

# Mise en œuvre des Matériaux-I - **Les Céramiques** -

## Synthèse des poudres

M. Stuer & P. Bowen

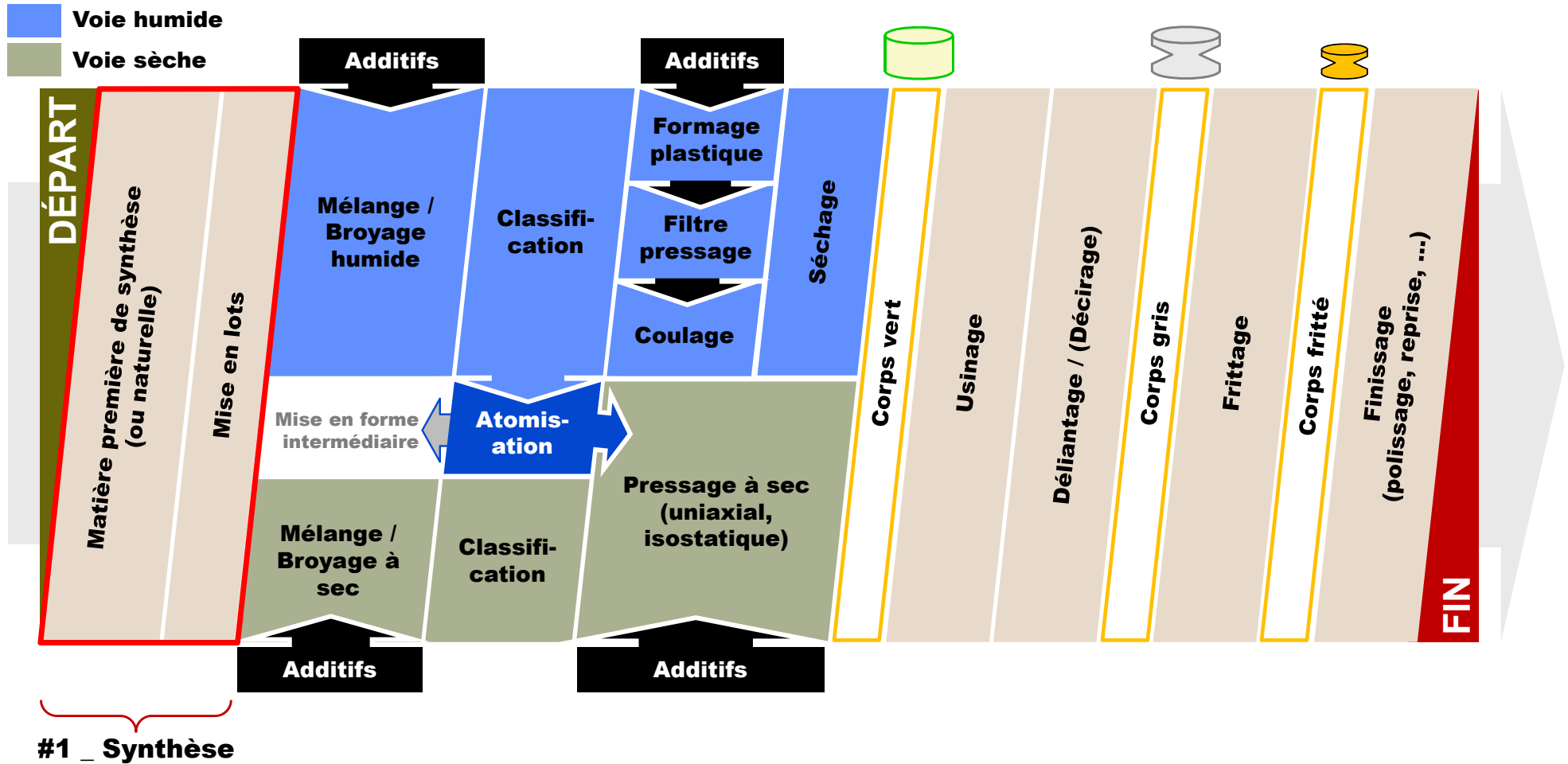


# diapos effectives: **29**  
(sans pages de gardes, questionnaires, ...)

## Les cinq grands thèmes du cours



# Flux de mise-en-œuvre des céramiques et chapitres du cours



## Sommaire

*What's on the  
- MENU -  
today ?*



- ◆ Types de matières premières et objectifs
- ◆ Aperçu de méthodes de synthèse courantes
- ◆ Focus: Synthèse par précipitation
  - Rapport de sursaturation et taille de germe critique
  - Croissance et contrôle de forme
- ◆ Focus: Synthèse par sol-gel
  - Réaction globale et réactions séquentielles
  - Influence du pH sur le produit final
  - Applications

### Objectifs d'apprentissage:

- ◆ Vue globale sur la motivation et techniques de synthèse
- ◆ Connaître les étapes clés de la synthèse par précipitation
- ◆ Comprendre l'importance des conditions lors de la synthèse par sol-gel et ses applications



# Comment obtenir des poudres et quels sont les objectifs qualitatifs?

M. Stuer & P. Bowen



“Le marché global pour des poudres céramiques avancées et nanométriques devrait croître de 16.2 milliards \$ en 2018 à **24.5 milliards \$ en 2023**, ce qui correspond à une croissance de 8.6% annuelle sur la même période.”

(source: bccresearch)



# Matières premières – Types et objectifs des poudres

♦ Il y a **deux grandes familles** de poudres:

## Synthétiques « bottom-up »

Poudres **chimiquement synthétisées** et modifiées

### – Avantages:

- **Puretés** élevées
- Souvent **formes contrôlées**
- Propriétés **stables**

### – Inconvénients:

- **Chères**

→ **Sujet pour la suite!**

## Naturelles « top-down »

Poudres **extraites de terre**  
(parfois lavées, broyées, classifiées)

### – Avantages:

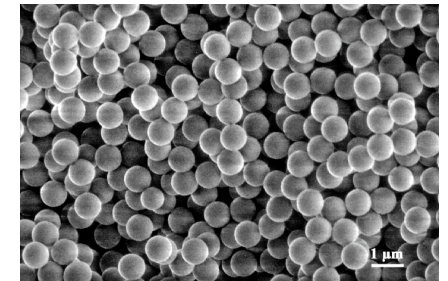
- Pas chères
- Généralement **abondantes**

### – Inconvénients:

- **Puretés** faibles
- Propriétés **moins stables**
- Formes plus **irrégulières**

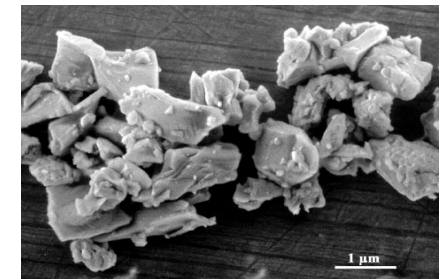
Exemples: argile, quartz,...

