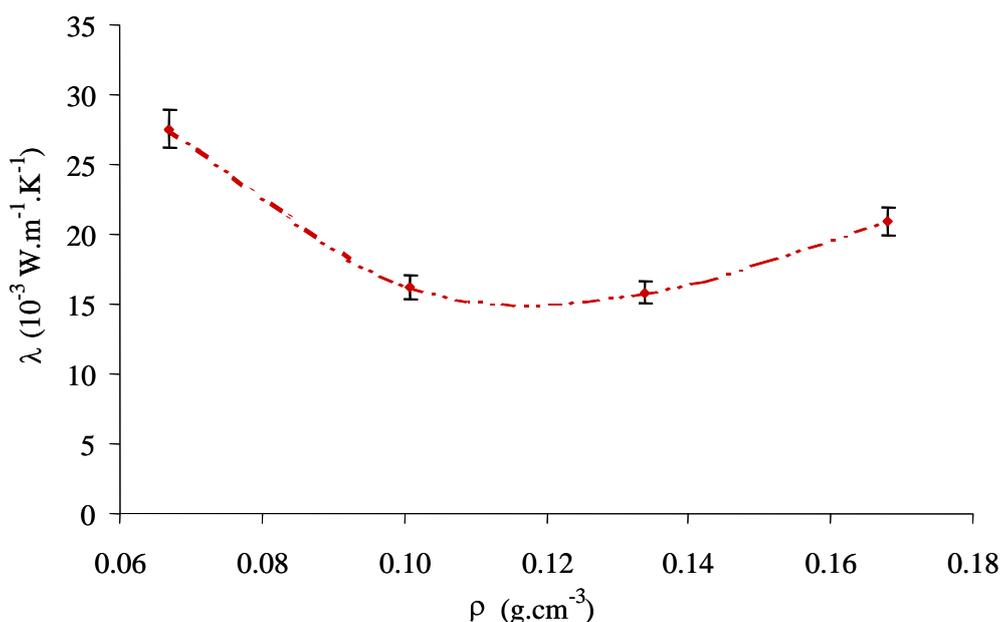


Figure 44 : Evolution de la conductivité thermique d'aérogels monolithiques de silice avec la masse volumique (que l'on a fait varier ici *via* la concentration de silice dans le sol) [Bisson, 2004]

La conductivité des aérogels *parents* (Figure 44) a été obtenue à partir de mesures réalisées au Hot-Disk⁵¹ sur des cylindres plats de 4 cm de diamètre et de 8 mm d'épaisseur. De la même façon que pour les mesures réalisées au fil chaud, la conductivité thermique est calculée *aux temps longs* à partir d'une exploitation linéaire du thermogramme expérimental. En effet, dans

⁵⁰ Ces mesures ont été effectuées au CT-mètre.

⁵¹ Le Hot-Disk est un appareillage commercial basé sur la technique du disque chaud, déjà utilisé dans le cadre d'études sur les aérogels de silice (par exemple, à Union College, NY, USA).

le formalisme du plan chaud, l'équation de la chaleur conduit à une dépendance temporelle de la température en $t^{1/2}$ (équation 24). La conductivité est alors calculée à partir de la pente du thermogramme expérimental associé (Figure 45) moyennant la connaissance de la masse volumique (ρ) et de la chaleur massique (C_p).

$$\Delta T(t, x=0) = \left[F_0 \left(\frac{1}{\lambda \rho c_p} \right)^{1/2} \right] t^{1/2} \quad \text{équation 24}$$

avec F_0 , la densité de puissance de chauffage au niveau de la sonde (W/m^2)

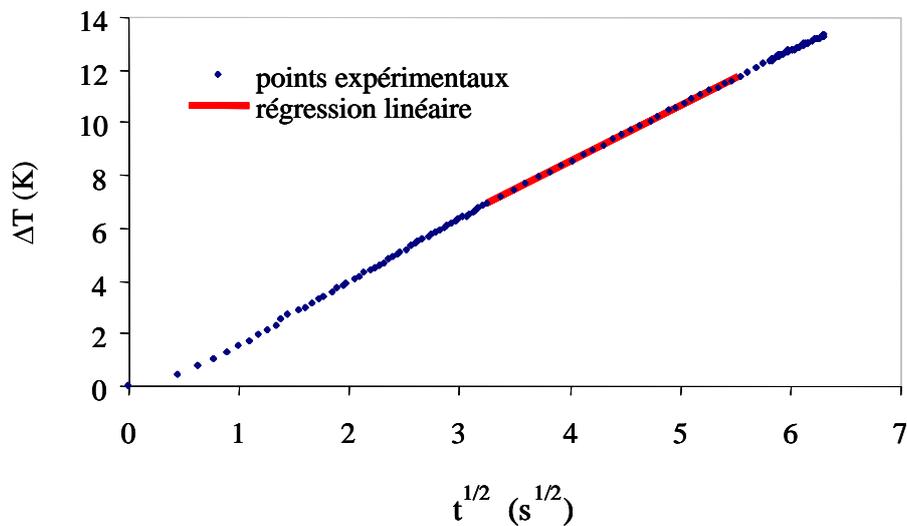
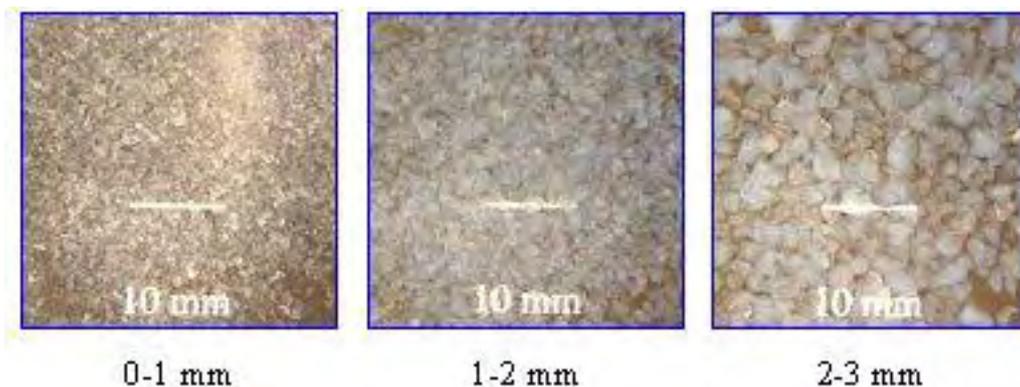


Figure 45 : Exploitation linéaire du thermogramme expérimental en \sqrt{t} obtenu par la méthode du disque chaud

- La caractérisation de la conductivité thermique des lits granulaires au fil chaud est réalisée en *coulant* les granules autour de la sonde maintenue verticalement au centre d'un *container* cylindrique de dimensions caractéristiques largement supérieures au rayon d'action de la sonde [Healy, 1976]. La réduction de la granulométrie moyenne des lits de 2.5 à 0.5 mm permet de faire tendre la conductivité thermique du lit vers 0.020 W/m.K (Figure 46), valeur qui se rapproche de la conductivité du grain (0.015 W/m.K).



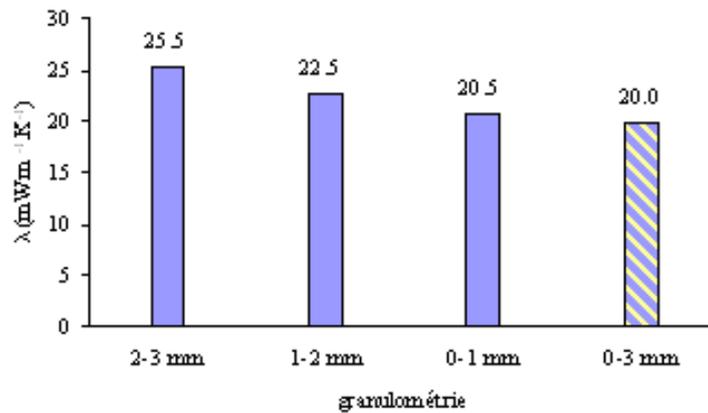


Figure 46 : Décroissance de la conductivité thermique de lits granulaires de xérogels (mesurée à 293 K, pression atmosphérique et 45 %HR) en fonction de leur granulométrie. Le point 0-3 mm correspond au mélange des trois populations.

- La mesure en compression montre que la conductivité du lit commence par diminuer puis croître (Figure 47). La décroissance initiale est due à la disparition des macropores interparticulaires alors que la croissance est le fruit de la densification des grains sous écrasement. Bien que de telles contraintes mécaniques ne soient pas représentatives des sollicitations *bâtiment*, il est intéressant d'observer que la conductivité thermique des lits demeure raisonnable sous forte compression (entre 70 et 80 mW/m.K à 200 bars). Il est donc raisonnable d'envisager d'autres secteurs applicatifs dits *sous contraintes* (extraction pétrolière *off-shore*, ...).

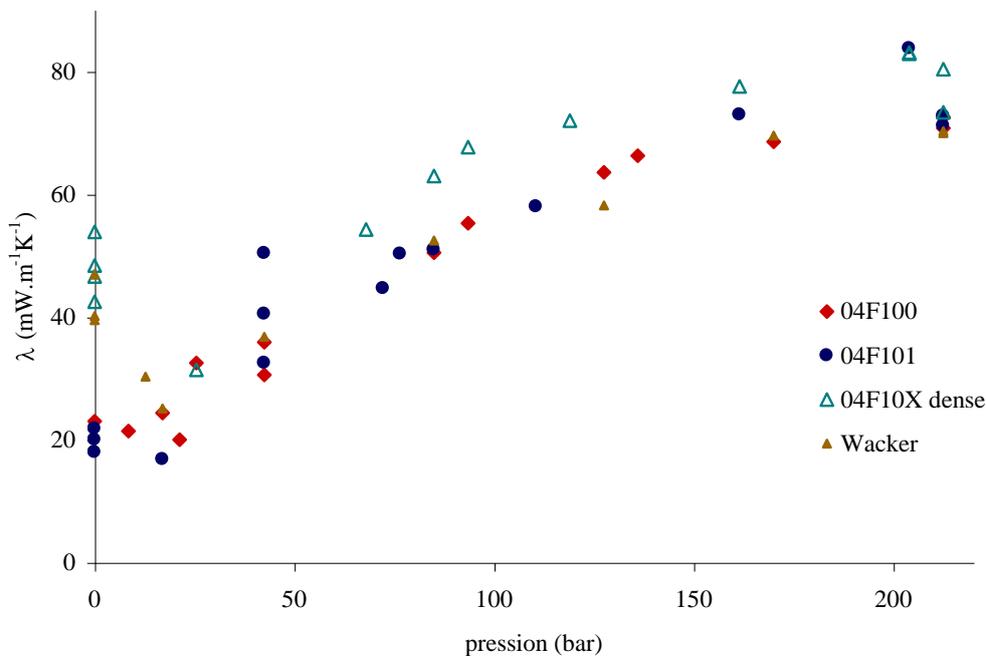


Figure 47 : Evolution de la conductivité thermique de lits granulaires de xérogels en compression (à 293 K, pression atmosphérique et 45 %HR) et comparaison avec une silice pyrogénique commerciale (Wacker)

- La conductivité thermique a également été mesurée en fonction de l'humidité relative (Figure 48). Les résultats obtenus avec la méthode du fil chaud pour des ambiances proches de la saturation ne sont pas satisfaisants. Par rapport à l'état sec, la conductivité à la saturation s'élève de plus de 50% alors que les isothermes d'adsorption d'eau n'ont mis en évidence qu'une reprise hydrique de 3 à 4%. Des mesures en régime permanent doivent être menées pour vérifier que cette élévation très importante de conductivité n'est pas en partie due à un artefact lié à l'évaporation de l'eau condensée lors du choc thermique.

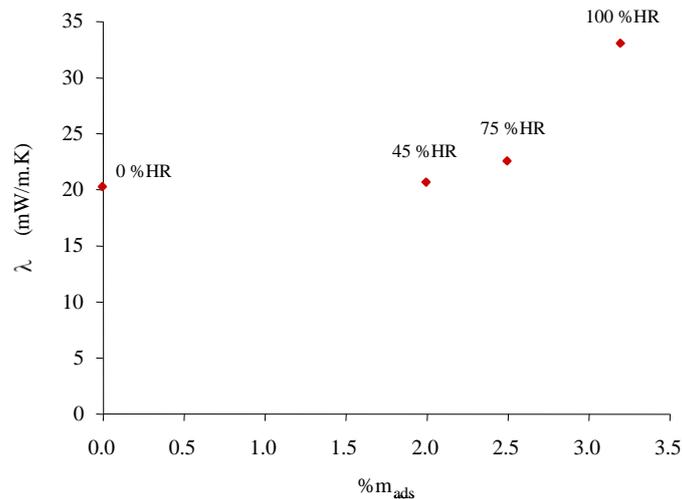


Figure 48 : Evolution de la conductivité thermique de lits granulaires de xérogels en fonction de la reprise hydrique (à 293 K et pression atmosphérique)

b) Caractérisation sous vide partiel

Dans un second temps, l'évolution expérimentale de la conductivité thermique avec le niveau de vide partiel a été mesurée (Figure 49) puis modélisée (équation 25). Une représentation analytique parallèle classique a été utilisée en supposant les différents modes de transfert thermique découplés [Hümmer, 1992].

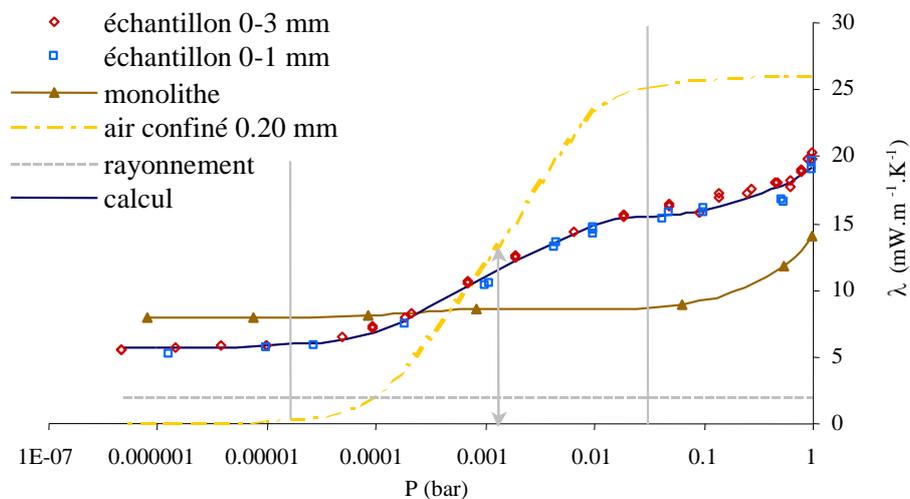


Figure 49 : Evolution de la conductivité d'un lit granulaire de xérogel et de son aérogel monolithique *parent* avec le niveau de vide partiel (à 293 K). Sont également représentées la conductivité de l'air confiné dans la porosité interparticulaire, la contribution radiative dans les particules et la conductivité du lit modélisée.

$$\lambda = \varepsilon_{ip} \lambda_{gi} + (1 - \varepsilon_{ip})(\lambda_{mono} - \lambda_r) + \lambda_r \quad \text{équation 25}$$

avec :

λ ,	la conductivité thermique effective du lit
ε_{ip} ,	la porosité interparticulaire
λ_{gi} ,	la conductivité thermique de l'air dans les espaces interparticulaires
$(\lambda_{mono} - \lambda_r)$,	la contribution de la conduction dans les particules de xérogel
λ_r ,	la contribution <i>globale</i> du rayonnement
λ_{mono} ,	la conductivité de l'aérogel monolithique <i>parent</i>
λ_r ,	la contribution radiative dans les grains de xérogel

La porosité interparticulaire est issue des mesures de densité apparente du lit et des grains. La contribution radiative dans les grains est obtenue à partir de la mesure sous vide secondaire et à froid du monolithe parent, en supposant les transferts de conduction solide et le rayonnement découplés. La contribution λ_r est alors estimée à quelque 2 mW/m.K. La conductivité de l'air intragranulaire est calculée dans le régime de Knüdsen (équation 26). La dimension caractéristique interparticulaire est estimée à 0.2 mm. Elle est calculée au point d'inflexion *basse pression* ($\sim 10^{-3}$ bar) en annulant la dérivée seconde de λ_{gi} [Fricke, 1989].

$$\lambda_{gi} = \frac{0,026}{1 + 0,808.10^{-9} \frac{T}{\delta P}} \quad \text{équation 26}$$

avec δ , la dimension caractéristique des espaces interparticulaires dans lesquels l'air est confiné.

Enfin, la contribution radiative globale est considérée comme le paramètre d'ajustement entre les conductivités mesurées et calculées. Pour l'ensemble des lits étudiés, la contribution radiative λ_r se situe entre 0.002 et 0.003 W/m.K, ce qui est assez réaliste. Les résultats obtenus, présentés à ISA7⁵², soulignent ainsi qu'une simple modélisation analytique permet de représenter assez fidèlement le comportement expérimental des lits de xérogels élaborés (Figure 49). Bien évidemment des modélisations plus fines que les simples raisonnements d'analogie électrique utilisés ([Hrubesh, 1994]) sont nécessaires pour mieux comprendre, représenter et maîtriser le comportement thermique de ces matériaux superisolants. Des premiers travaux ont été menés dans ce sens par ROBERTS sur la base d'une reconstruction tridimensionnelle de la nanostructure des aérogels (à partir d'une description statistique) à laquelle un modèle de conservation de l'énergie (avec un flux local régi par la loi de Fourier) est appliqué [Roberts, 1997]. Plus récemment, de nouveaux efforts ont été engagés en France sur le sujet. Pour les transferts conductifs, certaines de ces modélisations exploitent notamment le caractère fractal des matériaux aérogels [Spagnol, 2008]⁵³. Pour ce qui est des transferts radiatifs, les études en cours portent sur la théorie de Mie et l'approximation dipolaire discrète appliquées aux matériaux nanostructurés [Enguehard, 2008]⁵⁴.

⁵² 7th International Symposium on Aerogels (Virginia, Washington DC, USA).

⁵³ Laboratoire PHASE, Université Paul Sabatier, Toulouse.

⁵⁴ CEA, Le Ripault.

6. Transfert de technologie à échelle préindustrielle : développement des isogels

6.1 Démonstration de la faisabilité à grande échelle

A l'issue de la thèse d'Antoine BISSON, nous avons démontré qu'il était possible d'obtenir des silices sol-gel superisolantes et légères à l'état divisé par voie subcritique⁵⁵. L'ensemble des propriétés obtenues (essentiellement, reprise hydrique et conductivité thermique) couplé aux principales caractéristiques du procédé (Tableau 3) a été jugé suffisamment prometteur pour que le procédé d'élaboration soit transféré à l'échelle préindustrielle de notre partenaire PCAS. Notre procédé étant différent de ceux déjà brevetés, notamment par la société CABOT, fin 2004, il a donc été conjointement breveté par ARMINES et PCAS à échelle française. Le brevet a été délivré courant 2007 [Bisson, 2007].

Etape	Caractéristiques
Composition du sol	Contenu en silice de 70 g.l ⁻¹ , taux d'hydrolyse total proche de 4 et concentration d'ammoniaque à 1,25 M. La silice est apportée par une solution alcoolique de P750.
Vieillessement	Dans l'isopropanol (durée minimale de 16 heures) à 60 °C.
Traitement	Utilisation de HMDSO en quantité au moins égale à 5 fois la quantité stoechiométrique et d'acide chlorhydrique à une concentration finale de 0,1 M (quantité nécessaire à la neutralisation de l'ammoniaque à prendre en compte). La durée de maintien (hors temps de diffusion de l'agent) doit être d'au moins 4 heures à la température de 60°C.
Séchage	Séchage à 60°C en étuve sous fort renouvellement d'air.

Tableau 3 : Grandes lignes du procédé laboratoire transféré à échelle préindustrielle⁵⁶.

Les premiers tests de faisabilité à cette échelle ont porté sur des lots de 200 litres⁵⁷. Les gels sont synthétisés, fragmentés, vieillis et traités dans un même réacteur passivé selon la technique industrielle dite du *one pot*. Ils sont ensuite déposés en *fin*es couches (d'épaisseur ~ 1 cm) sur les plateaux d'une étuve industrielle puis séchés par évaporation. De très nombreuses améliorations ont été apportées depuis 2004 par PCAS (voie *tout éthanol*, pH plus faible, vieillissement et traitement au reflux, séchage à 140°C, ...). Les développements préindustriels menés par PCAS sur cette base ont abouti à une dizaine de *batch* de 2 m³. Le contrôle thermique des différents échantillons est réalisé au laboratoire au moyen de la technique du fil chaud. Les conductivités sont centrées sur 19 mW/m.K ± 1. La démonstration de la faisabilité est considérée comme achevée. Ces produits sont désormais dénommés ISOGELS (Figure 50), pour les distinguer des NanogelsTM de Cabot.

⁵⁵ Les xérogels obtenus selon cette voie présentent une densité inférieure à 0,2, une surface BET proche de 1000 m²/g et des tailles moyennes de particules et de pores respectivement de l'ordre de 2 et 20 nm.

⁵⁶ La cinétique de gélification n'a pas été abordée dans les paragraphes précédents. On retiendra que des temps *raisonnablement courts* sont privilégiés au niveau industriel tout en prenant soin d'éviter le colmatage des réacteurs et/ou des principaux organes (par exemple les mélangeurs double-jet). Ici, le temps de gélification est compris entre 5 et 10 minutes.

⁵⁷ Les développements préindustriels ont été réalisés sur le site de production de PCAS à Couterne (Normandie).

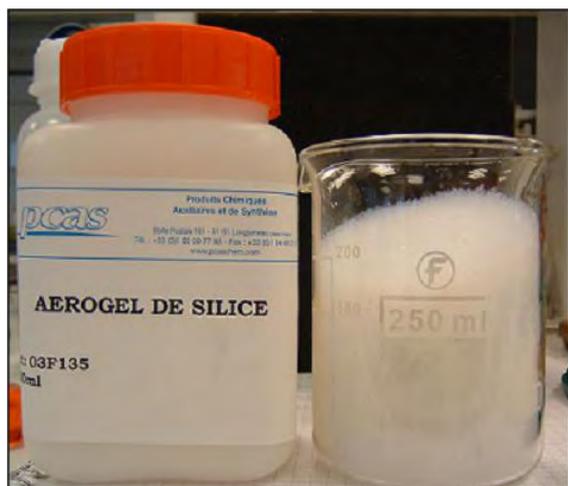


Figure 50 : Echantillon d'ISOGEL préindustriel (à gauche) et grain d'ISOGEL millimétrique (à droite)

6.2 Principaux points à améliorer

Néanmoins, 3 principaux écueils industriels demeurent. Le procédé doit passer du *batch* au mode continu, le séchage évaporatif de grands volumes de solvants inflammables impose des contraintes de sécurité drastiques et enfin, la nécessaire rapidité du séchage entraîne la génération de *fines* en quantité significative. Les produits finaux doivent d'ailleurs être tamisés pour séparer les différents grades granulométriques (de la centaine de μm à 2 mm).

En partenariat avec PCAS, nous continuons à participer à l'amélioration de ces points indispensables au futur développement industriel. Nous songeons notamment au *design* d'un procédé continu reposant sur le principe d'une chaîne d'élaboration de type *tapis roulant* à vitesse variable (lente pour les phases de vieillissement et de traitement hydrophobant, rapide pour les phases de séchage).

Parallèlement, il pourrait être désormais intéressant d'initier des études sur la durée de vie des ISOGELS, notamment au point de vue hydrique. Ces matériaux se morcellent-ils par corrosion sous contrainte en présence de vapeur d'eau ([*Etienne, 1995*] et [*Etienne, 1998*]) ?

6.3 Un nouveau champ applicatif : l'isolation thermique par l'extérieur

C'est tout de même avec ces produits en main que Patrick ACHARD et moi-même avons convaincu un industriel français des enduits de façade de financer une thèse CIFRE sur la valorisation des ISOGELS pour l'ITE⁵⁸. Cette thèse que je codirige avec Patrick, a débuté en décembre 2005. Son sujet étant confidentiel, il ne peut pas être détaillé dans ce manuscrit. Il est néanmoins important de souligner qu'il s'agit de la première thèse CIFRE engagée au laboratoire sur les matériaux de type aérogels. C'est en soi une indéniable reconnaissance de l'intérêt applicatif des études que nous menons dans cette sphère.

⁵⁸ Isolation thermique par l'extérieur.

7. Vers des isolants flexibles : le projet ISOCOMP

7.1 Quel composant superisolant pour l'enveloppe du bâtiment ?

Pour l'heure les ISOGELS ne sont produits que sous forme divisée. Dans cet état, ils peuvent au mieux être considérés comme des charges granulaires superisolantes voire des matériaux de remplissage. Typiquement, on peut envisager de les incorporer dans des matrices polymériques [Schmidt, 1998] ou bien de les conditionner dans des systèmes de type double-enveloppe [Reim, 2005] voire de les ensacher. C'est d'ailleurs conditionnées sous vide (Figure 51) que les silices nanostructurées sont aujourd'hui les plus étudiées pour l'enveloppe du bâtiment. Sous vide, les conductivités thermiques sont extrêmement faibles (~ 0.005 W/m.K). Par ailleurs, la nanostructuration permet d'atteindre ce niveau de conductivité dès les vides primaires, contrairement aux mousses macrostructurées qui nécessitent d'avoir recours à des vides bien plus poussés. On recense de très nombreux projets sur le sujet (notamment les projets nationaux : BARISOL⁵⁹, ECOSIL⁶⁰, ECOTEP⁶¹, ...). La plupart des recherches utilisent des silices de précipitation ou pyrogénées [Caps, 2000]. En effet, ces dernières sont également nanostructurées et sont bien moins onéreuses que les silices sol-gel de type xérogels. Ces composants sont aussi bien utilisables pour l'ITI⁶² que l'ITE (Figure 52). Néanmoins, les prototypes de panneaux isolants sous vide⁶³ actuels nécessitent encore de nombreuses améliorations avant d'être intégrés au bâti. C'est notamment au niveau de l'enveloppe (ponts thermiques, perméabilité des soudures aux gaz, ...) et du comportement thermo-hydrique de l'âme du panneau (*i.e.* les composites à base de silice) que l'essentiel des efforts est désormais concentré. Une thèse cofinancée par EDF R&D, le CSTB et le CEA vient d'ailleurs d'être soutenue à l'Université François Rabelais de Tours sur ce dernier thème [Morel, 2008].

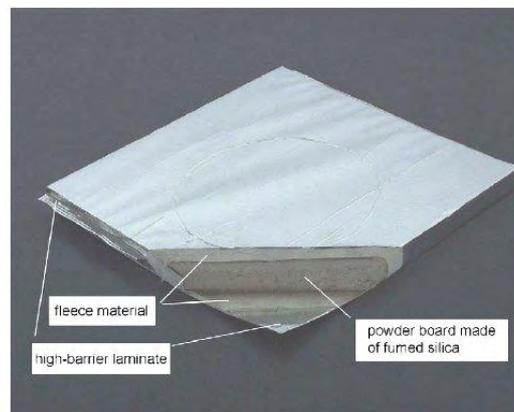


Figure 51 : Prototype de VIP développé par la société allemande VA-Q-THERM (pain de silice pyrogénée opacifié, compacté puis ensaché sous vide dans une enveloppe d'aluminium recouverte d'un film de polyéthylène) [Caps, 2000].

⁵⁹ « Conception de l'enveloppe des superisolants », programme ANR/PREBAT (EDF, CSTB, REXOR, LTPCM, LMOPS et CEA).

⁶⁰ « Développement d'une formulation de silice efficace et à coût compétitif pour les âmes des panneaux super isolants sous vide », programme ADEME (ARCELOR, EDF, CSTB et MICROTHERM).

⁶¹ « Etude, Caractérisation et Optimisation des transferts Energétiques dans la Paroi: Conception et mise en œuvre de nouveaux isolants en régimes permanent et transitoire », projet ANR/PREBAT (CSTB, CETHIL et LEMTA).

⁶² Isolation thermique par l'intérieur.

⁶³ PIV (ou plus généralement VIP pour *Vacuum Insulation Panels*).



Figure 52 : Premiers tests d'intégration de PIV en 1998 sur le site du ZAE Bayern de Würzburg en Allemagne [Fricke, 2007]

La question est de savoir si de tels composants sont *bien* adaptés au bâtiment. L'utilisation du vide ne semble pas évidente à gérer aussi bien au niveau de la pose que de la vie quotidienne. Aussi, poursuivre les travaux sur l'amélioration des performances des matériaux superisolants pourrait permettre d'envisager à moyen terme le développement de composants utilisables à pression atmosphérique (bien entendu, sans recours à la substitution de l'air par des gaz lourds). Sur la base de ce constat, il m'a semblé opportun de continuer les recherches dans cette direction.

Aujourd'hui l'état granulaire des ISOGELS n'est pas compatible avec une intégration aisée à l'enveloppe du bâtiment. Manipuler des produits divisés génère des poussières, les faibles propriétés mécaniques des grains risquent de s'accompagner de phénomènes de tassement, ... Bref, il faut repenser leur mise en œuvre. En m'inspirant des travaux développés par la société ASPEN ([Aspen, 2000], [Aspen, 2002], [Aspen, 2007] et [Gibson, 2004]), j'ai bâti un nouveau programme de recherche⁶⁴ ayant pour principal objectif d'armer le xérogel par coulage du sol sur un mât fibreux non tissé. Les produits obtenus sont réputés flexibles et très performants thermiquement [Bardy, 2007]. La différence fondamentale de ces études avec les travaux d'ASPEN réside dans l'hydrophobisation du composite avant séchage. En effet, les composites d'ASPEN (appelés communément *blankets*) ne sont pas silylés et nécessitent donc d'être séchés par voie supercritique. L'hydrophobisation (menée selon notre brevet ARMINES/PCAS [Bisson, 2007]) doit nous permettre d'aboutir à des composites aussi performants thermiquement en ayant simplement recours à un séchage évaporatif.

Etant donné le caractère assez aval du projet, nous avons préféré construire un programme de recherche de type post-doctoral plutôt qu'une thèse. C'est donc une nouvelle expérience d'encadrement à laquelle je suis confronté. Le gros des travaux est aujourd'hui mené au Centre par Jihan JABBOUR.

⁶⁴ Le projet ISOCOMP (appel ANR/PREBAT 2005) regroupe PCAS, le CSTB et SIRIUS et est coordonné par le CEP. Il doit se clôturer fin 2008.

7.2 Les blankets : des isolants enroutables

L'étude de faisabilité a été menée avec un mat fibreux de quartz⁶⁵ (Figure 53). Le sol est coulé sur ce dernier, le composite est vieilli, hydrophobé puis séché à l'étuve à 140°C. Le réseau fibreux permet d'aboutir à des objets secs monolithiques. En fonction de la concentration du sol en silice, les blankets obtenus sont plus ou moins flexibles (Figure 54).

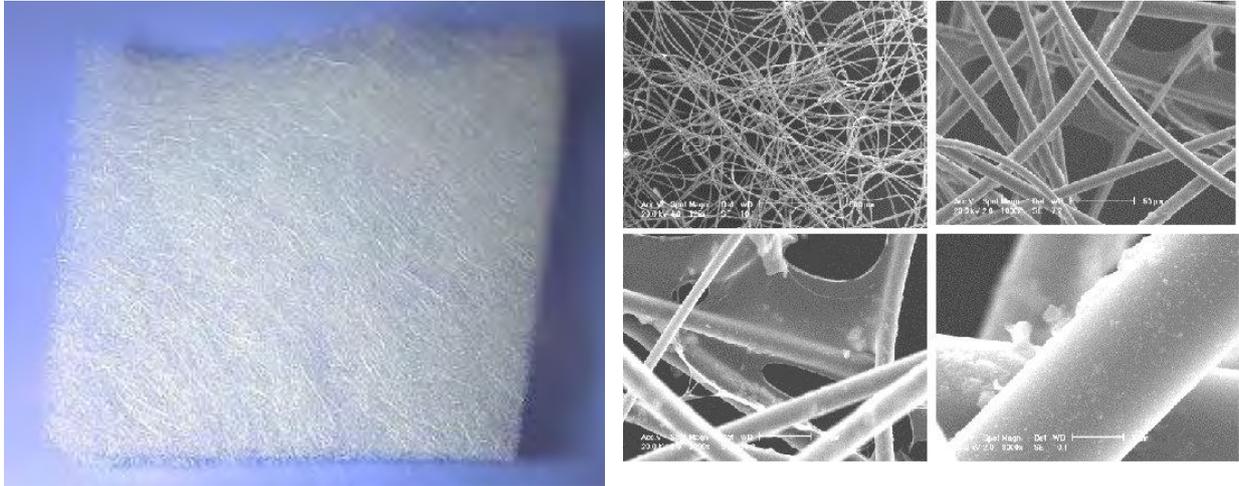


Figure 53 : Echantillon de Quartzel et ses clichés MEB



Figure 54 : Blankets développés au CEP

⁶⁵ Quartzel, produit SGQ (Saint Gobain Quartz) de densité et de porosité apparentes respectivement de 0.015 et 99.5%, présentant une conductivité thermique annoncée à 0.044 W/m.K et mesurée au CT-mètre à 0.039.

Comme attendu, le gel se morcelle durant l'évaporation *rapide* mais les fibres permettent de *retenir* les fragments de xérogels générés et donnent ainsi une cohésion au composite (Figure 55). Le gel de silice ne crée pas de liaisons covalentes avec les fibres, un retrait est très clairement visible autour de ces dernières. Néanmoins, l'accroche mécanique est suffisante pour éviter l'effondrement de la structure. Les fibres étant recouvertes d'un film organique⁶⁶, il est assez logique que sans traitement physico-chimique et/ou thermique spécifique de ces dernières il n'y ait pas de pontage covalent.

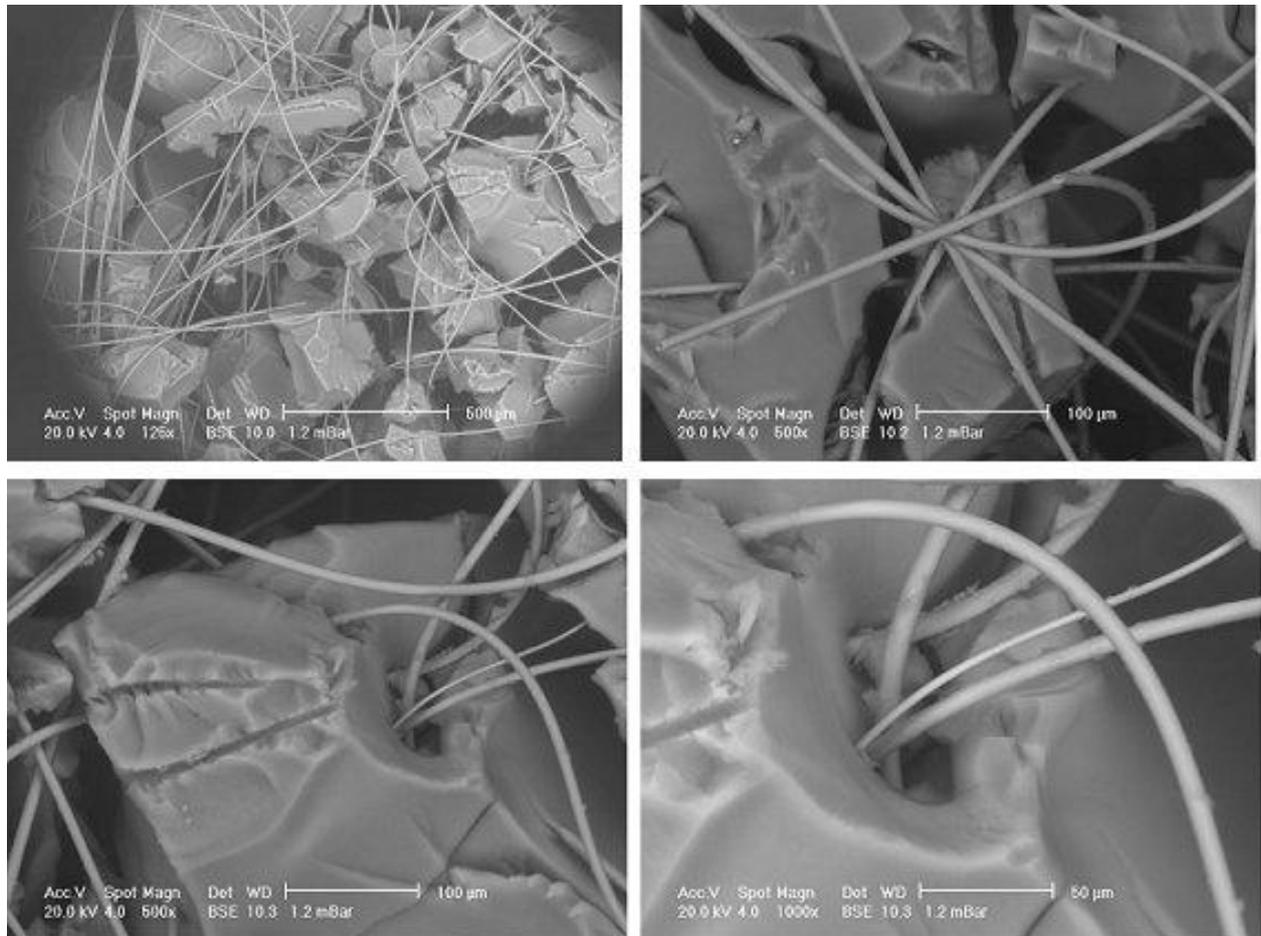


Figure 55 : Cliché MEB des blankets développés au CEP

Les premiers blankets élaborés à échelle *laboratoire* présentent des conductivités thermiques remarquablement faibles, de l'ordre de $0.014 \text{ W/m.K} \pm 0.001$ ⁶⁷. Aussi, le procédé a été transféré à notre partenaire industriel PCAS. Le passage d'échantillons de 5×5 à $35 \times 35 \text{ cm}^2$ a été réalisé sans difficulté majeure. Les premiers prototypes de grandes dimensions (Figure 56) possèdent les mêmes niveaux de conductivité que leurs homologues *laboratoire*. Cependant, ils génèrent encore une quantité considérable de poussières lorsqu'ils sont manipulés. Il s'agit du point à améliorer en priorité. A mon sens, il repose essentiellement sur l'amélioration des propriétés mécaniques des fragments de xérogels.

⁶⁶ Film de PVA (Polyvinylalcool).

⁶⁷ Mesures effectuées par méthode fluxmétrique à partir d'un appareillage réalisé au CSTB Grenoble par Hébert SALLEE (équipement appelé « μ -fluxmètre »).

Préalablement à cette optimisation, en partenariat avec PCAS, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration du protocole de référence. Nous avons notamment remplacé - avec succès - le mât initial (formé de fibres de quartz) par des réseaux fibreux *moins nobles* (laine de mouton, tissus recyclés, ...) et ce, en vue d'anticiper les futures contraintes de coût (Figure 57).



Figure 56 : Blanket à base de Quartzel® développé par PCAS selon le protocole mis au point au CEP



Figure 57 : De gauche à droite, blanket de référence (à base de Quartzel®), blankets à base de laine de mouton et de tissus recyclés

7.3 La voie Ormosil®

La première piste explorée pour améliorer la mécanique des grains est l'hybridation organique-inorganique et plus précisément la voie Ormosil®⁶⁸. Parmi les diverses possibilités qu'elle offre, nous nous sommes tout d'abord concentrés sur la voie PDMS (polydimethylsiloxane). Cette voie n'est pas récente. Les travaux *fondateurs* de Mackenzie datent de 1992 [Mackenzie, 1992]. Elle consiste en un renforcement de type élastomérique de la matrice de silice par incorporation dans le sol de macromolécules de type silicones, aisément condensables avec l'acide orthosilicique Si(OH)₄ (ou TEOS totalement hydrolysé) comme schématisé sur la figure ci-dessous (Figure 58). Les gels sont synthétisés au reflux dans un mélange d'IPA et de THF⁶⁹.

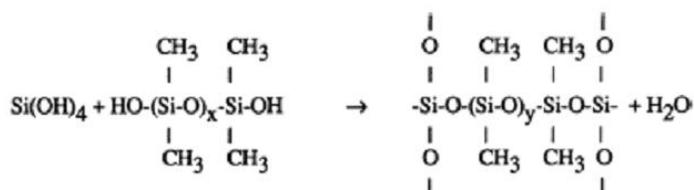


Figure 58 : Schéma réactionnel de la condensation du PDMS avec l'acide orthosilicique.

Les xérogels ainsi obtenus sont mécaniquement *forts* mais denses. Des travaux postérieurs se sont ainsi attachés à réduire leur densité en vue de faire décroître leur conductivité thermique. Les plus basses conductivités recensées dans la littérature avoisinent les 0.030 W/m.K. Ces conductivités sont encore trop élevées et ce principalement à cause des densités atteintes (~ 0.2) [Antonietta-Boulis, 1996].

Là encore, le fondement de nos études repose sur l'hydrophobisation des hybrides après gélification en vue de réduire leur densification lors du séchage évaporatif. Les premiers travaux ont été menés au laboratoire sans THF et à température ambiante. Ils n'ont pas encore abouti à des résultats satisfaisants.

Il est mentionné dans la littérature que le PDMS présente une mauvaise miscibilité avec l'eau. Le taux d'hydrolyse est donc primordial [Guo, 1999]. S'il est trop faible, le TEOS réagit directement avec le PDMS sans être hydrolysé, ce qui conduit à une structure filamentaire macroporeuse. S'il est trop élevé, des phénomènes de séparation de phases apparaissent et conduisent à la coexistence d'une phase nanostructurée (issue de l'hydrolyse-condensation du TEOS) et de la phase macrostructurée précédente. Il est évident que la synthèse sans cosolvant (le THF) et sans activation thermique ne doit pas participer à une bonne homogénéisation du sol et, par conséquent, doit exacerber les phénomènes de séparation de phases.

Les travaux que Jihan JIBBOUR mène en ce moment portent sur ces deux points.

Si d'aventure les prochaines étapes ne s'avéraient pas concluantes nous envisageons de nous retourner vers une voie d'hybridation à partir du MTEOS⁷⁰. En effet, les récents travaux de

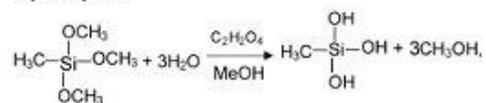
⁶⁸ Ormosil pour *organic modified silica*.

⁶⁹ Tétrahydrofurane.

