

Conductivité thermique d'assemblages de particules de silice mésoporeuse organisée de type SBA-15

Yassine BELMOUJAHID¹, Magali BONNE¹, Donald SCHLEICH², Yves GROHENS³, Yves SCUDELLER^{2*}, Bénédicte LEBEAU¹

¹Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, UHA, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner – 68093 Mulhouse cedex, France

²Institut des Matériaux Jean Rouxel - CNRS, Université de Nantes, rue Christian Pauc, BP50609 – 44306 Nantes cedex 3, France

³Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, Université de Bretagne Sud, rue de Saint-Maudé – 56321 Lorient Cedex, France

* auteur correspondant : Yves.Scudeller@univ-nantes.fr

Résumé - La conductivité thermique de différentes morphologies de silice mésoporeuse organisée type SBA-15 a été mesurée après leur traitement thermique à des températures comprises entre 70°C et 900°C. La conductivité thermique de ces matériaux, formés de particules de silice mésoporeuses de 100 nm de diamètre et 1 µm de longueur, a été corrélée à leurs caractéristiques structurales et texturales résultant des différents traitements issues d'observations microscopiques et d'analyses physico-chimiques. Les résultats indiquent que les variations de porosité observées, liées à l'élimination des tensioactifs d'une part, et à la déshydratation et déhydroxylation des surfaces de silice d'autre part, modifient la conductivité thermique des matériaux de manière importante.

1. Introduction

L'isolation thermique représente un enjeu considérable pour l'économie d'énergie et la lutte contre le réchauffement climatique. Les isolants thermiques sont très largement utilisés dans l'habitat, l'emballage, le transport, et l'industrie. Les isolants traditionnels (mousse organiques, fibres minérales et organiques) présentent une faible tenue aux hautes températures et une mauvaise résistance mécanique, qui limitent considérablement leur utilisation. Actuellement, les matériaux poreux nanostructurés tels que les aérogels de silice [1] et la silice pyrogénée [2] sont les isolants thermiques les plus performants du fait de leur porosité très élevée, supérieure à 95%. La conductivité thermique de ces matériaux est très faible du fait du volume poreux important et de la morphologie de leur squelette solide qui permet de limiter le libre parcours moyen des molécules d'air. Malheureusement, ces matériaux possèdent des coûts de fabrication élevés et leur production pose de sérieux problèmes environnementaux

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) [3,4] de par leurs caractéristiques structurales et texturales présentent une alternative intéressante à ces deux types de matériaux (aérogels, silices nanostructurées). En effet, leurs parois sont amorphes et elles possèdent une mésoporosité régulière en termes de taille de pores et arrangement spatial du réseau poreux. Ces matériaux possèdent une surface spécifique importante ($> 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec un volume poreux élevé ($> 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Ce travail porte sur l'étude de la conductivité thermique de différentes morphologies de monolithes de silice mésoporeuse type SBA-15 ayant subi un traitement thermique. Les matériaux étudiés sont constitués de nanoparticules de silice mésoporeuse présentant différentes morphologies d'agrégats (sans agrégats, agrégats millimétriques, agrégats filiformes de taille micrométrique). La conductivité thermique, mesurée par la méthode du

ruban chaud, a été confrontée aux caractéristiques texturales et structurales des matériaux obtenues par des analyses microscopiques et physicochimiques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, manométrie d'adsorption/désorption d'azote, et RMN du solide des noyaux ^{29}Si et ^{13}C). Dans cette étude, on a cherché à mettre en évidence la relation entre conductivité thermique, structure des matériaux, et traitements post-synthèses.