## Exemple Silice ( $\text{SiO}_2$ ) Synthétique - précipité



pureté élevée, chère

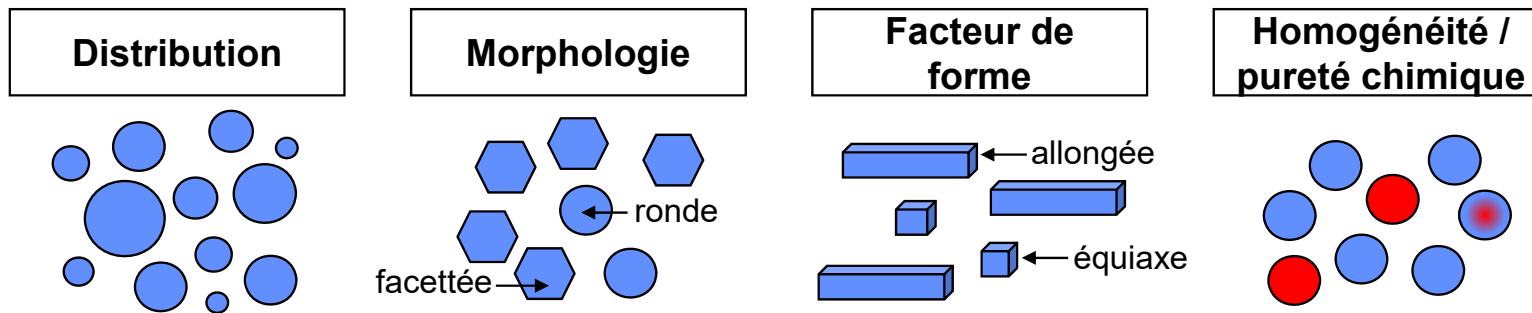
## Naturelle - broyé



Pureté basse, bon marché

## Matières premières – Types et objectifs des poudres

- ♦ La **qualité de poudre** a un impact fort sur le processus de mise en œuvre:  
une **poudre plus chère** peut donner un **produit céramique final moins cher**  
(si on considère: rendement de production, temps de passage, post-traitements, ...)
- ♦ Une **poudre de qualité** se caractérise par:
  - une pureté chimique **contrôlée**
  - une bonne **réactivité au frittage** (→ **taille  $\mu\text{m}$**  et surface spécifique autour de **5-10  $\text{m}^2/\text{g}$** )
  - une **homogénéité** physique et chimique adaptée

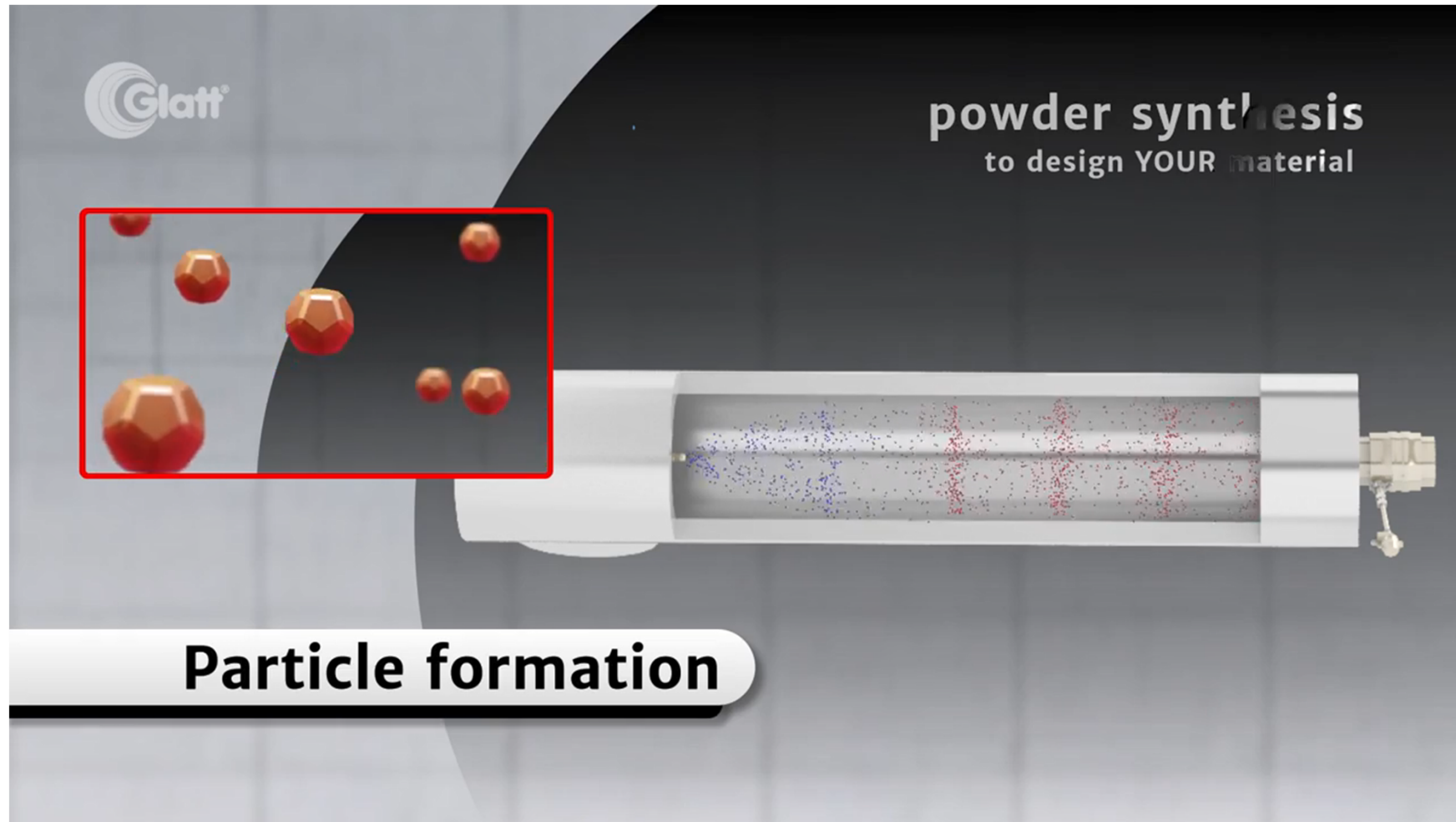


- ♦ Il existe **plusieurs méthodes** de fabrication pour les **poudres synthétiques** avec leurs avantages et désavantages