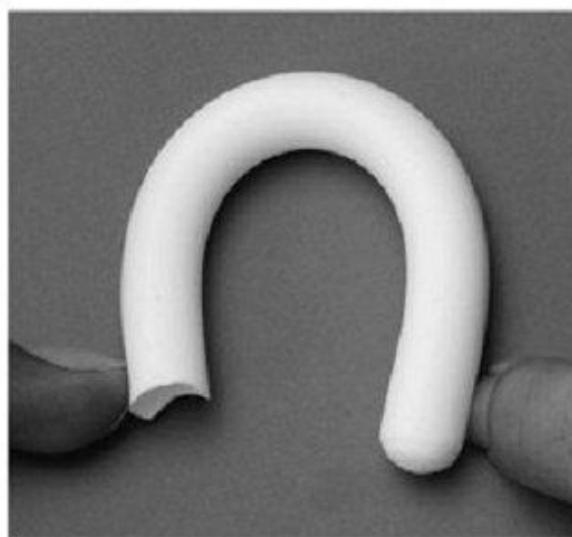
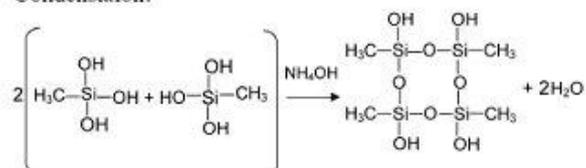
⁷⁰ Methyltriéthoxysilane.

Gérard PAJONK et A.V. RAO [Rao, 2006] ont montré qu'une synthèse menée directement à partir de monomères *hybridés* de type MTMS⁷¹ permettait d'obtenir des aérogels très flexibles. Les premiers échantillons ainsi obtenus par ces auteurs sont légers mais encore trop macroporeux pour pouvoir être considérés comme des superisolants potentiels (Figure 59).

Hydrolysis:



Condensation:



(b)

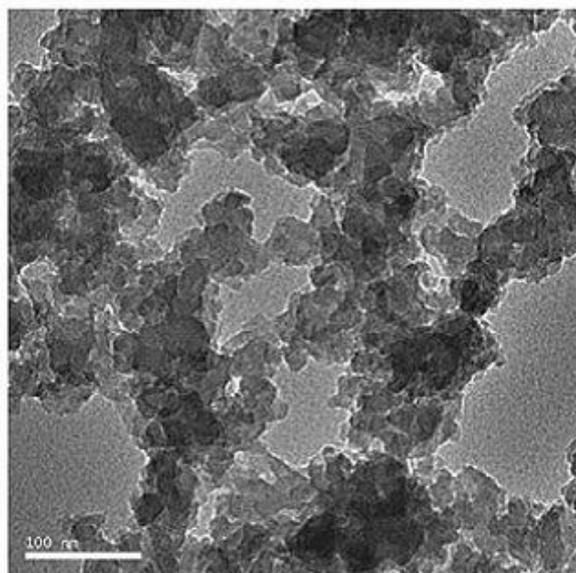


Figure 59 : Voie MTMS (bilan réactionnel, échantillons *contraints* et clichés MEB) [Rao, 2006]

⁷¹ Methyltriméthoxysilane.

7.4 L'enrobage organique

Parallèlement, nous venons d'initier une autre voie. Elle est basée sur les travaux de Nick LEVENTIS, sur l'enrobage du squelette de silice par une phase organique⁷². Ses plus récents travaux portent sur la croissance d'une couche de polymère à la surface d'un gel de silice aminé à partir de di-isocyanate et d'eau [Capadona, 2006]. Le gel aminé est obtenu par copolymérisation du TMOS et du 3-aminopropyl triéthoxysilane dans l'acétonitrile. Le groupement aminé réagit avec l'isocyanate pour donner lieu à un pont urée. La fonction isocyanate non consommée réagit à son tour avec l'eau pour régénérer un groupement aminé à la surface de la silice et la réaction de polymérisation se poursuit ainsi en surface des particules de silice constituant le squelette du gel (Figure 60). En fonction de la concentration d'isocyanate dans le sol, des aérogels balayant une gamme très large de masses volumiques ont pu être obtenus (de 0.025 à 0.450 g/cm³).

Tous les aérogels ainsi obtenus présentent un comportement mécanique significativement *meilleur* que le gel *parent* non enrobé. Les contraintes à la rupture (mesurées par flexion 3 points) augmentent très sensiblement avec le taux d'enrobage. L'augmentation de densité joue un rôle indéniable mais les résultats montrent que l'amélioration du contact interparticulaire participe également à l'amélioration du comportement mécanique du matériau. Parallèlement, les plus légers d'entre eux apparaissent très flexibles (Figure 61). Malheureusement, aucune propriété thermique n'est répertoriée pour ces nouveaux matériaux que LEVENTIS et ses collaborateurs ont - un temps - surnommés *X-Aerogels*.

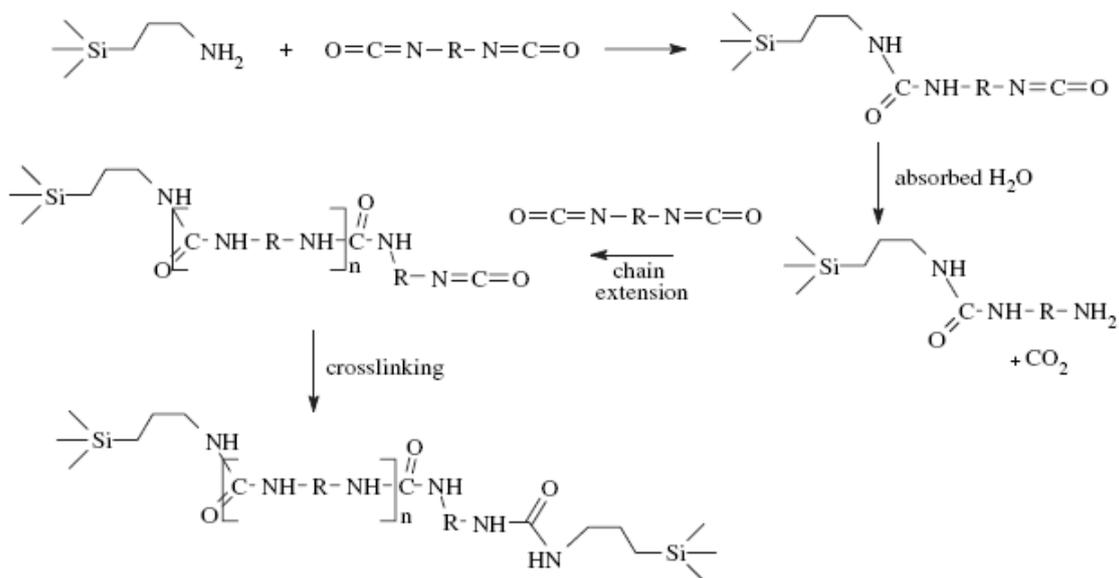


Figure 60 : Schéma du bilan réactionnel d'enrobage d'un gel de silice aminé par un di-isocyanate (en présence d'eau adsorbée)

⁷² La couche organique est censée renforcer les contacts interparticulaires, initialement ténus car seulement formés de quelques ponts siloxanes.

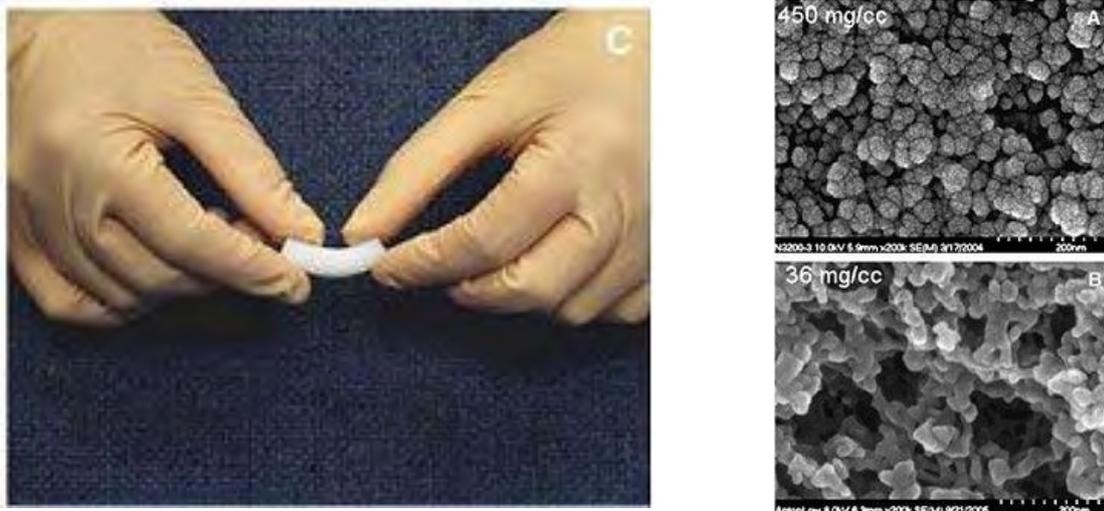


Figure 61 : Clichés MEB et démonstration de la flexibilité des X-aérogels [Capadona, 2006]

C'est cette chimie que nous envisageons de réadapter à notre système sol-gel, notamment pour tenter de diminuer la génération de *fines* par phénomènes d'attrition. Toute la subtilité réside dans le couplage des mécanismes d'enrobage et d'hydrophobisation et adresse plus spécifiquement l'obtention d'un compromis entre enrobage efficace et permanence de l'effet ressort. Il s'agit là de la deuxième mission de Jihane JABBOUR. Pour l'instant les premiers résultats semblent indiquer qu'il est préférable d'enrober sous-stoechiométriquement puis d'hydrophober les gels (Figure 62). Ces résultats préliminaires nécessitent bien évidemment d'être approfondis. Pour ce faire, un rapprochement avec le GES⁷³ est en train d'être mis en place par l'intermédiaire de Jihane en vue de caractériser finement l'enrobage organique des points de vue *i*) chimique (RMN du carbone et du silicium), *ii*) textural (surface spécifique et distribution de tailles de pores) et *iii*) mécanique (flexion 3 points et/ou nanoindentation).

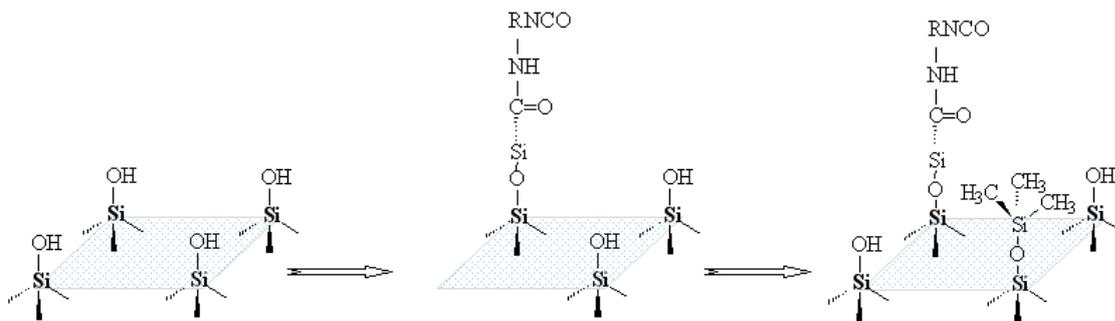


Figure 62 : Représentation schématique des modifications superficielles issues d'un enrobage polyuréthane partiel suivi d'une silylation.

D'un point de vue procédé, le premier écueil auquel nous venons de nous heurter concerne la température de séchage. Afin de ne pas dégrader la pellicule organique nous avons pratiqué le séchage à plus faible température (en l'occurrence 60 °C au lieu de 140). Cette limitation entraîne une densification des blankets hybrides (0.2 g/cm³ au lieu 0.1) et fort logiquement une augmentation de leur conductivité thermique (28 mW/m.K au lieu de 14). Sécher l'hybride organique-inorganique à température plus élevée est désormais nécessaire.

⁷³ Groupe d'Etude des Semiconducteurs, Université Montpellier 2, UMR CNRS 5650.

8. Des isolants mécaniquement *plus forts* par voie organique

8.1 Les aérogels organiques : des poreux nanostructurés mécaniquement *forts*

Hormis l'amélioration de la flexibilité *via* l'utilisation de mats fibreux, force est de constater que les propriétés mécaniques des silices développées à ce stade de mes travaux demeurent *faibles* (Figure 63).

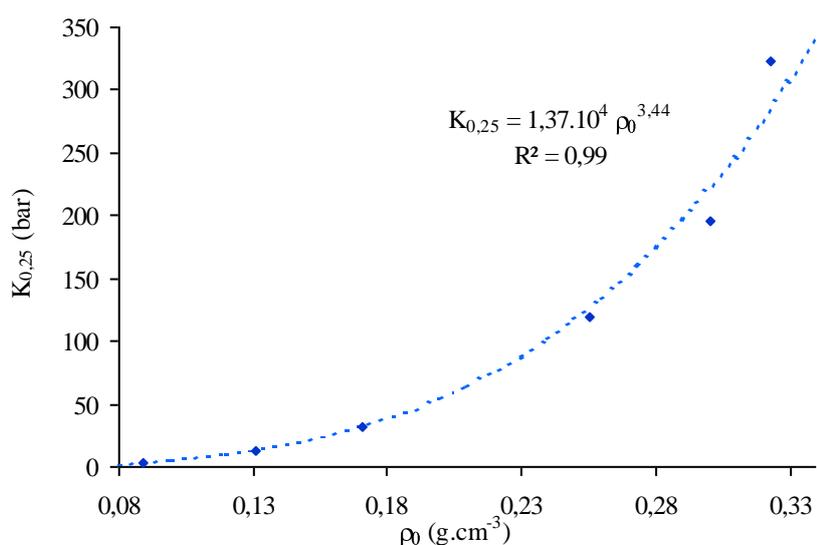


Figure 63 : Module $K_{0,25}$ (pour $\ln(\rho/\rho_0)=0,25$) en fonction de la masse volumique apparente initiale ρ_0 . Le module de compressibilité est obtenu à partir du traitement de courbes de porosimétrie à l'origine [Bisson, 2004]

D'une manière générale, il semble difficile d'associer propriétés mécaniques *de qualité* (fortes résistances à la compression, au poinçonnement, à la tension, ...) et conductivité thermique inférieure à 0.020 W/m.K. La courbe d'évolution de la conductivité avec la densité (Figure 44) mise en regard des lois de puissance mécaniques (équation 27, [Woignier, 1989]) souligne ce dilemme. L'augmentation de la densité (par compression et/ou frittage partiel, par augmentation de la concentration de silice dans le sol, ...) conduit à une amélioration significative des propriétés mécaniques mais tend à faire croître la conductivité thermique dans de trop fortes proportions.

$$\sigma_f \propto \rho^\alpha \quad \text{équation 27}$$

avec σ^f , contrainte à la rupture et α , exposant compris entre 2.5 et 2.6

Comme nous l'avons abordé dans la partie précédente, l'hybridation organique-inorganique peut s'avérer une voie *fine* permettant d'améliorer le compromis thermo-mécanique. Elle en est tout de même à ses débuts et ne peut représenter une solution à court terme. Parmi les autres possibilités, ressort très clairement le recours aux aérogels organiques. Dans les années 1990 de très nombreux travaux se sont attachés à développer des aérogels organiques

pyrolysables issus de la chimie des thermodurcissables. Les matériaux phénoliques ont été les plus étudiés et parmi eux, les aérogels issus de la condensation du résorcinol et du formaldéhyde⁷⁴ ([Pekala, 1989a] et [Pekala, 1989b]). Ces aérogels présentent des propriétés mécaniques remarquablement plus élevées que celles des aérogels de silice [Pekala, 1990], tout en offrant la possibilité d'obtenir des conductivités thermiques très faibles (Figure 64). Les travaux sur ces matériaux n'ont pas été orientés vers la sphère de l'isolation thermique. Ils ont essentiellement visé à fournir des précurseurs organiques de nouveaux carbones nanostructurés⁷⁵. Vis-à-vis du marché de l'isolation thermique, ils ont notamment été considérés comme trop coûteux et utilisant des précurseurs toxiques trop dangereux.

A la fin des années 90, de nouvelles recherches ont vu le jour sur des aérogels de polyuréthane, cette fois dans l'optique affichée d'élaborer des superisolants organiques ([Biesmans, 1998a] et [Biesmans, 1999]). Ces travaux associaient un grand industriel du polyuréthane (ICI) à des chercheurs français (Michel PERRUT et ses collaborateurs). Les résultats remarquables obtenus là aussi prouvaient que des conductivités aussi faibles que celles des aérogels de silice pouvaient être atteintes par voie organique (Figure 64). Evidemment, le recours à un isocyanate comme réticulant n'améliorait qu'à la marge la toxicité globale du procédé.

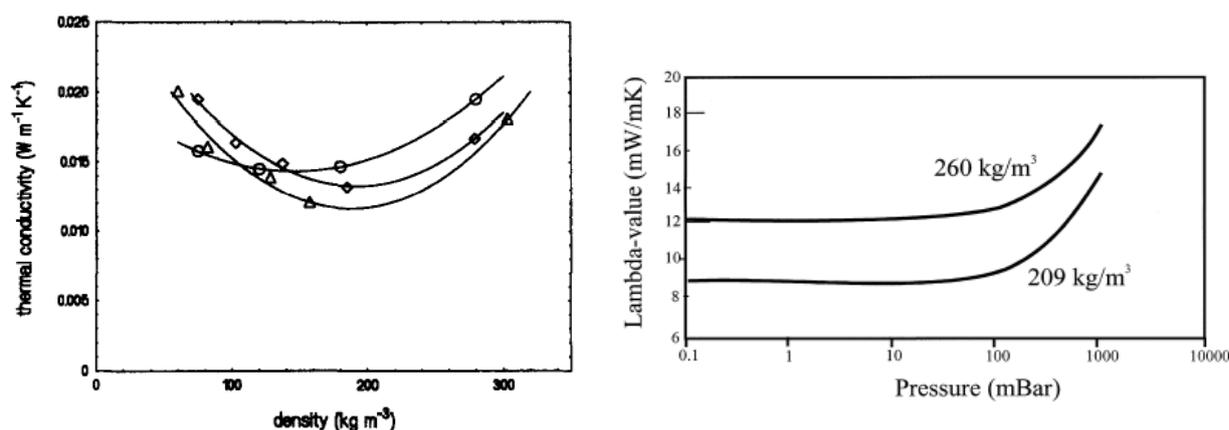


Figure 64 : Evolution de la conductivité thermique d'aérogels organiques. A gauche, évolution de la conductivité d'aérogels RF avec leur masse volumique (en fonction du ratio R/C, rapport molaire entre le résorcinol et le catalyseur) [Lu, 1995]. A droite, évolution de la conductivité d'aérogels de polyuréthane avec le niveau de vide partiel dans leur porosité [Biesmans, 1998a]

Malgré la nocivité et/ou la toxicité des isocyanates, en 2000, j'ai décidé d'orienter une part de mes activités vers l'élaboration d'aérogels organiques pour l'isolation thermique en me concentrant d'abord sur la voie polyuréthane.

Les activités ont été soutenues par l'ADEME et menées en partenariat avec le CSTB Grenoble et plus précisément avec Jean-Charles MARECHAL. Elles n'ont pas pu être conduites dans le cadre d'une thèse mais ont fait l'objet de quatre conventions de recherche (de 12 à 18 mois) *malheureusement* entrecoupées de périodes de *vide contractuel* d'un an. Les derniers travaux se sont achevés en octobre 2007 avec la clôture du projet NANO-PU⁷⁶.

⁷⁴ Ces aérogels sont désormais communément appelés RF.

⁷⁵ Les aérogels de carbone obtenus après pyrolyse des aérogels organiques.

⁷⁶ NANO-PU est un projet ANR/PREBAT de 18 mois clôturé le 11 octobre 2007. Coordonné par le CEP, il regroupait le CSTB, l'EMAC et la société TBC.

8.2 Les aérogels de polyuréthane

Les premiers travaux (*i.e.* les 2 premières conventions ADEME) ont eu pour but de faire exister les premiers aérogels de polyuréthane. La synthèse repose sur la création de liaisons uréthanes en milieu organique par condensation d'un isocyanate avec un polyol (Figure 65) [Woods, 1990]. Les gels ainsi obtenus sont ensuite séchés au CO₂ supercritique (Figure 66).

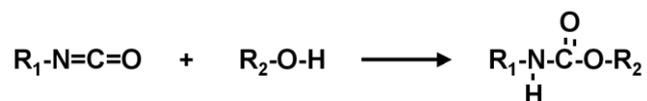


Figure 65 : Schéma de réticulation uréthane entre une fonction isocyanate et un alcool

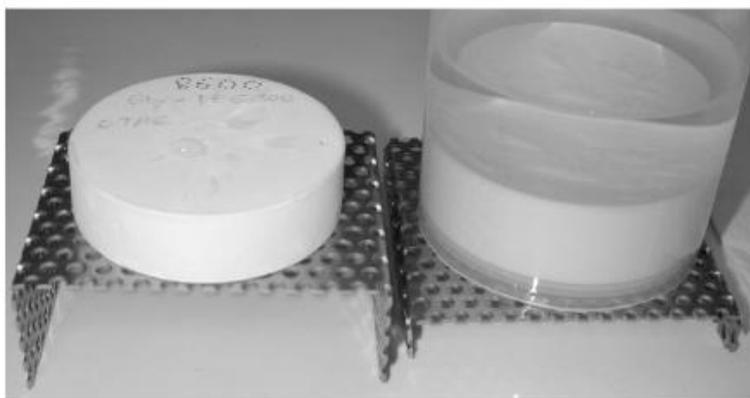


Figure 66 : Obtention d'un aérogel de polyuréthane (à gauche) par séchage sous CO₂ supercritique du gel correspondant (à droite)

Cette première phase nous a permis de mettre en évidence certaines conditions nécessaires à l'obtention de matrices nanostructurées. La nature du milieu réactionnel est un paramètre clef. Jean-Charles MARECHAL et moi-même avons notamment corrélé le paramètre de Hildebrand du milieu réactionnel (δ) à la nanostructuration des gels. Lorsque ces derniers sont synthétisés dans un milieu réactionnel présentant un paramètre δ inférieur au leur (que l'on assimile au δ du polyuréthane soit $10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), ils sont formés de particules sphériques microniques et présentent des distributions de tailles de pores très étalées. Dans le cas contraire, ils sont beaucoup plus finement structurés et leurs distributions de tailles de pores - obtenues par porosimétrie mercure - sont centrées dans le domaine des mésopores. Les résultats sont résumés ci-après (Figures 67 et 68).

Ces gels nanostructurés sont le siège d'un retrait de séchage plus important que celui subi par leurs homologues macrostructurés (Figure 69) et sont donc plus denses. Pour leur part, les gels macroporeux présentent des tailles de cellules suffisamment grandes pour être séchés par voie évaporative sans densification significative. Des densités inférieures à 0.1 peuvent même être obtenues dans ce cas. Ce sont tout de même les gels plus finement structurés que nous avons retenus pour la poursuite des travaux. En effet, seuls ces derniers nous ont permis d'obtenir des conductivités inférieures à celle de l'air. Les plus isolants d'entre eux présentent une conductivité thermique de 0.022 W/m.K (Figure 70).

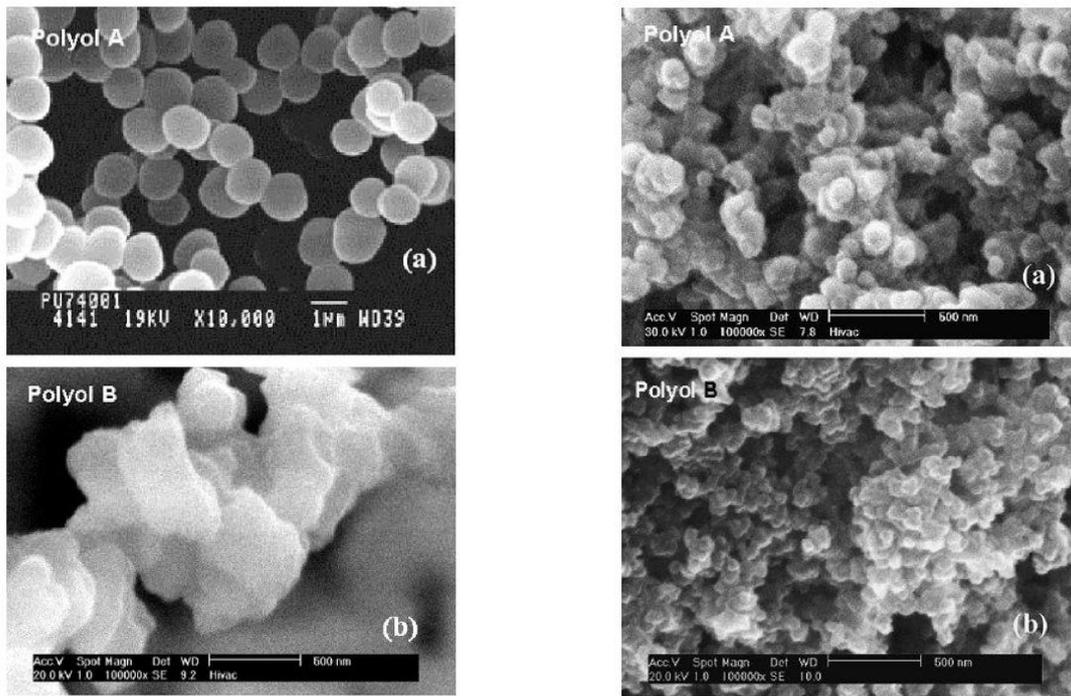


Figure 67 : Clichés MEB d'aérogels de polyuréthane synthésés dans des mélanges DMSO/Acétate d'éthyle de *faible solubilité* (ie $\delta < 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) à gauche et de *forte solubilité* (ie $\delta > 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) à droite.

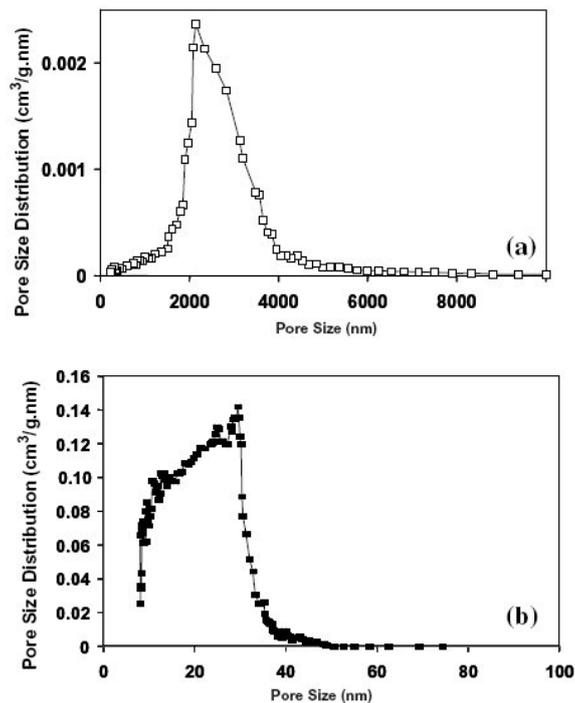


Figure 68 : Distributions de tailles de pores d'aérogels de polyuréthane synthésés dans des mélanges DMSO/Acétate d'éthyle de *faible solubilité* (ie $\delta < 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) en haut et de *forte solubilité* (ie $\delta > 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) en bas.

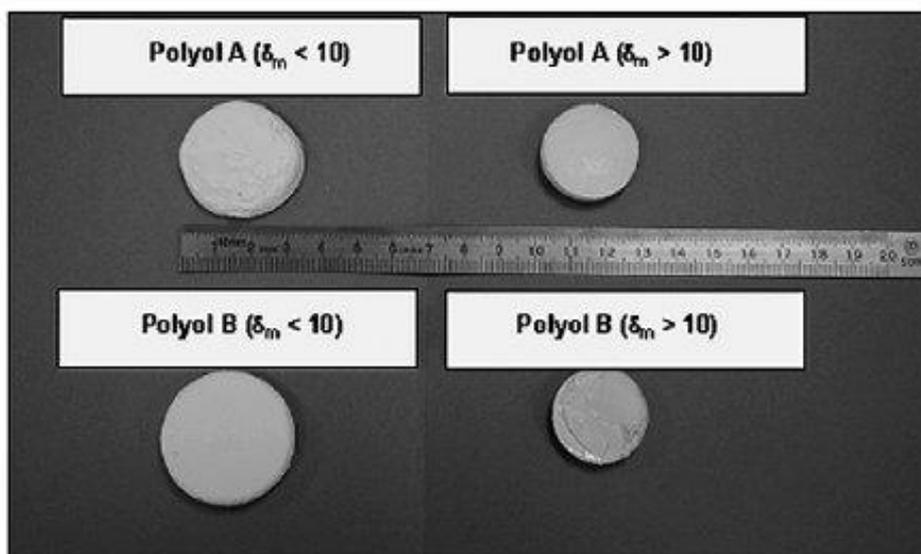


Figure 69 : Aérogels de polyuréthane synthétisés dans des mélanges DMSO/Acétate d'éthyle de *faible solubilité* (ie $\delta < 10$ (cal/cm³)^{1/2}) à gauche et de *forte solubilité* (ie $\delta > 10$ (cal/cm³)^{1/2}) à droite.

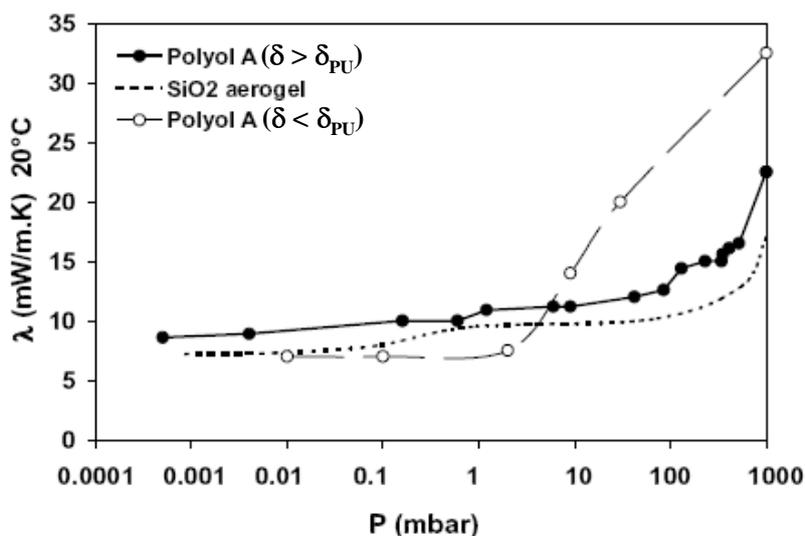


Figure 70 : Evolution de la conductivité thermique des aérogels de polyuréthane avec le niveau de vide partiel dans leur porosité (mesurée par la technique du fil chaud). Comparaison des échantillons synthétisés dans un milieu réactionnel de *faible* et de *forte* solubilité (respectivement représentés par les ronds blancs et noirs) avec un aérogel de silice (en pointillés).

La nature de l'isocyanate⁷⁷ a été fixée puis de nombreux polyols (mannitol, pentaérythritol, saccharose, ...), milieux réactionnels (DMSO, ethyl acétate, forane 365 HX⁷⁸, ... et mélanges) et catalyseurs (DBTD⁷⁹ et DABCO⁸⁰) ont été testés.

⁷⁷ Nous avons travaillé avec le polyméthylène polyphénylpolysocyanate plus communément nommé PMDI.

⁷⁸ Le forane est un solvant fluoré qui avait été pressenti en vue du séchage évaporatif car sa tension superficielle est très faible (Figure 71).

⁷⁹ Dibutyltindilaurate (sel d'étain).

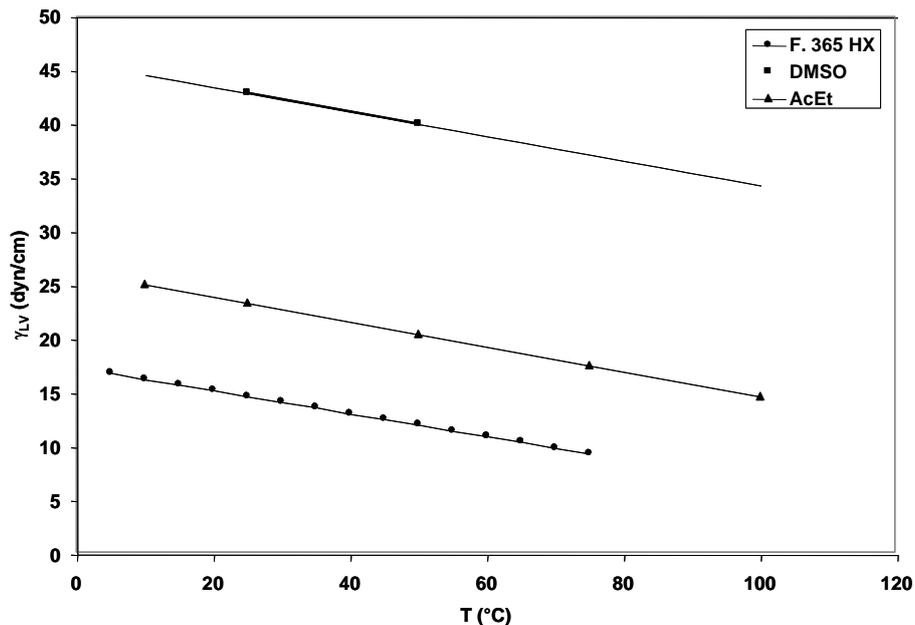


Figure 71 : Evolution de la tension superficielle des divers solvants utilisés avec la température (dont le Forane 365 HX [Atofina, 2003])

A l'issue de cette étude paramétrique, une formulation de référence a été retenue, en tenant compte essentiellement du compromis entre la masse volumique et la conductivité thermique. Les gels sont désormais synthétisés avec du pentaérythritol dans un mélange d'acétone et de DMSO en présence de DABCO (Figure 72) puis lavés à l'acétone avant le séchage au CO₂ supercritique. Les derniers travaux menés avec ce système chimique ont porté sur l'influence de la fraction volumique d'acétone dans le milieu réactionnel, la concentration de DABCO dans le sol, ... Ils n'ont pas encore été publiés car ils doivent être complétés.

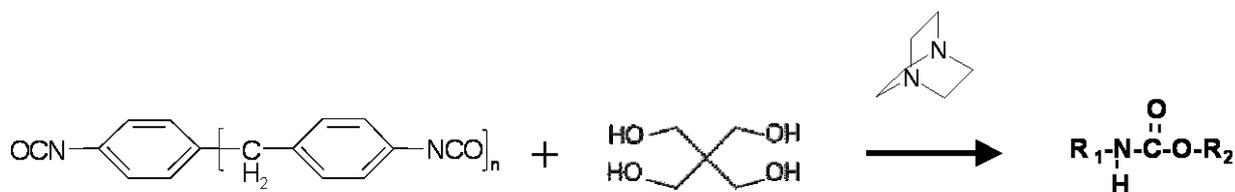


Figure 72 : Schéma réactionnel de la synthèse de gels de polyuréthane par réticulation du pentaérythritol avec du PMDI ($n = 1.8$) en présence de DABCO

Les aérogels obtenus sont assez finement structurés (Figure 73) mais comportent systématiquement une fraction de macropores de grandes dimensions (Figure 74). Ce sont très probablement ces macropores qui nous empêchent de réduire le niveau de conductivité thermique en-dessous de 0.022 W/m.K (Figure 75).

⁸⁰ 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (triethylamine).

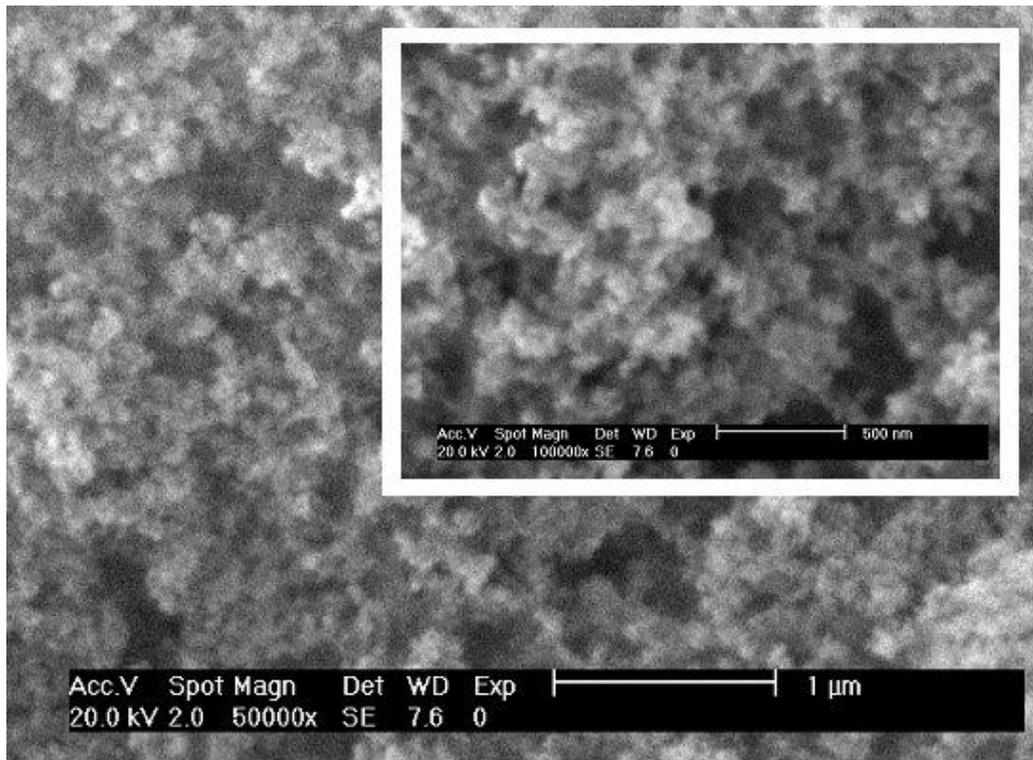


Figure 73 : Clichés MEB d'un aérogel de polyuréthane synthétisé dans un mélange DMSO/Acétone à 25% volumique en DMSO ($\delta \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)

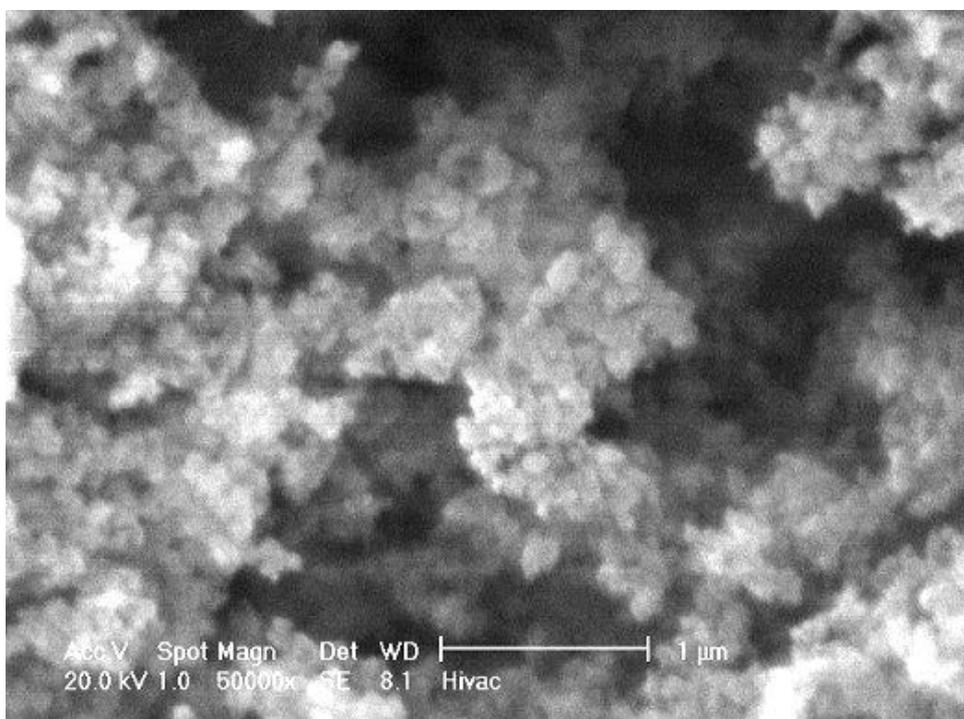


Figure 74 : Cliché MEB d'un aérogel de polyuréthane synthétisé dans un mélange DMSO/Acétone à 25% volumique en DMSO ($\delta \sim 10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), *zoom* sur les macropores

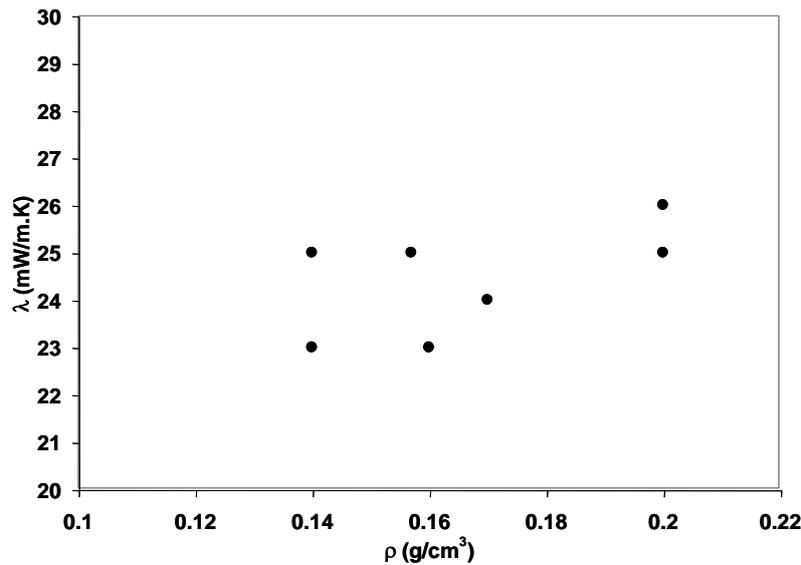


Figure 75 : Evolution de la conductivité d’une série d’aérogels de polyuréthane avec leur masse volumique (mesures réalisées avec le μ -fluxmètre du CSTB Grenoble)

Les échantillons obtenus présentent des modules de compressibilité volumique (et donc des modules de Young) comparables à ceux des aérogels de silice (Tableau 4) mais apparaissent beaucoup plus facilement *manipulables*. Il est donc évident que ces aérogels organiques sont mécaniquement *plus forts* que les ISOGELS. Cependant des caractérisations mécaniques *bien plus poussées* s’imposent pour quantifier cette évolution (notamment pour caractériser leurs contraintes à la rupture).