2. Techniques Expérimentales

2.1. Synthèse et traitements post-synthèses des SMO de type SBA-15

2.1.1. Protocole de synthèse

Le protocole utilisé pour la synthèse d'une silice mésoporeuse organisée (SMO) de type SBA-15 s'inspire des travaux de Zhao *et al.* [4]. Dans un flacon en polypropylène de 250 mL, 4 g de P123 sont dissous dans un milieu acide contenant 19,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (37 %pds) dilué dans 127 mL d'eau distillée, et on ajoute 0,046 g de NH_4F dans le cas échéant (rapport molaire F/Si = 0,03). Le flacon est placé dans un bain thermostaté à 40 °C, et on maintient une agitation magnétique de 500 rpm pendant 3 h. Après la dissolution complète du P123, on ajoute 8,62 g de TEOS en maintenant les conditions de température. La composition molaire du gel obtenu est : 1 TEOS : 0,017 P123 : 5,68 HCl : 197 H_2O . La solution est agitée ou non 24 h dans ces conditions puis transférée à l'étuve pour un vieillissement de 24 h à 90 °C. Après filtration sur Büchner, lavage avec 200 mL d'eau distillée et une seconde filtration sur Büchner, on obtient un gâteau qui est séché pendant 48 h à 70 °C. Le bloc monolithique obtenu se présente sous forme de disque de 5 mm d'épaisseur et 70 mm de diamètre.

Afin d'obtenir des morphologies différentes, deux paramètres de synthèse ont été changés : la durée de l'agitation après l'ajout du précurseur inorganique (TEOS) et la présence ou pas de sel (NH_4F). Avec ces changements nous avons donc obtenu trois types de morphologies différentes :

- **Morphologie A** : sans ajout du sel NH_4F , et avec 5 min d'agitation magnétique (500 rpm) après l'ajout de TEOS, puis un mûrissement sans agitation pendant 24 h.
- **Morphologie B** : sans ajout du sel NH_4F , mais avec un mûrissement sous agitation magnétique (500 rpm) pendant 24 h.
- **Morphologie C** : avec ajout du sel NH_4F (F/Si = 0,03) et un mûrissement sous agitation magnétique (500 rpm) pendant 24 h.

2.1.2. Traitement post-synthèse

Afin d'éliminer l'agent structurant (P123) et ainsi libérer la porosité du matériau, le monolithe récupéré sera calciné en four à moufle à 150°C, ensuite à T_2 ($T_2 = 300, 500, 700, 800$ et 900 °C) pendant 4 h. La durée des montées en température réalisées est de 6 heures. A la fin de chaque plateau de température l'échantillon est ramené à la température ambiante. Le profil du traitement thermique est présenté dans la figure ci-dessous (Figure 1).

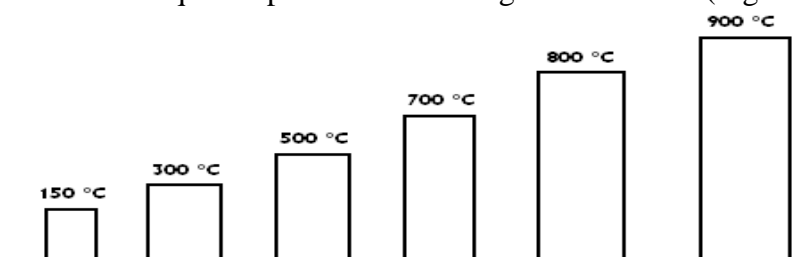


Figure1 : Profil de température des traitements thermiques post-synthèse appliqués sur les monolithes siliciques bruts