# Matières premières – Méthodes de synthèse (courantes)

1	2	3	4	5
Décomposition de solides	Réaction solide-solide	Réaction solide-vapeur	Précipitation	Sol-Gel
<b>Principe:</b> Décomposition de poudre par chauffage	<b>Principe:</b> Réaction entre poudres de matières différentes	<b>Principe:</b> Réaction entre une poudre et un gaz	<b>Principe:</b> Précipitation d'une poudre à partir d'une solution	<b>Principe:</b> Précipitation d'une poudre par polycondensation
<b>Exemple:</b> $MgCO_3(s)$ $\rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$ $Mg(OH)_2(s)$ $\rightarrow MgO(s) + H_2O(g)$	<b>Exemple:</b> $K_2CO_3(s) + Nb_2O_5(s)$ $\rightarrow K_{0.5}Na_{0.5}NbO_2(s)$	<b>Exemple:</b> $3Si(s) + 2N_2(g)$ $\rightarrow Si_3N_4(s)$	<b>Exemple:</b> $MgCl_2(aq)$ $+ 2NaOH(aq)$ $\rightarrow Mg(OH)_2(s)$ $+ NaCl(aq)$	<b>Exemple:</b> $Si(OC_2H_5)_4(aq) + 4H_2O$ $\rightarrow SiO_2(s)$ $+ 4C_2H_5OH(aq) + 2H_2O$
<b>Points critiques:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Pressions</b> des gaz (produits)</li> <li>• <b>Cinétique</b> de réaction</li> </ul>	<b>Points critiques:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Taille</b> des particules au départ</li> <li>• Degré de <b>mélange</b></li> </ul>	<b>Points critiques:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Pressions</b> des gaz (réactifs et produits)</li> </ul>	<b>Points critiques:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Conditions (pH, T°)</li> <li>• Additifs</li> <li>• Sursaturation</li> <li>• Solubilités des réactifs</li> <li>• Suivie par opération thermique (p.ex. décomposition de solides)</li> </ul>	<b>Points critiques:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Équilibre entre les réactions</li> </ul>

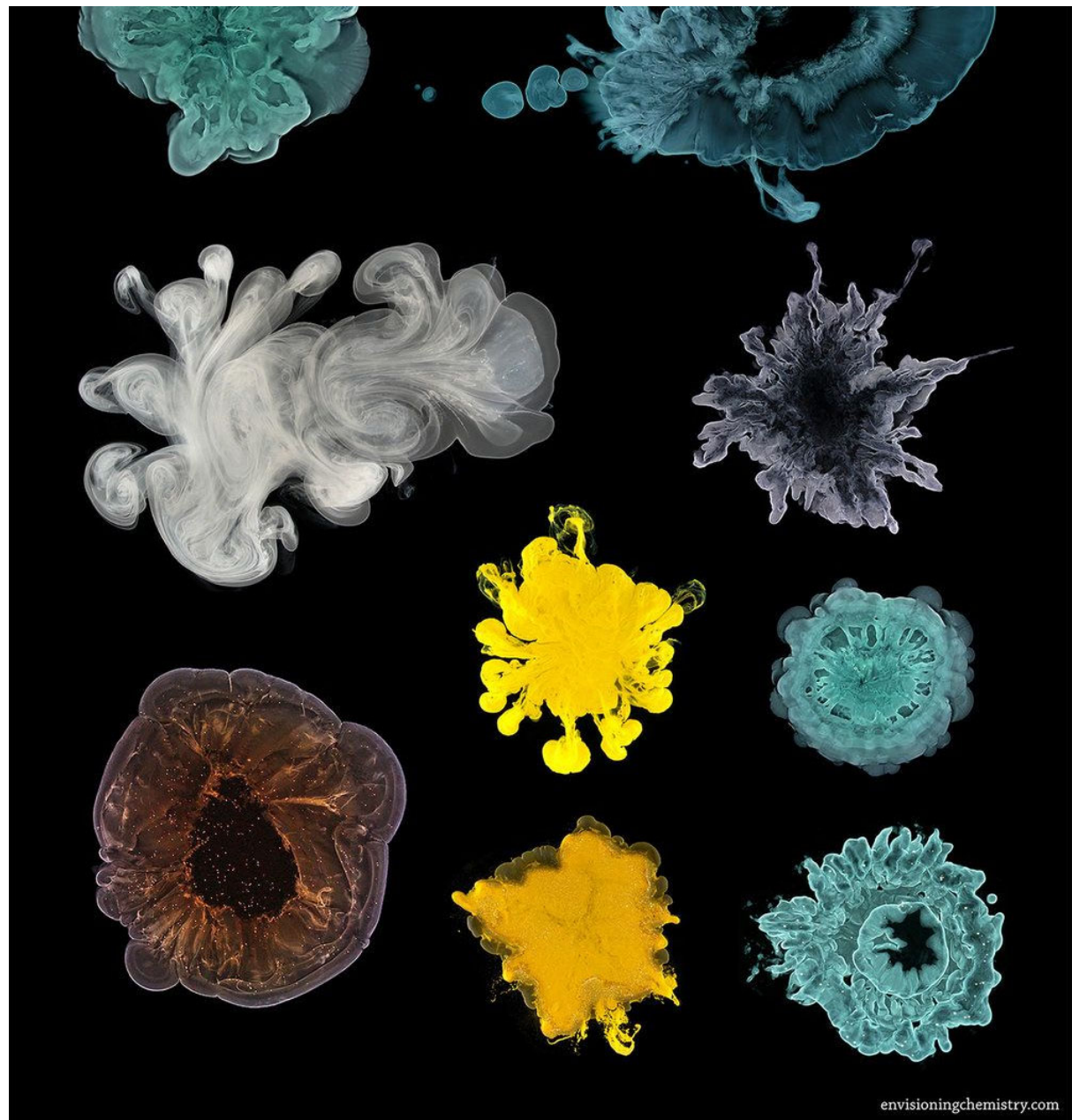
## Exemple d'un réacteur industriel





# **La synthèse par précipitation: *Principes de base***

M. Stuer & P. Bowen



[envisioningchemistry.com](http://envisioningchemistry.com)

