



**HAL**  
open science

# Étude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques

Yasmine Masmoudi

► **To cite this version:**

Yasmine Masmoudi. Étude du séchage au CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolithiques. Sciences de l'ingénieur [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. Français. NNT : . pastel-00002207

**HAL Id: pastel-00002207**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00002207>**

Submitted on 24 Apr 2007

**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.



***A mes parents***

---

## Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe Energétique, Matériaux et Procédés (EM&P) du Centre Energétique et Procédés (CEP) de l'Ecole des Mines de Paris, sur le site de Sophia-Antipolis. Je remercie très chaleureusement monsieur Didier Mayer, directeur adjoint du centre et responsable de l'établissement de Sophia Antipolis, de m'avoir donné l'occasion d'y mener ce travail.

Cette thèse, n'aurait sans doute pu se dérouler dans les meilleures conditions, sans la participation active de mes directeurs de thèse, messieurs Patrick Achard et Arnaud Rigacci. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur soutien au quotidien, leur enthousiasme et leur implication tout au long de ces années de thèse.

Mes remerciements les plus vifs aux membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de juger mon travail. Je remercie en particulier monsieur Gérard Marcel Pajonk qui a assuré la double tâche de président du jury et de rapporteur. Mes remerciements vont également à messieurs François Cansell et Thierry Woignier qui ont également assuré la fonction de rapporteurs en apportant une analyse détaillée du manuscrit et à madame Karine Vallé qui a accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier monsieur François Cauneau pour l'intérêt qu'il a porté à ma thèse, aussi bien en tant que membre invité du jury, qu'en tant que rapporteur interne au cours du suivi de la thèse. Son regard critique et ses conseils scientifiques pertinents m'ont permis de prendre du recul par rapport à mon sujet.

Je voudrais également exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Pierre Ilbizian, technicien de l'équipe EM&P, de m'avoir aidée pendant les longues heures que j'ai passées au laboratoire. Son appui technique ainsi que ses encouragements permanents ont contribué fortement à la réalisation de ce travail.

Cette thèse a eu lieu dans le cadre du projet européen Hilit+. Je tiens à remercier tous les partenaires pour leur collaboration dynamique, agréable et fort enrichissante, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je remercie tout particulièrement madame la Professeur Mari-Ann Einarsrud (NTNU) qui a toujours été disponible pour répondre à mes nombreuses interrogations scientifiques. Merci aussi pour sa réactivité lors de la relecture des articles et des différents rapports d'avancement.

Merci à l'équipe TEP du Centre Energétique et Procédés (basée à Fontainebleau), et tout particulièrement à monsieur Christophe Coquelet de m'avoir permis de mieux me familiariser à la thermodynamique des fluides supercritiques. Il n'a pas hésité à s'investir personnellement dans ce travail, notamment par l'élaboration des équilibres de phase, ainsi que les mesures de densité. Merci aussi à messieurs Dominique Richon, Pascal Théveneau et Wael Khalil.

Merci à monsieur René Pirard (Université de Liège) pour les caractérisations structurales ainsi que pour les échanges fructueux que nous avons pu avoir. Ses remarques pertinentes m'ont été fort utiles.

Merci à mademoiselle Severine Patry qui a accepté de réaliser les mesures de DVS à l'EMAC, même si les résultats n'apparaissent pas dans le présent manuscrit.

Merci à Marc Bouyssou et Erick Brotons, techniciens du CEMEF, pour avoir répondu présents à chaque fois que j'avais besoin de leur aide pour l'usinage de pièces lors de l'instrumentation du banc de séchage.

Merci aussi à l'ensemble du personnel du Centre Energétique et Procédés qui ont participé, chacun dans son domaine à l'aboutissement de ce travail dans les meilleures conditions. Ils n'ont pas hésité à apporter leur compétence dès que l'occasion s'est présentée. Aussi pour l'ambiance chaleureuse qu'ils apportent au centre. Je voudrais adresser une mention spéciale à Alain Brasseur qui est toujours prêt à donner un coup de main informatique avec bonne humeur. Merci aussi à Christine, Lyliane, Marie-Jeanne et Roseline qui m'ont apportée une aide précieuse pour les démarches administratives.

Merci aux thésards et stagiaires du CEP et aussi du CEMEF avec qui j'ai passé des moments très agréables au cours de ces années. Je veux spécialement remercier Maryline pour son amitié qui m'a été d'un grand soutien tout au long de la thèse. Ses «net send» ont raccourci les longues journées de rédaction. Je pense aussi à Julien, Tressy, Antoine, David et Thomas avec qui j'ai partagé des moments agréables au bureau R07 bis ainsi qu'au laboratoire EM1.

Merci à Jihed, Jihène, Valérie pour m'avoir soutenue et encouragée tout au long de ces années de thèse. Une pensée aussi à Molka et Fatma mes amies de toujours.

Merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'avancement de la thèse.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille, mes parents, mes sœurs Jaweher et Ilef et mon petit frère Oeusséma. Ils m'ont toujours accompagnée et poussée à aller de l'avant. Ils ont aussi dû supporter mes sautes d'humeur pendant les moments difficiles de la thèse, notamment pendant l'interminable période de rédaction.

---

## Sommaire

---

<b>Introduction .....</b>	<b>8</b>
<b>I. Elaboration d'aérogels de silice .....</b>	<b>12</b>
1 - Présentation générale .....	12
2 - Synthèse sol-gel .....	13
2.1- Sol .....	13
2.1.1- Les précurseurs .....	13
2.1.2- Les mécanismes réactionnels : hydrolyse et polycondensation .....	15
2.2- Transition sol-gel .....	16
2.2.1- Principe .....	16
2.2.2- Paramètres réactionnels .....	17
2.3- Vieillessement .....	19
2.3.1- Principe .....	19
2.3.2- Paramètres réactionnels .....	21
3 - Séchage .....	24
3.1- Problématique générale .....	24
3.2- Séchage évaporatif .....	24
3.2.1- Comportement des gels au cours du séchage évaporatif .....	24
3.2.2- Améliorations apportées au séchage évaporatif .....	26
3.3- Séchage par cryodessiccation .....	28
3.4- Séchage supercritique .....	29
3.4.1- Séchage dans les conditions supercritiques du solvant .....	29
3.4.2- Séchage dans les conditions supercritiques du CO <sub>2</sub> .....	32
4 - Procédé de séchage au CO <sub>2</sub> supercritique .....	38
4.1- Phase de Lavage .....	38
4.2- Phase de dépressurisation .....	44
5 - Structure et propriétés des aérogels de silice .....	48
<b>II. Banc de séchage : Analyse en ligne de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique. 53</b>	
1 - Introduction .....	53
2 - Présentation générale du banc de séchage .....	53
2.1.1- Ligne d'alimentation en CO <sub>2</sub> .....	55
2.1.2- Autoclave .....	56
2.1.3- Ligne d'évacuation .....	57
3 - Mise en place de la boucle d'analyse .....	58
3.1- Description générale .....	58
3.1.1- Fonctionnement du $\mu$ -CPG .....	60
3.1.2- Fonctionnement du ROLSI .....	62
3.2- Procédure d'analyse .....	64
3.2.1- Prélèvement des échantillons .....	64
3.2.2- Chauffage de la ligne .....	65
3.2.3- Analyses discontinues .....	65
3.2.4- Analyses continues .....	66
4 - Méthode d'analyse chromatographique .....	67

4.1- Définition de la méthode d'analyse .....	67
4.2- Etalonnage du micro-chromatographe en phase gaz.....	69
4.3- Tests de validation .....	71
5 - Conclusions.....	74
<b>III. Etude du lavage au CO<sub>2</sub> supercritique pour une nanostructure modèle .....</b>	<b>75</b>
1 - Introduction.....	75
2 - Conditions expérimentales de référence .....	75
2.1- Matériau modèle .....	75
2.1.1- Mode de synthèse.....	75
2.1.2- Propriétés structurales .....	76
2.2- Conditions de pression et de température .....	81
2.3- Procédure expérimentale de lavage .....	83
2.3.1- Description générale .....	83
2.3.2- Début de lavage.....	84
3 - Identification analytique du coefficient de diffusion effectif.....	89
3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage supercritique.....	89
3.1.1- Analyse en ligne.....	89
3.1.2- Quantification .....	92
3.2- Identification du coefficient de diffusion effectif par un modèle analytique.....	95
3.2.1- Modèle analytique de transfert de matière .....	96
3.2.2- Méthode d'ajustement.....	99
3.3- Résultats .....	100
3.3.1- Evolution expérimentale de la phase de lavage supercritique .....	100
3.3.2- Identification du coefficient de diffusion effectif .....	101
3.3.3- Durée de lavage supercritique.....	104
4 - Conclusions.....	106
<b>IV. Influence de la nanostructure sur l'évolution de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique .....</b>	<b>108</b>
1 - Introduction.....	108
2 - Influence de la concentration du sol en précurseur.....	109
2.1- Composition du sol .....	109
2.2- Influence sur les matériaux .....	110
2.2.1- Propriétés structurales .....	110
2.2.2- Propriétés physiques .....	112
2.3- Influence sur l'évolution de la phase de lavage .....	116
2.3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage .....	116
2.3.2- Influence sur les phénomènes de diffusion.....	119
2.4- Résumé.....	120
3 - Influence du mode de vieillissement.....	122
3.1- Mode de vieillissement .....	122
3.2- Influence sur les matériaux .....	122
3.2.1- Propriétés structurales .....	122
3.2.2- Propriétés physiques .....	125
3.3- Influence sur l'évolution de la phase de lavage .....	126
3.3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage .....	126
3.3.2- Influence sur les phénomènes de diffusion .....	129
3.4- Résumé.....	130
4 - Corrélation entre les phénomènes de diffusion et la perméabilité des gels .....	131

5 - Conclusions.....	133
<b>V. Conclusions et perspectives .....</b>	<b>134</b>
1 - Conclusions générales.....	134
2 - Perspectives.....	137
<b>Annexes .....</b>	<b>138</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>187</b>

---

## Introduction

---

L'efficacité énergétique et la maîtrise de la demande représentent aujourd'hui des enjeux fondamentaux du développement durable de notre société. Dans ce domaine, le développement de nouveaux matériaux (notamment les nanomatériaux) permet d'envisager de nombreuses ruptures technologiques. En effet, les nanomatériaux offrent la possibilité d'agencer leur structure à l'échelle nanométrique. Ils permettent ainsi une meilleure maîtrise des propriétés surfaciques et volumiques.

La maîtrise de la structure surfacique permet de contrôler par exemple les phénomènes de transfert de photons (application dans les cellules photovoltaïques [1]) ou d'électrons (application dans les cœurs de pile à combustible [2]).

Parallèlement, la maîtrise de l'agrégation des particules nanométriques en volume permet d'aboutir à des matériaux de porosité très élevée tout en contrôlant leur distribution de tailles de pore. Dans le cadre applicatif de l'isolation thermique, des pores de tailles nanométriques permettent de limiter les transferts thermiques via la phase gaz (contenue dans la porosité) et d'aboutir ainsi à des conductivités thermiques très faibles. Typiquement, les matériaux nanostructurés de type aérogels (aérogels de silice, de polyuréthane, de cellulose, ...) offrent des propriétés de super-isolation thermique (conductivité thermique inférieure à celle de l'air libre) potentiellement très intéressantes pour la réduction des déperditions thermiques des enveloppes, notamment de celles des bâtiments. Ils peuvent ainsi permettre de contribuer considérablement à la réduction de la consommation énergétique de ce secteur très énergivore<sup>1</sup>.

Dans le domaine de l'isolation thermique des bâtiments, les silices nanostructurés sont les matériaux les plus étudiés. En effet, les silices pyrogéniques et les aérogels de silice présentent des conductivités thermiques de l'ordre de  $18 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans les conditions normales de pression et de température [5-6]. Les silices pyrogéniques mises en œuvre sous forme de « pains » (compactés et/ou liantés) sont actuellement étudiées comme âme de panneaux sous vide (VIP pour Vacuum Insulation Panel) [5]. Parallèlement, les aérogels de silice sous forme divisée (lit de poudres ou de grains) ou monolithique sont pressentis pour être utilisés comme super-isolants thermiques dans les parois des bâtiments [7]. En plus de leur faible conductivité thermique, les aérogels de silice peuvent être transparents dans le domaine visible et présentent la possibilité d'être élaborés sous forme de blocs monolithiques de grandes dimensions. Ils peuvent donc être intégrés dans les parois transparentes, notamment au sein de double vitrage [8-9]. Ils représentent de part l'ensemble de ces propriétés une

---

<sup>1</sup> En 2000, le secteur du bâtiment représentait 46,5% de la consommation totale d'énergie française [3] et 39% de la consommation européenne [4].

voie de recherche très prometteuse pour améliorer l'efficacité thermique des meilleurs doubles et triples vitrages existant à l'heure actuelle [10-11].

Des travaux effectués dans le cadre des projets européens HILIT et HILIT+<sup>2</sup> [12-13], portant sur les doubles vitrages à base d'aérogels de silice ont montré que leur coefficient de déperdition thermique global (U) pouvait atteindre  $0,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (lame d'aérogel de 20 mm d'épaisseur, sous vide primaire). Cette valeur est 2 fois plus faible que celle des meilleurs doubles vitrages existants sur le marché et équivalente à celle des meilleurs triples vitrages (Annexe 1).

Parallèlement, l'introduction d'aérogels de silice dans les doubles vitrages peut apporter quelques améliorations optiques non négligeables par rapport aux triples vitrages. En effet, la transmission totale d'énergie solaire<sup>3</sup> de doubles vitrages à aérogels peut atteindre 82 % alors qu'elle n'est que de 59% pour un triple vitrage, et ce à qualité de verre comparable et à coefficient de déperdition thermique équivalent ( $\sim 0,6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) [11]. On parle alors d'amélioration de la transparence spectrale [14]. Néanmoins, les aérogels de silice peuvent induire une perte de visibilité en terme de qualité d'image, on parle dans ce cas de perte de transparence spatiale [14].

Aussi, par rapport aux meilleurs vitrages isolants, l'utilisation des aérogels de silice au sein de doubles vitrages peut, dans certaines conditions, permettre d'envisager un gain énergétique notamment par la réduction des charges de chauffage. A titre d'illustration, des études d'évaluation de la consommation énergétique globale (chauffage, refroidissement et éclairage) [15] montrent qu'en climat nordique et en période hivernale, l'utilisation d'un double vitrage à base d'aérogel de silice ( $U = 0,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) peut permettre de réduire la consommation dans un bureau de 35 % par rapport à un double vitrage classique ( $U = 2,85 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ) et de 10 % par rapport à un triple vitrage basse Argon basse émissivité ( $U = 2,85 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ).

En plus des gains énergétiques, les travaux menés dans le cadre de ces projets européens [15] ont montré que l'utilisation de doubles vitrages à base d'aérogels de silice peut également aboutir à un « double » confort : un confort thermique en réduisant l'effet de parois froides, l'amplitude de variation de température jour/nuit à l'intérieur des bâtiments ainsi qu'un confort lumineux en réduisant l'éblouissement lié à la luminosité excessive associée au double vitrage classique.

Cependant, malgré ces propriétés très intéressantes, l'industrialisation des aérogels de silice destinés aux applications de type vitrage super-isolant n'est pas encore en passe d'être réalisée à court terme car leur procédé d'élaboration comporte encore plusieurs contraintes et reste encore à optimiser.

---

<sup>2</sup> HILIT : contrat JOR3-CT97-0187 et HILIT+ : contrat ENK6-CT-2002-00648

<sup>3</sup> Proportion du flux énergétique que le vitrage laisse passer par rapport au flux énergétique incident

En effet, les propriétés recherchées pour ce type d'application sont délicates à obtenir, puisque les aérogels doivent se présenter sous forme de blocs monolithiques, transparents et de grandes dimensions. Par conséquent, la maîtrise de leur procédé d'élaboration est primordiale.

Celui-ci se compose essentiellement de deux étapes. Tout d'abord, les gels sont synthétisés par voie sol-gel (i.e. par polymérisation de particules solides initialement dispersées en solution). Ils se présentent sous la forme d'un réseau solide continu tridimensionnel formé de nanopores ouverts (schématiquement, pores de diamètre variant entre 1 et 100 nm) remplis de liquide (composé principalement du solvant de synthèse et de produits de réactions). La seconde étape, appelée séchage, consiste à extraire ce liquide pour le remplacer par de l'air sans modifier, autant que faire se peut, la structure initiale des gels.

Dans le cadre des matériaux destinés aux applications de type vitrage super-isolant, l'étape de séchage se déroule en autoclave dans les conditions supercritiques du CO<sub>2</sub>. En effet, ce mode de séchage s'est avéré le plus adéquat et le plus sûr pour l'obtention d'aérogels monolithiques, de grandes dimensions et non fissurés.

Ce procédé de séchage se compose principalement de deux phases. La première, appelée la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique, a pour objectif de remplacer le liquide contenu dans les pores par du CO<sub>2</sub> supercritique. La seconde est la phase de dépressurisation permettant d'extraire le CO<sub>2</sub> contenu désormais dans les pores. Ces deux phases sont longues à effectuer et délicates à maîtriser parfaitement. Elles limitent ainsi le développement du procédé d'élaboration des aérogels de silice à grande échelle (pré-industrielle et industrielle).

Mon travail de thèse a pour objectif de contribuer à l'étude et à l'amélioration de l'efficacité du procédé de séchage supercritique, tout particulièrement par l'étude de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique.

Dans un premier temps, l'étude porte sur une nanostructure fixée d'aérogel de silice, considérée comme nanostructure modèle. L'objectif est d'estimer la durée de la phase de lavage supercritique. Afin d'atteindre cet objectif, il a été nécessaire d'instrumenter un banc de séchage supercritique notamment à travers l'implémentation d'une boucle métrologique d'analyse « en ligne ». Cet outil expérimental permet de suivre l'évolution du lavage supercritique. Les résultats expérimentaux ont par la suite été confrontés à un modèle analytique de lavage couplant diffusion et transfert de matière.

Dans un second temps, l'étude a été élargie à d'autres nanostructures d'aérogels de silice. L'objectif étant d'étudier l'influence de la structure nanoporeuse sur l'évolution de la phase de lavage supercritique à travers son influence sur les phénomènes de diffusion.

Aussi, ce document de thèse comporte quatre chapitres organisés de la manière suivante.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique du procédé d'élaboration des aérogels de silice. Tout d'abord le procédé de synthèse par voie sol-gel et son influence sur la structure et les propriétés finales du matériau sont présentés. Ensuite, la problématique du séchage des matériaux de type aérogels est exposée et l'état de l'art du procédé de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique dressé.

Le second chapitre est consacré à la présentation du banc de séchage supercritique et plus particulièrement à la mise en place de la boucle métrologique. Après la description de la problématique et des contraintes expérimentales, l'implémentation de la boucle et la procédure d'analyse sont décrites et les tests de validation de la boucle sont présentés.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la phase de lavage supercritique pour une nanostructure modèle. Après la présentation des conditions expérimentales de référence, le coefficient de diffusion effectif est identifié en ajustant un modèle analytique de transfert de masse aux résultats expérimentaux issus de l'analyse en ligne avec la boucle métrologique par.

Le dernier chapitre du manuscrit concerne l'étude de l'influence de la structure nanoporeuse sur l'évolution de la phase de lavage supercritique. Deux modes différents de variations structurales ont été sélectionnés. Pour chaque mode, l'influence sur la nanostructure interne du matériau d'une part et sur le coefficient de diffusion effectif et la durée de la phase de lavage d'autre part, a été déterminée. Finalement, une corrélation entre les propriétés structurales et le coefficient de diffusion effectif est proposée.

Enfin, il est rappelé ici, que ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen intitulé HILIT+ (Highly Insulating and LIght Transmitting aerogel glazing for window ) [13].

Ce projet est la poursuite d'un ensemble plus vaste de travaux, initiés à partir d'un programme français financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie appelé « PACTE aérogel ADEME » puis poursuivis par deux projets européens intitulés « Development and Investigation of evacuated windows based on monolithic silica aerogel spacer » [16] et « Highly Insulating and LIght Transmitting Aerogel Glazing for Windows » (« HILIT ») [12].

---

## I. Elaboration d'aérogels de silice

---

### 1 - Présentation générale

L'aérogel est l'un des plus fascinants matériaux solides. Comme le laisse supposer son nom, il est composé essentiellement d'air. C'est un matériau extrêmement poreux, constitué de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions (dimensions caractéristiques pouvant atteindre quelques nanomètres). Grâce à cette structure spécifique, il offre des propriétés physiques très intéressantes et donc une grande palette d'applications potentielles.

Le terme aérogel vient à l'origine de S. S. Kistler [17]. Il fut le premier à élaborer cette classe de matériaux au début des années 1930 à partir de gels (systèmes biphasiques solide-liquide constitués d'un double réseau interpénétré, continu et tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide [18]). Kistler a réussi à extraire la phase liquide et à la substituer par de l'air, sans (ou avec très peu) de densification du réseau solide et ce, en contournant le point critique du liquide contenu dans la porosité.

Les premiers aérogels ainsi élaborés furent les aérogels de silice. Par la suite, le procédé a été étendu à de très nombreux autres systèmes chimiques (tels que l'alumine, la cellulose, le polyuréthane, ...). Les aérogels de silice présentent entre autres la spécificité d'être transparents. Par ailleurs, ils possèdent des propriétés très intéressantes pour l'isolation thermique puisque leur conductivité thermique peut atteindre des valeurs extrêmement faibles (inférieures à  $0,015 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , à pression atmosphérique et température ambiante). Ces matériaux peuvent être considérés comme - fait rare - des super-isolants transparents.

La structure des aérogels dépend néanmoins de leur procédé d'élaboration. Ce dernier peut être schématiquement scindé en deux phases principales : la synthèse des gels par voie sol-gel suivie par la phase de séchage de ces derniers (Figure I-1).

D'une manière générale, il est possible de dire que la synthèse des gels conditionne les propriétés structurales du réseau solide. Elle peut être subdivisée en trois étapes :

- *La préparation du sol* : un sol se définit comme une dispersion colloïdale stable de particules solides au sein d'un liquide.
- *La transition sol-gel* : dans le sol, les particules solides réagissent chimiquement entre elles jusqu'à la formation d'une seule entité tridimensionnelle. La transition sol-gel correspond au passage de l'état liquide (le sol) à l'état infiniment visqueux (le gel). Le gel ainsi formé se présente sous la forme d'un réseau solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans ses pores.

- *Le vieillissement* : après la transition sol-gel, la structure du gel continue à évoluer (ce qui conduit notamment à un renforcement de ses propriétés mécaniques).

La phase de séchage consiste à extraire le liquide contenu dans les pores du gel en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé lors de l'étape sol-gel. Différents modes de séchage sont possibles. Les deux principaux sont l'évaporation de la phase liquide (séchage évaporatif) ou son extraction en contournant son point critique (séchage supercritique). La voie supercritique, développée initialement par Kistler [19], reste la mieux adaptée notamment pour des applications telles que l'isolation thermique transparente où des aérogels monolithiques de larges dimensions sont requis.

Le terme aérogel est généralement attribué à tout gel dont la structure n'a pas été significativement modifiée au cours du séchage. Elle sera attribuée dans le présent manuscrit exclusivement aux gels ayant subi un séchage supercritique. Les gels séchés par voie évaporative sont appelés xérogels.

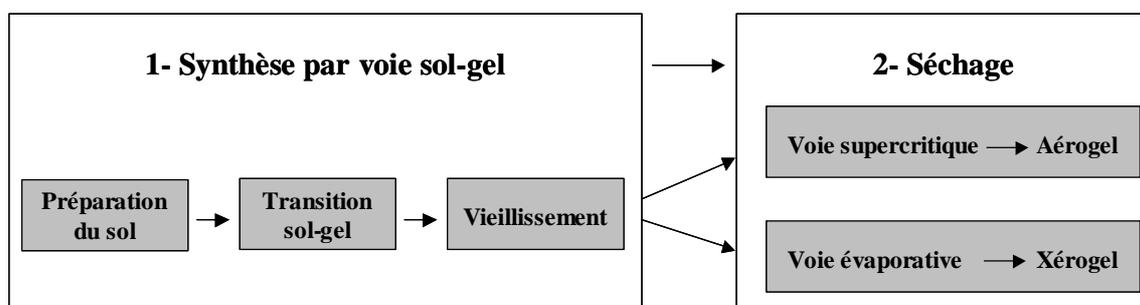


Figure I-1 : Schéma général de la chaîne d'élaboration d'un aérogel de silice

## 2 - Synthèse sol-gel

### 2.1- Sol

Le sol est obtenu à partir de la dilution d'un précurseur, espèce amenant le silicium (Si), dans un solvant où se déroulent les différents mécanismes réactionnels (hydrolyse et condensation dans le cas de systèmes inorganiques). Ces réactions sont activées par l'introduction d'un catalyseur. La composition du sol a une très grande influence sur la structure et les propriétés finales du matériau sec (i.e. l'aérogel).

#### 2.1.1- Les précurseurs

Les premiers précurseurs utilisés furent les précurseurs inorganiques (souvent le métasilicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Cependant, leur utilisation s'est avérée longue et fastidieuse, c'est pourquoi l'utilisation des précurseurs organométalliques a été privilégiée [20]. Ces précurseurs peuvent très schématiquement être subdivisés en deux classes : les monomères et les pré-polymères.

- Les monomères

Les monomères organométalliques les plus utilisés sont les alcoxysilanes, de formule brute  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , où R est un groupement alkyle. Pour des raisons d'encombrement stérique pouvant ralentir la cinétique des réactions de réticulation (hydrolyse / polycondensation), le groupement alkyle contient rarement plus de deux carbones [21-22]. Par ailleurs, le tétraéthoxysilane ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , noté TEOS) est privilégié par rapport au tétraméthoxysilane ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , noté TMOS) qui dégage au cours de la condensation du méthanol, un alcool toxique, [23].

- Les pré-polymères

L'intérêt de scinder la préparation des gels en deux étapes en modifiant le PH et la quantité d'eau de la solution pour mieux contrôler la structure des aérogels a été démontré par plusieurs études [24-28]. Schématiquement, la première étape permet d'obtenir des chaînes de pré-polymères utilisées comme « briques » élémentaires de synthèse des gels. Parmi ces précurseurs pré-polymérisés on trouve les polyéthoxydisiloxanes synthétisés par la société PCAS<sup>4</sup> (désignés de manière générique par le terme PEDS-Px). Ils sont issus d'une hydrolyse sous-stœchiométrique du TEOS sous catalyse acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en milieu éthanolique, selon la réaction :



Ces précurseurs se différencient par leur taux d'hydrolyse (n) variant généralement entre 0,8 et 1,8 (les conditions stœchiométriques sont obtenues pour  $n = 2$ ) ainsi que par leur concentration massique en silice variant classiquement entre 28 et 40%.

L'indice x attribué au nom commercial du précurseur (PEDS-Px) est relié au taux d'hydrolyse par la simple relation de proportionnalité suivante :

$$x = \frac{1000 \times n}{2} \quad \text{équation I-2}$$

A titre d'exemple, le précurseur ayant comme taux d'hydrolyse  $n = 1,5$  est dénommé PEDS-P750 (précurseur utilisé dans cette étude et noté P750 dans la suite de ce document).

L'utilisation de ces précurseurs permet de réduire la durée de la gélification à l'échelle du laboratoire (i.e. durant la deuxième étape de synthèse) puisque les réactions d'hydrolyse et de condensation sont déjà significativement avancées chez le fournisseur industriel (PCAS). Afin de

---

<sup>4</sup> PCAS : Produits Chimiques et Auxilières de Synthèse, BP 181, 91 161 Longjumeau Cedex, France. <http://www.pcas.fr>

quantifier le degré de connectivité du silicium (et donc de silice) dans les précurseurs pré-polymérisés, des caractérisations en résonance magnétique du silicium (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) ont été effectuées par Begag [28].

La dénomination  $Q^n$  est généralement utilisée pour décrire la formule de substitution autour d'un atome de silicium spécifique. Q représente le silicium entouré par quatre atomes d'oxygène et n (variant de 0 à 4) indique le degré de connectivité (i.e. le nombre d'atomes de silicium auxquels il est lié).  $Q^0$  représente alors un monomère et  $Q^4$  un groupement silicate tetraconnecté.

Les caractérisations effectuées par Begag [28] soulignent la présence majoritaire d'espèces  $Q^2$  [ $(\equiv\text{Si-O})_2\text{-Si-(OH)}_x$  ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) $_{2-x}$ ] et  $Q^3$  [ $(\equiv\text{Si-O})_3\text{-Si-(OH)}$  ou  $(\equiv\text{Si-O})_3\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)$ ]. La fraction de ces derniers augmente avec le taux d'hydrolyse (n).

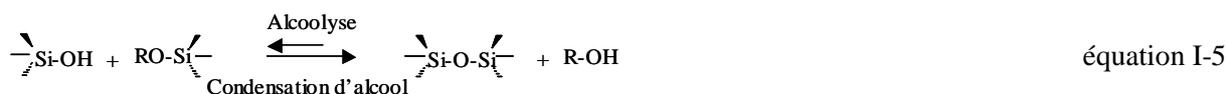
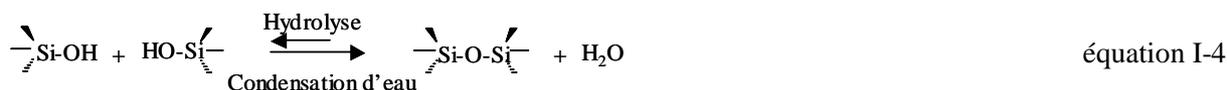
Sur la base de travaux antérieurs [13, 28 et 29], dans le cadre de ce travail de thèse, le P750 à 28% massique en silice a été retenu. En effet, il a été observé à maintes reprises que ce précurseur permettait d'obtenir un bon compromis optique-thermique [12], [29]. Une description plus détaillée de son mode d'élaboration est présentée en Annexe 2.

### 2.1.2- Les mécanismes réactionnels : hydrolyse et polycondensation

De manière générale, dans une solution alcoolique et en présence d'eau et d'un catalyseur approprié, les alkoxy silanes subissent des réactions d'hydrolyse selon le bilan réactionnel suivant :



Les fonctions silanols (Si-OH) ainsi formées peuvent réagir entre elles ou avec des groupements alkoxy (OR) pour former un réseau tridimensionnel de silice. Il s'agit de réactions de polycondensation d'eau et d'alcool. Ces réactions se déroulent simultanément avec l'hydrolyse selon les bilans réactionnels suivants :



## 2.2- Transition sol-gel

### 2.2.1- Principe

Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de polycondensation, les monomères s'agrègent tridimensionnellement par création de liaisons siloxanes ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats (Figure I-2). Par poursuite de réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat. Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend brusquement vers l'infini (Figure I-3) : le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé. Cet instant caractérise le temps de gélification (noté  $t_g$ ).

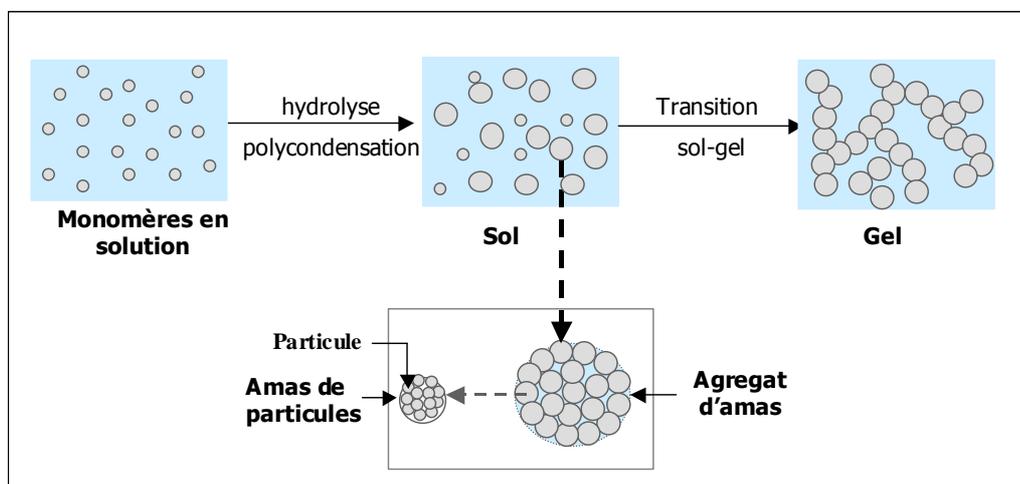


Figure I-2 : Schématisation des étapes de formation du gel

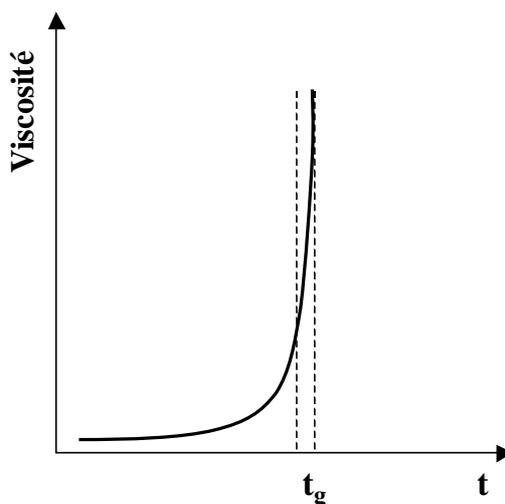


Figure I-3 : Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice au cours de la transition sol-gel ( $t_g$ )

### 2.2.2- Paramètres réactionnels

Les mécanismes d'hydrolyse et de condensation, et par la suite, la transition sol-gel dépendent de plusieurs paramètres réactionnels tels que la nature du solvant de synthèse, la catalyse, la concentration en eau, la concentration en précurseur, la température, ... [30].

- Solvant

A cause de la non-miscibilité de l'eau et des alkoxy-silanes, le solvant est utilisé comme milieu réactionnel permettant de solubiliser les espèces réactives.

Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). Généralement, pour solvater les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés [30]. De plus, les solvants protiques, en libérant un proton labile, favorisent les réactions d'estérification (équation I-3), d'alcoolyse (équation I-5) et d'hydrolyse (équation I-4). Les solvants aprotiques ne participent pas à ces réactions et sont considérés comme plus inertes vis-à-vis du procédé sol-gel.

Tableau I-1 : Classification de quelques solvants usuels

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

- Catalyse

La catalyse influence significativement les phénomènes d'hydrolyse et de condensation. En milieu acide, la première réaction d'hydrolyse d'une molécule de précurseur (i.e. la formation d'un trialkoxysilanol) est rapide par rapport aux réactions d'hydrolyse qui suivent [31]. Aussi, les réactions de polycondensation se font donc plutôt avec des groupements Si-OR des molécules non hydrolysées ou partiellement hydrolysées. Schématiquement, il en résulte plutôt une structure de gel linéaire ramifiée (Figure I-4-a).

En milieu basique ainsi qu'en catalyse HF (acide fluorhydrique), les réactions d'hydrolyse sont très rapides. L'hydrolyse des molécules de précurseur est donc complète (avant que ne débutent les réactions de polycondensation). Schématiquement, il en résulte une structure de gel plutôt colloïdale (Figure I-4-b).

D'un point de vue cinétique, en raison de la rapidité des réactions d'hydrolyse et de condensation en milieu basique, la transition sol-gel a lieu plus rapidement qu'en milieu acide [32] et les pores moyens des gels obtenus sont généralement plus grands [31].

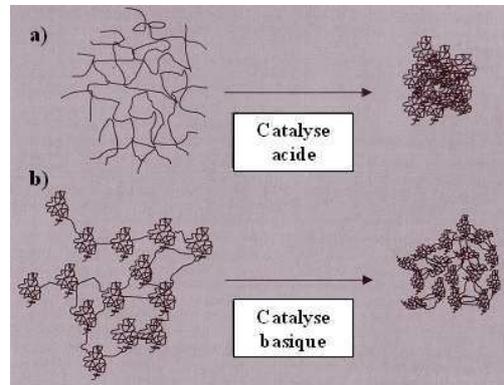


Figure I-4: Structure schématisée des gels en fonction de la catalyse :

a) catalyse acide, b) catalyse basique [31]

- Concentration en eau

Le rapport  $r$  entre la concentration en eau et en silicium dans le sol ( $r = \frac{[H_2O]}{[Si]}$ ) influe significativement sur la structure du gel. L'augmentation de ce rapport favorise une hydrolyse plus complète des monomères  $Si-(OR)_4$  [33], et donc une structure de gels plus colloïdale. Ce rapport agit également sur les réactions de condensation en favorisant une condensation d'alcool pour un rapport  $r < 2$  et celle d'eau pour un rapport  $r > 2$  [34].

En agissant sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce rapport influe évidemment sur le temps de gélification associé [35].

- Concentration en précurseur

La concentration du sol en précurseur influence significativement les mécanismes réactionnels gérant le processus sol-gel et notamment les réactions de condensation. Celles-ci sont favorisées par l'augmentation de la concentration en précurseur. En effet, en réduisant l'espace entre les groupements réactifs (hydroxyle et éthoxy), leur probabilité de rencontre et donc de réaction augmente. Le temps de gélification s'en voit ainsi réduit [27-29].

- Température

L'augmentation de la température active significativement la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation et conduit à une réduction du temps de gélification. La dépendance de ce paramètre avec la température peut être classiquement « représentée » par la loi d'Arrhenius.

## 2.3- Vieillissement

### 2.3.1- Principe

Au moment de la transition sol-gel, le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs [36]. Il peut donc continuer à évoluer notamment par poursuite des réactions de condensation entre groupements voisins. La flexibilité des chaînes de silice favorise également la condensation entre groupements initialement éloignés (Figure I-6). La formation de ces nouveaux ponts siloxanes augmente le degré de réticulation du gel (illustré par l'augmentation des proportions d'espèces  $Q^3$  et  $Q^4$  au cours de la phase de vieillissement [37] ainsi que son module d'élasticité (Figure I-5). Cette réticulation s'accompagne d'une contraction du réseau solide et d'une expulsion du liquide interstitiel. Ce phénomène est appelé « synérèse ».

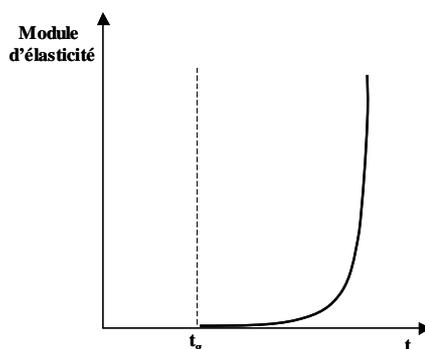


Figure I-5 : Schématisation de l'évolution du module d'élasticité au cours de la phase de vieillissement

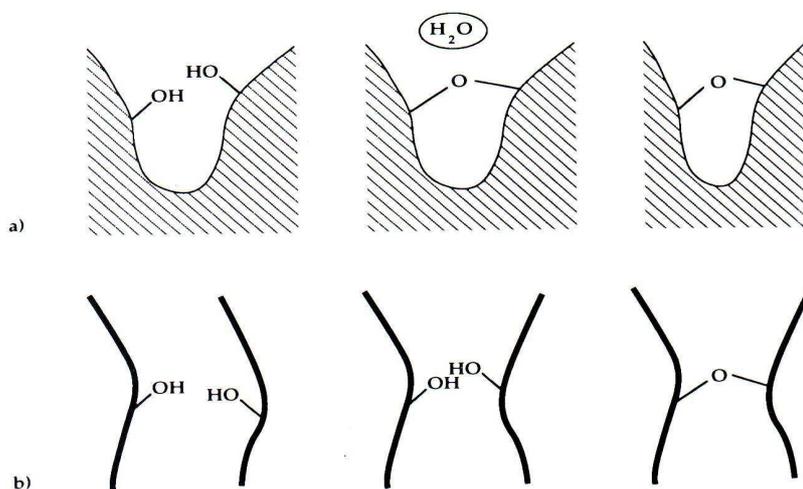


Figure I-6: Schématisation des phénomènes de synérèse : a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés [32].

Au cours de la phase de vieillissement, un autre mécanisme - le mûrissement d'Ostwald - participe aux transformations structurales des gels. Il s'agit de phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice. Ces phénomènes résultent de la solubilité différentielle de la silice ( $s$ ) entre deux surfaces de rayons de courbure ( $r$ ) différents :

$$s = s_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL}V_m}{rRT}\right)$$

équation I-6

- $s_0$  : solubilité d'une surface solide plane ( $\text{mol.l}^{-1}$ )  
 $\gamma_{SL}$  : tension de surface solide-liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ )  
 $V_m$  : volume molaire de la phase solide ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )  
 $T$  : température (K)  
 $R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $r$  : rayon de courbure (m)

Deux mécanismes de dissolution-reprécipitation sont possibles et sont présentés en Figure I-7 :

- la dissolution de la silice de la surface des particules (convexe,  $r > 0$ ) et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires (concave,  $r < 0$ ),
- la dissolution des particules de petites tailles et leur reprécipitation au sein des plus grosses (de rayon de courbure plus élevé).

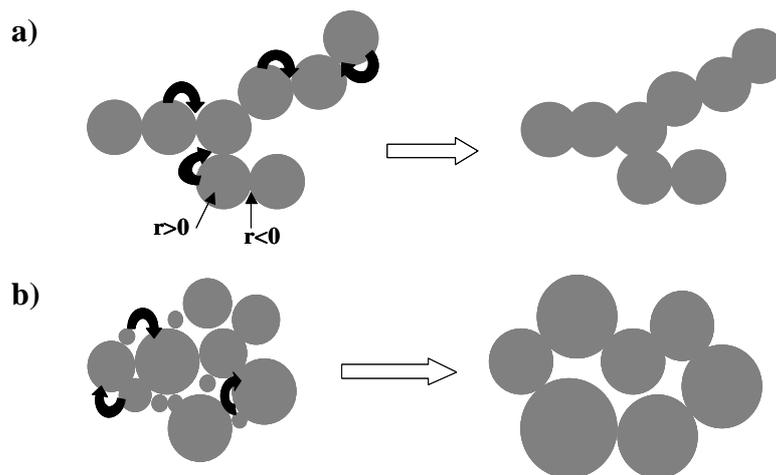


Figure I-7 : Schématisation des mécanismes de dissolution-reprécipitation au cours du vieillissement :

- a) dissolution de la surface des particules et reprécipitation dans les régions interparticulaires
- b) dissolution des « petites » particules et reprécipitation dans les « grosses » particules

Au cours de la phase de vieillissement, la structure des gels peut être significativement modifiée. Les phénomènes de synérèse engendrent un retrait et donc une densification du réseau solide. En raison de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation, la connectivité de la structure augmente et la taille des particules élémentaires et des agrégats évolue. La distribution de tailles de pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi modifiées. Par ailleurs, les propriétés mécaniques du gel sont renforcées suite à l'augmentation de son degré de réticulation [32].

Les phénomènes de dissolution-reprécipitation jouent également un rôle important dans l'évolution de la texture des gels au cours de la phase de vieillissement. La taille moyenne des particules élémentaires et des agrégats formant le réseau solide augmente par dissolution des petites particules dans les plus grosses. La dissolution de la silice à partir de la surface des particules et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires induit une homogénéisation et une réduction des rayons de courbure du réseau solide. Elle peut également aboutir à un remplissage des petits pores (autrement dit, leur disparition) [33].

L'association de ces deux mécanismes de dissolution-reprécipitation engendre un décalage de la distribution de taille de pores vers les plus grands pores et induit ainsi une augmentation de la dimension caractéristique du réseau poreux et de sa perméabilité. Parallèlement, ces mécanismes conduisent à une réduction de la surface spécifique des gels.

Une autre conséquence des phénomènes de dissolution-reprécipitation est le renforcement des propriétés mécaniques des gels suite au « remplissage » des jonctions interparticulaires [30].

### 2.3.2- Paramètres réactionnels

L'ensemble des phénomènes de vieillissement dépend de plusieurs paramètres réactionnels. Les phénomènes de synérèse sont régis par les réactions d'hydrolyse et de condensation et dépendent donc des différents paramètres régissant la transition sol-gel (précédemment exposés dans le paragraphe 2.2.2).

La solubilité de la silice (et par voie de conséquence, les phénomènes de dissolution-reprécipitation) dépend également de nombreux paramètres tels que le pH de la solution de vieillissement, la nature du solvant et la température de vieillissement (Tableau I-2, Figure I-8).

La solubilité de la silice augmente avec le pH de la solution (ainsi qu'en présence de HF) favorisant ainsi les phénomènes de dissolution-reprécipitation [38]. Il en résulte une distribution de taille de pores plus étroite avec une augmentation de la taille moyenne des pores ainsi qu'une diminution de la surface spécifique du gel [39-42].

Les phénomènes de dissolution-reprécipitation sont également activés par l'augmentation de la solubilité de la silice en présence d'eau dans la solution de vieillissement [38]. A titre d'illustration, des travaux effectués par Einarsrud *et al.* [43] montrent que le vieillissement des gels dans un mélange H<sub>2</sub>O / éthanol (en proportions volumiques respectives 20% / 80%) peut aboutir à une réduction de leur surface spécifique de 35% ainsi qu'à une augmentation de la perméabilité dépassant les 150% par rapport à un vieillissement dans de l'éthanol pur.

Par ailleurs, Hæreid *et al.* [44] reportent que la surface spécifique de gels de silice vieillis dans une solution d'eau (100 %) peut diminuer de plus de 50% par rapport à un gel non vieilli. En favorisant la

dissolution de la silice à partir de la surface des particules et sa reprécipitation au niveau des jonctions interparticulaires, ce mode de vieillissement permet également de renforcer la structure du gel. En effet, une augmentation notable en terme de module de cisaillement (G) et de contrainte à la rupture (MOR) des gels a été observée (pouvant atteindre respectivement 200% et 150% [44]).

Parallèlement, la solubilité de la silice augmente également avec la température [38] et influence ainsi les phénomènes de dissolution-reprécipitation au cours de la phase de vieillissement. Yamane *et al.* [45] observent une augmentation de la taille moyenne des pores avec la température de vieillissement. Reichenauer [46] met en évidence une réduction de la surface spécifique ainsi qu'une augmentation de la perméabilité des gels avec la température de vieillissement. Les travaux menés par Haereid *et al.* [44] montrent une accélération des phénomènes de dissolution-reprécipitation suite à une augmentation de la température de vieillissement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Davis *et al.* [40] qui montrent que le temps nécessaire pour obtenir une augmentation identique du diamètre moyen des pores de gels vieillis dans le solvant interstitiel peut être réduit d'un ordre de grandeur en élevant simplement la température de 30 à 60°C.

Enfin, des travaux menés par Einarsrud *et al.* [43], [47-52] ont mis en évidence l'intérêt de vieillir les gels dans des solutions contenant des alcoxysilanes, notamment en terme de renforcement mécanique de la structure. Le vieillissement dans des solutions contenant du TMOS ou du TEOS engendre un transport de la silice du bain de vieillissement vers la structure des gels en réagissant initialement dans les zones interparticulaires puis dans les petits pores et, pour finir, dans les particules de silice élémentaires. Il en résulte un renforcement mécanique des gels illustré par une augmentation considérable des modules de cisaillement et de rupture des gels (pouvant atteindre respectivement jusqu'à 15 et 6 fois les valeurs initiales pour un vieillissement de 144 h dans une solution de TEOS/méthanol [47]). Suite à ces phénomènes de transport de la silice, la surface spécifique du gel diminue, la taille des particules primaires et des agrégats augmente, le rayon moyen des pores ainsi que la perméabilité du réseau solide diminuent. Les mêmes tendances sont obtenues en faisant vieillir les gels dans des bains contenant des précurseurs de type polyéthoxydisiloxane [43], [52].

Tableau I-2 : Solubilité de la silice à 25°C dans une solution H<sub>2</sub>O/méthanol à pH = 9,5 [38]

% massique en méthanol	Solubilité (mg/l)
0	140
25	75
50	40
75	15
90	5

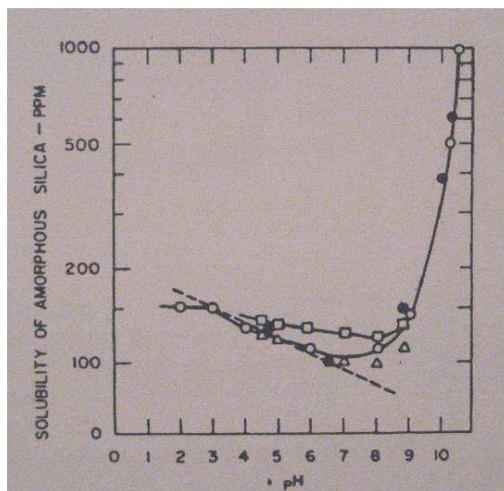


Figure I-8 : Solubilité de la silice amorphe dans l'eau en fonction du pH de 19 à 30°C [38]

### 3 - Séchage

#### 3.1- Problématique générale

Les gels de silice nanostructurés se présentent sous la forme d'un réseau solide tri-dimensionnel nanoporeux délimitant des pores remplis de solvant. La problématique de la phase de séchage consiste à extraire ce solvant afin de le remplacer par de l'air sans modifier la porosité nanostructurée des gels. Cette opération, si elle est menée sans phénomènes de densification, permet d'obtenir un matériau sec de faible conductivité thermique. Elle est, cependant, très délicate à réaliser car les risques d'altération de la structure de la phase solide sont nombreux. Historiquement, le premier mode de séchage utilisé est le séchage évaporatif. D'une manière générale, cette technique risque de densifier le gel et même de le fissurer, notamment à cause de l'apparition de fortes tensions capillaires résultant de la présence d'une interface liquide-gaz. L'apparition de cet interface peut être annihilée en suivant un séchage par sublimation (cryodessiccation) ou un séchage dans les conditions supercritiques du solvant interstitiel (séchage supercritique).

#### 3.2- Séchage évaporatif

La méthode de séchage « naturelle » est le séchage évaporatif en atmosphère contrôlée (généralement, pression réduite et température ambiante ou chauffage à pression atmosphérique). Le gel sec obtenu dans ces conditions est appelé « xérogel ».

##### 3.2.1- Comportement des gels au cours du séchage évaporatif

La densification du réseau solide est le résultat des tensions capillaires qui s'exercent sur le gel au cours du séchage évaporatif. En effet, lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation générant des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young :

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{lv}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{lv}\cos(\theta)}{d_p} \quad \text{équation I-7}$$

$\gamma_{LV}$  : tension de surface de liquide ( $N.m^{-2}$ )

$r_m$  : rayon du ménisque (m)

$d_p$  : diamètre du pore considéré comme cylindrique (m)

$\theta$  : angle de mouillage (rad)

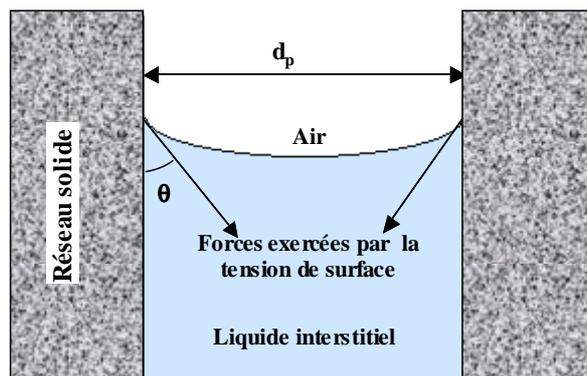


Figure I-9 : Schématisation du rayon de courbure d'un ménisque en fonction de l'angle de mouillage

Au début du séchage évaporatif, le ménisque liquide-vapeur est à la surface du gel. Il se produit alors une migration capillaire du solvant vers la surface où la pression capillaire est plus importante. Le gel, étant flexible [53], subit alors une densification correspondante au volume de solvant évaporé. Les chaînes moléculaires formant le réseau solide se rapprochent et si des groupements condensables (hydroxyle, éthoxy) sont présents en surface, des liaisons siloxanes peuvent se former et rendre ainsi la densification irréversible [54].

Outre les risques de densification, des fissures peuvent apparaître au cours du séchage évaporatif. Ce sont principalement deux mécanismes qui en sont à l'origine. D'une part, la cinétique d'évaporation peut engendrer des contraintes mécaniques importantes. En effet, pour maintenir le ménisque liquide-vapeur à la surface du gel, un flux de solvant égal au flux de solvant évaporé doit s'écouler à travers la structure poreuse. A cause de la très faible perméabilité des gels (de l'ordre de quelques  $\text{nm}^2$  [55]), le solvant est freiné entre le cœur et la surface du matériau. Un gradient de pression s'y développe selon la loi de Darcy (équation I-8) et la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique qui peut être estimée par l'équation I-9 [56]. A cause de la faible résistance mécanique des gels, ils risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes. Ces risques augmentent avec la densification du réseau solide et la diminution de perméabilité associée.

$$J = -\frac{D}{\eta} \nabla P \quad \text{équation I-8}$$

J : flux du liquide à travers le milieu poreux ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

D : perméabilité du milieu poreux ( $\text{m}^2$ )

$\eta$  : viscosité du liquide ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )

$\nabla P$  : gradient de pression dans la phase liquide ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$$\sigma \approx \frac{\ell \eta J}{D} \quad \text{équation I-9}$$

$\sigma$  : contrainte créée par le gradient de pression (N.m<sup>-2</sup>)

$\ell$  : dimension caractéristique du gel (m)

D'autre part, au cours de l'évaporation du solvant à la surface du gel, le réseau solide se densifie. Par voie de conséquence, sa rigidité et donc sa résistance à la compression augmentent jusqu'à compenser les tensions capillaires. A ce moment, le front de solvant migre vers l'intérieur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [31].

### 3.2.2- Améliorations apportées au séchage évaporatif

Afin de réduire les problèmes de densification et de fissuration apparaissant lors du séchage évaporatif, il est possible de jouer sur plusieurs facteurs tels que :

- La réduction de la tension de surface  $\gamma_{LV}$  : un choix adéquat du solvant permet de réduire la tension de surface [57]. Les alcools sont souvent utilisés à cause de leur tension de surface relativement faible (par rapport à l'eau).

- L'augmentation de la taille des pores: schématiquement, plus la taille des pores est faible, plus la pression capillaire est importante et plus les risques d'apparition de fractures dans le gel augmentent (équation I-7). Cette augmentation permet également d'augmenter la perméabilité des gels (D) selon la loi de Carman-Kozeny (équation I-10) [53] et par la suite de limiter les fissures résultant de la cinétique d'évaporation rapide.

$$D = \frac{\varepsilon r_h^2}{f_s \tau} \quad \text{équation I-10}$$

D : perméabilité du gel (m<sup>2</sup>)

$r_h$  : rayon hydraulique des pores (considérés comme des capillaires cylindriques) (m)

$\varepsilon$  : porosité du gel

$f_s$  : facteur structural qui tient compte de la forme non cylindrique des pores

$\tau$  : facteur structural, appelé tortuosité, tenant compte de la sinuosité des pores

- L'homogénéisation de la distribution de taille de pore : quand le gradient de tension capillaire entre deux pores de rayons différents dépasse la contrainte de rupture de la paroi commune, des fractures apparaissent et peuvent se propager dans la phase solide [58]. L'introduction d'additifs chimiques de contrôle tels que le formamide ou le glycérol permet d'homogénéiser la distribution de taille de pores (Figure I-10) [59]. Les risques de fissuration s'en trouvent ainsi réduits.

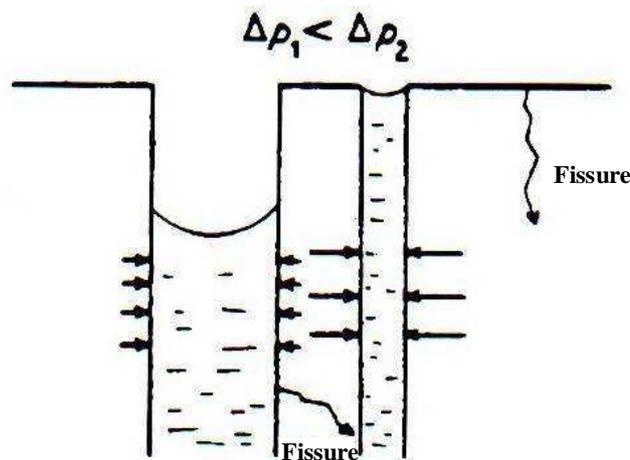


Figure I-10: Fractures dues à l'inhomogénéité de la taille des pores [58]

- Renforcement des propriétés mécaniques des gels : L'augmentation de la quantité de matière solide dans le gel permet d'augmenter ses propriétés mécaniques. Cependant, l'augmentation correspondante de la masse volumique peut dégrader les propriétés d'isolation thermique du matériau sec [60].

Comme nous l'avons vu précédemment, le vieillissement des gels permet de renforcer leurs propriétés mécaniques, leur procurant ainsi une meilleure résistance à la compression. Des études de vieillissement dans des solutions renfermant des alcoxysilanes ont démontré la faisabilité de réduction de la densification des gels au cours du séchage évaporatif et donc de l'obtention de xérogels de faible masse volumique [48].

L'ensemble de ces parades semble tout de même moins efficace que les traitements chimiques de la surface des gels par des agents de silylation. Ces traitements permettent en effet de remplacer les groupements hydroxyle ou éthoxy présents à la surface des gels par des groupements non condensables (typiquement des groupements alkyles). Les réactions de condensation lors du séchage sont alors fortement réduites. La densification des gels devient alors partiellement (voire totalement) réversible [61-64]. Cet effet est connu sous le nom de *spring-back effect* ou *effet ressort*.

Ces traitements présentent également l'avantage de conférer au xérogel un caractère hydrophobe. L'adsorption d'eau après le séchage (et par conséquent la dégradation de certaines des propriétés finales du matériau) est limitée [65]. Il s'agit là d'une caractéristique thermo-hydrrique très importante vis à vis de l'application thermique envisagée.

Souvent, plusieurs de ces facteurs sont combinés pour améliorer le séchage évaporatif. Bien que des résultats prometteurs aient été obtenus sur des aérogels de silice granulaires ou finement divisés (et ce, principalement par la voie *spring-back*) [64], il demeure délicat d'utiliser ce mode de séchage pour des gels monolithiques de grandes dimensions. Les gels obtenus sont fissurés.

### 3.3- Séchage par cryodessiccation

Le séchage par cryodessiccation permet de s'affranchir des tensions capillaires engendrées par la présence du ménisque liquide-vapeur lors de l'évaporation du solvant. Le principe repose sur le contournement du point triple du solvant contenu dans les pores (Figure I-11). Ce dernier est tout d'abord solidifié puis sublimé par abaissement de la pression. Le matériau sec obtenu est appelé « cryogel ».

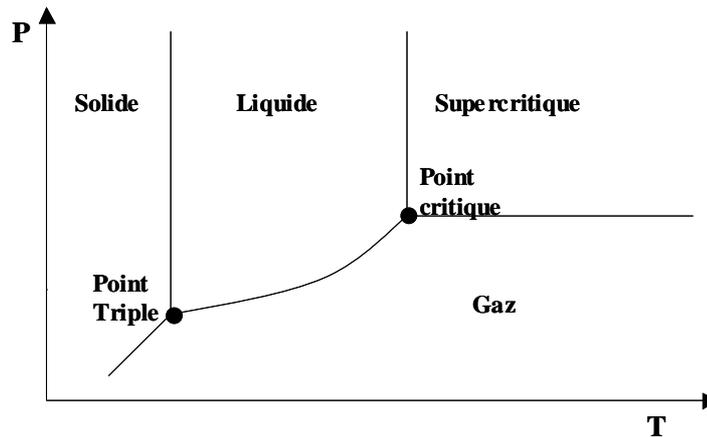


Figure I-11 : Diagramme binaire d'un corps pur

La solidification peut être délicate à réaliser à cause des faibles températures à atteindre (températures très faibles de solidification des solvants utilisés, généralement organiques (Tableau I-3). Par ailleurs, au cours de la solidification, la croissance des cristaux peut engendrer des tensions sur le squelette solide du gel de faible résistance mécanique qui risquent de le fissurer [66]. Parallèlement, la phase de sublimation reste longue à réaliser à cause des pressions de vapeur très faibles à basses températures [67].

Tableau I-3 : Températures de solidification de quelques solvants usuels [68]

Solvant	Température de solidification (°C)
Isopropanol	-88,5
Acétone	-95
Ethanol	-114

### 3.4- Séchage supercritique

Afin d'annuler les pressions capillaires lors du séchage des gels de silice, Kistler a mis en place la méthode du séchage supercritique pendant les années 30 [69]. L'idée est d'éliminer l'impact de la tension de surface  $\gamma_{LV}$  en opérant aux conditions supercritiques du solvant interstitiel. Il ne s'agit plus de contourner le point triple du solvant mais plutôt son point critique (Figure I-11). En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent les coordonnées du point critique (point C). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle [70]. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé « aérogel ».

#### 3.4.1- Séchage dans les conditions supercritiques du solvant

Initialement, ce mode de séchage était opéré dans les conditions supercritiques du solvant contenu dans les pores (milieu réactionnel et produits réactifs). Le gel humide est alors introduit dans un autoclave (enceinte permettant de travailler à pressions et températures élevées) où il est immergé dans un excès de solvant de synthèse afin d'éviter tout phénomène d'évaporation lors du remplissage [71]. Après la fermeture de l'autoclave, le système est chauffé et pressurisé pour atteindre le domaine supercritique (étape 1 - Figure I-12). Le chauffage doit être effectué lentement. Des vitesses de chauffage élevées peuvent induire des contraintes significatives qui s'exercent sur le réseau solide et risquent donc d'engendrer des fissures. Ces contraintes résultent de la dilatation thermique différentielle entre le réseau solide et la phase liquide contenue dans les pores et de la faible perméabilité du gel qui entrave l'écoulement du liquide vers l'extérieur [72].

Après une étape de stabilisation thermique, le système est dépressurisé afin d'évacuer le fluide interstitiel. Cette évacuation suit la loi de Darcy (équation I-8). La dépressurisation doit être isotherme pour éviter l'apparition d'une phase liquide par recondensation (étape 2 - Figure I-12). A cause de la faible perméabilité des gels, la dépressurisation doit également être menée lentement pour éviter tout risque de fissuration [73-74]. Cette partie sera plus détaillée en paragraphe 4.2 de ce chapitre.

Quand la pression atmosphérique est atteinte, le système est refroidi jusqu'à la température ambiante (étape 3 - Figure I-12). Pour éviter la condensation des vapeurs résiduelles lors de cette phase de refroidissement, elle est généralement précédée par un balayage de l'autoclave par un gaz neutre (azote, argon, ...) [71]. Ces gaz peuvent également être utilisés pour pré-pressuriser l'autoclave avant le chauffage [75-76].