2.2. Mesure de conductivité thermique et caractérisation physico-chimique des matériaux

La conductivité thermique λ des échantillons a été mesurée par la technique du ruban chaud en régime stationnaire dans l'air à pression atmosphérique et à température ambiante. Le dispositif de mesure est décrit dans la référence [5]. L'échantillon à caractériser est placé dans une cavité isotherme de 20 mm x 20 mm x 4 mm puis recouvert par un élément chauffant constitué d'un micro-ruban en alliage de Nickel-Chrome de 20 mm x 1 mm de surface et de 5 μm d'épaisseur, alimenté par un courant électrique. La mesure consiste à déterminer la conductance thermique G ruban-cavité à partir de la relation $G = Q / \Delta T$ dans laquelle Q est la puissance dissipée dans le ruban et ΔT l'écart de température entre le ruban et la cavité ($\Delta T \approx 10$ °C). Les températures du ruban et de la cavité ont été relevées au moyen de thermocouples chromel - alumel. La conductivité thermique λ est obtenue au moyen d'une courbe d'étalonnage $G(\lambda)$ caractéristique du système de mesure qui est, par construction, une fonction linéaire. L'étalonnage consiste à mesurer G pour une série de matériaux de référence dont la conductivité thermique se situe dans la gamme 0,01-0,10 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La conductivité λ des matériaux de référence a été déterminée par la méthode de la plaque chaude gardée [6]. La précision sur la mesure de conductivité thermique est estimée à environ $\pm 1 \times 10^{-3} \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La conductivité thermique des échantillons de monolithe de SMO type SBA-15 a été mesurée après les différents traitements appliqués (70°C-24h, puis 150°C-4h, 300°C-4h, 500°C-4h, 700°C-4h, 800°C-4h, 900°C-4h), avant la reprise d'humidité dans les matériaux. Le pourcentage massique en eau est estimé à moins de 1 %. La masse volumique apparente ρ de chaque échantillon a été déterminée par pesée et relevé précis des dimensions (longueur, largeur, épaisseur), ceci avant et après chaque traitement. La précision sur la mesure de masse volumique apparente est estimée à $\pm 3\%$. La porosité totale p des échantillons a été déterminée au moyen de la formule (1) :

$$p = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (1)$$

dans laquelle ρ_s est la masse volumique de la phase solide. La masse volumique de la phase solide des échantillons traités à des températures supérieures ou égales à 300°C a été prise égale à celle de la silice amorphe ($\rho_s = 2200 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Les caractéristiques texturales et structurales de chaque échantillon ont été obtenues par des analyses microscopiques et physicochimiques. La diffraction de Rayons X (Panalytical, X'Pert Celerator, λ ($\text{K}\alpha\text{Cu}$) = 1,5406 Å, pas = 0,02 °.s⁻¹, tension 50 kV et gamme $2\theta = 1 - 10$ °) a permis de s'assurer l'organisation 2D-hexagonale des pores. La Microscopie Electronique à Balayage (Philips FEI XL30, tension d'accélération = 7 kV, métallisation des échantillons par une fine couche d'or par pulvérisation cathodique) a permis de déterminer la taille et la morphologie des particules et des agrégats. La manométrie d'adsorption/désorption d'azote (Micromeritics Tristar et ASAP 2420, dégazage 150 °C pendant 15 h) a permis de mesurer la surface spécifique et les volumes mésoporeux et microporeux. L'analyse thermogravimétrique (SETARAM Labsys, sous air de 20 à 800 °C à 5 °C.min⁻¹) a permis de quantifier la perte organique en masse. La RMN du solide (Bruker Avance II 400 et 300 MHz, sonde = 7 mm, vitesse de rotation = 4 kHz, angles d'impulsion = $\pi/6$ et $\pi/4$ pour les expériences du

MAS+DEC ^{29}Si et CP-MAS ^{13}C respectivement) a permis de quantifier le taux de silanol, ainsi que d'analyser les processus d'élimination des tensioactifs.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations physico-chimiques des monolithes bruts et après traitement post-synthèse

Nous avons pu vérifier l'organisation des matériaux par la technique de la diffraction des rayons X. Pour les trois types de morphologies, les diffractogrammes obtenus présentent 3 pics indexables en (100), (110) et (200) dans une symétrie hexagonale (groupe d'espace P6mm) (figure 2-a). En utilisant la technique de diffraction de rayons X et après une calcination jusqu'à 900 °C, on constate toujours la présence de pics indexables en réseau hexagonal, ce qui montre que la structure est toujours préservée après traitement à haute température. Cette stabilité thermique remarquée sur les trois morphologies est en accord avec la littérature et confirme une des caractéristiques des SMO type SBA-15 [3]. De plus, on remarque une diminution de la distance réticulaire $d(100)$ (de 99 - 100 Å à 75 - 79 Å) et donc du paramètre de maille (115 à 88 Å) lorsque l'on augmente la température de traitement de 70 à 900 °C (figure 2-b). En effet, après chaque calcination sous air, les pics sont décalés vers les grands angles (Figure 2-a), ce décalage est dû à la contraction du réseau lors du traitement thermique, cette contraction du réseau est observée pour les trois morphologies.