STEP 1:

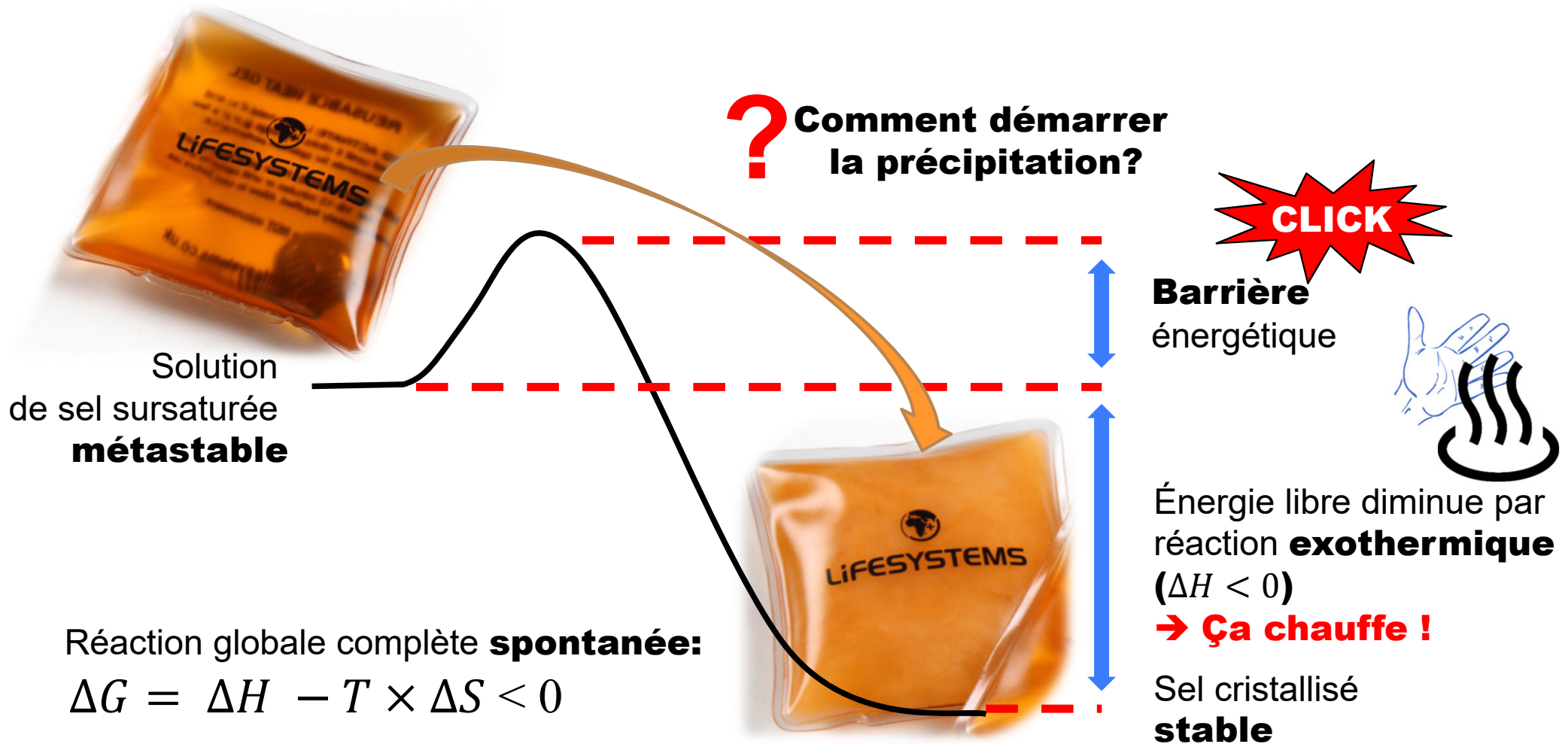
**Comment former les germes pour lancer la précipitation?**

STEP 2:

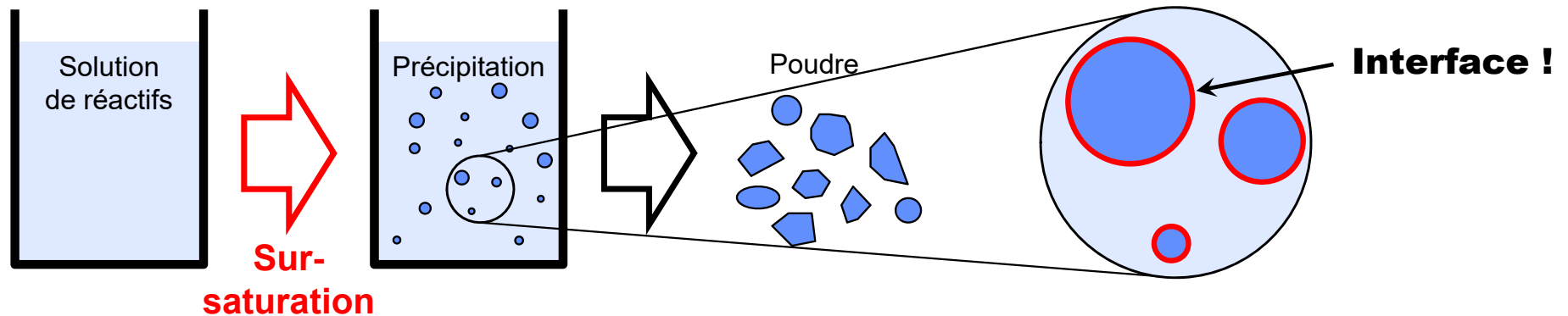
**Comment les germes croissent pour atteindre leur taille et forme finale?**