ρ (g/cm ³) ± 5%	K _{PU} (MPa) ± 0.2	K _{SiO₂} (MPa) ± 0.2
0.165	2.0	2.5
0.170	2.2	4.30
0.210	3.5	6.0
0.220	3.2	7.2
0.255	32.6	12.1

Tableau 4 : Module de compressibilité volumique (K_{PU}) d’aérogels de polyuréthane obtenu par traitement des courbes de porosimétrie mercure non intrusive à l’origine (comparaison avec des aérogels de silice de même densité, K_{SiO₂})

Faire disparaître les pores de grandes dimensions pour réduire la conductivité thermique est désormais l’objectif principal de ces recherches. Néanmoins, il est nécessaire de moduler ce discours car la métrologie thermique utilisée jusqu’à présent n’est pas des plus adaptées. En effet, les mesures de conductivité au CT-mètre nécessitent des échantillons d’assez grandes dimensions latérales (10×5×2 cm³), ce qui est encore à ce jour difficilement réalisable (et ce, à cause des forts retraits de séchage supercritique ...). Les éprouvettes ne sont donc que très

légèrement supérieures aux contraintes géométriques qu'impose la technique du fil chaud. Aussi, les effets de bord entraînent probablement une surestimation de la conductivité. Les mesures parallèlement effectuées au centre RAPSODEE de l'EMAC par Bruno LADEVIE semblent le confirmer. En effet, pour certains des plus récents échantillons, un calcul de la conductivité basé sur la caractérisation de la diffusivité thermique par méthode Flash [Degiovanni, 1994] couplée à la mesure de la chaleur spécifique par DSC⁸¹ montre que des valeurs entre 0.015 et 0.020 W/m.K peuvent être obtenues. Outre la compréhension de l'influence des conditions de synthèse sur la nanostructure, les futurs efforts devront en partie être portés sur la métrologie thermique.

8.3 Les premiers cryogels isolants

Parallèlement, une étude a été engagée sur le développement d'une voie de séchage subcritique. Les premiers travaux que j'ai menés dans ce sens ont consisté à remplacer le milieu réactionnel par un solvant de très faible tension superficielle : le forane 365 HX d'ATOFINA (Figure 71). Les résultats évaporatifs se sont avérés très décevants. C'est pourquoi Jean-Charles MARECHAL a lancé au CSTB une action sur la cryodessiccation. Aujourd'hui, après lavage des gels au cyclo-hexane, il est possible d'aboutir à des matériaux secs ne présentant qu'un très faible taux de densification supplémentaire par rapport aux matériaux issus de la voie supercritique (Figures 76 et 77). Nous appelons ces matériaux, des cryogels. Le cyclo-hexane permet de conduire la cryodessiccation dans des conditions modérées de froid et de vide, son point triple étant aisément accessible. Les gels sont congelés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis mis sous vide primaire pendant quelques heures avant d'être lentement réchauffés ($\sim 2.5\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'ambiante (toujours sous vide primaire). Le cyclohexane a ainsi tout loisir de se sublimer sans induire de contraintes mécaniques.



Figure 76 : Comparaison entre un cryogel (à gauche) et un xérogel (à droite) de polyuréthane (gels respectivement lavés au cyclohexane et au Forane)

⁸¹ Calorimétrie différentielle à balayage.

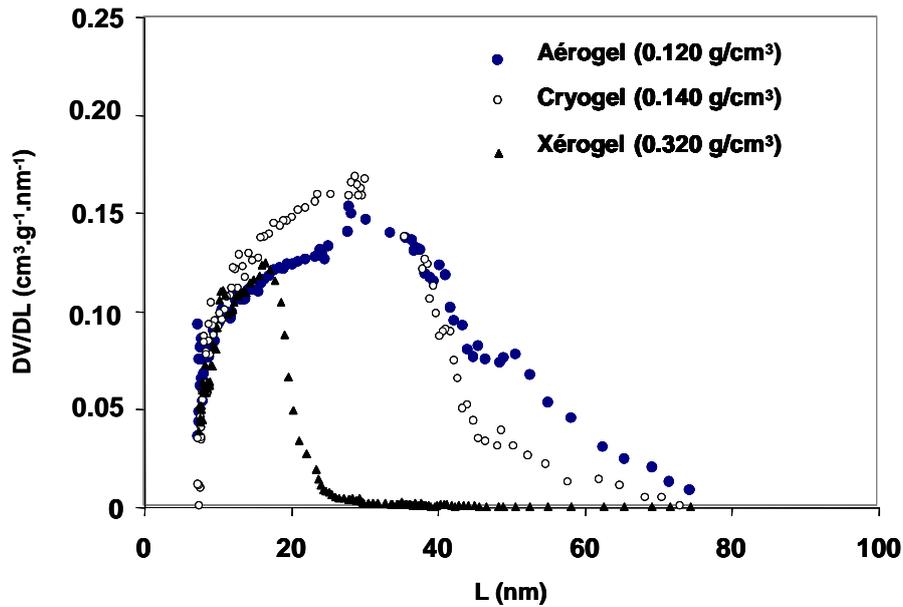


Figure 77 : Comparaison des distributions de tailles de pores (obtenues en porosimétrie mercure) en fonction des différents types de séchage

8.4 Quid d'un transfert à plus grande échelle ?

Pour l'heure, les meilleurs aérogels et cryogels de polyuréthane que nous avons développés de concert avec Jean-Charles MARECHAL sont au niveau des meilleurs polyuréthanes isolants disponibles sur le marché⁸². Il nous faut donc poursuivre ces recherches pour descendre en-dessous des 20 mW/m.K fatidiques avant d'envisager d'appliquer la stratégie de collaboration industrielle que nous avons mise en place pour les ISOGELS.

Jean-Charles MARECHAL ayant pris sa retraite fin 2007, il m'incombe désormais la responsabilité de poursuivre les travaux engagés.

⁸² Par exemple, mousses de polyuréthane EFISOL (<http://www.efisol.fr/polyurethane.htm>) à 23 mW/m.K.

9. Vers des isolants verts ?

9.1 Une cruelle absence de superisolants thermiques écologiques

Les aérogels de polyuréthane permettent d'entrevoir une première réponse au questionnement initial sur l'obtention de matériaux nanostructurés légers présentant un *meilleur* compromis thermo-mécanique que les aérogels de silice. Ils sont mécaniquement plus *forts* que les aérogels de silice mais leur conductivité thermique doit encore décroître. Comme nous venons de le voir, les derniers résultats obtenus nous laissent penser que des conductivités entre 0.015 et 0.020 W/m.K sont envisageables à court terme. Aussi, la voie organique apparaît comme une solution pertinente. Les derniers résultats publiés par les chercheurs d'ASPEN sur des aérogels à base de polycyclopentadiène à 0.020 W/m.K⁸³ nous confortent dans cette optique (Figure 78) [Lee, 2007].

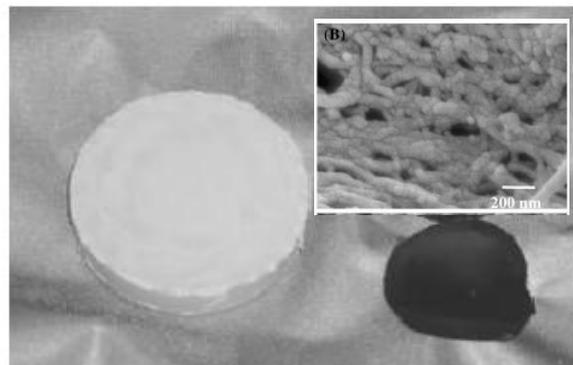
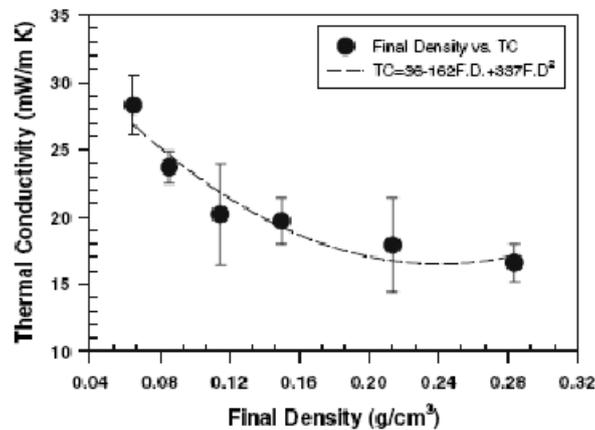


Figure 78 : Nouveaux aérogels organiques à base de polycyclopentadiène élaborés par la société ASPEN : conductivité thermique et cliché MEB [Lee, 2007].

Néanmoins, il est frappant de constater qu'aucun de ces matériaux n'est directement ou indirectement issu de la biomasse. Le constat peut même être élargi aux silices : pour l'heure, il n'existe pas de superisolants thermiques écologiques. Les produits *verts* mis sur le marché témoignent clairement que les premiers développements dans ce domaine n'ont toujours pas permis d'atteindre des conductivités inférieures à 0.032 mW/m.K aussi bien pour les filières

⁸³ Pour des masses volumiques comprises entre 0.15 et 0.30 g/cm³.

animale (laine de mouton, ...) que végétale (laine de chanvre, laine de lin, liège expansé, ouate de cellulose, ...). Les matériaux actuels se situent en moyenne entre 0.035 et 0.045 W/m.K, donc légèrement au-dessus des isolants les plus usités dans le domaine du bâtiment (principalement, laine de verre et mousses organiques phénoliques ou uréthanes). Il y a donc un vrai besoin dans ce secteur.

C'est notamment dans cette optique qu'on a vu émerger ces dernières années des travaux sur les aérogels de cellulose. Il s'agit en fait de matériaux hautement macroporeux issus du séchage de gels physiques de cellulose. La régénération de la cellulose (sous diverses formes) dans différents solvants aboutit effectivement à des matériaux légers (quelques dizaines de kg/m^3) mais à des pores de l'ordre de plusieurs μm dans lesquels - bien évidemment - l'air n'est pas confiné ([Jin, 2004], [Innerlohinger, 2006], [Liebner, 2007] et [Hoepfner, 2008]). Les seuls matériaux issus du séchage de gels physiques de cellulose présentant une structure interne relativement *fine* ont été obtenus à partir de gels de carbamates de cellulose [Pinnow, 2008]. Les pores demeurent tout de mêmes trop grands (quelques centaines de nm) pour une application dans le domaine de l'isolation thermique (Figure 79). Les seuls travaux ayant réellement abouti à des matériaux cellulositiques de porosité nanostructurée (~ 10 nm) sont le fruit du séchage supercritique de gels chimiques synthétisés par voie sol-gel [Tan, 2001]. Malheureusement, ils nécessitent l'utilisation non plus de cellulose pure mais de dérivés cellulositiques.

Sous l'impulsion de Patrick ACHARD, c'est la voie que l'équipe a décidé de suivre pour initier ses travaux dans le domaine. En forte collaboration avec Tatiana BUDTOVA du CEMEF⁸⁴ et Hedda WEBER⁸⁵, j'ai activement participé au montage d'un projet européen⁸⁶ nous permettant de financer ces nouveaux développements. Parallèlement, Patrick ACHARD et moi-même avons mis sur pied puis codirigé la thèse de Florent FISCHER, pierre angulaire de ces nouvelles recherches au Centre. Ces premiers travaux ont visé à faire exister ces nouveaux matériaux au laboratoire. Sur la base des résultats obtenus par Florent FISCHER, l'étude de l'impact des paramètres sol-gel sur la structuration de la matrice poreuse se poursuit aujourd'hui dans le cadre de la thèse de Claudia HILDENBRAND⁸⁷.

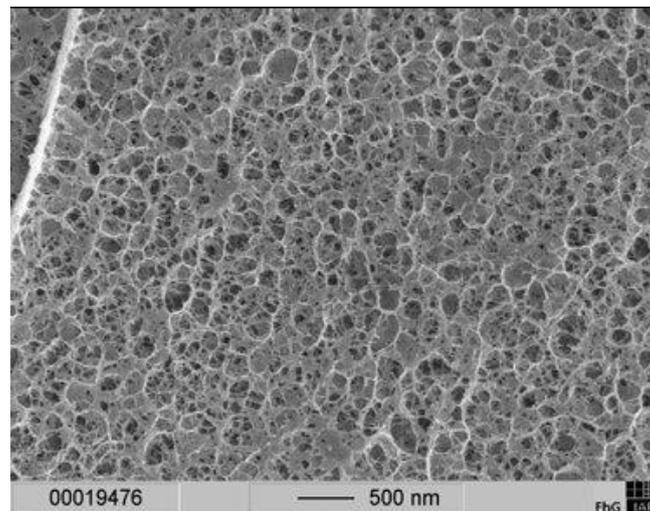


Figure 79 : Matrice poreuse de cellulose obtenue à partir de gels de carbamates de cellulose [Pinnow, 2008]

⁸⁴ Centre de mise en forme des matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis.

⁸⁵ Future coordinatrice du projet AEROCELL, LENZING AB, Autriche (<http://www.lenzing.com>).

⁸⁶ AEROCELL, STREP FP6 n°50588-1 (2004-2006).

⁸⁷ Thèse codirigée avec Sandrine BERTHON-FABRY.

9.2 Les aérogels d'acétate de cellulose

La synthèse sol-gel que nous avons suivie consiste en une réticulation uréthane de l'acétate de cellulose par un isocyanate dans l'acétone en présence d'un catalyseur, ici un sel d'étain⁸⁸ (Figure 80). La première action a consisté à remplacer l'isocyanate toxique utilisé par Tan et ses collaborateurs, le TDI, par un isocyanate moins dangereux, le P-MDI. Une fois lavés et vieillis, tous les gels de cette étude ont ensuite été séchés au CO₂ supercritique [Fischer, 2006].

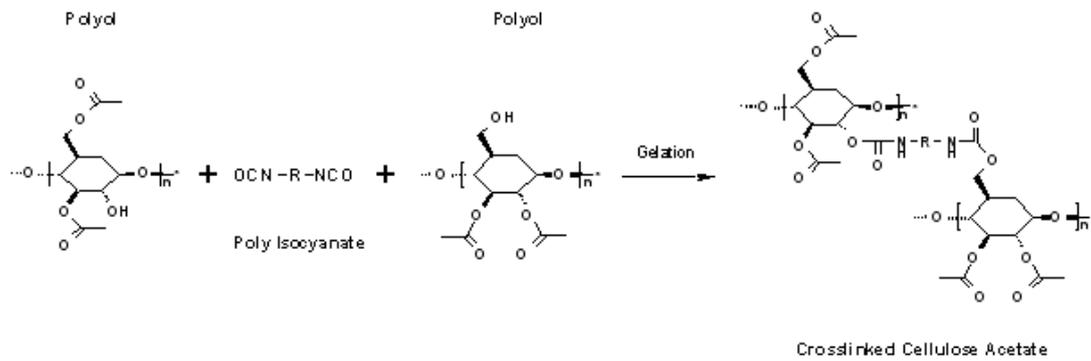


Figure 80 : Schéma réactionnel de la réticulation uréthane de l'acétate de cellulose par un di-isocyanate.

Il est tout d'abord important de souligner que cette voie permet d'obtenir des matériaux monolithiques (Figure 81) et - en partie - nanostructurés (Figure 82).



Figure 81 : Aérogel d'acétate de cellulose ($\rho \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$)

⁸⁸ Le dibutyltindilaurate (noté DBTD).

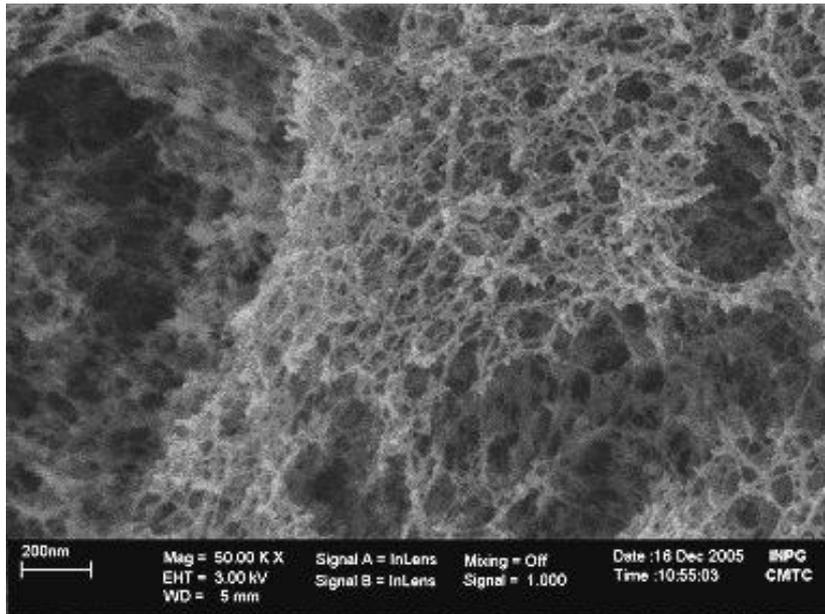


Figure 82 : Cliché MEB-FEG d'un aérogel d'acétate de cellulose (microscopie réalisée au CMTG de l'INP Grenoble)

Cependant, les gels subissent un fort retrait anisotrope durant le séchage supercritique. La comparaison du point de fonctionnement de l'extraction ($T \in [35, 40] \text{ }^\circ\text{C}$, $P \sim 85 \text{ bars}$) avec les coordonnées critiques du mélange CO_2 -acétone calculées à 35 et 40 $^\circ\text{C}$ (à partir de l'équation d'état de Redlich-Kwong et des lois prédictives de mélange de Soave-Redlich-Kwong) nous confirme que le séchage direct se déroule bien en milieu monophasique et que, par conséquent, les contraintes capillaires ne peuvent être tenues pour responsables du fort retrait observé (Figure 83).

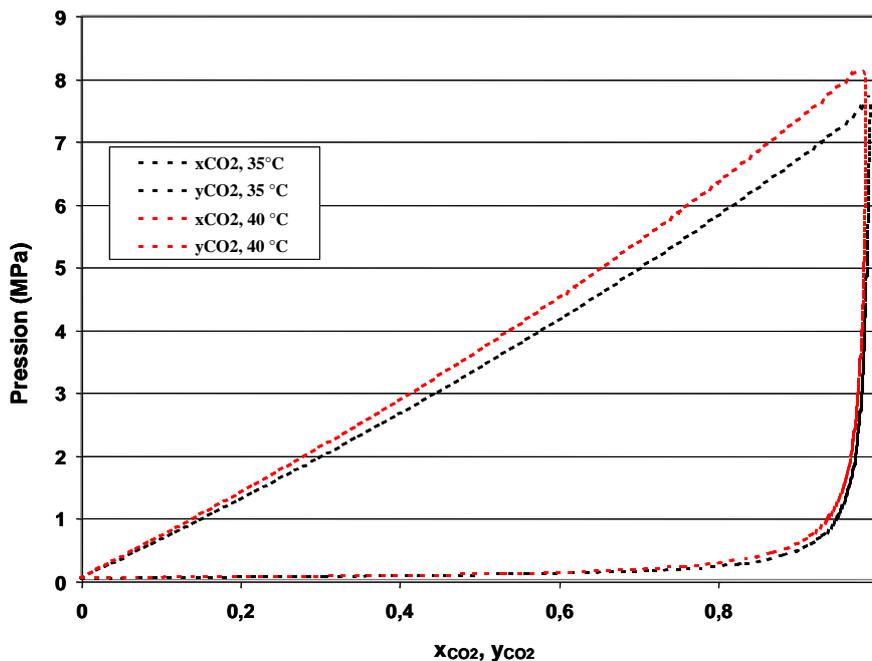


Figure 83 : Diagramme d'équilibre de phase liquide-vapeur du mélange CO_2 /acétone (calculs réalisés par Christophe COQUELET, dans l'équipe TEP du CEP basée à Fontainebleau)

La réversibilité totale de ce retrait (une fois le gel réimprégné d'acétone, Figure 84), associée aux résultats d'une procédure dite de *screening*⁸⁹, nous permet de penser que cette densification est essentiellement due à une très mauvaise affinité entre le gel polymérique et le CO₂ [Tanaka, 1981]. Ce dont témoigne l'écart notable entre le paramètre de Hildebrand du gel estimé entre 18.5 et 21 MPa^{1/4} et celui du CO₂ calculé à 4.9 MPa^{1/4} à 80 bars et 40°C selon l'équation semi-empirique *ad hoc* suivante [Barton, 1991]. Le gel synthétisé s'avère donc très peu soluble dans ce milieu et se rétracte fortement.

$$\delta = \left(25 P_c^{1/2} \frac{\rho}{\rho_l} \right)^{1/4} \quad \text{équation 28}$$

avec :

- δ , paramètre de Hildebrand du CO₂ supercritique,
- P_c , pression critique du CO₂,
- ρ , densité du CO₂ supercritique,
- ρ_l , densité du CO₂ liquide (prise égale à 2.7 g/cm³).

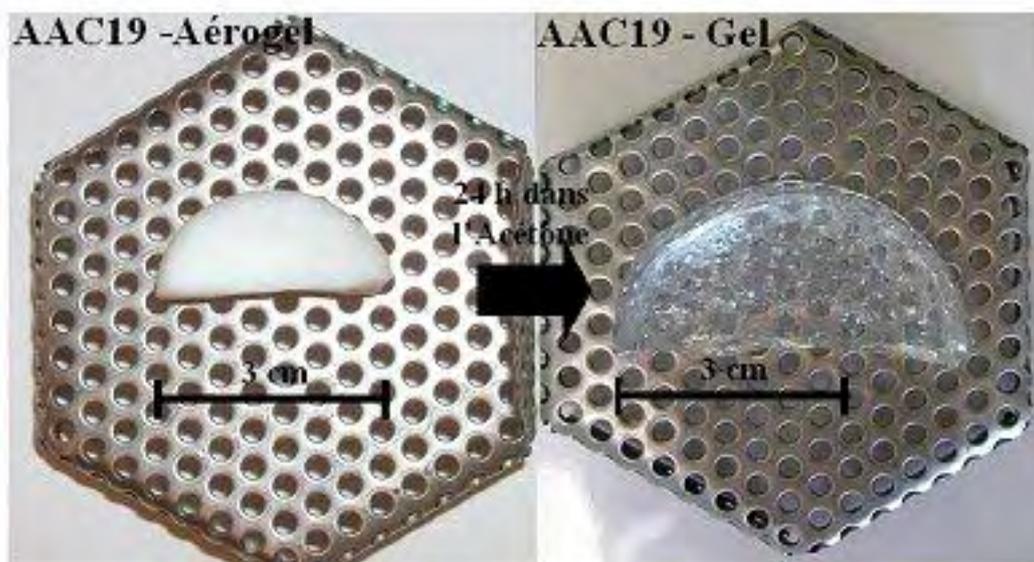


Figure 84 : Gonflement de l'aérogel d'acétate de cellulose (à gauche) après réimprégnation par l'acétone (à droite)

Durant la thèse de Florent FISCHER, l'essentiel des travaux s'est focalisé sur l'étude expérimentale de l'influence des paramètres sol-gel *de base* sur la structuration interne du gel. Nous avons pour cela étudié l'impact de la concentration d'acétate dans le sol (%AC), le taux de réticulation (ou rapport entre l'acétate et l'isocyanate, noté ci-après AC/I) et le degré de polymérisation de l'acétate (DP_n).

Parmi les nombreux résultats obtenus, je retiendrai ici que ces travaux ont tout d'abord permis d'élaborer une vaste gamme de matériaux présentant une large palette de propriétés

⁸⁹ Procédure expérimentale visant à estimer le paramètre de Hildebrand d'un gel en l'immergeant dans différents solvants et en comparant les taux de retrait et/ou de gonflement [Brandrup, 1999].

morphologiques. Entre autres, des masses volumiques de 0.80 à 0.20 g/cm³, une porosité de 0.4 à 0.85⁹⁰, un volume poreux spécifique de 0.6 à 4.5 cm³/g et une surface BET de 140 à 360 m²/g. Les distributions de tailles de pores caractérisées par porosimétrie mercure non intrusive soulignent que l'essentiel de la porosité (de 75 à 100 %) est compris dans la gamme des mésopores et/ou des *petits* macropores (Figure 85).

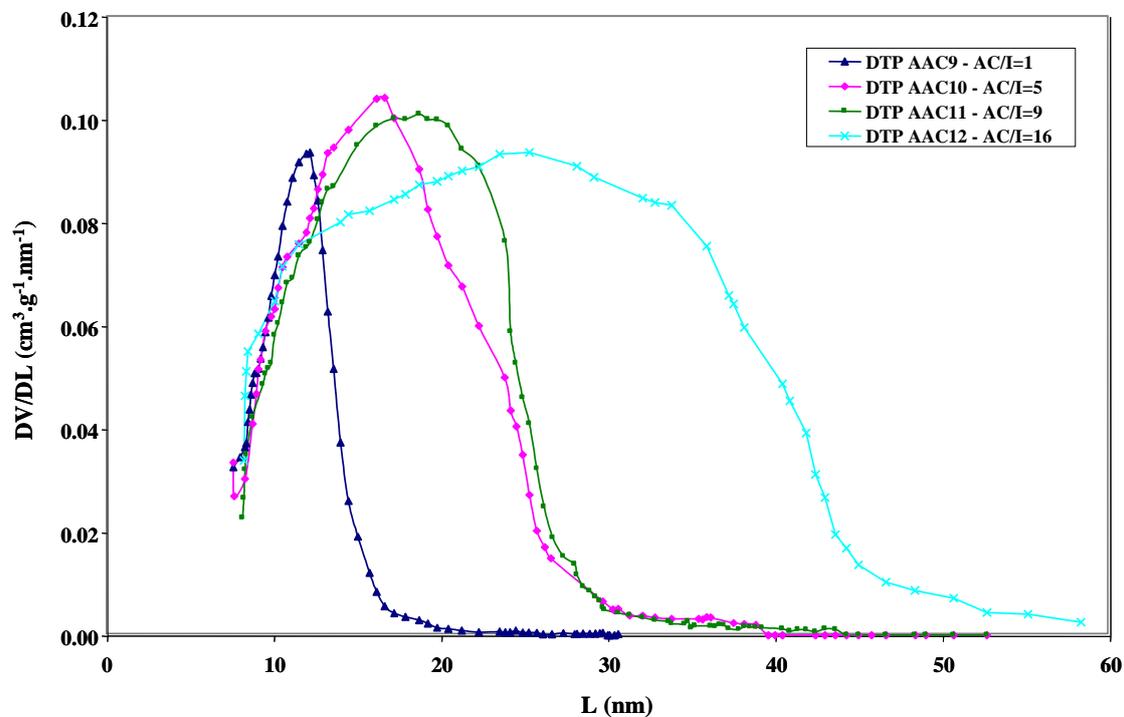


Figure 85 : Influence du taux de réticulation AC/I sur la distribution de tailles de pores caractérisée par porosimétrie mercure non intrusive ($DP_n = 190$ et %AC = 5)

Les travaux de Florent FISCHER se sont également attachés à comprendre ce que devenait l'isocyanate initialement en excès dans le sol (*i.e.* pour des taux de réticulation AC/I > 3.3). La spectroscopie UV-VIS des bains d'acétone de lavage met en évidence une absence de cette espèce en solution. L'analyse élémentaire des produits secs (dosage des éléments C, O, H, N et Sn) souligne que tout le P-MDI utilisé dans le sol se retrouve dans le réseau. Le tout est de savoir sous quelle forme. A-t-il réagi ou bien est-il piégé dans la porosité ? Des mesures réalisées en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) mettent clairement en évidence l'absence du pic caractéristique de l'isocyanate (à 2250 cm⁻¹) (Figure 86) et donc, plaident en faveur d'une réaction secondaire. Etant donné les conditions de synthèse (milieu anhydre, température ambiante, absence de catalyseur de di- et trimérisation, ...), il est fort probable que le gel soit le siège d'une réaction de pontage allophanate. Cette réaction est le fruit de la réaction d'un isocyanate avec une liaison uréthane (Figure 87). Il faudrait pousser les investigations mais la présence de pics IR marqués à 1756 et 3200 cm⁻¹ et la quasi indifférence des distributions de tailles de pores à la concentration d'acétate en solution (Figure 88) nous confortent dans cette hypothèse.

⁹⁰ Calculée à partir de la densité du squelette solide mesurée par pycnométrie He à 1.4.

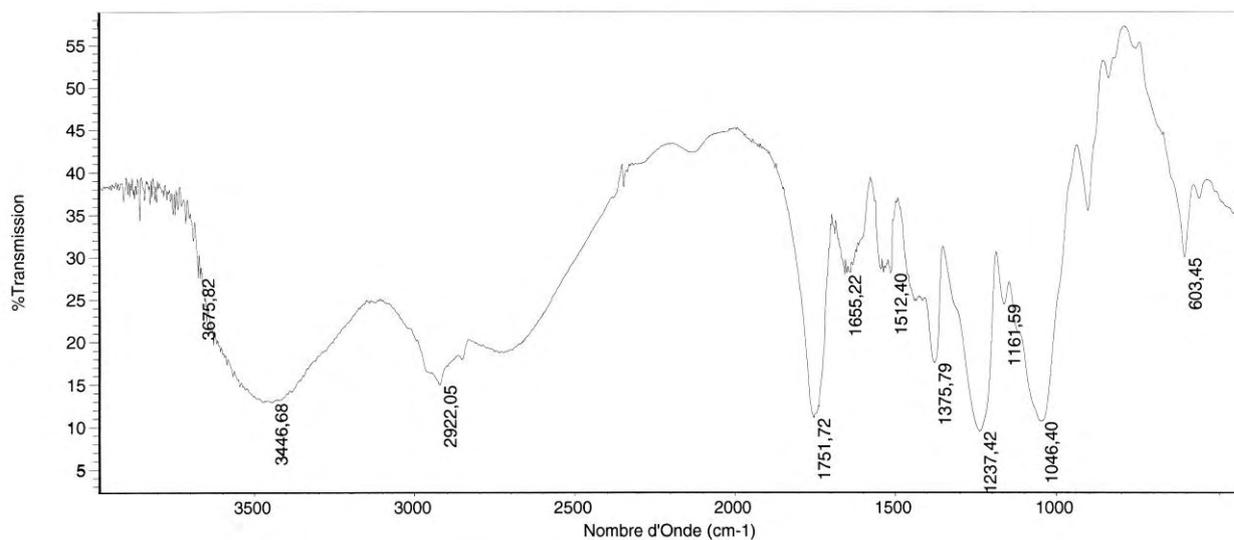


Figure 86 : Spectre infrarouge d'aérogel d'acétate de cellulose (%AC = 5, DP_n = 115, AC/I = 8)
(Pastille de KBr mélangé à des poudres d'aérogel broyé analysée sur un spectromètre FT-IR Nicolet 510P)

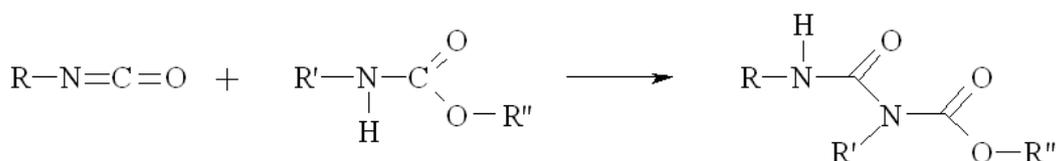


Figure 87 : Bilan réactionnel du pontage allophanate

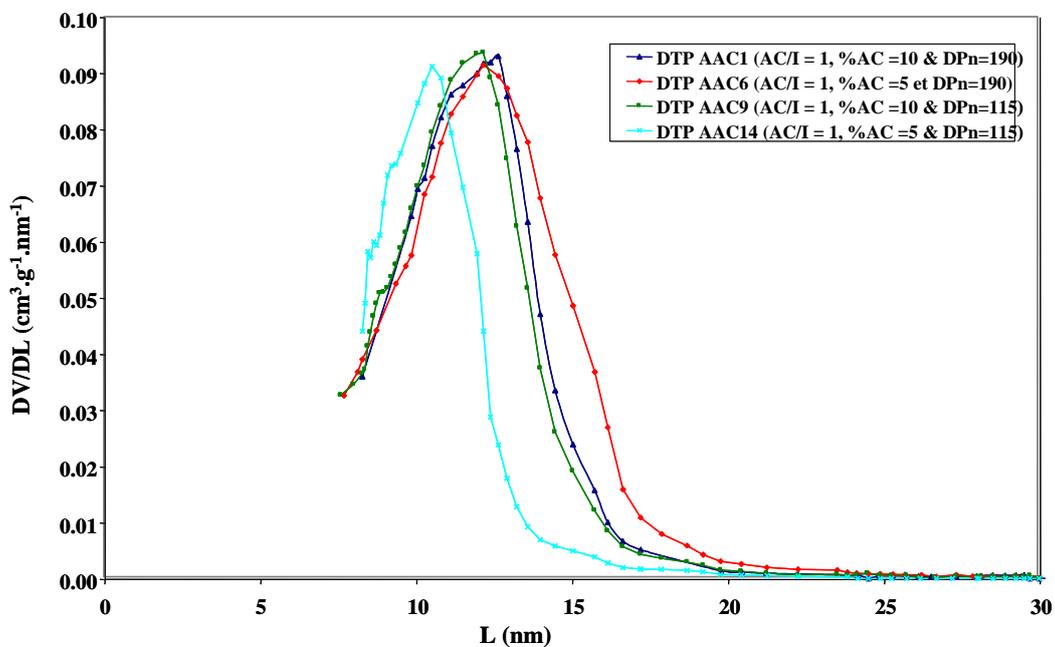


Figure 88 : Influence du degré de polymérisation (DP_n) et de la concentration d'acétate en solution (%AC) sur la distribution de tailles de pores caractérisée par porosimétrie mercure non intrusive (AC/I = 1)

Peu de caractérisations physiques ont été menées sur ces aérogels. Il est cependant possible de dire que ces matériaux sont mécaniquement *costauds*, peu conducteurs et peu hydrophiles. Le comportement mécanique a été abordé sous l'angle de la compression⁹¹. Le module de compression volumique K évolue classiquement avec la masse volumique selon une loi de puissance et demeure supérieur à 10 MPa pour les échantillons les plus légers (11 MPa pour une densité de 0.25)⁹² comme illustré à la Figure 89.

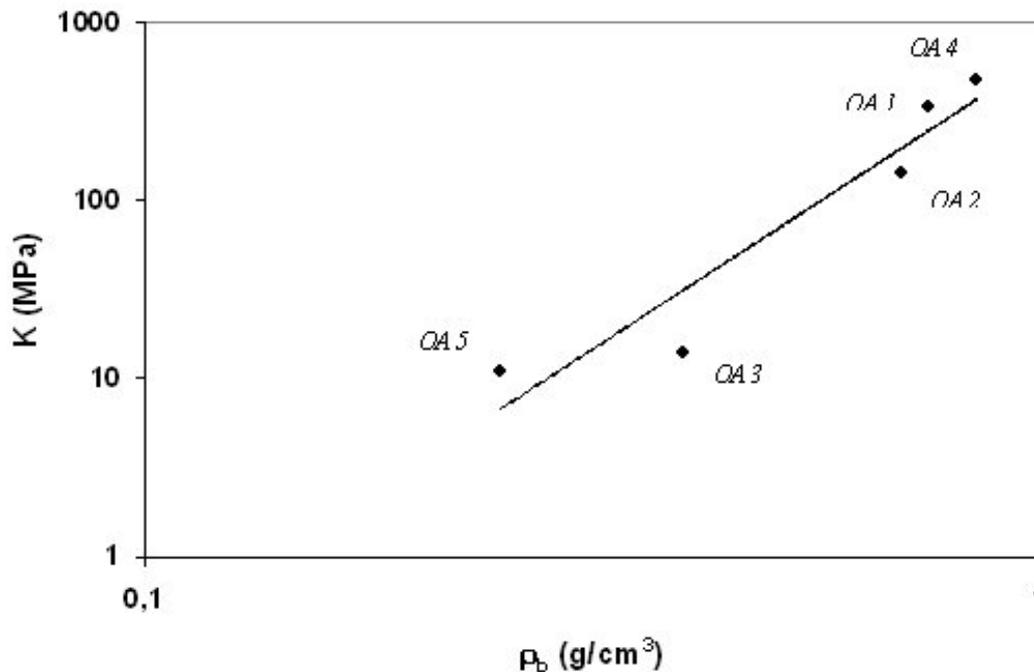


Figure 89 : Evolution du module de compression volumique de quelques aérogels d'acétate de cellulose

Les premières mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur des lits granulaires (de granulométrie centrée sur 3 mm). Les résultats obtenus sont assez encourageants en ce que la conductivité à pression atmosphérique est de 0.030 W/m.K (Figure 90). Ces lits se situent quasiment au niveau des meilleurs isolants déjà sur le marché. Bien évidemment ils sont encore très nettement plus conducteurs que les silices et de ce fait ne font pas encore partie des matériaux superisolants.

Enfin, la reprise hydrique de ces mêmes échantillons a été mesurée en fonction de l'humidité relative. Les résultats montrent clairement que ces aérogels sont nettement moins hydrophiles que l'acétate de cellulose non réticulé et que la cellulose poreuse (Figure 91). Ils demeurent tout de même plus hydrophiles que les ISOGELS qui, même à la saturation, ne reprennent que quelques % de leur masse.

⁹¹ Etudes réalisées par compression isostatique au mercure sur un appareillage de porosimétrie. C'est la pente de la courbe à l'origine qui permet de remonter au module de compression volumique K moyennant l'estimation du coefficient de Poisson (ici pris égal à 0.4 [Le Neindre, 1991]).

⁹² Modules significativement plus élevés que ceux obtenus pour les silices de même densité (Tableau 4).

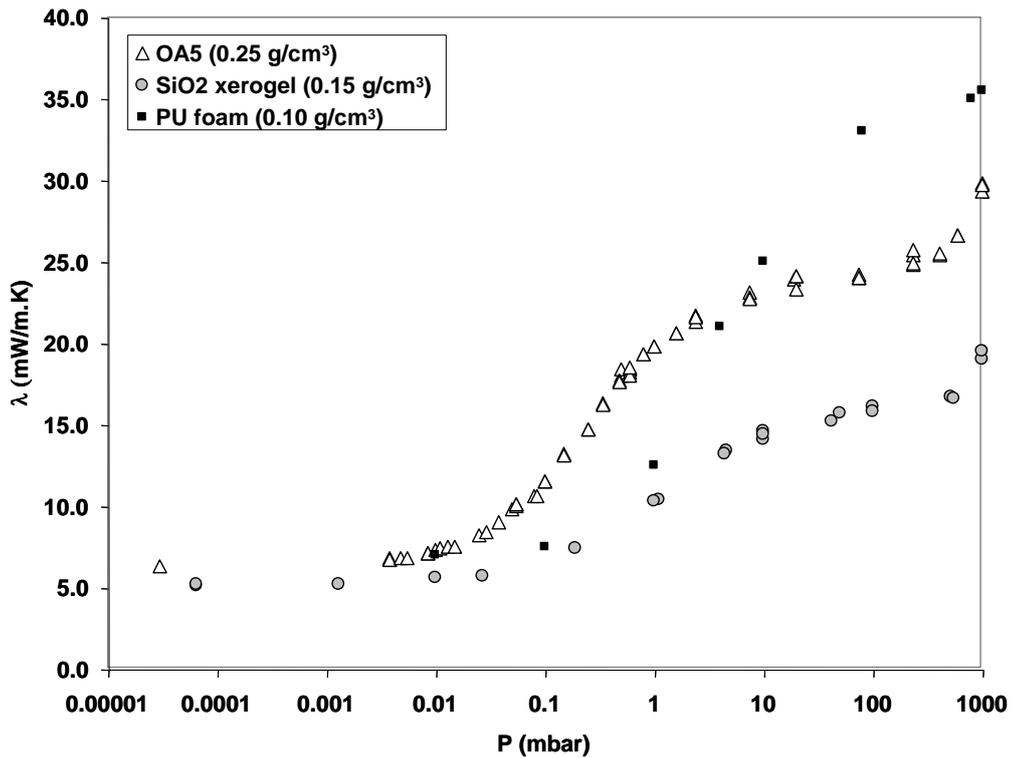


Figure 90 : Evolution de la conductivité thermique d'un lit d'aérogel d'acétate de cellulose (OA5) en fonction du niveau de vide partiel. Comparaison avec une mousse de polyuréthane commerciale (PU foam) et un lit d'ISOGEL (SiO₂).

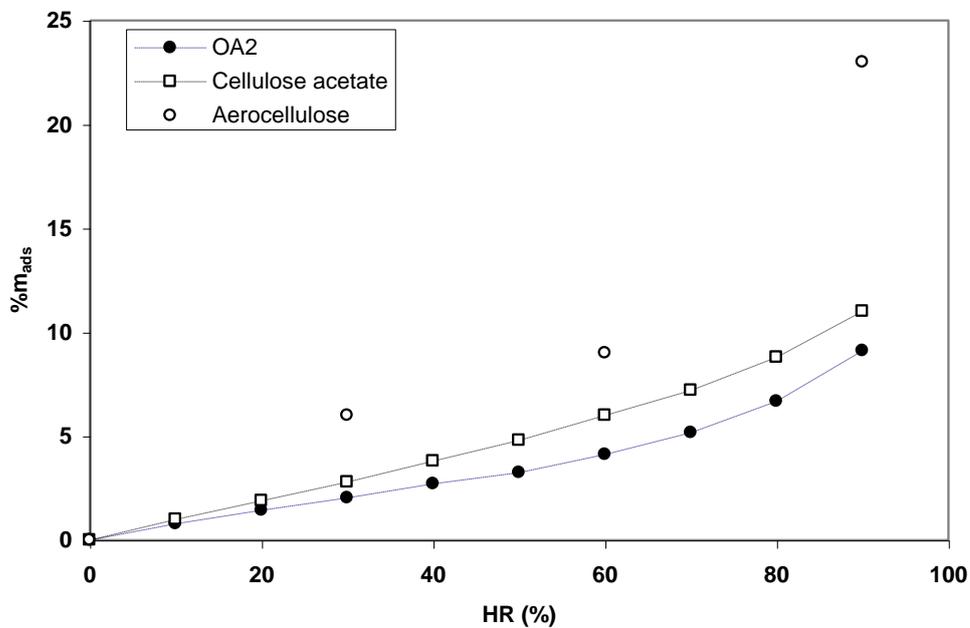


Figure 91 : Evolution de la reprise hydrique (en % de la masse initiale d'aérogel) en fonction de l'humidité relative (%HR). Comparaison d'un aérogel d'acétate de cellulose (OA2) avec l'acétate de cellulose utilisé comme précurseur et avec une cellulose poreuse récemment développée par le CEMEF et le CEP appelée *aérocéllulose* [Gavillon, 2008]

9.3 Une étude paramétrique étendue

Ces premiers résultats m'ont encouragé à poursuivre les travaux préliminaires de Florent FISCHER. En effet, sans optimisation particulière, les aérogels d'acétate de cellulose sont moins conducteurs que les meilleurs isolants écologiques sur le marché. Il est donc pertinent de tenter d'affiner leur nanostructuration (en vue d'améliorer le confinement de l'air dans leur porosité) tout en maintenant une densité suffisamment faible (et ce, pour réduire la conduction solide à *la portion congrue*). C'est en partie dans le cadre de la thèse de Claudia HILDENBRAND que sont menés ces premiers travaux complémentaires.