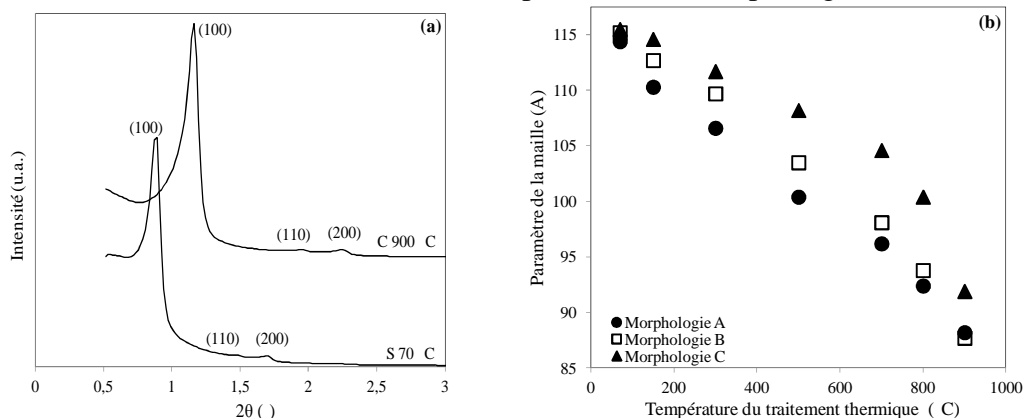


Figure 2 : (a) Diffractogrammes de rayons X de la morphologie B après traitements thermiques à 70°C et 900°C, (b) Evolution du paramètre de maille (a) en fonction du traitement thermique

Nous avons vérifié par MEB que les modes de synthèse choisis permettaient bien d'obtenir les morphologies voulues (A, B et C) (figure 3). A partir des clichés MEB et à faible grossissement, on constate que la morphologie A présente des agglomérats très hétérogènes avec une distribution en taille d'agrégats très large (figure 3-a), tandis que la morphologie B est constituée d'agglomérats très homogènes sous forme de fibres longues et fines avec une distribution en taille étroite (figure 3-c). La troisième morphologie (morphologie C) constitue des agglomérats hétérogènes, avec une distribution d'agrégats en taille très large (figure 3-e). A fort grossissement, les particules primaires des SMO se présentent sous la forme des bâtonnets avec un rapport longueur-largeur qui change d'une morphologie à l'autre, et le paramètre d'orientation des bâtonnets change aussi. Des bâtonnets très courts (0,95 x 0,58 μm) avec une orientation aléatoire dans l'espace sont observés pour la morphologie A (figure 3-b). Dans le cas de la morphologie B, les bâtonnets sont orientés selon une direction bien définie et avec un rapport dimensionnel très important (1,20 x 0,45 μm) (figure 3-d). Dans le cas de la morphologie C, les bâtonnets sont beaucoup plus fins que ceux des précédentes (0,68 x 0,12 μm) avec une orientation préférentielle (figure 3-f). L'analyse microscopique (MEB) des échantillons traités thermiquement de 150 à 900 °C montre une morphologie

semblable à l'échantillon brut pour les trois morphologies (A, B et C), avec une réduction dimensionnelle au niveau des bâtonnets pour les trois morphologies.

