

Conductivité thermique de particules de silice mésoporeuse : influence des traitements post-synthèse

Laurent BIPPUS¹, Bénédicte LEBEAU,^{1*} Maguy JABER¹, Philippe Guillemet² and Yves SCUDELLER²

¹Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Pôle de Matériaux à Porosité Contrôlée, CNRS LRC 7228, Université de Haute Alsace-ENSCMu, 3 rue Alfred Werner – 68093 Mulhouse cedex

²Laboratoire de Génie de Matériaux et Procédés Associés, Université de Nantes – Ecole Polytechnique Universitaire de Nantes – rue Christian Pauc - 44306 Nantes cedex

* (auteur correspondant : benedicte.lebeau@uha.fr)

Résumé - Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude visant l'élaboration d'isolants thermiques à base de silices mésoporeuses. Cette communication porte sur l'analyse de la conductivité thermique d'agglomérats de nanoparticules de silices mésoporeuses synthétisées par un procédé sol-gel. Elle vise à mettre en évidence l'influence de traitements thermiques post-synthèse appliqués à ces matériaux sur leur microstructure et conductivité thermique.

1. Introduction

Depuis longtemps la silice a été identifiée comme isolant thermique, en particulier sous forme amorphe et particulaire [1]. Plus récemment, la nanostructuration de ce type de matériau a permis le développement d'isolants très performants, voire de superisolants (aérogels) [2]. Les silices nanostructurées sont d'autant plus intéressantes qu'elles permettent d'atteindre de faibles conductivités thermiques en absence de gaz lourds et à pression atmosphérique. Parmi les plus étudiées et utilisées on compte la silice pyrogénée et la silice de précipitation qui se présentent sous forme de nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre. Cependant leur aspect pulvérulent impose une mise en forme et/ou un conditionnement particulier. Les aérogels de silice peuvent être directement élaborés sous forme macroscopique (monolithes, panneaux...), mais leur utilisation se heurte à un coût de production élevé. Il a clairement été démontré que la faible conductivité thermique de ces matériaux repose essentiellement sur leur importante porosité (99% de leur volume) et la très petite taille des particules primaires (2-3 nm).

Les silices mésoporeuses organisées de par leurs caractéristiques structurales et texturales sont de bons candidats à l'isolation thermique. En effet, leurs parois sont amorphes et elles possèdent une surface spécifique importante ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) avec un volume poreux élevé ($> 1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Leur porosité régulière (taille et géométrie des pores) est obtenue par utilisation de molécules amphiphiles qui structure le dépôt de la phase minérale. Les structures poreuses sont semblables aux mésophases de tensioactifs utilisés lors de la synthèse. La porosité est libérée par l'extraction des tensioactifs qui est le plus souvent réalisée par calcination.

Dans cette étude nous avons étudié l'influence de traitements thermiques post-synthèse sur la structure et la conductivité thermique d'agglomérats de nanoparticules de silice mésoporeuse de 30 nm de diamètre. La conductivité thermique des matériaux a été déterminée par une méthode de type ruban chauffant. Les caractéristiques texturales et structurales ont été analysées par différentes techniques (diffraction de rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission, manométrie d'adsorption/désorption d'azote).

2. Techniques Expérimentales

2.1. Synthèse et traitements post-synthèses des nanoparticules

Une procédure de synthèse de nanoparticules de silice mésoporeuse organisée de type MCM-41 qui met en jeu une étape de ralentissement (dilution) et d'inhibition de la croissance de ces particules a été utilisée [3].

1,60 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, Fluka) sont dissous sous agitation dans 64 ml d'eau distillée. 34 mL d'éthanol puis 6,4 mL d'ammoniaque (Riedel de Haën, 37%) sont ajoutés au mélange qui est laissé sous agitation pendant 10 min. 2,26 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich) sont ajoutés sous agitation (à l'aide d'une pipette ou d'une seringue) à la solution précédente. 35 secondes après l'addition du TEOS, le mélange réactionnel est versé sous agitation dans 300 ml d'H₂O distillée. La solution est ensuite neutralisée (180 secondes après la dilution) par ajout d'une solution de HCl 2M (de pH = 11 à pH = 9,5). L'agitation est alors arrêtée. On obtient une solution colloïdale stable. Les nanoparticules sont ensuite floculées par addition de 0,24g de polyacrylate de sodium (PANa, Mw = 2100g, Fluka), puis le floculat est récupéré par filtration sur Büchner, lavé à l'eau distillée et séché à 70°C pendant 24h.