# Précipitation – Le concept



## Précipitation – Sursaturation ! Pourquoi et comment ?



### Pourquoi sursaturation?

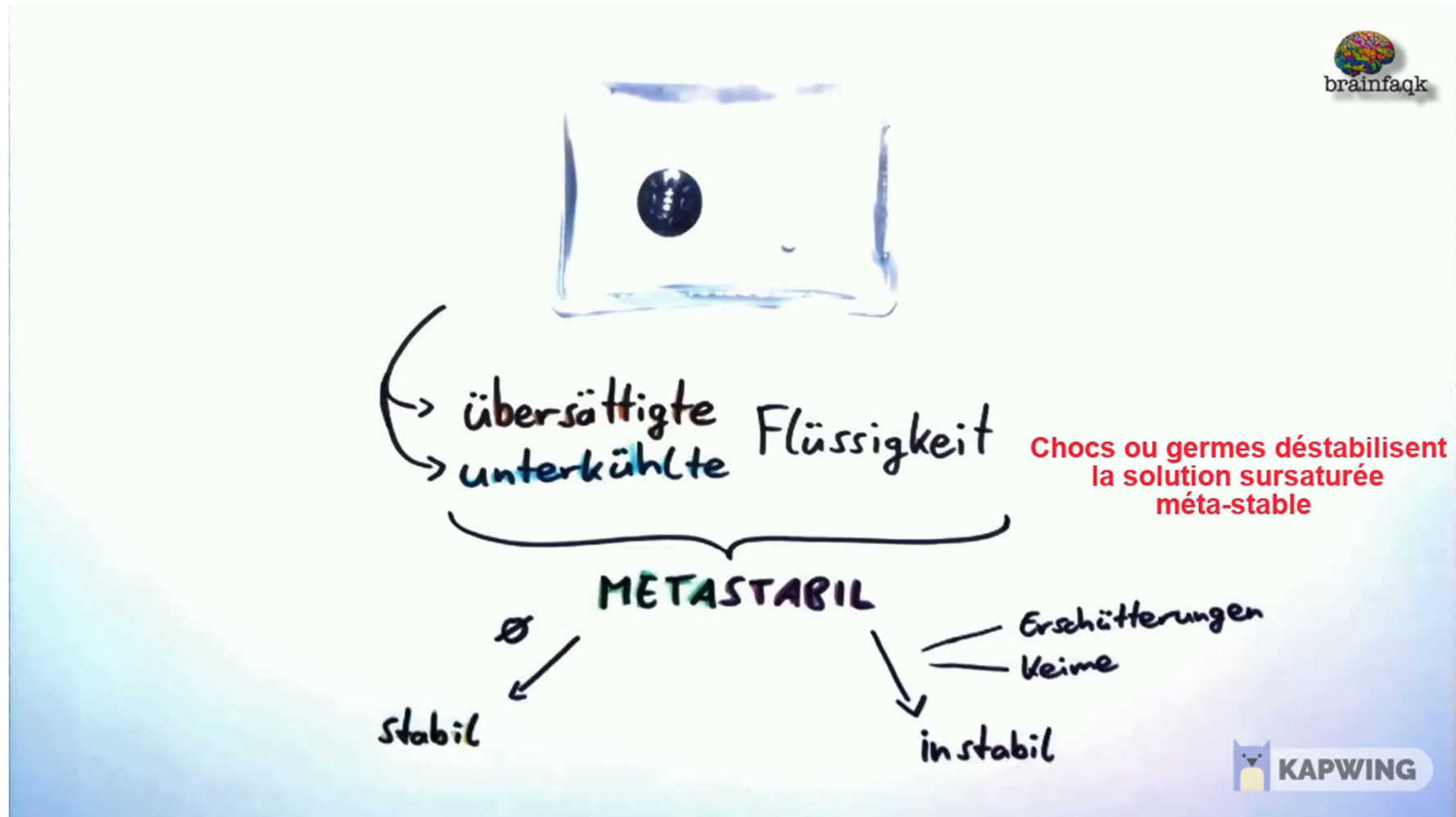
Car lors de la précipitation il y a création d'une **surface solide-liquide** avec une **énergie de surface** associée

=

**barrière énergétique**



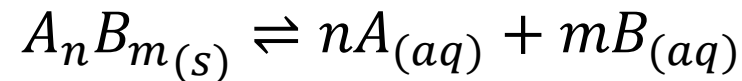
# Précipitation – Voyons l'exemple du réchauffe-mains





# Précipitation – Rapport de sursaturation

Prenons la **réaction modèle**:

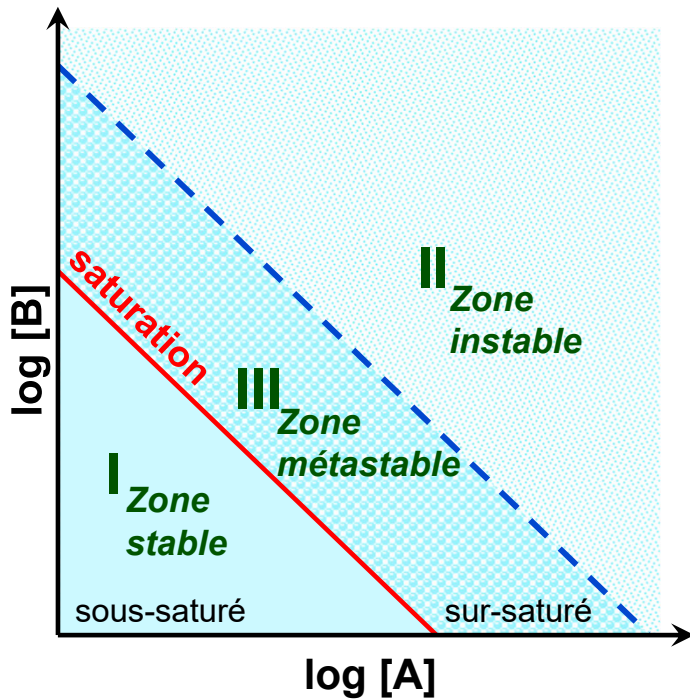


**À l'équilibre** du solide avec son soluté (dans un solvant donné), on peut définir la **constante du produit de solubilité** ( $K_{ps}$ ) comme étant:

$$K_{ps} = [A]^n [B]^m \quad (\text{cas d'une solution idéale})$$

Il en découle que si

$$\frac{[A]^n [B]^m}{K_{ps}} \left. \begin{array}{l} = 1 \\ > 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Rightarrow \text{il y a saturation} \\ \Rightarrow \text{il y a sur-saturation} \end{array}$$