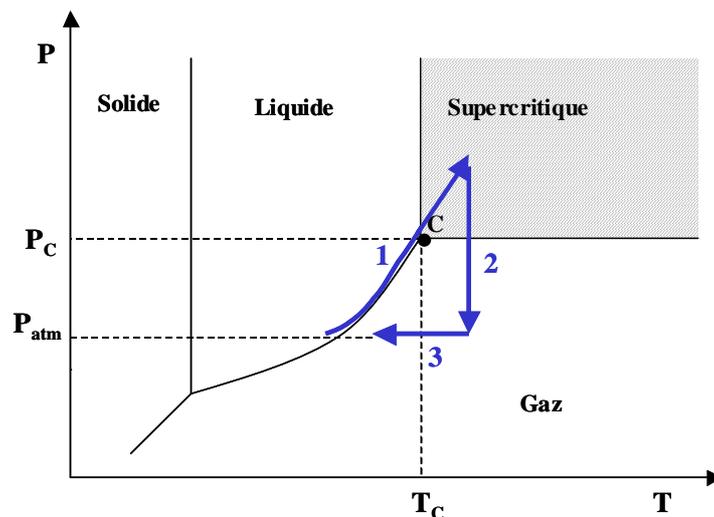


Figure I-12 : Illustration schématique des étapes du séchage supercritique

Bien que le séchage dans les conditions supercritiques du solvant permette de s'affranchir des contraintes capillaires, il peut tout de même engendrer des modifications structurales importantes. Les solvants utilisés pendant la phase de séchage sont généralement des solvants organiques et le plus souvent des alcools. Ils présentent des conditions critiques élevées, notamment en terme de température (Tableau I-4). D'ailleurs, ce mode de séchage est généralement appelé séchage supercritique à haute température.

 Tableau I-4: température critique ( $T_c$ ) et pression critique ( $P_c$ ) de quelques solvants usuels [68]

Solvant	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
Isopropanol	264	52
Acétone	235	46
Ethanol	241	61

A température ambiante, la silice est insoluble dans les alcools. Par contre, sa solubilité augmente significativement avec la température et peut même dépasser celle rencontrée dans l'eau à température ambiante [38]. Il en résulte une poursuite des phénomènes de dissolution-reprécipitation au cours du séchage supercritique haute température [71].

La grande réactivité de la silice avec l'alcool (à températures élevées) peut également induire une perte importante de la quantité de matière solide contenue initialement dans les gels. Ces pertes peuvent atteindre 25% de la quantité de silice initiale [77].

Parallèlement, à température élevée, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont également favorisées. Le réseau solide peut continuer à se densifier [78] et le taux de retrait au cours du séchage supercritique peut parfois dépasser les 25% [79].

En conséquence de tous ces phénomènes, les propriétés structurales des gels peuvent être considérablement modifiées. Woignier *et al.* [78] reportent une variation de la distribution de taille de pores. Les micropores disparaissent sous l'effet de réactions de dissolution-reprécipitation. Par ailleurs, le volume des mésopores augmente au dépens de celui des macropores suite à la formation de liaisons siloxanes entre les chaînes présentes à la surface des parois des macropores. La taille des particules élémentaires [77] ainsi que la surface spécifique des gels [80] varient en fonction de la nature du solvant utilisé pour le séchage supercritique.

A hautes températures les réactions d'estérification sont également favorisées [81] et sont d'autant plus nombreuses que la masse moléculaire de l'alcool est faible. Les aérogels obtenus présentent des surfaces recouvertes de groupements alkoxy ce qui confère au matériau un caractère « hydrophobe » [82]. Ces groupements peuvent cependant affecter les propriétés optiques des aérogels [83].

Le chauffage et la pressurisation de l'autoclave en dessus des conditions critiques du solvant de synthèse sont souvent insuffisants pour obtenir des aérogels non fissurés. En effet, de l'eau issue des réactions de synérèse est également présente dans les pores. Il est alors nécessaire de travailler dans les conditions supercritiques du mélange et non plus du seul solvant [71]. Ces conditions dépendent de la composition du fluide comme l'illustre la Figure I-13 et dépassent généralement celles des solvants de synthèse à cause des paramètres critiques élevées de l'eau (température critique  $T_c = 374^\circ\text{C}$  et pression critique  $P_c = 221$  bar [68]).

Etant données les conditions de température et la pression élevées, ce procédé de séchage supercritique est dangereux à effectuer, notamment dans le cas de solvants inflammables tels que les alcools. En 1984, la société suédoise Airglass AB, l'un des partenaires du projet HILIT+, a subi un incident notable suite à un problème survenu au niveau du joint principal de l'autoclave, ce qui a provoqué la fuite et l'explosion de  $1\text{ m}^3$  de méthanol [84].

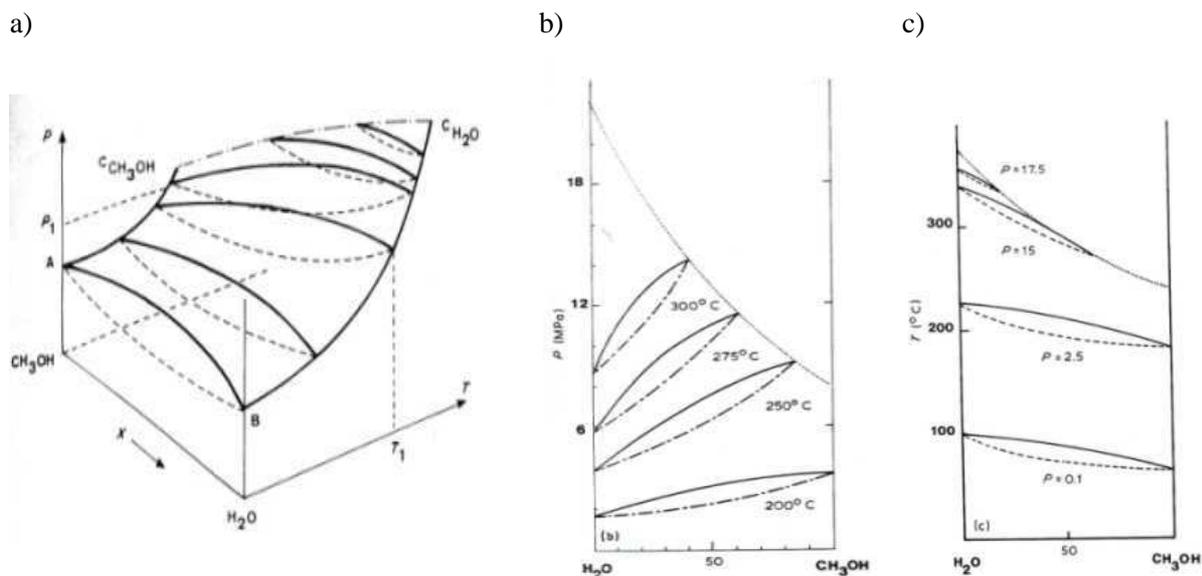


Figure I-13 : Diagrammes binaires du mélange méthanol/H<sub>2</sub>O [71]:

a) en 3 dimensions, b) isothermes, C) isobares

### 3.4.2- Séchage dans les conditions supercritiques du CO<sub>2</sub>

- Extraction au CO<sub>2</sub> liquide

Afin de remédier aux problèmes rencontrés lors du séchage dans les conditions supercritiques du solvant de synthèse, liés notamment aux températures critiques élevées, une méthode de séchage supercritique alternative a été développée. Il s'agit de remplacer le solvant de synthèse par un autre liquide possédant une température critique plus modérée avant d'opérer dans les conditions supercritiques de celui-ci [75]. Ce mode de séchage, couramment appelé séchage supercritique à basse température, est inspiré du domaine biologique [85]. En effet, la préparation de tissus pour observations au microscope électronique nécessite l'extraction de fluide interstitiel (principalement de l'eau) sans altérer la structure.

Plusieurs solvants présentent des conditions supercritiques modérées (Tableau I-5). Parmi ces solvants, le CO<sub>2</sub> est généralement choisi. Il présente de nombreux avantages liés à son ininflammabilité, sa non-toxicité et son faible coût. C'est également un solvant de grande inertie chimique. Par ailleurs, il est miscible avec un grand nombre de solvants organiques usuels (acétone, benzène, butane, dioxane, éthane, éthanol, ethylacétoacétate, isopropanol, ... [86]).

Tableau I-5 : Paramètres critiques de solvants pour séchage supercritique à basse température

Solvant	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (bar)
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	31,1	73,8
Protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O)	36,5	72,4
Fréon 13 (CClF <sub>3</sub> )	28,9	38,6
Fréon 23 (CHF <sub>3</sub> )	25,9	48,2

Ce procédé de séchage a été initialement appliqué aux gels de silice par Woignier [75]. Il a été également indépendamment développé par Tewari *et al.* [87],[88] pour produire des aérogels de plus grandes dimensions et s'est avéré reproductible pour l'obtention d'aérogels monolithiques.

En diminuant la température de séchage, le coût d'exploitation du procédé peut être réduit significativement comparativement aux procédés de séchage dans les conditions supercritiques du solvant, notamment dans le cadre de production de grandes quantités d'aérogels de silice monolithiques [87], [89]. Ceci provient d'une part, de la réduction du coût des appareillages et d'autre part, de la réduction significative des durées de chauffage et de refroidissement de l'autoclave respectivement en début et en fin de séchage.

Néanmoins, ce procédé de séchage fait intervenir une étape supplémentaire par rapport au procédé de séchage supercritique à haute température. C'est l'étape d'échange du solvant interstitiel désigné ici par la phase de lavage au CO<sub>2</sub> liquide.

Ce procédé de séchage supercritique est désigné dans le présent rapport par extraction au CO<sub>2</sub> liquide.

Dans le cas où le solvant interstitiel n'est pas miscible avec le CO<sub>2</sub> liquide (tel est le cas de l'eau), la phase de lavage peut être très longue. Par ailleurs des interfaces liquide-liquide peuvent apparaître à l'intérieur du gel et engendrer des contraintes capillaires [53]. Dans ces conditions, il est important d'échanger le solvant interstitiel par un autre solvant miscible avec le CO<sub>2</sub> liquide avant de procéder au séchage dans les conditions supercritiques du CO<sub>2</sub>.

La procédure expérimentale se déroule en plusieurs étapes illustrées schématiquement dans la Figure I-14. Comme pour le séchage dans les conditions supercritiques du solvant, les gels sont introduits dans l'autoclave où ils sont immergés dans le solvant de synthèse, le système est pressurisé à température ambiante pour atteindre les conditions du CO<sub>2</sub> liquide (par exemple à T = 18°C, P > 55 bar). Comme la pressurisation entraîne une augmentation de la température, l'autoclave est souvent relié à un système de refroidissement permettant de maintenir sa température constante [88]. A la fin de la pressurisation, le solvant de recouvrement est purgé. Celui contenu dans la porosité des gels est échangé avec du CO<sub>2</sub> liquide par des phénomènes de diffusion. C'est la phase de lavage au CO<sub>2</sub>

liquide. Quand il n'y a plus de trace de solvant interstitiel dans l'autoclave, celui-ci est chauffé pour dépasser la température critique du CO<sub>2</sub>, sa pression s'élève ainsi au-dessus du point critique du CO<sub>2</sub>. Après une étape de stabilisation de la température, l'autoclave est dépressurisé lentement en conditions isothermes puis refroidi à pression atmosphérique (pour éviter de condenser du CO<sub>2</sub> dans la nanoporosité en traversant la courbe d'équilibre liquide-vapeur).

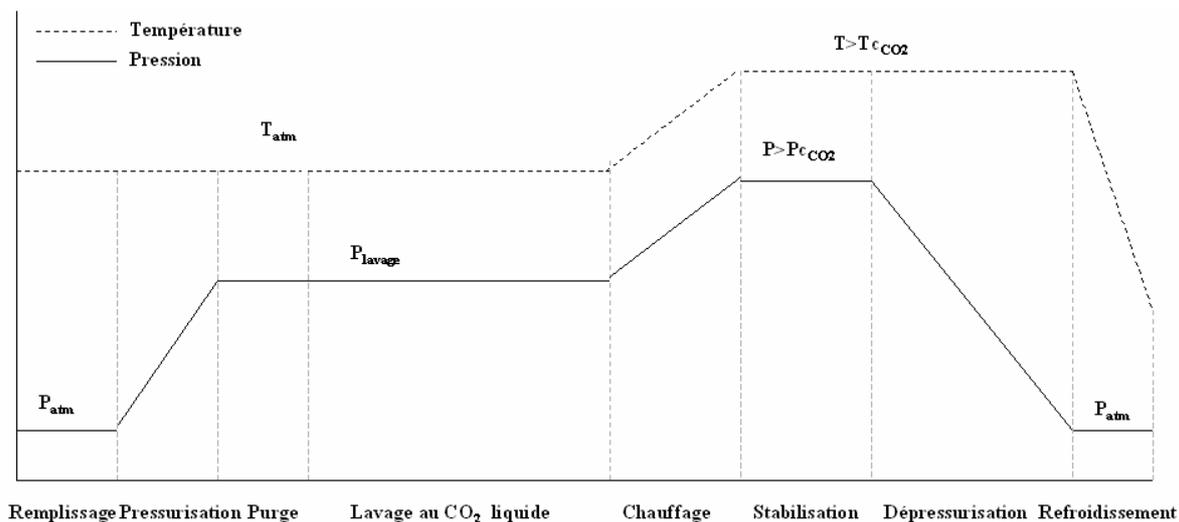


Figure I-14 : Schématisation des étapes d'extraction au CO<sub>2</sub> liquide

- Extraction au CO<sub>2</sub> supercritique

Afin de réduire la durée de la phase de lavage « haute pression », celle-ci peut être opérée directement dans les conditions supercritiques du CO<sub>2</sub> ce qui permet d'accélérer la cinétique de diffusion [89]. Dans ces conditions, le procédé de séchage est appelé extraction au CO<sub>2</sub> supercritique.

Les fluides supercritiques sont couramment utilisés dans le cadre des procédés d'extraction en raison de leurs propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz (Tableau I-6). D'une part, leur masse volumique est élevée et est voisine de celle du liquide (Figure I-15). D'autre part, leur viscosité est faible et est proche de celle d'un gaz (Figure I-16).

La diffusivité d'un fluide supercritique est « intermédiaire » entre celle d'un liquide et d'un gaz. En effet, les valeurs du coefficient d'autodiffusion (qui représente la diffusion des molécules du solvant dans lui même) ainsi que celles du coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté dans le solvant sont plus élevées à l'état supercritique qu'à l'état liquide (Tableau I-6 et Figure I-17).

Ces faibles valeurs de la viscosité associées aux valeurs élevées des coefficients de diffusion dans la région supercritique sont des atouts en faveur d'un transfert de masse efficace [90].

Tableau I-6 : Ordre de grandeur de la masse volumique ( $\rho$ ), de la viscosité ( $\eta$ ) et du coefficient d'autodiffusion (D) pour les gaz, liquides et fluides supercritiques [91]

Etat du fluide	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$\eta$ (Pa.s)	D (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Gazeux 1 bar, 15-30°C	0,6-2	1.10 <sup>-5</sup> -3.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-5</sup> -4.10 <sup>-5</sup>
Supercritique T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub>	200-500	1.10 <sup>-5</sup> -3.10 <sup>-5</sup>	5.10 <sup>-8</sup>
T <sub>c</sub> , 4 P <sub>c</sub>	400-900	3.10 <sup>-5</sup> -9.10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-8</sup>
Liquide 1 bar, 15-30°C	600-1600	0,2.10 <sup>-3</sup> -3.10 <sup>-3</sup>	0,2.10 <sup>-9</sup> -3.10 <sup>-9</sup>

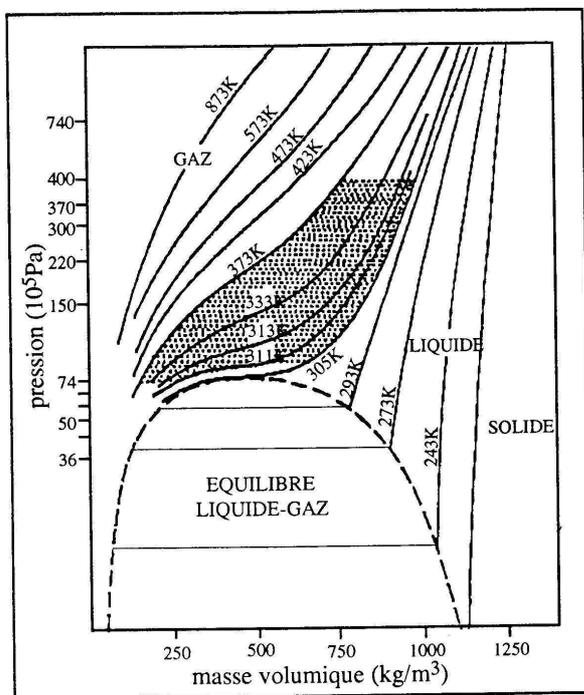


Figure I-15 : Evolution de la masse volumique du CO<sub>2</sub> avec la pression et la température [92]

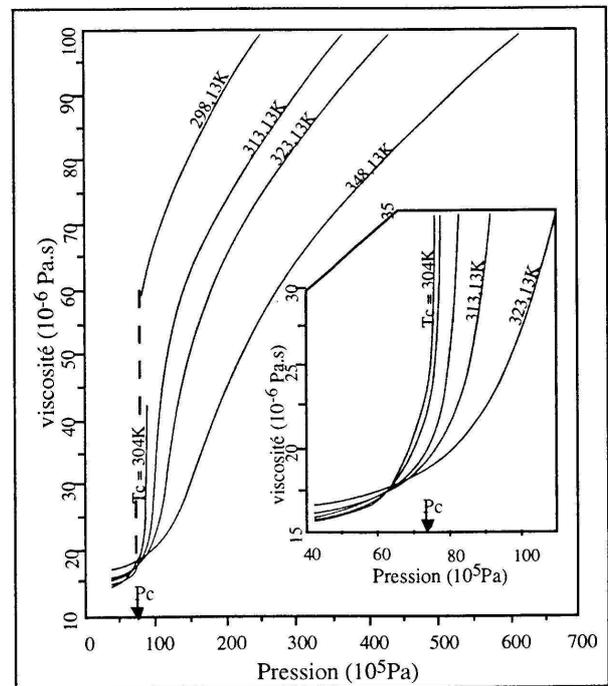


Figure I-16 : Evolution de la viscosité du CO<sub>2</sub> au voisinage du point critique [93]

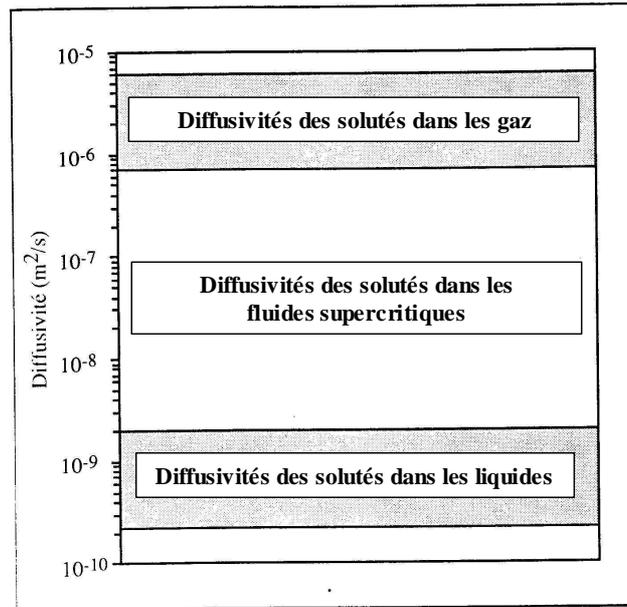


Figure I-17 : Evolution de la diffusivité d'un soluté dans un solvant (gaz, liquide ou supercritique) [94]

La procédure expérimentale d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique est voisine de celle au CO<sub>2</sub> liquide. Elle est schématisée par la Figure I-18.

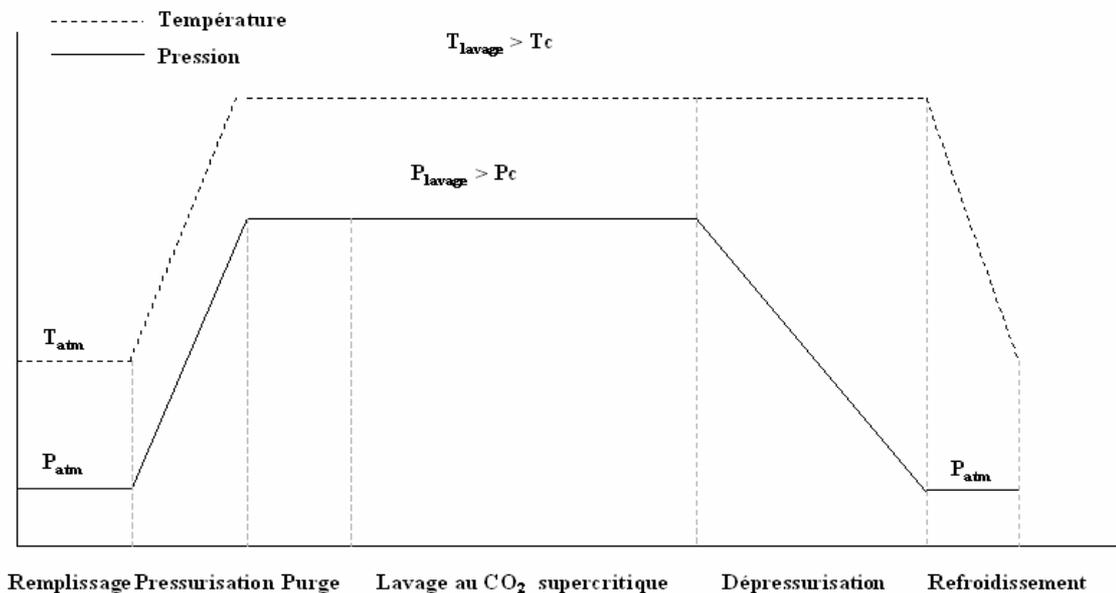


Figure I-18 : Schématisation des étapes d'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique

A la fin de la phase de remplissage, l'autoclave est pressurisé pour dépasser les conditions critiques du CO<sub>2</sub>. Il est important de s'assurer que le système reste dans des conditions monophasiques durant la phase de lavage pour éviter tout phénomène capillaire lié à l'apparition d'une interface

liquide/vapeur à l'intérieur des gels [18]. En effet, le fluide contenu dans les gels évolue d'un corps pur (solvant interstitiel) à un mélange solvant interstitiel/CO<sub>2</sub> pour finir par du CO<sub>2</sub> pur.

A chaque composition du mélange, correspond un diagramme de phase qui donne pour une pression et une température donnée l'état du système et donc le nombre de phases et leur nature. Les conditions de pression et de température d'échange de solvant doivent être choisies pour se placer dans le domaine monophasique du mélange et donc en dessus de la courbe critique binaire (Figure I-19).

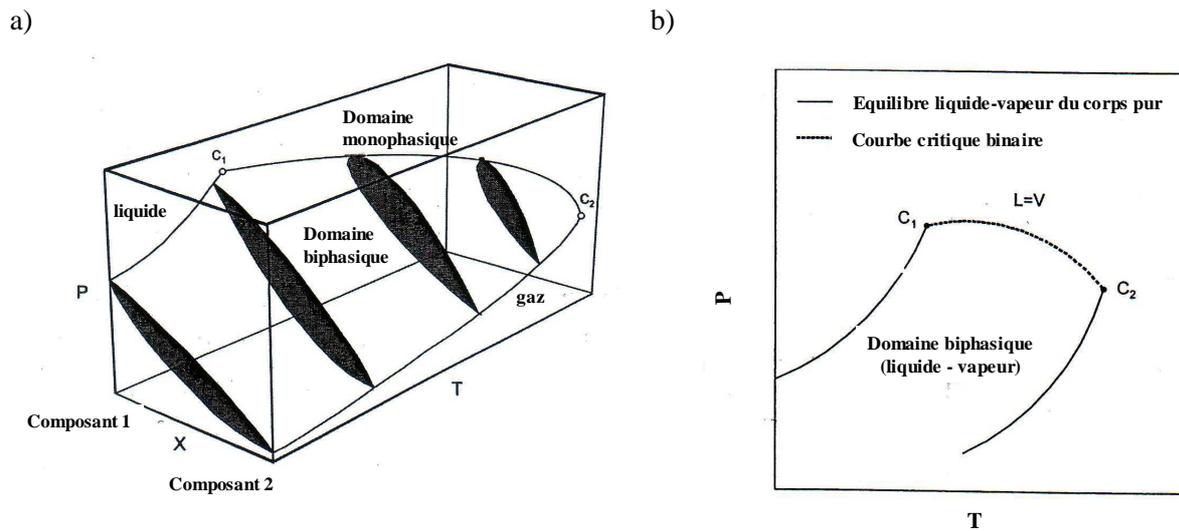


Figure I-19 : diagramme de phase binaire [95] : a) représentation en 3D (P, T, x), b) projection (P, T) (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont respectivement les points critiques du composant 1 et 2)

Des extractions au CO<sub>2</sub> supercritique de gels de silice contenant de l'éthanol comme solvant interstitiel menées par Van Bommel *et al.* [89] à différentes pressions et températures mettent en évidence l'importance de se placer dans les conditions monophasiques du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol pour obtenir des aérogels non fissurés. En effet, comme l'illustre la Figure I-20, au-dessus de la courbe critique binaire, où le CO<sub>2</sub> et l'éthanol sont complètement miscibles, les aérogels sont non fissurés. Cependant, au-dessous de cette courbe, un équilibre liquide-vapeur apparaît engendrant ainsi la fissuration de l'échantillon. Les mêmes observations ont été faites par Novak *et al.* [96] lors d'extractions au CO<sub>2</sub> supercritique de gels de silice gorgés de méthanol.

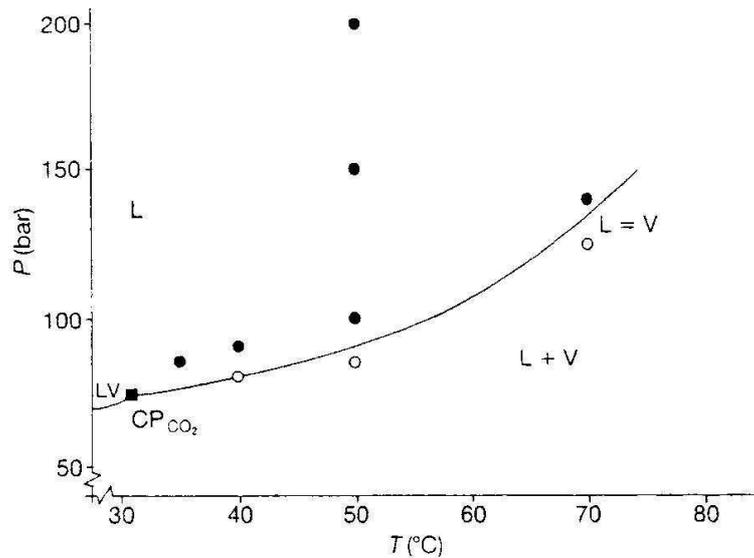


Figure I-20 : Etat des aérogels en fonction de la pression et de la température d'échange de l'éthanol interstitiel par du CO<sub>2</sub> supercritique par rapport à la projection (P,T) du diagramme de phase du mélange CO<sub>2</sub>/éthanol [89]: (o) aérogel fissuré, (•) aérogel non fissuré

Outre l'accélération de la cinétique de transfert de masse, l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique permet de réduire la durée du procédé de séchage supercritique en s'affranchissant de la phase de chauffage en fin de lavage au CO<sub>2</sub> liquide. Cette phase peut être longue à cause des faibles vitesses de chauffage requises pour éviter les gradients de température dans les gels. Elles peuvent également s'avérer fastidieuses notamment dans le cadre d'installations industrielles [97].

Malgré les différentes améliorations apportées à l'étape de séchage supercritique des aérogels de silice, celle-ci reste limitante pour le développement à échelle industrielle notamment à cause des phases de lavage et de dépressurisation qui demeurent longues à effectuer (même dans le cas d'une extraction au CO<sub>2</sub> supercritique).

## 4 - Procédé de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique

### 4.1- Phase de Lavage

La phase de lavage supercritique consiste à remplacer le solvant interstitiel par du CO<sub>2</sub> (liquide ou supercritique). Cette phase est très importante pour l'obtention d'un aérogel monolithique car la présence de solvant interstitiel résiduel en fin de lavage peut engendrer une condensation capillaire au cours de la phase de dépressurisation et peut donc provoquer la densification et la fissuration du matériau.

La phase de lavage est longue à effectuer car elle est régie par des phénomènes de diffusion moléculaire limitées par la structure nanométrique des pores [98].

Elle peut être menée selon un profil discontinu permettant de renouveler le CO<sub>2</sub> après des phases de diffusion statique. Cette procédure a été suivie par Tewari *et al.* [87-88] pour mener la phase de lavage au CO<sub>2</sub> liquide de gels de silice. Elle peut également se dérouler selon un profil continu dynamique. Dans ces conditions, un flux de CO<sub>2</sub> (liquide ou supercritique) alimente l'autoclave de façon continue, généralement à un débit fixe [99].

Afin de quantifier les phénomènes de diffusion gouvernant la phase de lavage, il est important de déterminer le coefficient de diffusion du fluide interstitiel dans le CO<sub>2</sub> (liquide ou supercritique) l'environnant dans l'autoclave à travers la nanoporosité des gels. Ce coefficient est appelé coefficient de diffusion effectif.

L'identification de ce paramètre permet notamment d'extrapoler les durées de lavage à d'autres dimensions et à d'autres formes de gels [89]. En effet, à partir de la théorie de pénétration dans les plaques et cylindres [100] il découle que le même degré de lavage à partir de plaques ou cylindres de dimensions caractéristiques différentes est obtenu pour un nombre de Fourier (F) constant :

$$F = \frac{D_{eff} t}{L^2} \quad \text{équation I-11}$$

$D_{eff}$  : coefficient de diffusion effectif à travers les gels (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

t : durée de lavage (s)

L : dimension caractéristique (épaisseur pour un parallélépipède et diamètre pour un cylindre ou une sphère) (m)

A pression et température constante et pour une même structure de gels, le coefficient de diffusion effectif est constant. En modifiant la dimension caractéristique des gels, la durée de lavage varie donc comme suit :

$$\frac{t_2}{t_1} = \left( \frac{L_2}{L_1} \right)^2 \quad \text{équation I-12}$$

L'augmentation de la dimension caractéristique des gels modifie donc significativement la durée de la phase de lavage supercritique et par conséquent celle du procédé de séchage. Une telle augmentation de la durée influence significativement le coût d'exploitation du procédé. En effet, une étude économique effectuée par Van Bommel *et al.* [101] montre que l'augmentation de l'épaisseur

d'un facteur 3 augmente le coût d'exploitation du procédé de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique d'un facteur 2.5 (pour une même quantité massique d'aérogel).

De même, en modifiant la forme d'un gel (passage d'un cylindre à un parallélépipède) et en gardant constante sa dimension caractéristique, le temps de lavage varie comme suit :

$$\frac{t_p}{t_c} = \frac{1}{0,85} \quad \text{équation I-13}$$

$t_p$  et  $t_c$  sont les durées respectives de lavage d'un gel parallélépipédique et cylindrique.

Jusqu'à présent, peu de travaux ont porté sur la détermination du coefficient de diffusion effectif à travers les gels de silice nanostructurés.

Pour estimer ce coefficient, Wawrzyniak *et al.* [102] ont effectué différents séchages supercritiques de gels de silice renfermant de l'éthanol comme solvant de synthèse. Les phases de lavage ont été menées dans les conditions du CO<sub>2</sub> liquide (20°C ou 25°C à 67 bar). Ces auteurs ont fait varier la durée de la phase de lavage. Pour de courtes durées de lavage, des zones endommagées et non transparentes ont été observées au cœur des échantillons (Figure I-21). En effet, au cours de la phase de lavage, un gradient de concentration apparaît à l'intérieur de l'échantillon. Les zones endommagées correspondent aux concentrations les plus élevées en éthanol. Ces concentrations sont trop élevées pour permettre au liquide interstitiel de passer à l'état supercritique à 40°C. L'interface entre la zone transparente et la zone endommagée correspond à une concentration de 5% en éthanol.

En appliquant la loi de la diffusion de Fick, le coefficient de diffusion effectif a été identifié en ajustant l'évolution expérimentale de la largeur de la zone endommagée en fonction de la durée de diffusion. Les valeurs ainsi déterminées sont reportées dans le Tableau I-7.

La même procédure a été appliquée par Novak *et al.* [96] qui ont ainsi identifié les coefficients de diffusion effectifs pour le mélange méthanol/CO<sub>2</sub> à travers la structure nanoporeuse de gels cylindriques dans différentes conditions de pression et de température (Tableau I-7).

Wawrzyniak *et al.* [99], [103] ont par la suite affiné la méthode d'identification du coefficient de diffusion effectif. Ils ont suivi l'évolution de la composition du fluide environnant les gels dans l'autoclave. La variation de cette composition résulte d'une part de la diffusion du solvant à partir du gel vers l'extérieur et d'autre part de l'alimentation continue de l'autoclave en CO<sub>2</sub> supercritique. Tout au long de la phase de lavage supercritique, elle a été suivie en ligne par des analyses chromatographiques. En écrivant le bilan de matière dans l'autoclave et en résolvant les équations de Fick avec des conditions aux limites du premier ordre et en considérant les gels cylindriques comme des cylindres infinis, Wawrzyniak *et al.* ont déterminé analytiquement l'évolution de la concentration

autour des gels dans l'autoclave pendant la phase de lavage. En ajustant ce modèle de transfert de masse aux résultats expérimentaux, les coefficients de diffusion effectifs à 90 bar et à différentes températures ont pu être identifiés (Tableau I-7).

L'ensemble des travaux cités ci-dessus, met en évidence la limitation de la structure poreuse des gels comparés à la diffusion moléculaire « libre ». Néanmoins, les propriétés structurales des matériaux étudiés n'ont pas été présentées. Les valeurs reportées donnent donc un ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif, mais doivent être considérées avec précaution.

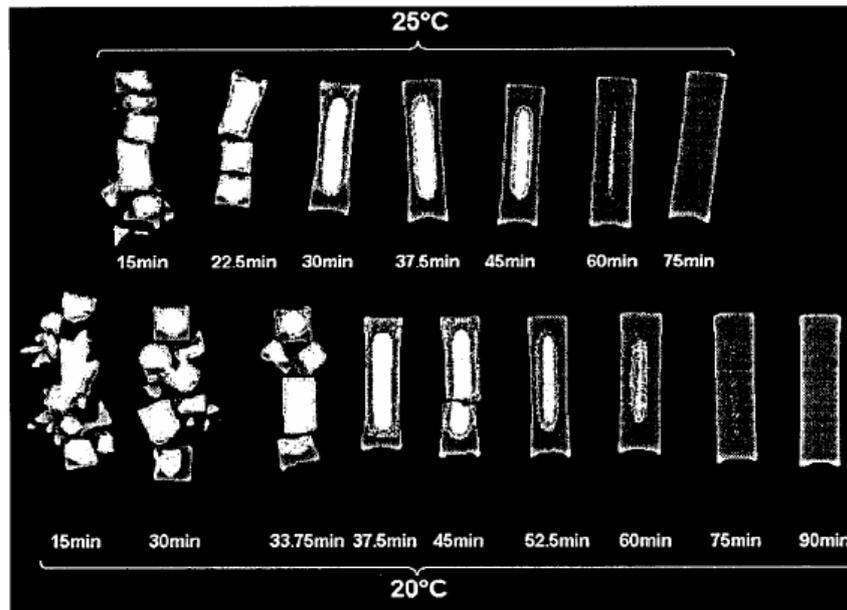


Figure I-21 : Photos d'aérogels de silice pour différentes durées de lavage [102]

Tableau I-7 : Coefficients de diffusion effectifs bibliographiques

Solvant interstitiel	P (bar)	T (°C)	$D_{\text{eff}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Travaux
Ethanol	67	20	$3,18 \cdot 10^{-9}$	Wawrzyniak <i>et al.</i> [102]
		25	$3,47 \cdot 10^{-9}$	
Méthanol	70	20	$4,37 \cdot 10^{-9}$	Novak <i>et al.</i> [96]
	70	25	$4,77 \cdot 10^{-9}$	
	90	40	$5,52 \cdot 10^{-9}$	
Ethanol	90	20	$3,05 \cdot 10^{-9}$	Wawrzyniak <i>et al.</i> [99]
		28	$3,54 \cdot 10^{-9}$	
		33	$4,44 \cdot 10^{-9}$	
		42	$5,52 \cdot 10^{-9}$	

Dans la littérature, peu de travaux numériques ont porté sur l'étude des phénomènes de transfert de matière qui ont lieu dans l'autoclave au cours de la phase de lavage. Une étude numérique a été menée au cours du projet européen « HILIT + » dans lequel s'inscrit ce travail de thèse. Elle combine les phénomènes de transfert de matière et d'écoulement du fluide à l'intérieur de l'autoclave [104]. Les calculs ont été effectués dans les conditions de séchage supercritique à grande échelle (échelle du partenaire du projet HILIT+, Airglass AB). Dans ces conditions, des gels de  $550 \times 550 \times 15$  mm<sup>3</sup>, contenant initialement de l'ETAC (éthylacétoacétate) dans les pores, sont séchés dans un autoclave de 3 m<sup>3</sup> de volume. La phase de lavage supercritique étudiée est menée à 80 bar et 40°C.

Andersson *et al.* [104] ont étudié l'influence de la convection naturelle ainsi que de la nature de l'écoulement (laminaire ou turbulent) sur l'évolution de la phase de lavage.

La convection naturelle semble activer très légèrement la phase de lavage (Figure I-22), d'où l'intérêt de positionner verticalement les gels dans l'autoclave.

L'introduction de phénomènes de turbulence par augmentation de la vitesse du CO<sub>2</sub> à l'entrée de l'autoclave ( $U$ ) a également une très faible influence sur la durée de la phase de lavage (Figure I-23).

Ces travaux mettent donc en évidence que la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique est gouvernée par les phénomènes de diffusion à travers la structure nanoporeuse des gels. Ces phénomènes sont assez lents à cause de la résistance de la structure poreuse limitant ainsi les possibilités d'amélioration du procédé de lavage par activation des phénomènes de convection forcée. L'influence de la variation du coefficient de diffusion effectif a également été étudiée. Une faible variation de ce paramètre influence significativement la durée de l'étape de lavage (Figure I-24). Il en résulte qu'une détermination précise de ce paramètre est nécessaire.

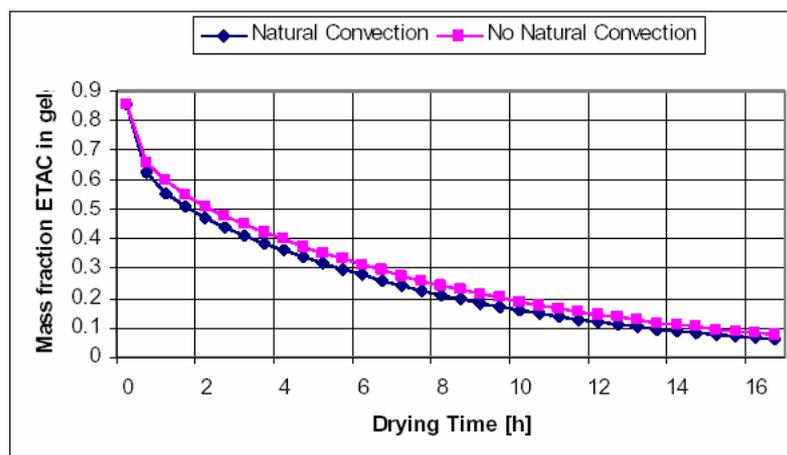


Figure I-22 : Influence de la convection naturelle sur l'évolution de la concentration de solvant dans le gel au cours du lavage au CO<sub>2</sub> supercritique (écoulement laminaire dans l'autoclave :  $U = 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup>, ce qui correspond à un nombre de Reynolds  $Re = 62$ ) [104].

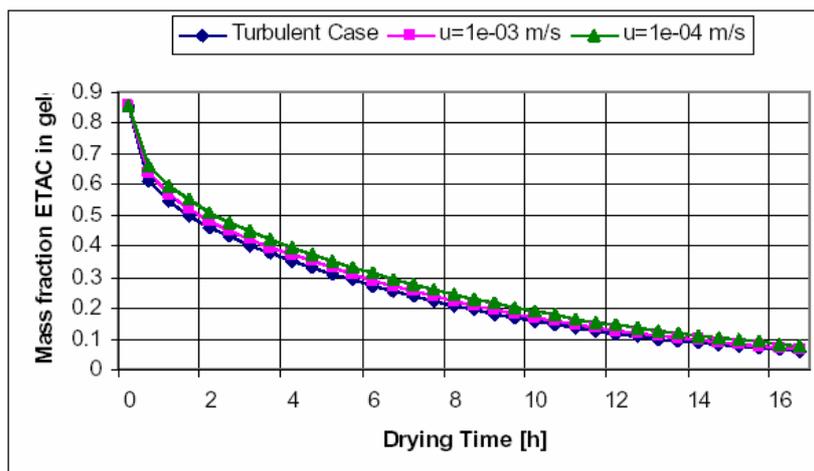


Figure I-23 : Influence de la nature de l'écoulement sur l'évolution de la concentration de solvant dans le gel au cours du lavage au CO<sub>2</sub> supercritique [104] : écoulement turbulent ( $U = 10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$  et  $Re = 62000$ ) ou écoulement laminaire ( $U = 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  et  $Re = 620$  ou  $U = 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  et  $Re = 62$ )

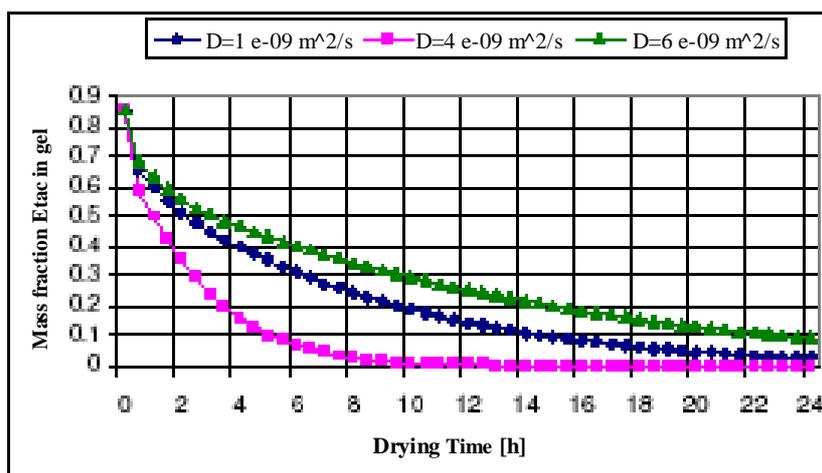


Figure I-24 : Influence du coefficient de diffusion effectif sur l'évolution de la concentration de solvant dans le gel au cours du lavage au CO<sub>2</sub> supercritique [104]

De récents brevets (2001-2004) portant sur une procédure d'accélération de la phase de lavage ont été déposés par la société Aspen Systems, Inc [97], [105]. En plus de mener la phase de lavage directement dans les conditions du CO<sub>2</sub> supercritique pour favoriser les phénomènes de transfert de masse, ils appliquent une modulation périodique de la pression dans l'autoclave afin d'améliorer l'efficacité d'échange de solvant. En effet, étant donnée la compressibilité du CO<sub>2</sub> supercritique, des cycles de compression-décompression permettent d'extraire le fluide chargé en solvant de l'intérieur des gels et de le remplacer par du fluide très dilué en solvant.

Pendant les phases de compression, le fluide supercritique environnant les gels dans l'autoclave (et pauvre en solvant) est « forcé » à entrer dans les gels. Pendant les phases de

décompression, le gradient de pression s'inverse et le fluide supercritique chargé en solvant s'écoule préférentiellement de l'intérieur du gel vers l'extérieur. Ces cycles de compression-décompression permettent d'activer la phase de diffusion en forçant les phénomènes de transport de masse. Il faut néanmoins tenir compte de la résistance mécanique des gels car ces cycles peuvent engendrer des contraintes mécaniques sur le réseau solide conduisant à l'apparition de fissures.

#### 4.2- Phase de dépressurisation

Bien que le séchage supercritique permette d'éliminer les tensions capillaires, des fissures peuvent tout de même apparaître dans l'aérogel lors de la phase de dépressurisation. En effet, la réduction de la pression dans l'autoclave, entraîne une dilatation du fluide (supercritique puis gaz) contenu dans les pores simultanément à un écoulement plus au moins rapide de ce dernier à travers le réseau poreux. Le flux de matière correspondant à cet écoulement suit la loi de Darcy (équation I-8). En raison de la faible perméabilité du gel, si la vitesse de dépressurisation est élevée, le fluide interstitiel n'a pas le temps de s'écouler à la même vitesse. Il se dilate alors à l'intérieur du gel y développant des contraintes mécaniques pouvant entraîner sa fissuration, voire son effondrement.

Des études théoriques menées par Scherer [73] permettent de quantifier les contraintes de dépressurisation responsables de l'apparition de fissures à la surface des gels ( $\sigma_{CO}$ ) (équation I-14). Pour aboutir à des matériaux monolithiques non fissurés, ces contraintes ne doivent pas dépasser la contrainte à la rupture des gels (MOR).

$$\sigma_{CO} = C_v \cdot [\langle P_F \rangle - P_A] \quad \text{équation I-14}$$

$\langle P_F \rangle$ : pression moyenne du fluide dans le gel (Pa)

$P_A$ : pression dans l'autoclave (Pa)

$C_v$ : constante ( $C_v = \frac{(1-2\nu)}{(1-\nu)}$ ,  $\nu$  étant le coefficient de poisson de valeur 0,2 pour la silice poreuse).

Le gradient de pression dans les gels peut être déterminé par une résolution numérique de l'équation de continuité suivante :

$$\varepsilon \left( \frac{\dot{\rho}_F}{\rho_F} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\beta P_F + (1-\beta) \langle P_F \rangle - P_A}{K} \right] = \frac{1}{\rho_F} \nabla \cdot \left( \frac{\rho_F D_F}{\eta_F} \nabla P_F \right) \quad \text{équation I-15}$$

- $\varepsilon$  : porosité du gel  
 $\rho_F$  : masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $\eta_f$  : viscosité du fluide (Pa.s)  
 $K$  : module de compressibilité volumique du gel (Pa)  
 $D_F$  : perméabilité du gel au fluide ( $\text{m}^2$ )  
 $\beta$  : constante égale à  $\frac{1+\nu}{3(1-\nu)}$

La résolution analytique de cette équation, moyennant quelques approximations, abouti à l'expression suivante de la pression moyenne du fluide  $\langle P_F \rangle$  [73]:

$$\langle P_F \rangle = \frac{\alpha / \sqrt{\pi}}{\exp[(P_A / \alpha)^2] \operatorname{erfc}[P_A / \alpha]} \quad \text{équation I-16}$$

$\alpha$  est définie par la formule suivante :

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{2}{k}\right) \left(\frac{P_0}{\tau_D}\right) \frac{\varepsilon \eta_F R^2}{D}} \quad \text{équation I-17}$$

- $k$  : constante qui dépend de la forme du gel (égale à 3, 8 et 15 respectivement pour un gel plat, cylindrique ou sphérique)  
 $P_0$  : pression initiale (avant la dépressurisation) dans l'autoclave (Pa)  
 $\tau_D$  : durée de la dépressurisation (s)  
 $R$  : dimension caractéristique du gel (m)  
 $P_0 / \tau_D$  : vitesse de dépressurisation ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )

L'expression de la contrainte de dépressurisation est alors donnée par la relation :

$$\sigma_{CO} = C_v \left[ \frac{\alpha / \sqrt{\pi}}{\exp[(P_A / \alpha)^2] \operatorname{erfc}[P_A / \alpha]} - P_A \right] \quad \text{équation I-18}$$

Les résultats analytiques et numériques se sont avérés assez proches (notamment dans les zones des faibles pressions) [73]. Ces modèles ont été validés par Woignier *et al.* [74] qui ont mené les phases de dépressurisation à des vitesses différentes pour une large palette de nanostructures et donc de résistances mécaniques. Des gels fissurés sont obtenus quand les contraintes maximales de dépressurisation dépassent la contrainte à la rupture des gels.

Par soucis de simplification, Woignier *et al.* [74] proposent d'approcher l'équation I-18 par la formule suivante.

$$\sigma_{CO} \approx \frac{C_v \sqrt{\pi} \alpha^2}{\pi \alpha + 2,5 P_A} \quad \text{équation I-19}$$

D'après l'équation I-19, il est facile d'observer que la contrainte de dépressurisation ( $\sigma_{CO}$ ) diminue quand la pression dans l'autoclave ( $P_A$ ) augmente.

La variation des contraintes avec la pression résulte de la variation de la compressibilité ( $C$ ) du fluide en fonction de la pression (équation I-20).

$$C = \frac{d \ln(\rho_F)}{d(P_F)} \quad \text{équation I-20}$$

Dans les zones de faibles pressions, la compressibilité du fluide est élevée et une faible variation de la pression engendre une forte variation du volume qu'il occupe. Par contre, dans les zones de pressions élevées, une variation importante de la pression n'engendre qu'une faible variation de ce volume. La Figure I-25 met en évidence l'influence de la pression sur la compressibilité de l'éthanol. La variation correspondante de la contrainte de dépressurisation sur les gels est illustrée en Figure I-26. La même allure de courbes est valable pour le  $CO_2$ . Il est donc possible d'optimiser la durée de la phase de dépressurisation en faisant varier sa vitesse en fonction de la pression dans l'autoclave.

La contrainte maximale de dépressurisation exercée sur le gel lors de la dépressurisation ( $\sigma_{CO}^{\max}$ ) peut donc être déterminée à la pression minimale de l'autoclave ( $P_A = 0,1$  MPa).

A partir de l'équation I-19, et pour un coefficient de poisson  $\nu$  égal à 0,2, la contrainte maximale de dépressurisation peut également être estimée par la relation :

$$\sigma_{CO}^{\max} \approx \frac{3\sqrt{\pi} \alpha^2}{1 + 4\pi \alpha} \quad \text{équation I-21}$$

D'après la solution analytique, on peut également observer que plus la vitesse de dépressurisation ( $P_0/\tau_D$ ) est faible, plus les contraintes exercées sur le gel diminuent. Par ailleurs, une augmentation de la perméabilité du gel permet également de réduire ces contraintes et donc d'augmenter la vitesse de dépressurisation tolérable par les gels. Cette vitesse est d'autant plus élevée que la contrainte à la rupture des gels est élevée.

Les travaux de Scherer mettent également en évidence l'influence de la forme et des dimensions des gels sur les contraintes engendrées par la dépressurisation. Les contraintes sont plus élevées pour un gel sous forme de plaque plane que pour un gel cylindrique ou sphérique. Par ailleurs, plus les dimensions des gels augmentent, plus les contraintes sont élevées et plus le taux de dépressurisation tolérable diminue.

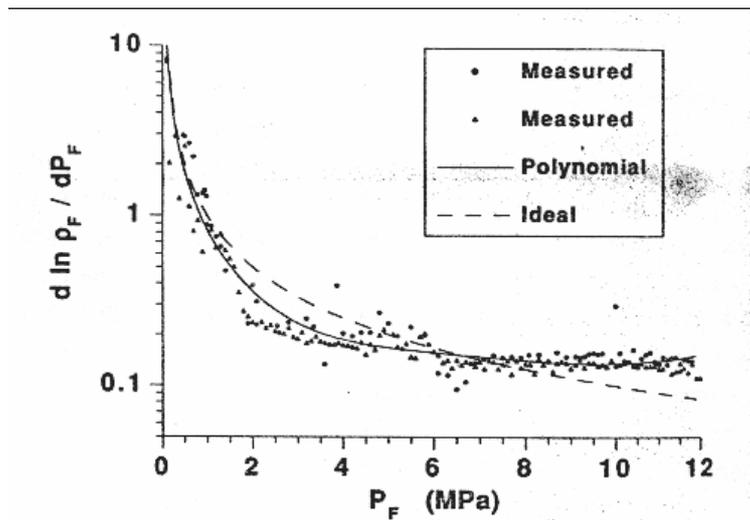


Figure I-25 : Variation de la compressibilité de l'éthanol (vapeur) en fonction de la pression [74]

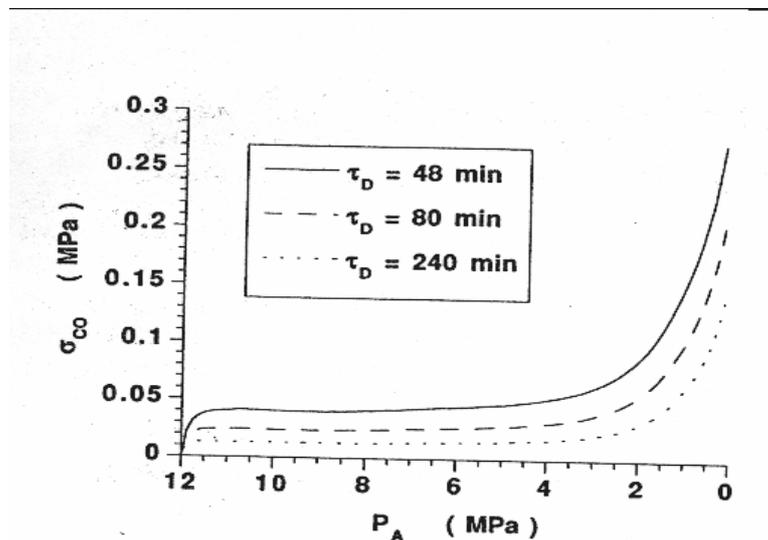


Figure I-26 : Variation des contraintes de dépressurisation en fonction de la pression dans l'autoclave pour différentes vitesses de dépressurisation (calculée par le modèle numérique) [74]

## 5 - Structure et propriétés des aérogels de silice

La structure des aérogels de silice, et par conséquent l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques, dépend très intimement de leur procédé d'élaboration.

D'une façon générale, les aérogels se présentent sous la forme de matériaux solides très légers et extrêmement poreux, à porosité quasiment entièrement ouverte. En effet, la teneur des aérogels en matière solide est très faible. Leur masse volumique peut atteindre des valeurs aussi faibles que  $0,003 \text{ g.cm}^{-3}$  (la masse volumique de l'air est de  $0,001 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [106] mais tourne généralement autour de  $0,1$  à  $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Le réseau solide, est souvent décrit comme présentant une géométrie fractale [107]. Il peut être représenté comme un arrangement de particules, amas de particules et agrégats d'amas organisés en chaînes enchevêtrées et délimitant des pores interconnectés [18]. La masse volumique du squelette solide est très proche de celle de la silice dense ( $\sim 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [79].

La très faible quantité en matière solide et les faibles dimensions des particules le formant sont à l'origine de la très grande porosité des aérogels et de la structure ouverte des pores. Ces pores n'ont pas de forme bien définie. Leur taille est une indication sur la dimension moyenne entre les chaînes de particules les délimitant [108]. Elle varie généralement entre 2 et 100 nm avec des tailles moyennes variant entre 10 et 40 nm [109]. La porosité de l'aérogel est de ce fait essentiellement composée de mésopores selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). En effet, l'IUPAC classe les nanopores en trois familles selon leur taille : les micropores (taille de pore inférieure à 2 nm), les mésopores (taille de pore comprise entre 2 et 50 nm) et les macropores (taille de pore supérieure à 50 nm).

Paradoxalement à cette porosité très élevée, les aérogels sont peu perméables en raison de la structure très tortueuse du réseau solide [18]. Leur structure très fine leur procure une surface spécifique très élevée pouvant dépasser parfois les  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [110].

Dans le Tableau I-8, ont été rassemblées quelques unes des principales propriétés structurales des aérogels de silice telles que recensées dans la littérature ainsi que les techniques classiquement utilisées pour les caractériser (liste non exhaustive).

Tableau I-8 : Quelques propriétés structurales des aérogels de silice.

Propriété	Gamme de valeurs	Techniques de caractérisation
Masse volumique apparente (contenu en silice)	0,003-0,5 g.cm <sup>-3</sup> [106] Typiquement 0,1 g.cm <sup>-3</sup>	Pycnométrie mercure
Porosité	80 -99,8 % [106] Typiquement 95 %	Généralement déterminée à partir de la masse volumique apparente (et de la densité du squelette solide mesurée par pycnométrie He)
Distribution de taille de pores	2-100 nm [109] taille moyenne 10-40 nm	Adsorption-désorption d'azote* Porosimétrie mercure [111]
Diamètre des particules	1-300 nm [112]	Microscopie électronique à balayage (MEB) Microscopie électronique de transmission (TEM) Diffusion des rayons X aux (très) petits angles (SAXS / USAXS) Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)
Perméabilité	10-100 nm [113]	Dilatation thermique [114] Flexion 3 points [115]
Surface spécifique	300-1600 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> [110]	Adsorption d'azote

\* La technique d'adsorption d'azote est souvent controversée pour la détermination de la distribution de taille de pores de matériaux de type aérogel à cause de l'aspect filamentaire de la phase solide [116], et de l'élasticité du réseau [117], [118]

En faisant varier le procédé d'élaboration de l'aérogel de silice, il est possible de faire varier les propriétés physiques (thermiques, optiques, acoustiques, mécaniques...) en fonction de l'application envisagée. Dans le tableau suivant a été reportée une liste non exhaustive des principales applications potentielles en fonction des propriétés de l'aérogel.

Tableau I- 9 : Quelques applications des aérogels de silice en fonction de leurs propriétés physiques [119]

Propriétés	Caractéristiques	Applications
Thermiques	faible conductivité thermique	- isolation thermique des enveloppes (opaques et transparentes) - réservoir cryogénique
Optiques	bonne transparence	- isolation thermique transparente - détecteur de Cerenkov - guide d'onde optique, ...

Acoustiques	faible vitesse du son	- adaptation d'impédance acoustique pour les dispositifs ultrasoniques - absorbant phonique (chambre anéchoïde)
Mécaniques	élasticité élevée	- absorbeur d'énergie - capture de particules à haute vitesse (navette spatiale <i>stardust</i> )
Structurales	grande surface spécifique grand volume poreux	- catalyse, filtre, confinement de déchets radioactifs

Pour les applications dans le domaine de l'isolation thermique transparente, les propriétés recherchées sont essentiellement les propriétés thermiques et optiques.

La conductivité thermique des aérogels de silice peut atteindre des valeurs extrêmement faibles ( $< 15 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans les conditions normales de pression et de température [6]). Par comparaison avec la conductivité thermique de l'air « libre » ( $\sim 25.10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), les aérogels de silice sont classés comme des super-isolants thermiques. Ces faibles valeurs résultent de la grande porosité des gels associée à la taille nanométrique des particules et des pores.

En effet, trois phénomènes peuvent contribuer aux transferts de chaleur : la conduction, la convection et le rayonnement.

Dans les aérogels, les phénomènes de transfert thermique conductif font intervenir la phase solide (squelette de silice) et la phase gaz (air contenu dans les pores).

La conductivité thermique de l'air est très faible par rapport à celle de la phase solide ( $\lambda_{\text{air}} \sim 25.10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  par comparaison avec  $\lambda_{\text{SiO}_2} \sim 1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à pression atmosphérique et température ambiante [120]).

En plus de la grande quantité d'air contenu dans les aérogels (en raison de leur grande porosité), celui-ci est confiné dans des pores de dimension caractéristique inférieure à celle de son libre parcours moyen ( $\sim 70 \text{ nm}$  à pression atmosphérique et température ambiante). Sa conductivité thermique apparente s'en trouve ainsi réduite. On parle de phénomène de raréfaction de gaz ou d'effet Knüdsen.

La conduction solide est également réduite dans les aérogels de silice. En effet, celle-ci s'effectue par l'intermédiaire des phonons (vibration moléculaire du matériau). En raison de la taille nanométrique des éléments constitutifs du squelette solide, la conduction phonique est entravée et est significativement réduite (jusqu'à deux à trois ordres de grandeurs) [121].

Dans un milieu aussi confiné que les aérogels de silice, les phénomènes de convection peuvent être négligés par rapport aux transferts par conduction [120].

A températures proches de la température ambiante, les phénomènes de transfert de chaleur par rayonnement sont faibles et peuvent également être négligés par rapport aux phénomènes conductifs [121]. Cependant, à températures plus élevées, la contribution radiative peut être significative et peut réduire considérablement les propriétés isolantes de l'aérogel.

Les propriétés optiques des aérogels de silice sont souvent étudiées sous l'aspect de leur transparence spectrale, c'est à dire en terme de transmission de la lumière. En effet, ces matériaux n'absorbent pas la lumière dans le domaine visible (longueur d'onde 380-780 nm) et sont donc considérés comme transparents [122]. Les aérogels de silice présentent un indice de réfraction proche de celui de l'air. Les phénomènes de réflexion de la lumière sont donc très faibles (voire négligeables). Cependant, la transparence peut être perturbée par les phénomènes de diffusion de la lumière en volume et en surface [123]. La diffusion volumique, appelée diffusion de Rayleigh, apparaît notamment en raison des hétérogénéités du réseau nanostructuré (solide et poreux). Parallèlement, plus la taille des amas et/ou agrégats de particules formant le réseau solide est élevée, plus ceux-ci interagissent avec le rayonnement incident. Les diffusions multiples ainsi générées dégradent d'autant la transparence des aérogels.

La diffusion surfacique quant à elle résulte de la rugosité et des imperfections de la surface des aérogels. Cette diffusion altère la visibilité à travers le matériau [124].

C'est essentiellement l'organisation structurale de l'aérogel qui régit ces phénomènes de diffusion de Rayleigh (en volume). Par conséquent, le procédé sol-gel influence considérablement la transparence du matériau. La synthèse des gels selon un procédé incluant deux étapes catalytiques (acide puis basique) permet de mieux contrôler leur arrangement structural et d'améliorer considérablement leur transparence [125], [126].

Des travaux menés dans le cadre du programme français « Pacte aérogel ADEME » et du projet européen « Development and investigation of evacuated windows based on monolithic silica aerogel spacer » ont permis d'aboutir à des aérogels de très bonne transparence en poursuivant un procédé de synthèse à deux étapes catalytiques [28], [127], [128]. La première étape est menée lors de l'élaboration d'un précurseur pré-polymérisé sous catalyse acide ( $H_2SO_4$ ) ; les polyéthoxydisiloxanes (décrits au paragraphe 2.1 du présent chapitre). La seconde étape implique une catalyse HF en présence de l'éthylacétoacétate (ETAC) comme solvant de synthèse.

Sur cette base de synthèse sol-gel (couplé à un séchage au  $CO_2$  supercritique), un bon compromis optique-thermique a été obtenu et a abouti à un procédé breveté [41]. En effet, les aérogels obtenus présentent un taux de transmission normal hémisphérique dans le domaine visible de 88,6%, un taux de transparence (équation IV-1) de 86,9% (gel de 10 mm d'épaisseur) et une conductivité thermique de  $0,015 W.m^{-1}.K^{-1}$ .