Les nanoparticules floculées et séchées ont été traitées thermiquement dans un four à moufle selon le profil suivant : montée jusqu'à X (température de traitement choisie) puis plateau à cette température pendant 4 heures. Ce profil est appliqué pour toutes les températures de traitement choisies : X = 30, 150, 300, 550 et 700°C. Toutes les montées en température sont réalisées à 5°C/min. A la fin de chaque plateau de température un échantillon est ramené à température ambiante et stocké dans un pilulier fermé. *La notation Np-X est utilisée pour identifier les différents échantillons.*

2.2. Caractérisation physico-chimique

Les nanoparticules brutes de synthèse et traitées thermiquement ont été analysées par Diffraction de Rayons X (Panalytical, X'Pert Celerator, $\lambda(K_{\alpha Cu}) = 1,5406 \text{ \AA}$, gamme $2\theta = 1-10^\circ$), Microscopie Electronique à Balayage (Philips FEI XL30) et en Transmission (Philips CM 200), analyses thermiques ATG/ATD (SETARAM, Labsys, sous air de 20 à 800°C à 5°C/min) volumétrie d'adsorption/désorption d'azote (Micromeritics Tristar, dégazage 90°C pendant 15h).

2.3. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique des poudres synthétisées a été mesurée avant et après les différents traitements par une technique de type ruban chaud. Un dispositif de mesure de conductivité thermique a été spécifiquement développé afin de pouvoir caractériser de petits volumes de poudre à température ambiante et pression atmosphérique, et ceci d'une manière rapide et précise. Le volume de poudre nécessaire à une caractérisation thermique est de l'ordre de 0.5 cm³, quantité suffisamment petite pour pouvoir être synthétisée en un même lot. La procédure qui a été développée est originale permet d'obtenir des mesures précises de conductivité. Elle permet de s'affranchir des effets du couplage thermique avec le milieu extérieur particulièrement importants sur des échantillons isolants et super-isolants.

Le dispositif de mesure qui a été mis au point est représenté sur la figure 1. Il est constitué de deux petites cavités, contenant l'échantillon de poudre [1] et un échantillon en mousse de polyuréthane [2], disposées de part et d'autre d'un mince ruban chauffant de nickel-chrome [3] (dimensions : $2 \mu\text{m} \times 4\text{mm} \times 20\text{mm}$). Les deux cavités [1,2], symétriquement positionnées par rapport au ruban [3], ont été réalisées dans un boîtier isotherme en aluminium [4]. Le ruban [3] est isolé électriquement du boîtier [4] au moyen de films de polymère de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur [5]. L'alimentation électrique du ruban [3] s'effectue grâce à deux électrodes métalliques [6]. Par ailleurs, deux thermocouples K [7], implantés dans le dispositif, permettent de mesurer la température au centre du ruban et celle du boîtier [4]. Celle-ci est maintenue constante par simple contact avec une plaque échangeur alimentée par une circulation d'eau régulée en température. La conductivité thermique de l'échantillon [1] est déterminée en régime permanent à partir de la mesure de conductance ruban-boîtier [W.K^{-1}], rapport entre l'échauffement mesuré en un point donné du ruban [3] (approximativement au centre) et la puissance électrique dissipée par ce ruban. En pratique, l'échauffement imposé est de l'ordre de 5°C . On montre que la conductance est liée à la conductivité de l'échantillon [2], selon une loi de la forme $K = A.\lambda + B$ caractéristique du dispositif (K : conductance en W.K^{-1} , λ : conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). A et B sont des constantes dépendantes des caractéristiques du ruban, des cavités, et du thermocouple. Des simulations numériques tridimensionnelles par Eléments Finis, prenant en compte la présence du thermocouple, ont permis de valider cette loi pour les dimensions choisies (voir figure 2). A et B sont déterminés par un étalonnage qui consiste à relever la conductance d'une série d'échantillons dont la conductivité a été préalablement mesurée par une méthode type plaque chaude gardée. La figure 3 montre la conductance mesurée en fonction de la conductivité pour une série de matériaux isolants et super-isolants $0,010 - 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. (Aérogel de silice 20 Kg.m^{-3} , silice pyrogénée 50 Kg.m^{-3} , mousse polyuréthane 60 Kg.m^{-3} , ...). On observe que la loi conductance-conductivité est bien linéaire. La précision sur la mesure de conductivité est de l'ordre de 5 à 10 %.