Claudia HILDENBRAND a notamment étendu les gammes de concentrations d'acétate de cellulose en solution et de catalyseurs. La concentration d'acétate varie désormais jusqu'à des bornes de 3 et 15 %. Parallèlement, une amine tertiaire et un composé hétérocyclique (respectivement le DABCO et la pyridine) sont utilisés (et comparés au sel d'étain) pour catalyser la réticulation de l'acétate.

Les travaux ont commencé en octobre 2006 et sont actuellement en cours. Les premiers résultats ne permettent pas encore de dégager de tendances claires. A ce stade, il est cependant possible de souligner que ces matériaux ont pu être allégés sans que leur nanostructuration ne soit altérée. En effet, des masses volumiques entre 0.15 et 0.20 g/cm³ ont pu être atteintes pour des échantillons présentant une surface spécifique de 200 à 250 m²/g. Par contre, de tels aérogels présentent une fraction mésoporeuse (déterminée par traitement BJH d'isothermes de sorption d'azote) encore trop faible (de l'ordre de 15 à 35%). Les échantillons *entièrement* mésoporeux (*i.e.* pour lesquels la fraction mésoporeuse BJH représente quasiment 100% du volume poreux spécifique) sont encore trop denses ($\rho > 0.30$ g/cm³). La poursuite des travaux a notamment pour but d'aboutir au meilleur compromis possible entre distribution de tailles de pores et densité.

Pour l'heure, le recours à des catalyseurs alternatifs n'a pas encore permis de converger mais il est déjà possible de mettre en évidence que l'amine conduit à des structures différentes de celles catalysées par le sel d'étain ou la pyridine. A formulation identique, le DABCO conduit à des matériaux plus denses et plus mésoporeux (Figure 92). Il est désormais pertinent de vérifier si la concentration de catalyseur en solution a un impact et ce, au travers de l'étude du rapport molaire polyol (ici l'acétate de cellulose) sur catalyseur⁹³.

⁹³ Dans le cadre des nombreux travaux sur les aérogels de Résorcinol-Formaldéhyde, ce paramètre (noté R/C) est très influent.

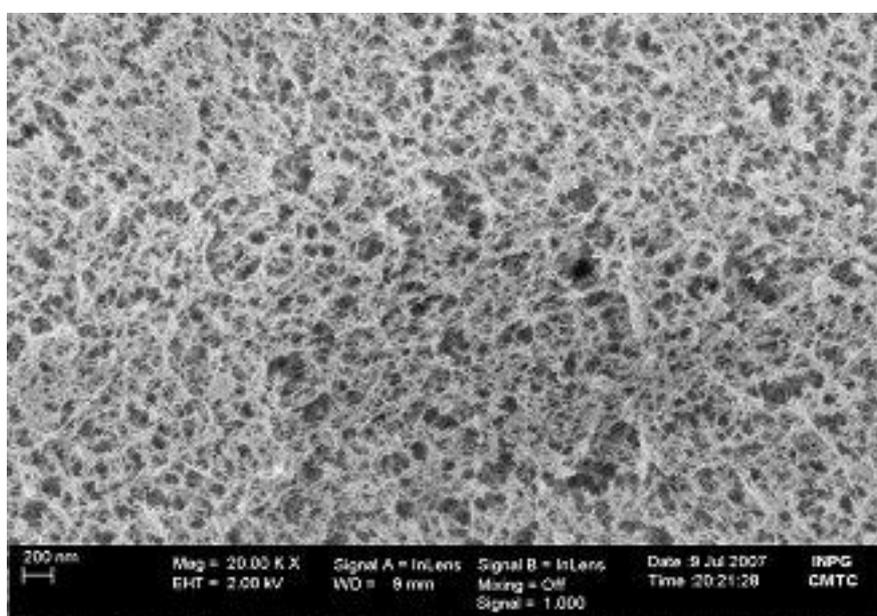
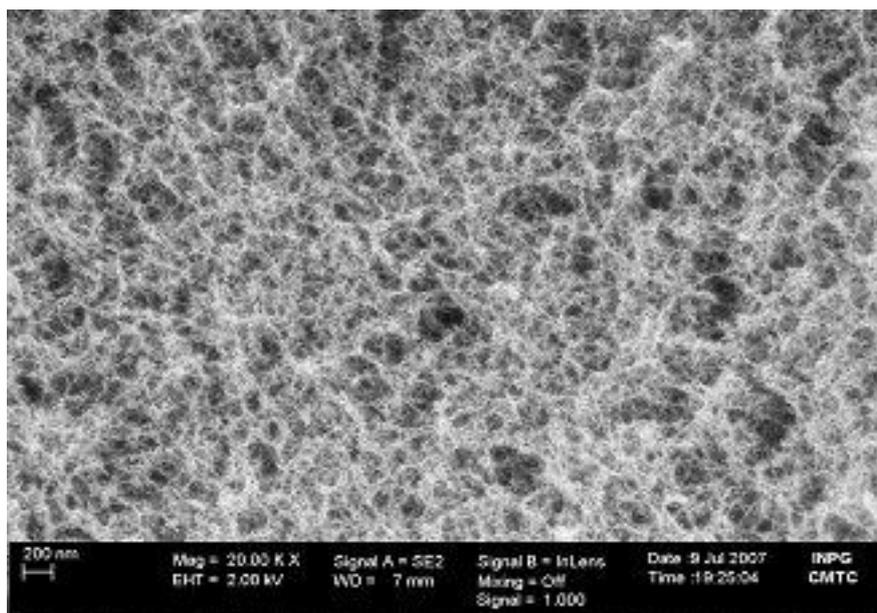


Figure 92 : Clichés MEB-FEG (CMTc-INPG) d'aérogels d'acétate de cellulose synthétisés avec une concentration massique d'acétate en solution de 5%, un taux de réticulation de 5 et catalysés avec un sel d'étain (en haut) ou une amine tertiaire (en bas).

10. Extensions vers le stockage et la conversion d'énergie

10.1 Quelques éléments de contexte

Comme je viens de l'exposer, mon cœur de projet est centré sur les superisolants thermiques issus du sol-gel. Il a été en grande partie bâti pour contribuer à la réduction des consommations d'énergie d'un des secteurs les plus énergivores qui soit : le bâtiment.

Une politique de développement durable ambitieuse ne peut se contenter de maîtriser les déperditions énergétiques. En effet, elle passe inévitablement par l'avènement de nouveaux convertisseurs et systèmes de stockage d'énergie, respectivement plus propres et plus efficaces.

Au niveau de la conversion d'énergie, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (appelées piles PEM) sont considérées - aussi bien pour les applications embarquées que stationnaires - comme des convertisseurs prometteurs. Sont particulièrement attendues une réduction de la quantité de platine ainsi qu'une amélioration des transferts ioniques (H^+) et de matière (H_2O) dans la couche active des électrodes et donc une augmentation de la densité de puissance associée [Marie, 2004]. Bien évidemment, l'avènement des piles PEM passe également par le développement de nouveaux systèmes de production propre et de stockage performant d'hydrogène.

Au niveau du stockage d'énergie, des ruptures importantes sont envisagées dans le domaine des supercondensateurs [Chmiola, 2006], notamment pour le transport urbain. En effet, les supercapacités constituent la solution la plus adaptée pour hybrider les moteurs thermiques, accroître l'efficacité énergétique des véhicules ferroviaires et développer de nouveaux véhicules tout électriques sans caténaire. Est notamment visée une augmentation de la capacité volumique de stockage entre 50 et 100 F/cm³.

Récemment, j'ai donc étendu mon projet de recherche au stockage et à la conversion d'énergie. J'ai initié ces élargissements à partir des travaux menés sur les aérogels de cellulose. Pyrolysés, ces matériaux conduisent à des carbones nanostructurés, potentiellement utilisables comme nouveaux matériaux d'électrodes de convertisseurs électrochimiques et de dispositifs de stockage électrochimiques. Durant la thèse de Florent FISCHER, en étroite collaboration avec le LEPMI⁹⁴, nous avons commencé à analyser leur potentiel en tant que matériau d'électrode de pile PEM. Dans le cadre de la thèse de Claudia HILDENBRAND et du projet CARBOCELL⁹⁵, nous allons les évaluer en tant que matériau d'électrode de supercondensateur.

En collaboration avec mon collègue Christian BEAUGER, nous venons parallèlement de démarrer un pan d'activités sur l'élaboration et l'étude de nouvelles membranes de piles PEM afin d'augmenter leur température de fonctionnement.

Enfin, fin 2006, j'ai participé activement au démarrage d'un pan de recherches sur l'élaboration de nouvelles nanostructures de dioxyde de titane (TiO_2) pour la photoélectrolyse de l'eau en vue de produire de l'hydrogène de qualité *pile à combustible* à partir d'énergie renouvelable.

⁹⁴ LEPMI, UMR 5631 CNRS-UJF-INPG, Saint-Martin d'Hères (Isère)

⁹⁵ Projet ANR/MATetPRO (mai 2006-mai 2009), monté en collaboration avec le CEMEF, coordonné par le CEP et désormais géré par Sandrine BERTHON-FABRY.

10.2 Des carbones *verts* issus de la pyrolyse d'aérogels cellulosiques

10.2.1 Des carbones macroporeux

La pyrolyse d'aérogels organiques pour élaborer des carbones nanostructurés n'est pas un procédé nouveau en soi. Il a été développé par Pekala à la fin des années 80 ([Pekala, 1989c] et [Pekala, 1992]). Les aérogels de carbone ainsi obtenus ont déjà été étudiés comme matériaux d'électrodes de piles PEM et de supercondensateurs ([Pekala, 1998], [Saliger, 1998] et [Gloria, 2001]). La nouveauté des travaux que nous menons au CEP réside dans la nature *verte* de ce type de carbones. Issus de la pyrolyse d'aérogels d'acétate de cellulose, ils sont par essence un exemple de valorisation énergétique de la biomasse.

Florent FISCHER a montré que les aérogels de carbone ex-acétate de cellulose *moussaient* durant la pyrolyse. Ils demeurent monolithiques mais ne conservent pas leur forme initiale. Ils gonflent (Figure 93). Cette évolution macroscopique est due à une dégradation thermique du réseau organique postérieure à sa transition vitreuse. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par Phalippou et ses collaborateurs avec des aérogels de polyuréthane [Biesmans, 1998b] et peut être associé aux liaisons uréthanes. Dans notre cas, la dégradation thermique a lieu aux alentours de 320°C (Figure 94) alors que la fusion partielle du réseau apparaît vers 230°C (Figure 95). Les gaz émis (CO, CO₂, CH₄, NH₃, CH₃COOH, ...) créent des bulles dans la phase pâteuse qui génèrent, après refroidissement, des macropores de très grandes dimensions (Figure 96). Les parois de ces macropores sont tout de même nanostructurées comme en témoignent les clichés de microscopie électronique en transmission (Figure 97). Leur surface BET se situe aux alentours de 600 m²/g. Les analyses BJH et Dubinin-Radushkevich [Dubinin, 1960] des isothermes d'adsorption permettent d'estimer leurs volumes micro et mésoporeux à 0.15 et 0.30 cm³/g.



Figure 93 : Aérogel de carbone obtenu par pyrolyse d'un aérogel d'acétate de cellulose (se présentant initialement sous la forme d'un cylindre plat)

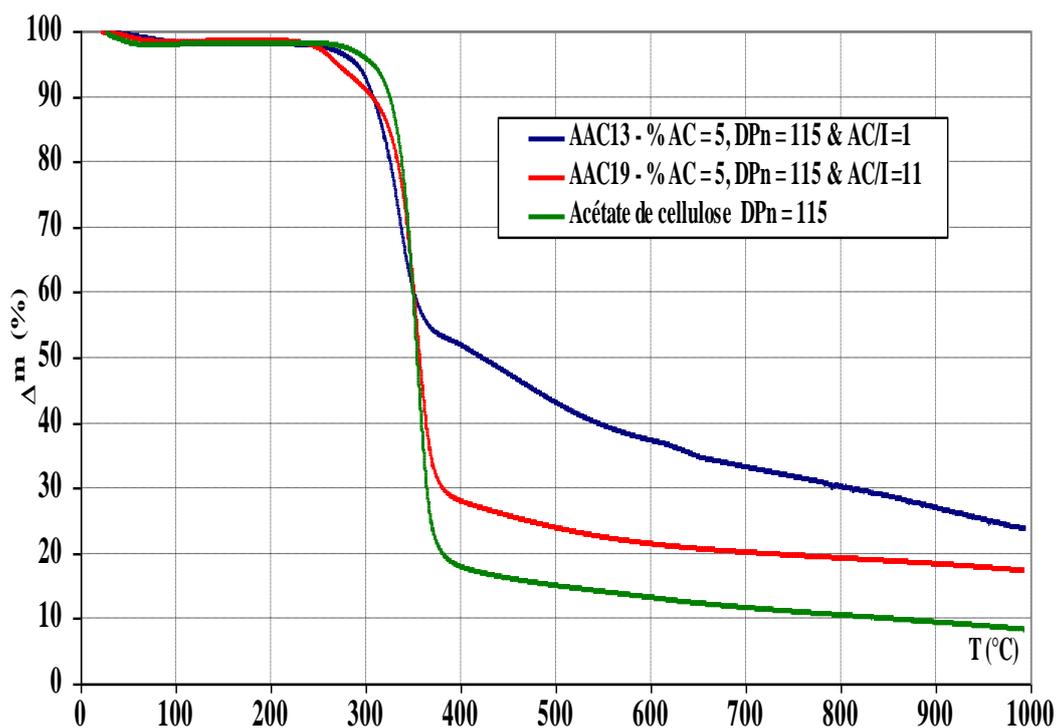


Figure 94 : ATG sous azote d'aérogels d'acétate de cellulose (OA1 et OA2) et de l'acétate utilisé

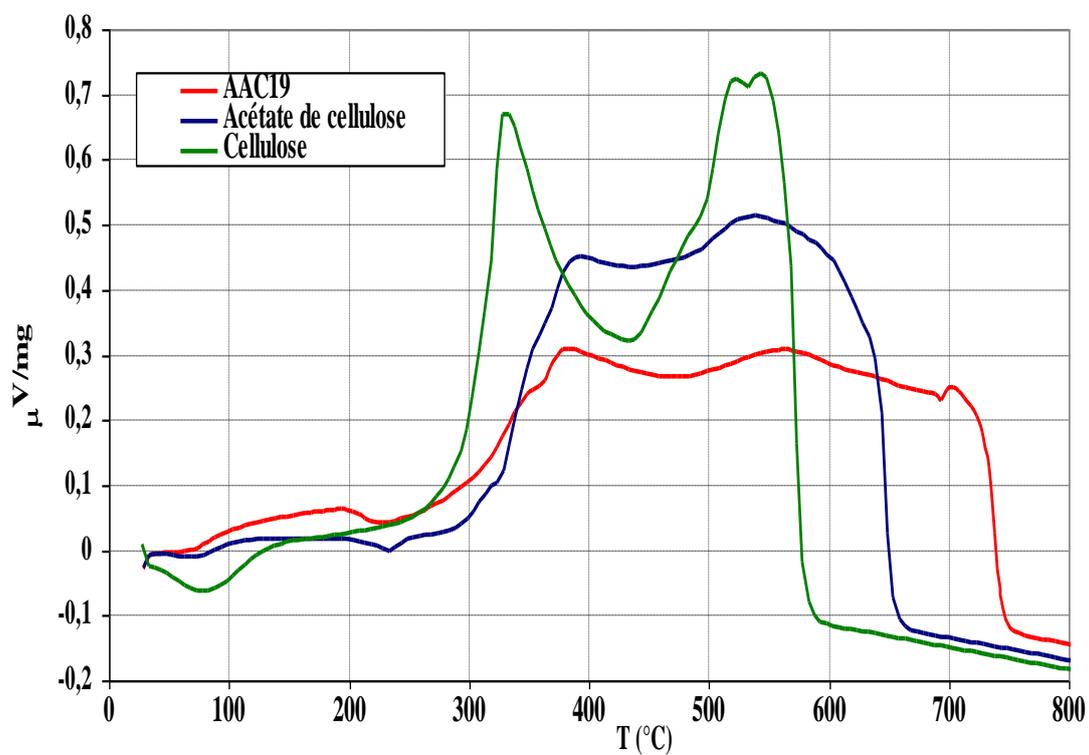


Figure 95 : ATD sous azote d'un aérogel d'acétate de cellulose, de l'acétate utilisé et d'une cellulose commerciale (cellulose microcristalline Avicel)

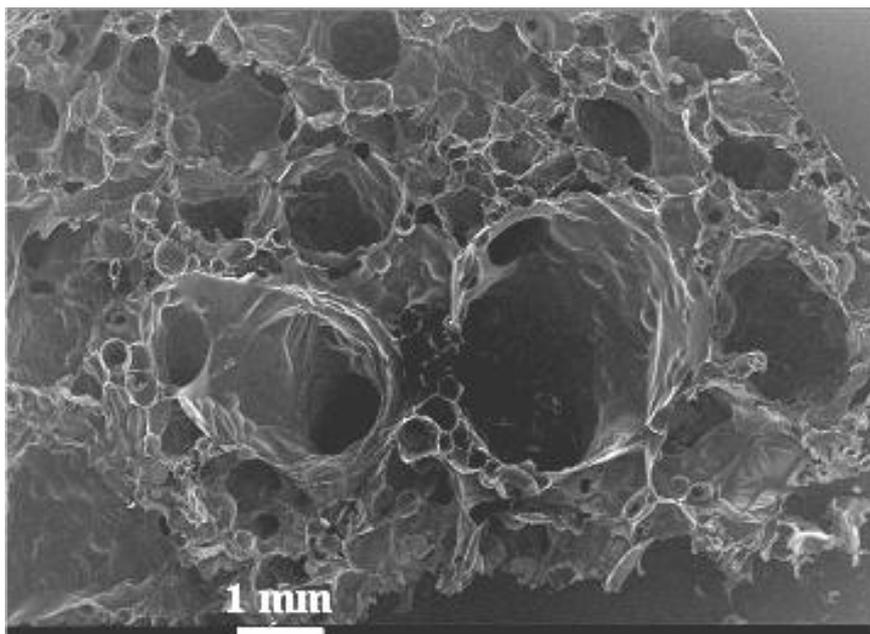


Figure 96 : Macropores générés par bullage du réseau organique durant la pyrolyse (microscopie optique)

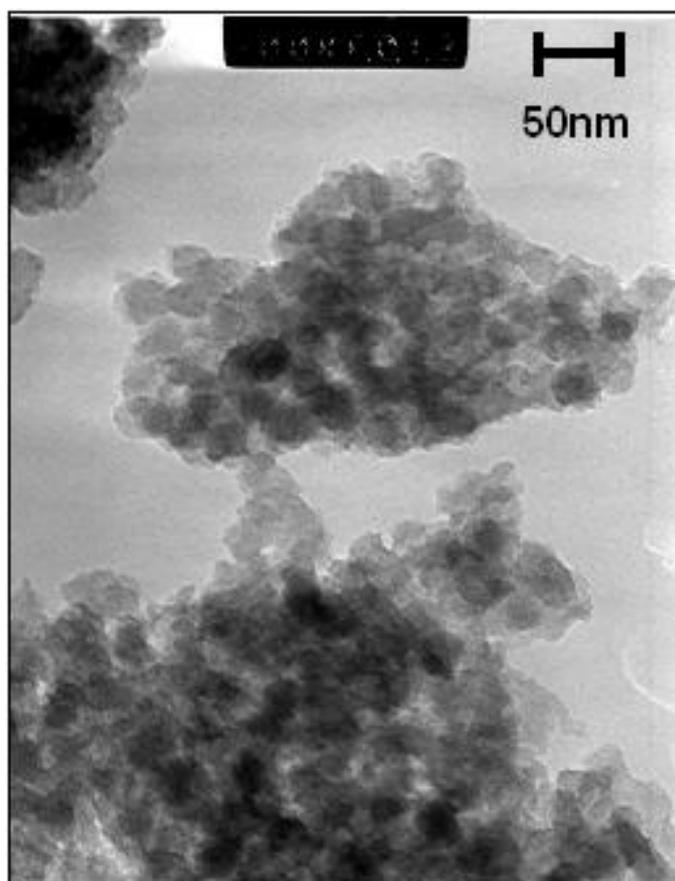


Figure 97 : Cliché MET des parois des macropores

10.2.2 Application au champ des électrodes de piles à combustible PEM

Pour des applications ne nécessitant pas de conserver la monolithicité initiale des aérogels cellulosiques, les broyats mésostructurés⁹⁶ pourraient s'avérer intéressants. C'est le cas des électrodes de piles PEM.

Sur la base des travaux menés au laboratoire par Julien MARIE avec le LEPMI⁹⁷, nous avons initié l'étude des carbones cellulosiques pour les cathodes de piles PEM. Les cathodes ont été réalisées à Grenoble sous la direction de Marian CHATENET. Leur élaboration comporte les étapes de :

- surbroyage des carbones et activation sous flux de CO₂ à 850°C,
- dépôt de platine par réduction électrochimique de sel de platine, ici H₂PtCl₆ (Figure 98)
- préparation de la couche active (par dispersion du carbone platiné dans une solution de NafionTM, d'eau et d'IPA, suivie de l'imprégnation d'un support à base de carbone vitreux),

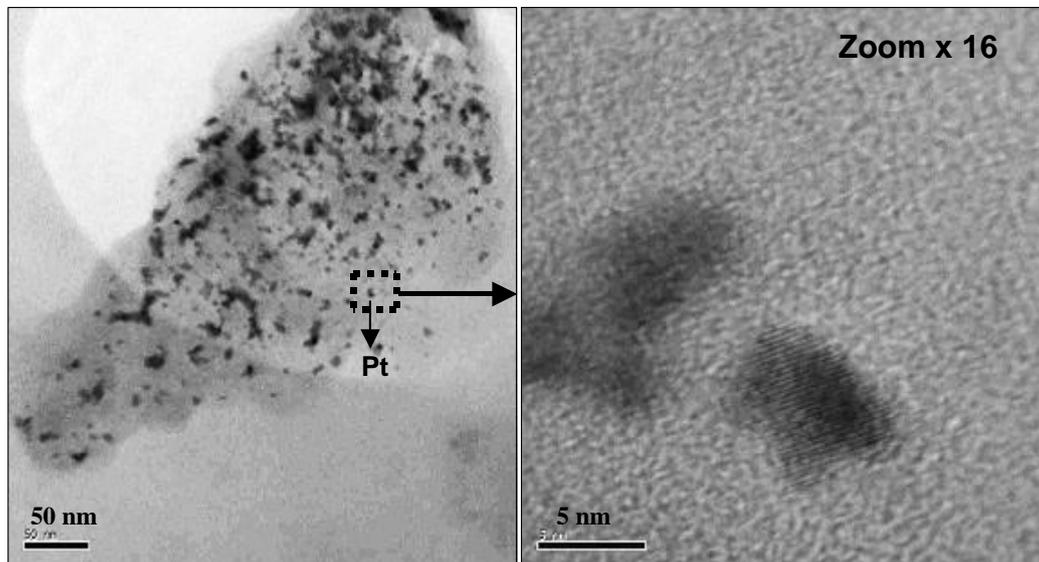


Figure 98 : Clichés MET d'un aérogel de carbone cellulósique platiné

Les mesures de surface active de platine des électrodes ainsi réalisées témoignent d'une aire de l'ordre de grandeur de celles des carbones commerciaux classiquement utilisés (Vulcan XC72 et E-TEK C), caractérisés dans les mêmes conditions.

Les électrodes ont ensuite été évaluées par voltamétrie cyclique vis-à-vis de la cinétique de réduction d'oxygène (ou ORR) : $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ (Figure 99).

Les résultats obtenus sont prometteurs. La densité de courant à 0.6 V et la pente de Tafel sont supérieures aux valeurs mesurées pour les carbones commerciaux précédents (Tableau 5). Néanmoins, il est important de souligner que les résultats ne sont pas reproductibles. Le dépôt de platine semble en être le principal responsable. Des efforts plus importants doivent désormais être concentrés sur cet aspect, notamment vis-à-vis de la chimie de surface des carbones cellulósiques.

⁹⁶ L'essentiel de la macroporosité de *grandes dimensions* disparaît au broyage.

⁹⁷ Julien MARIE, « Conception, étude et caractérisation de nouveaux matériaux d'électrodes de pile à combustible à partir d'aérogel de carbone : Mise en oeuvre en assemblage membrane/électrodes », thèse de l'Ecole des Mines de Paris, soutenue le 30/01/2007, dirigée par Patrick ACHARD.

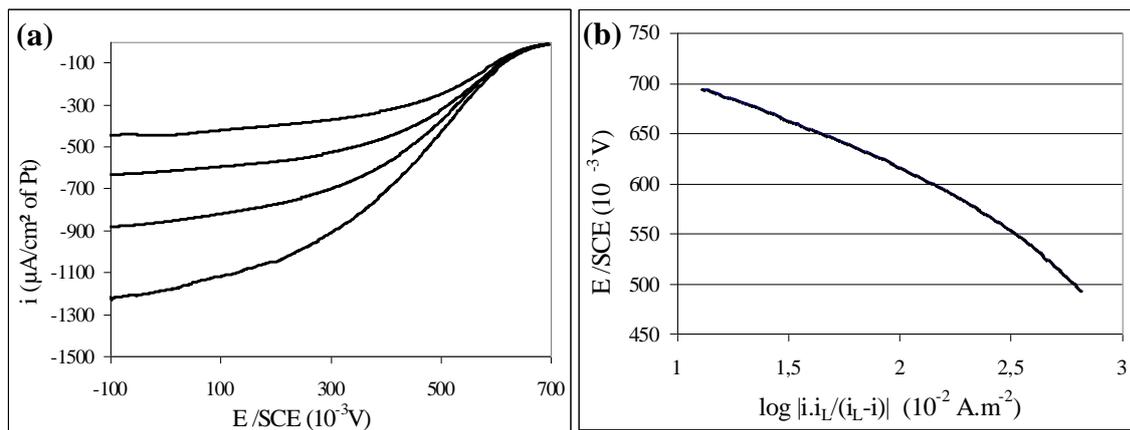


Figure 99 : Tests voltamétriques d'un aérogel de carbone cellulosique platiné puis mis en oeuvre en électrode tournante (mesures réalisées à 25 °C dans l'acide sulfurique 1M), (a) Voltammogrammes à $10^{-3} \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des vitesses de rotation de 52, 105, 209 et 418 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Pente de Tafel

Référence	i_{600} $\mu\text{A}/\text{cm}^2 \text{ Pt}$	b mV dec^{-1}
Vulcan XC72 / Pt	30	75
E-TEK C / (20 wt%) Pt	15	65
AAC5P activé à 800°C /Pt	15 - 35	75 - 88
AAC5P activé à 900°C /Pt	90 ± 15	90

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de la réduction d'oxygène sur un aérogel de carbone cellulosique platiné (AAC5P) et comparaison avec différents matériaux commerciaux (i_{600} et b sont respectivement la densité de courant à 0.6 V et la pente de Tafel)

10.2.3 Application au champ des électrodes de supercondensateurs

a) Eléments bibliographiques

L'étude des aérogels de carbone pour les supercondensateurs n'est pas nouvelle. L'équipe de FRICKE a déjà publié de nombreux articles à ce sujet ([Fischer, 1997], [Petricevic, 2001], [Probstle, 2002] et [Probstle, 2003]). Néanmoins, la quasi-totalité des recherches porte sur la pyrolyse d'aérogels de Résorcinol-Formaldéhyde. Le CEP a d'ailleurs mené des travaux dans ce cadre à la fin des années 90 [Escribano, 1998] et obtenu de très bons résultats (malheureusement tenus confidentiels pour cause de collaboration industrielle).

Il est désormais bien connu que la nanostructure des carbones est cruciale vis-à-vis de cette application. Tout d'abord, une surface spécifique élevée est nécessaire pour espérer atteindre de fortes capacités de double-couche (équation 29).

$$C = \frac{\epsilon S}{\delta} \quad \text{équation 29}$$

avec :

- C, la capacité de double couche,
- S, la surface spécifique des électrodes,
- ϵ , la constante diélectrique de l'électrolyte,
- δ , la distance entre les ions de l'électrolyte et les parois du carbone ($\delta \sim 1$ nm)

Le schéma de principe d'un supercondensateur (Figure 100) souligne clairement que la surface spécifique est à la base des différents mécanismes mis en jeu (réactions rédox pour les capacités électrochimiques et adsorption pour les capacités électrostatiques).

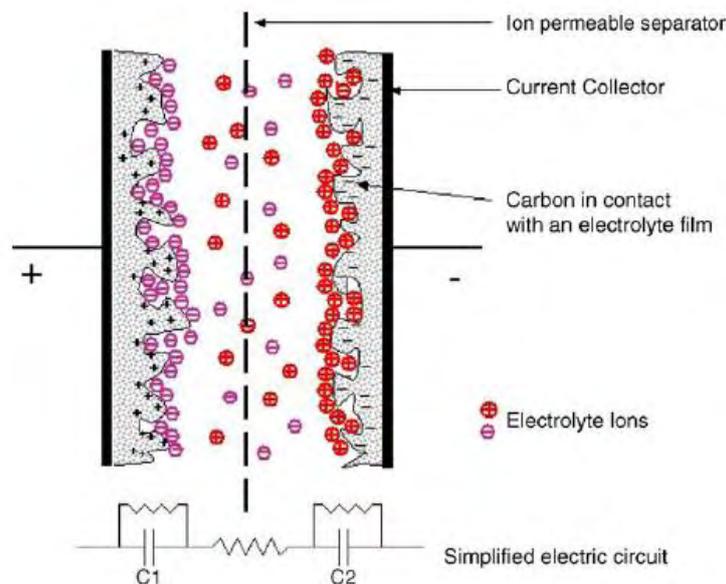


Figure 100 : Représentation schématique d'une capacité de double-couche (électrostatique) chargée

De par leur taille, ce sont les micropores qui participent le plus significativement à la surface spécifique. De plus, ces derniers représentent des sites d'adsorption de charges préférentiels [Patrick, 1995]. C'est donc cette famille de pores qu'il convient de privilégier [Pandolfo,

2006]. Certains auteurs viennent même récemment de démontrer que le stockage dans des pores plus petits que la taille des ions solvatés était possible [Chmiola, 2006]. Accroître la fraction de micropores de très petites dimensions est donc un enjeu majeur qui peut permettre d'améliorer significativement les performances des supercondensateurs actuels.

D'autres auteurs soutiennent que la présence de mésopores est cependant indispensable aux phénomènes de transport des charges ioniques (par diffusion) jusqu'aux micropores ([Kotz, 2000] et [Pyun, 2002]). En définitive, il s'avère donc bel et bien nécessaire d'aboutir à une distribution de tailles de pores optimale. De très nombreux travaux se sont consacrés à ce challenge. Pour certains, la pyrolyse de matériaux naturels (fibres de coco, ...) ou de mousses synthétiques (résines phénoliques, ...) est sans issue en ce qu'elle ne permet pas de contrôler suffisamment ladite DTP [Beguïn, 2006]. Par contre, les techniques de *templating* - désormais de plus en plus usitées dans de très nombreux domaines - semblent aboutir à des architectures poreuses mieux maîtrisées [Zhou, 2003]. Néanmoins, pour SIMON et ses collaborateurs [Chmiola, 2006], ce sont les carbones obtenus par chlorination de carbures à haute température (CDCs) qui sont les plus prometteurs en ce qu'ils présentent une DTP très étroite comprise entre 0.5 et 3 nm [Yushin, 2006].

Au niveau physico-chimique, il est clair que la chimie de surface des nanocarbones est également primordiale [Conway, 1999]. D'une manière générale, il est impossible de s'affranchir de la présence d'hétéroatomes (O, H et à un degré moindre, N, S, ...), la pyrolyse de matière carbonée ne pouvant expérimentalement être complète. Aussi, les groupements surfaciques résiduels jouent au final un rôle important. Ils influencent très significativement la mouillabilité, le point d'équilibre de charges, les résistances de contact, les phénomènes d'adsorption et d'auto-décharge, ... [Kinoshita, 1995]. Il est communément admis que la présence d'oxygène est à minimiser. Les groupements oxygénés acides favorisent en effet l'autodécharge (oxydo-réduction du carbone, décomposition de l'électrolyte, instabilité, ...) [Yoshida, 1990]. Cependant, certains auteurs rapportent que la pseudo-capacitance surfacique croît très significativement avec la présence de groupements oxygénés (jusqu'à 150 F/g) [Hsieh, 2002] mais, bien évidemment, cette pseudo-amélioration s'accompagne de résistances de contact élevées et de forts courants de fuite.

b) Objectifs

Des analyses élémentaires⁹⁸ ont montré que les matériaux carbonés obtenus à l'issue de la thèse de Florent FISCHER présentaient un taux de carbone relativement faible, de 80 à 85% massique. Les 15 à 20% restants sont composés d'atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et d'étain (provenant du catalyseur) à des taux massiques moyens respectivement proches de 1.5, 2.5, 10.5 et 3%.

Parallèlement, si l'on considère que la macroporosité des carbones ex-acétate de cellulose de Florent FISCHER est essentiellement due à leur bullage lors de la pyrolyse, le volume poreux spécifique *vrai* desdits carbones n'est que de 0.45 g/cm³ (*i.e.* une fois la fraction volumique des macropores de bullage éliminée par broyage). La fraction microporeuse est alors de l'ordre de 33%.

En vue d'une application de type électrode de supercondensateur symétrique, le double objectif de la thèse que Claudia HILDENBRAND⁹⁹ mène dans le cadre du projet CARBOCELL concerne donc l'amélioration chimique et structurale des carbones

⁹⁸ Analyses réalisées au Service Central d'Analyses du CNRS (Vernaison).

⁹⁹ La thèse a démarré en octobre 2006 soit quelques mois avant le projet CARBOCELL (mai 2007). Cette avance de phase (assez rare pour être soulignée) est très bénéfique au déroulement des recherches.

cellulosiques maîtrisés au laboratoire. Comme pour Florent FISCHER, l'originalité du travail de Claudia par rapport aux travaux antérieurs menés dans la sphère des aérogels pour les supercondensateurs réside - à la base - dans la nature *verte* des aérogels de carbone étudiés.

c) Premiers résultats

Dans ce but, Claudia a commencé par faire varier d'une part, la température de pyrolyse (de 900 à 1100 °C) et le gaz utilisé (Ar ou N₂) et, d'autre part, la nanostructure des aérogels organiques (en jouant, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 9.3, sur la nature du catalyseur et la concentration d'acétate en solution).

Les premiers résultats obtenus montrent que, quels que soient le gaz et la température de pyrolyse, la perte de masse obtenue sur notre banc expérimental de pyrolyse (Figure 101) se situe invariablement autour de 75%. Parallèlement, les pourcentages massiques d'hétéroatomes (H, N et O) décroissent respectivement avec la température jusqu'à 0.2, 1.9 et 3.3% (à 1100 °C). Le taux de carbone atteint désormais les 95 %, dans les meilleurs cas.

En revanche, la nanostructuration de l'aérogel d'acétate de cellulose ne semble pas avoir – pour l'heure - d'influence notable sur la texture de l'aérogel de carbone résultant¹⁰⁰. Quelles que soient la nature du catalyseur et la concentration d'acétate dans le sol, la densité apparente, le volume poreux spécifique (BJH), la taille moyenne de mésopore et le volume microporeux (*t*-plot) demeurent respectivement proches de 0.25, 0.30 cm³/g, 5 nm et 0.08 cm³/g. Seule la surface BET oscille entre 250 et 450 m²/g. En définitive, les carbones ne semblent pas conserver de *mémoire* de la mésostructuration générée par voie sol-gel. Cependant, les études sont encore trop peu avancées pour que de réelles conclusions puissent être tirées. On *compte notamment beaucoup* sur l'étude du paramètre *R/C*.

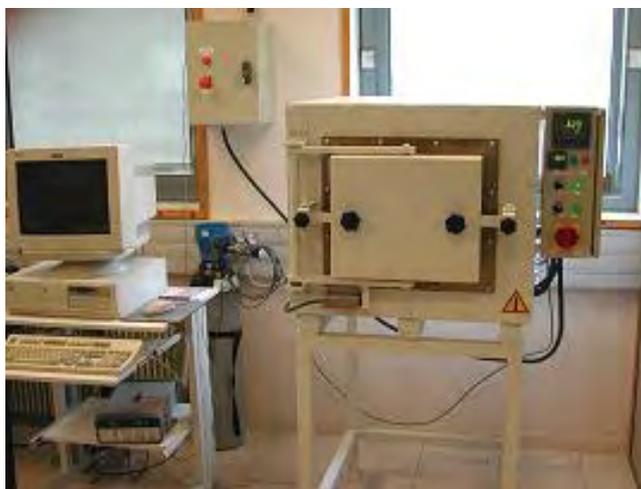


Figure 101 : Vue du four à pyrolyse du CEP utilisé pour la carbonisation des aérogels organiques

Désormais, Claudia HILDENBRAND est en train d'effectuer ses premiers tests électrochimiques en électrolyte aqueux (H₂SO₄ 1M). Les carbones sont mis en œuvre en électrode¹⁰¹, les électrodes sont assemblées¹⁰² puis intégrées au sein d'une cellule de test en

¹⁰⁰ Les caractérisations structurales sont en grande partie réalisées par Bernard SIMON (Saft R&D, Bordeaux).

¹⁰¹ Les aérogels de carbone sont broyés dans un mortier en agate puis le broyat est mélangé à du téflon (dans des proportions massiques 90/10) dans une solution d'éthanol. La suspension alcoolique est ensuite pulvérisée (0.3 mm d'épaisseur). L'électrode est obtenue après évaporation de l'alcool.

téflon (Figure 102). Le composant ainsi réalisé est caractérisé au moyen d'un potentiostat spécifiquement dédié à cet effet (Figure 103). Les premières mesures sont reproductibles mais les capacités volumiques et massiques sont encore assez loin des objectifs à atteindre (respectivement 14 F/cm^3 et 25 F/g contre 37 F/cm^3 et 53 F/g).

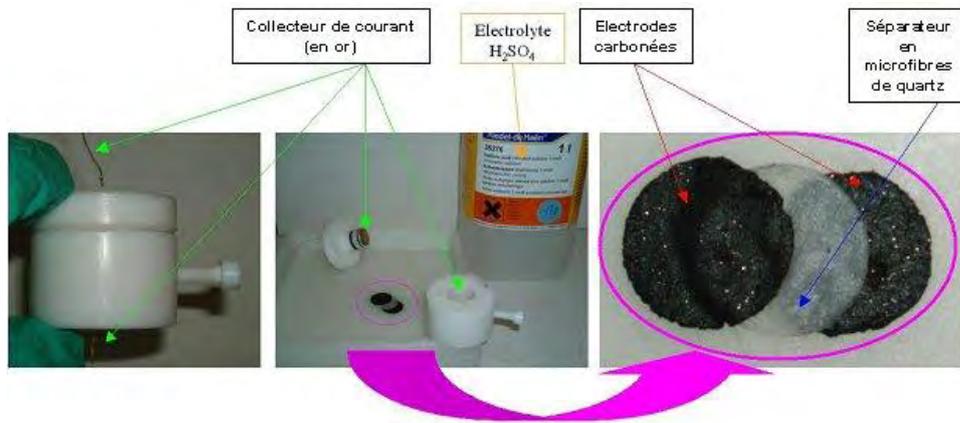


Figure 102 : Chaîne de mise en œuvre du cœur de condensateur

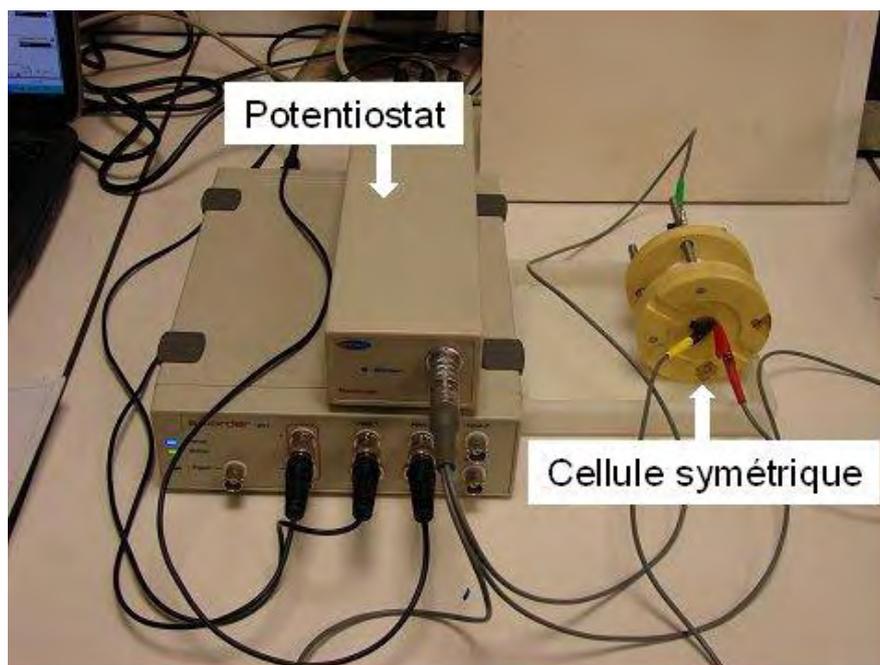


Figure 103 : Vue du banc de tests d'électrodes de supercondensateur

¹⁰² Les 2 électrodes sont découpées, imprégnées d'acide sulfurique, pressées autour du séparateur (lui-même préalablement imbibé d'acide) puis les collecteurs de courant en or (de 16 mm de diamètre) sont déposés de part et d'autre. C'est ce *sandwich* qui est placé puis pressé dans la cellule téflonnée instrumentée.

10.3 Des membranes nanocomposites conductrices protoniques

10.3.1 Problématique

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (piles PEM) ne peuvent fonctionner au-dessus de 80-90 °C. Fonctionner à plus haute température présenterait le triple avantage de *i*) réduire la sensibilité des PEM au monoxyde de carbone, *ii*) faciliter la valorisation de l'énergie thermique ou le refroidissement des systèmes et *iii*) permettre l'utilisation de catalyseurs alternatifs au platine, éminemment meilleur marché. Actuellement, la limitation en température des membranes est due au manque de stabilité thermique des polymères classiquement utilisés¹⁰³. Une alternative serait donc d'utiliser d'autres polymères, stables à plus haute température ([Savadogo, 1998] et [Jones, 2001]).