Ce procédé sol-gel a été légèrement modifié dans le cadre du projet européen « *Highly Insulating and LIght Transmitting aerogel glazing for windows* » (« *HILIT* ») [12]. La faisabilité du procédé d'obtention des aérogels de silice de grandes dimensions pour le double vitrage a été démontrée dans le cadre de ce projet [12].

---

## **II. Banc de séchage : Analyse en ligne de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique**

---

### **1 - Introduction**

Les gels de silice, comme décrit préalablement, ont une porosité très élevée, entièrement ouverte, remplie d'une phase liquide. Afin d'extraire ce liquide et d'aboutir ainsi à des matériaux secs, le mode de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique, désigné dans le chapitre précédent par extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, a été retenu pour cette étude. Un tel procédé requiert une phase d'échange pendant laquelle le liquide contenu dans les pores est remplacé par du CO<sub>2</sub> supercritique. Dans la suite de ce document, nous appellerons cette phase le lavage supercritique.

La phase de lavage supercritique est gouvernée par des phénomènes de diffusion du liquide interstitiel dans le CO<sub>2</sub> environnant et est donc limitée par la structure nanoporeuse des gels. Dans l'optique de dimensionner la durée de cette phase le banc de séchage supercritique a été équipé d'une boucle d'analyse métrologique permettant de suivre en ligne le degré d'avancement du lavage.

Dans ce chapitre, après une présentation générale du banc de séchage, la boucle d'analyse métrologique mise en place sera décrite plus en détails et la procédure d'analyse présentée. Enfin, les tests de validation de la méthode d'analyse seront exposés.

### **2 - Présentation générale du banc de séchage**

Le procédé de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique nécessite des dispositifs expérimentaux spécifiques. A cause des pressions élevées requises pour atteindre les conditions supercritiques du CO<sub>2</sub>, le séchage doit être mené dans un autoclave. Celui-ci doit être connecté à une ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub> et à une ligne d'évacuation du CO<sub>2</sub> (ou mélange CO<sub>2</sub>/solvant interstitiel) en sortie d'autoclave.

Le banc de séchage expérimental utilisé au cours de cette étude est représenté sur la Figure II-1.

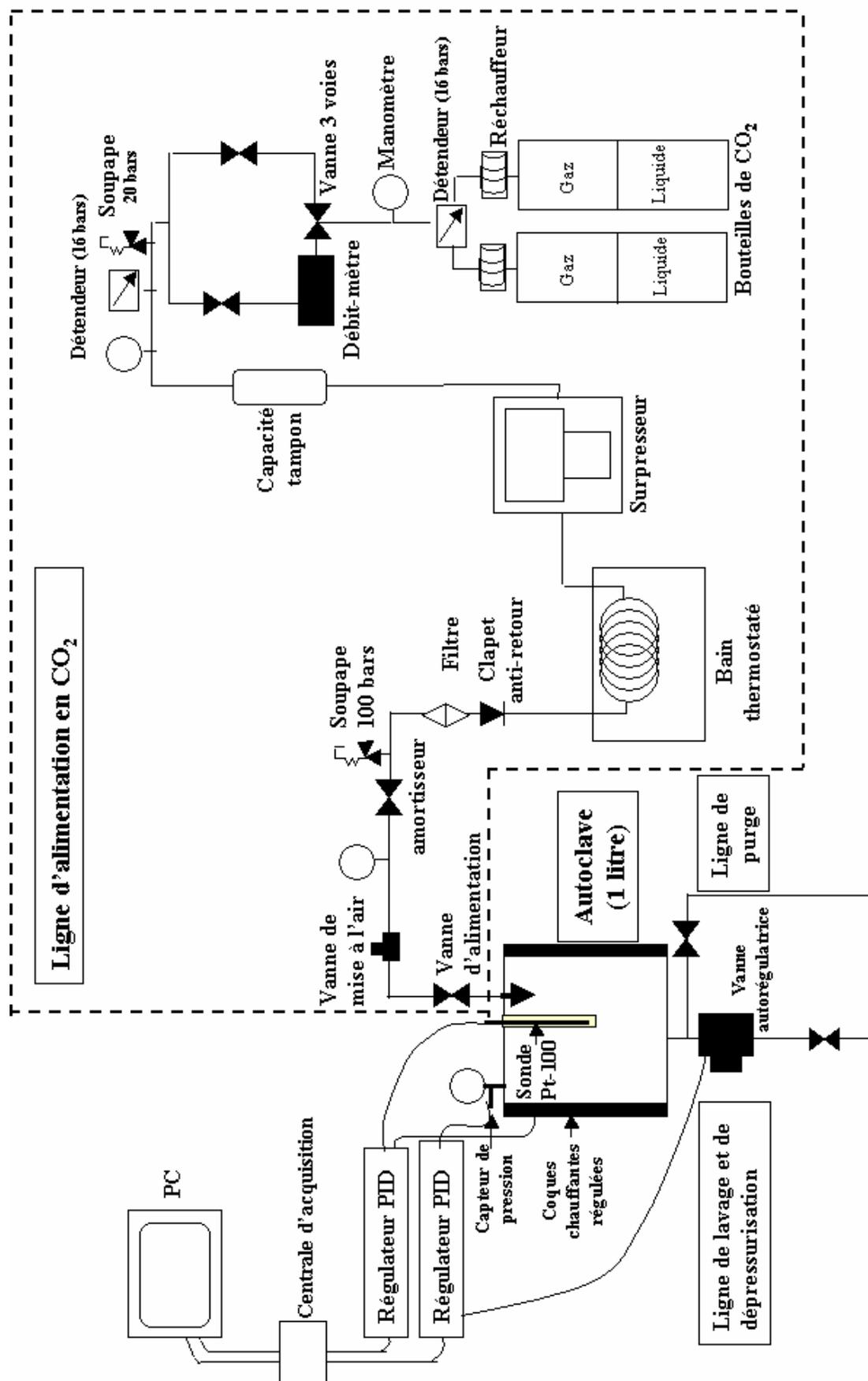


Figure II-1 : Schéma du banc de séchage expérimental du CEP

### 2.1.1- Ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub>

Le CO<sub>2</sub> est initialement contenu dans des bouteilles industrielles B50 (50 litres,  $P_{\text{équilibre}} = 50$  bar à 15°C). Le banc de séchage est équipé d'une ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub> reliant ces bouteilles en entrée d'autoclave. Cette ligne permet de transporter le CO<sub>2</sub> puis de l'amener dans des conditions supercritiques. Pour des raisons de sécurité, les bouteilles de CO<sub>2</sub> sont stockées à l'extérieur du laboratoire. En sortie de bouteilles, le CO<sub>2</sub> est détendu à 16 bar et est chauffé pour compenser le refroidissement provoqué par sa détente, ce qui permet d'éviter les bouchons de carboglace.

La ligne d'alimentation est équipée d'un surpresseur (Haskel AA-15). C'est un surpresseur à piston commandé par de l'air comprimé ( $P_{\text{air}} \sim 6$  bar). Il permet d'amener le CO<sub>2</sub> jusqu'à une pression équivalente à 15 fois la pression d'admission en air comprimé ( $P_{\text{CO}_2 \text{ max}} \sim 90$  bar).

Le débit de pressurisation de CO<sub>2</sub> dépend de la cadence du surpresseur, elle même fonction de l'utilisation du réseau d'air comprimé collectif à tous les centre du site de l'EMP à Sophia-Antipolis. Ce dernier peut donc fluctuer au cours des phases de lavage dynamiques. Afin de palier à ces éventuelles fluctuations, le débit de CO<sub>2</sub> alimentant l'autoclave a été fixé ( $\sim 5 \text{ kg.h}^{-1}$ ) en équipant la ligne d'un régulateur de débit massique thermique (Brooks 5851S).

Une capacité tampon ( $\sim 750$  ml) a été introduite dans la ligne reliant le régulateur de débit au surpresseur pour réduire les fluctuations de pression. Elle permet ainsi de protéger le régulateur de débit (qui ne supporte pas une différence de pression entre l'amont et l'aval supérieure à 4 bar).

Le mode de fonctionnement du surpresseur induit également des fluctuations de la pression sur la ligne le reliant à l'autoclave. Pour lisser leurs effets, un amortisseur a été placé sur cette ligne.

Les cycles de compression du surpresseur engendrent un réchauffement du CO<sub>2</sub>. Pour contrôler la température du CO<sub>2</sub> à l'entrée de l'autoclave, une partie de la ligne d'alimentation plonge, à la sortie du surpresseur, dans un bain thermostaté (Julabo FP50).

Afin de contrôler les conditions opératoires et de réduire les risques de manipulation, la ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub> est équipée de différents manomètres, soupapes de sécurité, détendeurs et vannes de mise à l'air.

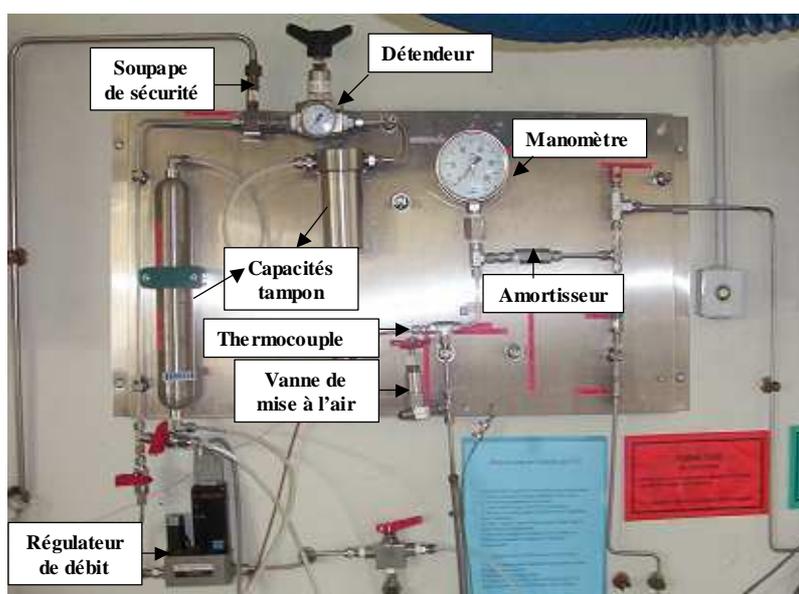
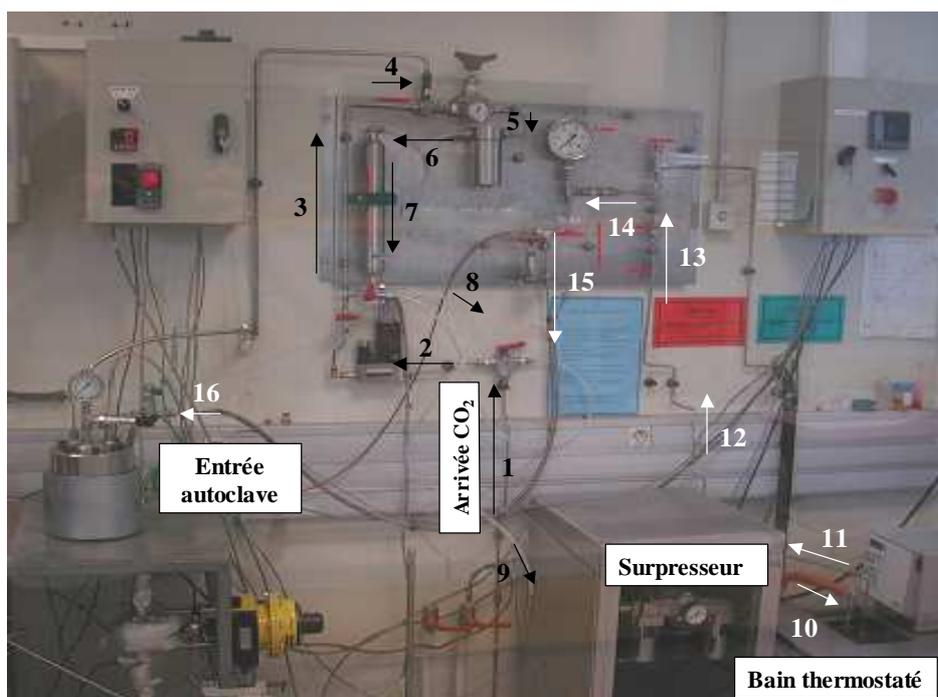


Figure II-2 : Photos de la ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub>

### 2.1.2- Autoclave

Le chauffage de l'autoclave est assuré par des coques chauffantes fixées à sa surface extérieure. La température est régulée par le biais d'un système PID (Eurotherm) et est suivie par une sonde de température (Pt-100) introduite dans un doigt de gant (rempli d'huile caloporteuse) plongeant dans l'autoclave.

La pression à l'intérieur de l'autoclave est suivie par un capteur de pression à membrane (Keller PAZ1-200).

Le couple pression-température est enregistré « en continu » à l'aide d'une centrale d'acquisition (Hewlett Packard HP 3497) pilotée par le logiciel Vee-test®.

### 2.1.3- Ligne d'évacuation

A la sortie de l'autoclave est placée une vanne autorégulatrice (vanne pneumatique à pointeau Kammer) dont le fonctionnement est contrôlé par un régulateur PID (régulateur West).

Cette vanne assure un double rôle au cours du séchage supercritique. D'une part, elle permet de maintenir la pression dans l'autoclave constante au cours des phases de lavage dynamique. D'autre part, une rampe peut être programmée pour contrôler la vitesse de dépressurisation de l'autoclave en fin de lavage.

Lors de l'évacuation du CO<sub>2</sub> (ou mélange CO<sub>2</sub>/solvant) une détente se produit au niveau du pointeau de la vanne autorégulatrice. Cette détente est accompagnée d'un refroidissement qui peut être important (notamment pour des débits de purge élevés). De la carboglace peut même se former jusqu'à provoquer son obturation. Afin d'éviter les risques de manipulations qui peuvent en résulter, la vanne est chauffée par un système de coquilles chauffantes autonomes (300 W).

A cause du faible point éclair du solvant de recouvrement (le point éclair de l'IPA, solvant utilisé dans le cadre de cette étude, est de 18°C à pression atmosphérique), ce dernier est évacué en début de séchage au travers d'une ligne de purge séparée de la ligne de lavage et de dépressurisation. Ceci permet d'éviter la traversée de la vanne autorégulatrice chauffée en continu.

Cette ligne parallèle n'étant pas chauffée, il est possible de visualiser l'état du fluide purgé (liquide pour le solvant de purge ou gaz carbonique). C'est cette transition d'état du fluide purgé (en plus du volume total du solvant récupéré en sortie) qui peut être considérée comme le critère « laboratoire » de fin de la phase de purge du solvant de recouvrement.

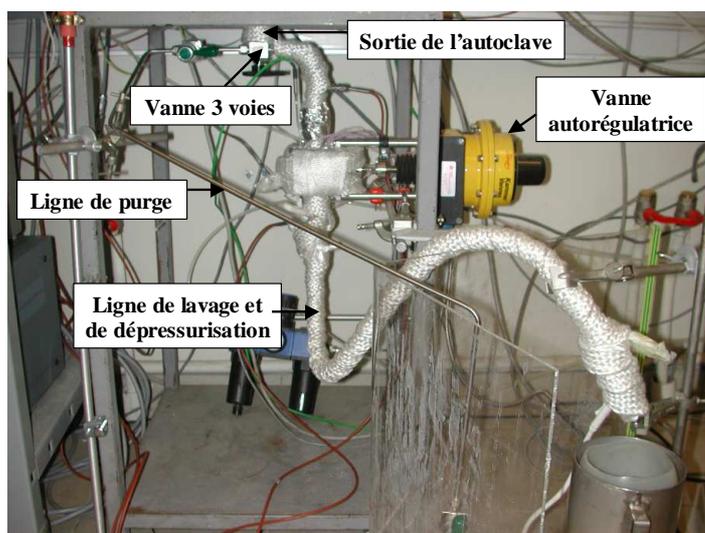


Figure II-3 : Photo de la ligne d'évacuation en sortie de l'autoclave

### 3 - Mise en place de la boucle d'analyse

#### 3.1- Description générale

La composition du fluide environnant les gels dans l'autoclave varie au cours de la phase de lavage. Cette variation résulte de la diffusion du solvant contenu initialement dans les pores des gels, d'une part, et d'autre part, de l'alimentation de l'autoclave en CO<sub>2</sub> à débit constant accompagnée d'une évacuation du mélange CO<sub>2</sub>/solvant au cours des étapes de lavage dynamiques. Le suivi en ligne de cette composition permet donc de contrôler l'évolution de la phase de lavage et de détecter à partir de l'expérience un critère de fin de lavage. Un des outils d'analyse permettant un tel suivi est la chromatographie. C'est une technique analytique de séparation (qualitative et/ou quantitative) qui repose sur la différence d'affinité entre les solutés et une phase stationnaire contenue dans une colonne capillaire. Etant donné les faibles concentrations en solvant en fin de lavage, notre choix s'est porté vers un micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -CPG) Agilent 3000<sup>TM</sup>.

La mise en place de la boucle d'analyse nécessite donc le prélèvement d'échantillons représentatifs de fluide soumis à pression élevée (~ 80 bar) dans l'autoclave et leur acheminement vers le  $\mu$ -CPG sans perte d'information. Pour cela, la boucle d'analyse a été équipée d'un système d'échantillonnage-injection hautes pressions ROLSI<sup>TM</sup> (Rapid On-Line Sampler Injector) (développé par le laboratoire TEP du Centre Energétique et Procédés de l'ENSMP<sup>5</sup> [129], [130]). L'échantillon ainsi prélevé est envoyé au  $\mu$ -CPG via une ligne chauffée et isolée thermiquement.

La boucle d'analyse mise en place au cours de cette étude est représentée en Figure II-4 et Figure II-5.

Le fonctionnement de ces principaux organes est détaillé dans les paragraphes suivants.

---

<sup>5</sup> <http://www-cep.ensmp.fr/tep/Accueil.htm>

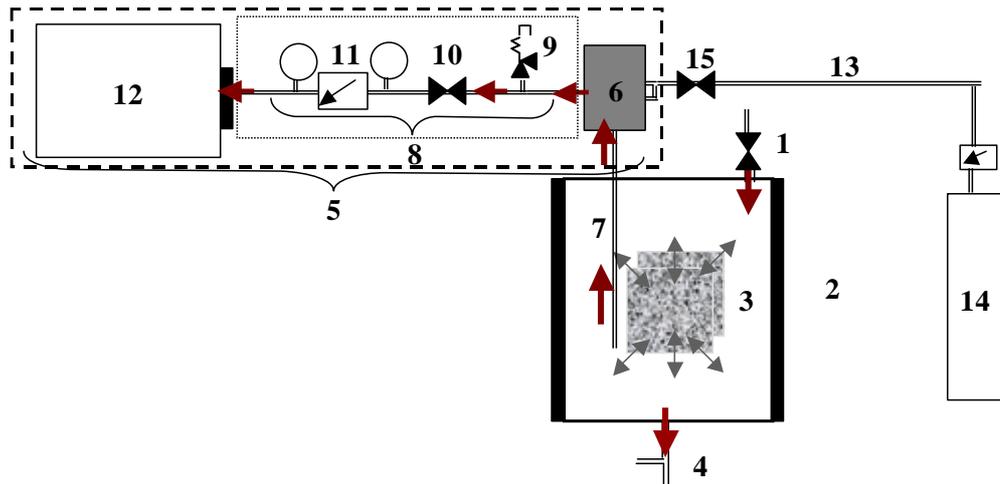


Figure II-4 : Schéma du banc de séchage expérimental: (1) ligne d'alimentation en CO<sub>2</sub>, (2) autoclave, (3) gels, (4) lignes d'évacuation, (5) boucle d'analyse, (6) ROLSI™, (7) capillaire du ROLSI, (8) ligne d'analyse chauffée et isolée thermiquement, (9) soupape de sécurité, (10) vanne de mise à l'air, (11) détendeur, (12) μ-CPG, (13) ligne de nettoyage, (14) bouteille d'hélium, (15) vanne d'alimentation en He.

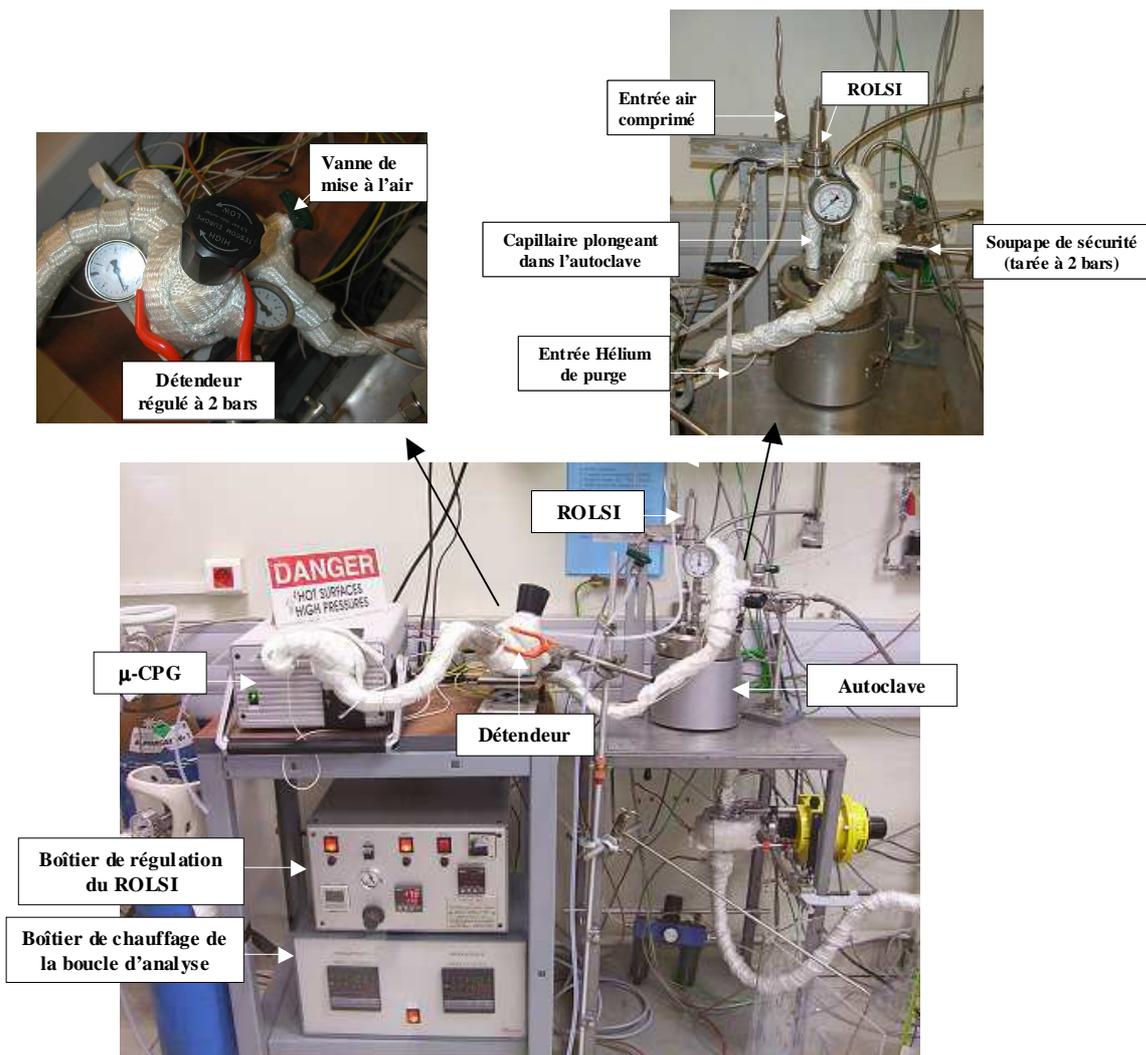


Figure II-5 : Photo du banc de séchage expérimental et de sa boucle d'analyse métrologique

3.1.1- Fonctionnement du  $\mu$ -CPG

- Description générale

Dans cette étude, pour des raisons de précision de la mesure, un micro-chromatographe en phase gaz ( $\mu$ -CPG) Agilent 3000 a été utilisé. Cet appareil est équipé d'un microcatharomètre (micro-détecteur à conductivité thermique). Il permet donc des mesures précises même pour des faibles concentrations en solvant en fin de lavage. La colonne est du type Stabilwax-DB et permet la séparation des alcools et du CO<sub>2</sub>.

Grâce aux très faibles volumes morts de l'appareil, les problèmes de condensation qui pourraient apparaître dans la colonne sont ainsi évités. Le  $\mu$ -CPG présente également l'avantage d'analyses rapides (durées d'analyse généralement inférieures à 120 s) et fiables des gaz qui y sont injectés. Ce mode de fonctionnement est donc bien adapté à une analyse en ligne.

Le mode de fonctionnement du  $\mu$ -CPG est schématisé dans la figure suivante.

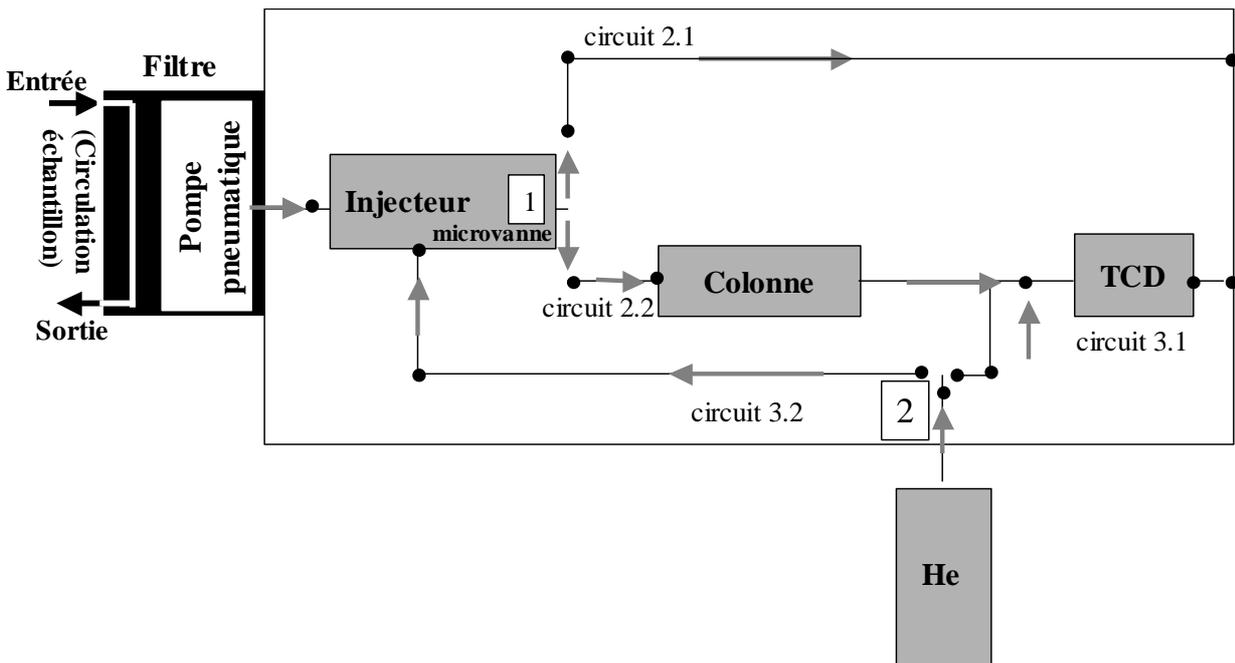


Figure II-6: Schématisation du mode de fonctionnement du  $\mu$ -CPG

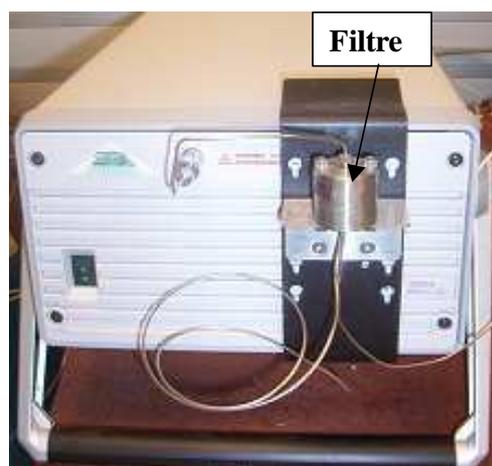


Figure II-7 : Photo du µ-CPG (face avant)

Un filtre est placé en entrée du µ-CPG. Il s'agit d'un séparateur liquide-gaz qui permet de filtrer le fluide en amont de l'injecteur et de s'assurer que ce dernier n'est traversé que par une phase gaz. Ce filtre peut être balayé en permanence tant que la pompe pneumatique est fermée. Afin d'éviter l'endommagement du filtre, une pression maximale de 2 bar à son entrée ne doit pas être dépassée.

Lorsque la pompe pneumatique s'ouvre, le flux gazeux à analyser pénètre dans le µ-CPG et passe dans l'injecteur. La durée d'ouverture de la pompe (temps d'échantillonnage) est programmable par le manipulateur, via le logiciel de commande (logiciel Cerity AQ/CQ). Elle est typiquement de l'ordre de quelques secondes (un temps minimal de 10 secondes est requis). A l'entrée du µ-CPG, le gaz est chauffé (température d'entrée d'échantillon : intervalle de 30 à 140°C). Sa température dans l'injecteur est également programmable (température d'injection : intervalle de 30 à 100°C).

Tant que la microvanne 1 dans l'injecteur est fermée, l'échantillon contourne la colonne et passe par le circuit 2.1. Cette durée d'échantillonnage permet d'homogénéiser le fluide à analyser à l'intérieur de l'injecteur.

Lors de la commutation de cette vanne, l'échantillon est dirigé vers la colonne (circuit 2.2). L'analyse de l'échantillon est donc effectuée en quelques dizaines de secondes.

La durée de l'ouverture de cette vanne est également programmable (temps d'injection, typiquement de l'ordre de quelques millisecondes) ainsi que la température de la colonne (température de la colonne : intervalle de 30 à 180°C).

Le gaz vecteur (He) traverse en permanence le détecteur (circuit 3.1). Lorsque la pompe pneumatique s'ouvre, il passe aussi à travers le circuit 3.2 et entre dans l'injecteur pour assurer le transport de l'échantillon dans le µ-CPG à travers le circuit 2.1 ou le circuit 2.2.

La méthode développée dans cette étude pour séparer le CO<sub>2</sub> du solvant interstitiel (IPA dans le cadre de cette étude) sera décrite ultérieurement.

- Contraintes expérimentales

Malgré les différents avantages du  $\mu$ -CPG, son mode de fonctionnement présente quelques contraintes expérimentales, notamment dues à la durée d'échantillonnage relativement longue. En effet, le  $\mu$ -CPG doit être alimenté par le fluide à analyser pendant une durée minimale de 10 secondes. De plus, comme nous venons de le voir, le fluide doit être injecté directement sous forme gazeuse et sa pression ne doit pas dépasser 2 bar à l'entrée du  $\mu$ -CPG.

Afin de protéger le  $\mu$ -CPG, un détendeur réglé à 2 bar a dû être placé en amont, sur la ligne le connectant à l'autoclave.

### 3.1.2- Fonctionnement du ROLSI

- Description générale

Le ROLSI est un système de micro échantillonnage-injection. C'est un système compact et sans volume mort, adapté pour des prélèvements à hautes pressions ( $P_{\max} = 600$  bar) et hautes températures ( $T_{\max} = 500^{\circ}\text{C}$ ) [129]. Cet appareil, muni d'un capillaire de diamètre intérieur de 0,1 mm, permet de prélever à volonté et à la pression de travail, des échantillons de taille ajustée entre 0,01 mg et quelques mg, et de les envoyer vers un système d'analyse (typiquement un chromatographe en phase gazeuse).

Comme présenté dans les figures II-5 et II-6 (Figure II-8 et Figure II-9), le ROLSI est constitué d'un capillaire (C), débouchant d'un côté dans la cellule d'équilibre sous pression (l'autoclave dans cette étude) et de l'autre dans la chambre (R). Le côté débouchant dans l'échantillonneur est obturé par un micro pointeau (N) poussé par l'intermédiaire d'un soufflet métallique (Be) pressurisé par de l'air comprimé (A). Une commande pneumatique temporisée permet de dépressuriser le soufflet. La sortie du capillaire est ainsi libérée pour une prise d'échantillon dont la taille est ajustée par la durée de dépressurisation et le recul du soufflet commandé par une vis différentielle (D). Sous l'effet du gradient de pression apparaissant entre les deux côtés du capillaire, le fluide est alors poussé vers le ROLSI et entraîné vers sa sortie (O).

Le cœur de l'échantillonneur est chauffé par une résistance chauffante (HR) et thermorégulé par un régulateur de température (TR). Ce système de chauffage incorporé dans le ROLSI permet une vaporisation instantanée des échantillons prélevés.

Le ROLSI présente aussi l'avantage d'être muni d'un capillaire qui plonge directement à l'intérieur de l'autoclave et dont la longueur peut être ajustée. Il permet donc de prélever des échantillons de fluide représentatifs à l'endroit que l'on désire (notamment à proximité des gels).

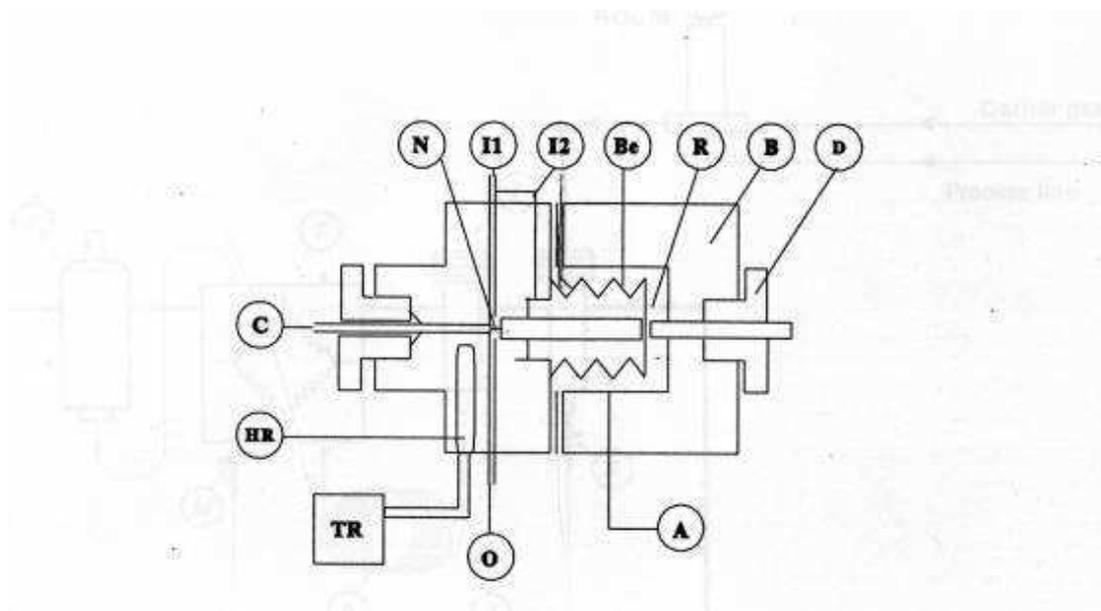


Figure II-8: Schéma de l'échantillonneur-injecteur ROLSI<sup>TM</sup> (version pneumatique) [130]:

A : entrée d'air comprimé, B : corps de l'échantillonneur, Be : soufflet, C : capillaire, D : vis différentielle, HR : résistance chauffante, I1, I2 : entrée du gaz vecteur, N : micro-pointeau, O : sortie de gaz vecteur, R : chambre d'expansion, TR : régulateur de température

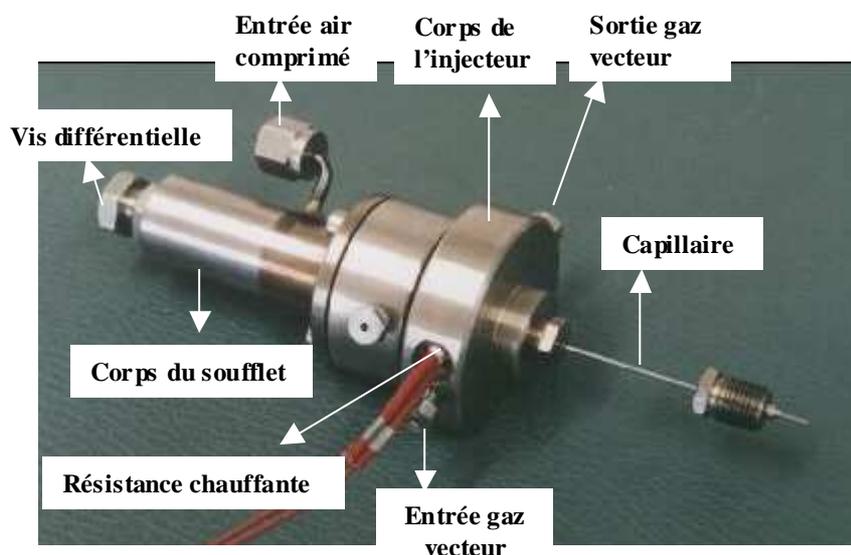


Figure II-9: Photo du ROLSI<sup>TM</sup>

Le ROLSI peut être alimenté par un gaz vecteur (entrée I1 et I2), permettant d'entraîner l'échantillon prélevé, vers le chromatographe. Généralement, le gaz vecteur utilisé est celui alimentant également le capillaire du chromatographe. Celui-ci traverse donc le ROLSI en permanence, et permet d'entraîner également l'échantillon prélevé par le ROLSI lors du recul du soufflet vers le chromatographe. Dans le cadre de l'utilisation du  $\mu$ -CPG, un tel fonctionnement n'est pas possible, puisque le chromatographe possède sa propre alimentation en gaz vecteur, et il n'est pas possible de la connecter au ROLSI, vue la configuration compacte de l'appareil.

- Contraintes expérimentales

La quantité de fluide prélevée lors de l'ouverture du ROLSI dépend de la durée de recul du soufflet. Plus cette durée est longue, plus la quantité prélevée est importante et plus la pression le long de la ligne d'analyse en amont du  $\mu$ -CPG (en équilibre avec l'intérieur du ROLSI) est élevée.

Si l'appareil permet de supporter en position fermée des pressions très élevées (seulement quelques bars d'air comprimé permettent de maintenir le micro-pointeau du ROLSI en position fermée), le soufflet n'admet pas des pressions supérieures à 2 bar. Une durée de prélèvement (ouverture du pointeau) assez longue peut résulter en une augmentation de la pression dans le corps du ROLSI et donc à l'altération du soufflet, ce qui peut même être dangereux, en raison des pressions élevées de manipulation.

Afin de limiter les risques de manipulation, la ligne d'analyse a été équipée d'une soupape de sécurité tarée à 2 bar ainsi que d'une vanne de mise à l'air afin de protéger le ROLSI.

## **3.2- Procédure d'analyse**

### **3.2.1- Prélèvement des échantillons**

Le mode de fonctionnement du chromatographe s'est avéré incompatible avec un prélèvement discret du ROLSI. En effet, malgré la circulation continue du fluide prélevé à travers le filtre à l'entrée du  $\mu$ -CPG (Figure II-6), et donc son évacuation partielle, la pression dans la ligne augmente rapidement. La durée de prélèvement minimale de 10 secondes nécessaire pour le bon fonctionnement du  $\mu$ -CPG est trop longue pour maintenir une pression de la ligne d'analyse inférieure à 2 bar.

Pour éviter de dépasser cette pression pendant la durée d'échantillonnage du  $\mu$ -CPG, des cycles de prélèvement séparés par de courtes durées de fermeture du ROLSI ont dû être programmés. Ces durées de fermeture permettent de réduire la pression de la ligne en assurant l'évacuation d'une partie du fluide y demeurant, sans prélèvement simultané à travers le ROLSI.

Les cycles de prélèvement ont été déterminés expérimentalement et consistent en des successions d'ouverture de 1 seconde et de fermeture de 0,1 seconde. La pression dans la ligne (en équilibre avec le ROLSI) oscille en augmentant progressivement. Au bout de quelques secondes, ces oscillations se stabilisent entre 1,5 et 1,8 bar (Figure II-10).

Ainsi, pendant toute la période de l'échantillonnage du  $\mu$ -CPG, un flux quasi-continu traverse la ligne d'analyse à une pression inférieure à 2 bar.

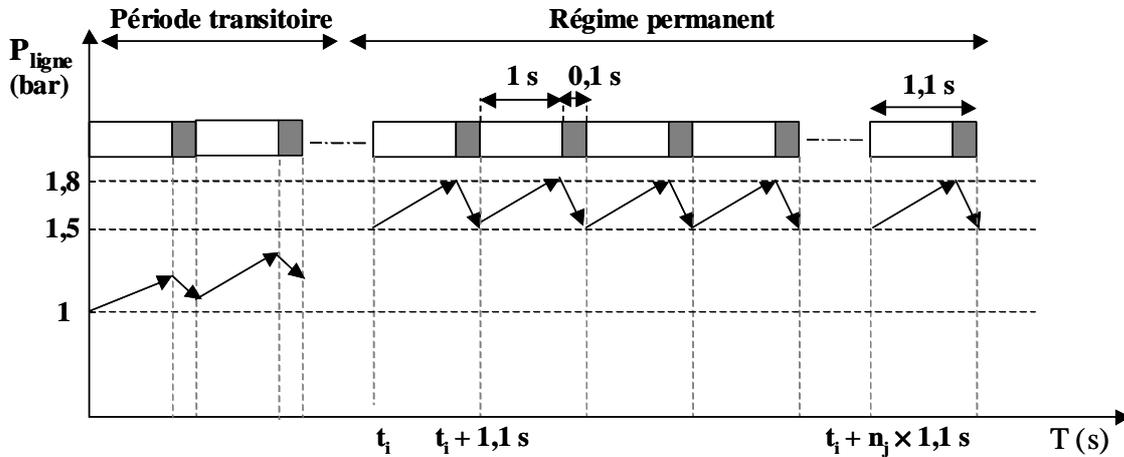


Figure II-10 : Schématisation des cycles de programmation du ROLSI et de la pression de la ligne

### 3.2.2- Chauffage de la ligne

Avant de procéder à des analyses chromatographiques, la ligne d'analyse est chauffée. Le chauffage est régulé par l'intermédiaire de divers thermocouples introduits à l'intérieur de la ligne, et donc par rapport à la température du fluide. Celle-ci doit dépasser la température d'évaporation du fluide afin d'assurer une alimentation du  $\mu$ -CPG en gaz. Dans le cadre de ce travail, le fluide étudié est un mélange CO<sub>2</sub>/IPA. Le chauffage a été régulé pour atteindre 140°C afin de dépasser la température d'évaporation de l'IPA pur à 2 bar (~100°C comme calculé en Annexe 3). Dans ces conditions de pression et de température, le CO<sub>2</sub> est en phase gazeuse.

### 3.2.3- Analyses discontinues

Les cycles de fonctionnement du ROLSI<sup>TM</sup> (déjà déterminés expérimentalement) sont pré-programmés via la minuterie régulant la commande pneumatique du ROLSI. Avant de procéder à une analyse chromatographique, ils sont activés pendant quelques dizaines de secondes. Le fluide ainsi prélevé balaie et purge la boucle d'analyse. Il est par la suite injecté dans le  $\mu$ -CPG où il est analysé pour déterminer sa composition.

A la fin de l'analyse, les cycles de prélèvement du ROLSI sont d'abord désactivés. La ligne est par la suite purgée à l'hélium (He). Pour cela, les entrées I1 et I2 du ROLSI sont connectées à une bouteille d'hélium (Figure II-4). En ouvrant la vanne d'alimentation en hélium, le gaz traverse toute la ligne d'analyse, en passant par le corps du ROLSI. Pendant cette durée, la température de la ligne est

maintenue à 140°C. La durée de purge nécessaire a préalablement été déterminée expérimentalement pour ne plus détecter de pic d'IPA avec le  $\mu$ -CPG. Elle est de l'ordre de 30 minutes.

#### 3.2.4- Analyses continues

Les cycles de prélèvement du ROLSI peuvent être programmés pendant une longue période (pouvant aller à quelques heures), étant donnée que la pression le long de la ligne ne dépasse pas 1,8 bar. Il est donc possible d'effectuer des prélèvements par cycles continus pendant toute la durée de lavage supercritique. Ces prélèvements ne modifient pas l'évolution du lavage puisque les quantités prélevées demeurent très faibles. En effet, le débit de prélèvement est négligeable par rapport au débit en sortie de l'autoclave. Dans ces conditions de prélèvements, le fluide traversant la ligne peut être considéré comme représentatif en continu de celui contenu dans l'autoclave. Les phases de purge à l'hélium ne sont donc pas nécessaires.

Le mode de fonctionnement du  $\mu$ -CPG peut être automatisé pour effectuer des analyses successives. En couplant ce mode de fonctionnement avec des prélèvements continus du ROLSI (et donc en s'affranchissant des phases de nettoyage à l'hélium), l'évolution de la phase de lavage peut être suivie en ligne de manière quasi-continue.

Ce résultat a pu être confirmé en comparant des résultats de suivi en ligne de phases de lavage menées dans des conditions expérimentales similaires, dans le cas de purge de la ligne d'analyse à l'hélium avant analyses chromatographiques et dans le cas de prélèvements continus sans purges à l'hélium (Figure II-11).

En se basant sur ces résultats, la procédure d'analyse continue sera privilégiée dans le reste de l'étude pour suivre en ligne l'évolution de la phase de lavage supercritique.

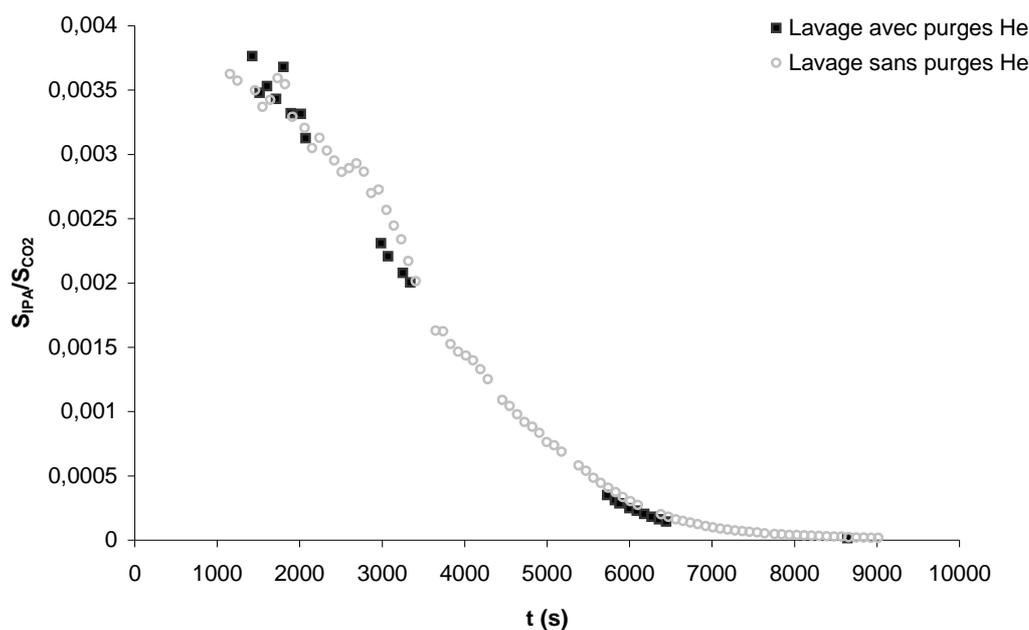


Figure II-11 : Comparaison des résultats d'analyses chromatographiques au cours de la phase de lavage avec ou sans purges d'hélium

#### 4 - Méthode d'analyse chromatographique

Nous rappelons ici que l'objectif de la mise en place de la boucle d'analyse est de suivre en ligne la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique. Ceci est assuré par un contrôle de l'évolution de la composition du fluide dans l'autoclave par mesures chromatographiques.

Il a donc été nécessaire, dans un premier temps, de définir une méthode d'analyse chromatographique afin de séparer les éléments du mélange (CO<sub>2</sub> et IPA dans le cadre de cette étude). Par la suite, dans le but de quantifier les résultats chromatographiques, la méthode d'analyse a été utilisée pour établir une courbe d'étalonnage du mélange binaire de cette étude. Finalement, des analyses du mélange par l'intermédiaire de la boucle métrologique mise en place, ont été effectuées afin de la valider en pression.

##### 4.1- Définition de la méthode d'analyse

La création d'une méthode d'analyse consiste à définir dans le logiciel de commande l'ensemble des paramètres de l'analyse chromatographique permettant de séparer les pics des éléments du mélange étudié, tels que la température d'entrée de l'échantillon, la température de l'injecteur, la durée de l'échantillonnage, la durée de l'injection, la température et la pression de la colonne, la fréquence du détecteur et la sensibilité du détecteur.

Des analyses effectuées sur le mélange CO<sub>2</sub>/IPA ont permis de définir la méthode suivante (Figure II-12).

Paramètres d'acquisition	conditions
Température de l'entrée d'échantillon	140°C
Température d'injecteur	100°C
Température de la colonne	110°C
Pompage échantillon	10 s
Temps d'injection	20 ms
Durée d'analyse	60 s
Temps de stabilisation de la colonne	10 s
Pression de la colonne	20 Psi
Sensibilité du détecteur	standard
Fréquence du détecteur	50 Hz

En guise d'illustration, une capture d'écran de la fenêtre des paramètres d'acquisition de la méthode d'analyse comme programmés dans le logiciel Cerity est présentée ci-dessous.

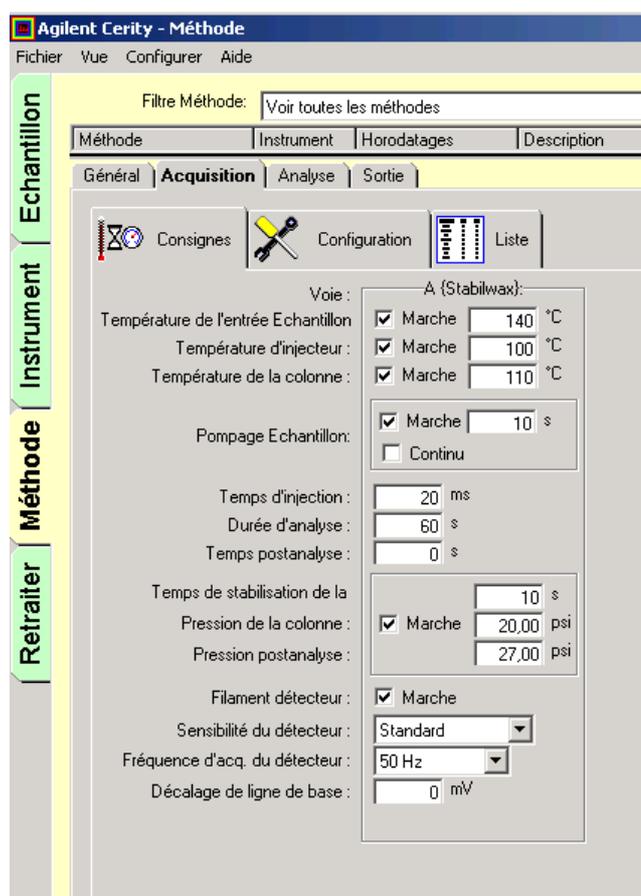


Figure II-12 : Capture d'écran de la fenêtre des paramètres d'acquisition de la méthode d'analyse dans le logiciel Cerity.

Dans ces conditions, les temps de rétention du CO<sub>2</sub> et de l'IPA sont respectivement : 0,373 min et 0,504 min comme l'illustre la Figure II-13.

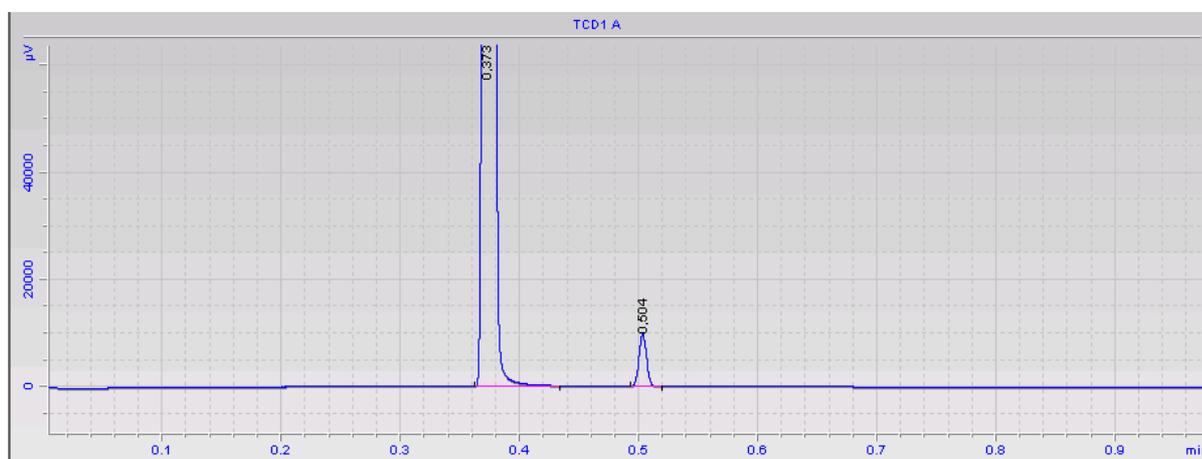


Figure II-13 :Chromatogramme de séparation du mélange CO<sub>2</sub>/IPA

#### 4.2- Etalonnage du micro-chromatographe en phase gaz

Afin d'établir la courbe d'étalonnage CO<sub>2</sub>/IPA, différentes compositions pré-définies de ce mélange ont été analysées avec le µ-CPG.

Expérimentalement, des sacs « Tedlar » (Figure II-14) de contenance 10 litres ont été utilisés comme cellules d'échantillonnage. Afin d'introduire les différentes compositions, les sacs ont, tout d'abord, été remplis avec le CO<sub>2</sub> (8 litres à pression atmosphérique et température ambiante). Le volume de CO<sub>2</sub> a été déterminé à l'aide d'un régulateur de débit volumique réglé à 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Ensuite, un volume pré-défini d'isopropanol a été introduit dans le sac avec une micro-seringue CPG à travers le septum prévu à cet effet. Un temps d'homogénéisation (30 min) a été respecté afin d'atteindre l'équilibre dans le sac. Ce dernier a été, par la suite, relié à l'entrée du µ-CPG (Figure II-14) et son contenu a été analysé selon la méthode d'analyse définie antérieurement.

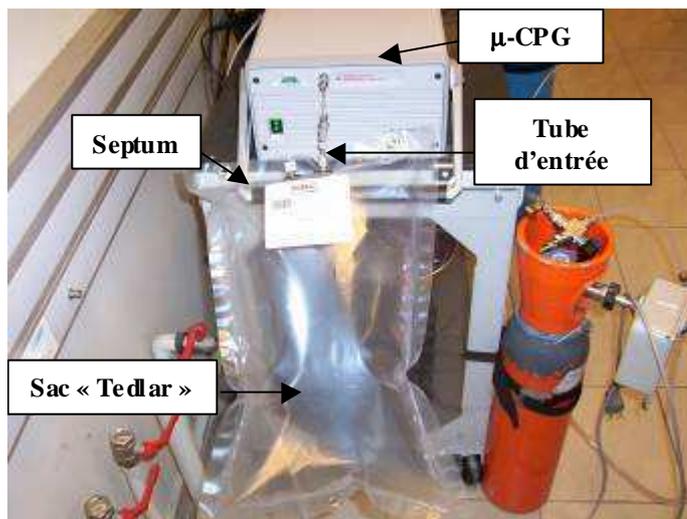


Figure II-14 : Sac « Tedlar » connecté au μ-CPG

Ces tests ont été effectués sous les conditions normales de pression et de température. Les compositions analysées correspondent à des fractions molaires d’isopropanol par rapport au CO<sub>2</sub> ( $n_{IPA}/n_{CO_2}$ ) comprises entre  $2.10^{-5}$  et  $2.10^{-2}$ . Pour tester la reproductibilité des résultats obtenus dans ces conditions avec le μ-CPG, chaque composition a été analysée plusieurs fois (4 à 10 fois selon les échantillons).

Les différentes compositions testées et la moyenne des résultats obtenus pour chacune (soit la moyenne des rapports de pics ( $S_{IPA}/S_{CO_2}$ ) détectés par le μ-CPG ainsi que l’écart type ( $\sigma$ ) calculé pour chaque série d’analyses) sont reportés en Annexe 4. La courbe d’étalonnage obtenue est linéaire (Figure II-15). Sa régression linéaire est donnée par l’équation II-1 avec un coefficient de corrélation de 0,998 (que nous considérons comme satisfaisant).

$$\frac{n_{IPA}}{n_{CO_2}} = 0,80 \frac{S_{IPA}}{S_{CO_2}} \qquad \text{équation II-1}$$

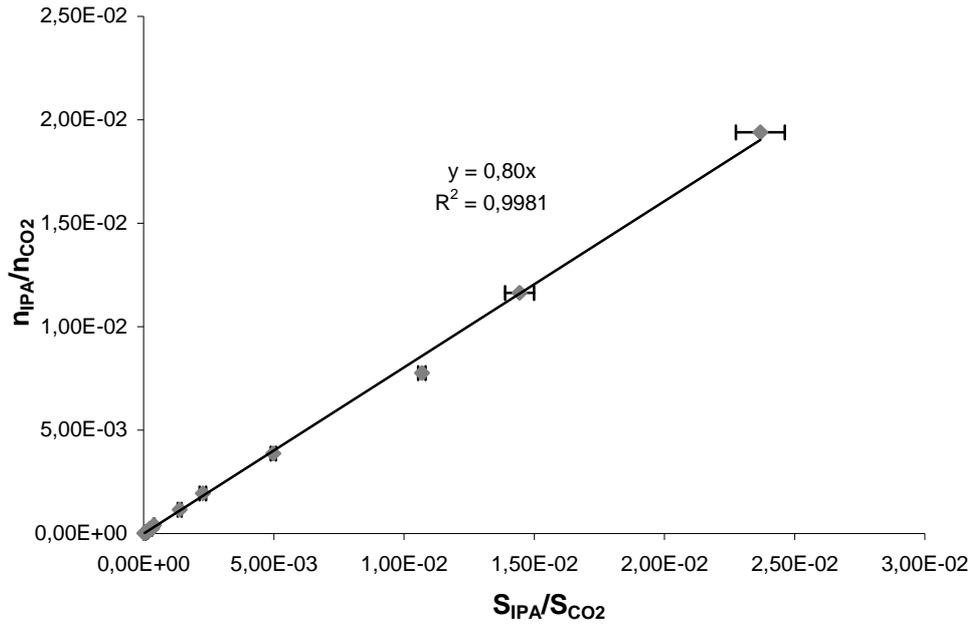


Figure II-15 : Courbe d'étalonnage CO<sub>2</sub>/IPA

### 4.3- Tests de validation

Afin de valider la méthode d'analyse à hautes pressions, des tests de quantification du mélange CO<sub>2</sub>/IPA introduit dans l'autoclave ont été menés en pression (dans des conditions sub-critiques) et comparés aux résultats bibliographiques.

Dans la littérature, peu de travaux portent sur l'étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange CO<sub>2</sub>/IPA. Pour mener les tests, des mesures de quantification ont été réalisées dans des conditions expérimentales étudiées par Bamberger *et al.* [131]. Il s'agit de mesures effectuées à 40°C à deux conditions de pression différentes : 61 et 71 bar (Figure II-16).

L'IPA est d'abord introduit dans l'autoclave. Celui-ci est par la suite pressurisé avec le CO<sub>2</sub> et chauffé jusqu'aux pressions et températures désirées. Quand l'équilibre liquide-vapeur du mélange est considéré comme atteint, des échantillons sont prélevés en phase vapeur et analysés par l'intermédiaire de la boucle métrologique. Leur composition est alors quantifiée et comparée à celle mentionnée sur la courbe de rosée bibliographique.

Pour chaque condition de pression et de température, plusieurs analyses (~ 10) sont effectuées. Entre deux analyses successives, la ligne est purgée à l'hélium (~ 30 min). Dans le Tableau II-1 ont été reportés la composition de la phase vapeur expérimentale moyenne ( $Y_{CO_2\text{-exp}}$ ), l'écart type ( $\sigma$ ) et l'erreur de reproductibilité ( $\delta_R$ ) correspondants, la composition bibliographique correspondante ( $Y_{CO_2\text{-biblio}}$ ) ainsi que l'erreur relative ( $\delta_{Y_{CO_2}}$ ).

Ces différents paramètres sont définis comme suit :

$$Y_{CO_2)_i} = \frac{n_{CO_2}}{n_{IPA} + n_{CO_2}} \Bigg)_i \quad \text{équation II-2}$$

avec i = expérimental (exp) ou bibliographique (biblio)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{CO_2\text{-exp}}^i - Y_{CO_2\text{-exp}})^2}{N}} \quad \text{équation II-3}$$

$$\delta_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y_{CO_2\text{-exp}}^i - Y_{CO_2\text{-exp}}|}{Y_{CO_2\text{-exp}}} \quad \text{équation II-4}$$

$$\delta_{Y_{CO_2}} = 100 \left| \frac{Y_{CO_2\text{-exp}} - Y_{CO_2\text{-biblio}}}{Y_{CO_2\text{-biblio}}} \right| \quad \text{équation II-5}$$

N est le nombre de mesures effectuées,  $Y_{CO_2\text{-exp}}^i$  est le résultats d'une mesure et  $Y_{CO_2\text{-exp}}$  la valeur moyenne des différentes mesures.