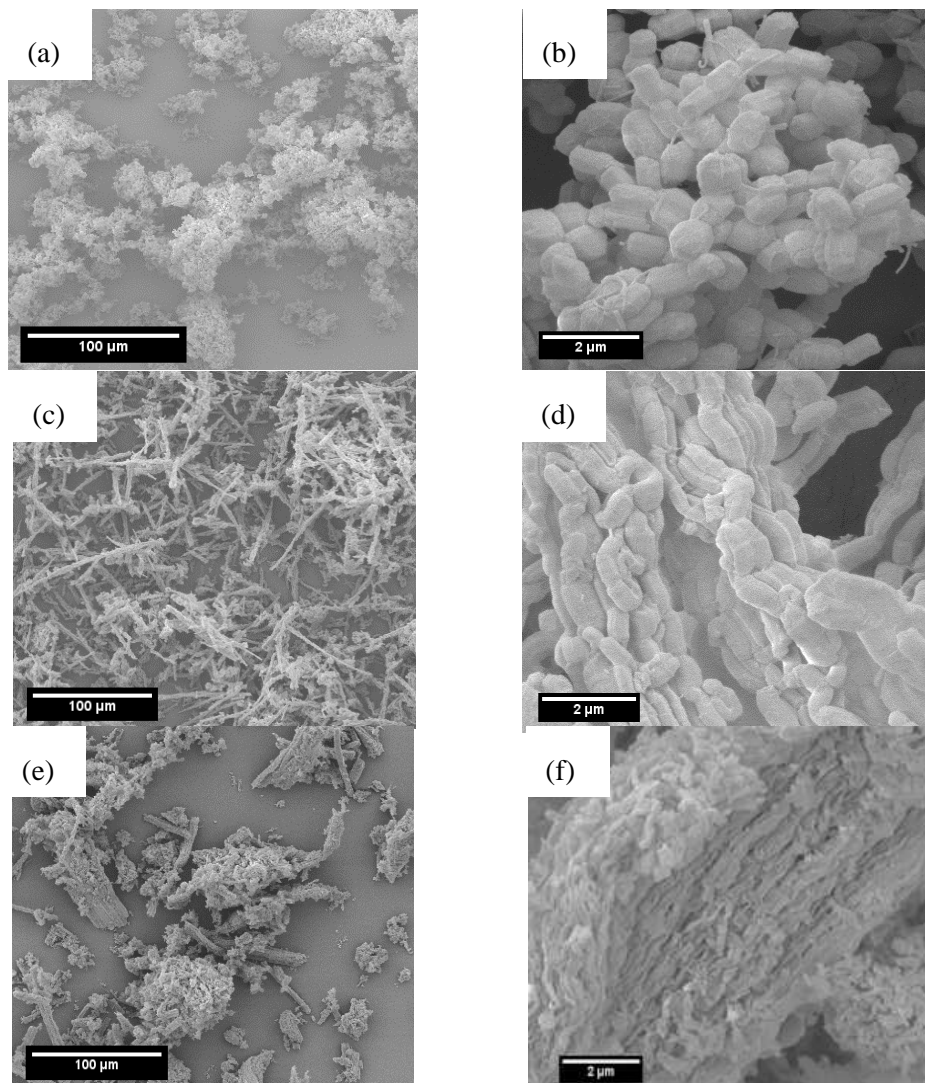


Figure 3 : Clichés MEB des différentes type de morphologies obtenues : (a,b) : morphologie A, (c,d) : morphologie B et (e,f) : morphologie C

Les monolithes synthétisés avec trois morphologies différentes présentent tous des isothermes de type IV avec une hystérèse de type H1, caractéristiques des solides mésoporeux comportant des pores de section constante (dans ce cas les pores ayant une forme cylindrique) (figure 4-a) [7]. Avec la manométrie d'adsorption d'azote, on constate que lorsqu'on augmente la température de calcination les échantillons gardent toujours les mêmes types d'isothermes (type IV + hystérèse H1), ce qui en est accord avec les analyses DRX montrant ainsi une résistance aux hautes températures. La variation de la surface spécifique et le volume poreux en fonction de la température du traitement thermique sont reportés sur les figures 4-b et 4-c. Pour un traitement thermique inférieur à 300 °C, on remarque une augmentation de la surface spécifique (BET) et le volume poreux (figures : 4-b et 4-c). Par contre, pour un traitement thermique supérieur à 300 °C, on observe une diminution du volume adsorbé et un décalage de l'hystérèse vers des basses pressions relatives (P/P_0), et donc une diminution de la taille des pores (figures : 4-a, 4-b et 4-c). Une analyse par la méthode du t-plot permet de montrer la présence de microporosité après calcination à 150 °C et celle-ci diminue pour des températures de calcination supérieures à 500 °C. La mesure de la

surface spécifique par la méthode BET montre que dans tous les cas, la surface spécifique est plus élevée pour une température de calcination de 300 °C, allant jusqu'à 1000 m².g⁻¹ pour des particules de morphologie B.