Néanmoins, la conductivité protonique de ces matériaux étant étroitement liée à l'humidité relative ([Sata, 2003] et [Eikerling, 2006]), l'introduction de particules inorganiques à caractère hydrophile - par dispersion [Antonucci, 1999] ou par croissance *in situ* ([Zoppi, 1998]) - devrait permettre de conserver une bonne conductivité protonique à "haute température" tout en restant dans des domaines de pression raisonnable. Si ces charges ont en plus l'avantage d'être conductrices protoniques [Pereira, 2008] alors on limite d'autant les pertes de conductivité de la membrane composite (dues à l'incorporation de charges moins conductrices protoniques que le polymère).

En général, les nanoparticules utilisées dans ce but sont des oxydes métalliques fonctionnalisables (TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃) ou des phosphonates [Casciola, 1989] et des phosphates ([Albert, 1978], [Casciola, 1985] et [Alberti, 1999]) acides (ZrHP, TiHP). Récemment, quelques travaux ont commencé à faire intervenir des titanates, sous forme de feuillets [Rhee, 2006] ou de nanotubes [Matos, 2007] et des argiles (la montmorillonite [Silva, 2005] et, plus récemment, la sépiolite [Fernandez, 2007]). Un procédé de préparation - par extrusion - de membrane conductrice à base d'argiles a d'ailleurs été déposé par le CEA en 2005 [Galiano, 2005].

10.3.2 Cadre de recherche

C'est dans cette optique que Christian BEAUGER et moi-même avons monté puis coencadré un travail post-doctoral de 12 mois visant à élaborer des membranes Nafion® chargées en sépiolite. La sépiolite présente la spécificité de contenir de l'eau *fortement* liée à la structure (Figure 104), ne quittant cette dernière qu'à des températures comprises entre 300 et 550 °C. Ce travail vient de s'achever. Il a été mené au Centre depuis juillet 2007 par Hanane BOUAYAD dans le cadre du projet « Nanostructures » du Groupe NANOMINES des écoles des Mines et a été réalisé en étroite collaboration avec notre collègue du CEMEF Alain BURR.

10.3.3 Etude de faisabilité

Les travaux ont visé en premier lieu à mettre au point, sur de petites surfaces (12 cm²), un procédé d'élaboration reproductible. Les membranes ont été synthétisées, à partir de solutions commerciales de Nafion diluées dans différentes solutions aqueuses d'alcools, par coulée puis évaporation. La sépiolite a été dispersée par sonication. Des taux massiques de sépiolite de 20 % ont pu être atteints avec succès. Les dispersions semblent relativement homogènes (Figure 105). Les membranes ainsi obtenues ont ensuite été soumises à différents traitements acides.

¹⁰³ Le principal polymère utilisé à ce jour est le Nafion. Il s'agit d'un polymère perfluoré développé par la société Dupont de Nemours (USA).

Une fois le procédé maîtrisé, le passage à de plus grandes dimensions (13×13 cm²) a été réalisé (Figure 106). Les premières caractérisations ont été menées sur ces *plus grandes* membranes. La sépiolite permet d'accroître la teneur en eau et le module de Young. Par contre, cette même sépiolite contribue à faire décroître la capacité d'échange ionique et la conductivité protonique. Les résultats sont résumés dans le tableau (Tableau 6).

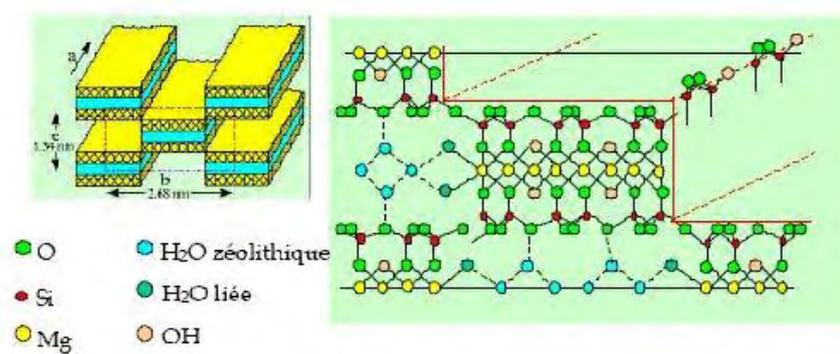


Figure 104 : Schéma de structure de la sépiolite

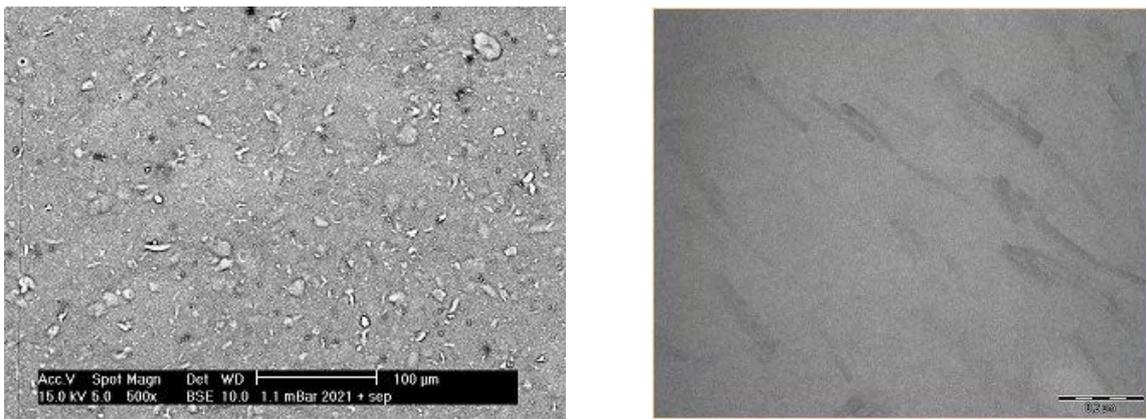


Figure 105 : Clichés MEB (à gauche) et MET (à droite) d'une membrane Nafion® (3×4 cm²) chargée à 20 % massique en sépiolite.



Figure 106 : Membrane de 13×13 cm² (non-chargée)

Membrane	e (μm) ± 0.1	Cei (meq/g) ± 0.1	σ [HCL 0.5M] (mS/cm) ± 10	%H ₂ O ± 0.1	E (MPa) ± 5
H112	73	1.11	146	29	135
H112 (5%)	64	1.06	137	35	287
H112 (10%)	68	0.85	125	39	423
H112 (20%)	132	0.71	114	46	622

Tableau 6 : Influence de la charge massique en sépiolite (5, 10 et 20 %) sur la capacité d'échange ionique (Cei), la conductivité protonique (σ), la teneur en eau (%H₂O) et le module de Young (E). Comparaison avec une membrane non chargée (H112).

10.3.4 Premiers tests en monocellule

Ces premières membranes ont été mises en œuvre en AME par pressage à chaud, à partir d'électrodes commerciales¹⁰⁴ fournies par la société PAXITECH. Les AME ont été testés sur le banc monocellule développé par l'équipe¹⁰⁵ à deux températures (75 et 100 °C) et quatre humidités relatives (30, 50, 75 et 100 %HR). La comparaison des courbes de polarisation (Figure 107) avec celle d'une membrane Nafion non-chargée a clairement démontré que la présence de sépiolite dégradait les performances de l'AME (Tableau 7).

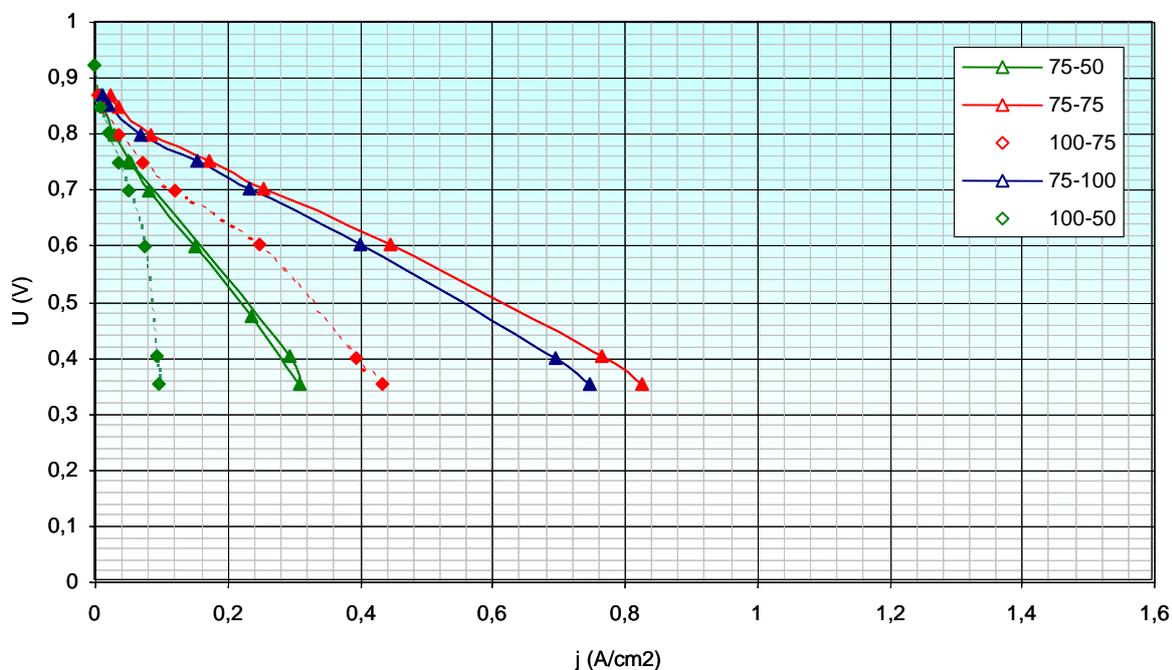


Figure 107 : Courbe de polarisation d'un AME mis en œuvre avec une membrane chargée à 20% massique en sépiolite

¹⁰⁴ Electrodes de 50 cm², chargées en platine à 0.6 mg/cm².

¹⁰⁵ Banc désormais géré par Christian BEAUGER.

T	%HR	H112	H112 (10%)	H112 (20%)
75 °C	100	0.87	0.64	0.40
	75	0.73	0.58	0.45
	50	0.57	0.38	0.15
	30	0.33	0.19	-
100 °C	75	0.80	0.46	0.25
	50	0.59	0.23	0.08
	30	-	0.09	-

Tableau 7 : Densité de courant à 0.6 V en mA/cm² de divers AME réalisés à partir de membranes non chargées (H112) et chargées en sépiolite à 10 et 20% massique.

Ces *mauvais* résultats sont très probablement la conséquence des dégradations conjuguées de la capacité d'échange ionique et de la conductivité protonique des membranes chargées en sépiolite. La fonctionnalisation des charges peut donc - à court terme - s'avérer être une piste à *sonder* pour améliorer les performances de l'AME [Bébin, 2006].

10.4 Du dioxyde de titane nanostructuré pour la photogénération d'hydrogène

10.4.1 Problématique

Le déploiement des piles à combustible de type PEM passe en premier lieu par la mise au point de procédés de stockage d'hydrogène efficaces et sûrs. Intégré dans une politique rationnelle de développement durable, leur avènement nécessite également le développement de procédés de production propres *i.e.* sans émission de gaz à effet de serre.

L'un des challenges dans ce domaine concerne la photogénération d'hydrogène à partir du rayonnement solaire. Depuis les études originelles de FUJISHIMA et HONDA sur la photolyse de l'eau à partir de matériaux semiconducteurs [Fujishima, 1972], de nombreux travaux se sont attelés à cette tâche mais la communauté industrielle est toujours en attente d'un procédé plus performant et, à moyen terme, commercialisable.

Parmi les différents semiconducteurs photoactifs, le dioxyde de titane (TiO_2) n'est pas le plus efficace en terme de photoconversion (en effet, il n'absorbe guère plus de 5 % du spectre solaire et ce principalement dans les UV) mais il est l'un des plus stables vis-à-vis des phénomènes de corrosion. C'est pourquoi il demeure au centre de la plupart des études sur le sujet et apparaît comme l'un des candidats les plus prometteurs [Grimes, 2007].

Le principe de la photolyse de l'eau repose sur la création d'excitons (ou paires électrons/trous) par absorption des photons incidents (Figure 108, réaction a). Schématiquement, les trous (p^+) réagissent avec l'eau adsorbée à la surface du TiO_2 pour donner de l'oxygène (réaction b) alors que les électrons (e^-) réagissent avec les protons générés pour produire de l'hydrogène (réaction c). Bien évidemment ces réactions d'oxydo-réduction ne sont rendues possibles que par le positionnement favorable des niveaux de conduction et de valence du semiconducteur (en l'occurrence le TiO_2) par rapport aux couples rédox de l'eau ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) comme illustré à la Figure 109.

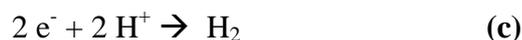
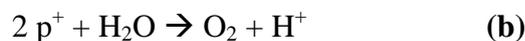
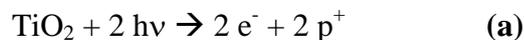


Figure 108 : Représentation schématique des réactions à la base de la photolyse de l'eau : **a)** création d'excitons, **b)** formation d'oxygène et **c)** formation d'hydrogène

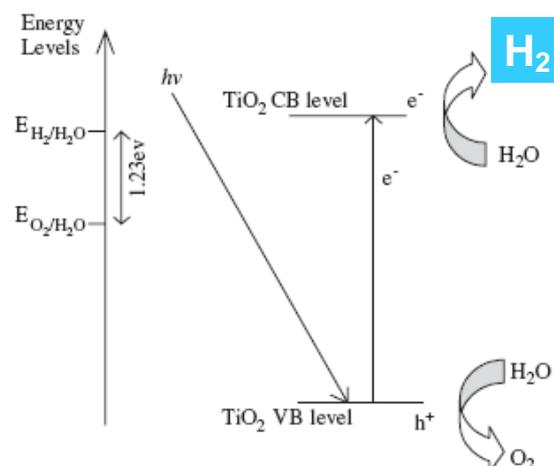


Figure 109 : Schéma du mécanisme de génération d'hydrogène par photolyse de l'eau à partir de TiO_2 [Ni, 2007]

Par rapport aux méthodes classiques, la génération d'H₂ par photolyse présente tout d'abord l'intérêt d'être une voie de production dite directe. En effet, contrairement aux unités photovoltaïques, elle ne requiert pas l'utilisation de convertisseurs périphériques (généralement un électrolyseur) et s'affranchit ainsi des phénomènes de pertes « en cascade » inhérents à ce type de voies. Enfin, par rapport aux autres voies directes (photosynthèse biologique ou photochimique et décomposition thermique ou photothermique de l'eau) la photolyse de l'eau présente le rendement énergétique théorique¹⁰⁶ le plus élevé. Pour l'heure, 18% contre respectivement 1 et 10% [Peetom, 2004]. Quand on sait que le DOE¹⁰⁷ américain a déterminé à 10% ce rendement pour que la génération d'hydrogène solaire soit considérée comme commercialisable, on perçoit mieux le potentiel de la voie photocatalytique directe. Néanmoins, pour atteindre de tels rendements expérimentaux, il est nécessaire d'améliorer les matériaux utilisés et les cellules les intégrant.

10.4.2 Cadre de recherche

En 2006, j'ai eu l'opportunité d'exploiter la création de l'institut Carnot M.I.N.E.S pour faire émerger cette activité au CEP. J'ai mis sur pied un projet fédératif autour du TiO₂ nanostructuré, regroupant trois équipes du Centre (EM&P, SCPI et PLASMA), puis j'ai bâti ma contribution autour de la thèse de Daniela D'ELIA (codirigée avec Jean-François HOCHÉPIED¹⁰⁸ et coencadrée par Christian BEAUGER). Cette thèse a démarré en décembre 2006. Sa première partie s'est déroulée à Paris (SCPI), la seconde a démarré à Sophia début avril 2008. Durant les 16 premiers mois, nous avons initié les travaux sur les aérogels de TiO₂ dans le cadre d'un stage de MASTER PRO (Matthieu JIMENEZ). Nous avons également eu la chance de pouvoir bénéficier de l'aide de Yoshikazu SUZUKI, Professeur-assistant à l'Université de Kyoto, invité par Patrick ACHARD à travailler pendant un an dans l'équipe EM&P¹⁰⁹. Yoshikazu SUZUKI étant un spécialiste du TiO₂ et de ses applications photocatalytiques ([Suzuki, 2004], [Suzuki, 2005], [Streehawong, 2005] et [Suzuki, 2007]), notre apprentissage n'en a été que plus accéléré.

10.4.3 Résultats préliminaires

Pour démarrer nos travaux dans cette nouvelle sphère d'activités, nous avons décidé de restreindre notre action à l'aspect « matériau ». Actuellement, c'est la forme cristallisée anatase qui semble la plus performante vis-à-vis des applications photocatalytiques. Les principaux enjeux concernent aujourd'hui *i*) l'accroissement de l'absorption du TiO₂ dans la partie visible du spectre solaire et *ii*) l'amélioration de l'efficacité du processus de photoconversion. Concernant le premier point, il s'agit de réduire la largeur du band-gap (3.2 eV). Pour ce qui est du second, il faut combattre les réactions de recombinaisons électroniques et chimiques (électrons/trous et H₂/O₂). Il existe de très nombreuses pistes tant au niveau de la solution aqueuse : addition d'espèces chimiques (donneurs d'électrons¹¹⁰, sels carbonatés de type Na₂CO₃, ...) que du matériau lui-même : dépôt de métaux nobles (Pt, ...), dopage anionique (N [Asahi, 2001], ...), dopage cationique (Mn, Cu, Ni, ...), ajout de colorants, implantation d'ions métalliques (Cr [Takeuchi, 2000], ...) voire élaboration de semiconducteurs « en cascade » (CdS-TiO₂, TiO₂-WO₃, ...).

¹⁰⁶ On entend ici par « rendement » le rapport entre l'énergie générée et l'énergie introduite dans le système.

¹⁰⁷ Department of Energy (USA).

¹⁰⁸ Responsable de l'équipe SCPI basée à Paris, 60 boulevard Saint-Michel.

¹⁰⁹ De septembre 2006 à septembre 2007.

¹¹⁰ Appelés aussi agents sacrificiels.

Pour ce dernier aspect, la gestion des interfaces devient un paramètre clef dont dépendra la réactivité de l'exciton. Forcer la séparation électron-trou à travers une interface finement contrôlée à l'échelle du nanomètre, en jouant sur les positions relatives des niveaux d'énergie, est une solution séduisante qui semble être *i*) à l'origine de la très bonne activité photocatalytique du P25¹¹¹ [Hurum, 2003] et d'autres systèmes bicristallins (TiO₂(B)/anatase) [Kuo, 2007] et *ii*) responsable de l'existence (plus étonnante) de photocatalyse sur la surface de TiO₂ amorphe déposé en fine couche sur un support [Benmami, 2005]. Enfin, il peut également être avantageux de coupler dopage et mélange de phases comme l'ont démontré Li *et al.* [Li, 2004].

La voie aérogel n'est pas récente dans ce domaine ([Teichner, 1976] et [Hirashima, 2001]). Elle a été retenue dans le cadre de ces études car *i*) la souplesse du sol-gel permet de doper le TiO₂ en solution (par cogélification et/ou durant le vieillissement du gel) et de disperser aisément des nanoparticules dans le sol, *ii*) l'efficacité du séchage supercritique permet de maintenir un haut degré de surface spécifique et *iii*) une calcination modérée permet de générer diverses interfaces (par exemple, anatase/rutile/nanocharges dispersées) tout en maintenant un niveau respectable de surface spécifique¹¹². Enfin, le traitement sol-gel permet également de modifier *aisément* la surface de la matrice poreuse, par exemple en remplaçant les titanols (pièges à électrons) par des liaisons moins électronégatives de type Ti - isopropoxyl qui permettent d'accroître la mobilité des électrons et donc d'améliorer l'efficacité photocatalytique du matériau ([Pietron, 2001] et [Pietron, 2004]). Pour notre part, nous avons initié ces travaux par l'apprentissage de l'élaboration d'aérogels de TiO₂. Les gels ont été synthétisés selon un procédé sélectionné dans la littérature [Boujday, 2004], à partir de tétraisobutoxyde de titane, dans l'isopropanol, en catalyse acide (HNO₃). Les surfaces spécifiques avant calcination sont supérieures à 500 m²/g. Les caractérisations DRX montrent que l'anatase apparaît aux alentours de 300°C et le rutile vers 550°C (Figure 111). Les premiers tests réalisés par Yoshikazu SUZUKI à Kyoto montrent que la photogénération d'hydrogène croît avec la température de calcination des aérogels (Figure 110). Bien que la surface BET décroisse significativement (de 600 à 60 m²/g), c'est la cristallinité de la phase anatase et/ou la « cohabitation » d'anatase et de rutile qui semble(nt) l'emporter (Figure 111).

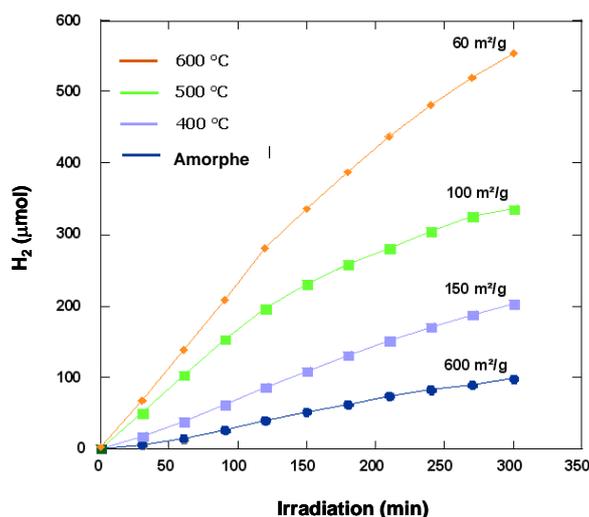


Figure 110 : Evolution de la quantité d'H₂ photogénérée (0.5 g dans 800 ml d'eau). Comparaison entre un échantillon *natif* (amorphe) et des aérogels calcinés à diverses températures.

¹¹¹ TiO₂ commercial (Degussa) aboutissant aux meilleurs résultats actuels vis-à-vis de la photogénération d'H₂.

¹¹² La surface est théoriquement un paramètre clef puisque les phénomènes d'adsorption (de l'eau), d'absorption (du rayonnement) et d'oxydo-réduction sont surfaciques.

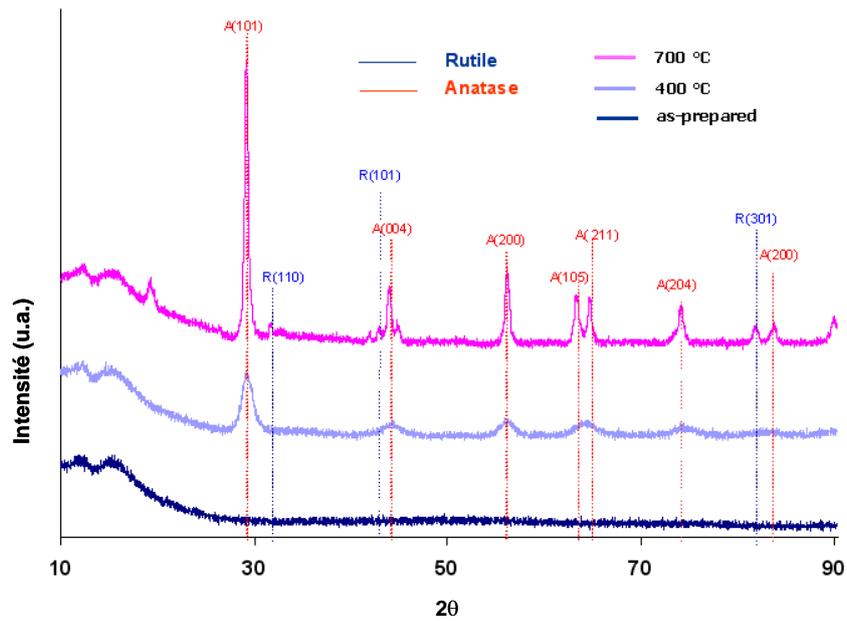


Figure 111 : Evolution des spectres de DRX avec la température de calcination

C'est sur ce substrat que nous avons débuté nos travaux de dopage chimique. Nous avons retenu le vanadium sur la base d'études préliminaires menées en implantation ionique [Yamashita, 2001]. Ces auteurs montrent que, parmi tous les cations testés (V, Cr, Mn, Fe, Ni, ...), le dopage au vanadium est celui qui présente le meilleur potentiel par rapport à l'application de photogénération d'hydrogène en ce qu'il *shifte* l'absorption du TiO₂ vers le rouge. Des premiers tests de *cogélification* à partir d'oxytripropoxyde de vanadium ont été réalisés (rapport V/Ti jusqu'à 5% molaire, Figure 112). Il semblerait que la taille des cristallites ne soit pas significativement modifiée par la présence de vanadium (~ 9 nm pour l'anatase et 37 ± 2 nm pour le rutile, lorsque le taux de dopage varie de 0.5 à 2% molaire). De plus, le comportement optique semble être *positivement* influencé. L'absorption dans le visible augmente (Figure 113) et la largeur du *band-gap* (E_g) semble décroître¹¹³. Même si le traitement des courbes d'absorption doit bien évidemment être affiné¹¹⁴ [Murphy, 2007], il semblerait que l'effet escompté (absorption décalée dans le visible) soit observé (Figure 114).

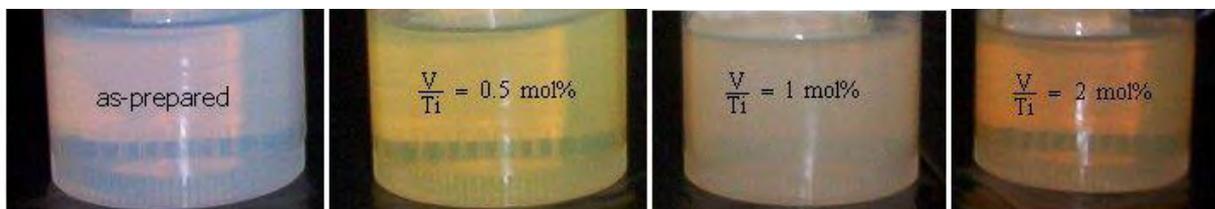


Figure 112 : Gels de TiO₂ dopés au vanadium

¹¹³ Caractérisations effectuées en réflexion diffuse au LPES de l'UNSA (Laboratoire du Prof. P. IACCONI) avec l'aide de M. BENABDESSELAM.

¹¹⁴ E_g est - pour l'instant - déterminée à partir de l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe d'absorption avec l'axe des abscisses [Reddy, 2002].

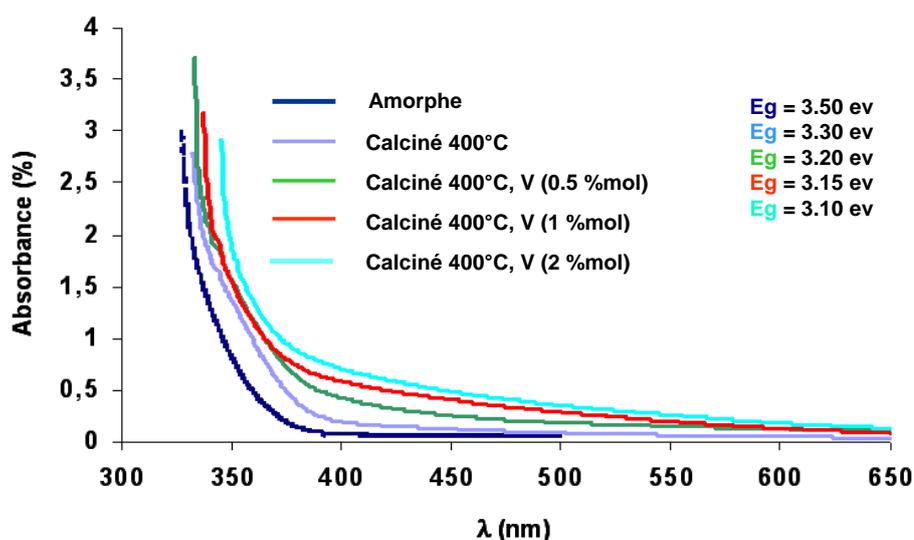


Figure 113 : Spectres d'absorption (calculés à partir des spectres de réflexion diffuse) et premières estimations des valeurs de *band-gap* (E_g) associées

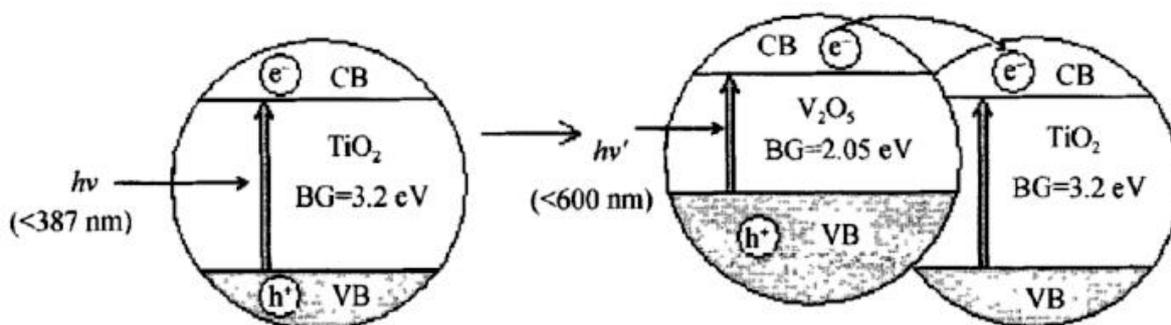


Figure 114 : Représentation schématique de l'effet de l'intercalation d'un réseau de V_2O_5 dans une matrice de TiO_2 [Lu, 2006]

Nous allons désormais nous servir de cette matrice sol-gel pour venir créer des interfaces de différentes morphologies et cristallinités. Daniela D'ELIA, durant la première partie de sa thèse au SCPI, a synthétisé par précipitation-recristallisation en solution (et synthèse hydrothermale) diverses nanostructures de TiO_2 non dopées (nanoparticules d'anatase de 4 à 35 nm et de 20 à 160 m^2/g (Figure 115), nanotubes d'anatase, nanowires de TiO_2 -B, ...) et dopées au vanadium (Figure 116). Ce sont ces nanocharges qu'elle va venir disperser dans le sol puis tester sur le banc de photogénération d'hydrogène en cours d'implémentation dans l'équipe.

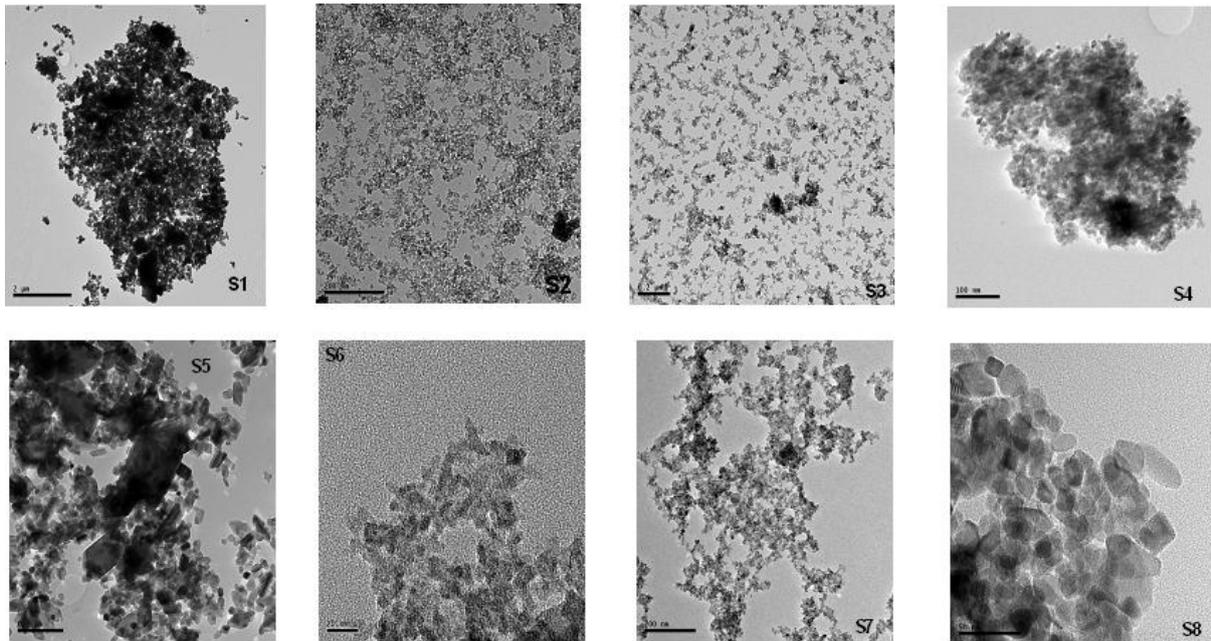


Figure 115 : Clichés MET-HR des particules d'anatase synthétisées par Daniela D'Elia au SCPI par voie hydrothermale.

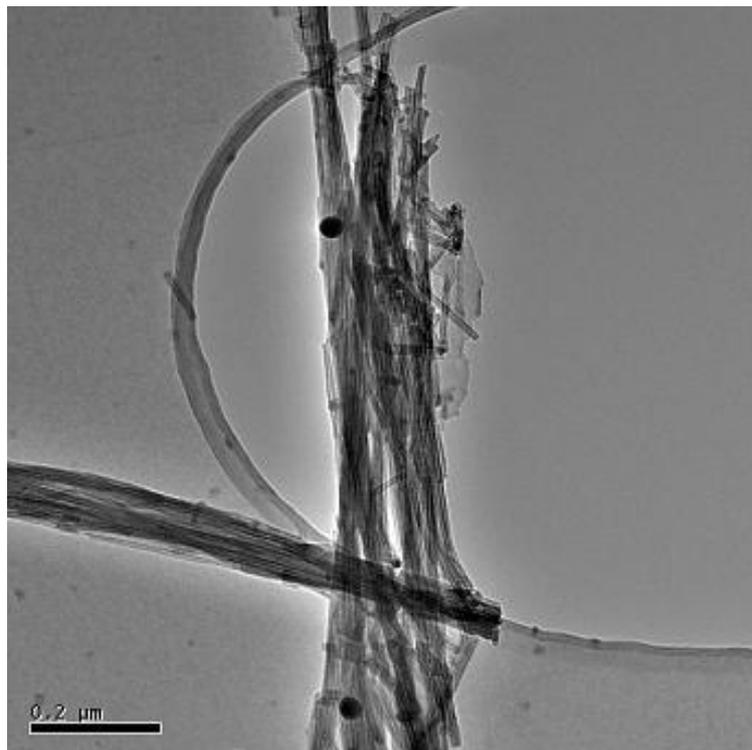


Figure 116 : Nanotubes de $\text{TiO}_2\text{-B}$ dopés au vanadium obtenus par traitement hydrothermal de particules d'anatase en milieu basique, lavés, protonés en présence de HCl, imprégnés à partir d'acétylacétonate d'oxyde de vanadium, séchés à 100°C puis calcinés à 400°C pendant 2 heures. Cliché TEM obtenu par Marie-Hélène BERGER au Centre des Matériaux de l'EMP à Evry.

Partie 3 :

Activités connexes

1. Avant-propos

Les recherches qui viennent d'être exposées représentent mon *cœur de métier*. Elles ne peuvent néanmoins être décorréélées d'un certain nombre d'activités connexes relevant notamment de la formation, de la diffusion des connaissances, de l'animation scientifique, des relations académiques et industrielles, du transfert de technologie et des développements applicatifs associés. *In fine*, c'est cette vision globale qui donne au projet de recherche sa pleine mesure.

Aussi, dans cette partie, j'ai tenté d'illustrer l'ensemble de ces aspects sous l'angle : *i*) des thèses dirigées, *ii*) des publications, *iii*) des principales collaborations universitaires bâties, *iv*) de l'activité contractuelle générée et des collaborations industrielles associées, *v*) des groupes de réflexion et sociétés savantes auxquels je participe et enfin, *vi*) des principales activités transversales que je mène au laboratoire.

2. Directions de thèses

Dès mon arrivée à l'Ecole des Mines, l'encadrement d'étudiants a fait partie intégrante de mes tâches. Depuis 1995, j'ai encadré au laboratoire 12 stages¹¹⁵. Parallèlement, j'ai tutoré à l'EMP les stages de 5 élèves du mastère OSE¹¹⁶, le stage d'une élève de l'option « Machines-énergétique » et les travaux personnels de 2 élèves de l'option DIPA¹¹⁷ des Mines de Paris.

En 2007, j'ai étendu mon expérience d'encadrement à des travaux post-doctoraux. Ils sont listés ci-dessous.

- Delphine MAURY : « **Elaboration de composites nanostructurés à base de polyuréthane et de silice** », Post-Doc de 6 mois d'avril 2007 à octobre 2007,
- Hanane BOUAYAD : « **Elaboration et étude de membranes nanochargées à base de NafionTM pour pile à combustible PEM dite à faible humidité relative** », Post-Doc de 12 mois de juillet 2007 à juillet 2008, coencadrement Christian BEAUGER,
- Jihan JABBOUR : « **Elaboration d'hybrides superisolants à base de silices nanostructurées pour le bâtiment** », Post-Doc de 12 mois (débuté en septembre 2007).

Cependant, il est indubitable que l'essentiel de mon activité d'encadrement réside dans la direction de thèse. A ce jour, j'ai codirigé 6 thèses (4 avec Patrick ACHARD, 1 avec Sandrine BERTHON-FABRY et 1 avec Jean-François HOICHEPIED). Trois d'entre elles ont été soutenues, trois sont en cours. Elles sont listées ci-dessous.

- Antoine BISSON
« **Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la superisolation thermique** »
Thèse soutenue le 24 septembre 2004
(Codirection avec Patrick ACHARD)

¹¹⁵ 2 DEA, 2 Master Pro, 2 ingénieurs, 1 maîtrise, 4 DUT et 1 BTS.

¹¹⁶ Mastère OSE Spécialisé en Ingénierie et Gestion de l'Energie (mastère de l'EMP commun au CEP et au CMA).

¹¹⁷ Développement industriel des procédés avancés.

- Yasmine MASMOUDI
 « **Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques** »
 Thèse soutenue le 12 octobre 2006
 (Codirection avec Patrick ACHARD)

- Florent FISCHER,
 « **Etude de matériaux nanostructurés à base de cellulose et de leurs propriétés énergétiques et environnementales** »
 Thèse soutenue le 14 décembre 2006
 (Codirection avec Patrick ACHARD)

- Thèse CIFRE
Sujet CONFIDENTIEL
 Thèse démarrée le 01 décembre 2005¹¹⁸
 (Codirection avec Patrick ACHARD)

- Claudia HILDENBRAND,
 « **Synthèse et étude de carbones nanostructurés à partir de dérivés cellulosiques pour le stockage et la conversion d'énergie par voie électrochimique** »
 Thèse démarrée le 01 octobre 2006
 (Codirection avec Sandrine BERTHON-FABRY)

- Daniela D'ELIA,
 « **Elaboration et étude de dioxyde de titane nanostructuré et nanoporeux pour la photogénération électrochimique d'hydrogène** »
 Thèse démarrée le 01 décembre 2006
 (Codirection avec Jean-François HOCHEPIED)

Mon projet de recherche étant éminemment empreint des problématiques sociétales et économiques, je tiens à souligner ici que les trois doctorants ayant soutenu ont démarré leur carrière professionnelle dans les tout premiers mois suivant leur soutenance. Antoine BISSON et Florent FISCHER ont respectivement été embauchés par CORNING et la SAFT. Yasmine MASMOUDI est désormais Maître de Conférence à l'Université d'Aix-Marseille 3 au Laboratoire de Modélisation et Simulation Numérique en Mécanique et Génie des Procédés (UMR 6181).

Antoine et Florent travaillent respectivement sur les technologies du verre et des piles Li-ion alors que Yasmine œuvre dans la sphère des fluides supercritiques. Même si leurs missions professionnelles ne portent peu ou plus sur les matériaux aérogels, les connections avec leur période de formation dans l'équipe EM&P sont évidentes, ne serait-ce qu'au point de vue de la dynamique des recherches autour des « matériaux nanostructurés pour l'énergétique ».

Parallèlement, je crois important de préciser que je suis toujours en contact avec Antoine, Florent et Yasmine. Et j'en veux pour preuve le dernier congrès sol-gel, organisé à Montpellier en septembre 2007, dans le cadre duquel nous avons présenté des posters communs visant à poursuivre la valorisation de leurs travaux de thèse. D'un point de vue professionnel, ces liens étroits permettent notamment de créer et maintenir des passerelles entre le laboratoire et les milieux de l'entreprise et de l'université.

¹¹⁸ Soutenance prévue en décembre 2008.

3. Publications

A ce jour, mes travaux ont fait l'objet de 21 articles dans des revues internationales¹¹⁹, d'un brevet et de nombreuses communications. Les principales informations sont résumées ci-dessous.

3.1 Brevet

Le brevet suivant a été déposé en commun avec la société PCAS. Il porte sur les ISOGELS superisolants.

A. Bisson, A. Rigacci, P. Achard, M. De Candido, P. Florent, G. Pouleyrn, P. Bonnardel,
Procédé d'élaboration de xérogels de silice hydrophobes,
Brevet FR 04 08411 (déposé le 29/07/04 et **délivré le 17/08/07**)

3.2 Articles

Au niveau des articles, 19 ont été publiés, 1 a été accepté et 1 soumis. Un article sur le comportement des aérogels de cellulose durant la pyrolyse est également en cours de rédaction.

Ci-dessous sont listés les articles en cours, soumis et accepté. Les **articles publiés** sont présentés en annexe (**Annexe 2**).

• Article en cours

F. Fischer, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, B. Simon, P. Achard,
Elaboration of nanostructured carbonaceous materials by pyrolysis of cellulosic aerogels

• Article soumis

E. Guilminot, R. Gavillon, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, A. Rigacci, T. Budtova
New nanostructured carbons from porous cellulose: elaboration, pyrolysis and subsequent use as substrate for proton exchange membrane fuel cell electrocatalyst
Journal of Power Sources (version révisée soumise le **24 juin 2008**)

• Article accepté

Y. Suzuki, M.H. Berger, D. D'Elia, P. Ilbizian, C. Beauger, A. Rigacci, J.F. Hochepped, P. Achard
Synthesis and microstructure of novel TiO₂ aerogel/TiO₂ nanowire composite
Nano (accepté **janvier 2008**)

3.3 Communications

J'ai tenté de présenter régulièrement mes travaux dans le cadre de congrès nationaux et internationaux. A titre d'illustration, j'ai participé aux 3 dernières conférences internationales sur les aérogels¹²⁰ (ISA5 en 1997 à Montpellier, ISA6 en 2000 à Albuquerque, Nouveau-Mexique, USA et ISA7 en 2003 à Alexandria, Washington DC, USA).

¹¹⁹ Sur les 21 articles, 19 sont de Rang A.

¹²⁰ ISA (*International Symposium on Aerogels*).