Tableau II-1 : Résultats des analyses effectuées avec la boucle métrologique

P, T	$Y_{CO_2\text{-exp}}$	$\sigma$	$\delta_R$ (%)	$Y_{CO_2\text{-biblio}}$	$\delta_{Y_{CO_2}}$ (%)
61 bar, 40°C	0,9881	0,015	0,80	0,9904	23,7
71 bar, 40°C	0,9853	0,030	1,55	0,9881	23,5

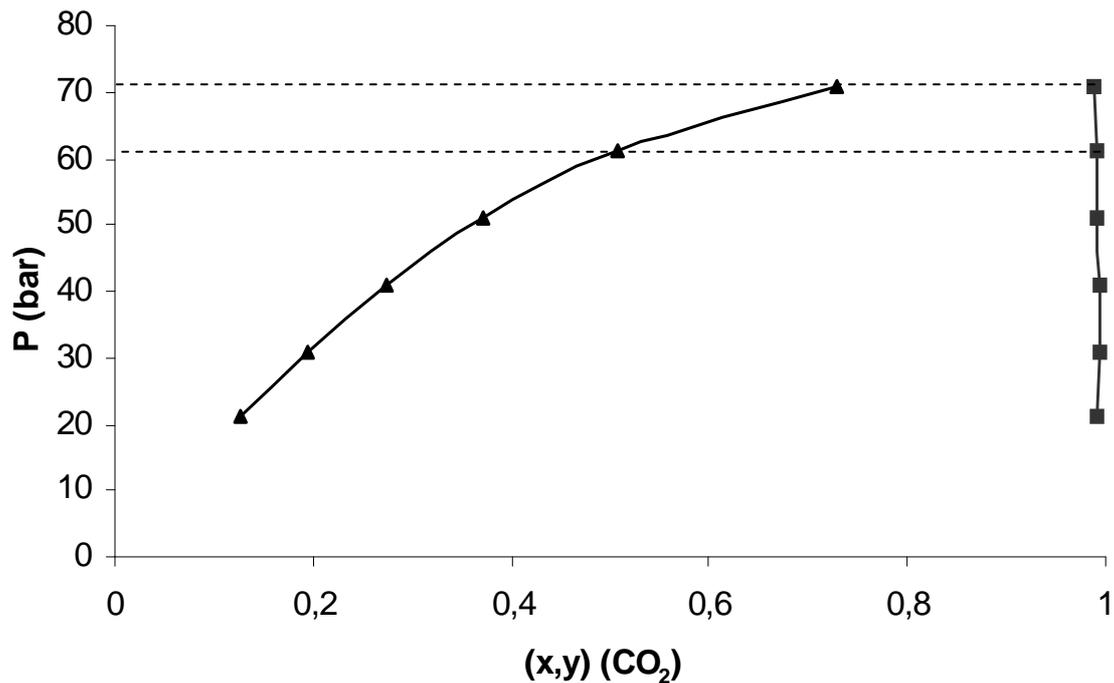
Les résultats des analyses réalisées avec la boucle métrologique sont reproductibles. En effet, pour chaque condition de pression et de température, l'erreur de reproductibilité des différentes analyses ( $\delta_R$ ) est inférieure à 2 %.

L'erreur relative ( $\delta_{Y_{CO_2}}$ ) des résultats expérimentaux de cette étude par rapport à ceux déterminés par Bamberger *et al.* [131] dans les mêmes conditions de pression et de température est de l'ordre de 24%. En se basant sur leurs résultats expérimentaux, Bamberger *et al.* [131] ont établi des corrélations avec deux types d'équation d'état, l'équation Peng-Robinson comme modifiée par Melhem *et al.* [132], et l'équation d'état généralisée de Bender [133]. Les erreurs relatives sur les fractions molaires de la phase vapeur sont respectivement 9,2 % et 13%.

Par ailleurs, en comparant des résultats expérimentaux d'autres études bibliographiques [134-136] pour le mélange CO<sub>2</sub>/IPA avec les résultats des équations d'état établies par Bamberger *et al.* [131], les erreurs relatives sur les fractions molaires en phase vapeur varient entre 10 et 40%.

En se basant sur l'ensemble de ces observations, les résultats de la boucle d'analyse semblent en bonne adéquation avec les résultats bibliographiques et peuvent être considérés comme satisfaisants pour le reste de l'étude.

a)



b)

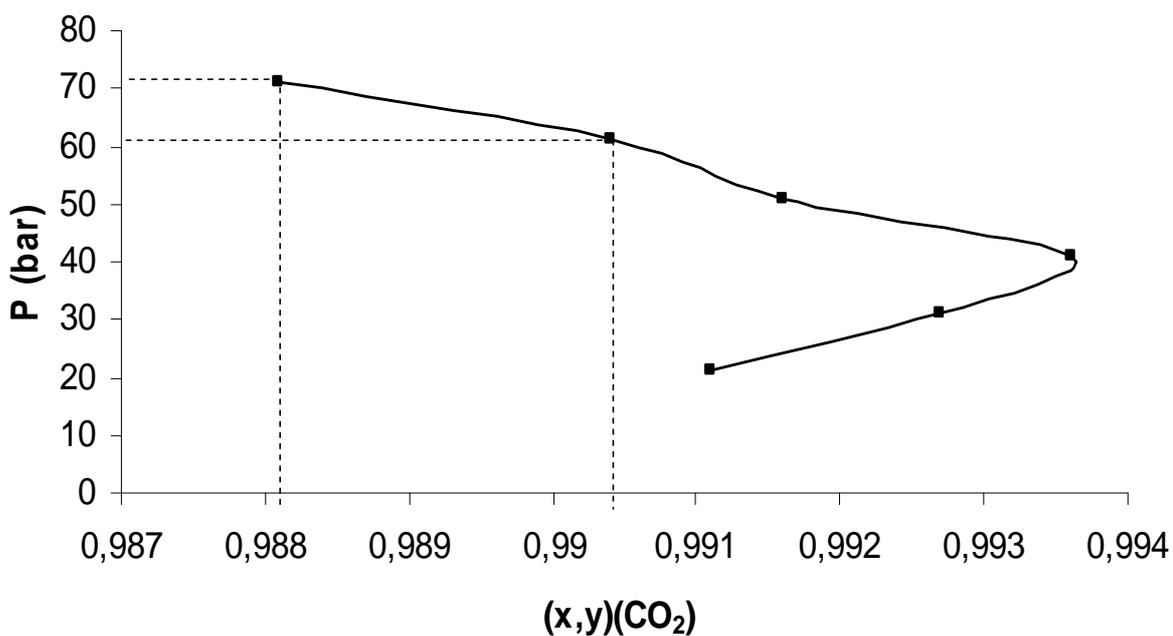


Figure II-16 : Courbes d'équilibre liquide-vapeur du mélange CO<sub>2</sub>/IPA à 40°C [131]:

a) (▲) courbe d'ébullition et (■) courbe de rosée, b) zoom sur la courbe de rosée.

## 5 - Conclusions

Dans l'optique de suivre en ligne le degré d'avancement de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique, le banc de séchage a été équipé d'une boucle d'analyse métrologique.

Cette boucle est basée sur l'utilisation d'un micro-chromatographe en phase gaz. Elle doit permettre de contrôler quantitativement l'évolution de la composition du fluide environnant les gels dans l'autoclave et d'atteindre des fractions molaires très faibles en solvant.

Grâce au système d'échantillonnage-injection (ROLSI<sup>TM</sup>), les problèmes de condensation (voire de solidification du CO<sub>2</sub>) pouvant résulter de la détente lors du prélèvement du fluide de l'autoclave et nuisant à la qualité des analyses chromatographiques sont évités. Ce système permet également de prélever des échantillons représentatifs, car muni d'un capillaire plongeant dans l'autoclave.

Une procédure d'analyse a été définie afin de coupler le mode de fonctionnement du ROLSI et celui du  $\mu$ -CPG. Elle peut permettre des analyses discontinues séparées par des phases de purge de la boucle d'analyse à l'hélium. Son fonctionnement (prélèvements ROLSI et analyses chromatographiques) peut également être programmé pour assurer des analyses continues pendant toute la phase de lavage. C'est cette procédure qui sera privilégiée dans le reste de cette étude.

Parallèlement, une méthode d'analyse chromatographique a été définie pour séparer les éléments du fluide étudié (CO<sub>2</sub> et isopropanol) et quantifier sa composition. Cette méthode a été validée par des tests à pression atmosphérique et en pressions (conditions sub-critiques). La précision des résultats de quantification a été considérée comme satisfaisante pour la suite de l'étude.

---

### **III. Etude du lavage au CO<sub>2</sub> supercritique pour une nanostructure modèle**

---

#### **1 - Introduction**

Dans l'objectif d'étudier l'évolution de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique et d'estimer sa durée, des conditions expérimentales ont été fixées. Par la suite, elles sont considérées comme conditions de référence. Différentes extractions ont été menées dans ces conditions. L'évolution de la phase de lavage supercritique a été suivie en ligne avec la boucle d'analyse métrologique décrite au chapitre précédent. Les résultats expérimentaux obtenus ont été confrontés à un modèle de lavage analytique. L'utilisation de ce modèle permet d'estimer le coefficient de diffusion effectif correspondant aux conditions expérimentales sélectionnées, et notamment à la nanostructure modèle.

#### **2 - Conditions expérimentales de référence**

La phase de lavage supercritique est gouvernée par des phénomènes de diffusion du solvant contenu initialement dans les gels vers le CO<sub>2</sub> supercritique. Ces mécanismes réactionnels sont limités par la structure nanométrique interne des gels. Celle-ci a été fixée et considérée par la suite comme nanostructure modèle.

Outre l'influence des propriétés structurales, l'évolution de la phase de lavage dépend des conditions expérimentales dans lesquelles elle est menée (nature du solvant interstitiel, dimensions des gels, conditions de pression et de température, profil de lavage statique / dynamique, ...).

##### **2.1- Matériau modèle**

Comme décrit dans la partie bibliographique, la synthèse des gels de silice conditionne leurs propriétés structurales. Un mode de synthèse de référence a donc été sélectionné. Sur cette base, une étude de reproductibilité a été menée pour caractériser la structure des matériaux modèles obtenus (gels et aérogels).

###### **2.1.1- Mode de synthèse**

Les gels sont élaborés selon un procédé de synthèse breveté [41]. Ce procédé a notamment été retenu dans le cadre des projets européens (HILIT et HILIT+) parce qu'il permet d'aboutir à un « bon » compromis entre les propriétés optiques et thermiques des aérogels [12-13].

Le sol est composé d'un précurseur polyéthoxydisiloxane (P750), du 2-propanol (IPA) comme solvant et de l'acide fluorhydrique (HF 21 N) comme catalyseur. Dans un bécher, le précurseur et le solvant sont tout d'abord mélangés dans les proportions volumiques 50:50, sous agitation mécanique

pendant 2 minutes à température ambiante. Le but de cette phase est d'homogénéiser les chaînes de précurseur dans le solvant avant le début du processus sol-gel [29]. Le catalyseur est ensuite rajouté à la solution en faible quantité (2% volumique) sous agitation mécanique (2 minutes). Le sol est ensuite coulé dans des moules en téflon ( $5,5 \times 5,5 \times 1 \text{ cm}^3$ ), où se déroule la transition sol-gel. Celle-ci se produit au bout d'une durée de gélification ( $t_g$ ) de l'ordre de  $16 \text{ min} \pm 1$ , comptée à partir du moment où le catalyseur est introduit dans le sol.

Les gels ainsi synthétisés font par la suite l'objet d'un vieillissement dans un bain d'IPA pur. Au cours de cette phase, les réactions de synérèse (hydrolyse et condensation) se déroulent, le retrait du gel augmente et sa structure évolue. La durée de la phase de vieillissement a été étudiée pour atteindre le retrait final maximum. Elle est de l'ordre de 11 jours (Annexe 5). La structure finale du réseau solide peut être considérée comme atteinte. Le retrait négligeable des gels pendant la phase de séchage confirme en partie ce résultat ( $< 0,5\%$  linéaire). Les structures internes des gels et aérogels correspondants peuvent donc être raisonnablement considérées comme similaires.

Le volume d'IPA de vieillissement est important (3 fois le volume des gels). Il est échangé 3 fois. On considère qu'à la fin de la phase de vieillissement, tout le liquide contenu dans les pores (eau, éthanol et IPA) a diffusé dans l'IPA environnant et que le solvant interstitiel est désormais composé majoritairement d'IPA (quantités d'eau et d'éthanol négligeables). L'hypothèse que nous faisons dans toute cette étude est que le mélange à étudier au cours du lavage supercritique est un binaire CO<sub>2</sub>/IPA.

### 2.1.2- Propriétés structurales

- Retraits et porosité

Une étude de reproductibilité a été menée pour déterminer le taux de retrait linéaire apparaissant au cours de la phase de vieillissement ( $R_V$ ) et au cours de la phase de séchage supercritique ( $R_S$ ), le taux de retrait linéaire total ( $R_t$ ) ainsi que la masse volumique apparente des aérogels ( $\rho$ ). Cette dernière a été déterminée à partir de la masse de l'aérogel ( $m_{\text{aérogel}}$ ) et de son volume ( $V_{\text{aérogel}}$ ) selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{\text{aérogel}}}{V_{\text{aérogel}}} \quad \text{équation III-1}$$

Les résultats obtenus sont détaillés en Annexe 6. Les valeurs moyennes, les écarts types ( $\sigma$ ) ainsi que les erreurs de reproductibilité ( $\delta_R$ ) sont reportés dans le Tableau III-1.

Etant donné que la nanostructure des gels est considérée comme très proche de celle des aérogels, le volume poreux total ( $V_p$ ) ainsi que la porosité ( $\epsilon$ ) des matériaux de référence ont donc été déterminés à partir de la masse volumique apparente des aérogels ( $\rho$ ) selon l'équation III-2 et l'équation III-3, en considérant une masse volumique de la silice ( $\rho_{\text{SiO}_2}$ ) de  $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$  [137].

$$V_p = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{SiO_2}} \quad \text{équation III-2}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_{SiO_2}} \quad \text{équation III-3}$$

Des caractérisations par pycnométrie mercure ont également été menées à l'université de Liège sur quelques aérogels de référence pour déterminer leur masse volumique ( $\rho_{Hg}$ ). Les résultats détaillés figurent en Annexe 6. Le volume poreux total ( $V_{pHg}$ ) et la porosité ( $\varepsilon_{Hg}$ ) correspondants en ont été déduits (Tableau III-1). Ces résultats confirment ceux obtenus à partir de la masse volumique apparente des aérogels.

Tableau III-1 : Valeurs moyennes, écarts types ( $\sigma$ ) et erreurs de reproductibilité ( $\delta_R$ ) de quelques propriétés structurales des gels et aérogels de référence : retraits linéaires au cours du vieillissement ( $R_v$ ), au cours du séchage ( $R_s$ ) et total ( $R_t$ ), masse volumique apparente ( $\rho$ ), volume poreux ( $V_p$ ) et porosité ( $\varepsilon$ ) correspondants, masse volumique par pycnométrie Hg ( $\rho_{Hg}$ ), volume poreux ( $V_{pHg}$ ) et porosité ( $\varepsilon_{Hg}$ ) correspondants

	Moyenne	$\sigma$	$\delta_R$ (%)
$R_v$ (%)	5,05	$5,50 \cdot 10^{-1}$	8,75
$R_s$ (%)	0,35	$9,91 \cdot 10^{-2}$	20,00
$R_t$ (%)	5,40	$5,64 \cdot 10^{-1}$	8,05
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,177	$5,70 \cdot 10^{-3}$	2,80
$\rho_{Hg}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,183	$1,30 \cdot 10^{-2}$	5,45
$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	5,20	$1,80 \cdot 10^{-1}$	3,00
$V_{pHg}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	5,05	$3,85 \cdot 10^{-1}$	6,00
$\varepsilon$	0,92	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,25
$\varepsilon_{Hg}$	0,92	$5,80 \cdot 10^{-3}$	0,50

- Nanostructure interne

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées et leurs résultats ont été recoupés afin de définir avec le plus de précision possible la nanostructure interne des matériaux de référence.

La distribution de taille de pores a été déterminée par la technique de porosimétrie au mercure non intrusive (porosimétrie Hg) [111]. Cette technique est détaillée en Annexe 7. Quatre aérogels de référence (issus de séchages supercritiques différents) ont été ainsi caractérisés. Leurs distributions de taille de pores (DTP) sont présentées en Figure III-1.

A partir de ces distributions, le diamètre moyen de pore correspondant ( $d_{Hg}$ ) a été calculé et reporté dans le Tableau III-2.

La technique de porosimétrie Hg ne permet pas de caractériser le volume poreux total. En effet, comme décrit en Annexe 7, le porosimètre utilisé à l'université de Liège<sup>6</sup>, ne permet que d'exercer une pression maximale égale à 200 MPa. La taille minimale des pores caractérisés est par conséquent limitée à 7,5 nm. Des micropores ainsi qu'une partie des mésopores ne sont donc pas caractérisés pour cette famille de matériaux.

Le volume poreux caractérisé par porosimétrie Hg ( $V_{Hg}$ ) ainsi que la fraction qu'il représente par rapport au volume poreux total ( $\%V_{Hg}$ ) (équation III-4) ont été reportés dans le Tableau III-2.

$$\%V_{Hg} = 100 \frac{V_{Hg}}{V_p} \quad \text{équation III-4}$$

La surface spécifique des matériaux de référence a été déterminée par traitement BET (Brunauer, Emmett et Teller) des isothermes d'adsorption d'azote. La surface spécifique des aérogels de référence ainsi déterminée est de l'ordre de  $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 30$ .

Le diamètre hydraulique des aérogels ( $d_h$ ) a par la suite été déterminé à partir de l'équation III-5.

$$d_h = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad \text{équation III-5}$$

En plus de ces caractérisations structurales, la perméabilité des gels ( $D$ ) a été mesurée par la méthode de flexion 3 points comme décrit en Annexe 8. Le diamètre caractéristique des pores correspondant ( $d_w$ ) a ensuite été déterminé à partir de l'équation III-6 [108]. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau III-2.

$$D = \frac{(1 - (\rho/\rho_{SiO_2}))d_w^2}{16k} \quad \text{équation III-6}$$

où  $k$  est la constante de Kozeny. Cette constante tient compte de la forme irrégulière des pores, de leur interconnexion et de leur tortuosité [108]. Sa détermination est basée sur les calculs de Happel et Brenner [138] et est donnée par l'équation III-7.

$$k = 1,0 + 6,05 \left( \frac{\rho}{\rho_{SiO_2}} \right)^{0,5} - 8,6 \left( \frac{\rho}{\rho_{SiO_2}} \right) + 6,56 \left( \frac{\rho}{\rho_{SiO_2}} \right)^{1,5} \quad \text{équation III-7}$$

La texture des aérogels de référence a été observée par microscopie à balayage électronique à effet de champs Haute-Résolution (MEB - HR). Ces caractérisations ont été effectuées au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) de l'INPG (Institut National Polytechnique de

---

<sup>6</sup> Laboratoire de génie chimique, Institut de chimie, B-4000 Liège, Belgique, <http://www.ulg.ac.be/genchim>

Grenoble)<sup>7</sup>. Deux clichés MEB obtenus pour deux grossissements différents ont été reportés dans la Figure III-2. Les zones claires des images représentent les divers groupements de matière alors que les zones sombres sont assimilées aux pores [139]. Même si ces clichés ne donnent pas d'informations quantifiées par rapport à la taille des pores, ils semblent mettre en évidence une distribution de pores assez homogène, en bonne cohérence avec celle obtenue en porosimétrie Hg.

Tableau III-2 : Valeurs moyennes, écarts types ( $\sigma$ ) et erreurs de reproductibilité ( $\delta_R$ ) du volume poreux caractérisé par porosimétrie Hg ( $V_{Hg}$ ) et de sa fraction par rapport au volume poreux total ( $\%V_{Hg}$ ), de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), de la perméabilité (D), du diamètre moyen des pores ( $d_{Hg}$ ), du diamètre hydraulique ( $d_h$ ), et du diamètre caractéristique ( $d_w$ )

	Moyenne	$\sigma$	$\delta_R$ (%)
$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	4,0	0,10	2,5
$\%V_{Hg}$	81,0	6,40	6,5
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	650	31,00	4,5
D (nm <sup>2</sup> )	10,5	-	10*
$d_{Hg}$ (nm)	23,0	0,75	2,5
$d_h$ (nm)	31,0	2,70	7,5
$d_w$ (nm)	20,0	-	5*

\* erreur de mesure

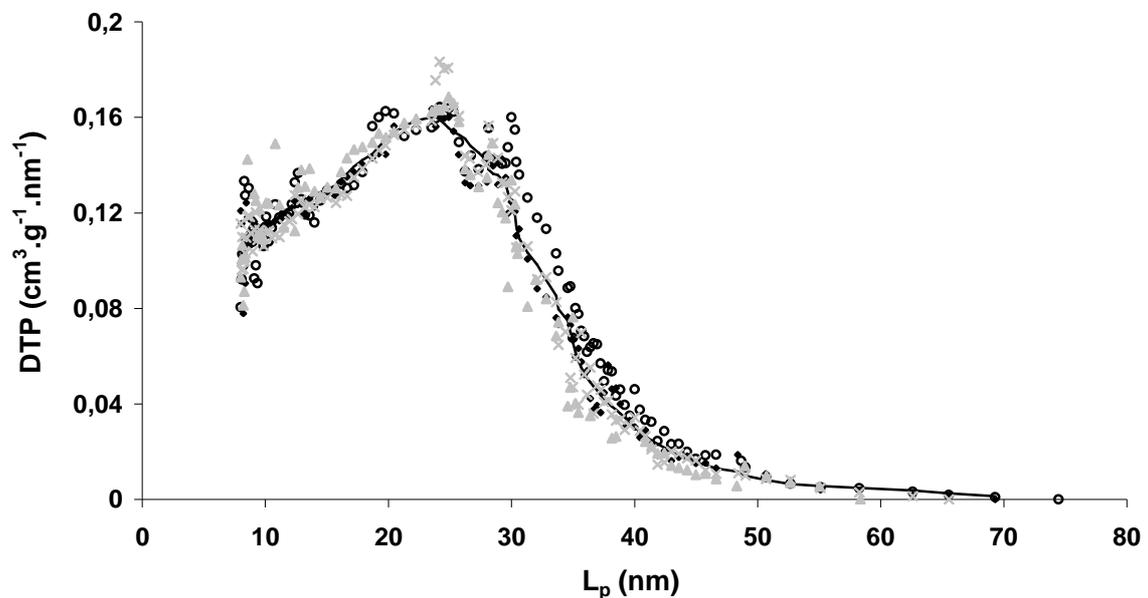
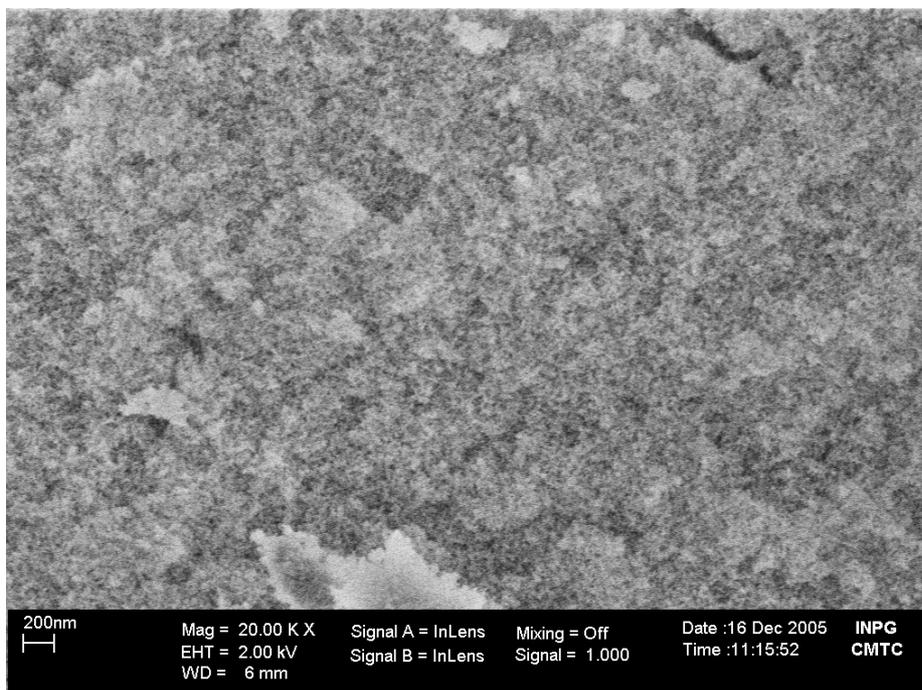


Figure III-1: DTP de quatre aérogels de référence et leur moyenne (—)  
(L<sub>p</sub> est la taille de pore déterminée par porosimétrie Hg)

<sup>7</sup> <http://www-cmtc.inpg.fr/CMTC.html>

a)



b)

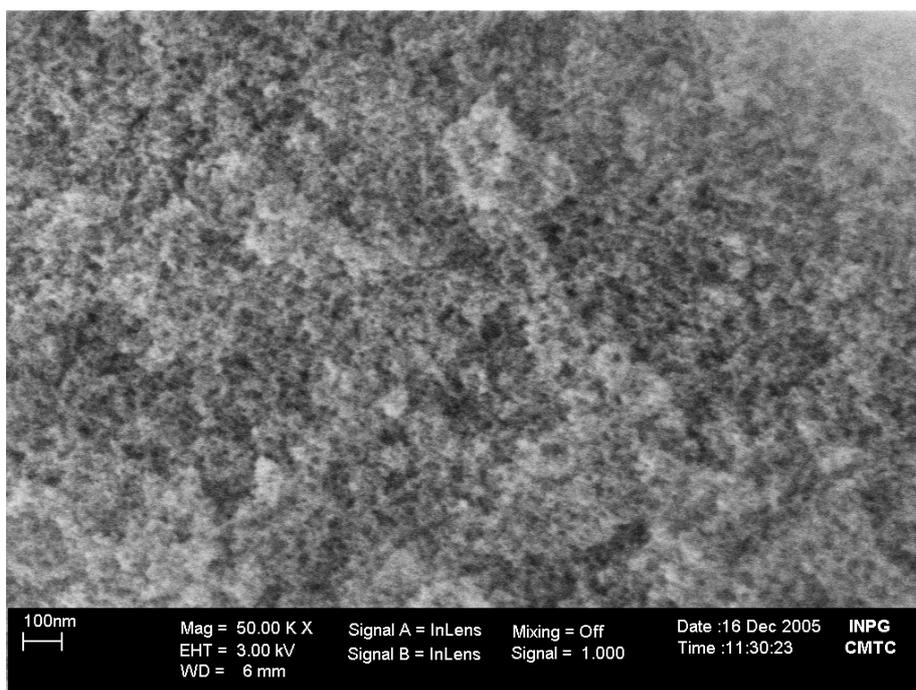


Figure III-2 : Clichés MEB des aérogels de référence :

a) grossissement  $\times 20000$ , b) grossissement  $\times 50000$

## 2.2- Conditions de pression et de température

Expérimentalement, la phase de lavage se déroule à  $37,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  et à  $80,25 \pm 0,25$  bar. En dépassant le point critique du CO<sub>2</sub> ( $31,1^\circ\text{C}$  et  $73,8$  bar), la possibilité d'établissement d'un équilibre liquide-vapeur dans l'autoclave n'est pas nécessairement éliminée. On rappelle en effet que le fluide qui y est contenu est un mélange CO<sub>2</sub>/IPA et non du CO<sub>2</sub> pur. De plus, sa composition varie au cours de la phase de lavage. Il est donc important qu'il soit monophasique dans ces conditions de pression et de température.

D'après la Figure III-3, représentant la courbe critique  $P_c = f(T_c)$  du mélange CO<sub>2</sub>/IPA, la pression critique augmente avec la température, dans les conditions de pressions et de températures voisines de nos conditions expérimentales. Ce diagramme a été tracé par l'équipe du laboratoire TEP<sup>8</sup> du Centre Energétique et Procédés de l'ENSMP. L'équation d'état utilisée pour effectuer les calculs est l'équation Peng-Robinson (PR) [140] avec une fonction alpha de type Mathias-Copeman [141] et une règle de mélange classique.

La pression critique du mélange a par la suite été calculée à la température expérimentale la plus défavorable (soit la plus élevée, i.e.  $38^\circ\text{C}$ ). Deux équations d'état différentes ont été utilisées pour établir la courbe d'équilibre liquide-vapeur à cette température :

- l'équation d'état Peng-Robinson (PR) [140] avec la loi de mélange de Panagiotopolous et Reid [142] telle que décrite par Bamberger *et al.* [131] ;
- l'équation d'état Redlich et Kwong (RK) [143] avec la loi de mélange Predictive-Soave-Redlich-Kwong (PSRK), la fonction alpha de Mathias-Copeman et le modèle de solution UNIFAC PSRK [144].

Les courbes obtenues par les deux méthodes sont superposables comme l'illustre la Figure III-4. Par ailleurs, les pressions critiques ainsi calculées sont très proches. Elles sont de  $79,3$  bar et de  $79,5$  bar (obtenues respectivement par l'équation Peng-Robinson et Redlich et Kwong).

On peut ainsi considérer que dans les conditions de pression et de température expérimentales de cette étude, la phase de lavage est effectuée dans des conditions monophasiques.

---

<sup>8</sup> <http://www-cep.ensmp.fr/tep/Accueil.htm>

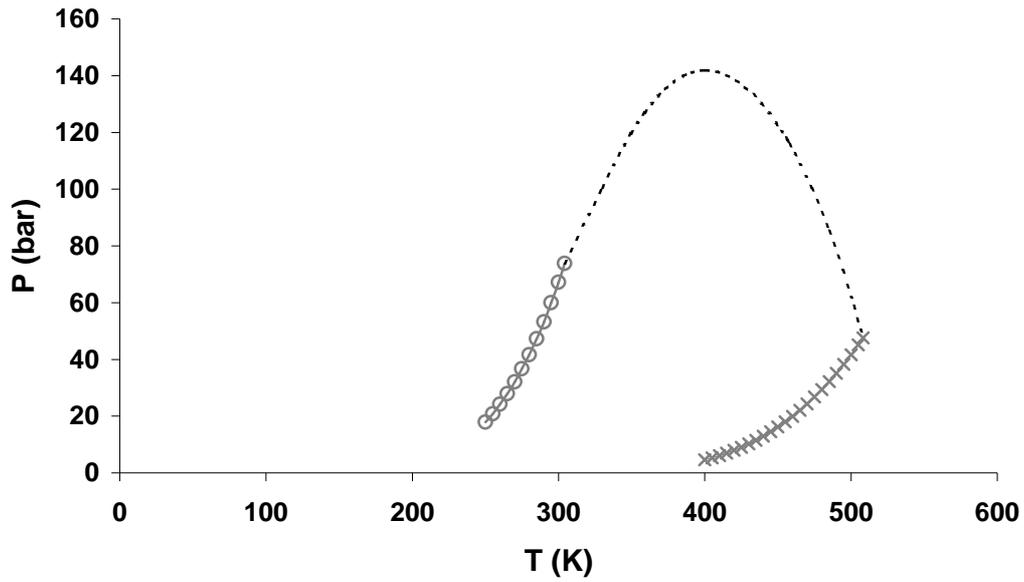


Figure III-3 : Courbe  $P = f(T)$  du mélange (CO<sub>2</sub>/IPA) : (o) courbe équilibre liquide vapeur du CO<sub>2</sub>, (x) courbe équilibre liquide vapeur de l'IPA, (---) courbe critique  $P_c = f(T_c)$  du mélange CO<sub>2</sub>/IPA

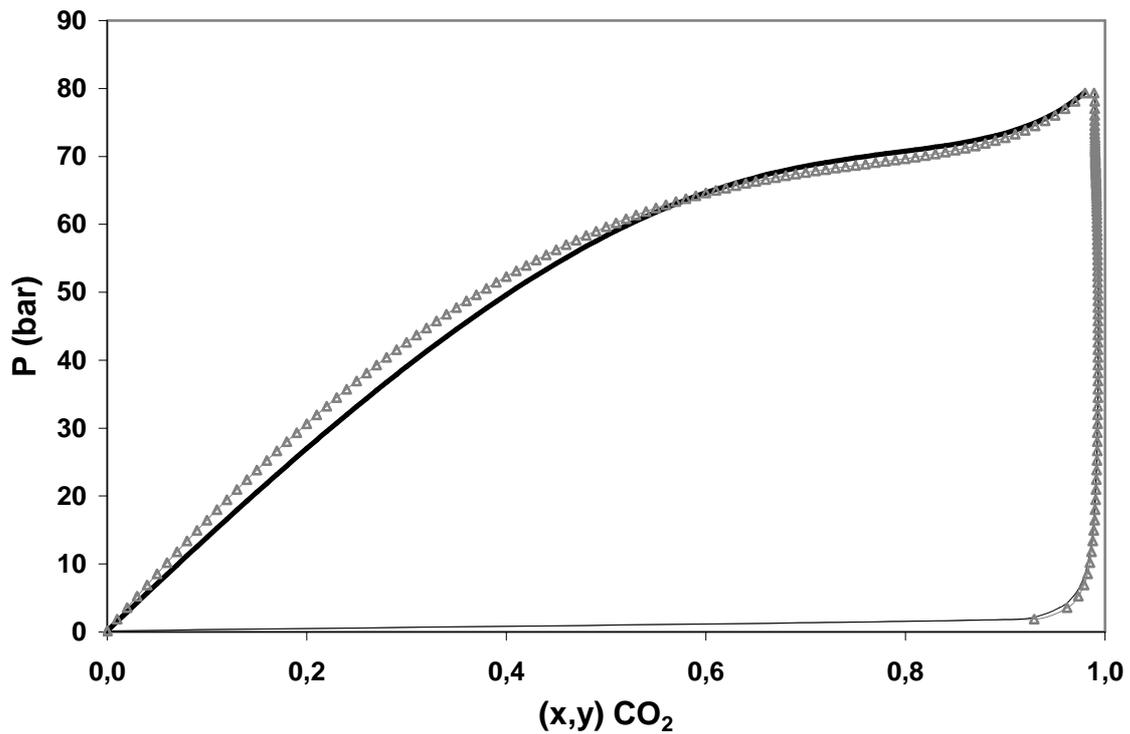


Figure III-4 : Courbes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO<sub>2</sub>/IPA à 38°C calculée par la méthode PSRK( $\Delta$ ) et PR (—).

## 2.3- Procédure expérimentale de lavage

Afin de comparer entre elles les phases de lavage supercritique, celles-ci (ainsi que les phases antérieures du procédé de séchage) sont menées selon la même procédure expérimentale. En effet, les étapes de remplissage, pressurisation et purge peuvent influencer le déroulement du lavage, notamment en agissant sur le début de lavage.

### 2.3.1- Description générale

Deux gels de référence de dimensions initiales  $5,5 \times 5,5 \times 1 \text{ cm}^3$  sont séchés par extraction supercritique. Le volume d'IPA à extraire par lavage supercritique en tenant compte du retrait volumique des gels et de leur porosité ( $\epsilon$ ) est alors de  $48,8 \text{ cm}^3 \pm 5 \%$  ( $2 \times V_{\text{gel}} \times (1 - R_v/100)^3 \times \epsilon$ ,  $V_{\text{gel}}$  étant le volume initial du gel et  $R_v$  le retrait linéaire au cours du vieillissement). Dans l'autoclave, les gels sont introduits dans un support métallique ajouré pour les maintenir en position verticale comme l'illustre la Figure III-5. Le support est placé à 1 cm du fond de l'autoclave.

Lors de l'introduction dans l'autoclave (phase de remplissage), les gels sont recouverts d'un excès d'IPA ( $\sim 600 \text{ cm}^3$ ) pour éviter l'évaporation du solvant interstitiel durant la fermeture de l'autoclave (Figure III-6-1). Celui-ci est par la suite alimenté en CO<sub>2</sub> ( $\sim 5,25 \text{ kg.h}^{-1}$ ) et est chauffé (Figure III-6-2, Figure III-7). C'est la phase de pressurisation nécessaire pour atteindre les conditions monophasiques du mélange (CO<sub>2</sub>/IPA).

L'IPA de recouvrement est classiquement purgé en fin de pressurisation (Figure I-18). Cependant, pour des raisons de praticité et de sécurité de manipulation, la phase de purge est désormais effectuée à des pressions variant entre 40 et 60 bar (Figure III-6-3.a – 3.c, Figure III-7) à travers la ligne de purge (Figure II-1).

En fin de purge, la sortie de l'autoclave est orientée vers la vanne autorégulatrice. Celle-ci est pré-programmée pour s'ouvrir automatiquement à 80 bar. Cependant, elle commence à réguler son taux d'ouverture à environ 74 bar (à ce moment là, la température expérimentale est de l'ordre de 35°C). La pressurisation de l'autoclave se poursuit et sa température croît. Généralement, une durée de quelques minutes (4-5 minutes) est suffisante pour atteindre un régime stable dans l'autoclave (taux d'ouverture de la vanne autorégulatrice, pression et température de l'autoclave- Figure III-6-4.a – 4.b). Ces trois paramètres demeurant constants, la phase de lavage se poursuit en régime dynamique.

Au cours du lavage dynamique, le débit massique du CO<sub>2</sub> supercritique alimentant l'autoclave est régulé à  $5,25 \pm 0,25 \text{ kg.h}^{-1}$ . Le même débit du mélange CO<sub>2</sub>/IPA est évacué à travers la vanne autorégulatrice pour maintenir la pression de l'autoclave constante à 80 bar. Par ailleurs, la

température de l'autoclave est maintenue constante à 37,5°C, comme l'illustre la Figure III-7, par le biais de la régulation de la température du CO<sub>2</sub> l'alimentant (serpentin plongeant dans un bain thermostaté) d'une part et d'autre part, du chauffage des coquilles chauffantes l'entourant (Figure II-1).

L'évolution de la phase de lavage supercritique est suivie en ligne avec la boucle d'analyse décrite au chapitre II, jusqu'à atteindre le critère de fin de détection du  $\mu$ -CPG. Ce critère correspond à un rapport de surface des pics  $S_{IPA}/S_{CO_2}$  égal à  $1,7 \cdot 10^{-5}$ , soit une fraction molaire  $n_{IPA}/n_{CO_2}$  égale à  $1,4 \cdot 10^{-5}$ . C'est à ce moment que la phase de dépressurisation isotherme est lancée. Elle est effectuée à travers la vanne autorégulatrice selon une rampe pré-programmée pour contrôler la vitesse de dépressurisation. Pour les gels de référence, la vitesse maximale appliquée est de  $6 \text{ bar} \cdot \text{h}^{-1}$  (Figure III-7).



Figure III-5 : Positionnement des gels dans l'autoclave

### 2.3.2- Début de lavage

Le début du lavage supercritique ( $t_0$ ) est délicat à déterminer expérimentalement. En effet, les phénomènes de diffusion peuvent commencer théoriquement dès que les gels sont en contact avec le CO<sub>2</sub> gazeux (Figure III-6-3.b).

Pendant la phase de purge, l'autoclave contient encore du liquide de recouvrement. Le CO<sub>2</sub> gaz est considéré comme saturé en IPA. On peut donc négliger la diffusion de l'IPA interstitiel dans le fluide environnant.

C'est donc à la fin de la phase de purge que l'IPA interstitiel peut commencer à diffuser dans le fluide environnant. Il est néanmoins important de préciser que le critère de fin de purge est déterminé en fonction du volume du solvant de recouvrement récupéré (comparé au volume en excès initialement

introduit) ainsi qu'à la visualisation de l'état du fluide purgé (liquide ou gaz carbonique). Ces critères sont somme toute peu précis. Il est donc fort possible que l'autoclave contienne des résidus d'IPA de recouvrement sous forme liquide en fin de purge, résidus susceptibles de saturer le CO<sub>2</sub> gazeux pendant la poursuite de la phase de pressurisation et de limiter ainsi la diffusion de l'IPA contenu dans les gels.

Par ailleurs, comme décrit précédemment, la vanne de dépressurisation commence à s'ouvrir approximativement à 74 bar et 35°C en régulant ces paramètres. Un régime de lavage stable dans l'autoclave n'est atteint qu'au bout de quelques minutes.

Pour tenir compte de l'ensemble de ces phénomènes,  $t_0$  est défini arbitrairement comme le moment auquel la vanne de dépressurisation commence à s'ouvrir et ce, à  $\pm 5$  min.

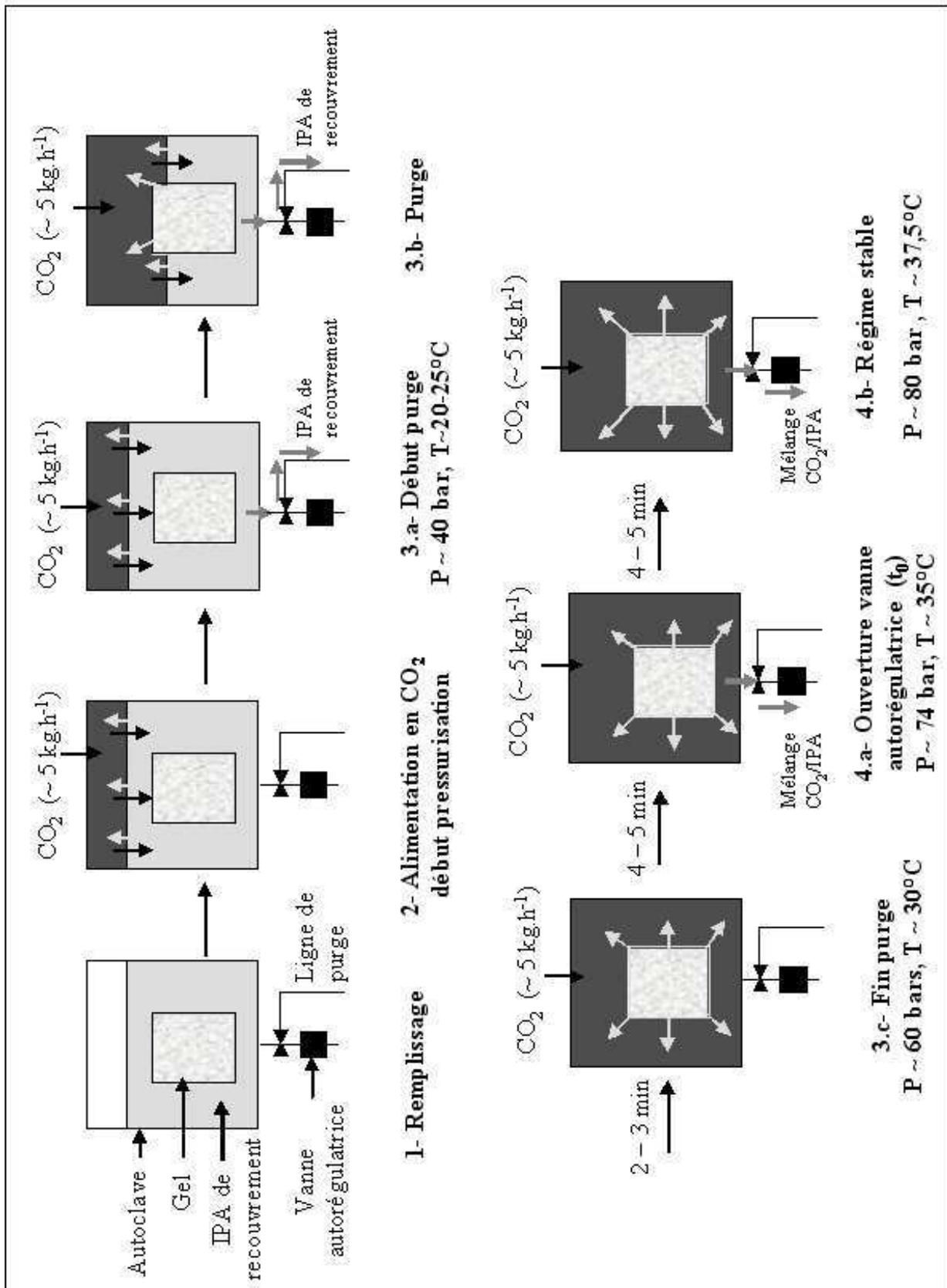
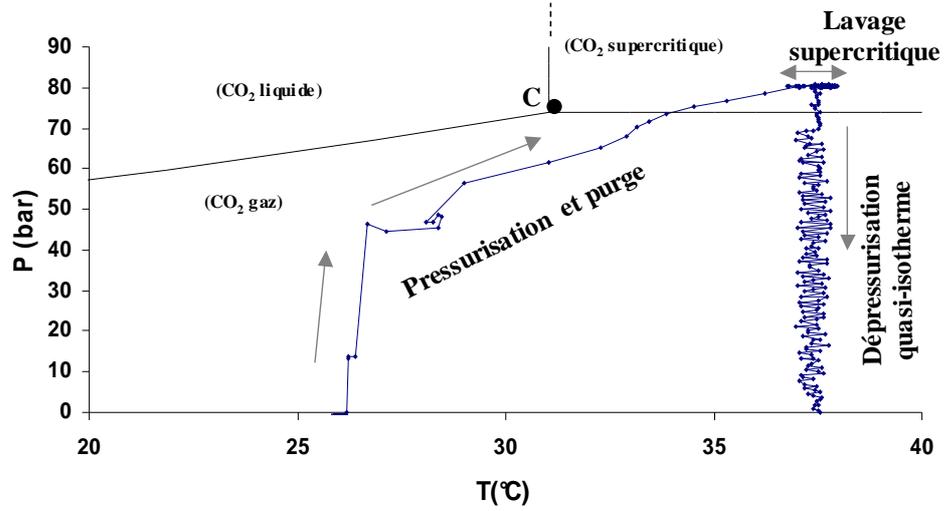
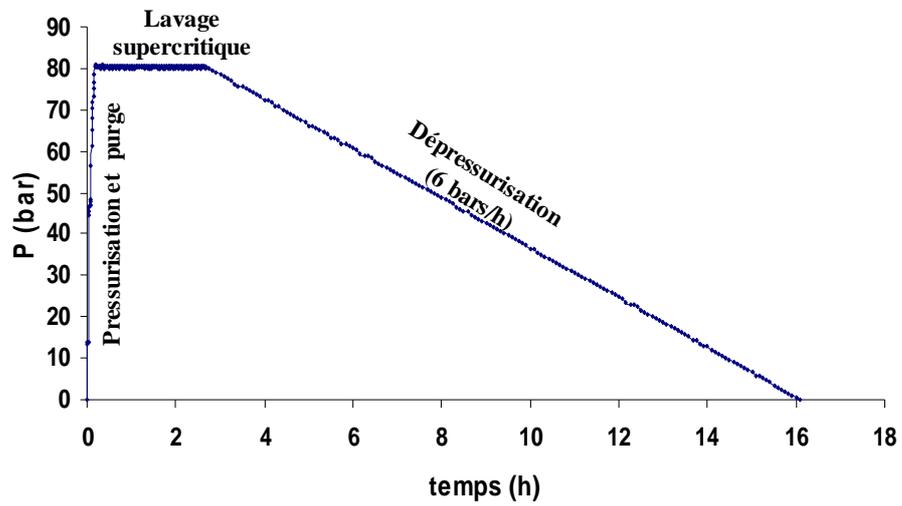


Figure III-6: Schématisation des phases de pressurisation de l'autoclave, de purge du solvant en excès et de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique

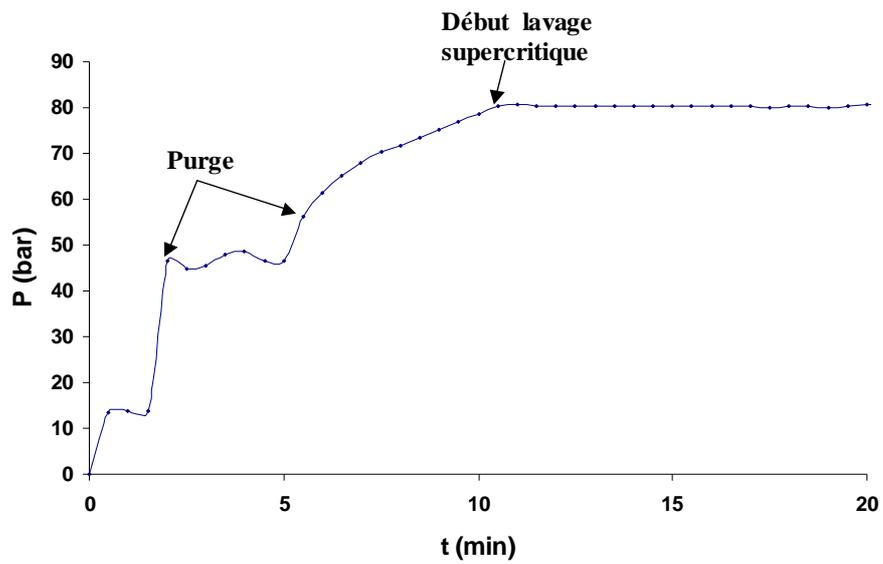
1-



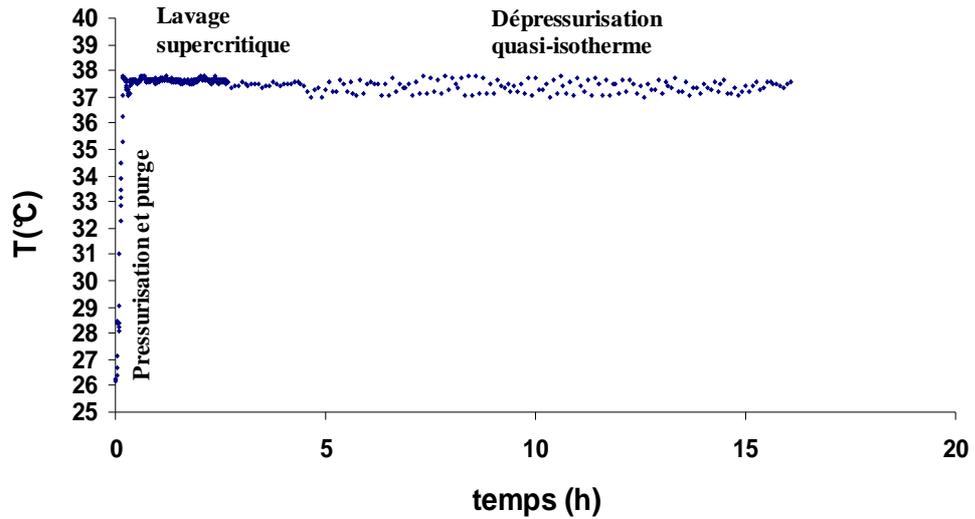
2.a -



2.b -



3.a -



3. b -

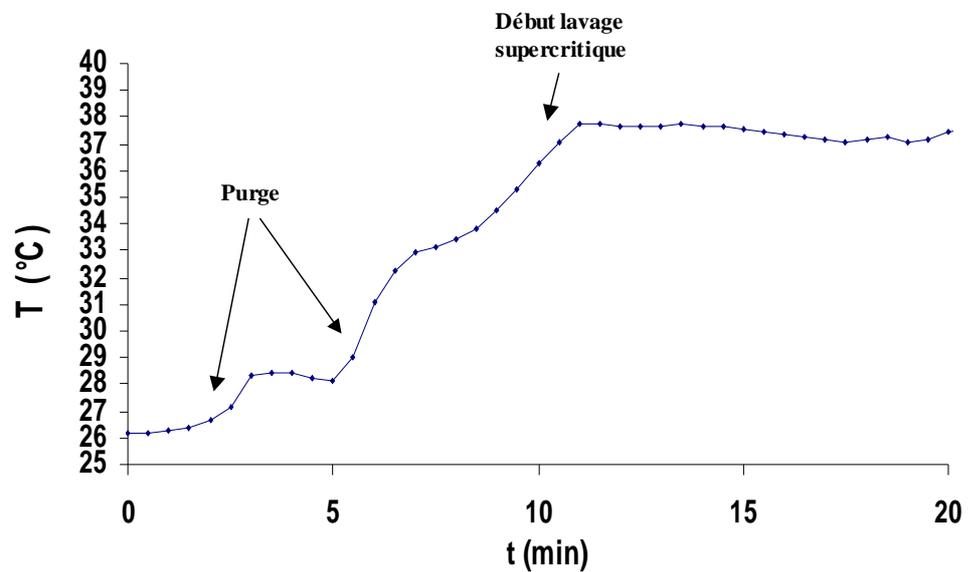


Figure III-7 : Evolutions de la pression et de la température dans l'autoclave au cours du séchage supercritique : 1- diagramme  $P = f(T)$  ; 2.a- diagramme  $P = f(\text{temps})$ , 2.b- zoom sur les phase de pressurisation et de purge ; 3.a- diagramme  $T = f(\text{temps})$ , 3.b- zoom sur les phases de pressurisation et de purge

### 3 - Identification analytique du coefficient de diffusion effectif

#### 3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage supercritique

##### 3.1.1- Analyse en ligne

Pour étudier la phase de lavage supercritique trois extractions supercritiques ont été menées dans les conditions expérimentales de référence. L'évolution de la composition du fluide dans l'autoclave a été suivie en ligne par le biais de la boucle d'analyse métrologique décrite au chapitre 2.

La procédure d'analyse poursuivie est une procédure continue, (sans phases de nettoyage de la ligne à l'hélium). Des cycles de prélèvement continu avec le ROLSI sont programmés et le fluide ainsi prélevé de l'autoclave est analysé avec le  $\mu$ -CPG environ toutes les 90 s pour déterminer l'évolution de sa composition au cours du lavage supercritique.

Les premiers prélèvements ROLSI sont effectués au bout de 10 à 15 min à partir de  $t_0$ . D'une part, cette durée permet d'homogénéiser la température dans l'autoclave. D'autre part, elle permet d'évacuer les résidus d'IPA de recouvrement dans l'autoclave pouvant altérer la qualité de l'analyse chromatographique en surestimant le pic d'IPA. En effet, à 5,25 kg.h<sup>-1</sup>, quelques minutes (~ 4 min) suffisent pour remplacer tout le CO<sub>2</sub> contenu dans l'autoclave.

Les premières analyses chromatographiques sont menées après quelques minutes de balayage de la ligne d'analyse avec le fluide prélevé.

Pour les différentes extractions, le signal chromatographique semble présenter des oscillations au cours de la phase de lavage. A titre d'illustration, l'évolution expérimentale de la phase de lavage d'une extraction de référence est reportée en Figure III-8. Pour déterminer la périodicité de ces oscillations, une analyse fréquentielle basée sur la transformée rapide de Fourier (FFT) a été réalisée sur différentes séries de résultats. Le programme de calcul utilisé est reporté en Annexe 9.

Des pics de fréquence apparaissent dans les différents spectres fréquentiels obtenus. A titre d'illustration, le spectre fréquentiel correspondant à l'évolution des rapports de surface de pic d'une extraction de référence figure ci-dessous (Figure III-9). Le pic correspondant à une fréquence  $f_0$  d'approximativement 1,7.10<sup>-3</sup> Hz, soit une période ( $P_0$ ) de 590 s est observée pour les différentes extractions étudiées.

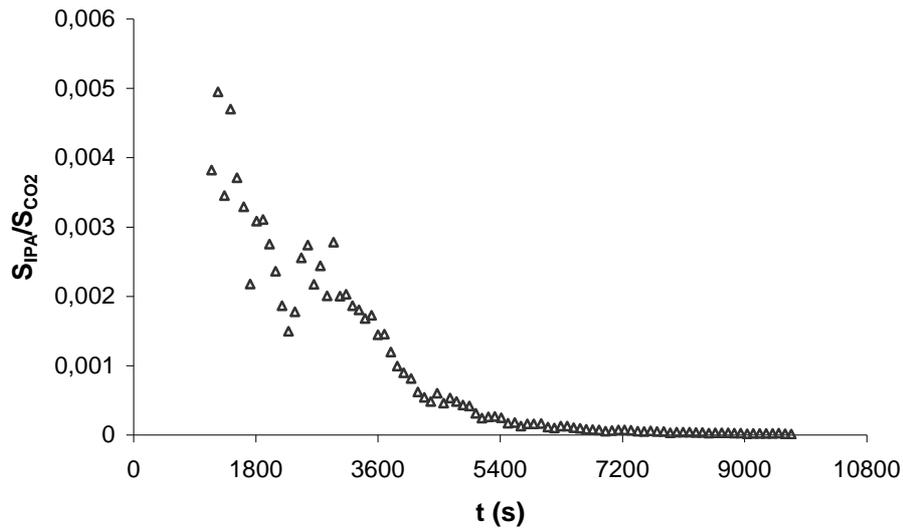


Figure III-8 : Evolution expérimentale du signal chromatographique (rapport de pic  $S_{IPA}/S_{CO_2}$ ) au cours du lavage supercritique de référence

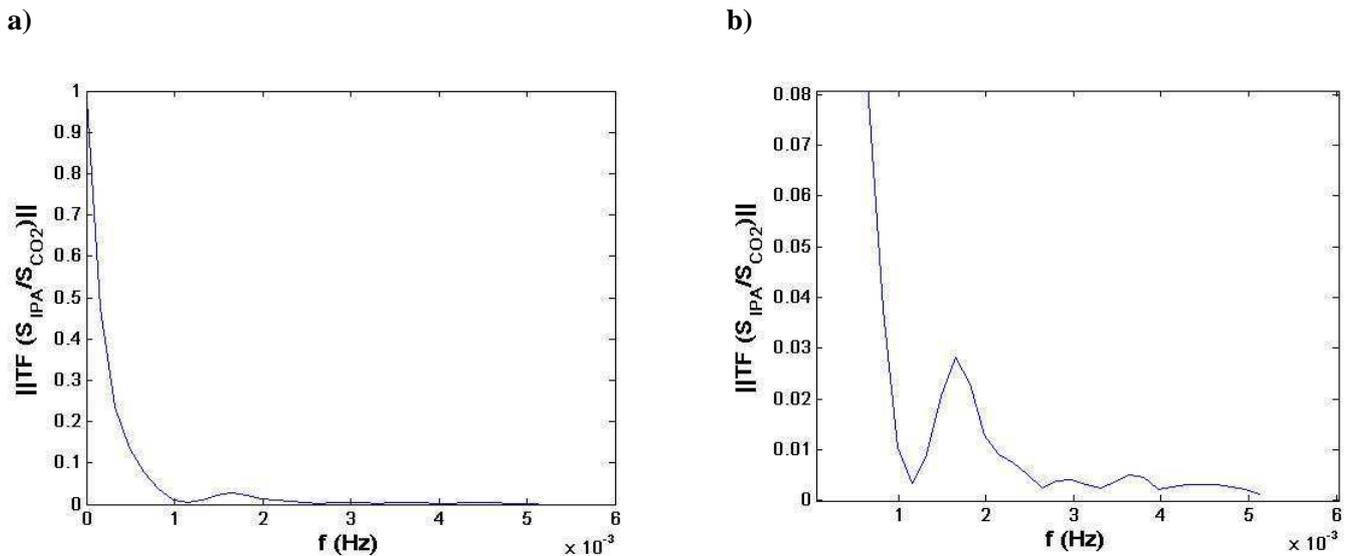


Figure III-9 : a) Spectre fréquentiel de l'évolution du signal chromatographique au cours du lavage supercritique de référence, b) zoom sur les faibles fréquences

Ces oscillations peuvent provenir des variations de pression, de température, de débit ou encore des analyses chromatographiques. Une analyse fréquentielle de l'évolution de la température et de la pression dans l'autoclave ne montre pas de pics fréquentiels (Figure III-10). Le débit n'étant pas suivi en ligne au cours de la phase de lavage, son spectre fréquentiel n'a pas pu être analysé. Néanmoins, la période d'oscillation semble trop élevée pour résulter de la variation du débit. En effet,

même si les mesures du débit ne sont pas enregistrées, l'observation montre des oscillations très rapides autour de la valeur moyenne (de l'ordre de quelques secondes).

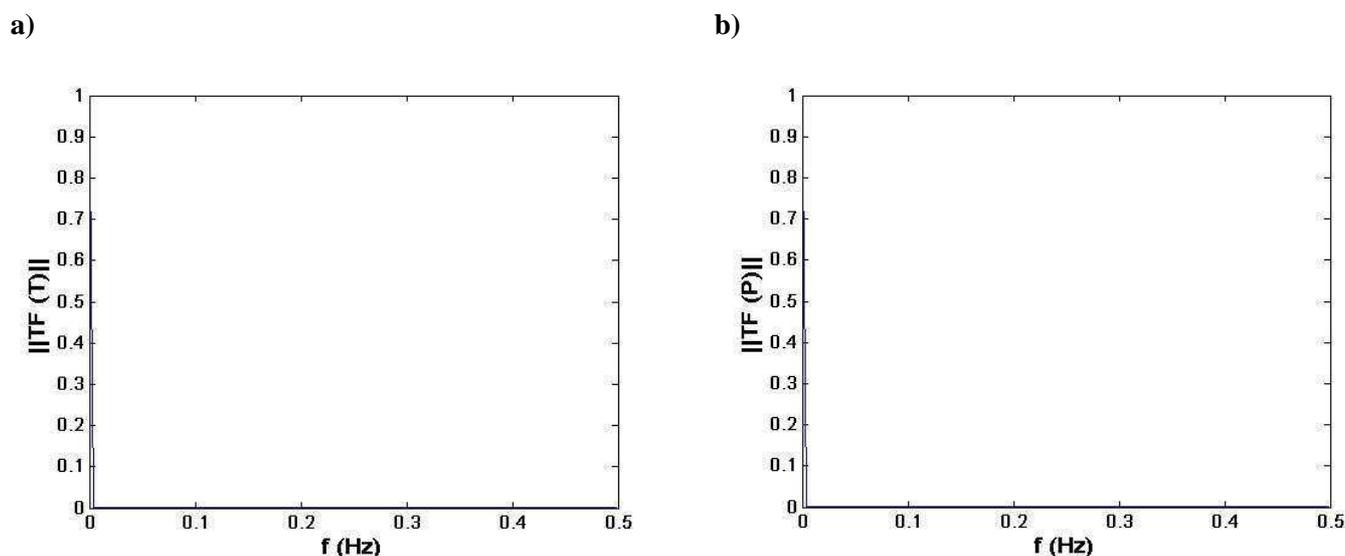


Figure III-10 : a) Spectre fréquentiel de l'évolution de la température (a) et de la pression (b) au cours du lavage supercritique de référence

L'origine pressentie de ces oscillations est donc le mode d'analyse chromatographique et plus précisément, le couplage entre les cycles de prélèvement du ROLSI et l'échantillonnage du  $\mu$ -CPG. En effet, même si un flux quasi-continu traverse la boucle d'analyse, pendant les cycles de prélèvement du ROLSI, le débit diminue pendant la fermeture du ROLSI (0,1 s) et peut même s'annuler instantanément.

Le filtre liquide-vapeur placé à l'entrée du  $\mu$ -CPG permet la circulation du fluide prélevé avec le ROLSI. Une extrémité est donc connectée à la boucle d'analyse et l'autre débouche à l'air libre. Comme l'échantillonnage du  $\mu$ -CPG est effectué par aspiration de la pompe pneumatique, quand un flux de fluide circule à travers le filtre, c'est une partie de ce fluide qui est prélevée et injectée dans le  $\mu$ -CPG. Cependant, dans le cas statique (pas de circulation du fluide), le prélèvement peut être effectué de part et d'autre du filtre. De l'air peut donc être injecté dans l'appareil. Comme les temps de rétention de l'air et du CO<sub>2</sub> sont comparables, ces injections peuvent altérer la qualité des analyses chromatographiques. Le maximum des rapports de pic est donc le plus représentatif de la composition du fluide dans l'autoclave.

Suite à ces observations, une fenêtre glissante de durée 590 s est appliquée à l'évolution des rapports surfaciques au cours de la phase de lavage supercritique et le maximum local lié à la meilleure mesure chromatographique est considéré pour traiter les résultats expérimentaux.

### 3.1.2- Quantification

- Concentration massique

La quantification des extractions consiste à déterminer l'évolution temporelle de la concentration massique en IPA dans le fluide environnant les gels dans l'autoclave durant la phase de lavage supercritique.