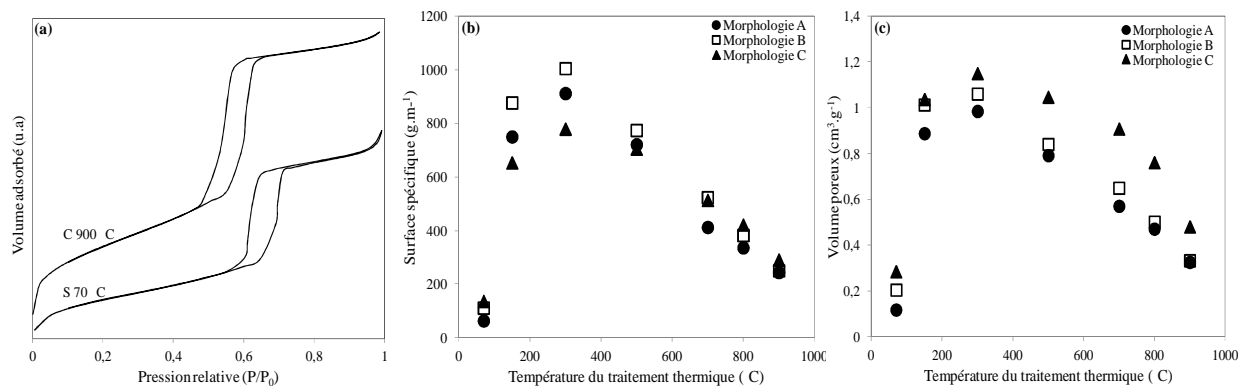


Figure 4 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption de la morphologie B, (b) influence de la température de calcination sur le volume poreux (c) sur la surface BET (b)

L'analyse thermogravimétrique réalisée par les bruts de synthèse séchés à 70 °C, montre deux types de perte de masse : la première liée au départ de l'eau physisorbée ($T < 150$ °C) et qui correspond à 2 % pour les trois types de morphologie, et la deuxième liée à la décomposition de l'agent structurant ($T > 200$ °C), cette dernière correspond à une perte de 50 % pour les trois morphologies (A, B et C).

La technique de la RMN à l'état solide a été utilisée selon deux types d'expériences : la première est la RMN du noyau ²⁹Si avec rotation à l'angle magique (MAS) [8] afin de quantifier le taux de silanols et le degré de condensation, et la deuxième est la RMN du noyau ¹³C avec la polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MAS) pour identifier l'agent structurant (P123) au sein de notre matériau. Pour les monolithes bruts, en RMN du ²⁹Si MAS trois résonances sont visibles à -110 ppm, -100 ppm et -92 ppm, caractéristiques du réseau silicique. Elles sont respectivement attribuées aux sites Si de types Q₄: Si-(OSi)₄, Q₃: Si-(OSi)₃(OH) et Q₂: Si-(OSi)₂(OH)₂. Lorsque la température du traitement thermique augmente, la technique RMN ²⁹Si a montré que la quantité des espèces Q₂ et Q₃ diminue au profit des unités Q₄, ce qui correspond à la diminution des groupements silanols de surface et donc la condensation du réseau silicique. Par RMN ¹³C CP-MAS, les résonances caractéristiques de l'agent structurant P123 sont détectées à 18 ppm, 76 ppm, 74 ppm et 70 ppm. Les quatre résonances observées correspondent respectivement aux groupements CH₃ (18 ppm), CH₂ (76 ppm), CH (74 ppm) du bloc poly(oxyde de propylène) (POP) et aux CH₂ (70 ppm) du bloc poly(oxyde d'éthylène) (POE). Un échantillon de chaque morphologie traité thermiquement à 150 °C a été analysé en CP-MAS ¹³C, et par analyse thermogravimétrique en parallèle, on constate une diminution des pics caractéristique de l'agent structurant (P123) à partir d'un traitement de 150 °C, cette diminution due à la dégradation très importante de l'agent structurant, et confirmée par l'analyse thermogravimétrique, où on trouve une perte organique d'environ de 10% pour les trois morphologies.