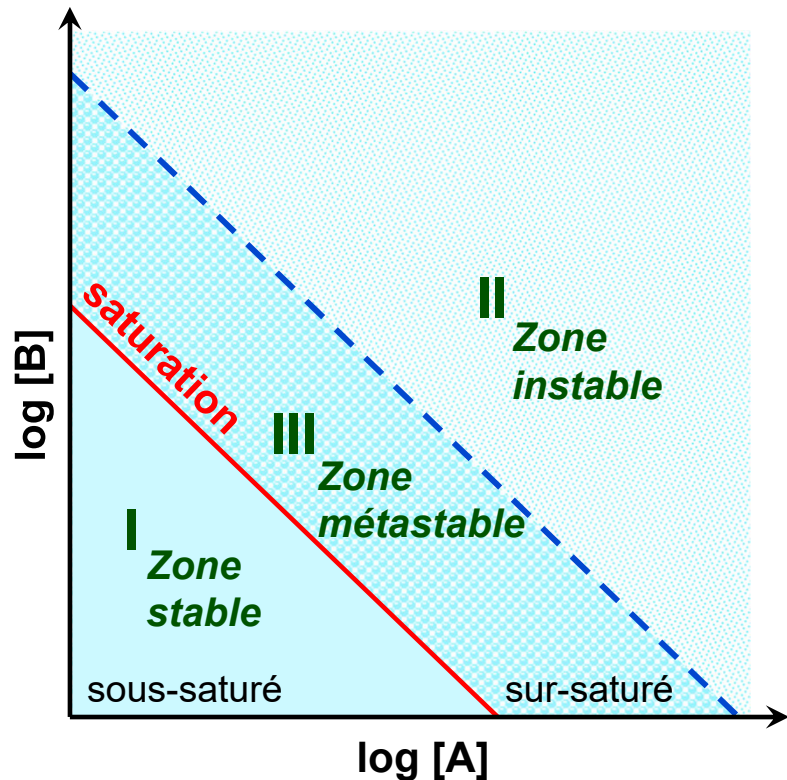


♦ On peut donc définir le **rapport de sursaturation** ( $S_R$ ) comme étant (autres définitions existent):

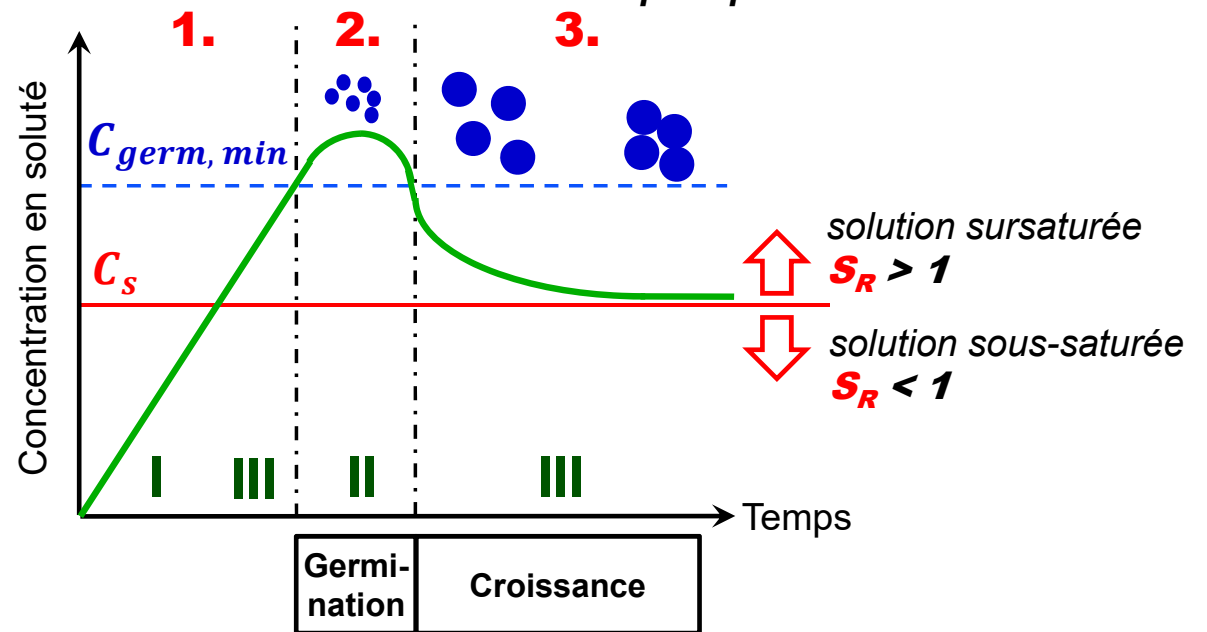
$$S_R = \frac{C}{C_s}$$

$C$  : concentration (activité) du soluté  
 $C_s$  : concentration (activité) du soluté à l'équilibre (e.g. produit de solubilité)

# Précipitation – Déroulement d'une réaction



Exemple d'évolution de concentration en soluté pour une réaction de précipitation



## 3 Phases:

1. Solution = Concentration trop basse pour démarrer la germination
2. Germination = formation des germes
3. Croissance des germes

## Pourquoi faut-il une sursaturation pour la germination?

POLL  
OPEN

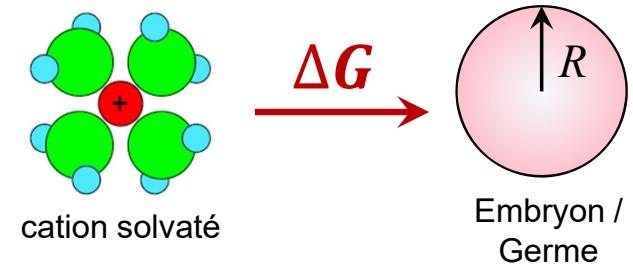
1. Il en faut pas, cela n'est qu'une apparence d'un effet lié à la cinétique de germination
2. Pour que la croissance est plus vite que la dissolution
3. Pour surmonter la barrière énergétique lié à l'énergie de surface du germe à créer

Précipitation

# Précipitation – Barrière énergétique de germination

La **barrière énergétique** de germination impose une taille critique de germe!