Au cours des 3 dernières années, j'ai plus particulièrement présenté mes recherches sous les angles :

- « application bâtiment » à Bilbao (NANOC, 2nd *International Symposium on Nanotechnology in Construction*, 13-16 novembre **2005**),
- « matériau » à Dijon (MATERIAUX 2006, 13-17 novembre **2006**),
- « synthèse » à Montpellier (SOL-GEL 2007, XIVth *International Sol-Gel Conference*, 02-07 septembre **2007**).

Enfin, je viens d'être invité par l'*American Chemical Society* (ACS) à présenter les recherches en cours sur la cellulose nanostructurée dans le cadre du symposium « *Aerogels, foams and other nanoporous materials* » organisé par la division polymère de l'ACS dans le cadre du *National Fall Meeting 2008* (Philadelphie).

Mes principales communications sont listées en annexe (**Annexe 3**)

4. Collaborations universitaires

Mes travaux n'auraient pas pu être menés sans de fortes collaborations universitaires aussi bien au niveau de la synthèse et de la caractérisation structurale que des transferts de matière, de la thermique et du comportement électrochimique. Ci-dessous sont listés les principaux liens académiques tissés durant ces 10 années.

4.1 Collaborations nationales

Au niveau de la synthèse sol-gel, l'essentiel des collaborations s'est déroulé de 1995 à 2001 avec le **LACE** et plus précisément avec le Professeur Gérard-Marcel PAJONK. Le LACE est l'un des berceaux français du sol-gel appliqué aux aérogels.

La plus grande partie des travaux de caractérisation structurale a été menée d'abord avec l'ICSI¹²¹ (jusqu'en 1999) puis avec le **LSP**¹²², grâce au constant soutien de Françoise EHRBURGER-DOLLE. Cette collaboration a atteint son apogée avec l'organisation de sessions de caractérisation par diffusion de rayons X aux petits angles à l'ESRF¹²³ en 2000 (*Multiscale characterisation of organic gels, aerogels and carbon aerogels by SAXS*) et 2002 (*Multiscale SAXS characterization of aerogel-like nanostructured materials for thermal superinsulation*). J'ai notamment eu le privilège de pouvoir coordonner la seconde session d'expérimentations. L'accès à de tels *grands instruments* fut et demeure une expérience unique.

Au niveau des transferts de chaleur et de matière, c'est avec le Centre **RAPSODEE**¹²⁴ que j'ai collaboré, aussi bien sur les aspects « matériaux » (caractérisations chimiques et physico-chimiques, ...) avec Elisabeth RODIER que sur les aspects plus « énergétiques » (transports de matière et de chaleur dans les réseaux poreux, ...) avec Didier LECOMTE.

Enfin, concernant les aspects électrochimiques, je suis en train de densifier mes contacts avec le **LEPMI**¹²⁵.

¹²¹ Institut de Chimie des Surfaces et des Interfaces (Mulhouse) UPR CNRS 9069.

¹²² Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, UMR CNRS 5588, UJF Grenoble.

¹²³ *European Radiation Synchrotron Facility*, Grenoble.

¹²⁴ UMR EMAC-CNRS 2392, Albi.

¹²⁵ Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5631 de l'Université Joseph Fourier et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

4.2 Collaborations internationales

Les collaborations sol-gel les plus solides ont été menées avec l'Université norvégienne de Trondheim (NTNU) - et plus particulièrement avec le Professeur Mari-Ann EINARSRUD responsable du groupe de recherche sur les matériaux inorganiques et les céramiques du *Department of Materials and Technology*.

Au niveau structural, la collaboration *permanente* instaurée - à l'issue de ma thèse - avec le LGC¹²⁶ de l'**Université de Liège** est un élément clef des développements *nanomatériaux* que nous réalisons dans l'équipe EM&P. En effet, le modèle de porosimétrie mercure non intrusive développé par René PIRARD pour les matériaux hyperporeux *fragiles* est aujourd'hui l'un des principaux outils de caractérisation des aérogels élaborés au CEP qu'ils soient inorganiques, organiques ou de carbone.

Enfin, je ne manquerai pas de mentionner ici les travaux franco-brésiliens auxquels j'ai pu participer dans le cadre d'un projet CAPES-COFECUB¹²⁷. Au cours de ce projet, j'ai eu l'opportunité de collaborer étroitement avec l'**Université Fédérale de Rio Grande Do Sul** (UFRGS, Porto Alegre, Brésil) autour des nanocomposites à base d'aérogel de silice. J'ai notamment eu le plaisir *i*) d'être accueilli comme visiteur scientifique pendant 15 jours à l'institut de chimie de l'UFRGS (novembre 2003) et *ii*) de recevoir à Sophia Antipolis un doctorant puis une post-doctorante de cette université. Cette expérience a été en tout point édifiante puisque 4 articles en sont issus.

5. Activité contractuelle et collaborations industrielles

5.1 Activité contractuelle

L'ensemble de mes travaux de recherche s'est déroulé dans un cadre contractuel dense¹²⁸. Outre les contributions scientifiques et techniques, j'ai activement participé au montage, à la coordination et à la gestion des projets dans lesquels j'ai oeuvré.

Depuis la fin de ma thèse (1998), à l'échelle nationale, j'ai essentiellement travaillé dans le cadre de contrats ADEME et à l'échelle internationale, dans le cadre de contrats financés par la commission européenne. Tous sont clôturés sauf le projet ADEME NANOBAT, qui a démarré en décembre 2007.

Aujourd'hui, j'ai élargi mon champ d'action aux appels à projets de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Dans ce nouveau cadre, je coordonne les projets PREBAT (projets ISOCOMP et NANO-PU¹²⁹ de l'appel ANR 2005) et participe à un projet MATetPRO (programme « Matériaux et Procédés »), coordonné par l'équipe, que j'ai très activement contribué à monter (projet CARBOCELL de l'appel ANR 2006).

¹²⁶ Laboratoire de Génie Chimique.

¹²⁷ Projet CAPES-COFECUB n° 411/03, intitulé « Synthèse de polymères cristaux liquides thermotropes et caractérisation à l'état non confiné, confiné dans des aérogels de silice et en solution concentrée » (2003-2004), projet coordonné par Françoise EHRBURGER-DOLLE, regroupant l'Université Fédérale de Rio Grande Do Sul (UFRGS, Porto Alegre – Brésil), l'Université de Campinas (UNICAMP, Campinas – Brésil), le Laboratoire Nacional de Luz Synchrotron (LNLS, Campinas – Brésil), le Laboratoire de Spectrométrie Physique (UMR 5588, Grenoble), l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF – Grenoble) et les Mines de Paris.

¹²⁸ C'est d'ailleurs la règle à l'Ecole des Mines de Paris où la recherche est pratiquée sous contrat.

¹²⁹ Le projet NANO-PU s'est clôturé en octobre 2007.

Parallèlement, pour la première fois au laboratoire, nous avons réussi à établir, début 2006, une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE), centrée sur les matériaux de type aérogels. Je codirige avec Patrick ACHARD la thèse associée.

Enfin, j'ai initié une activité contractuelle dans le cadre de l'Institut Carnot M.I.N.E.S dès sa création en 2006. J'ai en effet monté au CEP le premier programme de recherche fédérateur sur les « nanomatériaux pour l'énergie ». Il s'agit d'un projet de trois ans sur le dioxyde de titane (TiO₂), regroupant les 3 équipes du Centre impliquées dans la sphère des nanomatériaux (SCPI, EM&P et PLASMA). En 2006, j'ai également pu mettre en place une action courte (6 mois) sur les membranes de piles PEM dans le cadre du projet Nanostructures porté par le groupe NANOMINES.

Ci-dessous sont listées les différentes typologies de projets en question (Tableau 8). Leur présentation détaillée est proposée en annexe (**Annexe 4**). Dans ce paragraphe et dans l'annexe n'est pas fait mention du contrat d'accompagnement de la thèse CIFRE.

	CLOTURES	EN COURS	TOTAL
Projets EUROPEENS	AEROCELL (2007)* HILIT+ (2005)* HILIT (2001)*		3
Projets ADEME	PU3 (2005)* ISOGEL (2004)* PU2 (2003), PROSPECTIVE (2002) * PU (2000)* PACTE2 (1999)*	NANOBAT (2007)**	7
Projets ANR	NANO-PU (2007)*	CARBOCELL (2007)** ISOCOMP (2005)**	3
Projets Carnot M.I.N.E.S	NANOSTRUCTURES (2007)*	TiO₂ (2006)**	2
Total	11	4	15

Tableau 8 : Récapitulatif des différents projets contractuels (* date de clôture et ** date de démarrage)

5.2 Collaborations institutionnelles et industrielles

L'ensemble de ces projets m'a permis de collaborer étroitement avec des industriels français et européens ainsi qu'avec les grands organismes institutionnels français et allemands que sont le **CSTB** et les **instituts Fraunhofer**¹³⁰. Les principaux partenariats industriels sont listés par thèmes applicatifs ci-dessous (Tableau 9).

Isolation thermique	Cellulose et dérivés	Stockage et conversion d'énergie
PCAS <i>Industriel des mortiers et enduits</i> ¹³¹	LENZING (Autriche)	SAFT
EDF	COGNIS (Allemagne)	BATSCAP
AIR LIQUIDE (Suède)	NOVAMONT (Italie)	PAXITECH
AIRGLASS (Suède)	NATEX (Autriche)	TIMCAL (Suisse)

Tableau 9 : Collaborations industrielles thématiques

Je me dois de souligner ici qu'avec PCAS s'est instaurée au fil des ans une collaboration privilégiée. PCAS a soutenu les travaux sur les aérogels de silice pour la superisolation thermique depuis le tout début. Pour ma part, nous sommes partenaires contractuels depuis 1996, aussi bien aux niveaux français qu'europpéen. Nous avons publié et breveté ensemble. PCAS a également cofinancé (avec l'ADEME) la thèse d'Antoine BISSON. Bref, il s'agit d'une collaboration industrielle dense qui s'inscrit sur le long terme.

L'irrigation du tissu économique est l'une des préoccupations au centre de ma démarche. C'est à ce titre que je voudrais tout particulièrement souligner ici *i*) mon activité contractuelle au sein de l'institut Carnot M.I.N.E.S et *ii*) le programme de recherche ADEME en cours.

Par essence, les instituts Carnot se doivent d'être un trait d'union entre le monde de la recherche et les entreprises¹³². C'est dans ce cadre que se déroulent mes récentes activités sur le dioxyde de titane (TiO₂). A la fin des trois années consacrées à cette étape préliminaire (décembre 2009), l'objectif est de valoriser les résultats dans le cadre d'un partenariat industriel. Comme je l'expose plus loin dans ce document, c'est l'objet du projet TITAN déposé à l'ANR en avril.

Parallèlement, une de mes principales ambitions est de participer activement à l'émergence sur le marché du bâtiment des premiers composants superisolants à base de matériaux nanostructurés issus du sol-gel. C'est dans cette optique qu'en partenariat avec EDF R&D et le CSTB nous avons déposé à l'ADEME, sous la houlette de Bernard YRIEIX¹³³, la proposition de recherche NANOBAT. Il s'agit en substance de bâtir un consortium industriel intégrant l'ensemble de la chaîne, apte à produire de nouveaux composants d'isolation *très performants* et prêt à se mobiliser pour développer le procédé adéquat à échelle industrielle.

¹³⁰ Le *Fraunhofer Institute for Solar Energy System* (FhG.ISE) de Freiburg et le *Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research* (FhG.IAP) de Potsdam.

¹³¹ Pour raison de confidentialité, le nom de l'industriel en question ne peut apparaître dans ce document.

¹³² « Le dispositif Carnot s'inscrit dans le Pacte pour la recherche, dont l'un des objectifs est de favoriser le transfert de technologie, le partenariat entre laboratoires publics et entreprises et le développement de l'innovation. » peut-on lire sur le site dédié (<http://www.agence-nationale-recherche.fr/carnot>).

¹³³ EDF R&D, Centre des Renardières, Moret-sur-Loing.

6. Animation scientifique, groupes de réflexion et sociétés savantes

• Sur la base des travaux que je mène au CEP sur les matériaux aérogels pour l'énergétique, j'ai été nommé en 2006 **Animateur de l'Axe Scientifique**¹³⁴ « **Nanomatériaux et énergie** » du Centre. Ma mission consiste notamment à structurer une dynamique collective autour de cette *récente* thématique. Le projet Carnot M.I.N.E.S sur le TiO₂ en a été la première réalisation concrète. La seconde s'est matérialisée par l'acquisition d'un spectromètre infrarouge à réflexion totale atténuée, pour l'heure utilisé conjointement par 2 équipes du CEP pour caractériser la surface des carbones nanostructurés développés dans nos laboratoires.

C'est notamment au titre d'AAS que j'ai été amené à participer activement à l'évaluation AERES de notre FRE CNRS 2861.

C'est également à ce titre que je représente l'établissement sophilopolitain du CEP au sein du groupe NANOMINES des écoles des Mines. Le groupe **NANOMINES** a été créé par les Mines de Paris en 2006 dans le cadre de l'institut Carnot M.I.N.E.S. Son but initial est de fédérer autour d'un projet prospectif les compétences « nanomatériaux » des centres de recherche des écoles des Mines afin d'offrir une compétence globale dans le domaine. La première action intitulée « Nanostructures » - coordonnée par Dominique JEULIN du Centre de Morphologie Mathématique (CMM, Fontainebleau) - regroupe le Musée de Minéralogie (Paris), le Centre des Matériaux (CDM, Evry), le Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF, Sophia Antipolis) et le CEP (Paris et Sophia Antipolis). Elle porte sur les nanocomposites à matrice polymère renforcés par des nanocharges hybrides. La contribution du CEP, portée par Christian BEAUGER et moi-même, concerne les membranes de pile PEM.

En 2007, le groupe NANOMINES a été élargi aux autres écoles des Mines. Son ambition est désormais plus large. C'est dans cet esprit que début 2008, nous avons organisé la première journée industrielle NANOMINES¹³⁵. J'ai eu la charge de l'organisation et de l'animation de la table-ronde « Applications ». La prochaine édition aura lieu fin janvier 2009. Elle sera organisée par Jean-François HOICHEPIED (CEP/SCPI), secondé par Bernard MONASSE (CEMEF) et moi-même.

Les réunions trimestrielles du groupe NANOMINES représentent désormais un outil d'échanges scientifiques et de collaborations contractuelles de forte valeur ajoutée.

C'est également au titre de mon rôle d'AAS que je participe aux réflexions du comité de montage du GDR CNRS **C'Nano PACA**. La première réunion s'est tenue au CEREGE (Aix-en-Provence) en novembre 2007 et a eu pour but principal de réunir les forces en présence. La seconde a eu pour cadre les Iles de Porquerolles (28, 29 et 30 avril 2008). Il s'agissait alors de préciser les contours d'un consortium de recherche « Nano » en région PACA.

Enfin, mon cœur d'activité étant centré sur la synthèse sol-gel, je suis également adhérent de l'ISGS (*International Sol-Gel Society*).

¹³⁴ AAS.

¹³⁵ Journée industrielle de l'Institut Carnot M.I.N.E.S sur les « Nanomatériaux » (24 janvier 2008, Ecole des Mines de Paris).

- Au niveau applicatif, je participe activement depuis sa création en 2000 au **GESSI**¹³⁶ (Groupe d'échange sur la superisolation thermique du bâtiment) piloté par l'ADEME¹³⁷ regroupant les Mines de Paris, le CSTB, EDF R&D et le CEA, les sociétés TBC, ARCELOR, REXOR, TORAY et MICROTHERM et bientôt, VICAT et DUPONT de NEMOURS. Le GESSI a pour principale mission de fédérer - à l'échelle française - les connaissances et les actions autour des nouveaux matériaux et composants superisolants. Le GESSI organise notamment dans ce but des journées scientifiques regroupant des universitaires et des industriels. Après les journées organisées par le CSTB en 2002 puis au CNAM en 2004 (auxquelles j'ai participé en tant qu'orateur), il s'agit de faire le point sur les avancées scientifiques et techniques obtenues dans les programmes sur les panneaux isolants sous vide (PIV). A cet effet, Bernard YRIEIX et Jérôme JACQUIN (EDF R&D) ont organisé le 22 mai 2008, sur le site des Renardières, la troisième journée technique GESSI. Ma présentation portait dans ce cadre sur les perspectives des superisolants thermiques pour utilisation à pression atmosphérique.

Ces tribunes, associées aux nombreuses présentations que je n'ai cessé d'effectuer au sein de la communauté, sont autant d'éléments contribuant à la concrétisation applicative de mes activités de recherche sur les superisolants thermiques pour le bâtiment. Mes cinq dernières interventions se sont déroulées dans le cadre :

- de la journée organisée par le groupe « Micro et Nanothermique » de la SFT sur la « thermique des matériaux nanoporeux »¹³⁸,
- des Assises du PREBAT¹³⁹ organisées par le pôle de compétitivité TENERRDIS,
- du premier séminaire commun entre les pôles de compétitivité CAPENERGIES et DERBI¹⁴⁰,
- du séminaire des contractants du PREBAT¹⁴¹ organisé par l'ADEME.
- des Rencontres du PREBAT organisées par le pôle DERBI¹⁴².

7. Autres activités

7.1 Enseignement

Mes premiers enseignements ont eu pour cadre des formations de troisième cycle : mastère OSE (de l'EMP) et *Master of Science in « Chemical Engineering »* (de l'ENSTA).

Au sein du Mastère OSE, j'ai initialement coordonné le thème transversal concernant la « Gestion et la valorisation des déchets » (2001). Puis, j'ai pris en charge - pendant deux ans - l'organisation et le suivi du module « Résidentiel, tertiaire et environnement urbain ». Pour ma part, j'interviens sur les aspects « Matériaux et superisolation thermique ».

Dans le cadre du *Master of Chemical Engineering*, j'ai coordonné un séminaire portant sur l'élaboration des matériaux par sol-gel.

¹³⁶ <http://www.ademe.fr/htdocs/publications/lettre/103/tech.htm>

¹³⁷ Les 7 membres fondateurs du GESSI sont l'ADEME, les Mines de Paris, le CSTB, EDF R&D, TBC, le CNAM et ARCELOR.

¹³⁸ Journée de la Société Française de Thermique du 27 janvier 2004, Espace Hamelin, Paris.

¹³⁹ Les Rencontres du PREBAT, les 20, 21 et 22 mars 2007 à Aix-les-Bains.

¹⁴⁰ Séminaire CAPENERGIES - DERBI « Bâtiment à haute efficacité énergétique de type méditerranéen », le 04 avril 2007 à Aix-en-Provence.

¹⁴¹ Séminaire des contractants PREBAT 2005 et 2006, les 29 et 30 janvier 2008 à Sophia Antipolis.

¹⁴² Colloque PREBAT DERBI, les 3, 4 et 5 juin 2008 à Perpignan.

Je suis progressivement passé à l'enseignement de second cycle en montant tout d'abord un TP d'option (« Machines – Energétique ») sur l'extraction au CO₂ supercritique¹⁴³, puis en m'investissant ponctuellement dans les nouveaux outils pédagogiques développés par l'Ecole des Mines : AE (Acte d'Entreprendre) et MIG (Métiers de l'Ingénieur Généraliste).

Jusqu'à présent, mes activités de recherche ne m'ont pas suffisamment permis de m'investir pleinement dans ma mission d'enseignement.

7.2 Séminaires des doctorants et hygiène & sécurité

Mon implication dans la vie quotidienne du laboratoire dépasse le cadre de mes activités de recherche et d'enseignement. Pendant 5 années (2001-2005), j'ai - entre autres - eu la responsabilité de l'organisation des séminaires de présentations orales des doctorants du CEP/Sophia.

Parallèlement, à partir de 2002, j'ai également assumé les fonctions d'ACMO¹⁴⁴ auxquelles je viens de mettre un terme (avril 2007). Désormais, je peux me consacrer davantage à ma nouvelle mission d'AAS ...

7.3 Jurys de thèse

En 2007, j'ai eu l'opportunité d'étendre ma participation à des jurys de thèse au-delà des frontières du laboratoire. J'ai tout d'abord été invité à la soutenance de Roxanne GAVILLON¹⁴⁵ (Thèse de l'Ecole Doctorale 364 « Sciences Fondamentales et Appliquées » de l'Université de Nice – Sophia Antipolis, spécialité « Sciences et Génie des Matériaux » - réalisée au CEMEF) puis je viens d'avoir l'honneur de participer au jury de thèse de Benoit MOREL¹⁴⁶ (Thèse de l'Ecole Doctorale 102, « Santé, Sciences et Technologies » de l'Université de Tours, réalisée au CEA Le Ripault) en tant qu'examinateur.

¹⁴³ Je compte d'ailleurs réitérer cette expérience en montant l'année prochaine, avec Christain BEAUGER, un TP sur la photoélectrolyse de l'eau.

¹⁴⁴ Agent Chargé de la Mise en Œuvre des règles d'hygiène et de sécurité.

¹⁴⁵ « Préparation et caractérisation de matériaux celluloseux ultraporeux », thèse soutenue le 23 mars 2007.

¹⁴⁶ « Vieillissement thermohydrique de silices nanométriques », thèse soutenue le 03 juillet 2008.

Partie 4 :

Conclusions

Durant ces 10 années, j'ai essayé de bâtir **un projet professionnel cohérent**, centré sur les matériaux de type aérogels pour l'énergétique. L'ensemble des actions engagées dans ce cadre me semble aujourd'hui en adéquation avec la *charte* initiale que je m'étais fixée. Rétrospectivement, je soulignerai les trois points suivants.

i) Les travaux ont été guidés par les applications énergétiques (plus particulièrement, la superisolation thermique et à un degré moindre, le stockage et la conversion d'énergie) et se sont attachés à intégrer - autant que faire se peut - l'ensemble de la chaîne énergétique étudiée (de la synthèse à l'application). J'ai d'ailleurs consacré une part significative de mes activités au transfert de technologie.

ii) Les recherches menées se sont avérées éminemment pluridisciplinaires (principalement, synthèse organique et organo-métallique, physico-chimie des matériaux, génie des procédés et thermique), elles ont impliqué de nombreux doctorants et se sont déroulées dans un cadre contractuel dense.

iii) Enfin, je me suis efforcé de maintenir un compromis acceptable entre critères académiques (essentiellement au travers de publications scientifiques) et appliqués.

Aujourd'hui, une des questions *clefs* réside évidemment dans la pertinence de ce programme de recherche. Exprimé en d'autres termes, **mon projet est-il toujours d'actualité ?** La question se pose aussi bien en termes « énergétique » que « matériau ».

• Au niveau « énergétique », la superisolation du bâtiment, le stockage et la conversion d'énergie sont plus que jamais au centre des débats. La consommation totale d'énergie a été multipliée par 7 depuis 1950 en France, le prix du baril s'envole (plus de 110 \$ en avril 2008), les émissions de carbone issues de combustibles fossiles sont 5 fois plus élevées qu'en 1950, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a dépassé 380 ppm en 2005 (en 2050, les scénarios les plus optimistes prévoient une stabilisation aux alentours de 450 ppm), le GIEC¹⁴⁷ estime pour 2100 le réchauffement climatique à plusieurs degrés Celsius, ... Pour limiter l'élévation moyenne de la température de 2 à 3 °C, il faudrait diviser par 2 ces émissions mondiales avant 2050. Comme les émissions des pays en développement vont continuer à croître, les émissions des pays industrialisés devront être divisées par 4 avant cette échéance. **Il s'agit du fameux « facteur 4 » en ligne de mire de notre politique énergétique nationale.**

Pour atteindre cet objectif ambitieux, le secteur du bâtiment se doit d'être un contributeur majeur. La solution retenue réside dans le couplage entre *forte* intégration des énergies renouvelables au bâti et réduction significative des déperditions au travers de l'enveloppe. La trajectoire vers la haute efficacité énergétique passe - pour une large part - par le développement de parois vitrées et opaques très performantes. La Nouvelle Réglementation Thermique (ou RT2000 [*CSTB, 2001*]) puis son premier renforcement quinquenal ont posé les fondements d'une stratégie d'amélioration mais il est évident que l'accroissement des performances isolantes des parois opaques nécessite le développement de nouveaux matériaux très efficaces de type superisolants thermiques. Pour tous les acteurs de la filière, seuls les matériaux nanostructurés permettront d'atteindre les exigences thermiques requises.

Les perspectives énergétiques mondiales à l'horizon 2030¹⁴⁸ soulignent l'absence d'évolution dans la nature des sources ou vecteurs d'énergie utilisés. Il ne fait donc quasiment plus de doute que, du simple fait de la raréfaction des sources d'énergie fossiles, *i*) **la filière**

¹⁴⁷ Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.

¹⁴⁸ Etude WETO – World Energy, Technology and climate policy Outlook – EUR20366.

hydrogène occupera une place importante dans le futur paysage énergétique mondial et **ii) des procédés de stockage encore plus innovants** et plus performants vont devoir émerger.

Qui dit hydrogène dit piles à combustible. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEM) est aujourd'hui considérée par la majorité des constructeurs automobiles et de matériel électronique comme la plus prometteuse réponse aux besoins croissants de sources d'énergie embarquées propres. Un des enjeux du développement de ce type de piles à combustible est la réduction de leur coût. Il repose essentiellement sur un choix pertinent de support de catalyseur, une limitation de la quantité de catalyseur (à base de platine) et une augmentation de la densité de puissance. L'enjeu majeur demeure l'augmentation de la densité de puissance de la pile qui détermine l'encombrement du système mais qui est aussi fortement tributaire de l'élévation du coût de ses constituants. Le coût encore élevé du système pile à combustible (200\$/kW) est en bonne partie dû à la quantité de platine importante nécessaire à l'électrocatalyse. Par exemple, une pile à combustible fournissant 85 kW (type véhicule) contient actuellement environ 100 g de platine (*i.e.* $\sim 1 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$), ce qui correspond à peu près à 3000 \$ au cours actuel du platine. Aussi, il n'est pas envisagé de commercialisation possible avant une réduction de la quantité de platine d'un facteur 5 ... Ce sont notamment les travaux sur les matériaux de *cœur de pile* qui devraient permettre de *faire sauter* les principaux verrous (électrodes, membrane et AME).

Concernant le stockage d'énergie, la communauté française redouble d'efforts. En 2008, un nouvel appel ANR vient de voir le jour sur ce thème : STOCK-E. Une large part des attentes concerne les supercondensateurs. De nouveaux systèmes de transport moins énergivores, moins polluants et s'intégrant mieux dans le paysage urbain sont en cours de développement. Leur *grande* majorité exige l'intégration d'un constituant de stockage d'énergie de forte puissance. Les supercondensateurs représentent une solution *théorique* attractive pour la plupart d'entre eux mais leurs performances doivent encore être significativement améliorées. Leur énergie spécifique est de l'ordre de 6 Wh/kg (ou 1.5 kW/kg sur 10 secondes). Le coût projeté de la technologie actuelle sur des volumes adaptés à l'industrie automobile est de 30 à 40 €/kW (10 secondes). Aujourd'hui, un des principaux objectifs est de doubler l'énergie spécifique et de diviser par 2 le prix projeté de cette technologie. Là encore, des recherches accrues sur la *nanoarchitecture* des matériaux d'électrode apparaissent indispensables.

- Au niveau « matériau », force est de constater que la communauté scientifique travaillant sur les aérogels s'est étiolée au fil des ans. J'en veux pour preuve la fin des congrès ISA¹⁴⁹ en 2003. Néanmoins, un récent regain d'intérêt est *palpable*. Il semblerait tout d'abord que cette famille de matériaux soit sortie de la confidentialité universitaire. Elle est aujourd'hui développée à échelle *pilote* par un grand industriel (CABOT). Parallèlement, elle possède désormais son dossier dans les Techniques de l'Ingénieur, est mentionnée en toutes lettres dans les appels à projets nationaux et européens, suscite à nouveau l'intérêt des conférenciers¹⁵⁰, ... Ces matériaux nanostructurés sont plus que jamais jugés pertinents pour de très nombreuses applications (essentiellement énergétiques). Il suffit pour en juger de se rendre sur le site web d'ASPEN¹⁵¹, actuellement l'industriel le plus actif sur les aérogels.

¹⁴⁹ Le premier ISA a eu lieu à Würzburg en 1989, le dernier (ISA7) s'est déroulé à Washington DC en 2003.

¹⁵⁰ Conférence Intertech Pira « Aerogels » (4-5 décembre 2007 à Boston, USA) et Symposium « Aerogels, foams and other nanoporous materials » Fall Meeting ACS 2008 (17-21 août 2008, Philadelphie, USA).

¹⁵¹ <http://www.aerogel.com>

Ainsi, pour l'ensemble de ces raisons, il me semble possible d'affirmer que :

i) les domaines énergétiques auxquels je me suis attaché nécessitent encore une très forte mobilisation

et

ii) les matériaux aérogels apparaissent comme l'une des solutions nanostructurées *de demain*.

C'est donc bien dans la voie des « matériaux de type aérogels pour l'énergétique » que j'ai l'intention de poursuivre mes travaux. Les principales perspectives sont esquissées dans la partie suivante, aussi bien aux niveaux des recherches à entreprendre que des thèses associées et des projets contractuels à *mettre sur pied*. Je les ai bâties en tentant de maintenir un *réel* équilibre entre *mon cœur de métier* (la superisolation thermique) et mes récentes extensions (stockage/conversion d'énergie et photoproduction d'hydrogène).

Partie 5 :

Perspectives

1. Principales perspectives de recherche

1.1 Procédé d'élaboration

Au niveau « procédé », l'une des solutions pour améliorer la chaîne d'élaboration des matériaux de type aérogels passe notamment par la synthèse des gels directement en milieu supercritique. Gélification, vieillissement et extraction se dérouleraient alors dans un milieu réactionnel (le CO₂ supercritique) et un réacteur uniques. Les gains de temps et d'opération induits devraient être conséquents à échelle industrielle. Ce procédé pourrait même s'avérer continu dans le cas des matériaux très *finement* divisés [Perrut, 2000]. Cependant, hormis les travaux de Shea *et al.* [Loy, 1997], de telles tentatives d'intensification n'ont pas encore permis d'obtenir de matériaux aussi finement nanostructurés que ceux synthétisés classiquement en milieu liquide ([Placin, 2000], [Beckman, 1999] et [Beckman, 2004]). Les travaux sur le sujet ne font que commencer.

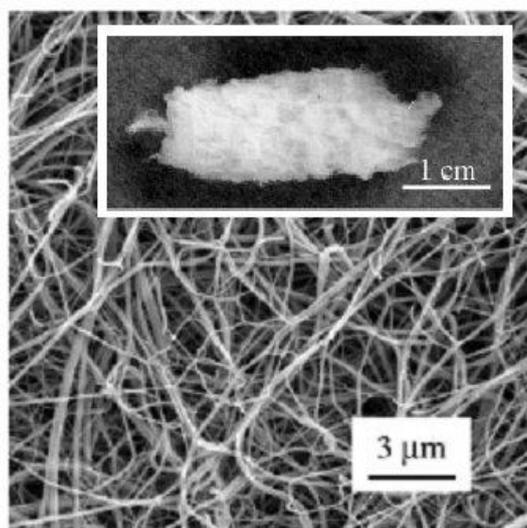


Figure 117 : Aérogel de DDOA (2,3-didecyloxyanthracène) synthétisé puis séché directement dans du CO₂ supercritique [Placin, 2000]

S'atteler à de telles études nécessite des infrastructures que nous ne possédons pas au laboratoire et qui ne peuvent être implémentées qu'au prix d'une profonde restructuration de notre boucle de séchage supercritique. Aussi, nous avons préféré *i*) collaborer avec des spécialistes mondiaux des fluides supercritiques et de leurs applications aux matériaux ([Sarrade, 1996], [Sarrade, 2003], [Calzavara, 2005] et [Hertz, 2006]) et *ii*) concentrer les efforts internes sur les voies de séchage subcritique. Pour le premier point, nous nous sommes rapprochés de l'IFS¹⁵² et sommes en train d'initier un partenariat avec le LFSM¹⁵³ du CEA. Concernant le second, j'envisage de *réimplémenter* au CEP la boucle de cryodessiccation développée au CSTB Grenoble par Jean-Charles MARECHAL et d'étendre son périmètre d'utilisation aux matériaux cellulosiques.

¹⁵² Association « Innovation Fluides Supercritiques » créée en 2007, présidée par Stéphane SARRADE, dont les membres fondateurs sont le CEA Valrho, la CCI de la Drôme, le CNRS, l'Université Montpellier 2, l'ENSCM, les laboratoires Pierre Fabre, la société SEPAREX et le CREE Saint-Gobain. Patrick ACHARD fait partie du conseil d'administration.

¹⁵³ Laboratoire des Fluides Supercritiques et Membranes du CEA/Valrho.

1.2 Superisolation thermique

Le niveau atteint par les travaux menés dans la sphère des superisolants pour le bâtiment nous permet désormais d'envisager une extension à d'autres domaines applicatifs (entre autres, les secteurs aérospatial [Fesmire, 2005], pétrolier *off-shore* [Gibson, 2004] voire cryogénique). Il s'agit là d'une enthousiasmante perspective.

Néanmoins, quelle que soit l'application finale visée, de nombreuses améliorations sont encore nécessaires au niveau des matériaux superisolants développés jusqu'à présent. Cela passe évidemment par la poursuite des recherches sur la voie sol-gel mais surtout par les concepts d'hybridation *au sens large*. Les travaux dans cette direction ont commencé dans le cadre du projet ISOCOMP (voies Ormosil et enrobage) mais doivent être densifiés. Pour cela, j'envisage trois premières pistes autour de composites à base *i*) de polyuréthane et de silices, *ii*) de mousses organiques et de silices et *iii*) de celluloses et de dérivés cellulosiques. Ces trois voies sont brièvement esquissées ci-dessous.

1.2.1 Liantage des isogels

On peut trouver dans la littérature des travaux sur le liantage organique de xérogels granulaires mais les polymères utilisés sont tous trop conducteurs pour espérer maintenir leur faible niveau de conductivité thermique [Schmidt, 1998]. A l'heure actuelle, le liantage permet donc de donner la cohésion mécanique au lit mais dégrade son pouvoir isolant. Utiliser le polyuréthane sol-gel pour donner une cohésion à des milieux superisolants divisés semble *i*) pertinent (car ce polymère apparaît aujourd'hui, comme l'un des polymères les moins conducteurs) et *ii*) relativement aisé (car pouvant être mené par *chimie douce* à température ambiante et par voie subcritique).

Des premiers tests de faisabilité viennent d'être réalisés. Le sol de polyuréthane est coulé sur un lit d'ISOGELS tassé. Le temps de gélification étant de quelques minutes, le sol de polyuréthane - visqueux - n'a pas le temps de diffuser dans la porosité des granules d'ISOGELS. Après lavage du nanocomposite à l'acétone, un séchage au CO₂ supercritique est pratiqué. Les premiers échantillons obtenus démontrent que l'élaboration de tels composites nanostructurés est possible (Figures 118 et 119). Les observations MEB mettent en évidence que le réseau de polyuréthane n'est pas intimement lié à la silice (Figure 120). L'apparente absence de liaisons covalentes est probablement due à la silylation préalable de cette dernière. Des travaux visant spécifiquement à créer des interfaces covalentes doivent être entrepris si le comportement mécanique du composite le nécessite.

Les premiers calculs de conductivité thermique (à partir des mesures de diffusivité thermique et de chaleur spécifique) soulignent la pertinence de ce liantage. Outre la cohésion apportée aux lits d'ISOGELS, la conductivité du composite semble pouvoir demeurer en-dessous de 0.020 W/m.K. En effet, lorsque le sol de polyuréthane *le plus isolant* est utilisé (0.023 W/m.K), on obtient une valeur de 0.019 W/m.K, très proche de la conductivité du lit d'ISOGELS initial et finalement guère plus élevée que la conductivité du grain d'ISOGEL lui-même (0.015 W/m.K). Ces résultats très prometteurs doivent être confirmés avant de poursuivre nos travaux dans cette voie. Il s'agit là du premier *chantier* à initier.



Figure 118 : Vue d'un aérogel composite à base de polyuréthane et de granules d'isogel



Figure 119 : Aérogels de polyuréthane (en bas) et leurs composites à base de granules d'isogel (en haut)

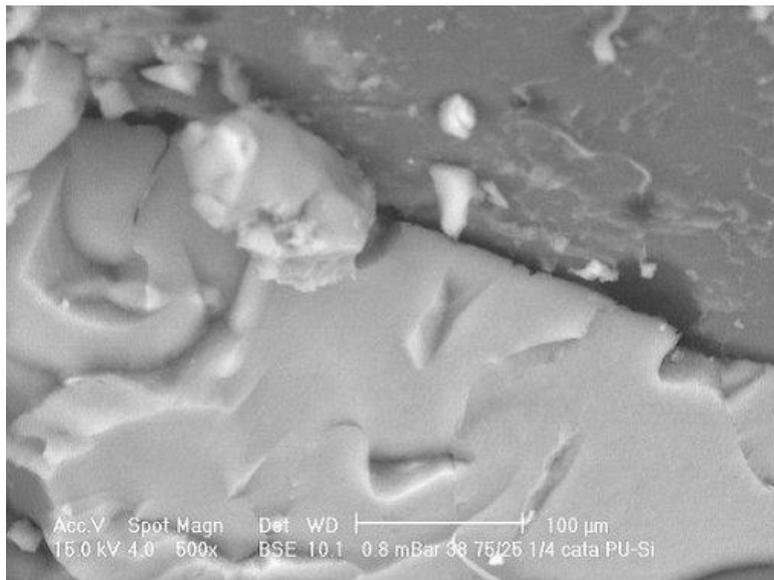


Figure 120 : Cliché MEB d'un aérogel composite à base de polyuréthane et de granules d'isogel (phase claire)

1.2.2 Imprégnation de mousses organiques macroporeuses

Dans le même esprit, il est probablement judicieux d'exploiter la souplesse du procédé sol-gel pour venir imprégner avec des sols de silice des mousses organiques de porosité ouverte.

L'idée applicative visée est d'élaborer des composites isolants mécaniquement plus résistants que les seuls aérogels de silice. Après séchage, les silices nanostructurées viennent remplacer l'air dans les macropores des mousses (ce qui revient à substituer un milieu à 0.025 W/m.K par un milieu se situant entre 0.015 et 0.018 W/m.K) tandis que les parois des cellules organiques viennent renforcer les propriétés mécaniques des composites. De même que pour les composites sol-gel à base de polyuréthane, les premiers essais ont mis en évidence que sans traitement surfacique spécifique des mousses et/ou des gels, aucun mode de liaison covalent entre les phases organique et inorganique n'était observé (Figure 121) mais qu'un tel procédé était réalisable.

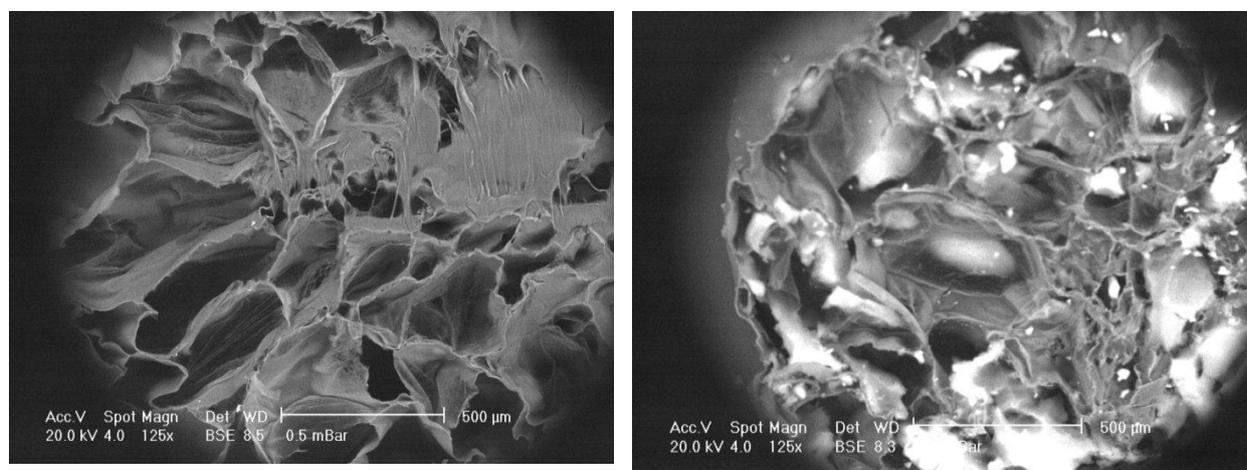


Figure 121 : Mousse organique avant et après imprégnation (respectivement à gauche et à droite)

1.2.3 Elaboration de composites cellulosiques

La troisième et dernière piste concerne l'amélioration de la nanostructure des matériaux cellulosiques vis-à-vis de l'isolation thermique. Dans le contexte d'une politique de développement durable *globale* (visant à maîtriser les consommations tout en valorisant la biomasse), il me paraît important de concentrer plus d'efforts spécifiques sur ce sujet.

Dans le cadre du projet européen AEROCELL, deux voies de synthèse ont été étudiées : par régénération de cellulose pure en milieu aqueux basique¹⁵⁴ et par réticulation sol-gel de dérivés cellulosiques dans l'acétone. Après séchage au CO₂ supercritique, les produits issus de la voie cellulose *pure* (Figure 122) sont légers ($\rho \sim 0.12 \text{ g/cm}^3 \pm 0.01$) mais macrostructurés tandis que ceux à base d'acétate sont plus mésotstructurés (Figure 88) mais présentent des masses volumiques encore trop élevées ($\rho > 0.25 \text{ g/cm}^3$). Il serait donc très pertinent de combiner ces deux voies. La difficulté majeure réside dans les milieux réactionnels généralement incompatibles entre eux.

Ce principal *point dur* pourrait - par exemple - être levé par synthèse sol-gel dans la porosité des matériaux secs issus de la voie cellulose. Ce mode d'élaboration n'est pas sans rappeler le

¹⁵⁴ Cette voie est maîtrisée par nos collègues sophilopolitains du CEMEF.

concept précédent d'imprégnation de mousses macroporeuses de porosité ouverte (Figure 121). Dans un second temps, on envisage également la cogélification au sein d'un même milieu réactionnel de type liquide ionique [Swatloski, 2002]. Cette *ouverture* vers les liquides ioniques pourrait - à terme - s'avérer également utile aux silices sol-gel [Karout, 2007].