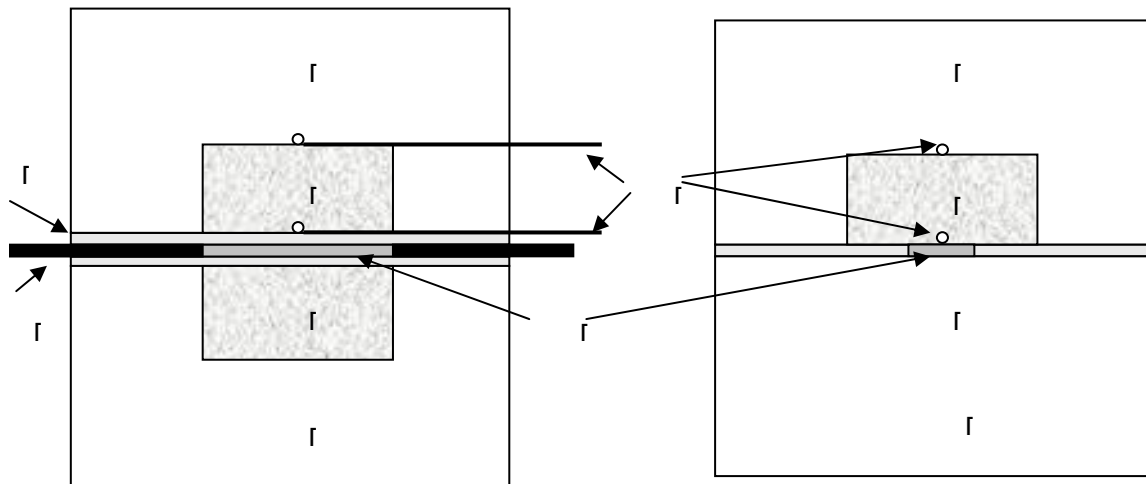


Figure 1. Représentation schématique du dispositif de mesure de conductivité thermique développé. [1] Poudre à caractériser. [2] Mousse de Polyuréthane. [3] Ruban chauffant NiCr, $2 \mu\text{m} \times 4\text{mm} \times 20\text{mm}$. [4] Boîtier isotherme (aluminium). [5] isolant électrique. [6] Electrodes métalliques. [7] Thermocouples type K, diamètre 0.1mm.

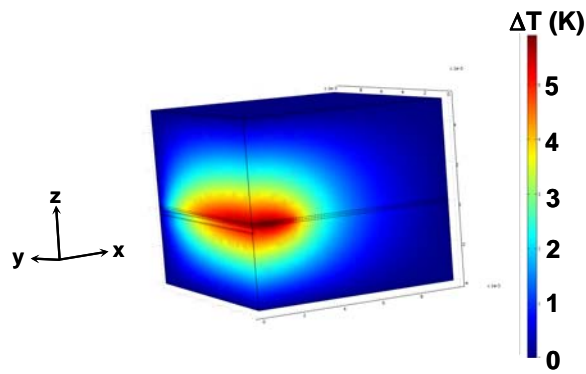


Figure 2. Distribution de température tridimensionnelle du dispositif de mesure de conductivité, obtenue par la méthode aux Eléments Finis.

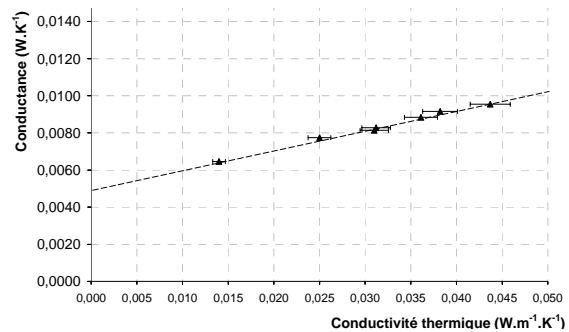


Figure 3. Fonction d'étalonnage conductance – conductivité thermique obtenue pour différents isolants légers et super-isolants. (Aérogel de silice 20 Kg.m^{-3} , silice pyrogénée 50 Kg.m^{-3} , mousse polyuréthane 60 Kg.m^{-3} , ...).

3. Résultats et discussion

La Figure 4 montre l'évolution de la densité et de la conductivité thermique des nanoparticules synthétisée non compactée, avant et après les différents traitements appliqués (30°C , 150°C , 300°C , 550°C , 700°C). La figure 5 montre la conductivité thermique des nanoparticules en fonction de la densité.