Au cours de cette phase, l'analyse chromatographique permet de déterminer l'évolution du rapport de la surface du pic d'IPA par rapport à celle du CO<sub>2</sub> ( $S_{IPA}/S_{CO_2}$ ). La courbe d'étalonnage établie dans le chapitre II (équation II-1) permet de déterminer le rapport molaire du mélange ( $n_{IPA}/n_{CO_2}$ ). La concentration massique en IPA dans l'autoclave (C) est ensuite calculée à l'aide de l'équation III-8.

$$C = \frac{m_{IPA}}{V}$$

$$C = 1000 \frac{M_{IPA} n_{IPA}}{V_m n_{total}}$$

$$C = 1000 \frac{M_{IPA}}{V_m} \frac{n_{IPA}/n_{CO_2}}{1+n_{IPA}/n_{CO_2}} \quad \text{équation III-8}$$

C : concentration massique en IPA ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$m_{IPA}$  : masse d'IPA (kg)

$n_{IPA}$  : nombre de mole d'IPA (mol)

$M_{IPA}$  : masse molaire d'IPA ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$n_{CO_2}$  : nombre de mole de CO<sub>2</sub> (mol)

$n_{total}$  : nombre de moles total du mélange,  $n_{total} = n_{IPA} + n_{CO_2}$  (mol)

V : volume libre de l'autoclave ( $\text{m}^3$ )

$V_m$  : volume molaire du mélange ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

L'équation III-8 nécessite la connaissance du volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA ( $V_m$ ).

- Volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA

Aucun travail bibliographique ne porte sur l'étude de la densité du mélange CO<sub>2</sub>/IPA à pressions élevées. Dans ces conditions, c'est souvent des travaux portant sur l'étude des équilibres liquide-vapeur qui sont utilisés pour calculer le volume molaire du mélange.

Les propriétés volumétriques du mélange ont été étudiées au laboratoire TEP du Centre Energétique et Procédés de l'ENSMP. L'évolution de la masse volumique du mélange CO<sub>2</sub>/IPA en

fonction de la variation de la pression a été mesurée pour plusieurs compositions du mélange et pour plusieurs températures. L'appareillage de mesure utilisé est un densimètre à tube vibrant [145].

La Figure III-11 présente les volumes molaires du mélange CO<sub>2</sub>/IPA pour les différentes compositions étudiées (fractions molaires en CO<sub>2</sub>  $x_{CO_2}$  de 0,14 ; 0,20 ; 0,40 ; 0,60 ; 0,80 ; 0,95 et 0,97 ) à la pression de 80,25 bar obtenus pour les températures de 35 et 40°C. Sur cette même figure, les volumes molaires du mélange calculés par la loi de mélange des solutions idéales sont également représentés (équation III-9).

$$V_m = x_{IPA} V_{IPA} + x_{CO_2} V_{CO_2} \quad \text{équation III-9}$$

$V_{CO_2}$  : volume molaire du CO<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$x_{CO_2}$  : fraction molaire en CO<sub>2</sub> ( $x_{CO_2} = n_{CO_2}/n_{total}$ )

$V_{IPA}$  : volume molaire de l'IPA (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$x_{IPA}$  : fraction molaire en IPA ( $x_{IPA} = n_{IPA}/n_{total}$ )

Les volumes molaires du CO<sub>2</sub> pur à 80,25 bar et à 35 et 40°C sont respectivement de 100,72 et 156,75 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup><sup>9</sup>. Ceux de l'IPA sont calculés avec la loi Hankinson-Brost-Thomson (HBT) [146] comme décrit en Annexe 11. Elles sont de 76,10 et 76,70 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> respectivement à 35 et 40°C.

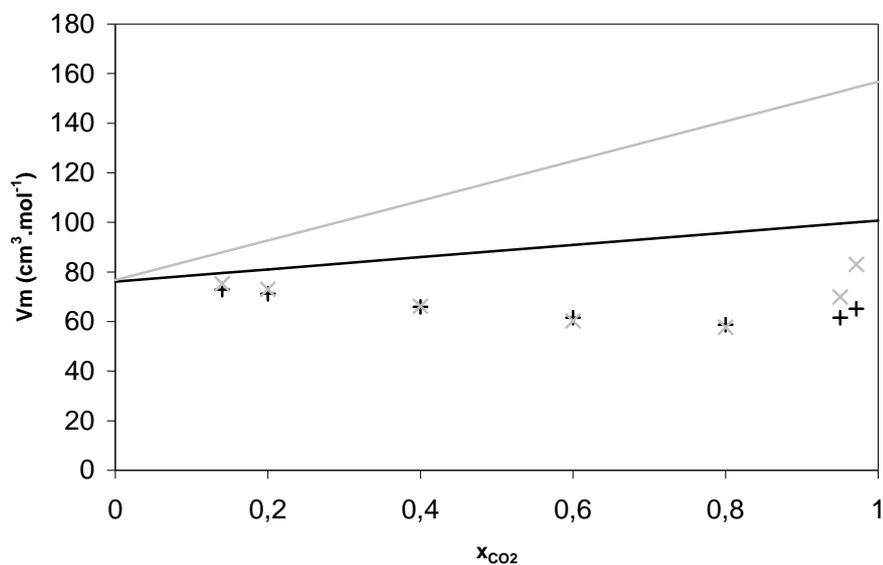


Figure III-11 : Volumes molaires expérimentaux du mélange (CO<sub>2</sub>/IPA) à 80,25 bar et à 35°C (+) et 40°C (x) confrontés aux volumes molaires calculés par la loi de mélanges des solutions idéales à 35°C (—) et à 40°C (---)

<sup>9</sup> <http://webbook.nist.gov>

D'après ces résultats, on peut remarquer que dans nos conditions expérimentales de pression et de température, le volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA est nettement plus faible que celui calculé avec la loi de mélange des solutions idéales. Ceci s'explique par un volume d'excès dû à l'existence d'interactions attractives (de type van der Waals) entre le CO<sub>2</sub> et l'IPA (dipôle dipôle induit).

L'équation d'état Peng-Robinson, telle que décrite par Bamberger *et al.* [131] a été utilisée pour calculer le volume molaire du mélange à 80,25 bar et à 35 et 40°C (Figure III-12, a et b). La procédure de calcul est décrite en Annexe 10.

Dans le Tableau III-3 ont été introduits les volumes molaires expérimentaux ( $V_{m,exp}$ ) ainsi que ceux déterminés par l'équation Peng-Robinson ( $V_{m,PR}$ ) et les erreurs relatives correspondantes ( $\delta$ ).

Les volumes molaires expérimentaux du mélange peuvent être considérés comme proches de ceux déterminés par l'équation Peng-Robinson. En effet, l'erreur relative varie entre 0,5 et 5 %, mais l'erreur est plus importante pour les fortes teneurs en CO<sub>2</sub>.

L'équation d'état de Peng-Robinson donne des erreurs relativement importantes pour les corps purs (Figure III-12). L'erreur relative sur la détermination du volume molaire de l'IPA est de 5,15 % et 4,90 % respectivement à 35°C et 40°C. Celle correspondant au volume molaire du CO<sub>2</sub> est de 4,85 % et 2,30 %.

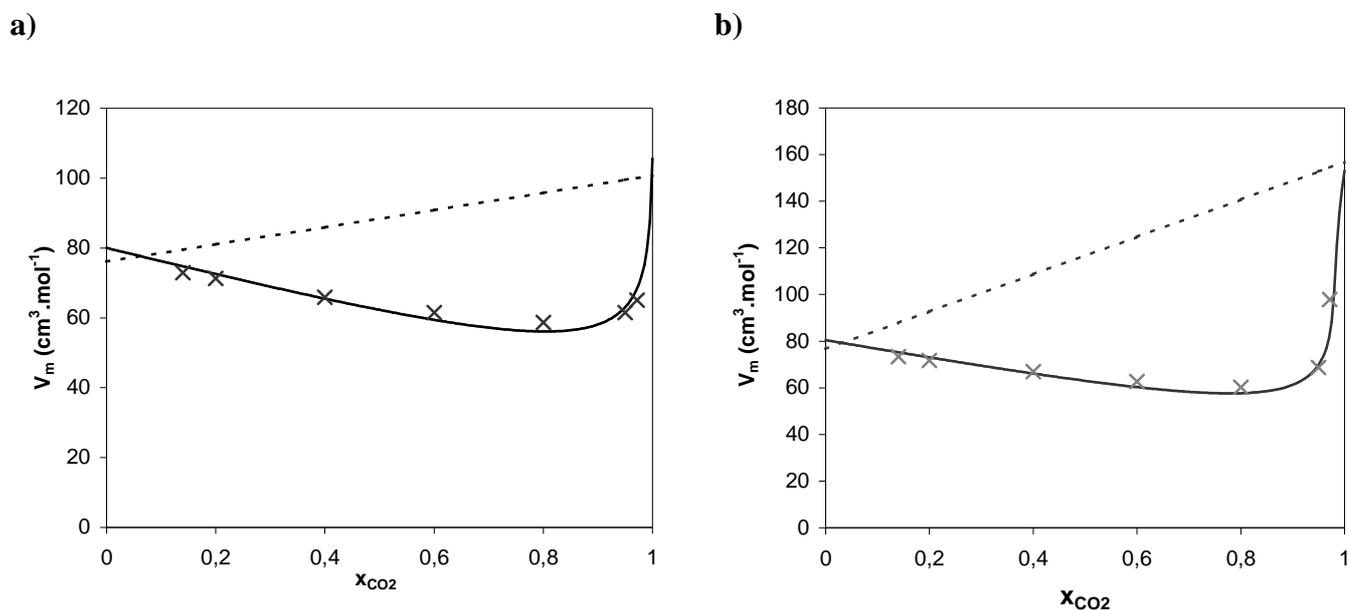


Figure III-12 : Evolution expérimentale du volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA (x) confrontée à celle déterminée par l'équation Peng-Robinson [131] (—) et par la loi de mélange des solutions idéales (---) à 80,25 bar et à a) 35°C et b) 40°C

Tableau III-3 : Volumes molaires du mélange CO<sub>2</sub>/IPA expérimentaux ( $V_{m\_exp}$ ) et calculés par l'équation Peng-Robinson ( $V_{m\_PR}$ ) et les erreurs relatives correspondantes

$x_{CO_2}$	P = 80,25 bar - T = 35°C			P = 80,25 bar - T = 40°C		
	$V_{m\_exp}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_{m\_PR}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\delta$ (%)	$V_{m\_exp}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$V_{m\_PR}$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\delta$ (%)
0,14	72,92	74,74	2,50	73,38	75,23	2,52
0,2	71,24	72,53	1,81	71,76	73,04	1,79
0,4	65,89	65,50	0,60	66,89	66,13	1,14
0,6	61,54	59,44	3,41	62,76	60,30	3,92
0,8	58,69	56,10	4,42	60,29	57,69	4,31
0,95	61,49	63,07	2,56	68,69	69,85	1,68
0,97	65,09	68,32	4,96	84,51	83,11	1,66

Pour améliorer la qualité des résultats, il serait intéressant de calculer les volumes molaires expérimentaux avec d'autres équations d'états (par exemple de type Patel Teja [147] ou Lee Kesler [148]) dont la représentation des volumes est plus précise. Il est également possible de corrélérer les volumes d'excès avec des équations de type Redlich Kister [149]. Néanmoins, l'allure du volume molaire en fonction de la composition en CO<sub>2</sub> nous conduit à proposer 2 corrélations. L'une pour les fortes et l'autre pour les faibles teneurs en CO<sub>2</sub>. Malheureusement, un nombre de points expérimentaux plus important est nécessaire pour effectuer ces corrélations.

Ainsi, dans le reste de cette étude, l'équation Peng-Robinson sera retenue pour calculer le volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA en considérant une erreur relative sur ce volume de 5%.

- Erreur de quantification

L'erreur relative de quantification de la concentration massique en IPA au cours de l'extraction est déterminée comme décrit en Annexe 12.

### 3.2- Identification du coefficient de diffusion effectif par un modèle analytique

Afin d'identifier le coefficient de diffusion effectif du lavage supercritique, un modèle analytique de lavage est utilisé. Cette identification est basée sur l'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux de lavage supercritique.

### 3.2.1- Modèle analytique de transfert de matière

- Bilan de matière

Dans l'autoclave, les gels sont immergés dans du CO<sub>2</sub> supercritique. Une interface CO<sub>2</sub>/IPA apparaît et donc un gradient de concentration se développe entre l'IPA tapissant les pores et le CO<sub>2</sub> entourant les gels. Des phénomènes de diffusion ont donc lieu à travers la porosité du gel et le CO<sub>2</sub> l'environnant s'enrichit en IPA. Pendant la phase de lavage dynamique, un flux constant de CO<sub>2</sub> supercritique pur alimente l'autoclave et le même débit du mélange CO<sub>2</sub>/IPA le quitte à travers la vanne autorégulatrice. En faisant l'hypothèse d'une homogénéisation instantanée du fluide environnant les gels, le bilan de matière s'écrit [99]:

$$\frac{dC(t)}{dt} V = \frac{dQ(t)}{dt} - F C(t) \quad \text{équation III-10}$$

Q(t) : quantité d'IPA ayant diffusée du gel vers le CO<sub>2</sub> (kg) à un instant t

C(t) : concentration massique du solvant dans le fluide entourant le gel à un instant t (supposée homogène dans tout l'autoclave) (kg.m<sup>-3</sup>)

V: volume libre de l'autoclave (volume du fluide entourant les gels) (m<sup>3</sup>)

F : débit volumique de CO<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

- Modèle analytique de diffusion

L'extraction de l'IPA à travers la matrice poreuse des gels a lieu selon un processus de diffusion tridimensionnel instationnaire. En faisant l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant, la concentration locale en IPA dans le gel ( $C_{in}(x,y,z,t)$ ) à un instant t peut s'écrire selon la seconde loi de Fick [150] :

$$\frac{\partial C_{in}(x,y,z,t)}{\partial t} = D_{eff} \left( \frac{\partial^2 C_{in}(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{in}(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{in}(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right) \quad \text{équation III-11}$$

D<sub>eff</sub> : coefficient de diffusion effectif de l'IPA dans le CO<sub>2</sub> supercritique à travers la matrice poreuse (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

La concentration  $C_{in}(x,y,z,t)$  est définie comme suit :

$$C_{in}(x,y,z,t) = \frac{Q_{in}(x,y,z,t)}{m_0} \quad \text{équation III-12}$$

Q<sub>in</sub>(x,y,z,t) : masse interstitielle locale d'IPA contenu dans le gel à l'instant t (kg)

m<sub>0</sub>: masse initiale du gel (kg)

Delhomme *et al.* [151] ont utilisé cette loi de diffusion pour modéliser l'extraction de paraffines d'un milieu poreux de forme parallélépipédique (comparable à nos gels). Pour résoudre l'équation III-12, ils ont appliqué la méthode de superposition des solutions [152] pour généraliser la solution de la loi de Fick pour une plaque plane infinie avec des conditions aux limites du premier ordre [153] à un parallélépipède. Ce dernier est dans ce cas considéré comme l'intersection de trois plaques infinies comme l'illustre la Figure III-13.

Les conditions initiales et aux limites considérées pour appliquer la loi de superposition des solutions sont les suivantes :

- $C_{in}(x,y,z,0) = C_{in0} = \frac{Q_{in0}}{m_0}$  : concentration initiale en IPA dans les gels ( $Q_{in0}$ (kg) étant la masse initiale d'IPA contenue dans les pores)
- $C_{in}(\frac{L}{2}, \frac{l}{2}, \frac{e}{2}, t) = 0$  : évacuation immédiate du solvant à la surface du gel ( $L$ (m),  $l$  (m) et  $e$  (m) étant respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur du gel);
- $\frac{\partial C_{in}(x,y,z,t)}{\partial x} = 0$  pour  $x=0$  (de même pour  $y$  et  $z$ )

Dans ces conditions, la loi de Fick a pour solution [152]:

$$\frac{C_{in}(x,y,z,t)}{C_{in0}} = \frac{64}{\pi^3} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{i+j+k}}{(2i+1)(2j+1)(2k+1)} \times \cos\left(\frac{(2i+1)\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{(2j+1)\pi y}{l}\right) \cos\left(\frac{(2k+1)\pi z}{e}\right) \exp(-\alpha_{i,j,k} t)$$

équation III-13

$\alpha_{i,j,k}$  est donné par la relation :

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

équation III-14

La concentration moyenne  $C_{in}(t)$  restant dans l'échantillon à un temps  $t$  peut être déterminée par la relation :

$$C_{in}(t) = \frac{\iiint C_{in}(x,y,z,t) dx dy dz}{\iiint dx dy dz}$$

équation III-15

d'où

$$C_{in}(t) = C_{in0} \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \quad \text{équation III-16}$$

L'équation III-16 permet de déterminer la quantité d'IPA ayant diffusé à travers le gel à un instant t (Q(t)). En effet, C<sub>in</sub>(t) peut également être exprimée en fonction de la relation suivante :

$$C_{in}(t) = \frac{Q_{in}(t)}{m_0} = \frac{Q_{in0} - Q(t)}{m_0} \quad \text{équation III-17}$$

En substituant cette relation dans l'équation III-16, la quantité d'IPA résiduelle dans les gels Q<sub>in</sub>(t) peut s'écrire sous la forme :

$$Q_{in}(t) = Q_{in0} \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \quad \text{équation III-18}$$

La quantité totale d'IPA ayant diffusée à partir des gels Q(t) peut quant à elle s'écrire sous la forme :

$$Q(t) = Q_{in0} \left( 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \right) \quad \text{équation III-19}$$

- Concentration massique du fluide dans l'autoclave

Connaissant l'expression de la quantité d'IPA diffusant à travers le gel à un instant t, il est possible de déterminer celle de la concentration massique de l'IPA dans le fluide entourant les gels dans l'autoclave (C(t)) à partir du bilan de matière établi par l'équation III-10. En résolvant cette équation différentielle de 1<sup>er</sup> ordre, C(t) est donnée par la formule suivante :

$$C(t) = K_1 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left( \frac{\alpha}{\alpha + K_2} \right) \left( \frac{\exp(K_2 t) - \exp(-\alpha_{i,j,k} t)}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \right) \quad \text{équation III-20}$$

K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont donnés par les relations :

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

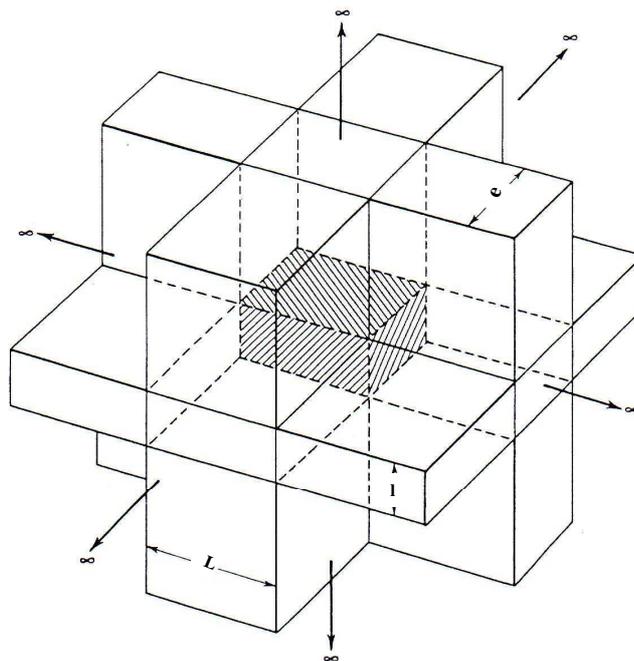


Figure III-13 : Parallélépipède formé par l'intersection de trois plaques planes infinies [154]

### 3.2.2- Méthode d'ajustement

La détermination du coefficient de diffusion effectif au cours de la phase de lavage supercritique permet de quantifier les phénomènes de diffusion à travers la nanostructure modèle et dans les conditions expérimentales de référence.

Ce coefficient peut être identifié en ajustant le modèle analytique à l'évolution expérimentale de la concentration (C) en IPA dans l'autoclave.

Pour ce faire, une minimisation non-linéaire bidimensionnelle de la somme des moindres carrés basée sur la méthode du simplex de Nelder-Mead [155] est effectuée.

Etant donnée la grande variation de la concentration en IPA dans l'autoclave au cours de la phase de lavage (d'un facteur supérieur à 500), la fonction objectif (S) à minimiser est une fonction de type Khi-deux ( $\chi^2$ ) définie par la relation:

$$S = \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{analytique}^i - C_{experimentale}^i}{C_{experimentale}^i} \right)^2 \quad \text{équation III-21}$$

n : nombre d'analyses expérimentales

L'erreur relative d'ajustement par le modèle analytique en chaque point d'analyse ( $\delta_i$ ) est calculée par la formule de Kolmogorov :

$$\delta_i = \left| \frac{C_{analytique}^i - C_{experimentale}^i}{C_{experimentale}^i} \right| \quad \text{équation III-22}$$

L'erreur moyenne relative d'ajustement ( $\delta$ ) a par la suite été calculée en utilisant l'équation :

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i \quad \text{équation III-23}$$

L'ajustement analytique a été effectué par le biais du logiciel Matlab. Une description détaillée des programmes utilisés pour identifier le coefficient de diffusion figure en Annexe 13.

### 3.3- Résultats

#### 3.3.1- Evolution expérimentale de la phase de lavage supercritique

Les évolutions des concentrations massiques dans l'autoclave ont été quantifiées pour les différentes extractions de référence. D'après la Figure III-14, on peut observer que les courbes expérimentales sont assez proches entre elles. La reproductibilité des résultats nous semble donc « satisfaisante ».

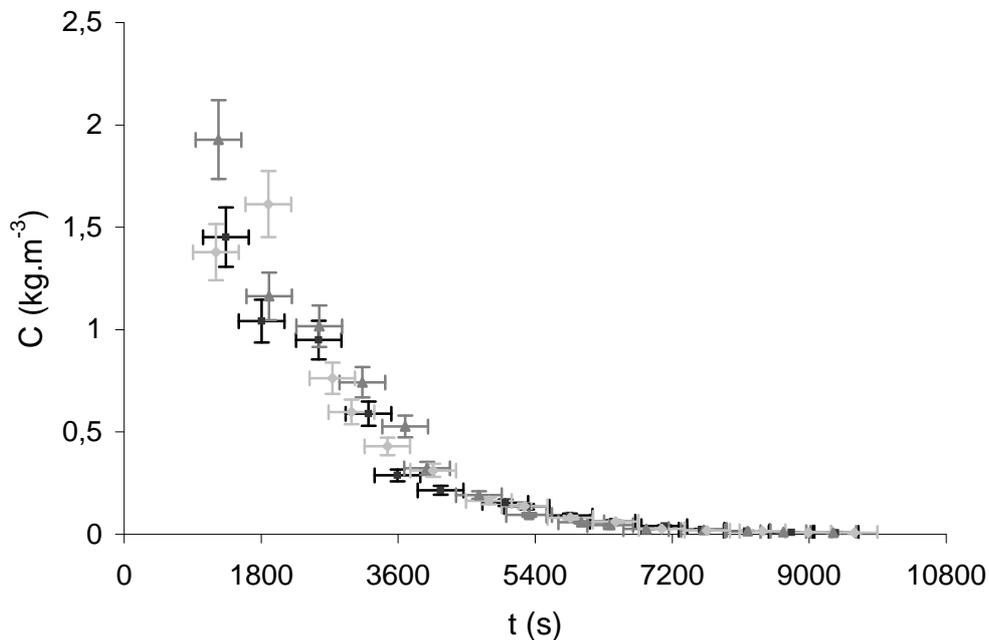


Figure III-14 : Evolution expérimentale de la concentration massique en IPA dans l'autoclave au cours de la phase de lavage dynamique pour trois extractions de référence

### 3.3.2- Identification du coefficient de diffusion effectif

- Coefficient de diffusion effectif

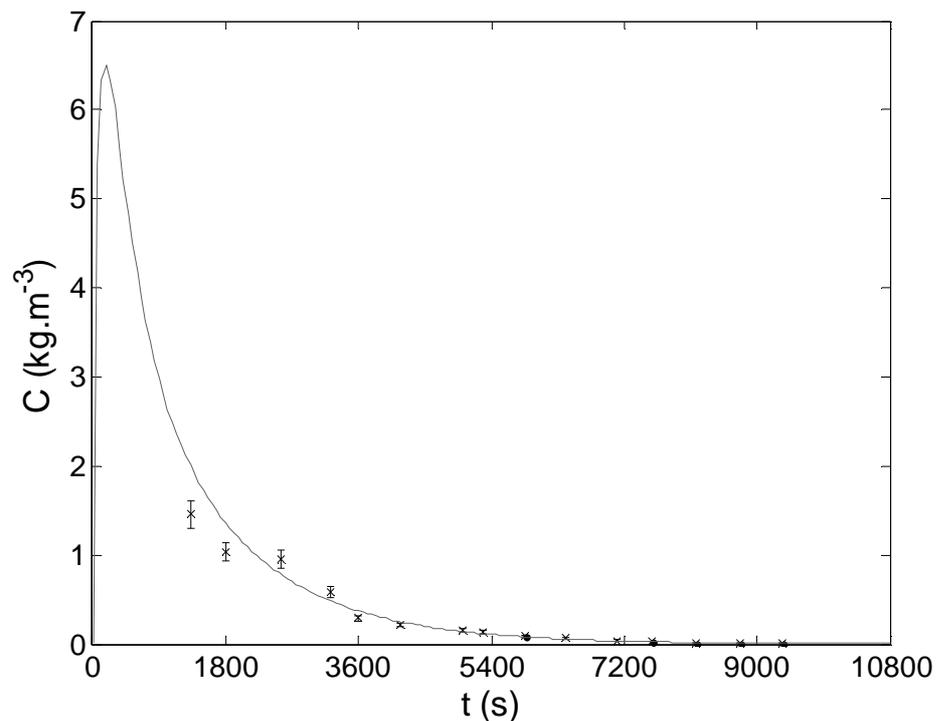
Pour identifier le coefficient de diffusion effectif, le modèle analytique précédent a été ajusté aux évolutions expérimentales de la concentration massique en IPA dans l'autoclave. Dans le tableau suivant ont été reportés les coefficients ainsi identifiés pour les 3 extractions de référence ainsi que les erreurs relatives moyennes d'ajustement correspondantes telles que déterminées par l'équation III-23.

A titre d'illustration, la courbe confrontant les résultats expérimentaux d'une extraction de référence avec le modèle analytique ainsi que celle représentant les erreurs relatives d'ajustement en tout point sont représentées ci-dessous (Figure III-15, a et b). Les courbes correspondant aux deux autres extractions figurent en Annexe 14.

Tableau III-4 : Coefficients de diffusion effectifs ( $D_{\text{eff}}$ ) et erreurs relatives moyennes d'ajustement ( $\delta$ )

Extraction	$D_{\text{eff}}$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	$\delta$ (%)
1	$5,86.10^{-9}$	15,7
2	$6,05.10^{-9}$	15,3
3	$5,86.10^{-9}$	14,75
Moyenne	$5,92.10^{-9}$	-
$\sigma$	$9,0.10^{-11}$	-
$\delta_R$ (%)	1,4	-

a)



b)

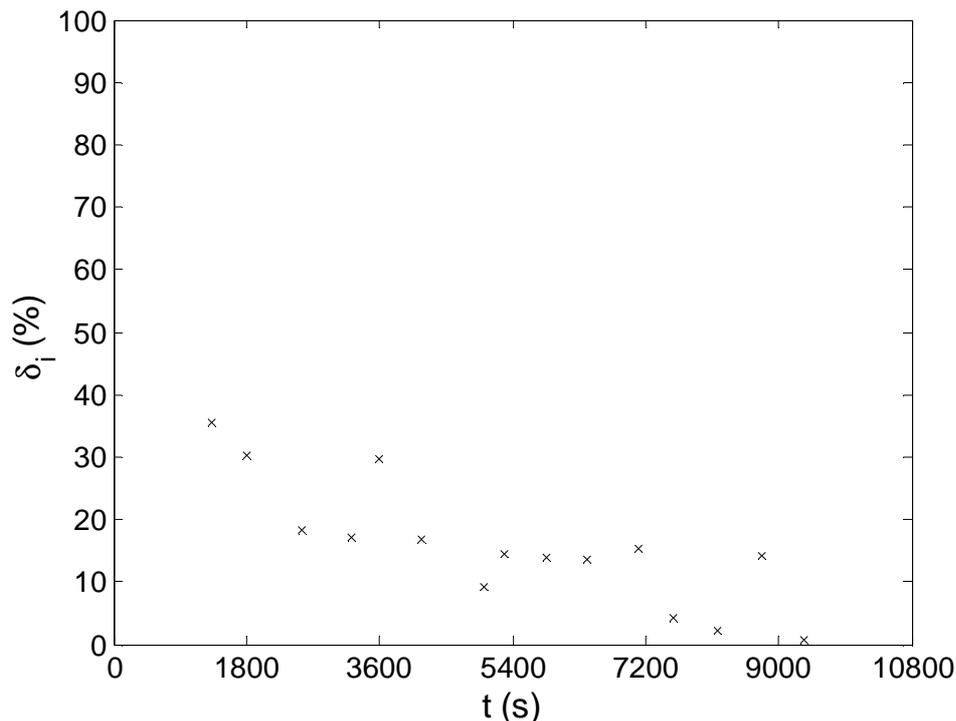


Figure III-15 : Illustration des résultats d'ajustement analytique d'une extraction de référence: a) résultats expérimentaux confrontés aux résultats analytiques, b) erreurs relatives d'ajustement

Les coefficients de diffusion effectifs identifiés sont proches pour les trois extractions (erreur de reproductibilité <1,5 %). La valeur moyenne dans nos conditions de référence ( $5,92 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est du même ordre de grandeur que celles reportées dans la bibliographie dans des conditions expérimentales voisines. En effet, les coefficients de diffusion effectifs reportés dans la littérature pour les mélanges éthanol/CO<sub>2</sub> et méthanol/CO<sub>2</sub> varient entre  $3 \text{ et } 6 \cdot 10^{-9}$  à 90 bar pour des températures variant entre 20 et 40°C (Tableau I-7).

L'erreur relative moyenne d'ajustement ( $\delta$ ) est de l'ordre de 15 %. Cette erreur relativement élevée résulte des différentes hypothèses simplificatrices utilisées pour l'élaboration du modèle analytique.

En effet, pour la résolution de l'équation de Fick, un coefficient de diffusion effectif constant a été supposé. La diffusivité binaire d'un mélange dépend normalement de sa composition. Néanmoins, dans ces conditions, un modèle numérique est nécessaire pour résoudre l'équation de Fick. Le coefficient de diffusion effectif identifié peut être considéré comme une valeur moyenne au cours de l'extraction.

Les conditions aux limites utilisées pour la résolution de l'équation de Fick sont également assez simplificatrices. En effet, une évacuation immédiate à la surface des gels (concentration nulle) a

été supposée. Afin de justifier cette hypothèse, le nombre de Sherwood (Sh) a été calculé dans nos conditions expérimentales. Ce nombre permet de comparer les phénomènes de convection et de diffusion à la surface des gels. Il est défini comme suit :

$$Sh = \frac{h_m L}{D_0} \quad \text{équation III-24}$$

$h_m$  : coefficient de transfert de masse par convection ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$L$  : dimension caractéristique (longueur des gels dans la direction du flux) (m)

$D_0$  : coefficient de diffusion moléculaire de l'IPA dans le CO<sub>2</sub> ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

Dans l'autoclave, les gels sont placés en position verticale et l'écoulement du CO<sub>2</sub> est tangentiel à leur plus grande surface. La relation empirique définie pour une couche limite laminaire au voisinage d'une surface plane a donc été utilisée pour calculer le nombre de Sherwood [156] :

$$Sh = 0,662 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{équation III-25}$$

Re et Sc sont respectivement le nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt calculés comme suit :

$$Re = \frac{U L \rho}{\mu} = \frac{F L}{\mu S} \quad \text{équation III-26}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_0} \quad \text{équation III-27}$$

$U$  : vitesse d'écoulement du fluide autour du gel ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$L$  : dimension caractéristique du gel (m)

$\rho$  : masse volumique du fluide autour du gel ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu$  : viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}^{-1}$ )

$F$  : débit massique du fluide dans l'autoclave ( $\text{kg.s}^{-1}$ )

$S$  : surface de l'écoulement ( $\text{m}^2$ )

Dans nos conditions expérimentales, le nombre de Reynolds est de 440 et le nombre de Schmidt est de 1,6. Le nombre de Sherwood résultant est donc de 16,2.

Cette valeur peut être considérée comme suffisamment élevée pour supposer que la convection l'emporte sur la diffusion et justifier la supposition d'une évacuation immédiate du solvant diffusant à la surface des gels.

Parallèlement, les très faibles fractions molaires en IPA dans le fluide environnant les gels dans l'autoclave au cours de la phase de lavage ( $n_{IPA}/n_{CO_2} < 10^{-2}$ ) peuvent également justifier cette hypothèse.

- Limitation de la diffusion par la nanostructure modèle

Afin de quantifier la limitation de la diffusion par la structure poreuse dans nos conditions expérimentales de référence, le facteur de résistance ( $\mu_d$ ) a été calculé en comparant le coefficient de diffusion effectif au coefficient de diffusion moléculaire « libre » de l'IPA dans le CO<sub>2</sub> ( $D_0$ ) [157] :

$$D_{eff}(P,T) = \frac{1}{\mu_d} D_0(P,T) \quad \text{équation III-28}$$

$$\text{Soit, } \mu_d = \frac{D_0(P,T)}{D_{eff}(P,T)} \quad \text{équation III-29}$$

La valeur de  $D_0$  a été calculée avec la relation semi-empirique de Wilke et Chang [158]. En effet, cette relation, utilisée pour la diffusion de composées organiques dans les liquides n'engageant pas de liaison hydrogène, s'applique au CO<sub>2</sub> supercritique [159]. Elle est donnée par l'équation III-30.

$$D_0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-15} T \sqrt{M_{CO_2}}}{\mu_{CO_2} V_{IPA}^{0,6}} \quad \text{équation III-30}$$

M : masse molaire du CO<sub>2</sub> (g. mol<sup>-1</sup>)

$\mu_{CO_2}$  : viscosité dynamique du CO<sub>2</sub> (Pa.s)

$V_{IPA}$  : volume molaire de l'IPA dans ses conditions normales d'ébullition (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

Dans nos conditions de pression et de température, et en estimant  $V_{IPA}$  par la méthode Tyn and Calus [160] ( $V_{IPA} \sim 81,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $D_0$  est égal à  $4,52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le facteur de résistance des gels dans nos conditions de référence est donc de 0,13.

### 3.3.3- Durée de lavage supercritique

Les phases de lavage supercritiques sont stoppées quand le critère de fin de détection du  $\mu$ -CPG est atteint ( $S_{IPA}/S_{CO_2} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ , soit une fraction molaire en IPA de  $1,4 \cdot 10^{-5}$  et une concentration massique dans l'autoclave de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Néanmoins, en raison des oscillations périodiques apparaissant dans le signal chromatographique, nous avons reporté dans le tableau suivant les derniers maximums de pics de concentration prélevés pour chaque extraction ainsi que les durées correspondantes. Dans ce cas, on tient compte de la période des oscillations dans l'erreur sur la durée qui se rajoute à l'erreur de définition du temps de début de lavage.

Le Tableau III-5 rassemble les durées de lavage expérimentales ainsi déterminées pour les différentes extractions de référence, ainsi que les concentrations en IPA dans l'autoclave (C) et les fractions molaires ( $n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ ) correspondantes en fin de lavage.

Tableau III-5 : Durées expérimentales de la phase de lavage

Extraction	$n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ $\pm 7 \%$	C (kg.m <sup>-3</sup> ) $\pm 10 \%$	Durées (s) $\pm$ 445 s
1	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	9350
2	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	9300
3	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	9600
Moyenne	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	9400
$\sigma$		$1,4 \cdot 10^{-4}$	130
$\delta_R (\%)$		1,8	1,3

Les durées de lavage supercritique ainsi déterminées sont assez proches ( $\sim 9400$  s) et présentent une faible erreur de reproductibilité ( $\delta_R < 2 \%$ ).

Les aérogels issus des différentes extractions sont monolithiques et non fissurés (Figure III-16). Par ailleurs, ils n'évoluent pas dans le temps s'ils sont conservés à l'abri de l'humidité.

Approximativement 2,5 heures de lavage semblent donc suffisantes pour extraire la majorité de l'IPA contenu dans les gels et aboutir à des matériaux secs (dans nos conditions spécifiques de référence).



Figure III-16 : Photos d'aérogels de référence issus des différentes extractions

Afin de déterminer la quantité d'IPA résiduel dans les gels ( $Q_{\text{in}}(t)$ ) correspondant à une concentration dans l'autoclave de  $7,4 \cdot 10^{-3}$  kg.m<sup>-3</sup> en fin de lavage, le modèle analytique de diffusion a été utilisé en considérant le coefficient de diffusion effectif identifié (équation III-19). Le pourcentage correspondant ( $\% Q_{\text{in}}$ ) est défini par l'équation III- 31: Le pourcentage ainsi calculé est de 0,1 %.

$$\% Q_{in} = 100 \frac{Q_{in}(t)}{Q_{in0}} = 100 \left( 1 - \frac{Q(t)}{Q_{in0}} \right) \quad \text{équation III- 31}$$

La quantité résiduelle en IPA est très faible. On peut donc penser qu'il est possible de réduire la durée de lavage. Expérimentalement, une extraction supercritique de référence supplémentaire a été menée. La phase de lavage a été arrêtée au bout de 2 heures au lieu de 2,5 heures, soit une réduction de temps de lavage de l'ordre de 20 %. Les aérogels obtenus sont également monolithiques et non fissurés (Figure III-17). Leur masse volumique est de 0,18 g.cm<sup>-3</sup>.

En procédant par dichotomie, il pourrait être possible de déterminer la durée minimale de lavage supercritique. Par ailleurs, un autre moyen de dimensionner cette durée est de déterminer expérimentalement la quantité résiduelle maximale en IPA que les gels peuvent supporter dans leur structure. Une manipulation envisageable est d'effectuer une sorption d'IPA sur un aérogel sec. L'idée est d'augmenter progressivement l'humidité relative en IPA en suivant expérimentalement l'évolution de la masse, des dimensions et de l'aspect macroscopique des aérogels jusqu'à la densification ou la fissuration des gels sous l'effet de la condensation capillaire.



Figure III-17 : Photo d'aérogel issu d'une extraction de référence « raccourcie » (~ 2 heures de lavage dynamique)

## 4 - Conclusions

Dans ce chapitre, la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique a été étudiée en couplant une étude expérimentale et une étude analytique.

L'étude expérimentale a été menée dans des conditions de référence englobant une nanostructure modèle de gels de silice et une procédure type de lavage (pression, température, profil de lavage dynamique, débit de lavage, ...). Dans ces conditions, l'évolution de la concentration dans l'autoclave a été suivie en ligne avec la boucle d'analyse métrologique. Les résultats obtenus pour

différents lavages supercritiques se sont avérés reproductibles. Ce résultat peut être considéré en soit comme une validation de la boucle d'analyse métrologique.

L'étude analytique est basée sur un modèle de diffusion et de transfert de matière dans l'autoclave. Ce modèle a permis, en l'ajustant aux résultats expérimentaux, d'identifier le coefficient de diffusion effectif à travers la porosité des gels. Les résultats obtenus sont également reproductibles. L'erreur d'ajustement analytique est relativement élevée (~ 15%), compte tenu des hypothèses du modèle de lavage. Pour aboutir à une meilleure précision, une étude numérique est nécessaire.

Dans nos conditions expérimentales, la nanostructure modèle semble limiter significativement les phénomènes de diffusion en réduisant le coefficient de diffusion effectif d'un ordre de grandeur par rapport à une diffusion moléculaire « libre ». Il semble donc intéressant de faire varier la structure des gels de silice et d'étudier l'influence sur les phénomènes de diffusion.

Cette étude a permis également d'avoir une première estimation de la durée de la phase de lavage supercritique menée dans nos conditions expérimentales. Une durée de 2,5 heures de lavage dynamique permet d'extraire la majorité du propanol contenu initialement dans des gels de référence de 1 cm d'épaisseur et d'aboutir à des matériaux secs. Il a été démontré expérimentalement que cette durée peut encore être réduite. Des études supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour dimensionner la durée minimale de lavage à notre échelle.

---

## IV. Influence de la nanostructure sur l'évolution de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique

---

### 1 - Introduction

La phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique est gouvernée par les phénomènes de diffusion. Ces phénomènes dépendent non seulement des conditions opératoires (pression, température, nature du solvant, volume de l'autoclave, dimensions des gels, ...) mais également de la texture poreuse des matériaux à sécher. La diffusion à travers les gels de silice peut notamment être limitée par la faible perméabilité et la grande tortuosité du réseau poreux. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, cette limitation est illustrée par la réduction du coefficient de diffusion effectif de l'IPA à travers la nanostructure de référence d'un ordre de grandeur par rapport à la diffusion moléculaire libre dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

Dans l'optique de réduire la durée de l'étape de séchage supercritique, qui demeure l'une des phases limitantes du procédé d'élaboration des aérogels de silice, il s'avère donc important d'étudier l'influence de la nanostructure sur les phénomènes de diffusion. Il est bien évidemment nécessaire de garder à l'esprit que, pour des applications dans le double vitrage, les modifications structurales ne doivent pas altérer les propriétés optiques et thermiques du matériau.

Pour mener cette étude, la structure des gels a été modifiée de deux manières différentes. Dans un premier temps, l'influence de la variation de la concentration du sol en précurseur a été étudiée. De telles variations permettent de modifier aisément la structure et ont déjà fait l'objet de nombreuses études ([27-29]). Celles-ci montrent notamment que l'augmentation du pourcentage de précurseur en solution induit une densification des aérogels accompagnée d'une diminution du volume poreux. Différentes caractérisations structurales ont également souligné l'influence sur la distribution de tailles de pores. En effet, des caractérisations en porosimétrie au mercure reportées par Rigacci *et al.* [29] montrent que l'augmentation du pourcentage de précurseur en solution décale les distributions de taille de pores vers les petits pores, réduisant ainsi leur taille moyenne.

Dans un second temps, l'influence du vieillissement a été étudiée. En effet, la littérature montre également que cette étape présente une incidence notable sur la structure interne des gels ([43], [47-52], [161]). Dans cette étude, nous avons opté pour un des modes de vieillissement développés dans le cadre du projet HILIT+ [162]. Ce mode a été sélectionné parce que nous avons montré qu'il permettait d'augmenter significativement la perméabilité des gels et de modifier la dimension caractéristique des

pores sans pour autant modifier significativement leur volume poreux total. Il permet donc d'étendre la gamme de modifications structurales des gels.

Dans ce chapitre, les procédés de modifications structurales (respectivement dénommés « concentration en précurseur » et « vieillissement ») sont présentés. Leur incidence sur les propriétés des matériaux obtenus (gels et aérogels correspondants) est résumée et discutée.

D'une part, l'influence sur les propriétés structurales est étudiée par le biais du retrait linéaire des gels ( $R$ ), de la masse volumique apparente des aérogels correspondants ( $\rho$ ), de leur volume poreux total ( $V_p$ ) ainsi que via la distribution de taille de pores caractérisée par porosimétrie au mercure non-intrusive (DTP). L'incidence de ces modifications sur la perméabilité des gels ( $D$ ) et le diamètre caractéristique des pores correspondant ( $d_w$ ) est également considérée. Il faut néanmoins préciser dès à présent que, de façon analogue aux matériaux de référence, ces différentes propriétés sont considérées similaires pour les gels et les aérogels correspondants. En effet, pour toutes les formulations étudiées, le séchage dans les conditions du CO<sub>2</sub> supercritique est mené à température proche de l'ambiante et n'induit quasiment pas de retrait et est donc considéré comme inerte vis à vis de la structure interne du matériau.

D'autre part, l'impact sur les propriétés physiques des aérogels (monolithicité, propriétés optiques et thermiques) est discuté.

Parallèlement, l'influence de chaque mode de variation structurale des matériaux sur l'évolution de la phase de lavage supercritique, et notamment sur les coefficients de diffusion ainsi que sur la durée de lavage, est étudiée dans cette partie.

Finalement, l'influence de la nanostructure sur les phénomènes de diffusion indépendamment du procédé de variation structurale poursuivi sera discutée.

## **2 - Influence de la concentration du sol en précurseur**

### **2.1- Composition du sol**

Afin de modifier la structure interne des gels de silice, le premier mode sélectionné dans cette étude est la variation de la concentration du sol en précurseur. Pour cela, en plus de la formulation de référence étudiée jusqu'à présent (qui sera désormais notée P750-50%), deux formulations supplémentaires ont été considérées :

- une formulation plus concentrée (notée P750-70%), de composition volumique en P750 et IPA égale à 70:30.
- une formulation plus diluée (notée P750-30%), de composition volumique en P750 et IPA égale à 30:70.

Par extensions, les notations associées aux différentes formulations (P750-30%, P750-50% et P750-70%) sont également attribuées aux gels et aérogels correspondants.

## 2.2- Influence sur les matériaux

### 2.2.1- Propriétés structurales

- Résultats

L'influence de la concentration du sol en précurseur sur la structure interne des matériaux correspondants a été étudiée en comparant quelques propriétés structurales caractéristiques ainsi que la perméabilité. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV-1. Les distributions de taille de pores obtenues par porosimétrie au mercure (DTP) sont comparées en Figure IV-1.

Tableau IV-1 : Influence de la concentration du sol en précurseur sur la structure interne et la perméabilité des matériaux: retrait linéaire (R), masse volumique apparente ( $\rho$ ), volume poreux apparent ( $V_p$ ), volume poreux caractérisé par porosimétrie mercure ( $V_{Hg}$ ), pourcentage du volume  $V_{Hg}$  par rapport à  $V_p$  ( $\% V_{Hg}$ ), perméabilité (D), taille moyenne des pores ( $L_m$ ) et diamètre caractéristique des pores ( $d_w$ ).

Référence	P750-30%	P750-50%	P750-70%
R (%) $\pm$ 5%	3,0	5,0	8,0
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) $\pm$ 5%	0,10	0,18	0,30
$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) $\pm$ 5%	9,50	5,05	2,90
$V_{Hg}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) $\pm$ 5%	8,20	4,05	2,40
$\% V_{Hg}$ (%) $\pm$ 10%	86,5	81,0	83,0
D (nm <sup>2</sup> ) $\pm$ 10%	97,0	10,5	2,5
$L_m$ (nm) $\pm$ 10%*	38,0	23,0	12,0
$d_w$ (nm) $\pm$ 5%	56,5	20,0	10,5

\* : Erreur aléatoire (non calculée)

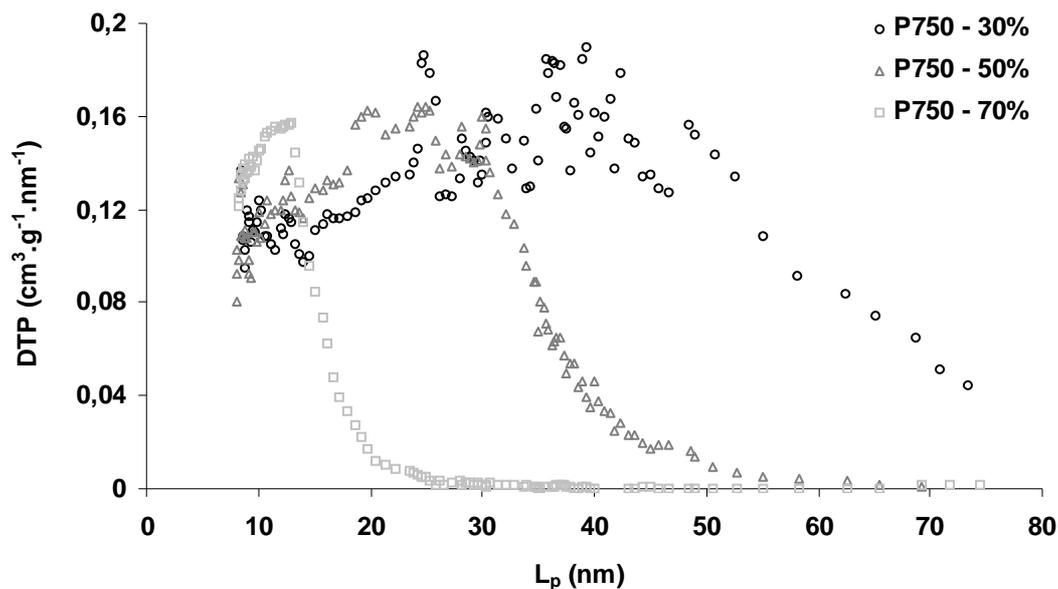


Figure IV-1 : DTP en fonction de la concentration du sol en précurseur

- Avertissement

Avant toute discussion, il est important de rappeler dans cette partie que la technique de porosimétrie Hg ne permet pas de caractériser le volume poreux total, en raison de la pression maximale (200 MPa) qui peut être appliquée par le porosimètre utilisé à l'université de Liège (Annexe 7). La taille minimale des pores caractérisés est ainsi limitée à 7,5 nm. Des micropores ainsi qu'une partie des mésopores ne sont donc pas caractérisés pour cette famille de matériaux.

Il faut également préciser que dans la zone des plus « grands » macropores, le traitement des courbes de porosimétrie au mercure peut induire une sous-estimation de la taille des pores. En effet, les macropores de plus grande taille sont susceptibles de s'effondrer sous l'effet de très faibles pressions. Leur diamètre peut donc être sous-évalué par l'utilisation de l'équation VI-13 (Annexe 7) qui limite les plus grandes dimensions à environ 88 nm. Si la distribution de taille de pore tend vers zéro avant d'atteindre cette limite, on peut considérer que les macropores sont en grande partie caractérisés. Ceci est le cas des aérogels P750-50% et P750-70%. Dans le cas contraire, le diamètre des plus grands macropores est sous-estimé par le traitement des courbes de porosimétrie Hg. Tel est le cas des aérogels P750-30%.

- Discussions

La concentration du sol en précurseur semble avoir une influence significative sur les propriétés structurales des matériaux secs correspondants. Tout d'abord, la masse volumique apparente augmente avec la concentration initiale du sol en précurseur. D'une part, l'augmentation de

cette concentration est synonyme d'augmentation de matière sèche dans le sol. D'autre part, plus le pourcentage de précurseur en solution est élevé, plus le sol est riche en groupements réactifs (hydroxyle et éthoxy) et donc plus les réactions de condensation sont nombreuses. Ces réactions sont par ailleurs facilitées par la plus grande proximité de ces groupements réactifs. Il en résulte une augmentation du retrait de synérèse.

Le retrait volumique pendant le séchage supercritique étant quasiment nul (< 1%) pour les trois formulations étudiées, la combinaison de ces deux phénomènes conduit tout naturellement à une croissance de la masse volumique apparente des produits secs avec le pourcentage de précurseur en solution. Cette densification se traduit donc par une diminution du volume poreux.

Les caractérisations en porosimétrie au mercure montrent également une différence significative au niveau des distributions de tailles de pores. Plus la concentration initiale en précurseur est élevée, plus la distribution de taille de pores du matériau est décalée vers les plus petits pores (Figure IV-1) et plus la taille moyenne des pores ( $L_m$ ) est faible. Ce résultat est en bonne adéquation avec ceux déjà reportés dans la littérature [29]. Il est important de noter que cette tendance est sous-estimée pour les aérogels P750-70% dont une partie importante du volume poreux ( $100 - \%V_{Hg} \sim 34\%$ ), composée essentiellement de micropores et de mésopores de taille inférieure à 7,5 nm, n'a pas été caractérisée par porosimétrie Hg.

Ces modifications structurales influent sur la perméabilité des matériaux. Celle-ci diminue considérablement lorsque le pourcentage de précurseur dans le sol augmente. La variation du diamètre caractéristique correspondant ( $d_w$ ) est en bon accord avec celle de la taille moyenne des pores déterminée par porosimétrie au mercure ( $L_m$ ). Les valeurs sont d'ailleurs assez proches pour les aérogels P750-50% et P750-70%. Pour les aérogels P750-30%,  $d_w$  est beaucoup plus élevé que  $L_m$ . La différence doit s'expliquer par une sous-estimation du diamètre des plus grands macropores par le traitement des courbes de porosimétrie mercure.

### 2.2.2- Propriétés physiques

Pour des applications en double vitrage, la monolithicité, les propriétés optiques et thermiques des aérogels de silice sont d'une grande importance et doivent être prises en considération.

Tous les aérogels issus de cette étude se présentent sous la forme de plaques monolithiques planes (Figure IV-2). Pour les différentes extractions, la vitesse de dépressurisation appliquée est comprise entre 3 et 6 bar.h<sup>-1</sup>. Seuls les aérogels issus de la formulation la plus concentrée en précurseur (P750-70%) présentent quelques fissures. Ces fissures sont perpendiculaires à la surface, ce qui laisse « pencher » pour une dépressurisation encore trop rapide [73]. En effet, la perméabilité de ces matériaux étant très faible (2,5 nm<sup>2</sup>), les contraintes mécaniques engendrées par la dépressurisation

demeurent élevées. A priori, la réduction de la vitesse de dépressurisation devrait permettre d'éviter ces fissures.

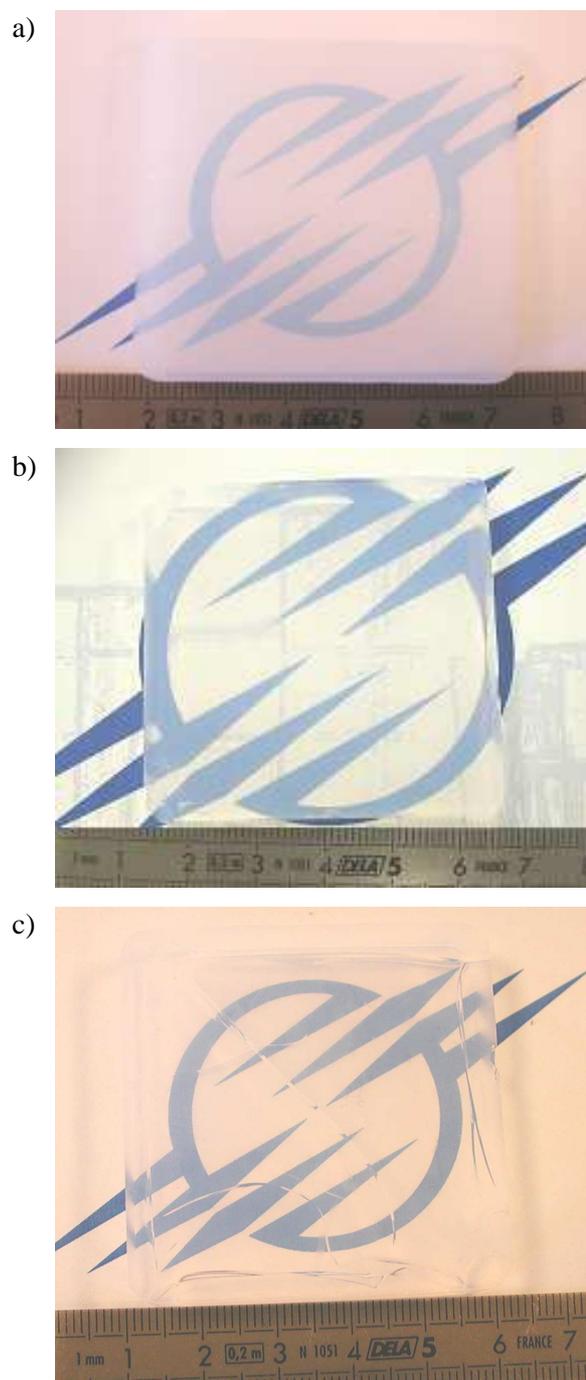


Figure IV-2 : Photos d'aérogels de silice issus des formulations P750-30% (a), P750-50% (b) et P750-70% (c)

Parallèlement, les résultats de caractérisations optiques menées par le CSTB de Grenoble<sup>10</sup> sur les aérogels P750-30% et P750-50% montrent que les propriétés optiques sont altérées par la réduction du pourcentage de précurseur en solution.

Ces caractérisations sont effectuées par mesure des spectres lumineux à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin Elmer λ19 ». Les taux de transmission normale/direct ( $\tau_v^{nd}$ ) et la transmission normale/ diffuse ( $\tau_v^{ndif}$ ) sont calculés en intégrant les valeurs de transmission dans domaine visible (380 à 780 nm). La transmission normale/hémisphérique  $\tau^{nh}$  correspond à la somme de ces deux paramètres.

A partir de ces valeurs, le pourcentage de transparence peut être calculé par la relation suivante :

$$\% TR = \frac{\tau_v^{nh} - \tau_v^{ndif}}{\tau_v^{nh}} = \frac{\tau_v^{nd}}{\tau_v^{nh}} \quad \text{équation IV-1}$$

Plus le taux de transmission normale/hémisphérique ( $\tau_v^{nh}$ ) et le taux de transparence (TR) sont élevés et se rapprochent de l'unité, plus l'aérogel est transparent [123].

Le coefficient d'extinction (E) tient compte de l'épaisseur (e) de l'échantillon et est calculé à partir de la valeur de la transmission normale/directe déterminée à 550 nm (longueur d'onde qui correspond à la sensibilité maximale de l'œil dans le domaine visible) selon l'équation IV-2. Plus ce coefficient est faible, plus l'image observée à travers l'aérogel est claire [128].

$$E = -\frac{1}{e} \ln(\tau_{550nm}^{nd}) \quad \text{équation IV-2}$$

Les caractérisations effectuées sur les aérogels P750-30% et P750-50% montrent que la réduction du pourcentage de précurseur en solution induit une diminution du taux de transmission normale-hémisphérique dans le domaine visible ( $\tau_v^{nh}$ ) ainsi que du taux de transparence (TR) et une augmentation du coefficient d'extinction (E) (Tableau IV-2). Ces résultats sont en bonne adéquation avec ceux obtenus par Begag *et al.* [128] sur des aérogels issus de formulations similaires à celles étudiées (précurseurs polyéthoxydisiloxanes à taux d'hydrolyse 1,2, 1,5 et 1,8 respectivement notés P600, P750 et P900, ETAC comme solvant et HF comme catalyseur). A titre d'illustration, quelques résultats sont présentés dans le Tableau IV-3.

<sup>10</sup> <http://www.cstb.fr/>

Tableau IV-2 : Quelques propriétés optiques issues de cette étude : taux de transmission normale-hémisphérique dans le domaine visible ( $\tau_v^{nh}$ ), taux de transparence (TR) et coefficient d'extinction (E)

Référence	P750-30%	P750-50%
$\tau_v^{nh}$ (%)	53	69
TR (%)	56	73
E ( $m^{-1}$ )	60	35

Tableau IV-3 : Quelques propriétés optiques issues des travaux de Begag *et al.* [127], [128] : taux de transmission normale-hémisphérique dans le domaine visible ( $\tau_v^{nh}$ ), taux de transparence (TR) et coefficient d'extinction (E)

Précurseur	P600			P750			P900			
	% Précurseur	30%	50%	70%	30%	50%	70%	30%	50%	70%
$\tau_v^{nh}$		37,2	51,6	82,4	-	85,5	95,3	68,9	88,6	89,4
TR (%)		26,9	56,9	73,9	-	68,5	87,5	49,9	87	90,2
E ( $m^{-1}$ )		288,5	69,2	56,4	-	55	-	124,9	29,1	24,7

Enfin, la réduction du pourcentage de précurseur en solution doit permettre de réduire la conductivité thermique effective des aérogels et donc d'améliorer leur pouvoir isolant. En effet, des caractérisations thermiques effectuées par Rigacci [29] sur des aérogels issus de formulations similaires (P900, P750 ou P600 comme précurseur, ETAC comme solvant et HF comme catalyseur), ont montré que la réduction du pourcentage de précurseur en solution sur une même plage de variations réduit significativement la conductivité thermique (Tableau IV-4). Ceci résulte notamment de la réduction de la masse volumique et donc de la diminution de la contribution de la phase solide, sans augmentation notable de la contribution gazeuse.

Tableau IV-4: Conductivités thermiques ( $\lambda$ ) en  $W.m^{-1}.K^{-1}$  issus des travaux de Rigacci [29]

	P600	P750	P900
35%	0,0138	0,0135	0,0133
50%	0,0145	0,0165	0,0164
65%	0,020	0,025	-

## 2.3- Influence sur l'évolution de la phase de lavage

### 2.3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage

Afin d'étudier l'influence des propriétés structurales des gels sur la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique, différentes extractions ont été réalisées avec des gels issus des formulations décrites dans le paragraphe précédent. Les conditions opératoires de séchage sont identiques d'une extraction à l'autre. L'évolution de la phase de lavage a été contrôlée par le suivi en ligne des phénomènes de diffusion à travers les gels. L'évolution de la concentration en IPA dans l'autoclave pour les différentes formulations étudiées est reportée sur la figure suivante (Figure IV-3).

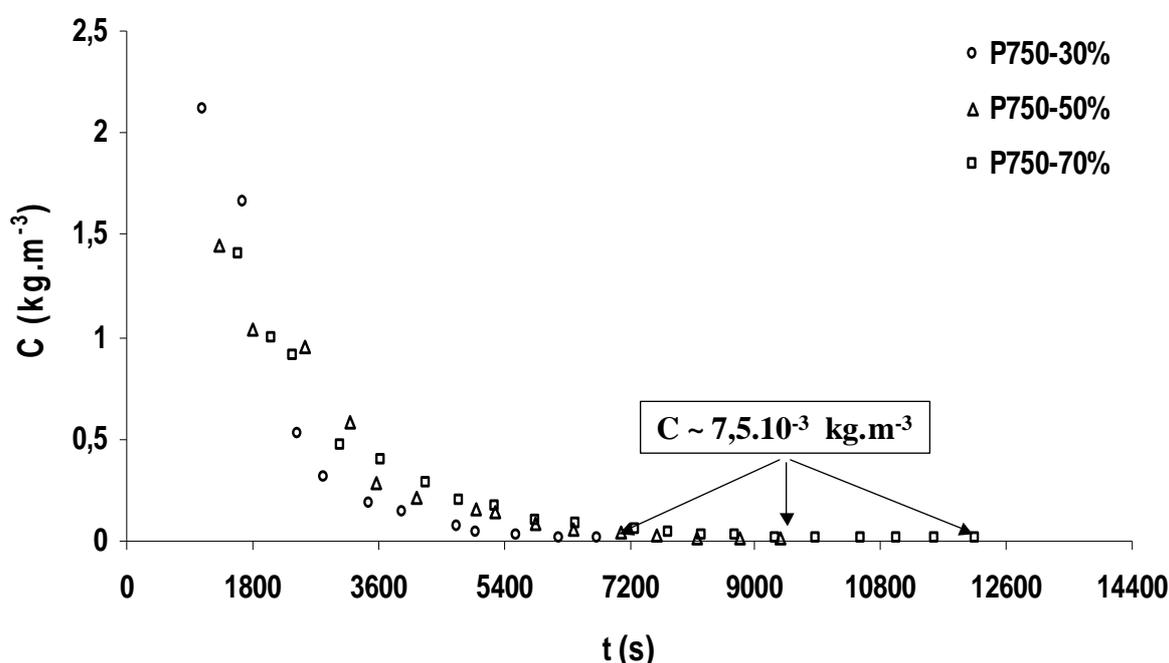


Figure IV-3 : Evolution expérimentale de la concentration en IPA ( $C$ ) dans l'autoclave au cours de la phase de lavage supercritique en fonction de la concentration de précurseur en solution

Afin de quantifier les phénomènes de diffusion, le coefficient de diffusion effectif a été identifié comme décrit dans le chapitre précédent. Les valeurs obtenues ainsi que les erreurs relatives moyennes d'ajustement ( $\delta$ ) sont présentées dans le Tableau IV-5. Les courbes d'identification correspondantes figurent en Annexe 15.