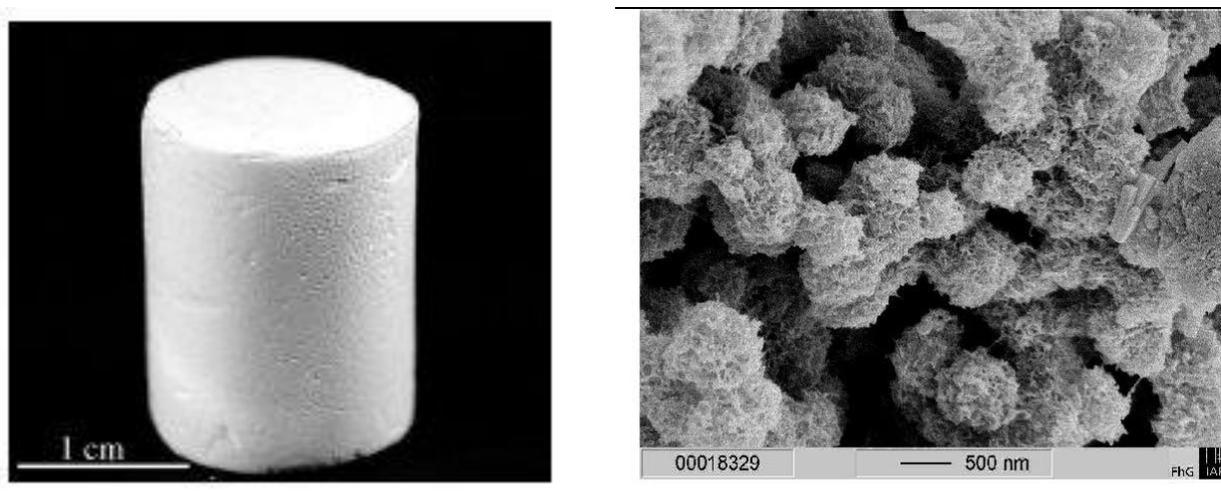


Figure 122 : Aérocellulose à base de cellulose (à gauche) et son cliché MEB (à droite) [Gavillon, 2008]

1.3 Stockage et conversion d'énergie par voie électrochimique

Sur la base des travaux de Florent FISCHER et Claudia HILDENBRAND, je vais - dans un premier temps - participer à l'évaluation des carbones nanostructurés issus de la pyrolyse des composites cellulosiques (évoqués ci-dessus) en tant que matériaux d'électrode de piles PEM et de supercondensateurs.

Parallèlement, je compte poursuivre les travaux récemment initiés autour des membranes de pile PEM. En collaboration avec mes collègues Christian BEAUGER et Jean-François HOCHÉPIED, nous allons étudier l'impact de charges nanostructurées élaborées à *façon* sur les propriétés des membranes NafionTM utilisées à « plus hautes températures ». Les charges envisagées sont de deux sortes : *i*) nanocharges de synthèse (essentiellement à base de dioxyde de titane) élaborées par précipitation et/ou sol-gel et *ii*) argiles naturelles (essentiellement sépiolite) chimiquement modifiées en surface. Outre la synthèse des nanoparticules et la mise en œuvre des membranes composites et/ou hybrides, l'étude *fine* des interfaces entre la matrice organique et les charges minérales sera l'un des points importants sur lequel concentrer nos efforts. Si les propriétés d'usage visées sont atteintes, nous pourrions nous rapprocher du CEMEF, et plus particulièrement de Bruno VERGNES, pour évaluer la mise en forme de tels nanocomposites par des procédés de type extrusion *bivis* [Wiboon, 2006].

1.4 Photocatalyse

Parallèlement, j'envisage également d'élargir l'activité *fraîchement* initiée dans la sphère de la photocatalyse au service de l'énergétique.

La première étape concerne la poursuite des travaux engagés autour de l'élaboration de nanostructures de dioxyde de titane pour la photogénération d'hydrogène. Il est tout d'abord nécessaire de s'atteler à la caractérisation *fine* (optoélectronique, chimique et physico-

chimique) des nanostructures, matériaux nanostructurés et autres nanocomposites élaborés durant cette première phase. A cet effet, avec Daniela D'ELIA et Christian BEAUGER, nous sommes en train de *mettre sur pied* des collaborations scientifiques avec l'UNSA, l'Université de Trieste et l'Université Sud Toulon Var¹⁵⁵ respectivement centrées autour de la réflexion diffuse, de l'UPS¹⁵⁶ et de la microspectroscopie Raman (pour étudier - notamment - l'impact des interfaces et du dopage sur l'absorption du rayonnement visible).

Puis, avec mes collègues Jean-François HOCHEPIED et Christian BEAUGER, nous envisageons de concentrer nos futurs efforts sur *i*) une meilleure maîtrise des interfaces par diverses méthodes (collage [Liu, 2007], enrobage sol-gel, ...), *ii*) le dopage anionique en solution (par exemple à l'azote, par utilisation de précurseurs azotés [Sano, 2004] ou *via* une étape d'imprégnation à l'urée suivie d'une calcination sous ammoniac [Horikawa, 2008]) et *iii*) une meilleure compréhension des phénomènes de photogénération d'hydrogène.

Dans un second temps, il serait intéressant d'étudier la possibilité d'étendre ces recherches aux cellules solaires [Regan, 1991] et aux *superphotocondensateurs* [Miyasaka, 2004] (en couplant par exemple, ces travaux avec ceux menés par ailleurs sur les carbones nanostructurés *verts*) voire à la chimie *verte* environnementale [Herrmann, 2007].

1.5 Valorisation de la surface spécifique et du volume poreux

De nombreux acteurs de la sphère des aérogels ont tenté de valoriser le haut niveau de surface spécifique des aérogels minéraux (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ...) combiné à leur *grand* volume poreux et à leurs *bonnes* stabilités thermique et chimique.

Leur chimie de surface pouvant être aisément modifiée par greffage (aussi bien en solution qu'en phase gaz), les matériaux aérogels ont été intensivement étudiés vis-à-vis de la catalyse ([Vicari, 1969], [Pajonk, 1991], [Cauqui, 1992], ...) voire de la biocatalyse ([Buisson, 2001], [El Rassy, 2003], [Pierre, 2006], ...). D'autres acteurs se sont concentrés plus spécifiquement sur l'exploitation du volume poreux par exemple comme matrice de confinement [Woignier, 1998] ou comme *réservoir* d'énergie potentielle (par cycles d'intrusion-extrusion d'eau dans des matrices hydrophobes [Eroshenko, 1995]).

Pour ma part, c'est avec l'Université fédérale de *Rio Grande do Sul* (UFRGS) de Porto Alegre que j'ai initié quelques travaux sur l'exploitation de la surface spécifique et du volume poreux des aérogels de silice.

Tout d'abord, João DOS SANTOS¹⁵⁷ a greffé à la surface des silices développées au laboratoire¹⁵⁸ des métallocènes de type zirconocènes (Cp_2ZrCl_2 et $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$). Ces catalyseurs sont notamment utilisés pour la polymérisation de l'éthylène. C'est d'ailleurs vis-à-vis de cette réaction que les aérogels ont été étudiés et comparés à des catalyseurs commerciaux. Les aérogels ont présenté des activités catalytiques relativement importantes même à faible taux de greffage mais sont restés en-deçà des performances de la plupart des silices commerciales (silices GRACE 955 et 956 notamment) [Silveira, 2007].

Parallèlement, durant ces dernières années, les recherches sur le confinement et/ou le greffage de molécules photoactives dans/sur des réseaux inorganiques ont connu une forte croissance ([Fang, 2001], [Minoofar, 2002] et [Liu, 2003]) notamment pour le développement de capteurs à fluorescence [Mal, 2003]. C'est dans cette optique qu'avec Fabiano

¹⁵⁵ L2MP (UMR CNRS 6137).

¹⁵⁶ *Ultraviolet Photoelectron spectroscopy*.

¹⁵⁷ Institut de Chimie, UFRGS, Porto Alegre, Brésil.

¹⁵⁸ Dans cette étude, il s'agissait d'aérogels non hydrophobés.

RODEMBUSCH¹⁵⁹ nous avons greffé à la surface des silices de nouveaux colorants de type benzazoles silylés (Figure 123). Les groupements éthoxy de ces derniers réagissent avec les silanols du gel (Figure 124). Après séchage, on se retrouve en présence d'hybrides organiques-inorganiques dont les propriétés structurales (densité, porosité, surface spécifique, ...) demeurent identiques à celles des matrices de silice initiales. Les matériaux ainsi obtenus sont transparents dans le visible et fluorescents dans les domaines du bleu et du vert sous irradiation UV (Figure 125) ([Rodembusch, 2005a] et [Rodembusch, 2005b]). Nous sommes donc en présence d'isolants transparents photoactifs de grande porosité ouverte. Ces travaux pourraient être poursuivis en étudiant les éventuelles modifications de fluorescence dans diverses atmosphères gazeuses (et ce, en vue de développer des capteurs optiques spécifiques à la détection de tel ou tel gaz).

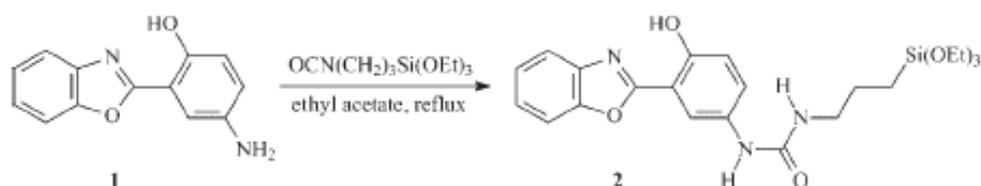


Figure 123 : Schéma de synthèse des benzazoles silylés

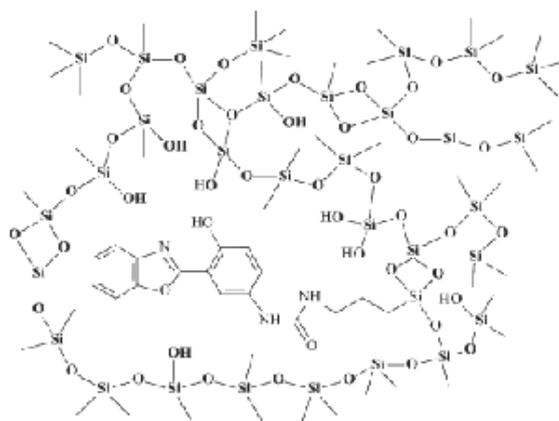


Figure 124 : Représentation schématique de la matrice de silice greffée à partir de benzazoles silylés

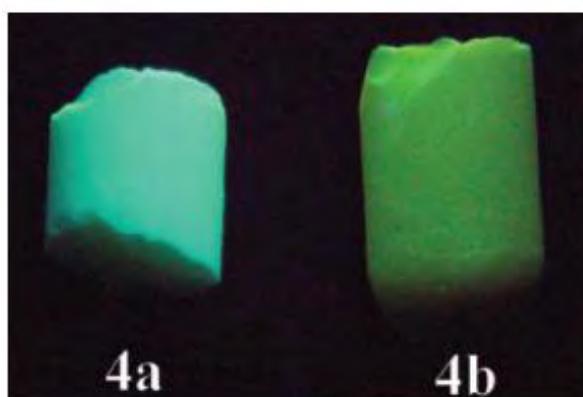


Figure 125 : Fluorescence de divers échantillons hybridés sous rayonnement UV

¹⁵⁹ Laboratoire des nouveaux matériaux organiques, UFRGS, Porto Alegre, Brésil.

La troisième partie des travaux menés avec l'UFRGS a concerné le confinement de nouveaux polymères cristaux liquides (de type polyacrylates) dans la porosité des aérogels. Le but applicatif était de moduler la transmission lumineuse des aérogels et de conférer ainsi à ces isolants des propriétés optiques thermorégulables. D'un point de vue académique, ces travaux avaient pour objectif d'étudier l'influence du confinement sur les transitions de phases. Deux modes d'imprégnation ont été mis en œuvre avec Nadya PESCE DA SILVEIRA¹⁶⁰ selon que l'opération est effectuée *ex situ* (i.e. imprégnation des aérogels par des polymères en solution) ou *in situ* (imprégnation des gels par des monomères suivie d'une photopolymérisation). Les caractérisations menées en DSC et en SAXS ont permis de mettre en évidence que le confinement entraînait une translation du domaine smectique vers de plus basses températures et que la voie *in situ* améliorait significativement le degré d'organisation et la stabilité de la phase smectique [Pesce da Silveira, 2005].

Tout cela pour souligner que la valorisation de la nanostructure exceptionnelle des matériaux aérogels - au travers de l'exploitation du couple *surface/volume* - pourrait à l'avenir devenir un pan non négligeable de mes activités dans ce domaine, en me permettant notamment d'étendre le champ initial énergétique à la sphère des applications environnementales, par exemple, en analysant le potentiel des aérogels de silice vis-à-vis de la séquestration *rapide* de CO₂ [Santos, 2008].

2. Activités contractuelles, thèses et collaborations

2.1 Activités contractuelles

L'ensemble de ces perspectives de recherche ne pourra être mené à bien que si un cadre contractuel *ad hoc* peut être mis en place. Je m'y emploie actuellement.

Pour ce qui est de la superisolation thermique, j'ai coordonné le montage d'une proposition pour le premier appel ANR HABISOL¹⁶¹. Le projet déposé en avril 2008 se nomme ISOCELL et, outre le CEP, regroupe le CEMEF, le GES, le CETHIL, le CEA, le CSTB et la société TEMBEC¹⁶². ISOCELL se propose d'affiner la nanostructure des matériaux cellulose en élaborant notamment des composites à base de cellulose et de ses dérivés.

Parallèlement, le projet ADEME NANOBAT doit en toute logique conduire à un programme de recherche industrielle sur la base du ou des consortium(s) qu'en compagnie du CSTB et de EDF nous aurons bâti(s). Ce programme pourrait prendre la forme d'un PACTE ADEME¹⁶³. Ce cadre de travail permet d'inscrire l'activité contractuelle dans la durée (~ 5 ans) mais repose sur la mise en place - courant 2008 - d'un partenariat avec un *grand* industriel de la chimie prêt à *prédévelopper* des isolants à base d'aérogels. En cela, NANOBAT est un projet crucial pour l'avenir de ces travaux au CEP.

¹⁶⁰ Institut de Chimie, UFRGS, Porto Alegre, Brésil.

¹⁶¹ HABISOL est une émanation des programmes ANR PREBAT et SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE.

¹⁶² Dans le cadre d'ISOCELL, le GES a pour mission de caractériser la nanostructuration des matériaux développés, le CETHIL s'attache à la caractérisation et la modélisation *fine* de la conductivité thermique, le CEA a pour objectif de maîtriser le retrait des matrices en contact avec le CO₂ supercritique, le CSTB caractérise les propriétés d'usage des produits (coefficient de déperdition, tenue au feu, vieillissement hydrique, émission de COV, ...) et enfin, la société TEMBEC fournit des celluloses de spécialités.

¹⁶³ Programme d'Actions Concertées en Technologie de l'Energie. C'est par le biais de ce type d'outil que j'ai débuté mes activités contractuelles en 1996 ...

Concernant le cœur de pile PEM, il est d'ores et déjà prévu que la part de l'abondement Carnot M.I.N.E.S que le CEP réserve à l'axe 3 soit affectée au développement de nouvelles membranes protoniques nanochargées¹⁶⁴.

Enfin, au niveau des matériaux photocatalytiques, dans le cadre de l'appel ANR PAN-H 2008, nous venons de déposer la proposition TITAN. Ce projet est coordonné par le CEP (Christian BEAUGER) et regroupe l'IRCELYON¹⁶⁵ et les sociétés MARION TECHNOLOGIES et TECHNIX. TITAN vise *i*) à développer des nanostructures de TiO₂ dopées et performantes pour la photogénération d'H₂ et *ii*) à mettre clairement en évidence des pistes pertinentes pour améliorer leurs rendements de photoconversion.

Dans l'hypothèse d'une issue favorable, ce tripode contractuel devrait permettre d'assurer à court terme la poursuite des recherches engagées sur les fronts de la superisolation thermique, de la conversion d'énergie et de la photoproduction d'hydrogène.

2.2 Thèses et publications

Chacun des trois projets *en ligne de mire* (ISOCELL, Carnot MEMBRANES et TITAN) devrait donner lieu à une thèse. Bien évidemment, ces thèses ne pourront être lancées que si les financements contractuels évoqués ci-dessus sont obtenus.

Là aussi, dans l'optique d'une issue favorable, je dirigerais la thèse ISOCELL, codirigerais la thèse TITAN en compagnie de Jean-François HOCHÉPIED (avec un concadrement de Christian BEAUGER) et participerais à la cellule d'encadrement de la thèse MEMBRANES. Ces thèses démarreraient à la prochaine rentrée universitaire. Les procédures de recrutement respectives sont en cours.

Mon double objectif en matière de thèse est *i*) de respecter un taux maximum de 3 directions de thèse simultanées (si possible, limité à 2) et *ii*) d'en maintenir une répartition uniforme entre mes 3 principales activités de recherche (superisolation thermique, conversion/stockage d'énergie par voie électrochimique et photoconversion). Le schéma actuel (en termes de calendrier et de sujet) est en *assez bonne* adéquation avec cet objectif.

D'un point de vue académique, ce sont ces thèses qui doivent entretenir le *flux* de publications. Leur structuration - schématiquement - en 2 parties (respectivement centrées d'une part, sur l'élaboration des nanomatériaux et leur caractérisation et d'autre part, sur la mise en oeuvre et l'évaluation applicative) permet d'envisager 2 articles par thèse, l'un sur le matériau et/ou son procédé d'élaboration, l'autre sur ses propriétés applicatives.

2.3 Collaborations

Enfin, pour contribuer à améliorer la qualité des recherches menées, l'extension des collaborations est indispensable. Les montages contractuels récents et en cours ont déjà permis de créer de premiers liens solides avec les *centres d'excellence* que sont le GES, le CETHIL, l'IRCELYON, EDF R&D et le CEA. Nos premières collaborations sont respectivement centrées sur la caractérisation texturale des matériaux nanostructurés, la

¹⁶⁴ Le nom retenu pour cette action est Carnot MEMBRANES.

¹⁶⁵ Dans le cadre de TITAN, l'IRCELYON a pour mission d'une part, de développer des précurseurs azotés et soufrés à *façon* et d'autre part, de caractériser les propriétés opto-électroniques des différents nanomatériaux élaborés puis de modéliser leur impact sur la photoproduction d'H₂.

métrologie thermique *fine*, la photocatalyse, le comportement thermohydrrique et l'extraction supercritique.

Parallèlement, les contacts informels réguliers que le consortium NANOBAT (ADEME, ARMINES, CSTB et EDF R&D) entretient avec de grands industriels de la chimie¹⁶⁶, décidés à se lancer sur les traces de BASF sur le marché de la superisolation thermique du bâtiment, devraient permettre d'élargir significativement la sphère des coopérations industrielles.

3. Equipements scientifiques

Pour poursuivre ces recherches dans les meilleures conditions possibles, il me semble indispensable que l'équipe accroisse son parc d'équipements scientifiques. Bien évidemment les budgets inhérents à ce type d'investissement sont généralement très conséquents. C'est pourquoi je ne *ciblerai* en priorité que deux appareillages, respectivement destinés à la caractérisation morphologique et à la métrologie thermique.

- Au niveau morphologique, les collaborations *de longue date* (LSP, ULG, ...) et les plus récentes (SAFT, GES, ...) nous ont permis et nous permettent encore d'accéder à la nanostructuration interne des matériaux élaborés au laboratoire. Cependant ce mode de fonctionnement impose d'effectuer des choix parfois frustrants. Aussi, acquérir un appareillage permettant de comparer *rapidement* les échantillons entre eux me semble *un plus* évident. L'ambition n'est pas de viser le niveau d'excellence des partenaires cités mais de développer une certaine autonomie permettant d'identifier *en première approximation* les voies de synthèse les plus pertinentes.

Compte tenu du fait que l'équipe SCPI du CEP possède un appareillage de sorption de gaz Micromeritics ASAP 2010, c'est un équipement de type porosimètre à mercure qui me semble le plus complémentaire. Charge à nous de mettre en pratique les modèles non-intrusifs élaborés à Liège par René PIRARD ...

- Au niveau thermique, la caractérisation de la conductivité - en interne, au moyen du CT-mètre et en externe, au moyen du μ -fluxmètre du CSTB - nécessite des échantillons de trop grandes dimensions pour que de nombreux tests puissent être réalisés par exemple, dans le cadre d'une étude paramétrique pilotée par un plan d'expérience. Pour s'affranchir de cette contrainte, certains acteurs de la sphère des aérogels superisolants ont développé leur propre outil métrologique ([Zeng, 1995b], [Stangl, 1995], ...). Un développement d'une telle qualité n'est réaliste qu'au sein de laboratoires de thermique (par exemple, le TREFLE à Bordeaux, le LEMTA à Nancy, le LET à Poitiers, ...). C'est notamment la raison pour laquelle nous venons de nous rapprocher du CETHIL.

Néanmoins, pour sélectionner les matrices poreuses les plus performantes, posséder un outil permettant de tester *rapidement de petites éprouvettes* devient nécessaire. Aussi, c'est vers une solution commerciale qu'il me semble opportun de nous orienter. A l'heure actuelle, il n'existe *sur la place* que la technique *directe* du disque chaud (appareillage Hot-Disk, développé par la société Hot-Disk AB en Suède, relayée en France par le laboratoire TREFLE de l'ENSAM Bordeaux) et la méthode *indirecte* Flash (Gamme NanoFlash, MicroFlash, ... développée par la société NETSCH). Des premiers tests viennent d'être entrepris avec ces acteurs commerciaux afin de choisir l'outil le mieux adapté à nos superisolants.

A court terme ce type d'acquisitions devrait nous permettre d'accroître l'autonomie et l'efficacité de l'équipe.

¹⁶⁶ Pour des raisons de confidentialité, il n'est pas possible de les nommer dans le cadre de ce document.

Remerciements

Durant ces 15 années depuis mon arrivée à l'Ecole des Mines de Paris, j'ai été aidé par de nombreuses personnes. L'ensemble des recherches engagées et des résultats obtenus n'a été rendu possible que grâce à leur soutien. Je tiens donc à remercier tout particulièrement :

- Patrick ACHARD, pour m'avoir accueilli dans son équipe, orienté, conseillé, ... Mon projet de recherche est bien évidemment le fruit de cette *formation*.
- L'ADEME, et plus particulièrement Samira KHERROUF, Marc CASAMASSIMA et Pierre HERANT¹⁶⁷, pour avoir assidûment soutenu ces recherches et nous avoir ainsi permis de maintenir un cadre contractuel de grande qualité.
- Les Professeurs Gérard PAJONK (LACE) et Mari-Ann EINARSRUD (NTNU), pour m'avoir enseigné la science du sol-gel et des matériaux aérogels.
- Françoise EHRBURGER-DOLLE (LSP) et René PIRARD (ULG), ainsi que plus récemment Bernard SIMON (SAFT R&D), pour avoir mis leurs compétences en caractérisation morphologique des nanoporeux *au service* des matériaux élaborés dans l'équipe.
- Le CSTB¹⁶⁸, et plus particulièrement Bruno CHEVALIER, Hébert SALLEE et Daniel QUENARD, pour la caractérisation physique (notamment thermique, hydrique et optique) des superisolants développés ainsi que Jean-Charles MARECHAL, pour m'avoir initié à la chimie des polyuréthanes.
- La société PCAS¹⁶⁹, et plus particulièrement, Pierre BONNARDEL, Marcel DURANT et Dominique VALETTE mais également Mike FUNNELL et Régis PECQUET, pour le très fructueux partenariat industriel *entretenu* autour des silices nanostructurées.
- L'équipe TEP du CEP, et plus particulièrement Christophe COQUELET et Pascal THEVENEAU, pour la métrologie et la thermodynamique des fluides supercritiques.
- Elisabeth RODIER et Didier LECOMTE (EMAC), pour leur expertise en transferts de matière et de chaleur.
- Le CEMEF, et plus particulièrement Monique REPOUX pour son support en microscopie électronique à balayage ainsi que Tatiana BUDTOVA et Patrick NAVARD¹⁷⁰, pour nous avoir facilité l'accès au domaine de la cellulose.
- Nadya PESCE DA SILVEIRA (UFGR, Porto Alegre) pour m'avoir permis de réaliser ma principale mission à l'étranger à ce jour.

Je tiens également à remercier Pierre ILBIZIAN, pour son soutien technique quotidien, « mes » premiers doctorants Yasmine MASMOUDI, Antoine BISSON et Florent FISCHER, pour s'être autant impliqués dans leur mission de formation par la recherche, ainsi que Christian BEAUGER, nouveau membre de l'équipe EM&P arrivé courant 2006, grâce à qui - notamment - les extensions vers les membranes conductrices protoniques et la conversion photocatalytique ont été rendues concrètes.

¹⁶⁷ Département Bâtiment et Urbanisme, ADEME Sophia Antipolis.

¹⁶⁸ Département « Enveloppes et Revêtements », équipe « Physique des Matériaux » (Centre de Grenoble).

¹⁶⁹ Département R&D, Longjumeau.

¹⁷⁰ Groupe PCP (Physique et Chimie des Polymères).

Annexes

Annexe 1

Curriculum Vitae

RIGACCI Arnaud
16, rue Foncet 06 000 NICE
Né le 02 mai 1971 à Draguignan (Var)

Ecole des Mines de Paris (EMP)
Centre Energétique et Procédés (CEP)
06 904 Sophia Antipolis Cedex

FORMATION

- 1994/1998** **Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris**
Spécialité « Energétique »
Mention Très Honorable avec les Félicitations du jury
- 1993/1994** **Diplôme d'Etudes Approfondies en Sciences et Génie des Matériaux**, DEA INPG (commun à l'ENSMSE et l'INSTN)
Mention Très Bien
- 1991/1994** **Diplôme d'ingénieur INPG**
ENS d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble (ENSEEG¹⁷¹)
Mention Bien
- 1989/1991** **Mathématiques Supérieures et Mathématiques Spéciales**
Lycée Masséna (Nice)
- 1988/1989** **Baccalauréat C**
Lycée Saint-Exupéry (Saint-Raphaël, Var)
Mention Très Bien

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Depuis le 01/11/2004,
Du 01/04/1998 au 31/10/2004,

Responsable Scientifique au CEP / EMP
Maître Assistant associé¹⁷² au CENERG¹⁷³ / EMP

- **Recherches sur les matériaux nanostructurés *sol-gel* pour l'énergétique**
- **Membre de l'équipe « Energétique, Matériaux et Procédés » (EM&P)**
- **Animateur de l'axe scientifique « Nanomatériaux et Energie » du CEP**

- **Thèmes scientifiques :** synthèse sol-gel, séchage supercritique, propriétés thermo-physiques, cinétique électrochimique, ...
- **Compétences développées :** encadrement d'élèves chercheurs, gestion de projets, animation de groupes de travail, prévention des risques, ...

¹⁷¹A la rentrée universitaire 2008/2009, l'ENSEEG, l'ENSPG et l'ENSERG seront regroupées au sein de la nouvelle école de l'INPG PHELMA (« Physique, Electronique et Matériaux »).

¹⁷² Successivement Attaché Temporaire de Recherche puis Maître Assistant associé.

¹⁷³ Le Centre d'Energétique (CENERG) est devenu le CEP fin 2004.

Annexe 2

Articles

ARTICLES PUBLIES

R.A. Strom, Y. Masmoudi, A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, B. Chevalier, M.A. Einarsrud

Strengthening and aging of wet silica gels for scaling-up of aerogel preparation

Journal of Sol-Gel Science and Technology 41 (2007) 291-298

F. Silveira, G.P. Pires, C.F. Petry, D. Pozebon, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, A. Rigacci

Effect of silica texture on grafting metallocene catalysts

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 265 (2007) 167-176

E. Guilminot, F. Fischer, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, P. Achard, E. Chainet

Use of cellulose-based carbon aerogels as catalyst support for PEM fuel cell electrodes : electrochemical characterization

Journal of Power Sources 166 (2007) 104-111

F. Fischer, A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon-Fabry, P. Achard

Cellulose-based aerogels

Polymer 47 (2006) 7636-7645

Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, P. Achard

Diffusion during the supercritical drying of silica gels

Drying Technology 24 (2006) 1-6

F.S. Rodembusch, L.F Campo, V. Stefani, A. Rigacci

The first silica aerogel fluorescent by excited state intramolecular proton transfer mechanism (ESIPT)

J. Mater. Chem. 15 (2005) 1537-1541

F.S. Rodembusch, L.F Campo, A. Rigacci, V. Stefani

A new ESIPT fluorescent dye-doped silica aerogel

Macromol. Symp. 229 (2005) 188-193

N. Pesce da Silveira, F. Ehrburger-Dolle, C. Rochas, A. Rigacci, F.V. Pereira, H. Westfahl

Smectic ordering in polymer crystal-liquid aerogel nanocomposites as investigated by SAXS and DSC

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 79 (2005) 579-585

A. Rigacci, M.A Einarsrud, R. Pirard, F. Ehrburger-Dolle, B. Chevalier

Improvement and scaling-up of the silica aerogels strengthening process by washing and aging

Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 196-201

A. Rigacci, J.C. Maréchal, M. Repoux, M. Moreno, P. Achard

Elaboration of aerogels and xerogels of polyurethane for thermal insulation

Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 372-378

- A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, P. Achard
Effective thermal conductivity of divided silica xerogels beds
Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 379-384
- A. Bisson, E. Rodier, A. Rigacci, D. Lecomte, P. Achard
Kinetic study of evaporative drying of treated silica gels
Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 230-237
- R. Pirard, A. Rigacci, J.C. Maréchal, P. Achard, D. Quenard, J.P. Pirard
Characterization of porous texture of hyperporous polyurethane based xerogels and aerogels by mercury porosimetry using densification equation
Polymer 44 (2003) 4881 - 4887
- A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, P. Achard
Drying of silica gels to obtain aerogels : phenomenology and basic techniques
Progress in Drying Technologies, Vol. 4, - special issue of Drying Technology, Vol.21, Number 4 (2003) 593 - 628
- A. Rigacci, B. Ladevie, H. Sallée, B. Chevalier, P. Achard, O. Fudym
Comparative equivalent conductivity measurements of large monolithic silica aerogels for transparent super-insulation applications
High-Temperatures and High-Pressures 34 (2002) 549-559
- A. Rigacci, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler, B. Chevalier, H. Sallée, P. Achard *et al.*
Investigation of the multi-scale structure of silica aerogels by SAXS
Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 187-193
- M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle
Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes
Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 1-7
- S. Berthon, O. Barbieri, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler, P. Achard, F. Bley, A.M. Hecht, F. Livet, G.M. Pajonk, N. Pinto, A. Rigacci, C. Rochas
DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels
Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 154-161
- A. Rigacci, P. Achard, F. Ehrburger-Dolle, R. Pirard
Structural investigation in monolithic silica aerogels and thermal properties
Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 260-265

Annexe 3

Communications

PRINCIPALES COMMUNICATIONS

2008

- A. Rigacci

Cellulosic aerogels for energy applications

Fall Meeting ACS, Poly Division, 17-21 aout 2008, Philadelphie (USA)

Polymer Preprint (**oral**)

2007

- A. Rigacci, Y. Suzuki, M. Jimenez, D. D'Elia, C. Beauger, J.F. Hochepped, P. Achard

Synthesis of titanium dioxide for hydrogen production

XIVth International Sol-Gel Conference, 02-07 septembre 2007, Montpellier, Abstract Book page 610 (poster)

- C. Hildenbrand, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, B. Simon, P. Achard

Influence of sol-gel parameters on cellulose-acetate aerogels and their carbon counterparts

XIVth International Sol-Gel Conference, 02-07 septembre 2007, Montpellier, Abstract Book page 353 (poster)

- F. Fischer, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, B. Simon, P. Achard

Macroporous nanostructured carbons from cellulosic aerogels

XIVth International Sol-Gel Conference, 02-07 septembre 2007, Montpellier, Abstract Book page 350 (poster)

- A. Bisson, A. Rigacci, P. Bonnardel, P. Achard

Hydrophobic silica xerogels for thermal super-insulation : synthesis and properties

XIVth International Sol-Gel Conference, 02-07 septembre 2007, Montpellier, Abstract Book page 342 (poster)

- Y. Masmoudi, A. Rigacci, R. A. Strom, M.A. Einarsrud, P. Achard

Influence of sol-gel synthesis on diffusion phenomena during supercritical CO₂ drying of silica gels

XIVth International Sol-Gel Conference, 02-07 septembre 2007, Montpellier, Abstract Book page 354 (poster)

2006

- A. Rigacci, P. Ilbizian, P. Achard

Les aérogels : des matériaux prometteurs pour les applications énergétiques et environnementales

Matériaux 2006, 13-17 novembre 2006 Dijon, CD-Rom (**oral**)

2005

- A. Rigacci, M. Tantot-Neirac
Aerogel-like materials for building super-insulation
2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, 13-16 Novembre 2005, Bilbao (Espagne), *CD-Rom (poster)*
- F. Fischer, E. Guilminot, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, E. Chainet, P. Achard
Nanostructured carbons from cellulose aerogels for PEM-FC electrodes : elaboration and electrochemical characterization
7th European symposium on Electrochemical Engineering, 3-5 Octobre 2005, Toulouse, *Proceedings pp. 333-338 (poster)*
- Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ibizian, P. Achard
Solvent diffusion during the supercritical CO₂ drying of silica aerogels
11th Polish Drying Symposium XI PSS, 13 – 16 septembre 2005, Poznan (Pologne), *CD-Rom (oral)*

2003

- A. Rigacci, F. Ehrburger-Dolle, R. Pirard, A. Bisson
On the influence of ultrasonic stirring on silica aerogels
7th International Symposium on Aerogels (ISA7), 2-5 Novembre 2003 Alexandria (Virginie, USA), *Abstract Book (poster)*

2002

- A. Bisson, A. Rigacci, P. Achard, E. Rodier, D. Lecomte,
Présentation générale du séchage de gels de silice nanostructurés
20^{ème} Journée de l'AFSIA sur la Formulation, la Mise en Oeuvre et le Séchage des solides fins, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 07-08 Mars 2002, *Cahier de l'AFSIA n° 20, pp. 111-119 (oral)*
- N. Pesce da Silveira, A. Rigacci, F. Ehrburger-Dolle, E. Geissler
Liquid crystalline polymers confined in a silica aerogel: a SAXS study
XIII ESRF User's Meeting, Fibers and Polymers Workshop, 11-12 Février 2002, Grenoble, *(poster)*

2000

- A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, K.I. Jensen, J. Schultz, B. Chevalier, P. Nitz, D. Valette, P. Achard, G.M. Pajonk, M. Durant, M. Ryden, S. Buathier, M.A. Einarsrud, E. Nilsen

Feasibility study of a large-scale elaboration process of transparent and monolithic silica aerogels - Presentation of the European HILIT project (Highly Insulating and Light Transmitting aerogel glazing for windows)

6th International Symposium on Aerogels (ISA6), 7-10 Octobre 2000 (Albuquerque, Nouveau-Mexique, USA), *Abstract Book*, (**oral**)

- A. Rigacci *et al.*,

A large-scale elaboration process of transparent and monolithic silica aerogels

7th Meeting on Supercritical Fluids, 6-8 Décembre 2000, Antibes, *Proceedings pp. 205-210*, (**oral**)

- A. Rigacci, J.C. Maréchal R. Pirard, M. Repoux, P. Ilbizian, B. Chevalier, P. Achard, ***Synthesis, supercritical drying, structural and thermal properties of polyurethane aerogels : preliminary results***

7th Meeting on Supercritical Fluids, 6-8 Décembre 2000, Antibes, *Proceedings pp. 237-242* (poster)

1999

- A. Rigacci, P. Achard, P. Ilbizian, F. Ehrburger-Dolle, R. Pirard

Elaboration d'aérogels monolithiques de silice et étude des relations entre leur structure interne et leur conductivité thermique équivalente mesurée en régime transitoire par la méthode de la sonde à choc

SFT99 « Thermique et Matériaux », Arcachon, Mai 1999, *Actes du Congrès (Elsevier) pp. 363-368* (poster)

- B. Ladevie, A. Rigacci, O. Fudym, P. Achard, P. Ilbizian

Caractérisation thermique d'aérogels monolithiques de silice en régime transitoire par les méthodes ruban chaud et Flash

SFT99 « Thermique et Matériaux », Arcachon, Mai 1999, *Actes du Congrès (Elsevier) pp. 321-326* (poster)

- A. Rigacci, P. Ilbizian, P. Achard

Direct CO₂ supercritical drying of large monolithic silica aerogels for transparent insulation application

6th Meeting on Supercritical Fluids « Chemistry and Materials », Nottingham, Avril 1999, *Proceedings pp.23-(oral)*

Annexe 4

Projets contractuels

PRINCIPAUX PROJETS CONTRACTUELS

Les différents contrats de recherche (hormis la convention CIFRE confidentielle) sont listés ci-dessous (avec mention de l'intitulé et/ou de l'acronyme, de la période calendaire et des partenaires).

La nomenclature utilisée est la suivante : (1) **montage** ou (2) participation au montage, (3) **coordination** ou (4) coordination de tâches et (5) **suivi financier**.

Projets européens						
<i>Projet</i>	<i>date</i>	<i>Partenaires</i>	(1)	(2)	(3)	(4) (5)
Projet STREP NMP FP6 n° 505 888 -1 (<u>Acronyme</u> : AEROCELL) «Aerocellulose and its carbon counterparts – porous, multifunctional nanomaterials from renewable resources»	2004 - 2007	<u>LENZING AG</u> ¹⁷⁴ (Autriche), <u>COGNIS</u> (Allemagne), <u>GENIALAB</u> (Allemagne), <u>NATEX</u> (Autriche), <u>NOVAMONT SpA</u> (Italie), <u>UMIST</u> (Manchester, Angleterre), <u>IAP Fraunhofer IAP</u> (Berlin, Allemagne), <u>SAFT SA</u> (Bordeaux), <u>LEPMI/INPG</u> (UMR 5631, Grenoble).		x		x x
Projet JOULE FP5 n° ENK6-CT-2002-00648 (<u>Acronyme</u> : HILIT+) «Highly Insulating and Light Transmitting Aerogel Glazing for Super Insulating Windows»	2002 - 2005	<u>AIRGLASS AB</u> (Suède), <u>PCAS</u> (France), <u>BYG.DTU</u> (Lyngby, Danemark), <u>Fraunhofer ISE</u> (Freiburg, Allemagne), <u>CSTB</u> (Grenoble), <u>NTNU</u> (Trondheim, Norvège), <u>LTH</u> (Lund, Suède)		x		x x
Projet JOULE FP4 n° JOR3-CT97-0187 (<u>Acronyme</u> : HILIT) « Highly Insulating and Ligth Transmitting aerogel glazing for window »	1998-2001	<u>AIRGLASS AB</u> (Suède), <u>AIR LIQUIDE AB</u> (Suède), <u>PCAS</u> (France), <u>BYG.DTU</u> (Lyngby, Danemark), <u>Fraunhofer ISE</u> (Freiburg, Allemagne), <u>CSTB</u> (Grenoble), <u>UCBL</u> (UMR 9977, Lyon)		x		x x

¹⁷⁴ Les partenaires industriels sont soulignés.