3.2. Influence du traitement post-synthèse sur la conductivité thermique des monolithes

Nous avons mesuré la conductivité thermique (λ) de différentes architectures mésoporeuses de la silice mésoporeuse type SBA-15 (morphologie A, B et C). Les figures 5-a et 5-b montrent l'influence du traitement thermique final sur la conductivité thermique et sur

la densité apparente. La conductivité thermique des monolithes bruts de synthèse est assez faible, mais du même ordre de grandeur pour les trois morphologies. Après un traitement thermique à 150°C, la conductivité thermique des morphologies A et C reste constante, alors que celui de la morphologie B présente une nette diminution. Pour un traitement thermique à 300°C, la conductivité thermique des trois morphologies A, B, et C décroît pour atteindre un minimum à 34, 32, 33 mW.m⁻¹.K⁻¹, respectivement. Alors que pour des traitements thermiques à plus haute température, on observe une augmentation de la conductivité thermique qui s'accroît plus fortement au-delà de 700°C pour les morphologies B et C.

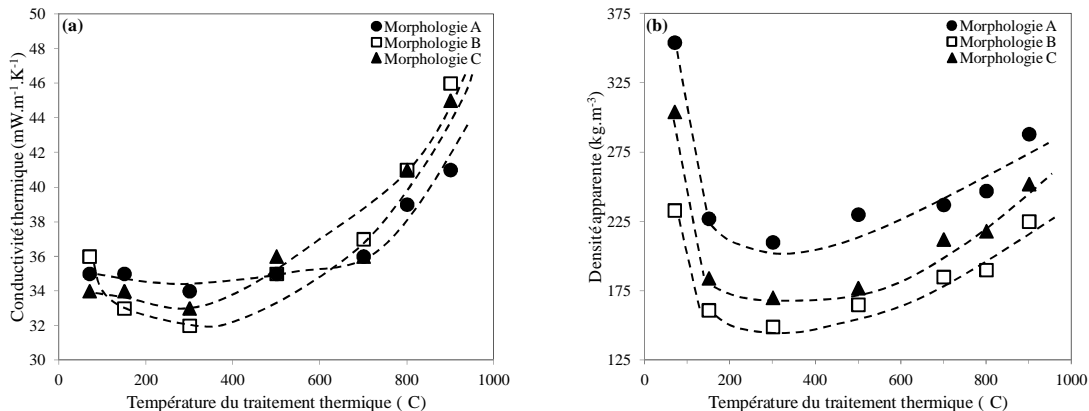


Figure 5 : Influence du traitement thermique post-synthèse sur (a) la conductivité thermique et sur (b) la densité apparente

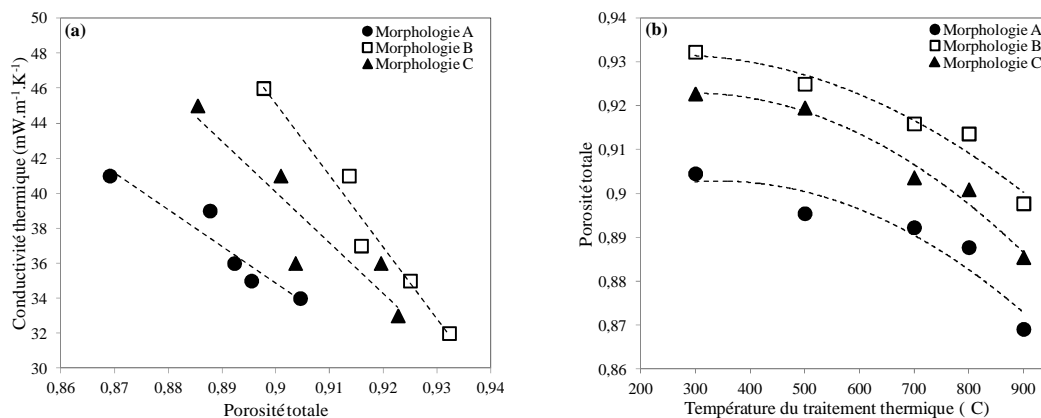


Figure 6 : a) Variation de la conductivité thermique en fonction de la porosité totale, b) Evolution de la porosité totale en fonction du traitement thermique