- ◆ Exprimons l'énergie libre totale de Gibbs  $\Delta G$  (potentiel chimique) de la réaction de précipitation fonction du rapport de sursaturation de la solution  $S_R$  et du rayon  $R$  d'un germe sphérique (Nielsen, 1964)



$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \underbrace{-\left(\frac{V}{V_m}\right) \cdot k_B T \cdot \ln(S_R)}_{\text{Volume } (\Delta G_V)} + \underbrace{\gamma \cdot A}_{\text{Surface } (\Delta G_S)} = \underbrace{-\left(\frac{\beta_V R^3}{V_m}\right) \cdot k_B T \cdot \ln(S_R)}_{\Delta G_V < 0, \text{ pour } S_R > 1} + \underbrace{\gamma \cdot \beta_A R^2}_{\Delta G_S > 0}$$

$$\begin{cases} V = \beta_V R^3 \\ A = \beta_A R^2 \end{cases}$$

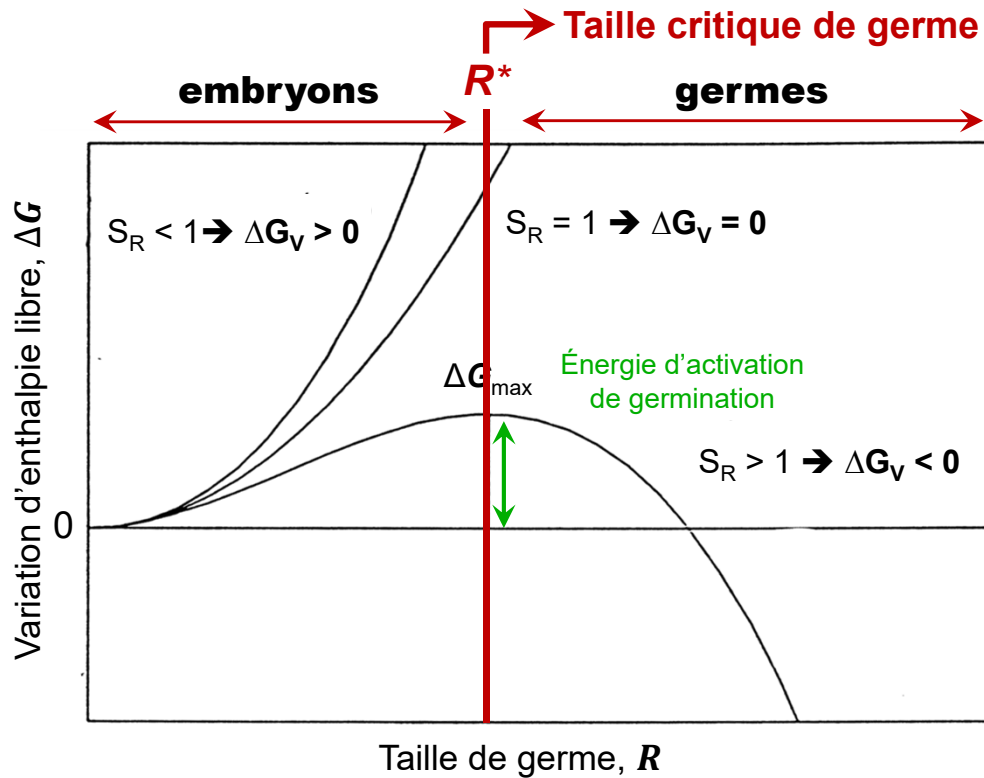
**II**  
**Barrière**  
**énergétique!**

- $V$  : volume de l'embryon/germe (embryon = germe instable)
- $V_m$  : volume moléculaire du soluté ou de l'unité de croissance
- $k_B$  : constante de Boltzmann

- $T$  : température en Kelvin
- $\gamma$  : énergie de surface de l'interface solide-liquide par unité de surface
- $A$  : surface
- $\beta_A, \beta_V$  : facteurs géométriques

# Précipitation – Barrière énergétique et taille de germe critique

$$\Delta G(R, S_R) = \underbrace{-\left(\frac{\beta_V R^3}{V_m}\right) \cdot k_B T \cdot \ln(S_R)}_{\Delta G_V} + \underbrace{\gamma \cdot \beta_A R^2}_{\Delta G_S > 0}$$

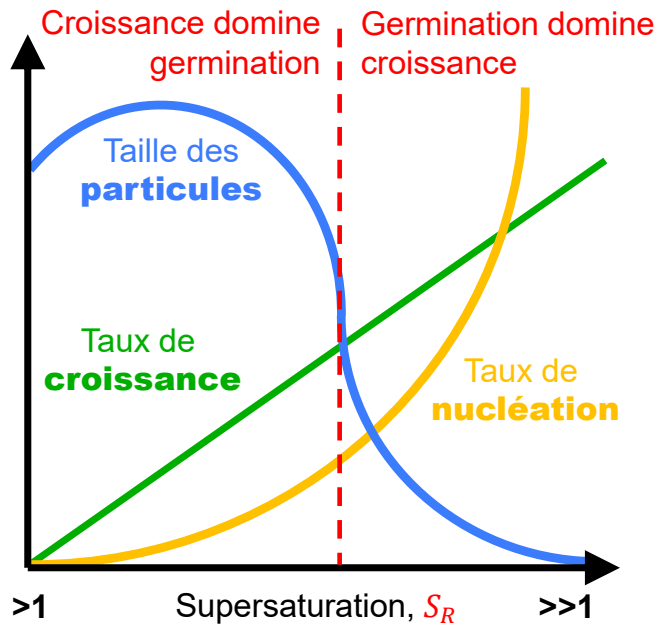


$$R^* \propto \frac{1}{\ln(S_R)} \Rightarrow S_R \uparrow \rightarrow R^* \downarrow$$

- ♦  $R > R^*$ : L'**énergie libre diminue** avec une **augmentation de taille**
- ♦  $R < R^*$ : Beaucoup de recherche et débats sur ce qui se passe...