Projets ADEME						
<i>Projet</i>	<i>date</i>	<i>Partenaires</i>	(1)	(2)	(3)	(4) (5)
Convention n° 07.04.C.0022 (<u>Acronyme</u> : NANOBAT) « Superisolants à pression atmosphérique : étude prospective de développement de composants à base d'aérogels »	2007 - 2008	<u>EDF R&D</u> (Les Renardières) CSTB (Grenoble)	x		x	x
Convention n° 03.04.C.0136 (<u>Acronyme</u> : PU3) « Optimisation des voies d'élaboration « douces » ou (sub-critiques) de matériaux nanostructurés à base de polyuréthane pour la superisolation des bâtiments »	2004 - 2005	CSTB (Grenoble)	x		x	x
Convention n° 01.04.062 (<u>Acronyme</u> : ISOGEL) « Elaboration et étude de matériaux divisés nanostructurés hydrophobes à base de silice pour la superisolation thermique »	2001 - 2004	<u>PCAS</u> (Longjumeau)	x		x	x
Convention n° 02.04.027 (<u>Acronyme</u> : PU2) « Elaboration d'aérogels et de xérogels de polyuréthane pour la superisolation thermique »	2003	CSTB (Grenoble)	x		x	x
Convention n° 01.04.064 (<u>Acronyme</u> : PROSPECTIVE) « Superisolants thermiques à base de matériaux nanostructurés et isolation thermique du bâtiment – Etude prospective »	2002	<u>TBC</u> (Colomiers)	x		x	x
Convention n° 99.04.086 (<u>Acronyme</u> : PU) « Faisabilité et conditions d'élaboration de matériaux nanostructurés à base de gels de polymères »	2000	CSTB (Grenoble)	x		x	x
Convention n° 98.04.026 (<u>Acronyme</u> : PACTE2) « Développement d'un procédé de séchage supercritique direct d'aérogels monolithiques de silice de grandes dimensions »	1996 - 1999	<u>PCAS</u> (Longjumeau), <u>SAINT-GOBAIN Vitrages</u> (Thourotte), CSTB (Grenoble), LGPSD (UMR 2392, Albi), UCBL (UMR 9977, Lyon).	x		x	x

Projets ANR						
<i>Projet</i>	<i>date</i>	<i>Partenaires</i>	(1)	(2)	(3)	(4) (5)
Convention USAR/ANR 06.MAPR.0004.01 (Acronyme : CARBOCELL) « Nouveaux carbones nanostructurés à partir de cellulose et de ses dérivés pour le stockage et la conversion d'énergie »	2007 - 2009	CEMEF (Sophia-Antipolis), LEPMI (Grenoble), SAFT (Bordeaux), BATSCAP (Quimper), PAXITECH (Grenoble), TIMCAL (Bodio, Suisse)	x			x
Convention ADEME/ANR 05.04.C.0085 (Acronyme : ISOCOMP) « Elaboration, développement et étude de composants d'enveloppes superisolantes à base de silices nanostructurées »	2006 - 2008	PCAS (Longjumeau), CSTB (Grenoble), SIRIUS (Le Rouret)	x		x	x
Convention ADEME/ANR 05.04.C.0082 (Acronyme : NANO-PU) « Polyuréthane nanostructuré superisolant : étude de faisabilité pré-industrielle »	2006 - 2007	CSTB (Grenoble), EMAC (Albi), TBC (Colomiers)	x		x	x
Contrats Carnot M.I.N.E.S						
<i>Projet</i>	<i>date</i>	<i>Participants</i>	(1)	(2)	(3)	(4) (5)
Contrat ARMINES n° 61 180 (Acronyme : TiO2) « Dioxyde de titane nanostructuré et nanoporeux pour photogénération électrochimique d'hydrogène »	2006 - 2009	Equipes EM&P, SCPI et PLASMA du CEP	x		x	
Contrat ARMINES n° 61 178 (Acronyme : NANOSTRUCTURES) « Elaboration de membranes Nafion TM nanochargées »	2006 - 2008	Groupe NANOMINES des Ecoles des Mines	x		x	

Bibliographie

- [Alié, 2002a] C. Alié, *Synthesis of silica with tailored morphology by sol-gel process*, Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique (2002)
- [Alié, 2002b] C. Alié, A.J. Lecloux, J.P. Pirard, *Control and characterisation of the morphology of solids prepared via sol-gel chemistry*, Recent Res. Devel. Non-Crystalline Solids 2 (2002) 335-362
- [Alberti, 1978] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, G. Levi, *Inorganic ion exchange membranes consisting of microcrystals of zirconium phosphate supported by Kynard®*, J. Membr. Sci. 3 (1978) 179-190
- [Alberti, 1999] G. Alberti, M. Casciola, S. Cavaglio, R. Vivani, *Proton conductivity of mesoporous zirconium phosphate pyrophosphate*, Solid State Ionics 125 (1999) 91-97
- [Andersson, 2005] V. Andersson, B. Sundén, *Numerical investigation of the drying process of silica gels in supercritical carbon dioxide*, Progress in Computational Heat and Mass Transfer, Eds. R. Bennacer, A.A. Mohamad, M. El Ganaoui, J. Sicard, Lavoisier (2005) 144-149
- [Antonietta-Boulis, 1996] M. Antonietta-Boulis, Aheed G. Boulis, *Thermally insulative, microporous xerogels and aerogels*, US Patent 5 525 643 (1996)
- [Antonucci, 1997] P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite nafion®-silica electrolyte for high temperature operation*, Solid State Ionics 125 (1997) 431-437
- [Arribart, 2002] H. Arribart, *Le verre et l'énergie*, Verre 7 n°6 (2002), 20-25
- [Asahi, 2001] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Oaki, T. Yaga, *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*, Science 293 (2001) 269-271
- [Aspen, 2000] J. Ryu, *Flexible aerogel superinsulation and its manufacture*, US Patent 6 068 882 (2000)
- [Aspen, 2002] C.J. Stepanian, G.L. Gould, R. Begag, *Aerogel composites with fibrous batting*, US Patent 2000/0094426 A1 (2002)
- [Aspen, 2007] R. Trifu, N. Bbobho, *Flexible coherent insulating structures*, US Patent, 2007/0173157 A1 (2007)
- [Atofina, 2003] Communication privée (2003)
- [Bardy, 2007] E.R. Bardy, J.C. Mollendorf, D.R. Pendergast, *Thermal conductivity and compressive strain of aerogel insulation blankets under applied hydrostatic pressure*, Journal of Heat Transfer 129 (2007) 232-235
- [Barton, 1991] A.F.M. Barton, *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press (2nd ed.) (1991)
- [Bébin, 2006] P. Bébin, M. Caravanier, H. Galiano, *Nafion® / clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application*, J. Membr. Sci. 278 (2006), 35-42

- [Beckman, 1999] E.J. Beckman, *Making polymers from carbon dioxide*, Science 283(5404) (1999) 946-947
- [Beckman, 2004] E.J. Beckman, *Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing*, J. of Supercritical Fluids 28 (2004) 121-191
- [Begag, 1996] R. Begag, *Synthèse et propriétés physico-chimiques des carbogels de silice préparés par la méthode sol-gel (en catalyse acide) à partir de polyethoxydisiloxane*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I (1996)
- [Begag, 1999] R. Begag, G.M. Pajonk, E. Elaloui and B. Chevalier, *Synthesis and properties of some monolithic silica carbogels produced from polyethoxydisiloxanes dissolved in ethylacetoacetate (etac) and acid catalysis*, Materials Chemistry and Physics 58 (1999) 256-263.
- [Béguin, 2006] F. Béguin, E. Frackowiak *Nanotextured carbons for electrochemical energy storage* in Nanomaterials Handbook, Ed. Y. Gogotsi CRC Press, Boca Raton FL (2006) 713-737
- [Bejan, 1984] A. Bejan, *Convection heat transfer*, Wiley Interscience Publication (1984)
- [Benmami, 2005] M. Benmami, K. Chhor, A.V. Kanaev, *Supported nanometric titanium oxide sols as new efficient photocatalyst*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19766-19771
- [Biesmans, 1998a] G. Biesmans, D. Randall, E. Francais, M. Perrut, *Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 36-40
- [Biesmans, 1998b] G. Biesmans, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 64-68
- [Biesmans, 1999] G.L. Biesmans, *Polyisocyanate based aerogel*, US Patent 5 990 184 (1999)
- [Bisson, 2003] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte, E. Rodier, P. Achard, *Drying of silica gels to obtain aerogels : phenomenology and basic techniques*, Progress in Drying Technologies, Vol. 4, - special issue of Drying Technology, Vol.21, Number 4 (2003) 593 - 628
- [Bisson, 2004] A. Bisson, *Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la superisolation thermique*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2004)
- [Bisson, 2007] A. Bisson, A. Rigacci, P. Achard, M. De Candido, P. Florent, G. Pouleyrn, P. Bonnardel, *Procédé d'élaboration de xérogels de silice hydrophobes*, Brevet FR 04 08411 (déposé le 29/07/04 et délivré le 17/08/07)
- [Borne, 1996] Borne, *Etude des relations entre la structure et la transparence de l'aérogel de silice*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1996)

- [Boujday, 2004] S. Boujday, F. Wüsch, P. Portes, J.F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying*, Solar Energy Materials & Solar Cells 83 (2004) 421-433
- [Brandrup, 1999] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, Wiley (4th ed.) (1999)
- [Brinker, 1990] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press (1990)
- [Buisson, 2001] P. Buisson, C. Hernandez, M. Pierre, A.C. Pierre, *Encapsulation of lipases in aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 295-302
- [Büttner, 1985] D. Büttner, R. Caps, J. Fricke, *Thermal conductivity of evacuated transparent silica aerogel tiles*, High Temperatures - High Pressures 17 (1985) 375-380
- [Calas, 1997] S. Calas, *Surface et porosité dans les aérogels de silice. Etude structurale et texturale*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier (1997)
- [Calas, 1998] S. Calas, R. Sempéré, *Textural properties of densified aerogel*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 215-219
- [Calvet, 1963] P. Calvet, *Transmission de la chaleur dans les matériaux poreux à cellules ouvertes (granulaires ou fibreux)*, Revue Générale de Thermique 24 (1963) 1383-1403
- [Calzavara, 2005] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, G. Boissonnet, S. Sarrade, *Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production*, Energy Conversion and Management 46 (2005) 615-631
- [Casciola, 1985] M. Casciola, D. Bianchi, *Frequency response of polycrystalline samples of α -Zr(HPO₄)₂.H₂O at different relative humidities*, Solid State Ionics 17 (1985) 287-293
- [Casciola, 1989] M. Casciola, U. Costantino, F.F. Marmottini, *Influence of the guest molecules on the protonic conduction of anhydrous intercalation compounds of α -Zirconium hydrogen phosphate with diamines*, Solid State Ionics 35 (1989) 67-71
- [Cauqui, 1992] M.A. Cauqui, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *Application of the sol-gel methods to catalyst preparation*, Journal of Non-Crystalline Solids 147-148 (1992) 724-738
- [Capadona, 2006] L.A. Capadona, M.A. Meador, A. Alunni, E.F. Fabrizio, P. Vassilaras, N. Leventis, *Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels*, Polymer 47 (2006) 5754-5761
- [Caps, 1984] R. Caps, J. Fricke, *Determination of the radiative heat transfer in transparent silica aerogel*, International Journal of Solar Energy 3, (1984) 13-18

- [Caps, 2000] R. Caps, J. Fricke, *Thermal conductivity of opacified powder filler materials for vacuum insulations*, International Journal of Thermophysics 21(2) (2000) 445-452
- [Chmiola, 2006] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer*, Science 313, n° 5794 (2006)1760-1763
- [Conway, 1999] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic New-York (1999)
- [Cranck, 1975] J. Cranck, *The mathematics of diffusion*, Second edition, Clarendon Press, Oxford (1975)
- [CSTB, 2001] Guide Réglementaire de la RT 2000, ISBN 2-86891-289-3 (2001)
- [Degiovanni, 1994] A. Degiovanni, *Conductivité et diffusivité thermique des solides*, Techniques de l'ingénieur : Mesures et contrôles – [R 2 850] (1994)
- [Delhomme, 1996] E. Delhomme, T. Chartier, J.F. Baumard, *Extraction de paraffines d'un milieu poreux*, 3^{ème} colloque sur les Fluides Supercritiques, Applications aux produits naturels, 29-30 Janvier 1996, Grasse, France, 211-218
- [Deshpande, 1996] R. Deshpande, D.M. Smith, C.J. Brinker, *Preparation of high porosity xerogels by chemical surface modification*, US Patent n°5,565,142, (1996)
- [Dubinin, 1960] M.M. Dubinin, *The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for adsorbents with Energetically Non-uniform Surfaces*, Chem. Rev. 60 (1960) 235-241
- [Duffours, 1995] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *Plastic behavior of aerogels under isostatic pressure*, Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 321-327
- [Egeberg, 1989] E.D. Egeberg, J. Engell, *Freeze drying of silica gels prepared from siliciumethoxid*, Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels, Montpellier, France, Les éditions de physique (1989) 23-28
- [Ehrburger-Dolle, 1992] F. Ehrburger-Dolle, M. Holz, C. Mauzac, J. Lahaye, G.M. Pajonk *Characterization of the porous texture of aerogel, precipitated and pyrogenic silicas*, Journal of Non-Crystalline Solids 145 (1992) 185-190
- [Ehrburger-Dolle, 1994] F. Ehrburger-Dolle, J. Dallamano, G.M. Pajonk, E. Elaloui *Characterization of the microporosity and surface area of silica aerogels*, Studies in Surface Science and Catalysis 87 (1994) 715-724
- [Eikerling, 2006] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, A.R. Kucernak, *Water in polymer electrolyte fuel cells : friend or foe ?*, Physics Today October (2006), 38-44

- [Einarsrud, 1998a] M.A.Einarsrud, *Light gels by conventional drying*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 1-7
- [Einarsrud, 1998b] M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, *Strengthening of water glass and colloidal sol based silica gels by aging in TEOS*, Journal of Non-Crystalline Solids 226 (1998) 122-128
- [Einarsrud, 1998c] M.-A. Einarsrud, M.B. Kirkedelen, E. Nilsen, K. Mortensen, J. Samseth, *Structural development of silica gels aged in TEOS*, Journal of Non-Crystalline Solids 231 (1998) 10-16
- [Einarsrud, 2001] M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, and F. Ehrburger-Dolle, *Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes*, Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 1-7
- [Elaloui, 1994] E. Elaloui, *Elaboration d'aéro- et de carbo-gels de monolithes de silice transparents, à partir de nouveaux précurseurs polyethoxydisiloxane pour l'isolation thermique des enveloppes transparentes*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I, (1994)
- [El Rassy, 2003] H. El Rassy, A. Perrard, A.C. Pierre, *Behavior of silica aerogels networks as highly porous solid solvent media for lipases in a model transesterification reaction*, ChemBioChem 4 (2003) 203-210
- [Enguehard, 2008] F. Enguehard, *La théorie de Mie et l'approximation dipolaire discrète pour le calcul des propriétés radiatives des milieux particuliers : Application aux matériaux nanostructurés*, Thermique des nanosystèmes et des nanomatériaux, Ecole thématique du CNRS organisée par le GDR 2503 à Cargèse (Corse) les 25-30 mai 2008
- [Eroshenko, 1995] V.A. Eroshenko, A. Yu. Fadeev, *Intrusion and extrusion of water in hydrophobized porous silica*, Colloid Journal 57 (4) (1995) 446-449
- [Escribano, 1998] S. Escribano, S. Berthon, J.L. Ginoux, P. Achard, *Characterization of carbon aerogels*, Eurocarbon'98, Sciences and Technology of Carbon (GFEC), Vol.2, Strasbourg (1998) 841-842
- [Espinat, 1990] D. Espinat, *Applications des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux*, Revue de l'Institut Français du Pétrole 45 (n°6) (1990)
- [Etienne, 1995] P. Etienne, J. Phalippou, T. Woignier, A. Alaoui, *Slow crack growth in aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 188 (1995) 19-26
- [Etienne, 1997] P. Etienne, T. Woignier, A. Alaoui, J. Phalippou, *Brittle fracture of aerogels : stress corrosion in alcoholic environment*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 8 (1997) 801-806
- [Etienne, 1998] P. Etienne, F. Despetis, J. Phalippou, *Subcritical crack velocity in silica aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 266-271

- [Fang, 2001] J. Fang, C. Whitaker, B. Wweslovsky, M. Shen, J. Naciri, R. Shashidhar, *Synthesis and photodimerization in self-assembled monolayers of 7-(8-trimethoxysilyloctyloxy)coumarin*, J. Mater. Chem. 11 (2001) 2992-2995
- [Fernandez, 2007] F.J. Fernandez-Carretero, V. Compan, E. Riande, *Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes*, Journal of Power Sources 173 (2007) 68-76
- [Fesmire, 2006] J.E. Fesmire, *Aerogel insulation for space launch applications*, Cryogenics 46 (2006) 111-117
- [Fischer, 1997] U. Fischer, R. Saliger, V. Bock, R. Petricevic, J. Fricke, *Carbon aerogels as electrode materials in supercapacitors*, J. Porous Mater. 4 (1997) 281-285
- [Fischer, 2006] F. Fischer, *Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006)
- [Flannery, 2002] C. M. Flannery, *Study of porosity and stiffness measurement of nanoporous aerogel films with wideland ultrasonic surface waves*, Ultrasonics 40 (2002) 237-242
- [Fogler, 1999] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd Ed., Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, NJ (1999)
- [Fricke, 1989] J. Fricke, E. Hümmer, H.-J. Morper, P. Scheuerpflug, *Thermal properties of silica aerogels*, Revue de physique appliquée Colloque C4, supplément au n°4, Tome 24 (1989) 87-97
- [Fricke, 1992] J. Fricke, X. Lu, P. Wang, D. Büttner, U. Heinemann, *Optimization of monolithic silica aerogel insulants*, International Journal of Heat and Mass Transfer 35 (1992) 2305-2309
- [Fricke, 2007] J. Fricke, U. Heinemann, H.P. Ebert, *Vacuum insulation panels : from research to market*, Vacuum 82 (2007) 680-690
- [Fujishima, 1972] A. Fujishima, K. Honda K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature 238 (1972) 37-38
- [Galiano, 2005] H. Galiano, M. Caravanier-Caillon, P. Bébin, P. Hourquebie, F. Bergaya, F. Poncin-Epaillard, F. Laflèche, *Procédé de préparation de particules d'argile conductrices de proton et matériau composite comprenant de telles particules*, Brevet WO 05/101552 (2005)
- [Gavillon, 2008] R. Gavillon, T. Budtova, *Aerocellulose : new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solution*, Biomacromolecules 9 (2008) 269-277
- [Gibson, 2004] P. Gibson, C. Lee, *Application of nanofiber technology to non-woven thermal insulation*, Proceedings of the 14th Annual International TANDEC Nonwovens Conference, Knoxville TN (2004)

- [Gloria, 2001] M. Gloria, M. Wiener, R. Petricevic, H. Pröbtle, J. Fricke, *Integration of carbon aerogels in PEM fuel cells*, Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 283-287
- [Gregg, 1976] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*, 2nd edition, Academic Press, London (1976)
- [Grimes, 2007] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Light, water, hydrogen. The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*, Springer (2007)
- [Grubb, 1954] W.T. Grubb, *A rate study of the silanol condensation reaction at 25 °C in alcoholic solvents*, Journal of American Chemical Society 76 (1954) 3408-3414
- [Guilbot, 2000] P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon, *Rapid on-line sampler injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis*, Analusis 28 (2000) 426-431
- [Guo, 1999] L. Guo, J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, *Structural analysis of poly(dimethylsiloxane) modified silica xerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 243 (1999) 61-69
- [Gustaffson, 1991] S.E. Gustaffson, *Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials*, Rev. Sci. Instrum. 62(3) (1991) 797
- [Haereid, 1993] S. Haereid, *Preparation and characterizations of transparent monolithic silica xerogels with low density*, Thèse de doctorat, Institut de Chimie Inorganique, Université de Trondheim, (1993)
- [Haereid, 1995] S. Hæreid, J. Anderson, M.A. Einarsrud, D.W. Hua, D.M. Smith, *Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water*, Journal of Non-Crystalline Solids 185 (1995) 221-226
- [Haereid, 1996] S. Hæreid, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud, *Properties of silica gels aged in TEOS*, Journal of Non-Crystalline Solids 204 (1996) 228-234
- [Hasmy, 1995] A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien, *Small-angle neutron scattering of aerogels : simulations and experiments*, Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 118-130
- [Healy, 1976] J.J. Healy, J.J. de Groot, J. Kestin, *The theory of the transient hot-wire method for measuring thermal conductivity*, Physica 82C (1976) 392-408
- [Hench, 1990] L.L. Hench, J.K. West, *The Sol-gel process*. Chemical Review vol.90 (1990) 33-72
- [Henning, 1981] J. Henning, L. Svenson, *Production of silica aerogel*, Physica Scripta 23 (1981) 697-702

- [Herrmann, 2007] J.M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. Thu Hoai, H. Lachleb, E. Puzenat, C. Guillard, *Environmental green chemistry as defined by photocatalysis*, Journal of Hazardous Materials 146 (2007) 624-629
- [Hertz, 2006] A. Hertz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, *Synthesis and encapsulation of yttria stabilized zirconia particles in supercritical carbon dioxide*, J. Europ. Ceram. Soc.(2006) 1195-1203
- [Hirashima, 2001] H. Hirashima, H. Imai, V. Beck, *Preparation of mesoporous TiO₂ gels and their characterization*, Journal of Non-Crystalline Solids 285 (2001) 96-100
- [Hoepfner, 2008] S. Hoepfner, L. Ratke, B. Milow, *Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose*, Cellulose 15 (2008) 121-129
- [Holderbaum, 1991] T. Holderbaum, J. Gmehling, *PSRK: A Group contribution equation of state based on UNIFAC*, Fluid Phase Equilibria 70 (1991) 251-265
- [Horikawa, 2008] T. Horikawa, M. Katoh, T. Tomida, *Preparation and characterization of nitrogen-doped mesoporous titania with high specific area*, Microporous and Mesoporous Materials 110 (2008) 397-404
- [Hrubesh, 1994] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, *Thermal properties of organic and inorganic aerogels*, Journal of Materials Research 9(3) (1994) 731-738
- [Hrubesh, 1995] L.W. Hrubesh, J.F. Poco, *Thin aerogels film for optical, thermal, acoustic and electronic applications*, Journal of Non-Crystalline Solids 188 (1995) 46-53
- [Hrubesh, 1998] L.W. Hrubesh, *Aerogels applications*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 335-342
- [Hsieh, 2002] C.-T. Hsieh, H. Teng, *Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics*, Carbon 40 (n°5) (2002) 667-674
- [Hua, 1992] D. Hua, D.M. Smith, *Pore size and surface texture modification of silica via trialkylsilylation*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 271 (1992) 547-552
- [Hümmer, 1992] E. Hümmer, X. Lu, T. Rettelbach, J. Fricke, *Heat transfer in opacified aerogel powders*, Journal of Non-Crystalline Solids 145 (1992) 211-216
- [Hurum, 2003] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 4545-4549
- [Hüsing, 1990] N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed. Wiley (2002)
- [Iler, 1979] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Ed. John Wiley & sons (1979)

- [Innerlohinger, 2006] J. Innerlohinger, H. Weber, G. Kraft, *Aerocellulose : aerogels and aerogel-like materials made from cellulose*, Macromol. Symp. 244 (2006) 126-135
- [Jensen, 2004] K.I. Jensen, J.M. Schultz, F.H. Kristiansen, *Development of windows based on highly insulating aerogel glazings*, Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 351-357
- [Jin, 2004] H. Jin, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Kuga, *Nanofibrillar cellulose aerogels*, Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 240 (2004) 63-67
- [Jones, 2001] D.J. Jones, J. Rozières, *Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketones for fuel cell applications*, Journal of Membrane Science 185 (2001) 41-58
- [Karout, 2007] A. Karout, A.C. Pierre, *Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids*, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (30-31) (2007) 2900-2909
- [Kinoshita, 1995] K. Kinoshita, X. Chu, *Carbon for supercapacitors* in *Proceedings of the Symposium on Electrochemical capacitors*, Eds F.M. Denlick and M. Tomkiewicz, Vol 9-25, The Electrochemical Society Series, Pennington NJ (1995) 171-180
- [Kistler, 1932] S.S. Kistler, *Coherent expanded aerogels*, J. Phys. Chem. 63 (1932) 52-64
- [Kotz, 2000] R. Kotz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, Electrochim. Acta 45 (2000) 2483-2498
- [Kuo, 2007] H.L. Kuo, C.Y. Kuo, C.H. Liu, J.H. Chao, C.H. Lin, *A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂(B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol*, Catalysis Letters 113 (2007) 7-12
- [Ladevie, 1998] B. Ladevie, *Mise au point de dispositifs de caractérisation thermophysique de matériaux isolants solides ou pâteux - Extensions aux fluides cisailés*, Thèse de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (1998)
- [Land, 2001] V.D. Land, T.M. Harris, D.C. Teeters, *Processing of low-density silica gel by critical point drying or ambient pressure drying*, Journal of Non-Crystalline Solids 283 (2001) 11-17
- [Lee, 2007] J. K. Lee, G.L. Gould, *Polydicyclopentadiene based aerogels : a new insulation material*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 44 (2007) 29-40
- [Le Neindre, 1991] B. Le Neindre, *Coefficient d'élasticité*, Techniques de l'ingénieur : Traité constantes physico-chimiques – [K486] (1991)

- [Li, 2004] D. Li, H. Haneda, N. Ohashi, S. Hishita, Y. Yoshikawa, *Synthesis of nanosized nitrogen-containing MOx-ZnO (M = W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition*, Catal. Today 93-95 (2004) 895-901
- [Liebner, 2007] F. Liebner, A. Potthast, T. Rosenau, E. Haimer, M. Wendland, *Ultralight-weight cellulose aerogels from NbnMO-stabilized lyocell dopes*, Research Letters in Materials Science (2007) 1-4
- [Liu, 2003] F. Liu, L. Fu, J. Wang, Q. Meng, H. Li, J. Guo, H. Zhang, H. Guo, H. Zhang, *Luminescent film with terbium-complex-bridged polysilsesquioxanes*, New. J. Chem. 27 (2003) 233-234
- [Liu, 2007] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, M. Jin, D. A. Tryk, T. Murakami, A. Fujishima, *Anatase TiO₂ nanoparticles on rutile TiO₂ nanorods: a heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly*, Langmuir 23 (2007) 10916-10919
- [Liukov, 1968] A.V. Liukov, G. Shashkov, L.L. Vasiliev, YU. E. Fraiman, *Thermal conductivity of porous systems*, Int. J. Heat Mass Transfer 11 (1968) 117-140
- [Loy, 1997] D.A. Loy, E.M. Russick, S.A. Yamanaka, B.M. Baugher, K.J. Shea, *Direct formation of aerogels by sol-gel polymerization of alkoxysilanes in supercritical carbon dioxide*, Chem. Mater. 9 (1997) 2264-2268
- [Lu, 1995] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso, R.W. Pekala, *Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 188 (1995) 226-234
- [Lu, 2006] J. Lu, R. Yang, S. Li, *Preparation and characterization of the TiO₂-V₂O₅ photocatalyst with visible-light activity*, Rare Metals 25 n°6 (2006) 636-642
- [Ma, 2000] H.-S. Ma, A. P. Roberts, J.-H. Prévost, R. Jullien, G. W. Scherer, *Mechanical structure-property relationship of aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids 277 (2000) 127-141
- [Mackenzie, 1992] J.D. Mackenzie, Y.J. Chung, Y. Hu, *Rubbery ormosils and their applications*, Journal of Non-Crystalline Solids 147 & 148 (1992) 271-279
- [Mal, 2003] N.K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica*, Nature 421 (2003) 350-353
- [Marie, 2004] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, E. Chainet, *Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes : comparison of two different synthesis paths*, Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 88-96

- [Matos, 2007] B.R. Matos, E.I. Santiago, F.C. Fonseca, M. Linardi, V. Lavayen, R.G. Lacerda, L.O. Ladeira, A.S. Ferlauto, *Nafion-titanate nanotube composite membranes for PEMFC operating at high temperature*, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1358-B1361
- [Minoofar, 2002] P.N. Minoofar, R. Hernandez, S. Chia, B. Dunn, J.I. Zink, A. Franville, *Placement and characterization of pairs of luminescent molecules in spatially separated regions of nanostructured thin films*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14388-14396
- [Miyasaka, 2004] T. Miyasaka, T.N. Murakami, *The photocapacitor : an efficient self-charging capacitor for direct storage of solar energy*, Applied Physics Letters 85 (n°17) (2004) 3932-3934
- [Morel, 2008] B. Morel, *Viellissement thermohydrique des silices nanométriques*, Thèse de Doctorat, Université de Tours (2008)
- [Murphy, 2007] A.B. Murphy, *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1326-1337
- [Nelder, 1965] J.A. Nelder, R. Mead, *A Simplex Method for Function Minimisation*, Computer Journal 7 (1965) 308-313
- [Ni, 2007] M. Ni, M.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 401-425
- [Pajonk, 1989] G.M. Pajonk, *Drying methods preserving the textural properties of gels*, Revue de Physique Appliquée 24 C4 (1989) 13-22
- [Pajonk, 1991] G.M. Pajonk, *Aerogels catalysts*, 72 (n°2) (1991) 217-266
- [Pajonk, 1995a] G.M. Pajonk, E. Elaloui, P. Achard, B. Chevalier, J-L. Chevalier, M. Durant, *Physical properties of silica gels and aerogels prepared with new polymeric precursors*, Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 1-8
- [Pajonk, 1995b] G.M. Pajonk, E. Elaloui, R. Begag, M. Durant, B. Chevalier, J.L. Chevalier, P. Achard, *Procédé pour la fabrication d'aérogels de silice monolithiques et aérogels de silice ainsi obtenus*, Brevet français 95 08573 (1995)
- [Pajonk, 1998] G.M. Pajonk, E. Elaloui, R. Begag, M. Durant, B. Chevalier, J.L. Chevalier, P. Achard, *Process for the preparation of monolithic silica aerogels*, Brevet US 5 795 557 (1998)
- [Pajonk, 2006] G. M. Pajonk, *Aerogel synthesis in Catalyst preparation : Science and engineering*, Ed. J. Regalbuto, CRC Press Taylor&Francis Group (2006), 31-45

- [Pajonk, 1997] G.M. Pajonk, E. Elaloui, B. Chevalier, R. Begag, *Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxydisiloxanes*, Journal of Non-Crystalline Solids 210 (1997) 224-231
- [Pandolfo, 2006] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*, Journal of Power Sources 157 (2006) 11-27
- [Patrick, 1995] J.W. Patrick, *Porosity in carbons*, Halsted Press, New York (1995)
- [Peetoom, 2004] F. Peetoom, *Solar hydrogen : direct photo-electrochemical production of hydrogen*, H2World (2004) 20-22
- [Pekala, 1989a] R.W. Pekala, *Organic Aerogels from polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, J. Mater. Sci. 24 (1989) 3221-3227
- [Pekala, 1989b] R.W. Pekala, *Low density resorcinol-formaldehyde aerogels*, U.S. Patent 4 873 218, U.S. Department of Energy (1989)
- [Pekala, 1989c] R.W. Pekala, F.M. Kong, *Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonised derivatives*, Polym. Prepr. 30 (1989) 221-223
- [Pekala, 1990] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay, *Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression*, Journal of Non-Crystalline Solids 125 (1990) 67-75
- [Pekala, 1992] R.W. Pekala, C.T. Alviso, *Carbon aerogels and xerogels* in Material Research Society Symposium Proceedings 270, National Laboratory (1992)
- [Pekala, 1998] R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn, *Carbon aerogels for electrochemical applications*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 74-80
- [Peng, 1976] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *A new two parameters Equation of State*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 15 (1976) 59-64
- [Pereira, 2008] F. Pereira, K. Vallé, P. Belleville, A. Morin, S. Lambert, C. Sanchez, *Advanced Mesostructured Hybrid Silica-Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell*, Chem. Mater. 20 (2008) 1710-1718
- [Perrut, 2000] M. Perrut, *Supercritical fluid applications : industrial developments and economic issues*, Ind. Eng. Chem. Res 39 (2000) 4531-4535
- [Pesce da Silveira 2005] N. Pesce da Silveira, F. Ehrburger-Dolle, C. Rochas, A. Rigacci, F.V. Pereira, H. Westfahl, *Smectic ordering in polymer crystal-liquid aerogel nanocomposites as investigated by SAXS and DSC*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 79 (2005) 579-585
- [Petricevic, 2001] R. Petricevic, M. Glora, J. Fricke, *Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells*, Carbon 39 (2001) 857-867
- [Phalippou, 2004a] J. Phalippou et L. Kocon, *Aérogels – aspects fondamentaux*, Techniques de l'Ingénieur AF 3609 (2004)

- [Phalippou, 2004b] J. Phalippou et L. Kocon, *Aérogels – aspects matériaux*, Techniques de l'Ingénieur AF 3610 (2004)
- [Phalippou, 2004c] J. Phalippou, F. Despetis, S. Calas, A. Faivre, P. Dieudonné, R. Sempéré, T. Woignier, *Comparison between sintered and compressed aerogels*, *Optical Materials* 26 (2004) 167-172
- [Phalippou, 2005] J. Phalippou, T. Woignier, F. Despetis, S. Calas, *Aerogel processing* in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Processing Characterization and Application*, Edited by Sumio Sakka, Kluwer Academic Publishers, Boston (2005) 599-620
- [Pierre, 1999] A.C. Pierre, R. Begag, G.M. Pajonk, *Structure and texture of alumina aerogel monoliths made by complexation with ethyl acetoacetate*, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4937-4944
- [Pierre, 2002] A.C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chemistry of aerogels and their applications*, *Chem. Rev.* 102 (2002), 4243-4265.
- [Pierre, 2006] A.C. Pierre, P. Buisson, *Use of lipase to synthesize silica gels in a hydrophobic organic solvent*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 38 (2006) 63-72
- [Pietron, 2001] J.J. Pietron, D.R. Rolison, *Electrochemically induced surface modification of titanols in a nanoglued aerogel-silica aerogel composite film*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 285 (2001) 13-21
- [Pietron, 2004] J.J. Pietron, D.R. Rolison, *Improving the efficiency of titania aerogel-based photovoltaic electrodes by electrochemical grafting isopropoyl moieties on the titania surface*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 107-112
- [Pinnow, 2008] M. Pinnow, H.-P. Fink, C. Fanter, J. Kunze, *Characterization of Highly Porous Materials from Cellulose Carbamate*, *Macromol. Symp.* 262 (2008) 129-139
- [Pirard, 1995] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, *Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels*, *J. Mater. Res.* 10 (n°8) (1995) 2114-2119
- [Pirard, 2000] R. Pirard, *Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure*, Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique (2000)
- [Placin, 2000] F. Placin, J.P. Desvergne, F. Cansell, *Organic low molecular weight aerogel formed in supercritical fluids*, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 2147-2149
- [Probstle, 2002] H. Probstle, C. Schmitt, J. Fricke, *Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels*, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 189-194
- [Probstle, 2003] H. Probstle, M. Wiener, J. Fricke, *Carbon aerogels for electrochemical double layer capacitors*, *J. Porous Mater.* 10 (2003) 213-222

- [Pyun, 2002] S.-I. Pyun, C.-H. Kim, S.W. Kim, J.-H. Kim, *Effect of pore size distribution of activated carbon electrodes on electrical double-layer capacitor performance*, New Mater. Electrochem. Syst. 5 (2002) 289-296
- [Quenard, 1988] D. Quenard, H. Sallée, *Détermination rapide des paramètres thermiques des matériaux par sonde à choc et thermofluxmètres*, Cahier du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment 2295 (1988)
- [Quinson, 1986] J.F. Quinson, J. Dumas, J. Serughetti, *Alkoxide silica gel: porous structure by thermoporometry*, Journal of Non-Crystalline Solids 79 (1986) 397-404
- [Rao, 2006] A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk, *Synthesis of flexible silica aerogel using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor*, Journal of Colloid and Interfaces (2006) 279-285
- [Reddy, 2002] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, *Bangap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Materials Chemistry and Physics 78 (2002) 239-245
- [Regan, 1991] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature 353 (1991) 737-740
- [Reim, 2005] M. Reim, W. Körner, J. Manara, S. Korder, M. Arduini-Schuster, H.-P. Ebert, J. Fricke, *Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting*, Solar Energy 79 (2005) 131-139
- [Rhee, 2006] C.H. Rhee, Y. Kim, J.S. Lee, H.K. Kim, H. Chang, *Nanocomposite membranes of surface-sulfonated titanate and Nafion® for direct methanol fuel cells*, J. Power Sources 159 (2006) 1015-1024
- [Rigacci, 1998] A. Rigacci, *Elaboration d'aérogels de silice monolithiques et étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique équivalente*, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (1998)
- [Rigacci, 2004] A. Rigacci, M.A. Einarsrud, R. Pirard, F. Ehrburger-Dolle, Br. Chevalier, *Improvement and scaling-up of the silica aerogels strengthening process by washing and aging*, Journal of Non-Crystalline Solids 350 (2004) 196-201
- [Roberts, 1997] A.P. Roberts, *Morphology and thermal conductivity of model organic aerogels*, Physical Review E 55(2) (1997) 1286-1289
- [Rodembusch, 2005a] F.S. Rodembusch, L.F Campo, V. Stefani, A. Rigacci, *The first silica aerogel fluorescent by excited state intramolecular proton transfer mechanism (ESIPT)*, J. Mater. Chem.15 (2005) 1537-1541
- [Rodembusch, 2005b] F.S. Rodembusch, L.F Campo, A. Rigacci, V. Stefani, *A new ESIPT fluorescent dye-doped silica aerogel*, Macromol. Symp. 229 (2005) 188-193

- [Rosseland, 1931] S. Rosseland in *Astrophysik und atom-theoretisches grundlage*, Springer Verlag, Berlin (1931) 41-44
- [Rouquerol, 1999] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, édité par Academic press (1999)
- [Saliger, 1998] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke, *High surface area carbon aerogels for supercapacitor*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 81-85
- [Sano, 2004] T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Preparation of a visible photocatalyst from a complex Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand*, J. Mater. Chem. 14 (2004) 380-384
- [Santos, 2008] A. Santos, M. Ajbary, A. Kherbeche, M. Pinero, N. De la Rosa-Fox, L. Esquivias, *Fast CO_2 sequestration by aerogel composites*, J. Sol-Gel Sci. Technol. 45 (2008) 291-297
- [Sarrade, 1996] S. Sarrade, G. M. Rios, M. Carlés, *Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium*, Journal of Membrane Science 114 (1996) 81-91
- [Sarrade, 2003] S. Sarrade, C. Guizard, G. M. Rios, *New application of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation*, Separation and Purification Technology 32 (2003) 57-63
- [Sata, 2003] T. Sata, *Ion exchange membranes*, RC Cambridge (2003)
- [Savadogo, 1998] O. Savadogo, *Emerging membranes for electrochemical systems. I Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems*, J. New Mater. Electrochem. Syst. 1 (1998) 47-66
- [Scherer, 1986] G.W. Scherer, *Drying gels. I. General theory*, Journal of Non-Crystalline Solids 87 (1986) 199-225
- [Scherer, 1993] W. Scherer, *Freezing gels*, Journal of Non-Crystalline Solids 155 (1993) 1-25
- [Scherer, 1994] G.W. Scherer, *Stress in aerogel during depressurization of autoclave : I. Theory*, J. of Sol-Gel Science and Technology 3 (1994) 127-139
- [Scherer, 1998] G.W. Scherer, S. Calas, R. Sempere, *Adsorption in Sparse Networks : II. Silica Aerogels*, J. of Colloid and Interface Science 202 (2) (1998) 411-416
- [Schmidt, 1998] M. Schmidt, F. Schwertfeger, *Applications for silica aerogels products*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 364-368
- [Schultz, 2005] J.M. Schultz, K.I. Jensen, F.H. Kristiansen, *Superinsulating aerogel glazing*, Solar Energy Materials and Solar Cells 89 (2005) 275-285
- [Schwertfeger, 1998] F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt, *Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying*, Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 24-29

- [Silva, 2005] R.F. Silva, S. Passerini, A. Pozio, *Solution-cast Nafion®/montmorillonite composite membrane with low methanol permeability*, Electrochim. Acta 50 (2005) 2639-2645
- [Silveira, 2007] F. Silveira, G.P. Pires, C.F. Petry D. Pozebon, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, A. Rigacci, *Effect of silica texture on grafting metallocene catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 265 (2007) 167-176
- [Smith, 1992] D.M. Smith, R. Deshpande, C.J. Brinker, *Preparation of low-density aerogels at ambient pressure*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 271 (1992) 567-572
- [Smith, 1995] D.M. Smith, D. Stein, J.M. Anderson, W. Ackerman, *Preparation of low-density aerogels at ambient pressure*, Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 104-112
- [Spagnol, 2008] S. Spagnol, *Transferts conductifs dans les aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2007)
- [Sreethawong, 2005] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template*, Int. J. of Hydrogen Energy 30 (2005) 1053-1062
- [Stangl, 1995] R. Stangl, W. Platzer, V. Wittwer, *IR emission spectroscopy of silica aerogel*, Journal of Non-Crystalline Solids 186 (1995) 256-263
- [Stein, 1994] D.J. Stein, A. Maskara, S. Hæreid, J. Anderson, D.M. Smith, *Better ceramics through chemistry VI*. Materials Research Society, Pittsburgh, PA. (1994) 643
- [Strom, 2007] R.A. Strom, Y. Masmoudi, A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, B. Chevalier, M.A. Einarsrud, *Strengthening and aging of wet silica gels for scaling-up of aerogel preparation*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 41 (2007) 291-298
- [Suzuki, 2004] Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method*, J. Mater. Res 19 (n°4) (2004) 982-985
- [Suzuki, 2005] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing*, J. Mater. Res 20 (n° 4) (2005)1063-1070
- [Suzuki, 2007] Y. Suzuki, S. Pavasupree, S. Yoshikawa, R. Kawahata, *Direct synthesis of an anatase-TiO₂ nanofiber/nanoparticle composite from natural rutile*, Physica Status Solidi A 204 (n°6) (2007) 1757-1761
- [Takeuchi, 2000] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh *et al.*, *Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion implanted thin TiO₂ film photocatalyst*, Catal. Lett. 67 (2000) 135-137

- [Tan, 2001] C. Tan, B. Fung, J.K Newman, C. Vu, ***Organic aerogels with very high impact strength***, *Advanced Materials* 13 (2001) 644-646
- [Tanaka, 1981] T. Tanaka, ***Gels***, *Scientific American* 244 (1) (1981) 124-138
- [Teichner 1976] S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, G.E.E. Gardes, ***Inorganic oxide aerogels***, *Advances in Colloid and Interfaces Science* 5(3) (1976) 245-273
- [Tewari, 1985] P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, ***Ambient-temperature supercritical drying of transparent aerogels***, *Materials Letters* 3 n° 9-10 (1985) 363-367
- [Van Bommel, 1994] M.J. Van Bommel, A.B. de Haan, ***Drying of Silica gels with supercritical carbon dioxide***, *Journal of Materials Science* 29 (1994) 943-948
- [Van Bommel, 1995] M.J. Van Bommel, A.B. de Haan, ***Drying of Silica aerogels with supercritical carbon dioxide***, *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995) 78-82
- [Vicarini, 1969] M.A. Vicarini, G.A. Nicolaon, S.J. Teichner, ***Propriétés texturales et structurales des aérogels d'alumine préparés par hydrolyse du butylate secondaire d'aluminium en solution alcoolique***, *Bulletin de la Société Chimique de France* 5 (1969) 1466-1476
- [Voronkov , 1978] M.G.Voronkov, ***The Siloxane Bond, chapter 3: Cleavage reactions of the SiOSi grouping***, ed. Consultants Bureau, New York (1978) 77-212
- [Wawrzyniak, 1998] P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, ***Diffusion of ethanol-carbon dioxide in silica gel***, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 86-90
- [Wiboon, 2006] L. Wiboon, ***Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis***, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2006)
- [Wilke, 1955] C.R. Wilke, P. Chang, ***Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions***, *AICHe Journal* 1 (1955) 264-270
- [Wittver, 1992] V. Wittver, ***Development of aerogel windows***, *Journal of Non-Crystalline Solids* 145 (1992) 233-236
- [Woignier, 1989] T. Woignier, J. Phalippou, ***Scaling law variation of the mechanical properties of silica aerogels***, *Proceedings of the 2nd International Symp. on Aerogels*, Montpellier, France (1989) 179-184
- [Woignier, 1994] T. Woignier, G.W. Scherer, ***Stress in aerogel during depressurization of autoclave : II. Silica gels***, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 3 (1994) 141-150
- [Woignier, 1998] T. Woignier, J. Reynes, J. Phalippou, J.L. Dussossoy, N. Jacquet-Francillon, ***Sintered silica aerogel : a host matrix for long life nuclear wastes***, *Journal of Non-Crystalline Solids* 225 (1998) 353-357

- [Woods, 1990] G. Woods, *The ICI Polyurethanes book*, 2th ed. Wiley (1990)
- [Yamashita, 2001] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto *et al.*, *Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible irradiation : metal ion-implantation and ionised cluster beam method*, J. Synchrotron Radiat. 8 (2001) 569-571
- [Yoshida, 1990] A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Effect of concentration of surface acidic functional groups on electric double-layer properties of activated carbon fibers*, Carbon 28 (n°5) (1990) 611-615
- [Yushin, 2006] G. Yushin, A. Kikitin, Y. Gogotsi, *Carbide-derived carbon* in *Nanomaterials Handbook*, Ed. Y. Gogotsi CRC Press, Boca Raton FL (2006) 239-282
- [Zeng, 1994] S.Q. Zeng, A.J. Hunt, W. Cao, R. Greif, *Pore size distribution and apparent gas thermal conductivity of silica aerogel*, Journal of Heat Transfer 116, Transactions of the ASME (1994) 756-759
- [Zeng, 1995a] S.Q. Zeng, A. Hunt, R. Greif, *Geometric and thermal conductivity of porous medium silica aerogel*, J. of Heat Transfer 117 (1995) 1055-1058
- [Zeng, 1995a] S.Q. Zeng, P.C. Stevens, A. Hunt, *Thin-film-heater thermal conductivity apparatus and measurement of thermal conductivity of silica aerogels*, Int. J. Heat Mass Transfer 39 (11) (1996) 2311-2317
- [Zhou, 2003] H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Honma, *Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon*, Journal of Power Sources 122 (2003) 219-223
- [Zoppi, 1998] R.A. Zoppi, I.V.P. Yoshida, S.P. Nunes, *Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution : morphology and thermal analysis*, Polymer 39 (1998) 1309-1315