Dans ce tableau ont également été reportées les durées de lavage expérimentales ( $t_{\text{Le xp}}$ ). Comme décrit dans le chapitre précédent, à cause des oscillations périodiques apparaissant dans le signal chromatographique, ces durées correspondent aux derniers maximums de pics de concentration prélevés pour les différentes extractions. Les valeurs de ces pics ainsi que les rapports molaires correspondants ( $n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ ) figurent dans le même tableau.

Tableau IV-5 : Epaisseurs des gels (e), coefficients de diffusion effectifs ( $D_{\text{eff}}$ ), erreurs relatives moyennes d'ajustement ( $\delta$ ) et durées expérimentales de lavage ( $t_{\text{Le xp}}$ ) ainsi que les concentrations (C) et rapports molaires ( $n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ ) en fin de lavage en fonction de la concentration du sol en précurseur

Référence	P750-30%	P750-50%	P750-70%
e (cm) $\pm$ 5%	0,97	0,95	0,92
$D_{\text{eff}}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$8,8.10^{-9}$	$5,9.10^{-9}$	$3,9.10^{-9}$
$\delta$	0,15	0,15	0,13
$t_{\text{Le xp}} \pm 445$ s	6700	9400	12200
C (kg.m <sup>-3</sup> ) $\pm$ 10%	$7,4.10^{-3}$	$7,4.10^{-3}$	$7,8.10^{-3}$
$n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2} \pm 7\%$	$1,67.10^{-5}$	$1,73.10^{-5}$	$1,76.10^{-5}$

Les durées expérimentales de lavage doivent être considérées avec précaution puisqu'elles correspondent à une concentration définie autour des gels et non à l'intérieur de la structure poreuse. Les coefficients de diffusion étant différents d'une formulation à l'autre et le taux de retrait (et donc les dimensions finales des gels avant lavage) variant avec la concentration de précurseur en solution, des concentrations en IPA égales dans le fluide environnant les gels dans l'autoclave peuvent correspondre à des concentrations résiduelles dans les échantillons différentes.

Il est donc plus « judicieux » de ramener le critère de fin de lavage d'une concentration dans l'autoclave ( $\sim 7,5.10^{-3}$  kg.m<sup>-3</sup>) à un pourcentage d'IPA résiduel dans les gels (rapport entre les quantités finale et initiale) et de comparer les durées de lavage correspondantes pour les différentes formulations étudiées. Un tel critère ne pouvant être contrôlé expérimentalement avec notre boucle d'analyse expérimentale, le seul moyen pour le déterminer est le calcul analytique à partir de l'équation III-18.

On considère comme référence, le pourcentage d'IPA résiduel dans les gels modèles (P750-50%) calculé pour une concentration dans l'autoclave de  $7,5.10^{-3}$  kg.m<sup>-3</sup> (concentration de fin de lavage expérimentale). Ce pourcentage, considéré désormais comme critère de fin de lavage, correspond à 0,1%. Le calcul des durées de lavage correspondantes pour les différentes formulations étudiées a par la suite été effectué.

Afin de mettre plus clairement en évidence l'influence de la seule structure nanoporeuse sur la durée de diffusion, des dimensions identiques d'une formulation à l'autre ont été utilisées dans le calcul (on a utilisé les dimensions initiales des gels, soit  $5,5 \times 5,5 \times 1$  cm<sup>3</sup>). En effet, les dimensions des gels et notamment leur épaisseur influencent significativement la durée de la phase de lavage. Comme l'illustre l'équation I-12, à coefficient de diffusion égal plus l'épaisseur des gels est faible, plus la durée de lavage est courte.

Dans le Tableau IV-6 figurent les durées de lavage ainsi calculées analytiquement ( $t_{Lanal}$ ) pour les différentes formulations étudiées. Les courbes représentant l'évolution du pourcentage d'IPA résiduel dans les gels ( $\%Q_{gel}$ ) ainsi que de la concentration en IPA dans l'autoclave ( $C_{anal}$ ) au cours de la phase de lavage sont représentées respectivement dans la Figure IV-4 et la Figure IV-5.

Tableau IV-6 : Durées de la phase de lavage ( $t_{Lanal}$ ), correspondantes à un pourcentage résiduel en IPA dans les gels de 0,1%, calculées analytiquement en fonction de la concentration de précurseur en solution (pour une épaisseur de gel de 1 cm)

Référence	P750-30%	P750-50%	P750-70%
$t_{Lanal}$ (s)	7000	10400	15700

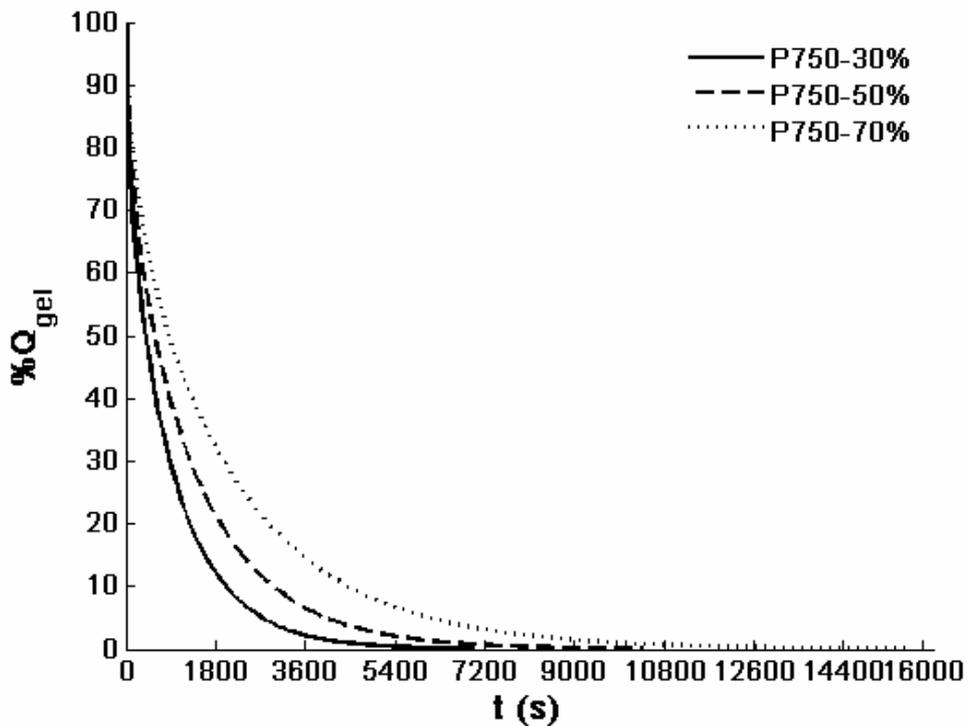


Figure IV-4 : Evolutions analytiques du pourcentage d'IPA résiduel dans les gels ( $\%Q_{gel}$ ) au cours du lavage supercritique pour les différentes concentrations de précurseur en solution.

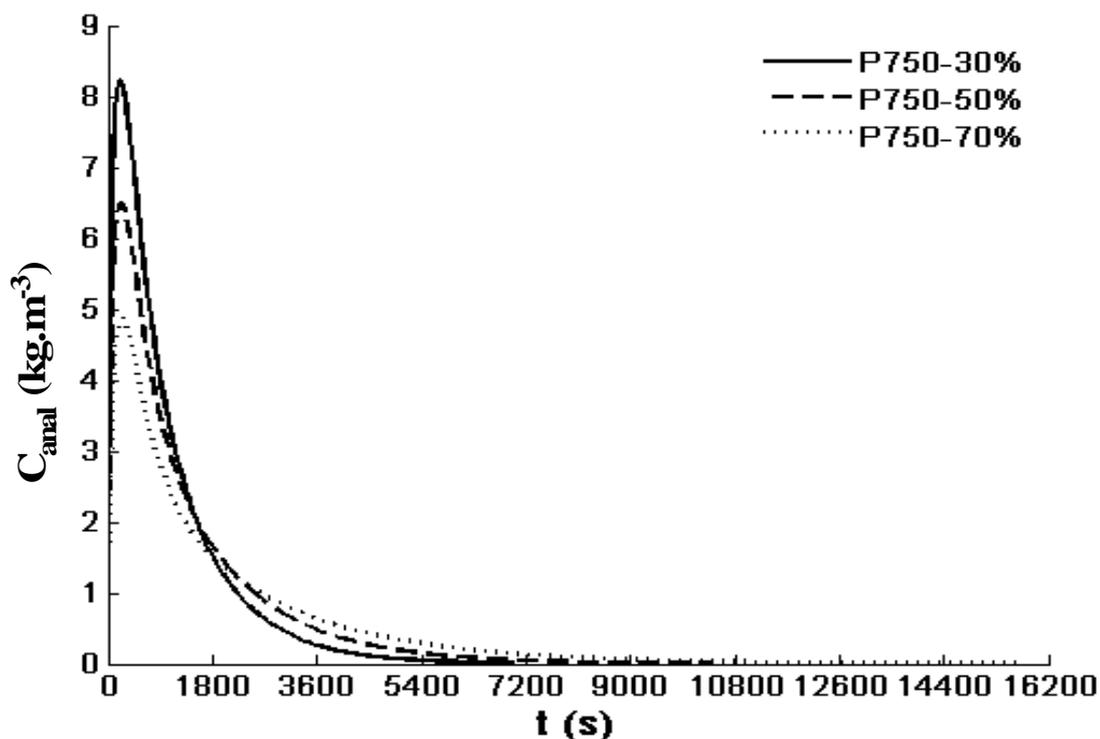


Figure IV-5 : Evolutions analytiques de la concentration en IPA dans l'autoclave ( $C_{anal}$ ) au cours du lavage supercritique pour les différentes concentrations de précurseur en solution.

### 2.3.2- Influence sur les phénomènes de diffusion

D'après les résultats obtenus (Tableau IV-5), les phénomènes de diffusion dépendent fortement de la composition initiale des gels. En effet, le coefficient de diffusion effectif augmente significativement lorsque le pourcentage de précurseur initialement introduit dans le sol diminue. Comme les conditions opératoires sont identiques pour les différentes extractions, la variation du coefficient de diffusion effectif résulte essentiellement de la modification de la nanostructure des gels. La limitation de la diffusion par la structure poreuse a été quantifiée en calculant les facteurs de résistance ( $\mu_d$ ) tel que décrit dans l'équation III-28.

Les valeurs obtenues ont été reportées dans le Tableau IV-7 et apparaissent d'autant plus faibles que la masse volumique est faible. Ce résultat est en bonne adéquation avec l'augmentation de la perméabilité associée (propriété qui reflète la « facilité » d'un fluide à s'écouler au travers d'une structure poreuse).

Le facteur de résistance du gel ( $\mu_d$ ) peut être relié à la porosité apparente ( $\epsilon$ ) et à la tortuosité ( $\tau$ ) de la structure par la relation empirique suivante [163]:

$$\frac{1}{\mu_d} = \frac{\epsilon}{\tau^2} \quad \text{équation IV-3}$$

La tortuosité du réseau solide peut être exprimée comme un facteur structural traduisant l'augmentation du parcours de diffusion induite par la sinuosité du réseau poreux [164]. Cependant, d'autres facteurs comme la distribution de taille de pores et l'interaction physico-chimique du fluide avec la surface des pores peuvent limiter la diffusion. Ces paramètres sont ici intégrés dans le facteur de tortuosité, qui peut alors être considéré comme une « tortuosité apparente » [165].

Comme nous l'avons déjà vu, la porosité apparente du gel est calculée à partir de sa masse volumique apparente (équation III-3). La tortuosité apparente peut alors être déduite à partir de l'équation IV-3. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau IV-7. Ils montrent que l'enrichissement du sol en précurseur limite la diffusion à la fois par la diminution de la porosité du gel et par l'augmentation de sa tortuosité.

Les modifications structurales mises en évidence (réticulation du réseau solide accompagnée par une augmentation du retrait des gels et une diminution du volume poreux ainsi que de la diminution de la dimension caractéristique des pores) sont en bonne adéquation avec l'augmentation de la tortuosité avec la concentration de précurseur en solution.

Tableau IV-7 : Facteur de résistance ( $\mu_d$ ), porosité ( $\epsilon$ ) et tortuosité apparente ( $\tau$ ) en fonction de la concentration du sol en précurseur

	P750-30%	P750-50%	P750-70%
$\mu_d$	5,15	7,65	12,00
$\epsilon$	0,95	0,92	0,86
$\tau$	2,20	2,70	3,15

En augmentant le coefficient de diffusion effectif, la dilution du sol permet de réduire significativement la durée totale de la phase de lavage. En effet, comme l'illustre le Tableau IV-6, la durée totale de lavage peut être réduite de l'ordre de 30% en réduisant le pourcentage volumique initial en précurseur de 20% (de 70 à 50% et de 50 à 30%).

## 2.4- Résumé

La variation de la composition initiale du sol en précurseur modifie les propriétés structurales des gels. Une réduction de la quantité initiale en précurseur permet d'augmenter la porosité et la perméabilité des gels ainsi que la taille moyenne des pores. Il en résulte une diminution de la résistance à la diffusion. Les phénomènes de diffusion gouvernant la phase de lavage sont ainsi « accélérés » et la durée de cette étape est significativement réduite.

Par contre, la réduction de la quantité de matière solide modifie significativement les propriétés physiques des matériaux obtenus. Elle permet dans les gammes de masse volumique étudiées d'améliorer les propriétés thermiques. Cependant, les propriétés optiques sont altérées. De telles modifications structurales ne sont donc pas acceptables pour les applications de type double vitrage mais peuvent s'avérer intéressantes pour des applications qui ne requièrent pas la transparence.

### **3 - Influence du mode de vieillissement**

#### **3.1- Mode de vieillissement**

Au cours de la phase de vieillissement, la structure des gels évolue sous l'effet de deux mécanismes principaux : la synérèse et les phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice. Comme décrit dans la partie bibliographique, ces deux mécanismes dépendent de plusieurs paramètres tels que le PH de la solution de vieillissement, sa température, sa concentration en eau, ...

Dans le cadre du projet HILIT+, différents modes de vieillissement ont été étudiés et les résultats ont fait l'objet d'une publication récente [162]. L'article correspondant est fourni en Annexe 16. Parmi ces modes de vieillissement, celui aboutissant à la perméabilité la plus élevée a été sélectionné pour cette étude. Celui-ci présente également l'avantage de ne pas modifier le volume poreux total des gels. Il consiste à vieillir les gels dans une solution simulant la composition du liquide contenu dans les pores. Le bain de vieillissement correspondant est noté SPL. Il est composé d'ETAC (solvant de synthèse dans le cadre général du projet), d'éthanol, d'eau et de HF. Les proportions volumiques sont respectivement 86%, 10%, 3% et 1%. Le volume de la solution de vieillissement est trois fois celui des gels. Enfin, la durée de vieillissement a été étudiée pour optimiser le renforcement des propriétés mécaniques des gels et a été fixée à 24 heures [162]. Les gels ainsi vieillis et les aérogels correspondants seront notés P750-SPL.

Dans le cadre de mon étude, afin de suivre en ligne l'évolution des phénomènes de diffusion au cours de la phase de lavage supercritique, à la fin de la phase de vieillissement, le solvant interstitiel a été remplacé par de l'IPA. L'échange de solvant a été effectué par lavage des gels dans une solution d'IPA (trois fois le volume des gels). La durée totale de cette phase de lavage est de 24 heures, durée pendant laquelle, la solution d'IPA a dû être échangée quatre fois afin de remplacer la quasi-totalité du solvant interstitiel.

#### **3.2- Influence sur les matériaux**

##### **3.2.1- Propriétés structurales**

Pour étudier le mode de vieillissement décrit précédemment, les gels ont été synthétisés selon la formulation utilisée dans le cadre du projet HILIT+ (i.e. avec de l'ETAC comme solvant à la place de l'IPA). On se propose donc dans un premier temps d'étudier l'influence du changement de solvant sur la structure interne des gels.

Dans un second temps, l'influence du mode de vieillissement sur la nanostructure des matériaux sera discutée.

- Résultats

- *Influence du changement de solvant*

Afin de déterminer l'influence du changement de solvant sur la structure interne des matériaux, des gels de référence ont été synthétisés avec l'ETAC à la place de l'IPA. Ils seront notés P750-ETAC. Ils ont par la suite été vieillies dans l'ETAC pendant 11 jours afin d'atteindre le retrait maximal. Finalement, le solvant interstitiel a été échangé par l'IPA pour subir un séchage supercritique dans les mêmes conditions que les gels directement synthétisés dans l'IPA.

La structure interne des matériaux correspondants ainsi que leurs perméabilités ont été comparées à celles des gels standards (P750-50%) dans le Tableau IV-8. Les distributions de taille de pores (DTP) sont comparées en Figure IV-6.

Tableau IV-8 : Influence du changement de solvant de synthèse sur la structure interne et la perméabilité des matériaux obtenus

Référence	P750-50%	P750-ETAC
R (%) ± 5%	5,0	6,7
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) ± 5%	0,18	0,17
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) ± 5%	5,05	5,40
V <sub>Hg</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) ± 5%	4,05	4,20
% V <sub>Hg</sub> (%) ± 10%	81,0	78,0
D (nm <sup>2</sup> ) ± 10%	10,5	7,5
L <sub>m</sub> (nm) ± 10%*	23,0	26,0
d <sub>w</sub> (nm) ± 5%	20,0	16,5

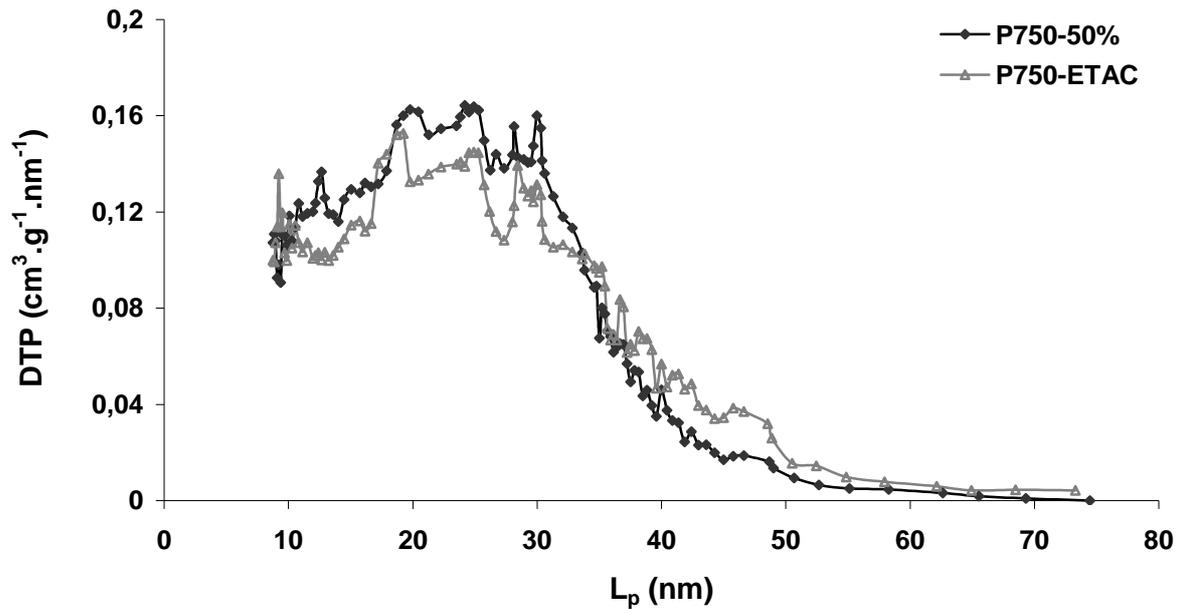


Figure IV-6 : DTP en fonction du solvant de synthèse

*- Influence du traitement de vieillissement*

L'influence des traitements de vieillissement sur la structure interne des matériaux correspondants (gels et aérogels) a été étudiée en comparant quelques propriétés structurales ainsi que leur perméabilité. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Influence du mode de vieillissement sur la structure interne et la perméabilité des matériaux obtenus

Référence	P750-ETAC	P750-SPL
R (%) ± 5%	6,7	10,3
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> ) ± 5%	0,17	0,18
$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) ± 5%	5,4	5,05
D (nm <sup>2</sup> ) ± 10%	7,5	41,0
$d_w$ (nm) ± 5%	16,5	39,5

• *Discussions*

*- Influence du changement de solvant*

Le changement du solvant de synthèse n'introduit pas de modifications structurales significatives. En effet, les masses volumiques sont comparables. Les distributions de taille de pores déterminées par porosimétrie mercure sont superposables. Les perméabilités sont un peu plus élevées

pour les gels synthétisés dans l'IPA. Par conséquent, en première approximation, les structures internes des matériaux peuvent être considérées comme comparables.

*- Influence du traitement de vieillissement*

Le traitement de vieillissement des gels influe significativement sur leurs propriétés structurales.

Le retrait linéaire est plus important pour les gels P750-SPL que pour les gels P750-ETAC. Ceci peut être expliqué par l'augmentation des phénomènes de synérèse dans le bain SPL. En effet, l'eau issue de la solution de vieillissement participe aux réactions d'hydrolyse des groupements éthoxy résiduels et par voie de conséquence, à l'accroissement de réactions de condensation. La présence du catalyseur quant à elle accélère ces réactions. Il est important néanmoins de remarquer que malgré l'augmentation du retrait volumique les masses volumiques apparentes des gels demeurent comparables.

La variation du diamètre caractéristique des pores ( $d_w$ ) entre les gels P750-ETAC et P750-SPL résulte principalement de la croissance des mécanismes de dissolution-reprécipitation dans le bain SPL. En effet, en présence d'eau et de HF, la solubilité de la silice augmente considérablement [38]. La dissolution de la silice s'en trouve donc favorisée et activée [162].

C'est essentiellement les phénomènes de grossissement des particules qui participent à l'augmentation de la taille des pores et donc de leur diamètre caractéristique.

Les phénomènes de mûrissement d'Ostwald participent également à cette augmentation. En effet, des petits pores peuvent se remplir de matière solide suite à la dissolution de la silice dans les régions interparticulaires.

L'augmentation de la taille des pores accompagnée par la réduction du nombre des particules de petite taille dispersés dans les pores engendre une augmentation de la perméabilité.

### 3.2.2- Propriétés physiques

Les aérogels issus du vieillissement dans le bain SPL sont monolithiques et non fissurés (Figure IV-7). Cependant, ce mode de vieillissement altère les propriétés optiques de l'aérogel résultant, notamment à cause du grossissement des particules qui décale la dispersion de Rayleigh du domaine du rayonnement UV vers le domaine visible [87]. Des caractérisations optiques ont été réalisées sur des aérogels P750-SPL et P750-50% synthétisés avec l'ETAC dans le cadre du projet HILIT+ [162]. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau IV-10 et montrent que le vieillissement dans le bain SPL s'accompagne d'une réduction du taux de transparence (TR) et d'une augmentation du coefficient d'extinction (E). Néanmoins, les propriétés ainsi obtenues restent acceptables pour une utilisation en double vitrage.

Tableau IV-10 : Quelques propriétés optiques d'aérogels préparés dans l'ETAC avec ou sans traitement de vieillissement[162] : taux de transparence (TR) et coefficient d'extinction (E)

Référence	P750-ETAC	P750-SPL
TR (%)	87,3	74,4
E (m <sup>-1</sup> )	15,8	27,7

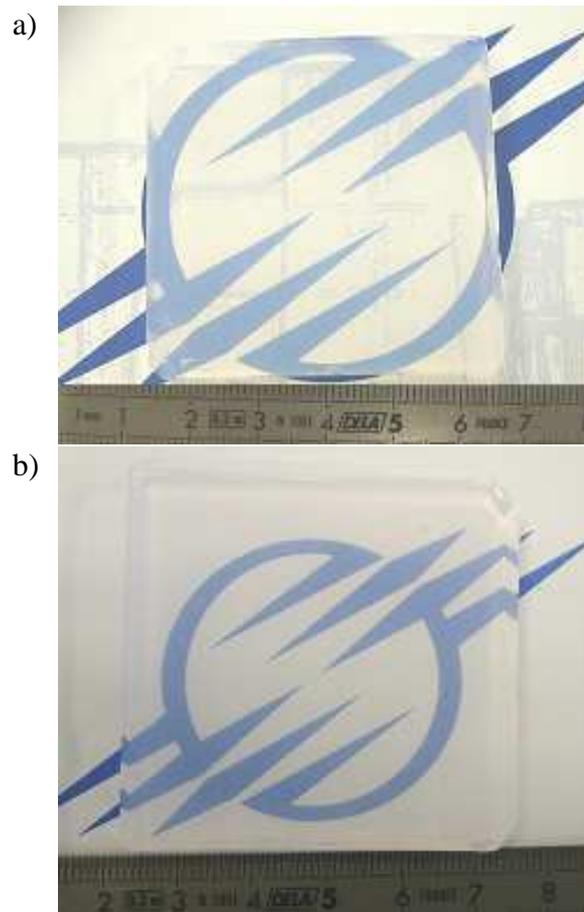


Figure IV-7 : Photos d'aérogels de silice issus des formulations P750-50% (a) et P750-SPL (b)

### 3.3- Influence sur l'évolution de la phase de lavage

#### 3.3.1- Suivi en ligne de la phase de lavage

L'évolution des phénomènes de diffusion à travers les gels P750-SPL au cours de la phase de lavage supercritique a été suivie en ligne à l'aide de la boucle d'analyse métrologique.

Comme nous venons de voir que les propriétés structurales sont comparables pour les gels P750-50% et P750-ETAC, nous supposons que les phénomènes de diffusion à travers les gels ne sont pas fortement modifiés par le changement de solvant de synthèse. On peut donc se contenter d'étudier l'impact du vieillissement dans le bain SPL, en comparant directement l'évolution de la phase de lavage pour les gels P750-SPL avec celle des gels P750-50%. L'évolution de la concentration en IPA

dans l'autoclave pour les gels de référence (P750-50%) ainsi que pour les gels vieillis dans le SPL (P750-SPL) a été reportée en Figure IV-8.

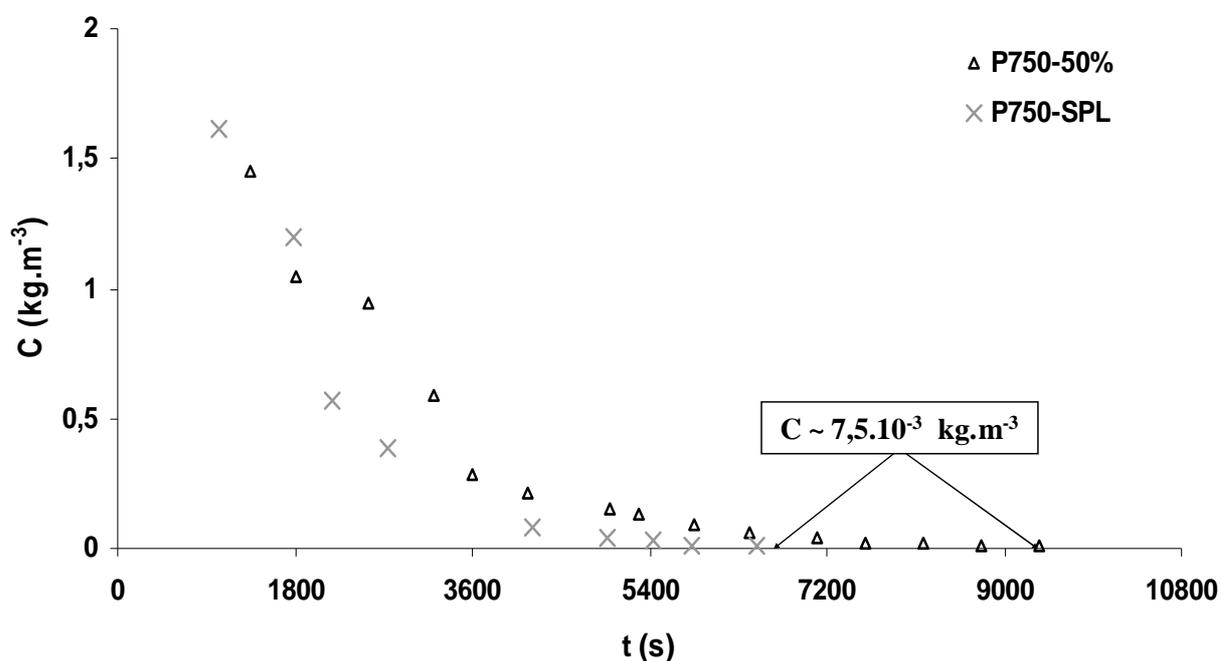


Figure IV-8 : Evolution expérimentale de la concentration en IPA dans l'autoclave pendant la phase de lavage en fonction du mode de vieillissement

De même que précédemment, les coefficients de diffusion effectifs ont été identifiés par ajustement du modèle analytique aux résultats expérimentaux de lavage. Les valeurs obtenues ainsi que les erreurs relatives moyennes d'ajustement sont reportées dans le Tableau IV-11. Les courbes d'identification figurent en Annexe 15. Dans le même tableau, ont été relevées les durées expérimentales de lavage ( $t_{\text{Lexp}}$ ), ainsi que les concentrations et les rapports molaires correspondants.

Tableau IV-11 Epaisseurs des gels ( $e$ ), coefficients de diffusion effectifs ( $D_{\text{eff}}$ ), erreurs relatives moyennes d'ajustement ( $\delta$ ) et durées expérimentales de lavage ( $t_{\text{Lexp}}$ ) ainsi que les concentrations ( $C$ ) et rapports molaires ( $n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ ) en fin de lavage en fonction du mode de vieillissement

Référence	P750-50%	P750-SPL
$e$ (cm) $\pm$ 5%	0,95	0,87
$D_{\text{eff}}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$5,9.10^{-9}$	$7,1.10^{-9}$
$\delta$	0,15	0,13
$t_{\text{Lexp}} \pm$ 445 s	9400	6500
$C$ (kg.m <sup>-3</sup> ) $\pm$ 10%	$7,4.10^{-3}$	$7,9.10^{-3}$
$n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2} \pm$ 7%	$1,73.10^{-5}$	$1,8.10^{-5}$

Comme précédemment, les durées de lavage nécessaires pour atteindre une quantité d'IPA résiduelle dans la structure poreuse de 0,1% par rapport à la quantité initiale et à des gels de dimensions 5,5×5,5×1 cm<sup>3</sup> ont été calculées analytiquement. Les résultats ainsi obtenus figurent dans le Tableau IV-12.

Les courbes représentant l'évolution du pourcentage d'IPA résiduel dans les gels (%Q<sub>gel</sub>) et de la concentration en IPA dans l'autoclave (C<sub>anal</sub>) au cours de la phase de lavage sont représentées respectivement dans la Figure IV-9 et Figure IV-10.

Tableau IV-12 : Durées de lavage (t<sub>Lanal</sub>), correspondantes à un pourcentage résiduel en IPA dans les gels de 0,1%, calculées analytiquement en fonction du mode de vieillissement (pour une épaisseur de gel de 1 cm)

Référence	P750-50%	P750-SPL
t <sub>Lanal</sub> (s)	10400	8600

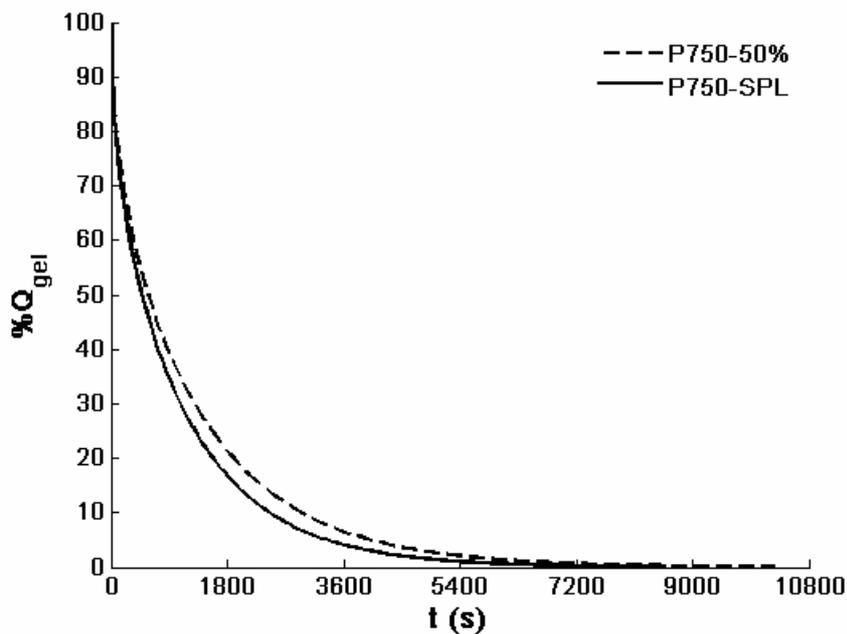


Figure IV-9 : Evolutions analytiques du pourcentage d'IPA résiduel dans les gels (%Q<sub>gel</sub>) pendant la phase de lavage supercritique

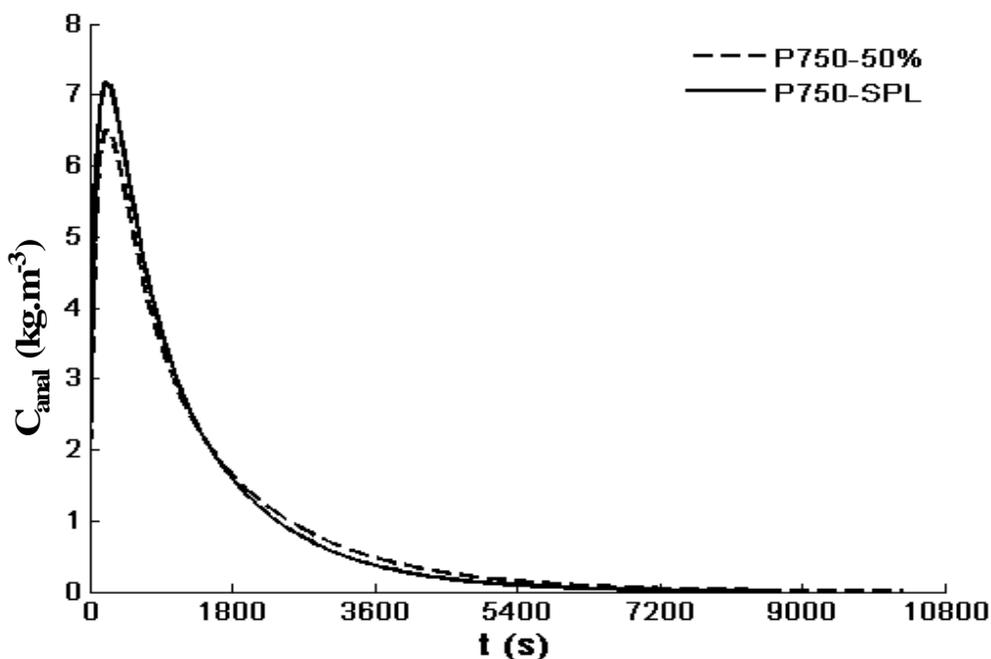


Figure IV-10 : Evolutions analytiques de la concentration en IPA dans l'autoclave ( $C_{anal}$ ) pendant la phase de lavage supercritique

### 3.3.2- Influence sur les phénomènes de diffusion

Le vieillissement dans le bain SPL accélère les phénomènes de diffusion à travers la nanostructure des gels. En effet, le coefficient de diffusion effectif augmente de 20 % par rapport à un gel vieilli dans le solvant de synthèse. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation significative de la perméabilité du gel à l'issue de la phase de vieillissement (~ 300%).

Le facteur de résistance des gels, leur porosité et leur « tortuosité apparente » ont été calculés et leurs valeurs reportées dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13 : Facteur de résistance ( $\mu_d$ ), porosité ( $\epsilon$ ) et tortuosité apparente ( $\tau$ ) en fonction du mode de vieillissement des gels

Référence	P750-50%	P750-SPL
$\mu_d$	7,65	6,35
$\epsilon$	0,92	0,92
$\tau$	2,70	2,40

Les porosités des gels étant comparables, l'augmentation du coefficient de diffusion (et donc la réduction du facteur de résistance des gels vieillis dans le SPL) résulte essentiellement d'une tortuosité apparente plus faible. La diminution de la tortuosité apparente est fort probablement

engendrée par les modifications structurales que subissent les gels au cours de la phase de vieillissement, notamment à cause du phénomène de grossissement des particules. La taille des pores augmente et le nombre de particules et/ou de chaînes de particules de petite taille qui entravaient l'écoulement du fluide diminue. Par ailleurs, l'élargissement de la taille des pores pourrait également participer à une réduction des interactions physiques entre le fluide à extraire et le réseau de silice.

En augmentant le coefficient de diffusion effectif, le vieillissement du gel dans le bain SPL permet de réduire la durée totale de la phase de lavage d'approximativement 17% par rapport aux gels de référence dans nos conditions expérimentales d'extraction (Tableau IV-12).

### 3.4- Résumé

Le vieillissement des gels dans une solution simulant la phase liquide interstitielle modifie significativement leurs propriétés structurales. Ceci résulte essentiellement de la présence d'eau et de HF qui activent les phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice. Il en résulte une augmentation de la perméabilité des gels. La résistance à la diffusion est ainsi réduite de 17% et la phase de lavage supercritique est également accélérée de 17%.

Un autre avantage du vieillissement dans le bain SPL est l'accélération globale du procédé d'élaboration. En effet, l'étape de vieillissement est très importante pour renforcer mécaniquement les gels. Les études effectuées par Strøm *et al.* [162] montrent que la durée de vieillissement dans le solvant de synthèse peut dépasser 6 jours avant d'atteindre les meilleures propriétés mécaniques (Annexe 16). Cette durée est significativement réduite en présence d'eau et de HF. Dans ce cas, les propriétés mécaniques optimales sont atteintes en moins d'une journée. Une telle réduction de la durée de vieillissement (accompagnée de la réduction de la durée de lavage supercritique) permet de réduire significativement la durée totale du procédé d'élaboration des aérogels.

Parallèlement, il est important de préciser que les valeurs des contraintes à la rupture pour les gels vieillis dans le solvant de synthèse ou dans le bain SPL sont comparables [162]. D'après les études effectuées par Scherer *et al.* [73-74], les contraintes maximales supportées par les gels de silice lors de la phase de dépressurisation dépendent de leur contrainte à la rupture ainsi que de leur perméabilité. L'augmentation significative de la perméabilité des gels à contraintes à la rupture équivalentes doit donc permettre de réduire considérablement la durée de la phase de dépressurisation par rapport aux gels de référence. Il s'agit là d'une piste d'études et de développements ultérieurs.

Malgré la légère altération des propriétés optiques des matériaux finaux, ce mode de vieillissement s'avère très intéressant pour la réduction de la durée totale du procédé d'élaboration en écourtant la phase de vieillissement ainsi que celle des deux étapes principales de la phase de séchage supercritique : lavage supercritique et dépressurisation.

#### **4 - Corrélation entre les phénomènes de diffusion et la perméabilité des gels**

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent clairement l'influence des propriétés structurales des gels de silice sur les phénomènes de diffusion. En effet, les deux modes suivis pour modifier la nanostructure (variation du pourcentage de précurseur dans le sol et variation du mode de vieillissement) aboutissent à des coefficients de diffusion effectifs différents, et ce pour des lavages supercritiques opérés dans des conditions expérimentales identiques.

Les deux modes sélectionnés dans cette étude agissent différemment sur la nanostructure des gels. En effet, la variation du pourcentage de précurseur dans le sol modifie l'apport initial en silice ce qui influe significativement sur la porosité du gel. Par ailleurs, la densité de réactions d'hydrolyse et de condensation (avant et après la gélification) augmente, modifiant ainsi l'organisation du réseau solide.

Pour sa part, le mode de vieillissement sélectionné dans cette étude, agit postérieurement à la gélification et ce en favorisant les réactions de synérèse ainsi que les phénomènes de dissolution-reprécipitation de la silice sans modifier la porosité totale du gel.

Une des conséquences de ces variations structurales est la modification de la perméabilité des gels. Ce paramètre est intrinsèque au matériau. Il dépend de la porosité du gel, de la distribution de taille de pores ainsi que de la connectivité des pores. En effet, deux corps présentant la même distribution de taille de pores peuvent avoir des perméabilités différentes en fonction des interconnexions entre les pores [108]. Ainsi, plus la perméabilité du réseau solide est importante, moins l'écoulement d'un fluide à travers les pores est entravé.

Dans la Figure IV-11 a été représentée l'évolution du facteur de résistance des gels à la diffusion en fonction de leur perméabilité, indépendamment de leur formulation initiale et de leur mode de vieillissement. On peut ainsi remarquer que plus la perméabilité des gels est élevée, moins les phénomènes de diffusion sont entravés et plus le facteur de résistance à la diffusion est faible.

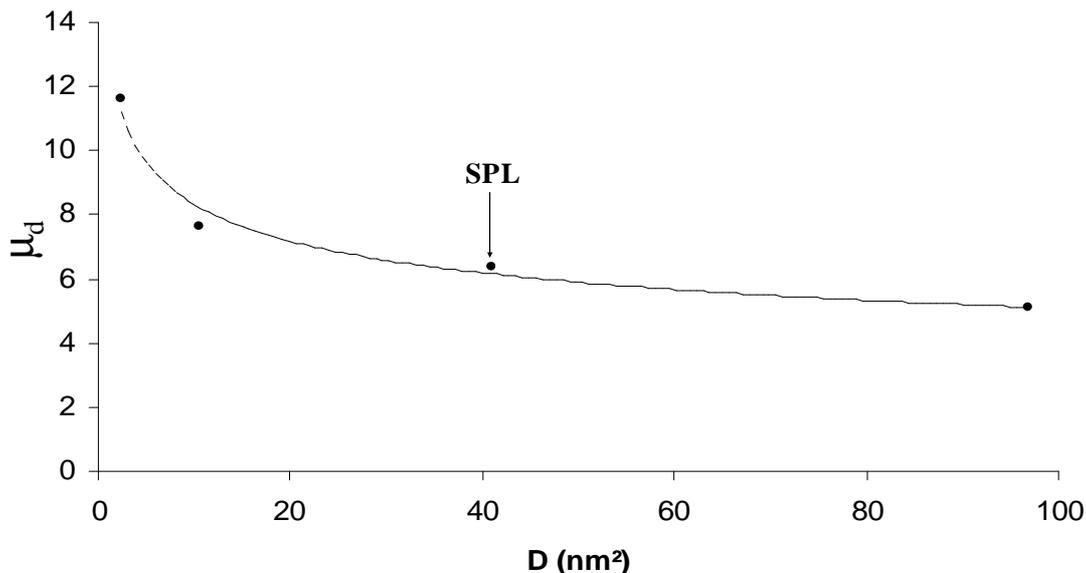


Figure IV-11 : Variation du facteur de résistance ( $\mu_d$ ) en fonction de la perméabilité (D)

Le facteur de résistance des gels à la diffusion dépend comme nous l'avons déjà précisé de la structure poreuse et tortueuse et donc peu perméable des gels. Il n'est, cependant, pas purement structural. En effet, il peut également dépendre des interactions physico-chimiques des espèces diffusantes avec la surface des gels et donc de différents paramètres tels que la nature des espèces diffusantes, de leur dimensions ainsi que de celles des pores, des conditions de pression et de température ainsi que de la surface des gels (densité et nature des groupements réactifs à la surface des gels).

Dans nos conditions expérimentales de pression et de température, et pour la plage de variation structurale étudiée, le facteur de résistance à la diffusion du mélange CO<sub>2</sub>/IPA,  $\mu_d$ , semble néanmoins varier avec la perméabilité, D (nm<sup>2</sup>), selon la loi empirique suivante :

$$\mu_d = 13,6 \cdot D^{-0,2} \quad \text{équation IV-4}$$

Le coefficient de corrélation est de 0,98.

Ce résultat préliminaire donne une première idée sur l'évolution de la résistance structurale des gels de silice en fonction de leur perméabilité. Il est d'autant plus intéressant que la variation de la perméabilité a été effectuée par deux modes différents. En effet, le facteur de résistance obtenu pour les gels vieillis dans le bain SPL, et présentant une porosité similaire aux gels de référence, suit l'allure générale de la courbe obtenue pour des gels de compositions initiales différentes et donc de porosités différentes.

Néanmoins, étant donné le nombre très faible de points expérimentaux utilisés pour établir cette corrélation, cette étude demande nécessairement à être complétée dans un premier temps par des mesures supplémentaires avec des perméabilités intermédiaires (concernant notamment le mode de vieillissement).

Dans un second temps, afin de tenir compte de l'effet des interactions physico-chimiques des espèces diffusantes avec la surface des gels, il serait intéressant d'élargir l'étude en faisant varier la nature du solvant ainsi que les conditions de pression et de température des extractions et de coupler ces travaux avec des analyses permettant de quantifier la nature des groupements surfaciques résiduels.

## 5 - Conclusions

La phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique est gouvernée par les phénomènes de diffusion à travers les gels. Cette étude souligne l'impact de la structure nanoporeuse, enchevêtrée et peu perméable sur ces phénomènes. En effet, le coefficient de diffusion effectif pour les gels de référence est réduit d'un ordre de grandeur par rapport à la diffusion moléculaire libre. Par ailleurs, la variation des propriétés structurales des gels influe sur leur résistance à la diffusion et en conséquence la durée de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique.

Deux modes différents ont été adoptés pour modifier la structure à savoir la concentration initiale du sol en précurseur et le traitement de vieillissement des gels. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la perméabilité sur les phénomènes de diffusion. Une première corrélation entre le facteur de résistance des gels à la diffusion et leur perméabilité a été établie indépendamment du mode de modification structurale sélectionné. Les résultats de cette étude pourraient donc être étendus à d'autres modes de modification structurale (voire chimique) ainsi qu'à d'autres conditions expérimentales de lavage supercritique.

Pour des applications en double vitrage, le traitement de vieillissement sélectionné dans cette étude s'avère très intéressant bien qu'il dégrade légèrement les propriétés optiques des aérogels. En effet, les propriétés obtenues restent tout de même acceptables pour une telle application. Par ailleurs, ce traitement permet de réduire significativement la durée globale du processus d'élaboration des aérogels en réduisant la durée de la phase de vieillissement ainsi que celle de la phase de séchage supercritique et ce en écourtant l'étape de lavage supercritique ainsi que celle de dépressurisation. De telles modifications sont importantes en vue du transfert du procédé d'élaboration à échelle pré-industrielle puis industrielle.

---

## V. Conclusions et perspectives

---

### 1 - Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de contribuer à l'étude de la phase de séchage dans les conditions du CO<sub>2</sub> supercritique de matériaux nanostructurés de type aérogels. Plus particulièrement, dans le cadre de ce travail, je me suis intéressée à l'étude de l'étape de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique de gels de silice, se présentant sous la forme de blocs monolithiques transparents en vue d'une application dans le domaine de la super-isolation thermique transparente.

Afin d'atteindre cet objectif, un banc de séchage supercritique a été instrumenté notamment en implémentant une boucle d'analyse en ligne. Cet outil métrologique, basé sur l'utilisation d'un micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ -CPG) et d'un échantillonneur injecteur haute pression (ROLSI<sup>TM</sup>), a permis de suivre en ligne le degré d'avancement de la phase de lavage supercritique en contrôlant l'évolution de la composition du fluide environnant les gels dans l'autoclave. Ce dispositif métrologique permet d'atteindre des fractions molaires en solvant très faibles.

Après avoir fixé une procédure type de lavage supercritique (pression, température, profil de lavage dynamique et débit de CO<sub>2</sub>), cette étape d'élaboration a été étudiée pour une nanostructure « modèle » d'aérogel de silice.

La nanostructure retenue est celle utilisée dans le cadre du projet européen HILIT+. Elle est le fruit de plusieurs projets de recherche antérieurs (français et européens) permettant d'aboutir à un bon compromis optique-thermique.

Une fois ces conditions fixées, l'étape de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique a été suivie en ligne au moyen de la boucle d'analyse métrologique. Tout d'abord, la reproductibilité de l'étape de lavage a été étudiée expérimentalement. Sur la base d'un critère de fin de lavage expérimental (assimilé au critère de fin de détection du  $\mu$ -CPG) une première estimation de la durée de la phase de lavage a été obtenue. En effet, approximativement 2,5 heures de lavage dynamique se sont avérées suffisantes pour extraire la majorité du solvant contenu initialement dans la porosité nanostructurée des gels de référence (1 cm d'épaisseur), et ce pour nos conditions spécifiques d'extraction.

Dans un deuxième temps, cette étude expérimentale a été couplée à une étude théorique basée sur l'utilisation d'un modèle analytique bibliographique de lavage. L'ajustement du modèle aux résultats expérimentaux a permis de quantifier les phénomènes de diffusion gouvernant la phase de

lavage supercritique en identifiant le coefficient de diffusion effectif. En conséquence, il a été possible de ramener le critère de fin de lavage à une quantité de solvant résiduelle dans la nanoporosité des gels.

Dans nos conditions expérimentales de lavage, il s'est avéré que la nanostructure de référence limite considérablement les phénomènes de diffusion. En effet, le coefficient de diffusion à travers la porosité des gels est d'un ordre de grandeur inférieur à celui de la diffusion moléculaire « libre ».

L'étude de l'étape de lavage supercritique a par la suite été élargie à d'autres nanostructures d'aérogels de silice. Deux modes différents ont été sélectionnés pour faire varier les propriétés structurales, à savoir, la concentration du sol en précurseur et le traitement de vieillissement des gels. Les résultats obtenus soulignent l'influence significative de la nanostructure peu perméable sur l'évolution de la phase de lavage supercritique et notamment sur le coefficient de diffusion effectif. Ils ont permis d'établir, dans nos conditions expérimentales de pression et de température, une corrélation entre la perméabilité des gels et leur facteur de résistance à la diffusion.

La diminution de la concentration du sol en précurseur permet d'augmenter le coefficient de diffusion effectif et donc de réduire la durée de la phase de lavage. En réduisant la quantité de matière solide des gels, les propriétés thermiques des aérogels sont améliorées sur la plage de masse volumique considérée. Cependant, leurs propriétés optiques sont altérées et ne sont pas acceptables pour une utilisation dans les doubles vitrages. Il faut néanmoins souligner que pour des applications qui ne requièrent pas (ou requièrent peu) de transparence, ce mode de variation structural peut s'avérer intéressant.

Pour des applications de type vitrage transparent, cette étude souligne l'intérêt du traitement de vieillissement sélectionné, notamment en vue du transfert du procédé d'élaboration à échelle pré-industrielle (puis industrielle). Il permet en effet, en augmentant la perméabilité des gels, d'accélérer significativement les phénomènes de diffusion, et par conséquent de réduire considérablement la durée de la phase de lavage. Les propriétés optiques de l'aérogel ne sont que très légèrement altérées. Parallèlement, ce traitement permet de réduire significativement la durée de l'étape de vieillissement, menée classiquement dans le solvant de synthèse, tout en aboutissant à des propriétés mécaniques équivalentes. En augmentant la perméabilité des gels à résistance mécanique comparable, ce mode de traitement devrait donc permettre d'écourter également la phase de dépressurisation.

En résumé, le travail réalisé a permis de quantifier les phénomènes de diffusion à travers l'aérogel de silice monolithique au cours de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique, en identifiant le coefficient de diffusion effectif dans des conditions expérimentales de référence. L'étude de l'influence de la nanostructure interne du matériau sur ces phénomènes a été initiée. Elle a permis

d'aboutir à une première tendance de variation du coefficient de diffusion effectif avec la perméabilité de l'aérogel. Ce travail représente ainsi une base de connaissance solide de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique pour poursuivre l'étude du procédé de séchage dans son ensemble, notamment afin de contribuer à l'optimisation de sa durée.

## 2 - Perspectives

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives de poursuite des travaux d'investigation de la phase de séchage au CO<sub>2</sub> supercritique d'aérogels de silice nanostructurés.

Tout d'abord, cette étude a permis de montrer expérimentalement que pour la nanostructure modèle d'aérogel de silice, la durée de la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique, correspondante au critère de fin de lavage actuel, peut encore être réduite. Il serait donc intéressant de dimensionner la durée minimale de lavage supercritique en procédant par dichotomie ou en déterminant par analyses DVS la quantité maximale de solvant que peut supporter l'aérogel dans sa nanostructure en fin de lavage sans que des phénomènes de densification ou que des fissures apparaissent durant la dépressurisation.

Par ailleurs, afin d'estimer plus précisément le coefficient de diffusion, ce travail doit être complété par une étude numérique permettant de mieux contrôler la véracité des hypothèses du modèle analytique et donc de réduire les erreurs d'ajustement.

Parallèlement, une étude adimensionnelle s'avèrerait intéressante pour transférer les résultats de l'échelle du laboratoire à une plus grande échelle. Ces travaux ont été initiés dans le cadre du projet européen HILIT+ par les partenaires de l'Université de Lund. Ils doivent être poursuivis.

Dans l'optique d'estimer la limitation due à la chimie de surface, il serait intéressant de faire varier la nature du solvant présent dans la porosité des gels, notamment en choisissant des solvants inertes vis à vis de la surface des gels (groupements hydroxyle et éthoxy).

L'influence de la nanostructure sur l'évolution de la phase de lavage peut être complétée sur des plages de variations structurales plus larges. Cette étude structurale peut également être élargie à d'autres types d'aérogels, notamment des aérogels organiques tels que les aérogels de polyuréthane ou de cellulose. Il faudrait dans ces conditions également tenir compte de la densification qui apparaît au cours de la phase de séchage supercritique en raison du phénomène d'affinité chimique entre le réseau organique solide et le solvant CO<sub>2</sub> supercritique.

Finalement, dans l'objectif d'écourter l'étape de séchage supercritique, il serait également intéressant d'optimiser la phase de dépressurisation sur la base du modèle établi par Scherer *et al.* [73], [74] pour déterminer la vitesse de dépressurisation maximale que peut supporter le matériau.

---

## Annexes

---

<b>Annexe 1</b> : Coefficients de déperdition thermique pour différents types de vitrages	139
<b>Annexe 2</b> : Mode de préparation des précurseurs P750	141
<b>Annexe 3</b> : Température d'évaporation de l'isopropanol	142
<b>Annexe 4</b> : Etalonnage du $\mu$ -CPG pour le mélange CO <sub>2</sub> /IPA	143
<b>Annexe 5</b> : Etude de la durée de vieillissement	145
<b>Annexe 6</b> : Propriétés structurales des matériaux modèles	146
<b>Annexe 7</b> : Techniques de porosimétrie au mercure non intrusive	150
<b>Annexe 8</b> : Mesure de la perméabilité des gels par la méthode de flexion 3 points	152
<b>Annexe 9</b> : Analyse fréquentielle des résultats de lavage supercritique	154
<b>Annexe 10</b> : Calcul du volume molaire du mélange CO <sub>2</sub> /IPA par l'équation d'état Peng-Robinson	155
<b>Annexe 11</b> : Détermination du volume molaire de l'IPA par la méthode HBT	158
<b>Annexe 12</b> : Estimation de l'erreur de quantification de la concentration	160
<b>Annexe 13</b> : Programmes d'ajustement analytique	162
<b>Annexe 14</b> : Ajustement du modèle analytique aux courbes expérimentales de lavage de référence	166
<b>Annexe 15</b> : Ajustement du modèle analytique aux courbes de lavage des gels issus des différentes formulations	169
<b>Annexe 16</b> : Strengthening and aging of wet silica gels for up-scaling of aerogel preparation	172

## Annexe 1

### Coefficients de déperdition thermique pour différents types de vitrages

Les performances thermiques des doubles vitrage ont connu des améliorations considérables par le remplacement de l'air par des gaz lourds donc moins conducteurs (Argon, Krypton, ...), par le dépôt de couches minces à faible émissivité (Ag, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ...) ou par l'introduction de lames de verre supplémentaires (triple vitrage), voire par la combinaison de ces différents aspects afin d'atteindre de faibles valeurs pouvant aller jusqu'à 0,6 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>

Dans le tableau ci-dessous, les coefficients de déperdition thermique pour différents types de vitrage ont été reportés.

Les doubles et triples vitrages sont caractérisés par l'épaisseur des plaques de verre et de celle de la lame de gaz entre les plaques de verre, par la nature de ce gaz et par une éventuelle enduction du verre par une couche mince de métaux à faible émissivité ( $\epsilon$ ) (Figure VI-1).

Les désignations suivantes ont été utilisées :

- dans le cas du double vitrage : double vitrage (épaisseur de la première plaque de verre/épaisseur de la lame de gaz entre les 2 plaques/ épaisseur de la deuxième plaque de verre + nature du gaz +  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_3$ ).
- dans le cas du triple vitrage: triple vitrage (épaisseur de la 1<sup>ère</sup> plaque de verre/épaisseur de la 1<sup>ère</sup> lame de gaz / épaisseur de la 2<sup>ème</sup> plaque de verre/ épaisseur de la 2<sup>ème</sup> lame de gaz/ épaisseur de la 3<sup>ème</sup> lame de verre + nature du gaz +  $\epsilon_2$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$  et  $\epsilon_5$ ).

Vitrages	U (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
Verre simple clair (4)	5,9
Double vitrage (4/12/4) + air + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0.84$	2,8
Double vitrage (4/12/4) + air + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0.05$	1,7
Double vitrage (4/12/4)+ argon + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0.05$	1,4
Double vitrage (4/12/4)+ Krypton + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = 0.05$	1,2
Triple vitrage (4/12/4/12/4) + air + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5 = 0.84$	1,9
Triple vitrage (4/12/4/12/4) + air + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5 = 0.05$	0,9
Triple vitrage (4/12/4/12/4) + argon + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5 = 0.05$	0,7
Triple vitrage (4/12/4/12/4) + Krypton + $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5 = 0.05$	0,6

Tableau 1: Coefficient de déperdition thermique pour différents types de vitrage [166]

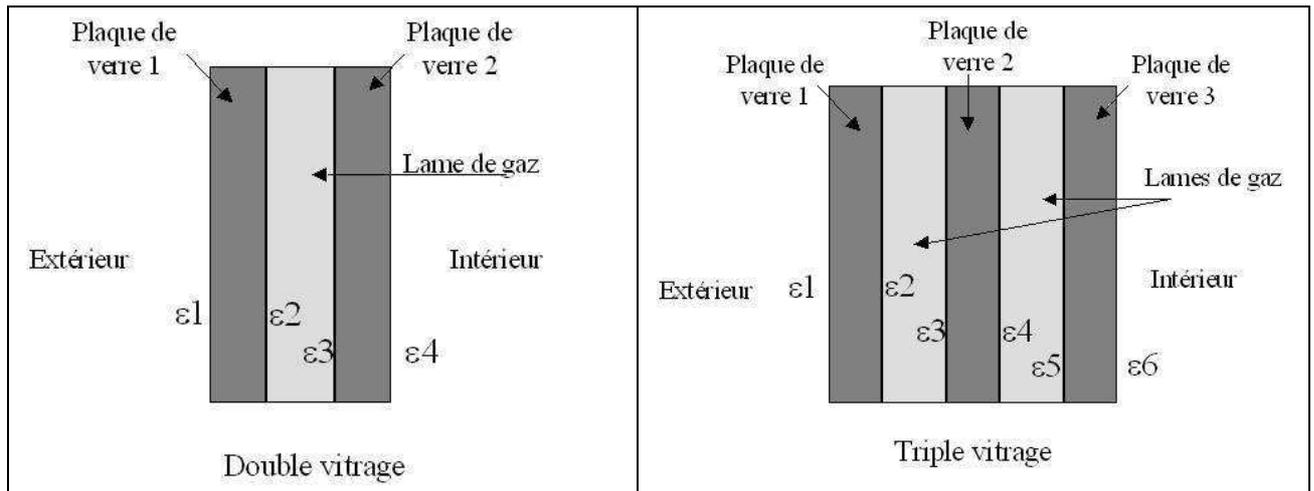


Figure VI-1: Schématisation de doubles et triples vitrages

## Annexe 2

### Mode de préparation des précurseurs P750

La préparation d'un kilogramme de précurseur prépolymérisé P750, 28% massique en silice est réalisée selon le protocole suivant, utilisé en conditions industrielles par la société PCAS :

- dilution de 980 g de TEOS dans 125 ml d'IPA (agitation pendant 10 minutes pour homogénéisation)
- mélange de 0,8 g d'acide sulfurique à 98% et de 125 ml d'IPA (agitation pendant 10 minutes pour homogénéisation)
- ajout lent (en une demi-heure) de cette solution à la première, sous agitation et à température ambiante puis agitation pendant 15 minutes
- addition lente de 130 ml d'eau (en deux heures) à la solution préparée, sous agitation et en maintenant la température inférieure à 35 °C
- maintien de l'agitation pendant 4 heures
- une distillation partielle ramenant la concentration massique en silice à la valeur désirée est ensuite réalisée.

**Annexe 3****Température d'évaporation de l'isopropanol**

La température d'évaporation de l'isopropanol à une pression P a été calculée en utilisant la formule de Clapeyron :

$$T = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{R}{L} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{équation VI-1}$$

$T_0$  : température d'évaporation de l'isopropanol à la pression  $P_0$  (K)

L : chaleur latente de vaporisation de l'isopropanol = 39,85 kJ.mol<sup>-1</sup> [167]

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

A  $P_0 = 1$  bar, la température d'évaporation de l'isopropanol est  $T_0 = 82,33^\circ\text{C}$  [167].

A  $P = 2$  bar, la température de vaporisation ainsi calculée est de 101,6 °C.

## Annexe 4

Etalonnage du  $\mu$ -CPG pour le mélange  $\text{CO}_2/\text{IPA}$ 

Comme décrit dans le chapitre II, l'étalonnage du  $\mu$ -CPG pour le mélange  $\text{CO}_2/\text{IPA}$ , a été effectué en analysant différentes compositions du mélange  $\text{CO}_2/\text{IPA}$ .