Le minimum de la conductivité thermique remarqué à 300 °C, correspond aux matériaux possédant les surfaces spécifiques (BET) et les volumes poreux les plus élevés. La densité apparente des monolithes est reportée en fonction de la température des traitements thermiques sur la figure 5-b. Les trois monolithes bruts de synthèse présentent une densité très différente selon la morphologie des agrégats : la morphologie A qui caractérise le matériau constitué par des particules non agrégées conduit à la densité apparente la plus importante (354 kg.m⁻³). La morphologie B qui représente des particules agrégées de façon homogène selon des macrostructures fibreuses de dimensions microniques conduit à la densité la plus faible (233 kg.m⁻³). Une densité apparente (304 kg.m⁻³) intermédiaire aux deux premières a été mesurée pour le monolithe constitué d'agrégats de morphologie C. Lorsqu'on applique un traitement thermique, une nette diminution de la densité apparente est observée pour les trois morphologies. Cette diminution est principalement attribuée à la décomposition quasi-totale de l'agent structurant (P123) libérant ainsi la porosité interne des particules. La faible

variation de la conductivité thermique observée parallèlement, montre que la porosité interne joue peu sur la conductivité du monolithe. Un minimum de la densité apparente est également observé après un traitement thermique à 300°C. Pour un traitement thermique aux hautes températures, la densité apparente augmente légèrement et de la même façon pour les trois morphologies tout en conservant l'écart et l'ordre initial.

La conductivité thermique des trois monolithes décroît linéairement avec la porosité totale (Figure 6-a). Cette porosité totale est importante pour les trois morphologies. Elle vaut 90, 92 et 93% pour la morphologie A, B et C respectivement (Figure 6-b) à 300 °C. La porosité a une influence sur la conductivité thermique. La morphologie du monolithe le plus poreux (morphologie B) correspond aux plus faibles valeurs de conductivité thermique ($31 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Dans le cas d'une morphologie conduisant à un monolithe moins poreux (morphologie A), la conductivité thermique prend des valeurs élevées ($35 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Pour une morphologie conduisant à un monolithe de porosité intermédiaire (morphologie C), les valeurs de la conductivité thermique sont intermédiaires aux deux premières. Dans les trois morphologies le comportement de la porosité en fonction de la température est le même, et décroît avec la température de traitement (figure 6-b).

4. Conclusion

Ce travail a permis d'étudier expérimentalement la conductivité thermique de différentes morphologies de silice mésoporeuse organisée type SBA-15 après leur traitement thermique à des températures comprises entre 70°C et 900°C. Il a mis en évidence l'influence du traitement sur les propriétés structurales, texturales et la conductivité thermique effective. Les résultats indiquent que les variations de porosité observées, liées à l'élimination des tensioactifs d'une part, et à la déshydratation et déhydroxylation des surfaces de silice d'autre part, modifient la conductivité thermique des matériaux de manière importante. A porosité donnée, les morphologies étudiées présentent des conductivités thermiques différentes.

Références

- [1] S. S. Kistler, « Coherent Expanded Aerogels and Jellies. », *Nature*, vol. 127, n° 3211, p. 741-741, mai 1931.
- [2] R. Tomasi, D. Sireude, R. Marchand, Y. Scudeller, et P. Guillemet, « Preparation of a thermal insulating material using electrophoretic deposition of silica particles », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 137, n° 1-3, p. 225-231, févr. 2007.
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, et G. D. Stucky, « Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 24, p. 6024-6036, juin 1998.
- [4] Zhao, Feng, Huo, Melosh, Fredrickson, Chmelka, et Stucky, « Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores », *Science*, vol. 279, n° 5350, p. 548-552, janv. 1998.
- [5] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, et M. N. Khan, « Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 12, n° 9, p. 1411-1421, sept. 1979.
- [6] D. Salmon, « Thermal conductivity of insulations using guarded hot plates, including recent developments and sources of reference materials », *Measurement Science and Technology*, vol. 12, n° 12, p. R89-R98, déc. 2001.
- [7] K. S. W. Sing, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, 1985.
- [8] E. R. Andrew, A. Bradbury, et R. G. Eades, « Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation », *Nature* 27 June 1959, vol. 183, n° 4678, p. 1802-1803, juin 1959.