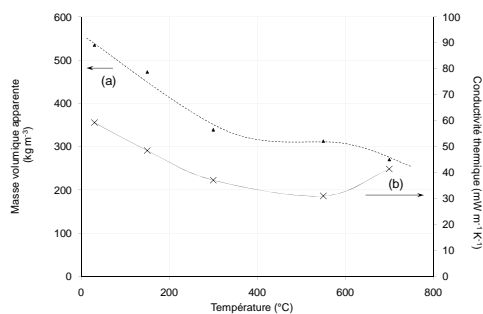


Figure 4 : masse volumique apparente et conductivité thermique des nanoparticules en fonction de la température du traitement thermique

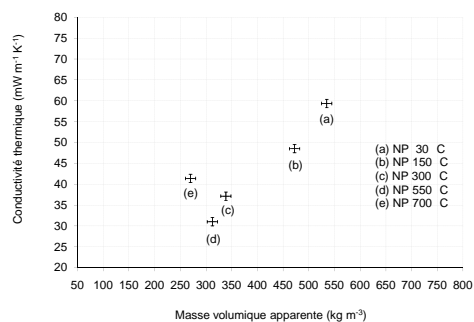


Figure 5 : conductivité thermique en fonction de la masse volumique apparente des nanoparticules non compactées

La masse volumique des échantillons a été mesurée par pesée. Une diminution importante de densité et de conductivité est observée pour des températures de traitement croissantes, de 30°C à 550°C . Ce phénomène est lié à la décomposition progressive de la matière organique au sein du matériau et des phénomènes de désorption qui contribuent à diminuer l'énergie thermique échangée de particule à particule. Ces résultats mettent bien en évidence le fait que la conductivité thermique d'agglomérats de nanoparticules est fortement dépendante de la structure physico-chimique des interfaces [4]. Ainsi, la matière organique a pour effet

d'augmenter la conduction solide en favorisant les transferts de particule à particule. Par ailleurs, les échantillons ont été analysés par ATG/ATD. Entre 30 et 150°C une perte de masse d'environ 5% associée à un phénomène endothermique est observée et correspond au départ de l'eau physisorbée. De 150 à 300°C, la perte en masse observée d'environ 20% et associée à un phénomène exothermique est due au départ de 75% du CTA. De 300 à 550°C, la perte en masse de 20% également associée à un phénomène exothermique est attribuée au départ de la matière organique restante (25% CTA et 100% PA). Les clichés MEB des échantillons Np-30, Np-150, Np-300 et Np-550 enregistrés à fort grossissement ont montré la présence de nanoparticules sphériques d'environ 100 nm de diamètre (clichés non présentés).

Après un traitement thermique à 700°C, une réduction de la masse volumique du matériau est observée (400 à 350 Kg.m^{-3}) en même temps qu'un accroissement important de conductivité (0.031 à $0.041 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). L'augmentation de la macroporosité, clairement observée par microscopie électronique (voir Figure 6c), est à l'origine de l'allègement du matériau. En revanche, dans le même temps, la coalescence des particules et l'effondrement de leur porosité interne conduit à la formation d'une phase solide plus dense et d'un nombre réduit d'interfaces solide-gaz qui contribuent à accroître la conductivité du matériau. En effet, de 550 à 700°C une faible perte en masse de l'ordre de 1% correspond à de la deshydroxylation. Après un traitement à 700°C, l'échantillon présente une morphologie beaucoup plus aérée de type éponge avec une phase continue d'environ 100 nm d'épaisseur (Figure 6c). Ce changement de morphologie est attribué à la coalescence des nanoparticules. Les clichés MET montrent la présence majoritaire de nanoparticules poreuses de 30 nm de diamètre pour les échantillons traités de 30 à 550°C (Figure 6a,b). La porosité interne est régulière en taille mais pas spatialement organisée, ce qui confirme l'aspect vermiculaire [5]. On note la présence très minoritaire de nanoparticules de taille plus importante dont la porosité est plus organisée. Ceci traduit une inhomogénéité du milieu de synthèse. La morphologie type éponge de l'échantillon Np-700 est confirmée et la MET montre l'absence de mésoporosité (Figure 6c). Ceci confirme la coalescence des nanoparticules et indique l'effondrement de la mésoporosité interne lors du traitement thermique à 700°C.