Dans le Tableau VI-1 ont été reportés les différents volumes d'IPA ( $V_{\text{IPA}}$ ) introduits dans les sacs Tedlar initialement remplis avec 8 litres de  $\text{CO}_2$ , les rapports molaires correspondants ( $n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$ ), la moyenne des rapports de surfaces de pics chromatographiques ( $(S_{\text{IPA}}/S_{\text{CO}_2})_m$ ) et l'écart type ( $\sigma$ ) pour chaque série d'analyses d'une composition donnée calculé selon la formule classique :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad \text{équation VI-2}$$

N est le nombre d'analyses effectuées,  $x_i$  le résultat d'une analyse et  $\bar{x}$  la valeur moyenne des différentes analyses.

Tableau VI-1 : Résultats de l'étalonnage  $\text{CO}_2/\text{IPA}$ 

$V_{\text{IPA}}$ ( $\mu\text{L}$ )	$n_{\text{IPA}}/n_{\text{CO}_2}$	$(S_{\text{IPA}}/S_{\text{CO}_2})_m$	$\sigma$
500	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$9,42 \cdot 10^{-4}$
300	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$
200	$7,76 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
100	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$9,99 \cdot 10^{-5}$
50	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
30	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$6,91 \cdot 10^{-5}$
10	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-5}$
7	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$
6	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
5	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-6}$
4	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$
3	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
2	$8,06 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$
1	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
0,5	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$3,06 \cdot 10^{-7}$

Afin d'estimer l'erreur d'étalonnage sur  $(n_{IPA}/n_{CO_2})$ , la valeur moyenne expérimentale de chaque point a été confrontée à celle déterminée par la courbe d'étalonnage et l'erreur relative ( $\delta$ ) a été calculée comme suit :

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(n_{IPA}/n_{CO_2})_{\text{expérimentale}}^i - (n_{IPA}/n_{CO_2})_{\text{étalonnage}}^i}{(n_{IPA}/n_{CO_2})_{\text{expérimentale}}^i} \right| \quad \text{équation VI- 3}$$

L'erreur ainsi calculée est  $\delta = 7\%$ .

## Annexe 5

### Etude de la durée de vieillissement

Pour étudier la durée de vieillissement nécessaire pour atteindre le retrait maximal, 3 gels de dimensions initiales ( $5,5 \times 5,5 \times 1 \text{ cm}^3$ ) ont été synthétisés selon le mode de référence. Ils ont par la suite été vieillis dans un bain d'IPA et leurs dimensions ont été suivies au cours de cette étape de vieillissement. L'évolution du retrait linéaire moyen atteint un palier au bout de 11 jours de vieillissement (Figure VI-2). Cette durée peut donc être considérée comme suffisante pour atteindre la structure finale du réseau solide en solution dans l'IPA.

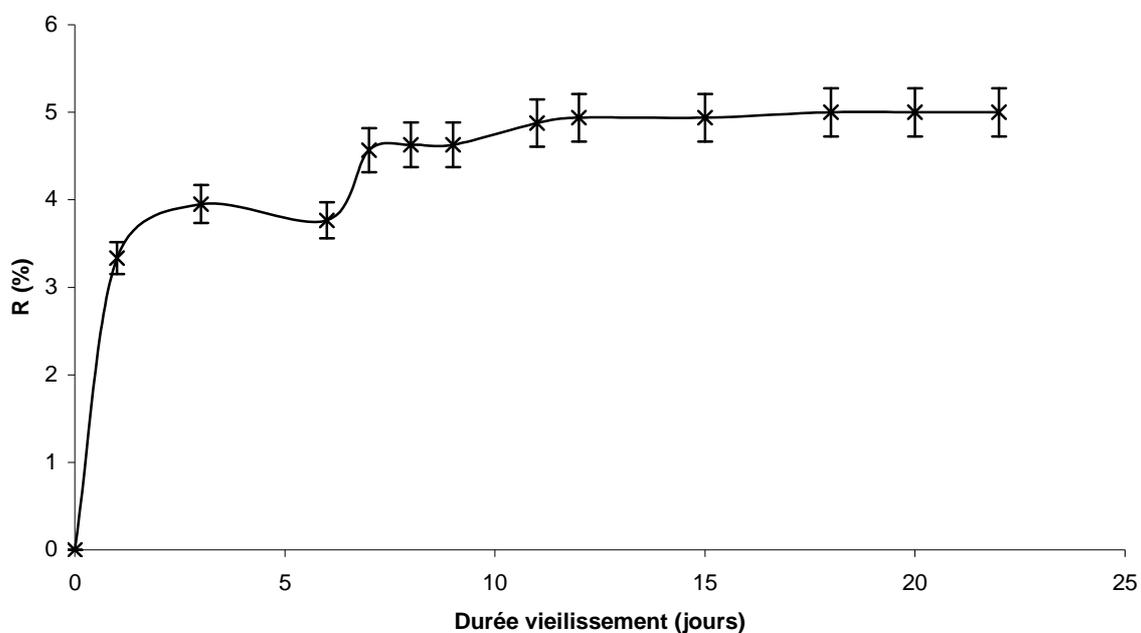


Figure VI-2 : Evolution du retrait linéaire des gels au cours de la phase de vieillissement

## Annexe 6

### Propriétés structurales des matériaux modèles

#### 1- Retraits et porosité

Une étude de reproductibilité a été effectuée sur 14 échantillons élaborés selon le protocole de référence (gels et aérogels correspondants). Dans le Tableau VI-2, ont été recensés les taux de retrait linéaire des gels (taux de retrait pendant le vieillissement ( $R_V$ ), pendant le séchage ( $R_S$ ) et le taux de retrait linéaire total ( $R_t$ )) ainsi que les masses volumiques apparentes ( $\rho$ ), les volumes poreux ( $V_p$ ) et la porosité des aérogels correspondants. Les écarts type ( $\sigma$ ) et les erreurs de reproductibilité ( $\delta_R$ ) y figurent également.

L'écart type est calculé comme l'indique l'équation VI-2 et l'erreur de reproductibilité ( $\delta_R$ ) est calculée par l'équation suivante.

$$\delta_R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \quad \text{équation VI-4}$$

N est le nombre de mesures effectuées,  $x_i$  est le résultats d'une mesure et  $\bar{x}$  la valeur moyenne des différentes mesures.

Tableau VI-2 : Retrait linéaire au cours de la phase de vieillissement ( $R_V$ ), de séchage ( $R_S$ ) et total ( $R_t$ ) de gels de référence et masse volumique apparente ( $\rho$ ), volume poreux total ( $V_p$ ) et porosité ( $\epsilon$ ) des aérogels correspondants

Echantillon	$R_V$ (%)	$R_S$ (%)	$R_t$ (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$\epsilon$
1	5,80	0,40	6,20	0,190	4,85	0,91
2	4,55	0,40	4,90	0,170	5,40	0,92
3	4,55	0,55	5,10	0,175	5,30	0,92
4	5,65	0,40	6,00	0,180	5,15	0,92
5	6,20	0,40	6,55	0,175	5,35	0,92
6	5,25	0,20	5,45	0,170	5,50	0,92
7	4,75	0,40	5,10	0,185	5,00	0,92
8	4,20	0,20	4,35	0,180	5,10	0,92

9	5,00	0,40	5,35	0,180	5,15	0,92
10	5,35	0,40	5,75	0,180	5,15	0,92
11	4,35	0,40	4,75	0,170	5,45	0,92
12	4,90	0,20	5,10	0,170	5,40	0,92
13	5,00	0,40	5,35	0,180	5,10	0,92
14	5,00	0,40	5,35	0,180	5,05	0,92
Moyenne	5,05	0,35	5,40	0,177	5,20	0,92
$\sigma$	$5,50 \cdot 10^{-1}$	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$5,65 \cdot 10^{-1}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$2,55 \cdot 10^{-3}$
$\delta_R$ (%)	8,75	20,00	8,05	2,80	3,00	0,25

Parallèlement, des caractérisations par pycnométrie mercure (pycnométrie Hg) ont été effectuées sur 4 aérogels appartenant à ce lot d'échantillons de référence. Les masses volumiques obtenues ( $\rho_{\text{Hg}}$ ), ainsi que les volumes poreux totaux ( $V_{\text{pHg}}$ ) et les porosités ( $\epsilon_{\text{Hg}}$ ) déduites sont reportés dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Masse volumique par pycnométrie Hg ( $\rho_{\text{Hg}}$ ) d'aérogels de référence et le volume poreux total ( $V_{\text{pHg}}$ ) et la porosité ( $\epsilon_{\text{Hg}}$ ) correspondants

Echantillon	$\rho_{\text{Hg}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$V_{\text{pHg}}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$\epsilon$
1	0,165	5,60	0,93
2	0,180	5,05	0,92
3	0,200	4,5	0,91
4	0,185	4,95	0,92
Moyenne	0,183	5,05	0,92
$\sigma$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-1}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$
$\delta_R$ (%)	5,45	6,00	0,50

Les formules utilisées pour déterminer les différentes valeurs reportées dans le Tableau VI-2 sont les suivantes :

$$R_V = 100 \frac{L_1 - L_2}{L_1} \quad \text{équation VI-5}$$

$$R_{\text{séchage}} = 100 \frac{L_2 - L_3}{L_2} \quad \text{équation VI-6}$$

$$R_r = 100 \frac{L_1 - L_3}{L_1} \quad \text{équation VI-7}$$

$$\rho = \frac{m_{\text{aérogel}}}{V_{\text{aérogel}}} \quad \text{équation VI-8}$$

$$V_p = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad \text{équation VI-9}$$

$$V_p = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad \text{équation VI-10}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad \text{équation VI-11}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \quad \text{équation VI-12}$$

$L_1$  dimension initiale du gel avant vieillissement (m)

$L_2$  dimension du gel après vieillissement (m)

$L_3$  dimension de l'aérogel (m)

$m_{\text{aérogel}}$  : masse de l'aérogel déterminée par pesée (g)

$\rho_{\text{SiO}_2}$  masse volumique de la silice pure (2,2 g.cm<sup>-3</sup>) [137]

Les dimensions des gels représentent ici l'arrête des gels et ont été déterminées par mesure au pied à coulisse.

## 2- Structure interne

Les quatre aérogels de référence caractérisés en pycnométrie Hg ont également été caractérisés en porosimétrie mercure (porosimétrie Hg) et leur surface spécifique a été déterminée par traitement BET des isothermes d'adsorption d'azote ( $S_{\text{BET}}$ ).

Le volume poreux caractérisé par porosimétrie mercure ( $V_{\text{Hg}}$ ), la fraction qu'il représente par rapport au volume poreux total (déterminé par pycnométrie Hg) ( $\%V_{\text{Hg}}$ ), le diamètre moyen des pores ( $d_{\text{Hg}}$ ) ainsi que la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et le diamètre hydraulique ( $d_h$ ) correspondant de ces aérogels sont reportés dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Volume poreux par pycnométrie Hg ( $V_{pHg}$ ), volume poreux par porosimétrie Hg ( $V_{Hg}$ ) et sa fraction par rapport à  $V_{pHg}$  ( $\%V_{Hg}$ ), diamètre moyen des pores caractérisés en porosimétrie Hg ( $d_{Hg}$ ), surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et diamètre hydraulique ( $d_h$ ) d'aérogels de référence

Echantillon	$V_{pHg}$	$V_{Hg}$	$\%V_{Hg}$	$d_{Hg}$ (nm)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_h$ (nm)
1	5,60	4,00	70,80	23,25	630	35,75
2	5,05	4,25	84,00	24,05	685	29,60
3	4,50	4,00	88,10	22,00	610	29,65
4	4,95	4,00	80,20	23,05	675	29,45
Moyenne	5,05	4,05	80,75	23,10	650	31,10
$\sigma$	0,40	0,10	6,40	0,75	31,10	2,70
$\delta_R$ (%)	6,00	2,65	6,50	2,45	4,65	7,50

## Annexe 7

### Techniques de porosimétrie au mercure non intrusive

La technique de porosimétrie au mercure permet de caractériser la texture de matériaux poreux. Cette technique de mesure consiste à placer une quantité pesée de matériau à étudier dans un récipient à très haute résistance dans lequel on fait un vide poussé pour éliminer toutes traces de substances adsorbées. Le récipient est ensuite rempli de mercure très pur et la pression augmentée progressivement. On mesure simultanément la pression et le volume de mercure qu'il est nécessaire d'injecter dans le système pour augmenter la pression.

Généralement, la théorie de Washburn [168], basée sur l'intrusion du mercure à l'intérieur de la texture poreuse du matériau, est utilisée. Selon cette loi, le volume injecté correspond à la celui qui pénètre dans les pores du matériau étudiés. Ce phénomène est réversible au cours des phases dépressurisation, avec apparition de phénomène d'hystérésis, car le mercure reste piégé dans le matériau (observation par microscopie électronique à balayage).

Pour des matériaux hyperporeux de type aérogel, ces phénomènes d'intrusion peuvent ne pas avoir lieu. En effet, les aérogels de silice par exemple, pour des pressions jusqu'à des valeurs de 200 MPa, aucun phénomène d'intrusion n'est observé. En effet, les observations au microscope ne montrent pas de trace de mercure dans l'échantillon en fin de dépressurisation. Par ailleurs, la variation de volume au cours de la dépressurisation est quasi-inexistant.

La variation de volume au cours de la phase de pressurisation résulte donc d'un phénomène irréversible de compression mécanique sous la pression mercure. Les travaux de R. Pirard [111], [169], [170], ont permis de modéliser le comportement de ces matériaux sous compression isostatique de mercure et de déterminer la distribution de taille de pores. En effet, le modèle proposé par Pirard [169], assimile les matériaux poreux à un réseau tridimensionnel de cellules cubiques dont les arêtes sont des barreaux cylindriques. L'application d'une contrainte de compression isostatique  $P$ , engendre le flambement de tous les pores dont la dimension (assimilée à la longueur des arêtes) est supérieure à  $L_p$  (selon l'équation VI-13) alors que les pores de dimensions inférieures sont intacts. Les pores ainsi flambés disparaissent. La variation du volume de l'échantillon pour chaque incrément  $dP$  de pression correspond alors au volume de pores ayant flambé entre  $P$  et  $P + dP$ .

$$L_p = \frac{K_f}{P^{0,25}}$$

équation VI-13

$K_f$  est la constante de flambement propre à chaque type de matériau. Pour les aérogels de silice étudiés dans le cadre de cette thèse, la valeur déterminée par Pirard *et al.* [111] est de  $28 \text{ nm.MPa}^{1/4}$ .

Dans le cadre de cette étude, les mesures de porosimétrie au mercure sont effectuées à l'université de Liège<sup>11</sup>. Les pressions exercées varient entre 0,01 et 200 MPa. Un porosimètre manuel est utilisé entre 0,01 et 0,1 MPa. Les échantillons sont par la suite transférés à un porosimètre de marque Carlo-Erba 2000 qui permet d'exercer des pressions variant entre 0,1 et 200 MPa.

La taille minimale de pores écrasés est de 7,5 nm et correspond à la pression maximale de 200 MPa. Par ailleurs, la plus faible pression exercée de 0,01 MPa, permet d'écraser tous les pores dont la taille est supérieure à 88 nm.

---

<sup>11</sup> Laboratoire de génie chimique, Institut de chimie, B-4000 Liège, Belgique, <http://www.ulg.ac.be/genchim>

## Annexe 8

### Mesure de la perméabilité des gels par la méthode de flexion 3 points

La perméabilité est un paramètre qui exprime la résistance d'un fluide (gaz ou liquide) à s'écouler à travers un réseau poreux (équation I-8). Bien que les gels de silice soient des matériaux ultraporeux, leur perméabilité est faible. Ceci résulte d'une phase solide très interconnectée et constituée de chaînes enchevêtrées [18].

A cause de cette faible perméabilité, il est délicat de mesurer ce paramètre en appliquant une méthode directe. Une méthode de mesure indirecte couramment utilisée pour les gels de silice est celle de la relaxation de charge en flexion 3-points. Cette méthode a été développée par Scherer *et al.* [171] et consiste à mesurer la variation de la charge avec le temps pour un gel soumis à une flexion constante. Ce test permet alors de mesurer la quantité de fluide s'écoulant à travers le gel, ce qui est en soi une mesure de la perméabilité.

Quand un gel est soumis à une flexion 3-points, deux types de relaxations apparaissent : une relaxation hydrodynamique résultant du flux de fluide dans le gel, d'une part et d'autre part, une relaxation viscoélastique du réseau solide lui-même. Dans le cas des gels de silice, la relaxation viscoélastique est attribuée à l'attaque chimique des fonctions siloxanes formant le réseau solide par le liquide contenu dans les pores [172]. Ceci est notamment observé lorsque de l'eau est présente dans la phase liquide. En présence de solvants inertes au réseau solide comme l'acétone ou l'éthanol, le gel est considéré comme purement élastique [171], [172]. Dans ce cas, la variation de charge appliquée sur le gel en fonction du temps dépend uniquement de l'écoulement du liquide à travers les pores.

Afin de mesurer la perméabilité, des gels cylindriques (de diamètre 8.6 mm et de longueur 10 cm) sont préparés puis vieillis. Ils sont par la suite lavés dans l'éthanol 8 à 10 fois, et ce pour échanger le solvant contenu dans les pores. Le gel est par la suite introduit dans un bain rempli d'éthanol où il est déposé sur 2 supports à chacune de ces extrémités. Le bain est recouvert d'un couvercle en verre plat en contact avec l'éthanol afin d'éviter la formation et la propagation d'ondes lors de l'application rapide de la charge. L'appareillage utilisé est illustré en Figure VI-3. La procédure de mesure consiste à faire descendre rapidement un poids (20g) sur le gel et le forcer à une flexion constante. La charge nécessaire pour maintenir cette flexion constante varie donc en fonction du temps. Pendant l'expérience, le poids est connecté à une cellule qui mesure régulièrement la variation de la charge.

Les résultats sont par la suite analysés en utilisant un programme d'ajustement non linéaire modifiée pour tenir compte de l'effet d'indentation au point de contact entre le gel et le pointeau, afin d'ajuster l'évolution de la charge ( $W$ ) en fonction du temps avec l'expression théorique :

$$\frac{W(t)}{W(0)} = \frac{2(1+\nu)}{3} + \frac{8(1-2\nu)}{3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-B_m^2 t / \tau_b)}{B_m^2} \quad \text{équation VI-14}$$

$\nu$  : coefficient de poisson

$B_m$  : racine de la fonction de Bessel de premier ordre,  $j_1(B_m)=0$

$\tau_b$  : temps de relaxation hydrodynamique défini par l'équation suivante :

$$\tau_b = \frac{\eta_L (1-2\nu) r_g^2}{4DG} \quad \text{équation VI-15}$$

$\eta_L$  : viscosité du liquide dans les pores

$D$  : perméabilité du gel

$G$  : module de cisaillement

$r_g$  : rayon du gel.

L'identification du taux de relaxation hydrodynamique permet ainsi de déterminer la perméabilité du gel.

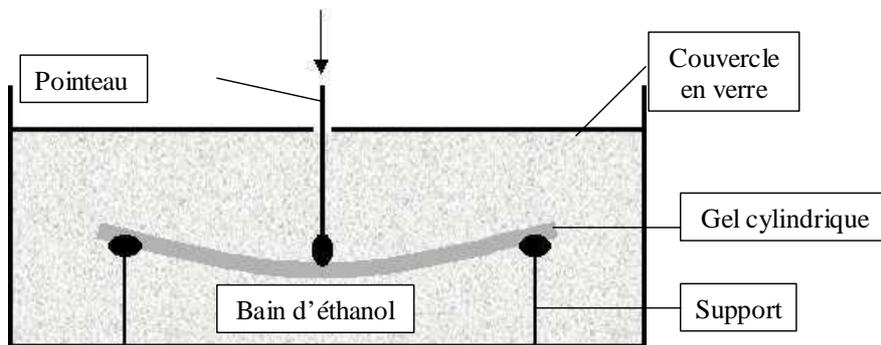


Figure VI-3: Appareil utilisé pour les tests de relaxation

## Annexe 9

### Analyse fréquentielle des résultats de lavage supercritique

La transformée rapide de Fourier a été calculée pour les différentes extractions supercritiques. Le programme de calcul utilisé est un programme Matlab.

```
*****  
close all;  
clear all;  
  
% Données expérimentale  
S = load('rapport_surface.txt');  
n = size(S,2)  
  
% Spectre fréquentiel  
Y = fft(S); % calcul de la FFT des résultats expérimentaux  
PY = Y.*conj(Y)/n; % Amplitude du spectre aux différentes fréquences  
max = max(PY); % maximum des amplitudes  
PY = PY./max; % Amplitude du spectre normalisé  
f = (0:n/2)/n; % fréquences correspondantes à une analyse  
% chromatographique toutes les 90 s normalisées  
  
% Figure du spectre fréquentiel  
figure, plot(f,(PY(1:n/2+1)))  
xlabel('f(Hz)')  
ylabel('||S_I_P_A/S_C_O_2||')  
  
*****
```

## Annexe 10

Calcul du volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA  
par l'équation d'état Peng-Robinson

Le volume molaire du mélange CO<sub>2</sub>/IPA est calculé à partir de l'équation d'état Peng-Robinson adaptée à un mélange binaire en utilisant la règle de mélange Panagiotopoulos et Reid, telle qu'utilisée par Bamberger *et al.* [131]. Elle s'écrit sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{V_m(V_m + b_m) + b_m(V_m - b_m)} \quad \text{équation VI-16}$$

P : pression (Pa)

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

V<sub>m</sub> : volume molaire du mélange (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)

a<sub>m</sub> et b<sub>m</sub> sont déterminés à partir de la règle de mélange Panagiotopoulos et Reid et sont donnés respectivement à partir de l'équation VI-17 et de l'équation VI-18.

$$a_m = x_1^2 a_1 + 2 x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2 \quad \text{équation VI-17}$$

$$b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad \text{équation VI-18}$$

où

- x<sub>i</sub> est la fraction molaire du composant i (avec i = 1 ou 2, qui désigne respectivement le CO<sub>2</sub> et l'IPA)

- b<sub>i</sub> (i = 1 ou 2) est une constante déterminée selon la relation :  $b_i = \frac{0,07780 RT_{c_i}}{P_{c_i}}$  (où T<sub>c<sub>i</sub></sub> et P<sub>c<sub>i</sub></sub> sont

respectivement la température et la pression critiques du composant i)

- a<sub>i</sub> est déterminé selon la relation :  $a_i = a_i^0 \alpha(\omega, T_r)$  avec

- a<sub>i</sub><sup>0</sup> déterminé à partir de la relation :  $a_i^0 = \frac{0,45724 R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$

- α(w, T<sub>r</sub>) est calculé par la formule [132] :  $\ln(\alpha) = m \left[ 1 - \frac{T}{T_{c_i}} \right] + n \left[ 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right]^2$

- $a_{12}$  est déterminé selon la relation :  $a_{12} = (1 - K_{12}) \sqrt{a_1 a_2}$

$$K_{12} \text{ est donné par la formule : } K_{12} = k_{12} - (k_{12} - k_{21}) x_1$$

Les paramètres  $T_{c_i}$ ,  $P_{c_i}$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $k_{12}$  et  $k_{21}$  sont déterminés expérimentalement par Bamberger *et al.* [131]. Les facteurs  $k_{12}$  et  $k_{21}$  obtenus sont respectivement 0,1467 et 0,1005. Les autres constantes sont reportées dans le Tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Paramètres de l'équation PR pour le mélange CO<sub>2</sub>/IPA [131]

	Tc (K)	Pc (bar)	m	n
CO <sub>2</sub>	304,2	73,9	0,6877	0,3813
IPA	508,3	47,6	1,1979	0,8456

Ainsi, connaissant la pression et la température, il est possible de déterminer le volume molaire du mélange dans l'autoclave ( $V_m$ ), en résolvant l'équation polynomiale suivante:

$$PV_m^3 + V_m^2 (Pb_m - RT) + V_m (-3Pb_m^2 - 2RTb_m + a_m) + (Pb_m^3 + b_m^2 RT - a_m b_m) = 0 \quad \text{équation VI-19}$$

Un programme matlab a été développé pour déterminer le volume molaire pour différentes compositions, à pression et température données.

\*\*\*\*\*

```
close all;
clear all;
format long;

% Paramètres à introduire pour les calcul

% 1- Introduire les valeurs des compositions molaires en CO2 (X1)
tab_X1 = [0 0.14 0.2 0.4 0.95 1];
nbp = size (tab_X1, 2);
% Calcul des fractions molaires en IPA correspondantes (X2)
for i=1:nbp
    tab_X2(1,i)= 1 - tab_X1(1,i);
end

% 2- Introduire les conditions de pression et de température

T = 313.15; % Introduire la température expérimentale (K)
P = 80.25; % Introduire la pression expérimentale (bar)

% Déclaration des variables

tab_K12 = [];

% Conditions de l'extraction
R = 83.14;
k12 = 0.1467;
```

```

k21 = 0.1005;

% Propriétés du CO2
m1 = 0.6877;
n1 = 0.3813;
Tc1 = 304.2;
Pc1 = 73.9;

% Propriétés de l'IPA
m2 = 1.1979;
n2 = 0.8456;
Tc2 = 508.3;
Pc2 = 47.6;

% Calcul des constantes
b1 = 0.07780*R*Tc1/Pc1;
b2 = 0.07780*R*Tc2/Pc2;

ao1 = 0.45724*R^2*Tc1^2/Pc1;
ao2 = 0.45724*R^2*Tc2^2/Pc2;

alpha1 = exp(m1*(1-T/Tc1)+n1*(1-(T/Tc1)^0.5)^2);
alpha2 = exp(m2*(1-T/Tc2)+n2*(1-(T/Tc2)^0.5)^2);

a1 = alpha1*ao1;
a2 = alpha2*ao2;

% Calcul des volumes molaires du mélange
for i = 1:nbp
    tab_K12(1,i) = k12 - (k12 - k21)*tab_X1(1,i);
    tab_a12(1,i) = (1 - tab_K12(1,i))*(a1*a2)^0.5;
    tab_am(1,i) = tab_X1(1,i)^2*a1 + 2*tab_X1(1,i)*tab_X2(1,i)*
tab_a12(1,i) + tab_X2(1,i)^2*a2;
    tab_bm(1,i) = tab_X1(1,i)*b1 + tab_X2(1,i)*b2;
    tab_B(1,i) = P*tab_bm(1,i) - R*T;
    tab_C(1,i) = -3*P*tab_bm(1,i)^2 - 2*R*T*tab_bm(1,i) + tab_am(1,i);
    tab_D(1,i) = P*tab_bm(1,i)^3 + R*T*tab_bm(1,i)^2 -
tab_bm(1,i)*tab_am(1,i);
    tab_Vm(1:3,i) = roots([P tab_B(1,i) tab_C(1,i) tab_D(1,i)]);
    tab_re(1,i) = tab_Vm(1,i)*(tab_Vm(1,i) == real(tab_Vm(1,i))) +
tab_Vm(2,i)*(tab_Vm(2,i) == real(tab_Vm(2,i))) +
tab_Vm(3,i)*(tab_Vm(3,i) == real(tab_Vm(3,i)));
end

tab_X1; % tableau Contenant les fractions molaire en CO2
tab_re; % tableau Contenant les volumes molaires du mélange

% Tracer la courbe du volume molaire en fonction de XCO2
plot(tab_X1, tab_re)
%grid on
xlabel('X_C_O_2', 'FontSize', 12)
ylabel('V_m (cm^3.mol^-1)', 'FontSize', 12)

% Exporter le tableau dans fichier excel
tab_result = [tab_X1' tab_re'];
save tab_result1.xls tab_result -ascii
*****

```

## Annexe 11

### Détermination du volume molaire de l'IPA par la méthode HBT

Pour calculer le volume molaire de l'IPA dans nos conditions de pression et de température (P, T), la méthode Hankinson-Brost-Thomson (HBT) a été utilisée [146].

Ainsi, le volume molaire de l'IPA sous haute pression ( $V$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )) est calculé à partir de l'équation VI-20.

$$V = V_s \left( 1 - c \ln \frac{\beta + P}{\beta + P_{vp}} \right) \quad \text{équation VI-20}$$

- $P_{vp}$ : pression de vapeur saturante à la température T calculée à partir de l'équation VI-21 [68] (bar).

$$\ln \left( \frac{P_{vp}}{P_c} \right) = (1-x)^{-1} \left[ (VP A) x + (VP B) x^{1.5} + (VP C) x^3 + (VP D) x^6 \right] \quad \text{équation VI-21}$$

- $P_c$ : pression critique (bar),
- $T_r$ : la pression réduite ( $T/T_c$ ) avec  $T_c$  la température critique (K) et  $x = 1 - T_r$ .
- VPA, VP B, VP C et VP D: constantes respectivement égaux à  $-8.16927$ ,  $-9.43213 \cdot 10^{-2}$ ,  $-8.10040$ ,  $7.85000$

- $c$ : calculé à partir de l'équation VI-22

$$c = j + k w_{srk} \quad \text{équation VI-22}$$

- j et k sont respectivement égaux à  $0,0861488$  et  $0,344483$
- $w_{srk}$  est le facteur acentrique de l'IPA, égal à  $0,6637$

- $\beta$ : calculé à partir de l'équation VI-23

$$\frac{\beta}{P_c} = -1 + a (1 - T_r)^{1/3} + b (1 - T_r)^{2/3} + d (1 - T_r) + e (1 - T_r)^{4/3} \quad \text{équation VI-23}$$

- e est déterminé par l'équation:  $e = \exp(f + g w_{srk} + h w_{srk}^2)$  ;
- a, b, d, f, g et h sont respectivement égaux à  $-9,070217$ ,  $62,45326$ ,  $-135,1102$ ,  $4,79594$ ,  $0,250047$  et  $1,14188$

- $V_s$  Volume du liquide saturé calculé à la pression de vapeur à partir de l'équation VI-24

$$\frac{V_s}{V^*} = V_R^{(0)} [1 - \omega_{R\delta} V_R^{(\delta)}] \quad \text{équation VI-24}$$

- $V^*$  est le volume caractéristique de l'IPA ( $2,313 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $V_R^{(0)}$  est déterminé à partir de la relation :  $V_R^{(0)} = 1 + a(1-Tr)^{1/3} + b(1-Tr)^{2/3} + c(1-Tr) + d(1-Tr)^{4/3}$
- $V_R^{(\delta)}$  est déterminé à partir de la relation :  $V_R^{(\delta)} = \frac{[e + f T_r + g T_r^2 + h T_r^3]}{(T_r - 1.00001)}$
- a, b, c, d, e, f, g, h sont respectivement égaux à -1,52816, 1,43907, -0,81446, 0,190454, -0,296123, 0,386914, -0,0427258 et -0,0480645

## Annexe 12

### Estimation de l'erreur de quantification de la concentration

Afin d'estimer l'erreur de quantification de la concentration massique en IPA dans l'autoclave (C), il faut tenir compte des erreurs sur les différents paramètres de l'équation III-8, soit :

$$C = 1000 \frac{M_{IPA}}{V_m} \frac{n_{IPA}/n_{CO_2}}{1 + n_{IPA}/n_{CO_2}}$$

Dans le cas général d'une fonction  $y$  qui dépend de différents paramètres  $x_i$ , l'erreur relative peut être calculée comme suit :

$$\left(\frac{\Delta y}{y}\right) = \frac{\left(\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2\right)^{0.5}}{y} \quad \text{équation VI-25}$$

$\Delta x_i$  : erreur absolue sur  $x_i$ .

Dans le cas de la concentration  $C$ , on considère que  $x_1$  et  $x_2$  correspondent respectivement à  $(n_{IPA}/n_{CO_2})$  et  $V_m$ . s'écrit alors sous la forme de :

$$C = k \frac{1}{x_2} \frac{x_1}{1 + x_1} \quad \text{où } k \text{ est une constante égale à } 1000 M_{IPA}$$

Ainsi, l'erreur relative de quantification de la concentration en IPA dans l'autoclave (C) s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right) = \frac{\left(\sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial C}{\partial x_i}\right)^2 \cdot (\Delta x_i)^2\right)^{0.5}}{C}$$

En développant cette formule, on obtient l'erreur suivante :

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right) = \left[ \left( \frac{\Delta x_1}{x_1} \frac{1}{1 + x_1} \right)^2 \left( \frac{\Delta x_2}{x_2} \right)^2 \right]^{0.5}$$

Comme  $x_1 \ll 1$ , l'erreur relative sur la concentration s'écrit comme suit :

$$\left(\frac{\Delta C}{C}\right) = \left[ \left( \frac{\Delta x_1}{x_1} \right)^2 \left( \frac{\Delta x_2}{x_2} \right)^2 \right]^{0.5} \quad \text{équation VI-26}$$

On considère en première approximation l'erreur relative de détermination de  $x_1$  comme étant celle de l'étalonnage du  $\mu$ CPG, soit  $\Delta x_1/x_1 = 7 \%$  (Annexe 4).

L'erreur relative de la détermination de  $V_m$  ( $\Delta x_2/x_2$ ) résulte d'une part de l'erreur sur l'estimation du volume molaire provenant de l'utilisation de l'équation Peng-Robinson estimée à 5% et d'autre part de l'erreur résultant de la fluctuation de la pression et de la température au cours de l'extraction. Afin d'estimer cette dernière, on a comparé les volumes molaires dans les conditions moyennes de pression et de température (80,25 bar et 37,5°C) avec celles déterminées (avec l'équation Peng-Robinson) dans les conditions limites de pression (80 bar-37°C et 80,5 bar-38°C) pour des compositions en IPA variant entre  $1,4 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$ . On a considéré l'erreur maximale qui est égale à 2,5 %.

En additionnant les erreurs relatives, celle correspondante à  $V_m$  ( $\Delta x_2/x_2$ ) est considéré de l'ordre de 7,5%

A partir de l'équation VI-26, l'erreur relative de quantification ( $\Delta C/C$ ) est estimée à 10 %.

## Annexe 13

### Programmes d'ajustement analytique

L'ajustement du modèle analytique aux résultats expérimentaux est effectué à l'aide du logiciel Matlab®.

Les fichiers matlab utilisés pour identifier le coefficient de diffusion effectif sont :

- "fonction\_C.m" : décrit l'équation III-20 et définit ces différents paramètres.
- "fonction\_objectif.m" : définit la fonction objectif (équation III-21) à minimiser.
- "optimisation.m" : définit la méthode de minimisation utilisée pour identifier le coefficient de diffusion effectif.

```

*****
fonction_C.m
*****

% Définition de la fonction C qui dépend de 2 paramètres inconnus:
% le coefficient de diffusion effectif (Deff) et le temps (t)

function C = fonction_C(Deff,t);

% Declaration of variables
poro      = 0.92;           % Porosité
N         = 2;             % nombre de gels par séchage
L         = 0.0525;        % longueur (m)
L         = 0.0525;        % largeur (m)
E         = 0.0095;        % épaisseur (m)
n         = 10;            % valeur a partir de laquelle on arrête
                                % le calcul de la somme infinie
V         = 1.1e-3;        % Volume de l'autoclave (m3)
Vf        = V -(N*L*l*e);  % volume libre de l'autoclave (m3)
Dsolv     = 798;           % masse volumique du 2-propanol (kg.m-3)
F         = 4.6e-6;        % Débit de CO2(m3.s-1)

% définition de la fonction C
Q0  = dsolv*N*L*l*e*poro;  % Quantité initiale en solvant
cnt = Deff*(pi^2);

```

```
K1 = 1/Vf;
K2 = -F/Vf;
K3 = Q0 * 512/(pi^6);

C = 0;
for i = 0:n
    for j = 0:n
        for k = 0:n
            alpha = cnt*((2*i+1)^2/(L^2)+(2*j+1)^2/(l^2)+(2*k+1)^2/(e^2));
            C = C + K1*K3*alpha/(alpha+K2)*(exp(K2*t)-exp(-alpha*t))...
                /((2*i+1)*(2*j+1)*(2*k+1))^2;
        end
    end
end

*****
fonction_objectif.m
*****
% définition de la fonction objectif

function S = fonction_objectif(x,temps,C_exp);
% x vecteur qui contient les variables à identifier

Deff = x(1,1);

nbp = size(C_exp,2); % Nombre de données expérimentales
S = 0;
for i = 1:nbp
    C_anal(1,i) = fonction_C(Deff,temps(1,i));
    % C_anal est la concentration analytique calculée en faisant appel au
    % fichier fonction_C.m
    S = S + ((C_anal(1,i)-C_exp(1,i))/C_exp(1,i))^2;
end

*****
optimisation.m
*****
close all;
clear all;
format long
```

```
% Entrées des valeurs experimentales : temps et concentrations

% Entrées des temps expérimentaux (s)

temps = load('temps.txt');
% Importe les temps expérimentaux à partir d'un fichier texte

nbp = size(temps,1)
% Nombre de ligne du tableau donc nombre de valeurs expérimentales

% Entrées des concentrations expérimentales (s)

C_exp = load('concentrations.txt');
% Importe les concentration expérimentales à partir d'un fichier texte
% Ces concentration sont calculés à partir des rapports SIPA/SCO2 comme
décrit dans la partie quantification

% Options de minimisation

options=optimset;
options=optimset(options,'Diagnostics','on','Display','iter',...
    'MaxFunEvals',100000,'TolX',1e-16,'TolFun',1e-16,'MaxIter',500);

% Initialisation de l'estimation

x0 = [5e-9];

% Définition de la fonction de minimisation

x = fminsearch('fonction_objectif',x0,options,temps,C_exp)
% Cette fonction fait appel au fichier 'fonction_objectif.m'
% Elle permet de faire varier x (à partir de x0) pour minimiser la fonction
% objectif

Deff = x(1,1); % Deff prend la valeur identifiée par minimisation

% Traçage de la courbe confrontant les résultats expérimentaux et
% analytiques

figure, plot(temps,C_exp,'K*'),
%Tracer la courbe expérimentale de la concnetration en fonction du temps
```

```
hold on
%Continuer à tracer des courbes sur le même graphe

plot([0:60:10000],fonction_C(Deff,[0:60:10000]),'b')
%Tracer la courbe théorique obtenue avec Deff identifié

xlabel('temps (s)','FontSize',14)
% Définition de l'étiquette de l'axe des ordonnées

ylabel('C (kg.m^-^3)','FontSize',14)
% Définition de l'étiquette de l'axe des ordonnées
legend ('résultats expérimentaux', 'résultats théoriques');
%Définition de la légende

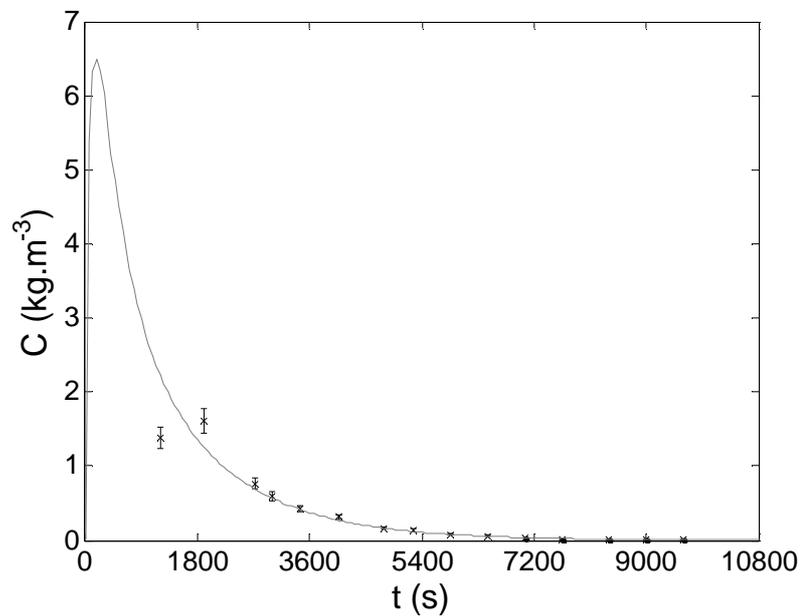
hold off
%ne plus tracer des courbes sur le même graphe

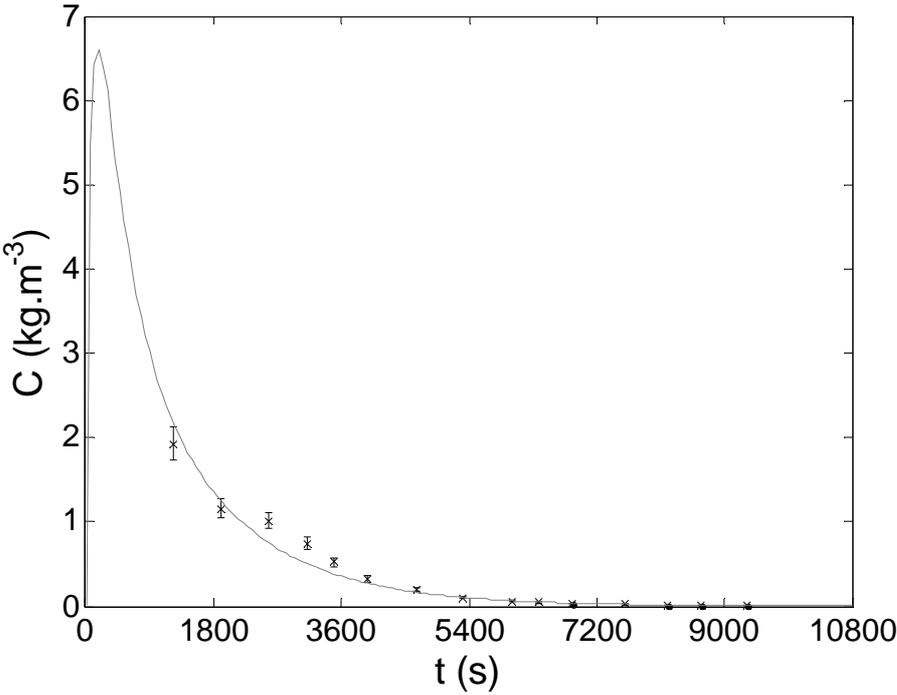
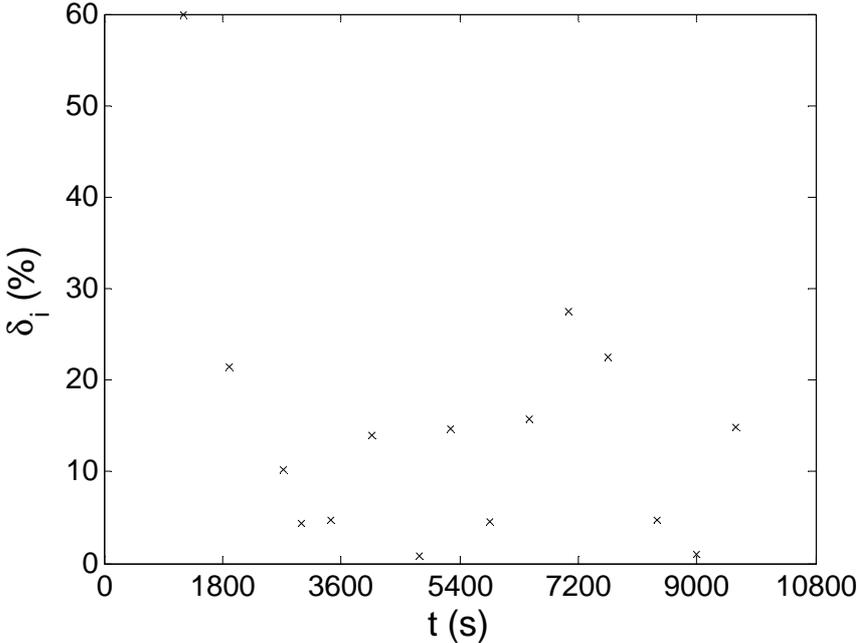
%Calcul de l'erreur moyenne relative de minimisation

somme_erreur= 0;
for i = 1:nbp
    C_anal(i,1) = fonction_C(Deff,temps(i,1));
    somme_erreur = somme_erreur + abs((C_anal(i,1)-C_exp(i,1))/C_exp(i,1));
end;
erreur = somme_erreur/nbp
*****
```

**Annexe 14****Ajustement du modèle analytique aux courbes expérimentales de lavage de référence**

Comme décrit au chapitre III, trois extractions supercritiques de référence ont été menées. Dans ce chapitre, la courbe confrontant les résultats expérimentaux et analytiques d'une de ces extractions ainsi que celles des erreurs expérimentales d'ajustement ont été reportées pour une extraction. Les courbes correspondantes aux deux autres extractions figurent ci-dessous .





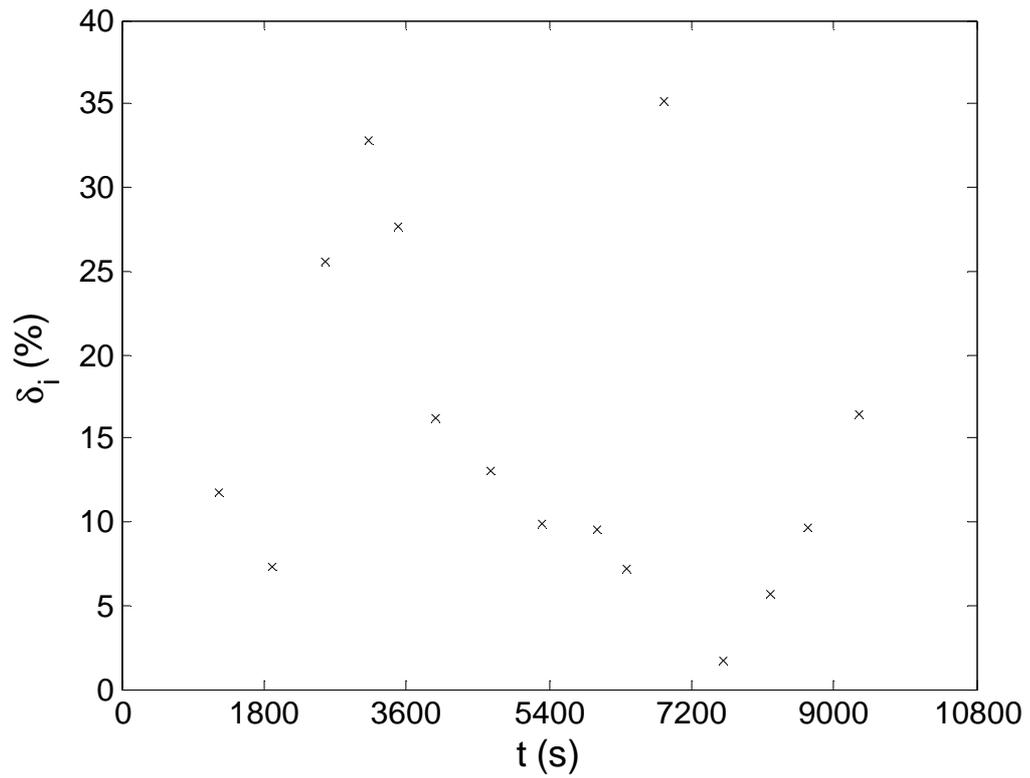


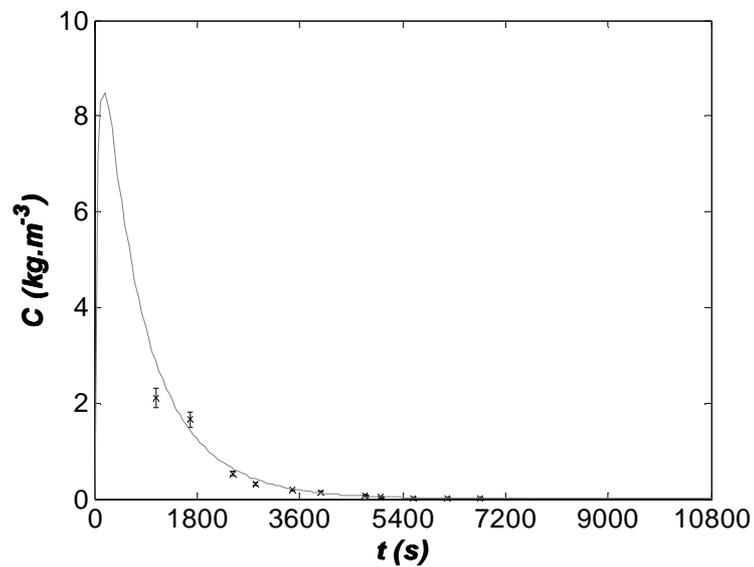
Figure VI-4 : Résultats expérimentaux de deux extractions de référence confrontées aux courbes analytiques (1.a et 2.a) et les erreurs d'ajustement correspondant (1.b et 2.b)

**Annexe 15****Ajustement du modèle analytique aux courbes de lavage des gels issus des différentes formulations**

Les courbes confrontant les résultats expérimentaux et analytiques de lavages supercritiques de gels issus des différentes formulations (P750-30%, P750\_70% et P750\_SPL) ainsi que celles des erreurs expérimentales d'ajustement sont reportées ci-dessous.

**1- Gels P750-30%**

a)



b)

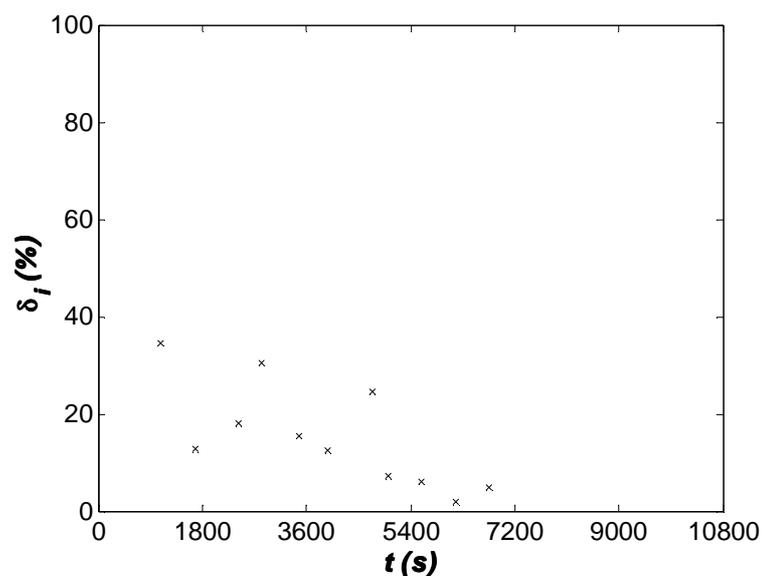


Figure VI-5 : Courbe expérimentale de lavage de gels P750\_30% confrontée à la courbe analytique (a) et les erreurs d'ajustement correspondantes (b)

## 2- Gels P750-70%

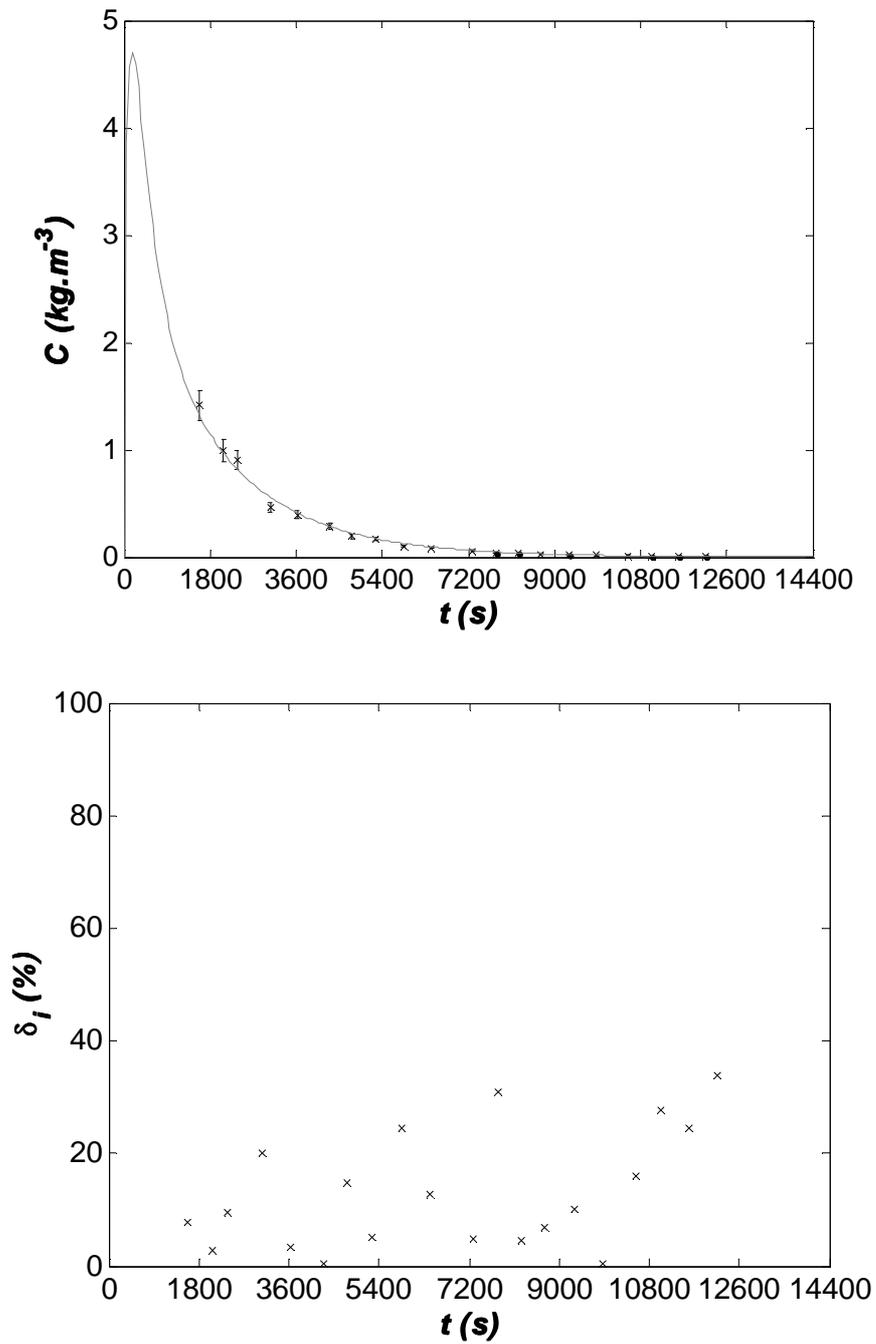
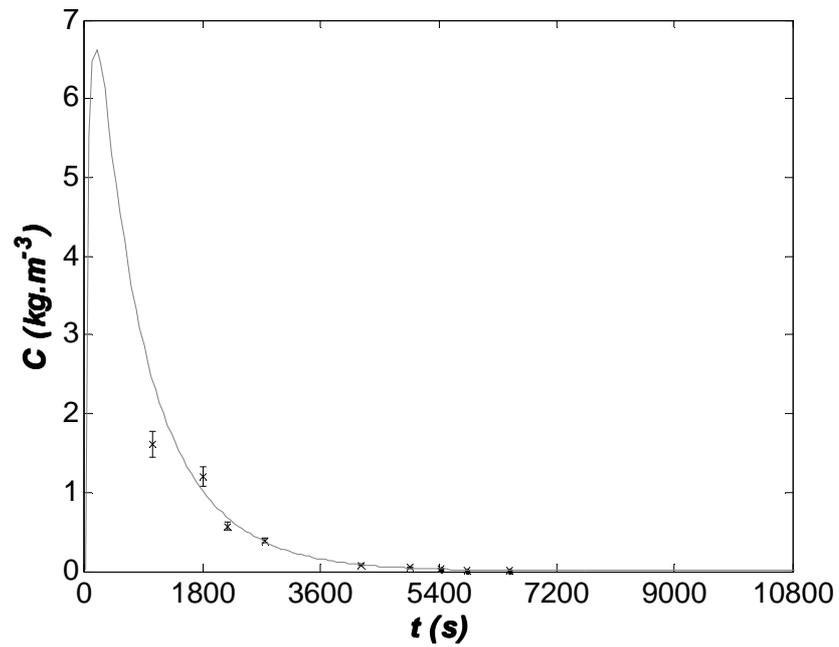


Figure VI-6 : Courbe expérimentale de lavage de gels P750\_70% confrontée à la courbe analytique (a) et les erreurs d'ajustement correspondantes (b)

## 2- Gels P750-SPL

a)



b)

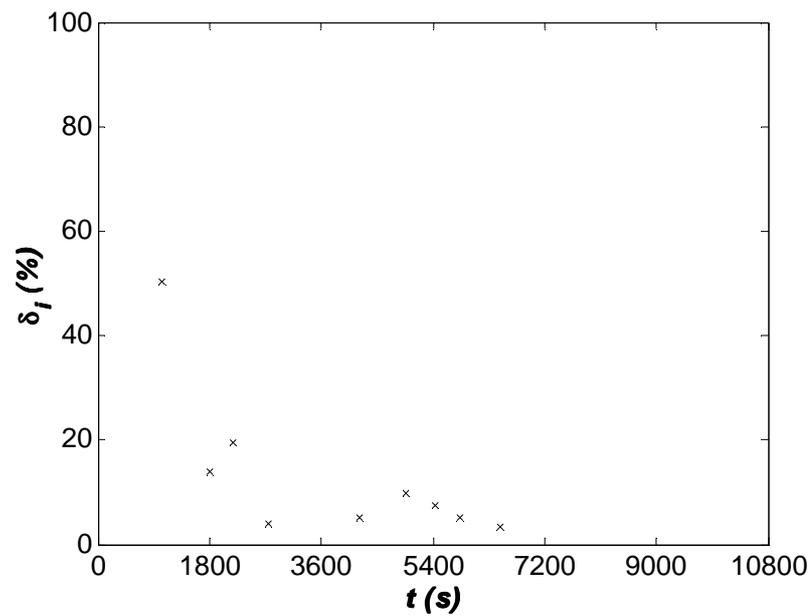


Figure VI-7 : Courbe expérimentale de lavage de gels P750\_70% confrontée à la courbe analytique (a) et les erreurs d'ajustement correspondantes (b)

## Annexe 16

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

(Article en cours de publication : Journal of Sol-Gel Science and Technology – accepté en septembre 2006)

R. A. Strøm<sup>a</sup>, Y. Masmoudi<sup>b</sup>, A. Rigacci<sup>b</sup>, G. Petermann<sup>c</sup>, L. Gullberg<sup>c</sup>, B. Chevalier<sup>d</sup>, M.-A. Einarsrud<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway

<sup>b</sup> Ecole des Mines de Paris, CEP, Sophia Antipolis, B.P. 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France.

<sup>c</sup> Airglass AB, Box 150, 24500 Staffanstorp, Sweden.

<sup>d</sup> CSTB, 24, rue Joseph Fourier, F-38400 Saint Martin d'Hères, France.

### Abstract

In order to enhance the mechanical properties of wet gels for aerogel production, aging studies by using three different routes was performed. The wet gels were prepared from a polyethoxydisiloxane precursor by using HF as a catalyst. The three different aging routes studied were i) aging in sealed mould, ii) aging in solvent and iii) aging in simulated pore liquid, i.e. a solvent with small amounts of water and HF. All aging processes gave stronger and stiffer wet gels however, a maximum in strength and stiffness was observed after a certain aging time. The simulated pore liquids allowed short aging time in the range of 8 h to achieve the maximum mechanical strength compared to the other two aging processes. From the wet gels, monolithic and transparent aerogels were obtained by supercritical drying at small-, mid- and large-scale. The aging strengthening process was successfully transferred to larger scales giving both lower density and higher transparency compared to small-scale.

### Introduction

Silica aerogel is a nanostructured material with high porosity, up to 99.8 %, and surface area in the range 500 – 1000 m<sup>2</sup>/g [1]. Since the material has many unique properties, several applications of silica aerogel have been investigated. The transparency and the excellent thermal insulation properties have brought about great interest for use of silica aerogels as insulation material for double glazing windows. For this application, monolithic aerogel sheets have been obtained by supercritical CO<sub>2</sub> drying of wet gels [2,3]. Due to the high porosity, aerogels are brittle and enhancement of the mechanical strength of the aerogels is beneficial for the application. An improved strength of the wet

gels is also of importance as it will make the gel more withstanding to handling and depressurisation stresses during drying [4]. Strengthening of wet gels might be performed by an aging process subsequent to gelation. During aging, material is transported to the neck region between particles giving a more rigid gel network. The driving force for the material transport is difference in solubility,  $s$ , for surfaces with different curvatures,  $r$ , given by the Kelvin equation, Equation 1 [5].

$$s = s_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{sl}V_m}{RT r}\right) \quad (1)$$

where  $s_0$  is the solubility of a flat surface of the solid phase,  $\gamma_{sl}$  is the solid-liquid interfacial energy,  $V_m$  is the molar volume of the solid,  $R$  is the ideal gas constant, and  $T$  is the temperature. Necks between particles have a negative curvature ( $r < 0$ ) and hence a low solubility. Material will accumulate in these convex areas after being transported from the concave surface of a particle. The smaller the particle, the larger the solubility, so the driving force will also act to dissolve the smallest particles followed by precipitation onto larger particles. This ripening mechanism will, however, lead to a coarsening of the structure and is the result after too long aging time [6]. Several studies are done on the strengthening of wet gels through aging processes [6-11]. Einarsrud *et al.* [6-10] have performed a number of studies on strengthening of alcogels by aging in tetraethoxysilane (TEOS) solutions. Structural studies of these gels showed no significant change in the geometry of the network. There was, however, an increase in both primary particle size and cluster size [8]. Hæreid *et al.* [6] have investigated the effect of aging alcogels in water and found a maximum in both  $G$  and  $MOR$  independent of the aging temperature, but the aging time required to reach the maximum decreased with increasing temperature. Reichenauer [11] showed that heat treatment ( $60^\circ\text{C}$  -  $80^\circ\text{C}$ ) of silica gels in water not only gave increased mechanical stability, but also lead to a decrease in external and micropore surface area which allows supercritical drying without significant shrinkage of the gel.

In the present work, three different aging methods have been studied in order to increase strength of wet gels made from polyethoxydisiloxane precursor: 1) aging in mould, 2) aging in solvent and 3) aging in simulated pore liquids. The aim is to study the effect of the different aging methods as well as the types of solvent used in the gel preparation with respect to shrinkage, mechanical properties and permeability of the wet gel as well as properties of the corresponding aerogels obtained through supercritical  $\text{CO}_2$  drying. The transfer of the aging processes to large scale production is also discussed.

## **Experimental**

### **Gel preparation**

Wet gels were prepared from polyethoxydisiloxane precursor P750 (PCAS, Longjumeau, France) and ethyl acetoacetate (ETAC), ethanol (ETH) or isopropanol (IPA) in volume ratio 50:50 and 21N HF (2 vol%) as catalyst [12,13]. Solvent and catalyst were stirred together before the mixture was slowly added to the precursor. After mixing, the solution was cast into Teflon tubes (inner diameter of 8.6 mm, length 10 cm), Teflon cylinders (inner diameter 3 cm, height 1 cm) (small-scale), parallelepiped gels of size  $6 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$  (mid-scale) and  $15 \times 15 \times 1.5 \text{ cm}^3$  (large-scale) and kept at room temperature for 3 hours for gelling. After gelation, the wet gels were aged for various lengths of time at room temperature to obtain higher mechanical strength. Three main principles of aging were studied; 1) aging in mould, 2) aging in a bath of solvent (ETAC, ETH or IPA), and 3) aging in a simulated pore liquid. The procedure of preparation of wet gels is given in Figure 1 together with the different aging routes. Two different recipes of simulated pore liquid were tested. Simulated pore liquid 1 consisted of ETH (96-97 %), water (3%) and HF (0-1%). Simulated pore liquid 2 consisted of ETAC (86-87 %), ETH (10 %), water (3%) and HF (0-1%). The volume ratio of gel:aging solution was 1:3. Only the best aging recipes were tested at mid-scale and large-scale. Gels at mid-scale were aged in SPL 1 and SPL 2 with 1 % HF. At large-scale gels were aged in SPL 1 and SPL2 with HF content varying from 0% to 1%.

### Wet gel characterization

The linear shrinkage during aging was observed by measuring the diameter of wet gel rods with a slide calliper as a function of aging time. After aging, the wet gel rods were washed in ethanol, four times within 24 hours at room temperature to replace the pore liquor with ethanol. Modulus of rupture (MOR) and shear modulus (G) were obtained from a 3-point beam bending method on gel rods placed in ethanol bath [14,15]. The ratio between the rod diameter and the roller span was  $\sim 10$ . The load rate was 10 - 15 mm/min. The MOR is defined as the maximum tensile stress at failure of the gel and is obtained by Equation 2 [5].

$$MOR = \frac{W_f L}{p r^3} \quad (2)$$

where  $W_f$  is the load on gel rod at failure,  $L$  is the distance between the rollers and  $r$  is the radius of the gel. 8-10 parallels were tested for every type of gels. G modulus is obtained by Equation 3 [5].

$$G = 0.868 \cdot 10^{-6} \frac{W}{\Delta} \times \frac{L^3}{r^4} \quad (3)$$

where  $W$  is the load and  $\Delta$  is the deflection of the gel.

Load-relaxation experiments were done as described by Scherer [16, 17] to measure the permeability,  $D$ . Before testing the gel rods were washed in ethanol 8 times within 48 h. During testing, the gels

were kept at constant deflection in a bath of ethanol. The characteristic pore size of the wet gel,  $r_w$ , was determined by Equation 4.

$$D = \frac{(1 - (\rho/\rho_s)) r_w^2}{4k} \quad (4)$$

where  $\rho$  is bulk density,  $\rho_s$  is skeleton density and  $k$  is the Kozeny constant.

### **Drying of gels**

At small-scale, the cylindrical gel disks were dried through an indirect supercritical CO<sub>2</sub> route [18] in a horizontal autoclave (Polaron, model E 3100). Drying at mid-scale and large-scale was performed through a direct CO<sub>2</sub> supercritical route [19, 20] in autoclaves with chambers of 1 liter and 3000 liters, respectively. At mid scale, the first step of drying, consisting in replacing the solvent within the gels with supercritical (SC) CO<sub>2</sub> by diffusion, was performed dynamically under a constant CO<sub>2</sub> flow rate. The degree of advancement was investigated experimentally by monitoring on-line the rate at which the solvent in the pores diffused into the surrounding supercritical CO<sub>2</sub>. The duration was found to be less than 3 hours for the studied gels. A detailed description of the drying system as well as the analyses mode is given elsewhere [19].

At large-scale, a manual method was used to observe the solvent concentration (ETAC) in the bulk and consequently in the pores of the gel. The drying was interrupted when the concentration was as low as a few tenths of a percent. The drying was completed in less than 24 hours.

### **Characterization of aerogels**

The density of the aerogels was determined by measuring the dimensions and weight. Surface area of the aerogels was measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis (five point) of nitrogen adsorption isotherms (Micromeritics, ASAP 2000). Spectral direct and hemispherical transmittance measurements at normal incidence,  $\tau^{n,dir}$  and  $\tau^{n,hem}$ , of the aerogels were performed using a commercial double beam spectrophotometer (Perkin Elmer  $\lambda$ 19) with an integrating sphere (Labsphere, diameter 15 cm). From the spectral data, the percentage of transmission in the visible range, %TR =  $\tau^{n,dir} / \tau^{n,hem}$ , and effective extinction coefficients, E, were calculated.

## **Results**

### **Aging and characterization of wet gels**

To study the effects of the different aging methods, gels prepared by using ETAC as solvent have been compared. Linear shrinkage of wet gels during aging using different methods is shown in Figure 2. Largest shrinkage is observed for gels aged in SPL 2, followed by gels aged in SPL 1, solvent and

mould. For all gel types most of the shrinkage occurs within the first 24 h of aging. The same shrinkage behaviour was seen for gels prepared by using IPA and ETH.

Figure 3 shows the MOR and G modulus of the wet gels as a function of aging time. A steady increase in both MOR and G with aging time is observed for gels aged in solvent or mould throughout the time period studied. By aging in SPL 1 and SPL 2, MOR and G also increase for short aging time, however, a maximum is achieved after only 1 day or less of aging. Gels prepared by using IPA or ETH as solvents showed similar properties as the gels made using ETAC. Figure 4 gives the G-modulus for gels aged in SPL 2 with HF content ranging from 0 to 1 %. The figure shows that the G-modulus of the wet gel increases as the HF content in the SPL decreases.

Permeability and characteristic pore radius for selected wet gels are given in Table 1. Aging in ETAC has no significant effect on the permeability and pore radius. All the other methods of aging, however, cause an increase in the permeability. Especially, SPL 2 gives a significant increase in permeability. The permeability has also been measured for gels aged in simulated pore liquid with 0-1% HF added, as shown in Figure 5. The permeability of the wet gels increases with increasing HF content in SPL 1 and SPL 2. The surface area of aged gels is given in Figure 6 as a function of aging time. It is assumed that no change in surface area occurs during drying [17]. The surface area decreases with aging time for all gel types. The most significant effect of aging is seen within the gels aged in SPL 1 and SPL 2. The surface area drops significantly during the first day of aging down to 500 - 600 m<sup>2</sup>/g, approximately half of the value of unaged gel. The surface area drops more rapidly using pore SPL2, showing the stronger effect of this aging method. For comparison the surface area for gels aged in solvent or in mould is only decreased to 880 m<sup>2</sup>/g and 760 m<sup>2</sup>/g, respectively, after as much as 15 days of aging.

### **Characterization of aerogels**

In Table 2, transmission ratio, TR, effective extinction coefficient, E and density of aerogel samples dried at small-, mid- and large-scale are given. The aerogel densities are in the range 0.16-0.20 g/cm<sup>3</sup> independent on which solvent was used, which is in accordance with previous studies [10]. There is a small but significant decrease in the density by up-scaling the processes to larger scale. The effective extinction coefficient values shows that the best optical properties are obtained for gels aged in SPL 2 with no HF added. By increasing the HF content in the SPL, the transparency decreases. Gels aged in ETAC also have relatively good transparency. In Table 3, the optical properties are given for small-scale samples prepared using different solvents and aging methods. Aging in solvent stands out as the best aging method with respect to optical properties. Of the three solvents used, ETAC gives the lowest extinction coefficient, followed by IPA. Gels made from ETH are the least transparent.

## Discussion

### Aging/properties of wet gels

The aging processes involved gave an increase in strength and stiffness of the silica gels. In particular, the aging in simulated pore liquid caused significant rapid increase in these properties, followed by a decrease. The strong aging effect of the SPL 1 and SPL 2 is seen also in the linear shrinkage during aging. A considerable higher shrinkage occurs for these types of gels than for gels aged in solvent or mould. For gels aged in SPL 2, the shrinkage is complete after 8 h of aging, whereas for gels aged in SPL 1, solvent and mould the shrinkage continues throughout the time period studied.

A maximum in mechanical properties were obtained for gels that were aged in solvent or in mould after  $\geq 6$  and  $\geq 9$  days, respectively, as shown in Figure 3. By aging in SPL, a considerable reduction in the aging time is possible. Maximum in MOR and G coincide after  $\leq 8$  hours for gels aged in SPL2 and  $\leq 24$  h for gels aged in SPL1. This strong effect of aging was expected from the simulated pore liquids since silica has a higher solubility in water than in solvents like ETAC, ETH and IPA. With 3% water and 1% HF, the aging process will occur at a higher rate.

Two different mechanisms operate during aging that affects the structure and properties of a gel; a) neck growth from reprecipitation of silica dissolved from particle surface onto necks between particles and b) dissolution of smaller particles and precipitation onto larger ones. These mechanisms operate simultaneously, but at different rate, as illustrated in Figure 7. During the first period of aging, driven by the difference in solubility, silica will dissolve from the main particles and reprecipitate onto the contact points between particles. This neck growth gives a stronger, more rigid gel. Gradually the solubility difference between small and larger particles will be greater than the solubility difference between particle surface and necks between particles. As this mechanism take over, coarsening of the network occurs. This change in dominating aging mechanisms gives the trend shown for gels aged in SPL 1 and SPL 2 in Figure 3, with an increase in MOR and G-modulus with aging time and subsequent decrease after one day of aging. We assume that the same aging mechanisms exist for all four aging methods studied, but at different time scale. By prolonging the aging time for the gels aged in mould or in solvent, a decrease of MOR and G-modulus would be expected to eventually take place.

The maximum value of G is much lower for gels aged in SPL for gels aged in mould or solvent. It is obvious from Figure 4 that introducing HF to the aging liquid, gives a less rigid wet gel. This can be explained by the high solubility of silica in HF solution [21]. Higher dissolution rate of silica causes the coarsening mechanism to take over more rapidly. A coarser gel network with less particle-particle contact points gives a less rigid wet gel. This is also the explanation for the significant increase in permeability when the HF amount in SPL 1 and 2 is increased, Figure 5. The coarsening mechanism

where small particles dissolve and reprecipitate onto larger ones also leads to increasing characteristic pore size as shown in Table 1.

As shown in Figure 6, the surface area of aerogels decreases with aging time for all the gel types due to the filling of necks and pores during aging. The decrease in surface area corresponds to the change in shrinkage of the wet gels during aging with a much more rapid decrease in surface area for gels aged in SPL1 and 2. The driving force for the mass transport in both mechanisms is the dependence of silica solubility with the curvature. This means that the change in surface area of the aerogel is related to the increase in neck size during aging and hence the shear modulus of the wet gel. The correlation between surface area and G modulus and surface area and MOR is given in Figure 8. The different series follow the same trend. This indicates that the aging mechanisms are the same for the different aging methods studied, only at a different time rate.

### **Effect of scale-up on aerogel properties**

Slightly lighter aerogels were obtained at mid-scale and large-scale than at small-scale. This behaviour probably results from the direct supercritical CO<sub>2</sub> route where mechanical stresses were avoided during drying compared to the liquid route [20]. Nevertheless, for all aerogels the densities were quite similar and range from 0.16 to 0.20 g/cm<sup>3</sup>. Gels prepared with ETH or IPA instead of ETAC at small scale also had densities in the same range.

Table 2 shows that the best aging method with respect to optical properties is aging in SPL 2 with low HF content. The presence of HF during aging leads to more rapid coarsening of the gel network and a following increase in particle size. According to previous works, this particle size enhancement will cause a shift in Rayleigh scattering from the UV to the visible region, and hence give poorer transmittance [17]. This can explain that gels aged in ETAC also obtained good optical results, since no extensive coarsening have taken place within these gels. Table 2 also shows that by scaling up the size of the gels, the optical properties of the gels are improved. Gels aged in SPL 2 (1% HF) are for example slightly better at large-scale compared to small-scale gels. The optical properties, however, vary with the type of solvent used in the gels preparation. Table 3 shows that ETAC gels are more transparent than the two other gel types. Of the three different synthesis solvents tested, ETH gave the poorest optical properties.

### **Conclusion**

Aging wet gels in SPL2 (ETAC based), gave a significant shortening in aging time, with a maximum in MOR and G modulus after 8 h or less of aging. The corresponding increase in permeability was almost five times the value of an unaged gel. The G-modulus can, however be increased by reducing

the HF content in the aging liquid which will also give better optical properties of the aerogel. Hence, the best procedure to prepare and strengthen wet gels should be chosen as a compromise between the desired mechanical and structural properties. Monolithic and transparent aerogels have been achieved by supercritical drying of gels at all scales and up-scaling the process even gave aerogels with lower density and higher transparency.

## Acknowledgements

This work is a part of the EU project, HILIT+, contract ENK6-CT-2002-00648.

Financial support from the European Commission is highly acknowledged.

Particular thanks are addressed to P.A. Bonnardel and J. Slifirski (PCAS, France).

Thank you to the other members of the HILIT+ project for their helpful collaboration: K.I. Jensen, J.M. Schultz and F.H. Kristiansen (DTU, Denmark), P. Nitz (FhG-ISE), B. Sunden and V. Andersson (LTH, Sweden).

## References

- [1] J. Fricke, A. Emmerling, *Structure and Bonding* 77 (1992) 37.
- [2] G. Ortmanns and J. Fricke, *Moderne Fenster. Physik ins unsere Zeit* 19 (1987) 1.
- [3] K.I. Jensen, *J. Non Cryst. Sol.* 145 (1992) 237.
- [4] T. Woignier, G.W. Scherer, A. Alaoui, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 3 (1994) 122.
- [5] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Academic press Inc., London, 1990).
- [6] S. Håreid, J.M. Anderson, M.-A. Einarsrud, D.W. Hua, D.M. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* 185 (1995) 221.
- [7] S. Håreid, M.-A. Einarsrud, G.W. Scherer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 3 (1994) 199.
- [8] M.-A. Einarsrud, M.B. Kirkedelen, E. Nilsen, K. Mortensen, J. Samseth, *J. Non-Cryst. Solids* 231 (1998) 10.
- [9] M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 122.
- [10] M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, F. Ehrburger-Dolle, *J. Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 1.
- [11] G. Reichenauer, *J. Non-Cryst. Solids* 350 (2004) 189.
- [12] G.M. Pajonk, E. Elaloui, P. Achard, B. Chevalier, J.L. Chevalier, M. Durant, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 1.
- [13] R. Begag, G.M. Pajonk, E. Elaloui, B. Chevalier, *Mater. Chem. Phys.* 58 (1999) 256.
- [14] M.-A. Einarsrud, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 122.
- [15] S. Håreid, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud, *J. Porous Mater.* 2 (1996) 315.
- [16] G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 18.

- [17] G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* 201 (1996) 1.
- [18] P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, *Mater. Lett.* 3 (1985) 363.
- [19] Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, P. Achard, J. Drying. Tech., Accepted, November 2005, In Press.
- [20] A. Rigacci, G. Petermann, L. Gullberg, K.I. Jensen, J.M. Schultz, B. Chevalier, D. Valette, P. Archard, G.M. Pajonk, M. Ryden, S. Bauthier, M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, In: Proceedings of the Seventh Meeting on Supercritical Fluids, Antibes/ Juan-Les-Pins, France, December, 6-8, 2000.
- [21] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica* (John Wiley & Sons, New York, 1975).

## Tables

Table 1. Permeability and characteristic pore size for aged wet gels.

Aging method	Aging time (days)	Permeability( $\text{nm}^2$ ) $\pm 10\%$	Characteristic pore size (nm) $\pm 5\%$
Unaged	0	8.9	10.2
Mould	8	13.2	12.7
ETAC	8	7.5	9.5
SPL 1	1	20.6	15.9
SPL 1	4	21.8	16.4
SPL 2	1	41.1	22.2

Table 2. Transmission ratio, T.R., effective extinction coefficient, E, and density of selected aerogels prepared at small-, mid- and large-scale, using different aging processes.

Aging	Small-scale (d ~3 cm)			Mid-scale (10 x 6 x 1 $\text{cm}^3$ )			Large-scale (15 x 15 x 1.5 $\text{cm}^3$ )		
	T.R. (%)	E ( $\text{m}^{-1}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) $\pm 5\%$	T.R. (%)	E ( $\text{m}^{-1}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) $\pm 5\%$	T.R. (%)	E ( $\text{m}^{-1}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) $\pm 5\%$
ETAC	87.3	15.8	0.16	-	-		-	-	
SPL 1 (1 % HF)	85.4	17.7	0.20	73.0	31.4	0.17	56.0	27.3	0.16
SPL 1 (0.25 % HF)	-	-		-	-		59.2	24.0	1.16
SPL 1 (0.50 % HF)	-	-		-	-		61.9	24.0	0.16
SPL 2 (1 % HF)	74.4	27.7	0.19	-	-	0.17	64.6	22.9	0.16
SPL 2 (0 % HF)	-	-		-	-		81.9	13.0	0.16
SPL 2 (0.25 % HF)	-	-		-	-		73.9	16.3	0.16

Table 3. Transmission ratio, T.R. and effective extinction coefficient, E, of selected small-scale aerogels (diameter ~3 cm; height ~1 cm) synthesized from different solvents and aged by different methods.

Synthesis solvent	Aging medium	T.R. (%)	E ( $\text{m}^{-1}$ )
ETAC	ETAC	87.3	15.8
ETAC	SPL 1 (1 % HF)	85.4	17.7
ETAC	SPL 2 (1 % HF)	74.4	27.7
ETH	ETH	82.0	30.3
ETH	SPL 1 (1 % HF)	72.7	39.6
ETH	SPL 2 (1 % HF)	66.3	44.7
IPA	IPA	89.0	26.0
IPA	SPL 1 (1 % HF)	79.0	32.9
IPA	SPL 2 (1 % HF)	71.6	37.6

## Figures

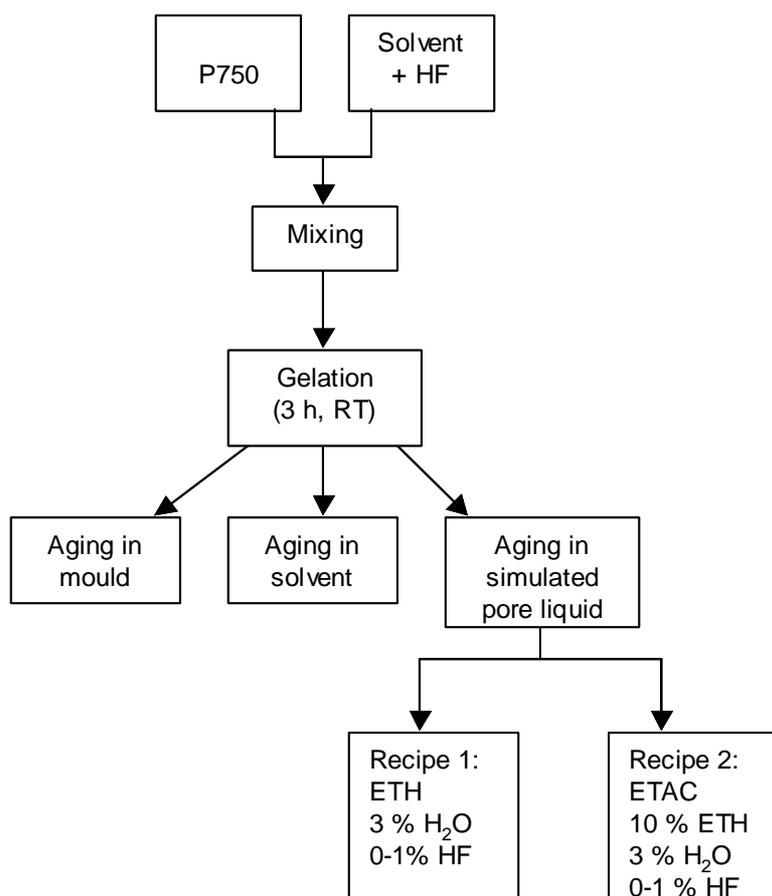


Figure 1. Three different routes of aging of wet gels.

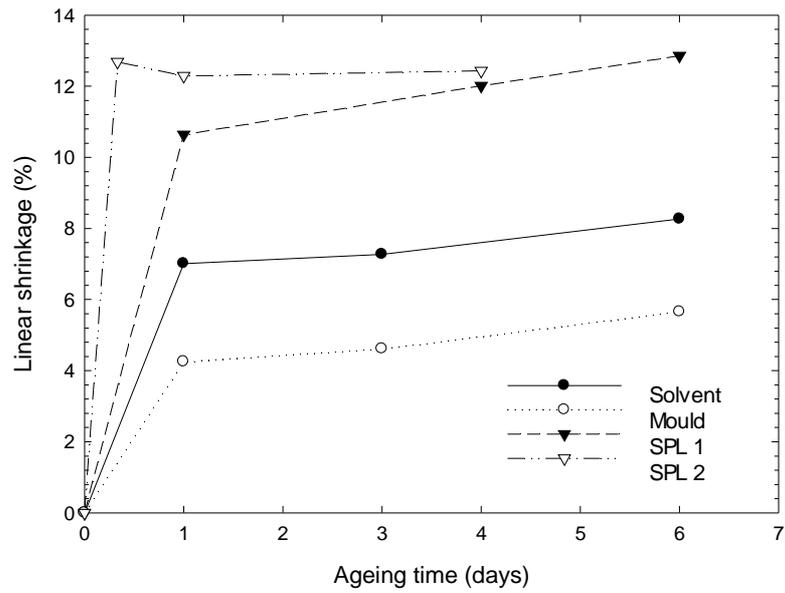


Figure 2. Linear shrinkage during aging for gels aged in mould, ETAC, simulated pore liquid 1 (SPL1) and simulated pore liquid 2 (SPL2).

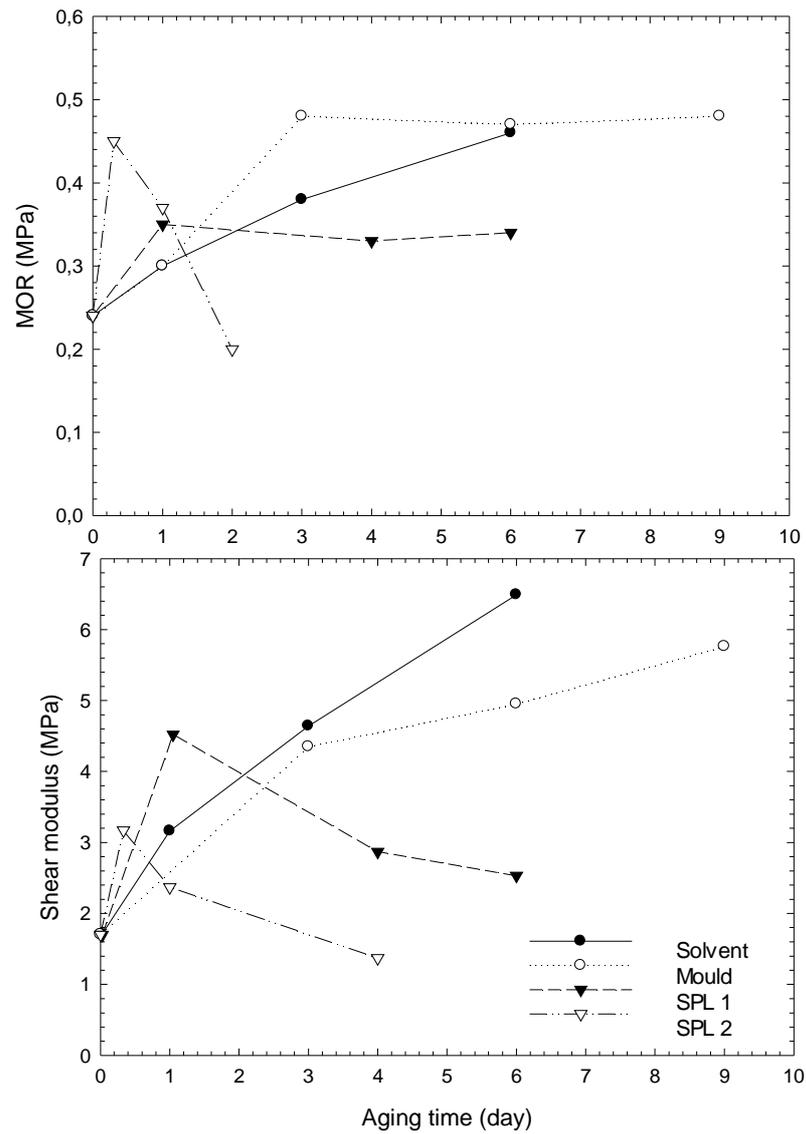


Figure 3. Modulus of rupture and shear modulus as a function of aging time for gels aged in mould, ETAC, simulated pore liquid 1 (SPL1) and simulated pore liquid 2 (SPL2).

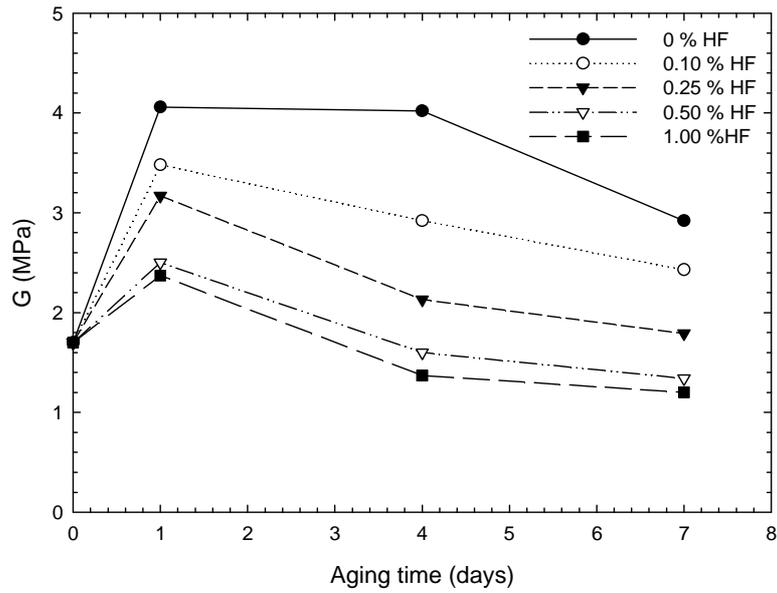


Figure 4. Shear modulus as a function of aging time for gels aged in simulated pore liquid 2 with HF content varying from 0-1 %.

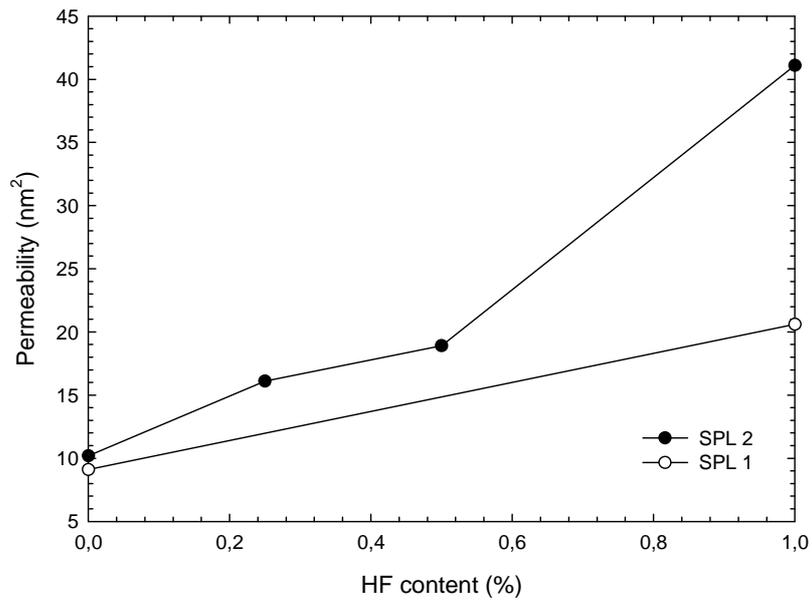


Figure 5. Permeability as a function of HF content for wet gels aged in simulated pore liquid 1 and 2 (SPL 1 and 2).

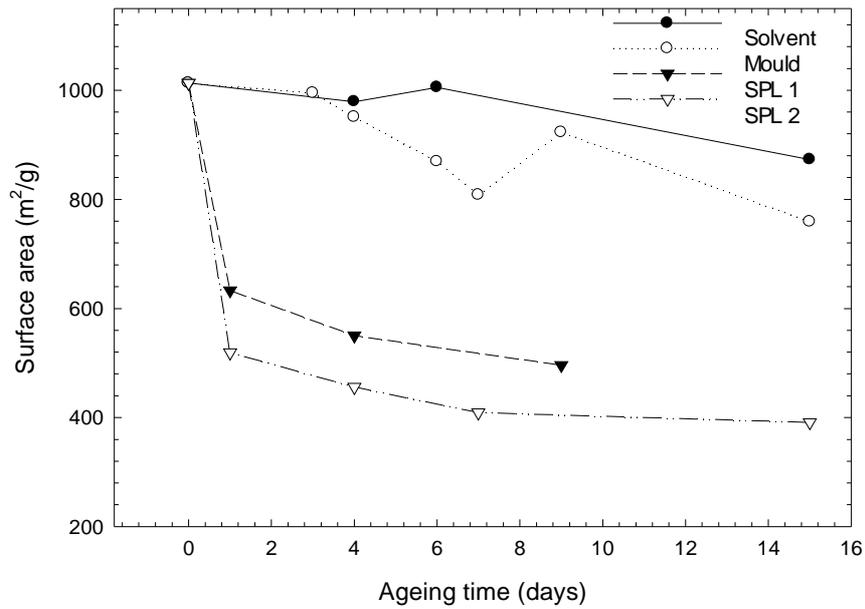


Figure 6. Surface area as function of aging time for wet gels aged in mould, ETAC, simulated pore liquid 1 and simulated pore liquid 2. The lines are drawn as guides to the eye.

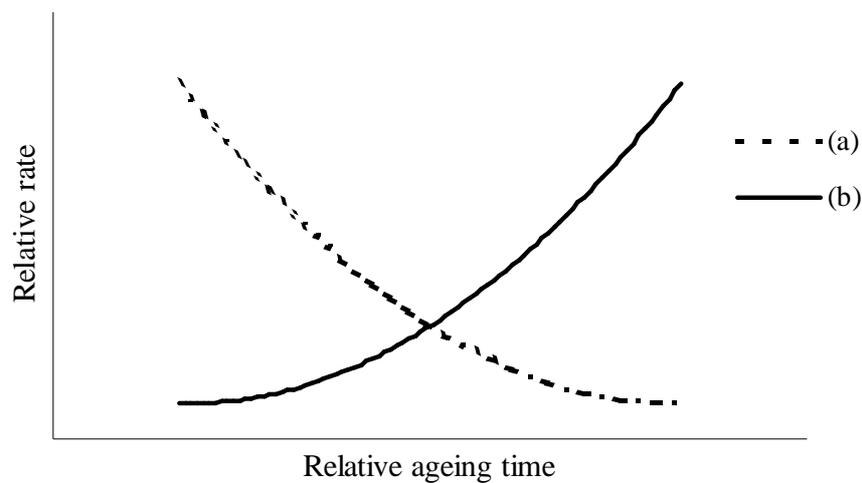


Figure 7. Relative aging rate as function of time for two aging mechanisms: (a) Reprecipitation of silica dissolved from the particle surfaces onto the necks between particles. (b) Reprecipitation of small dissolved silica particles onto larger ones.

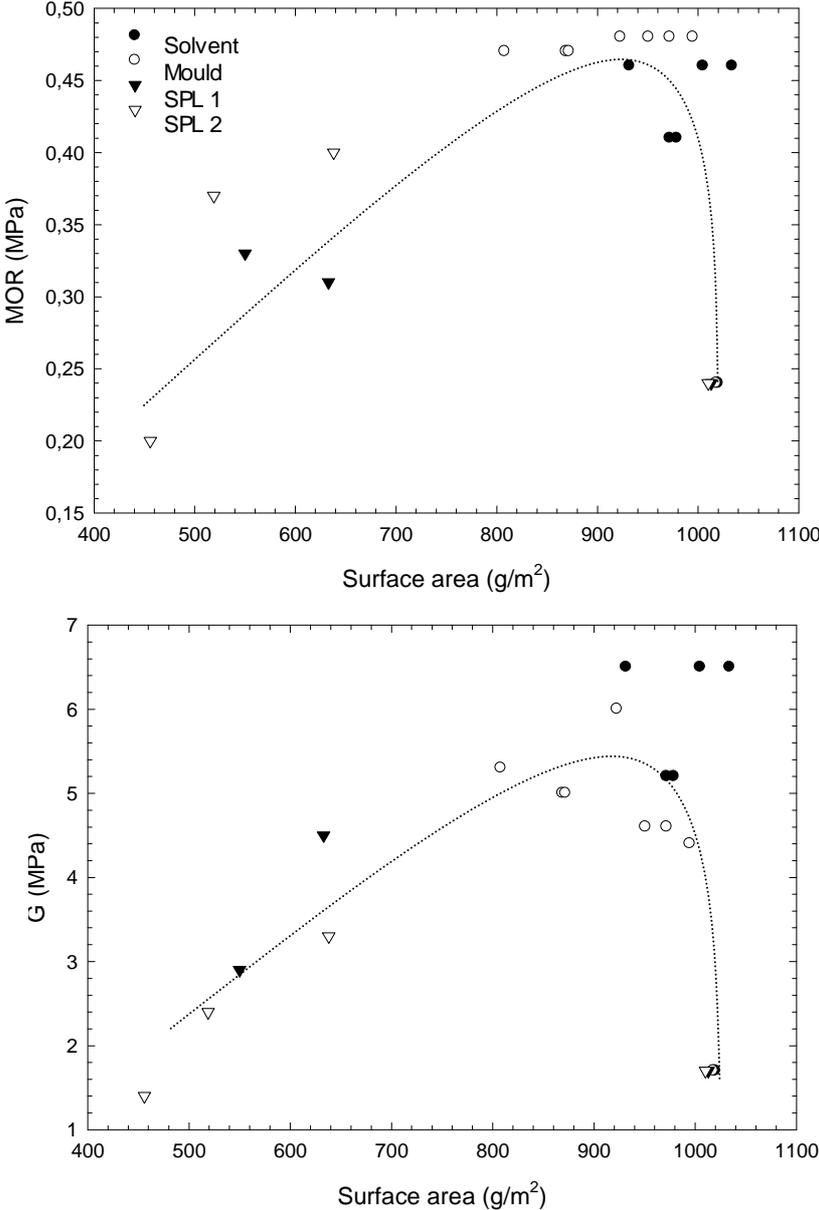


Figure 8. Modulus of rupture (a) and shear modulus (b) as function of surface area for gels aged in mould, ETAC, simulated pore liquid 1 (SPL1) and simulated pore liquid 2 (SPL2). The dotted lines are drawn as guidance to the eye.

---

## Références bibliographiques

---

- 1 J.J. Pietron, D.R. Rolison, Improving the efficiency of titania aerogel-based photovoltaic electrodes by electrochemically grafting isopropyl moieties on the titania surface, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 107-112.
- 2 J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat and 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.
- 3 ADEME, Les chiffres clés du bâtiment, édition 2002.
- 4 S. Furfari, Améliorer l'efficacité énergétique des bâtiments, l'innovation dans le secteur de l'énergie, Charleroi expo, 14 Mai 2004, 4.
- 5 R. Caps, U. Hienemann, M. Ehrmanntraut, J. Fricke, Evacuated insulation panels filled with pyrogenic silica powders: properties and applications, *High Temperatures-High Pressures*, 32, 2001, 151-156.
- 6 F. Schwertfeger, Innovative heat insulation with aerogels, *Future special science – The Hoechst magazine*, 2, 1997, 28-33.
- 7 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, 131-139.
- 8 K. Duer, S. Svendsen, Monolithic silica aerogel in superinsulating glazings, *Solar Energy*, 63, 1998, 259-267.
- 9 E. Elaloui, P. Achard, B. Chevalier, J.L. Chevalier, M. Durant, G.M. Pajonk, Improved monolithic aerogel for transparent glass spacer in innovative windows, *Proceedings of SPIE*, 1727, 1992, 402-417.
- 10 K.I. Jensen, J.M. Schultz and F.H. Kristiansen, Development of windows based on highly insulating aerogel glazings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 351-357.
- 11 J.M. Schultz, K.I. Jensen, F.H. Kristiansen, Super insulating aerogel glazing, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89, 2005, 275-285.
- 12 Highly Insulating and Light Transmitting aerogel glazing for window, Final report of the contract JOR3-CT97-0187 .

- 13 Highly insulating and Light transmitting aerogel glazing for super insulating windows, Final public report of the contract ENK6-CT-2002-00648.
- 14 A. Borne, Etude des relations entre la structure et la transparence de l'aérogel de silice, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1996.
- 15 A. Rigacci, M. Tantot-Neirac, Aerogel-like materials for building super-insulation, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium in Nanotechnology in Construction, November 2005, Bilbao, Spain.
- 16 Development and investigation of evacuated windows based on monolithic silica aerogel spacers, Final report of the contract JOU2-CT92-0192.
- 17 S.S. Kistler, Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature*, 227, 1931, 741.
- 18 J. Phalippou, L. Kocon, Aérogels : Aspects fondamentaux, *Techniques de l'ingénieur*, AF3609, 2004.
- 19 S.S. Kistler, Coherent expanded aerogels, *Journal of Physical Chemistry*, 36, 1932, 52-64.
- 20 S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, Inorganic Oxide aerogels, *Advances in Colloid and Interface Science*, 5, 1976, 245-273.
- 21 R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, *Journal of American Chemical Society*, 72, 1950, 5705-5712.
- 22 H. Schmidt, H. Kaiser, *Science of ceramic chemical processing*, L.L. Hench, D.R. Ulrich, Wiley Interscience, 1986, 87.
- 23 P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, Advances in production of transparent silica aerogels for window glazings, in *Aerogels*, Eds. J. Fricke, Springer-verlag, New York, 1986, 31-37.
- 24 K. Unger, B. Scharf, Controlled porosity silica support from hydrolytic polycondensation reaction of poly(ethoxysiloxane), *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(2), 1976, 377-380.
- 25 C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, Sol-gel transition in simple silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 1982, 47-64.
- 26 K.W. Klemperer, V.V. Mainz, D.M. Millar, Better ceramics through chemistry, II, Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D. Ulrich, Materials Research Society, 1986, 21.
- 27 E. Elalaoui, Elaboration d'aéro- et de carbo-gels de monolithes de silice transparents, à partir de nouveaux précurseurs polyethoxydisiloxane pour l'isolation thermiques des enveloppes transparentes, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon I, 1994.

- 28 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.
- 29 A. Rigacci, Elaboration d'aérogels de silice monolithiques et étude des relations entre leur structure et leur conductivité thermique équivalente, Thèse de doctorat, Centre d'énergétique, Ecole des Mines de Paris, 1998.
- 30 C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science : The Physics and chemistry of sol-gel processing, chapitre 3 : Hydrolysis and condensation II : Silicates, Academic Press, 1990, 97-233.
- 31 J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- 32 C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science : The Physics and chemistry of sol-gel processing, chapitre 5 : Gelation, Academic Press, 1990, 303-355.
- 33 S. Haereid, Preparation and characterizations of transparent monolithic silica xerogels with low density, Thèse de doctorat, Institut de Chimie Inorganique, Université de Trondheim, 1993.
- 34 R.A. Assink, B.D. Kay, Sol-Gel Kinetics, Journal of Non-Crystalline Solids, 99, 1988, 359-370.
- 35 A.A. Venkatewara, G.M. Pajonk, N.N. Parvathy, Influence of molar ratios of precursor, catalyst, solvent and water on monolithicity and physical properties of TMOS silica aerogels, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 3, 1994, 205-217.
- 36 J. Zarzycki, Science of Ceramic chemical processing, Eds. L.L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley Interscience, 1986, 21.
- 37 A.J. Vega, G.W. Scherer, Study of structural evolution of silica gel using  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR, Journal of Non-Crystalline Solids, 111, 1989, 153-166.
- 38 R.K. Iler, The chemistry of Silica, Wiley Interscience, 1979.
- 39 P.J. Davis, R. Desphande, D.M. Smith, C.J. Brinker, R.A. Assink, Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. IV. Varying pore fluid pH, Journal of Non-Crystalline Solids, 167, 1994, 295-306.
- 40 P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, Pore structure evolution in silica gel during aging/drying I. Temporal and thermal aging, Journal of Non-Crystalline Solids, 42, 1992, 189-196.
- 41 G.M. Pajonk, E. Elalaoui, 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 n°95 08573, 1995.

- 42 T. Muzino, H. Nagata, S. Manabe, Attempts to avoid cracks during drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 1988, 236-240.
- 43 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.
- 44 S. Hæreid, J.M. 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.
- 45 M. Yamane, S. Okano, Low temperature synthesis of a monolithic silica glass, *Yogyo Kyokai-shi*, 87, 1979, 56-60.
- 46 G. Reichenauer, Thermal aging of silica gels in water, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 189-195.
- 47 S. Hæreid, M.-A. Einarsrud, G.W. Scherer, Mechanical strengthening of TMOS-based aerogels by aging in silane solutions, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 1994, 199-204.
- 48 M.-A. Einarsrud, Light gels by conventional drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 1-7.
- 49 S. Hæreid, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud, Properties of silica gels aged in TEOS, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204, 1996, 228-234.
- 50 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.
- 51 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.
- 52 A. Rigacci, M.-A. Einarsrud, E. Nilsen, R. Pirard, F. Ehrburger-Dolle, B. Chevalier, Improvement of the silica aerogel strengthening process for scaling-up monolithic tile production, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 196-201.
- 53 C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science : The Physics and chemistry of sol-gel processing*, chapter 8 : Drying, Academic Press, 1990, 453-513.
- 54 L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, Irreversible volume shrinkage of aerogels under isostatic pressure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194, 1996, 283-290.
- 55 G.W. Scherer, R.M. Swiatek, Measurement of permeability II. Silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113, 1989, 119-129.

- 56 G.W. Scherer, Drying gels. I. General theory, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, 1986, 199-225.
- 57 R. Deshpande, D. Hua, D. Smith, C.J. Brinker, Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 144, 1992, 32-44.
- 58 J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *Journal of Materials Science*, 17, 1982, 3371-3379.
- 59 L.L. Hench, in *Science of Ceramics Chemical Processings*, Eds. L.L. Hench, and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1986, 52-64.
- 60 E. Hümmer, X. Lu, T. Rettelbach, J. Fricke, Heat transfer in opacified aerogel powders, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 1992, 211-216.
- 61 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.
- 62 R. Deshpande, D.M. Smith, C.J. Brinker, Preparation of high porosity xerogel by chemical surface modification, WO-B 94/25149, 1994.
- 63 V.D. Land, T.M. Harris, D.C. Teeters, Processing of low-density silica gels by critical point drying or ambient pressure drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283, 2001, 11-17.
- 64 A. Bisson, E. Rodier, A. Rigacci, D. Lecomte, P. Achard, Study of evaporative drying of treated silica gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, 2004, 230-237.
- 65 F. Swertfeger, N. Hüsing, U. Schubert, Influence of the nature of organic groups on the properties of organically modified silica aerogels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 1994, 103-108.
- 66 G.W. Scherer, Freezing gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 155,1-25.
- 67 G.M. Pajonk, Drying methods preserving the textural properties of gels, *Revue de Physique Appliquée*, Colloque C4, Supplément au n°4, Tome 24, Avril 1989, 13-22.
- 68 R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- 69 S.S. Kistler, Coherent Expanded Aerogels, *Journal of Physical Chemistry*, 36, 1932, 52-64.
- 70 G. Brunner, Gas extraction, *An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes*, Eds. H. Baumgärtel, E.U. Franck, W. Grünbein, Steinkopff Darmstadt, Springer, New York, 1994.
- 71 J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, Glasses from aerogels- Part1: The synthesis of monolithic silica aerogels. *Journal of Materials Science*, 1990, 25, 3111-3117.

- 72 G.W. Scherer, Stress development during supercritical drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 145, 33-40.
- 73 G.W. Scherer, Stress in aerogel during depressurization of autoclave : I. Theory, *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 1994, 127-139.
- 74 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.
- 75 T. Woignier, Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels, Thèse de fin d'étude, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, 1984.
- 76 J.G. Lierop, A. Huizing, W.C.P.M. Meerman, Preparation of dried monolithic SiO<sub>2</sub> gel bodies by an autoclave process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 82, 1986, 265-270.
- 77 S. Yoda, S. Ohshima, Supercritical drying media modification for silica aerogel preparation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248, 1999, 224-234.
- 78 T. Woignier, J. Phalippou, J.F. Quinson, M. Pauthe, F. Laveissiere, Physicochemical transformation of silica gels during hypercritical drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 1992, 25-32.
- 79 T. Woignier, J. Phalippou, Skeletal density of silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 93, 1987, 17-21.
- 80 Ph. Dieudonné. A. H.. Alaoui, P. Delord, J. Phalippou, Transformation of nanostructure of silica gels during drying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262, 2000, 155-161.
- 81 S. Kitahara, K. Takada, T. Sakata, H. Muraishi, Porosity change of silica gels by the alkoxylation of their surfaces, *Journal of Colloid Interface Science*, 84, 1981, 519-525.
- 82 M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation, *Journal of Materials Science*, 1984, 19, 1656-1665.
- 83 K. Tajiri, K. Igarashi, T. Nishio, Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 1995, 83-87.
- 84 S. Henning, Large scale production of Airglass, in *Aerogels*, Eds. J. Fricke, Springer-Verlag, New York, 1986, 38-41.
- 85 A. Boyde, *Scanning Electron Microscopy*, 1, 1977, 37.
- 86 A.W. Francis, Ternary systems of liquid carbon dioxide, *Journal of Physical Chemistry*, 58, 1954, 1099-1114.
- 87 P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus, Ambient-Temperature supercritical drying of transparent silica aerogels, *Materials Letters*, 3, 1985, 363-367.

- 88 P.H. Tewari, A.J. Hunt, Process for forming transparent aerogel insulating arrays, U.S Patent 4, 610, 863, 1986.
- 89 M.J. van Bommel, A.B. de Haan, Drying of Silica gels with supercritical carbon dioxide, *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 943-948.
- 90 D. Richon, Equilibrios Multifasios en Fluidos Supercriticos basis de termodinamica, II Simposium Internacional Esiqie, May 1996.
- 91 S.R. Springston, M. Novotny, Mobile phase solute mass transfer in supercritical fluid chromatography, *Analytical Chemistry*, 56, 1984, 1762-1776.
- 92 G.M. Scheinder, Physicochemical aspects of fluid extraction, *Fluid Phase Equilibria*, 10, 1983, 141-157.
- 93 K. Stephan, K. Lucas, Viscosity of dense fluids, Plenum Press, New York, 1979.
- 94 J.F. Ely, J.K. Baker, *Gov. Rep. Announce Index (US)*, 84 (10), 1984.
- 95 P.G. Jessop, W. Leitner, Chemical synthesis using supercritical fluids, Eds. P.G. Jessop, W. Leitner, Wiley-VCH, 1999, 42.
- 96 Z. Novak, Z. Knez, Diffusion of methanol – liquid CO<sub>2</sub> and methanol - supercritical CO<sub>2</sub> in silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 221, 1997, 163-169.
- 97 K. Lee, R. Begag, Z. Altiparmakov, Rapid aerogel production process, Us patent N° 2004/0087670 A1, 2004.
- 98 P. Wawrzyniak, G. Rogacki, Z. Bartczak, Binary diffusion ethanol-liquid CO<sub>2</sub> during low temperature supercritical drying of the silica gel, *Drying's 96*, Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS'96), Krakow, Poland, 1996, 1337-1342.
- 99 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.
- 100 W.J. Beek, K.M.K. Mutzall, Transport phenomena, Wiley, New York, 1975, 156.
- 101 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.
- 102 G. Rogacki, P. Wawrzyniak, Diffusion of ethanol-liquid CO<sub>2</sub> in silica aerogel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186, 1995, 73-77.
- 103 P. Wawrzyniak, G. Rogacki, J. Pruba, Z. Bartczak, Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 2001, 50-56.

- 104 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.
- 105 K. Lee, R. Begag, Rapid aerogel production process, Brevet N° WO 01/28675 A1, 2001.
- 106 N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels – Airy materials: chemistry, structure and properties*, Angewandte Chemie International Edition, 37, 1998, 22-45.
- 107 R. Vacher, T. Woignier, J. Phalippou, J. Pelous, E. Courtens, On the fractal structure of silica aerogels, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Aerogels*, Montpellier, France, 1989, 127-131.
- 108 G.W. Scherer, Hydraulic Radius and mesh size of gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1, 1994, 285-291.
- 109 A. Bisson, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la superisolation thermique, Thèse de doctorat, Centre Energétique et Procédés, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- 110 C.A.M. Mulder, J.G. van Lierop, Preparation, densification and characterization of autoclave dried SiO<sub>2</sub> gels, in *Aerogels* : Eds. J. Fricke, Springer-verlag, New York, 1986, 68
- 111 R. Pirard, C. Alié, J.-P. Pirard, Specific Behavior of Sol–Gel Materials in Mercury Porosimetry : Collapse and Intrusion, *Handbook of Sol-Gel Technology*, vol. 2, Kluwer Academic, 2005, 211–233.
- 112 R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, chapter 5 : Silica Gels and Powders, Eds. John Wiley & sons, 1979, 462-510.
- 113 G.W. Scherer, R.M. Swiatek, Measurement of permeability II. Silica gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113, 1989, 119-129.
- 114 G.W. Scherer, H. Hdach and J. Phalippou. Thermal expansion of gels: a novel method for measuring permeability, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130, 1991, 157-170.
- 115 G.W. Scherer, Bending of gel beams: method for characterizing elastic properties and permeability, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142, 1992, 18-35.
- 116 G.W. Scherer, Adsorption in aerogel networks, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 192-199.
- 117 G. Reichenauer, G.W. Scherer, Nitrogen sorption in aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 2001, 167-174.

- 118 G. Reichenauer, G.W. Scherer, Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption, *Colloids and surfaces, A: physiochemical and engineering Aspect*, 187–188, 2001, 41-45.
- 119 L.W. Hrubesh, Aerogel applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 335-342.
- 120 C. Langlais, S. Klarsfeld, Isolation thermique à température ambiante. Bases physiques, *Techniques de l'Ingénieur*, BE 9860, 1997.
- 121 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.
- 122 G.A. Nicolaon, S.J. Teichner, Préparation des aérogels de silice à partir d'orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés. *Bulletin de la Société de Chimie biologique, France*, 5, 1906, 1968.
- 123 G. Pajonk, Transparent silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225, 1998, 307-314.
- 124 A. Emmerling, R. Petricevic, A. Beck, P. Wang, H. Scheller, J. Fricke, Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 185, 1995, 240-248.
- 125 T.M. Tillotson, L.W. Hrubesh, Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 1992, 44-50.
- 126 W. Cao, A.J. Hunt, Improving the visible transparency of silica aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 176, 1994, 18-25.
- 127 G.M. Pajonk, E. Elalaoui, B. Chevalier, R. Begag, Optical transmission properties of silica aerogels prepared from polyethoxydisiloxanes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210, 1997, 224-231.
- 128 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.
- 129 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, *Analisis*, 28, 2000, 426-431.
- 130 A. Valtz, H. Legendre, P. Guilbot, D. Richon, L'échantillonneur-injecteur ROLSI® (Rapid On-Line Sampler-Injector), un nouvel outil de micro-prélèvement pour l'analyse en ligne dans un large domaine de pressions et températures, *Spectra Analyse*, 208, 1999, 30-33.

- 131 A. Bamberger, G. Maurer, High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K and 333 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32, 2000, 685-700.
- 132 G.A. Melhem, R. Saini, B. Goodwin, A modified Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 47, 1989, 189-237.
- 133 B. Platzter, G. Maurer, Application of a generalized Bender equation of state to the description of vapour-liquid equilibria in binary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 84, 1993, 79-110.
- 134 M. Radosz, Vapor-Liquid Equilibrium for 2-Propanol and Carbon Dioxide, *Journal of Chemical Engineering Data*, 31, 1986, 43-45.
- 135 T. Suzuki, N. Tsuge, K. Nagahama, Solubilities of ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol in supercritical carbon dioxide at 313 K and 333 K, *Fluid Phase Equilibria*, 67, 1991, 213-226.
- 136 S. Yao, F. Liu, Z. Han, Z. Zhu, High pressure VLE of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-alcohol system, part 1. Binary systems, *Proceedings of the International Symposium on Thermodynamics in Chemical Engineering and Industry*, Beijing, China. 1988, 688-695.
- 137 A. Ayral, J. Phalippou, T. Woignier, Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry, *Journal of Materials Science*, 1992, 27, 1166-1170.
- 138 J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986, 392-396.
- 139 B. Chevalier, J.L. Chevalier, A. Borne, Atomic Force microscope images of silica carbogel, *SPIE Proceedings*, Freiburg, 2255, 1994, 639-645.
- 140 D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two parameters Equation of State, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15, 1976, 59-64.
- 141 P.M. Mathias, T.W. Copeman, Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the local Composition Concept, *Fluid Phase Equilibria*, 13, 1983, 91-108.
- 142 A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid, *Equation of state: Theory and Applications*, ACS symposium series, Vol. 300, K.C. Chao, R.L. Robinson editors, American Chemical Society, Washington, 1986, 571-582.
- 143 O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chemical Reviews*, 44, 1949, 233-244.

- 144 T. Holderbaum, J. Gmehling, PSRK: A Group contribution equation of state based on UNIFAC, *Fluid Phase Equilibria*, 70, 1991, 251-265.
- 145 C. Bouchot, Nouvelle méthode de mesures simultanées des équilibres et des propriétés volumétriques appliquée aux produits de substitution des CFC, Thèse de doctorat, Centre Energétique et Procédés, Ecole des Mines de Paris, 1995.
- 146 R.C. Reid, J.M. Praunsnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, fourth edition, 1987, 55-66.
- 147 N.C. Patel, A.S. Teja, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chemical Engineering Science*, 37, 1982, 463-473.
- 148 B.I. Lee, M.G. Kesler, A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, *AIChE Journal*, 21(3), 1975, 510-527.
- 149 O. Redlich, T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40(2), 1948, 345-348.
- 150 J. CRANK, *The mathematics of diffusion*, Second edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, 4.
- 151 E. Delhomme, T. Chartier, J.F. Baumard, Extraction de paraffines d'un milieu poreux, 3<sup>ème</sup> colloque sur les Fluides Supercritiques, Applications aux produits naturels, 29/30 Janvier 1996, Grasse, France, 211-218.
- 152 H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, second edition, Clarendon Press, Oxford, 1959, 184.
- 153 J. CRANK, *The mathematics of diffusion*, Second edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, 49.
- 154 A.J. Chapman, *Heat transfer*, fourth edition, Macmillan Publishing Company, New York, 1984, 122.
- 155 J.A. Nelder, R. Mead, A Simplex Method for Function Minimisation, *Computer Journal*, 7, 1965, 308-313.
- 156 J.F. Sacadura, *Initiation aux transferts thermiques*, Eds. Tec Doc, 2000, 359.
- 157 O. Krischer, K. Kröll, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, 1956 Springer, Berlin.
- 158 C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 1955, 264-270.
- 159 P.R. Sassiati, P. Mourier, M.H. Caude, R.H. Rosset, Measurement of diffusion coefficient in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang, *Analytical Chemistry*, 59, 1987, 1664-1670.

- 160 R.C. Reid, J. M., Prausnitz, B. E., Poling, The properties of gases & liquids, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 53.
- 161 S. Hæreid, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud, Subcritical Drying of Silica Gels, *Journal of Porous Materials*, 2, 1996, 315-324.
- 162 R.A. Strøm, Y. Masmoudi, G. Petermann, L. Gullberg, A. Rigacci, M.-A. Einarsrud, Strengthening of silica gels and aerogels by aging processes, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, in print.
- 163 A. Wheeler, in advances in catalysis, Eds. W.G. Frankenburg, V. I. Komarewski and E.K. Rideal, Academic Press, New York, 3, 1950, 250-326.
- 164 J.M. Smith, *Chemical Engineering kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- 165 R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, H. Nishida, Effect of pore size on the liquid-phase pore diffusion of nickel nitrate, *PCCP*, 4, 2002, 3800-3805.
- 166 Guide Technique ADEME-CSTB, Isolation Thermique des Bâtiments « Fiches pratiques éléments opaques et transparents ».
- 167 Handbook of chemistry and physics, 79<sup>th</sup> edition, 1998-1999, 6-104.
- 168 E.W. Washburn. Note on a method of determining distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7 (4), 1921, 115-116.
- 169 R. Pirard, Etude de la texture des matériaux hyperporeux par porosimétrie au mercure, Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique, 2000.
- 170 R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels, *Journal of Materials Research*, 10(8), 1995, 2114-2119.
- 171 G.W. Scherer, Bending of gel beams: method for characterizing elastic properties and permeability, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 142, 1992, 18-35.
- 172 G.W. Scherer, Relaxation of a viscoelastic gel bar: II. Silica gels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 1994, 199-204.

---

## Publications et communications

---

### Publications

#### **Diffusion during the supercritical drying of silica gels**

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

Drying Technology, 24, 2006, 1–5.

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

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

Journal of Sol-Gel Science and Technology, en cours de publication.

#### **Influence of silica gel nanostructure on diffusion during supercritical CO<sub>2</sub> drying**

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

Microporporous and Mesoporous Materials, en cours de révision.

### Communications

**7<sup>th</sup> Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications, 9<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids**, Trieste, Italy, 14-16 juin 2004, Communication orale

*Supercritical CO<sub>2</sub> Drying of Silica Aerogels Synthesised in 2-Propanol*

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

Proceedings [CD-ROM], ISBN-2-905267-42-9

**13<sup>th</sup> Workshop on Sol-Gel Science and Technology**, Los Angeles, USA, 21-26 août 2005, Communication par poster

*Ageing in simulated pore liquid: influence on supercritical drying and properties of silica aerogels*

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

**XI<sup>th</sup> Polish Drying Symposium**, Poznan, Poland, 13-16 septembre 2005, Communication orale

*Solvent Diffusion During the Supercritical CO<sub>2</sub> drying of silica aerogels*

Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Achard

Proceedings [CD-ROM], ISBN-83-7143-338-7

# ETUDE DU SECHAGE AU CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE POUR L'ELABORATION DE MATERIAUX NANOSTRUCTURES : APPLICATION AUX AEROGELS DE SILICE MONOLITHIQUES

---

## Résumé

Les matériaux nanostructurés de type aérogels présentent des domaines d'applications potentielles très variés. Parmi ces matériaux, les aérogels de silice sont connus, notamment, pour leurs propriétés thermiques super-isolantes et leur transparence dans le domaine visible. Leur intégration au sein de double vitrage peut ainsi permettre d'envisager un gain énergétique dans le secteur du bâtiment, notamment au travers de la réduction des charges de chauffage.

Pour une telle application, les gels de silice synthétisés par procédé sol-gel, doivent être séchés par voie supercritique afin d'obtenir des aérogels sous forme de blocs monolithiques transparents de grandes dimensions. L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à l'amélioration de l'efficacité du procédé de séchage dans les conditions du CO<sub>2</sub> supercritique en s'attachant tout particulièrement à la phase de lavage au CO<sub>2</sub> supercritique.

Les phénomènes mis en jeu lors de cette phase ont été étudiés en couplant une approche expérimentale et une approche théorique.

L'approche expérimentale repose sur l'instrumentation d'un banc de séchage notamment en implémentant une boucle d'analyse. Cet outil métrologique a permis de suivre en ligne le degré d'avancement de la phase de lavage.

L'approche théorique repose sur l'utilisation d'un modèle analytique couplant les phénomènes de diffusion à travers la nanoporosité des gels et les phénomènes de transfert de masse dans l'autoclave.

Cette double approche a permis dans un premier temps de quantifier les phénomènes de diffusion dans des conditions expérimentales de référence. Le coefficient de diffusion effectif d'une nanostructure modèle de gels de silice a été ainsi déterminé. Une première estimation de la durée de la phase de lavage a également été obtenue.

Dans un second temps, l'influence de la variation de la nanostructure des aérogels de silice sur les phénomènes de diffusion a été étudiée. Les résultats obtenus ont permis d'aboutir à une première corrélation entre la perméabilité des matériaux et le coefficient de diffusion effectif.

Cette étude a également souligné l'intérêt d'un traitement de vieillissement des gels par phénomènes de dissolution-reprécipitation préalablement au séchage en vue d'écourter la durée de la phase de lavage supercritique.

*Mots clés : aérogels de silice, matériaux nanostructurés et nanoporeux, séchage au CO<sub>2</sub> supercritique, phénomènes de diffusion, coefficient de diffusion effectif, isolation thermique transparente*

---

## STUDY OF THE SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> DRYING FOR THE ELABORATION OF NANOSTRUCTURED MATERIALS : APPLICATION TO MONOLITHIC SILICA AEROGELS

### Abstract

Aerogel-like nanostructured materials present a wide set of potential application fields. Among these materials, silica aerogels are known in particular for their thermal super-insulation capability and their transparency in the visible range. Their integration in double-glazing should offer an energetic gain in the building sector, especially through the reduction of heat consumption.

For such an application, silica gels synthesised through a sol-gel process, should be dried supercritically in order to obtain large dimensions transparent and monolithic aerogel sheets.

This thesis work aims to contribute to the amelioration of the supercritical CO<sub>2</sub> drying process efficacy while focusing particularly on the supercritical CO<sub>2</sub> washing phase.

The phenomena occurring during this phase were studied by coupling experimental and theoretical approaches.

The experimental approach is based on the instrumentation of a drying system and notably the implementation of an analysis loop. This metrological tool makes it possible to monitor on line the degree of advancement of the washing phase.

The theoretical approach is based on an analytical model coupling diffusion phenomena through the nanoporosity of the gels and mass transfer phenomena in the autoclave.

This double approach has allowed firstly to quantify the diffusion phenomena in reference experimental conditions. The effective diffusion coefficient of a model gel nanostructure was so determined. A first estimation of the washing phase duration was also obtained.

Secondly, the influence of the variation of silica aerogel nanostructure on the diffusion phenomena was studied. The obtained results have led to a first correlation between the materials permeability and the effective diffusion coefficient. This study has also underlined the interest of an aging treatment by dissolution-reprecipitation phenomena prior to drying in order to shorten the supercritical washing phase duration.

*Key words: silica aerogels, nanostructured and nanoporous materials, supercritical CO<sub>2</sub> drying, diffusion phenomena, effective diffusion coefficient, transparent thermal insulation*

---

**Laboratoire d'accueil :** Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris  
Rue Claude Daunesse - B.P. 207 - F-06904 Sophia Antipolis Cedex

**Thèse présentée par :** MASMOUDI Yasmine le : 12/10/2006

**Discipline :** « Energétique » - Ecole des Mines de Paris

---