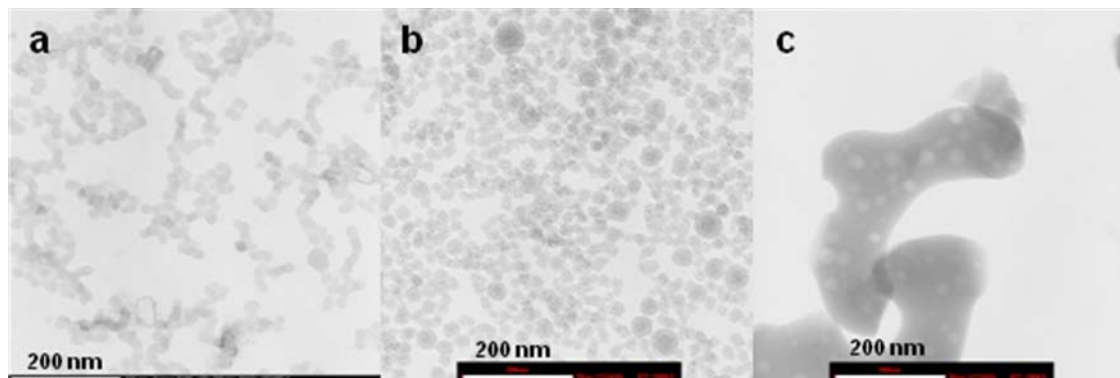


Figure 6 : clichés MET des nanoparticules de silice mésoporeuse: NP-30 (a), NP-150 (b) et NP-700(c)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons Np-30, Np-150, Np-300 et Np-550 sont de type IVa avec une hystérèse de type H1, caractéristiques de solides mésoporeux. Cette porosité de type textural (intergrain) présente une taille de pore déterminée par le modèle BJH appliqué sur la branche de désorption de l'ordre de 20-50 nm. La marche à $P/P_0=0,3-0,4$ observée sur Np-300 et Np-550 est due à la condensation capillaire et indique la présence de porosité interne (diamètre de 2-3 nm). Celle a été libérée suite au départ de la matière organique initialement présente autour des particules (majoritairement du PA) et au

sein de la porosité (CTA). Après un traitement à 700°C, l'isotherme est quasi plat ce qui traduit la perte de porosité détectable par adsorption/désorption d'azote (micro- et mesoporosité).

La figure 7 montre l'évolution de la conductivité thermique des échantillons étudiés, selon la masse volumique apparente, après compactage par compression mécanique uni-axiale. On observe une augmentation de conductivité sur tous les échantillons d'autant plus importante que le matériau est dense. Ceci est lié au fait que le compactage multiplie les contacts entre particules et favorise ainsi la conduction solide. En revanche, aux plus faibles densités, le compactage a un effet contraire. Il diminue significativement la conductivité. Le rapprochement des particules conduit à une limitation du libre parcours des molécules d'air et globalement une réduction de la conduction gazeuse [4,6]. Ces effets sont d'autant plus prononcés que les particules sont petites (voir par exemple [1,6]).

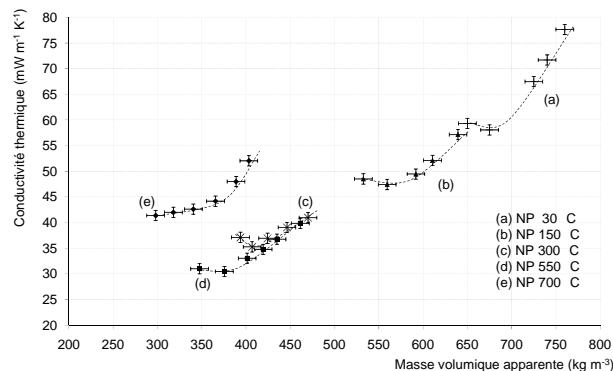


Figure 7 : conductivité thermique des échantillons étudiés en fonction de la masse volumique après compactage par compression mécanique uni-axiale

Aux températures voisines de la température ambiante, le transfert de chaleur dans les matériaux mésoporeux s'effectue essentiellement par conduction thermique. Les transferts radiatifs sont fortement limités par le fait que, dans l'infrarouge moyen, la silice amorphe est un matériau optiquement épais et que chaque particule mésoporeuse joue le rôle d'écran thermique au sein du matériau, contrairement aux aérogels qui diffusent fortement ce rayonnement.

4. Conclusion

Cette étude a montré l'étroite corrélation entre la microstructure des nanoparticules de silice mésoporeuse et leur conductivité thermique. En particulier, le rôle de la porosité interne et externe sur la conductivité thermique est clairement mis en évidence.

Références

- [1] R. Tomasi, D. Sireude, R. Marchand, Y. Scudeller, Guillemet, P., *Mater. Sci. Eng. B*, 137 (2007), 225-231
- [2] Z. Deng, J. Wang, A. Wu, J. Shen, B. Zhou, *J. Non-Cryst. Sol.*, 225 (1998), 101-104
- [3] C. E. Fowler, D. Kushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater*, 13 (2001), 649-652
- [4] R. Prasher. *Phys. Rev. B* 74, (2006), 165413/1-165413/5
- [5] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269 (1995), 1242-1244
- [6] X. J. Hu, R. Prasher, K. Lofgreen, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007), 203113/1-203113/3