# Précipitation – Conséquences de la barrière énergétique



Évolution schématique des paramètres d'une **réaction de précipitation** par germination primaire (ou spontanée) en fonction du rapport de **sursaturation**

- ♦ Il y a **deux types** de germination **primaires**
  - **Homogène:** en l'absence d'une surface solide
  - **Hétérogène:** en présence d'une surface solide dissimilaire (= matériaux différent des particules de soluté, tel que poussières, surface (rayée) du réacteur)
- ♦ La **nature incontrôlée** de la germination primaire (à cause de la germination hétérogène) a conduit aussi à l'usage de **particules fines du soluté** qui agissent comme **germes**

**On parle alors de germination secondaire**

STEP 1:

**Comment former les germes pour lancer la précipitation?**

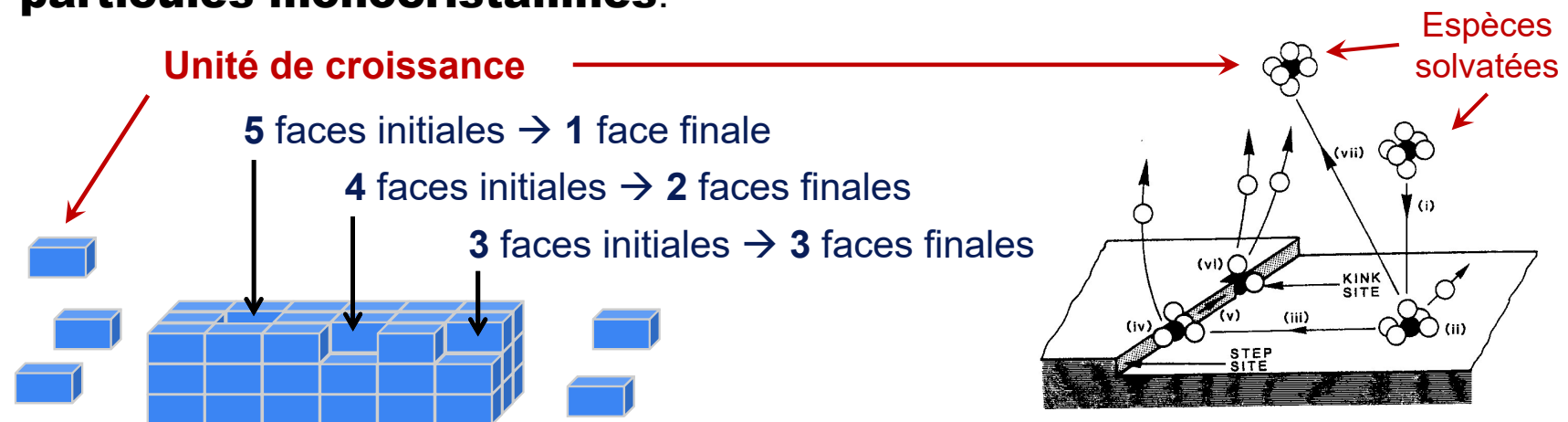
STEP 2:

**Comment les germes croissent pour atteindre leur taille et forme finale?**



## Précipitation – Mécanismes de croissance des germes

- ♦ Une fois les germes stables formés, leur croissance (e.g. pour former la particule finale) peut se faire par deux mécanismes:
  1. par l'**agglomération** des germes, donnant lieu à des **particules poly-cristallines**
  2. par l'**ajout d'unités de croissance** aux surfaces germes stables pour former des **particules monocristallines**:

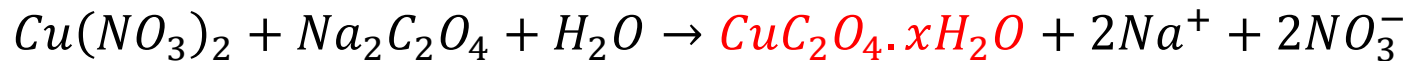


**Croissance par ajout d'unités de croissance** (= Terrace-Ledge-Kink (TLK) Model)

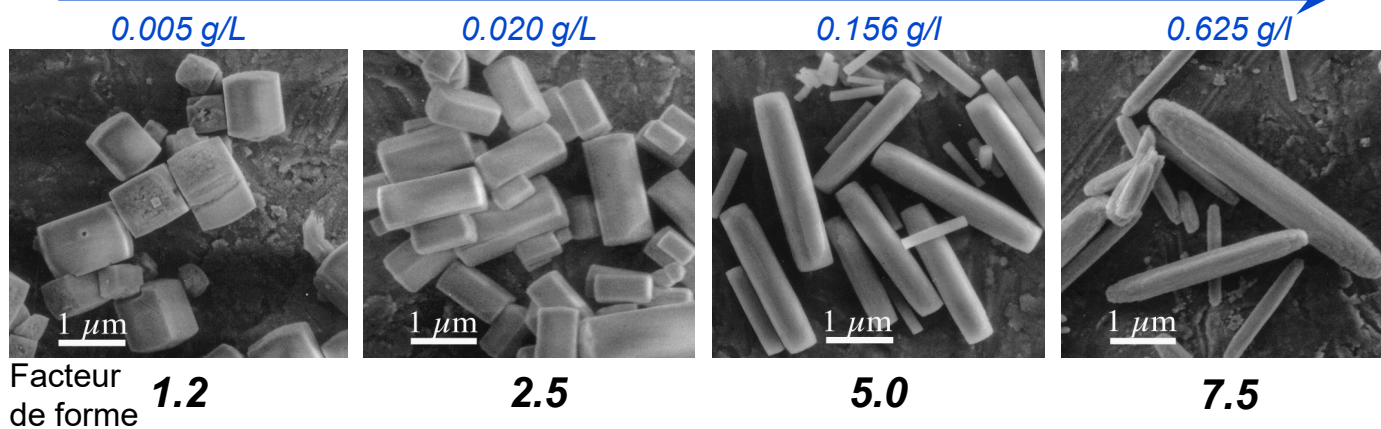
La **forme** des particules qui en résulte tend à maximiser la superficie des faces ayant les **énergies de surface les plus faibles** (= minimisation de l'énergie du système →  $\Delta G_{\min}$ )

## Précipitation: Contrôle de la forme (morphologie) des particules

- ♦ Un **changement de forme** peut-être atteint par exemple par l'ajout d'**adsorbants** qui adsorbent à des surfaces spécifiques. Leur adsorption induit un **changement de vitesse de croissance** sur les surfaces affectées (e.g. rapports des vitesses de croissance sont modifiés) entraînant une **modification de la forme** des particules finales.
- ♦ **Exemple:** Synthèse d'oxalate de cuivre



Concentration HPMC (hydroxypropyl methyl cellulose) croissante\*





## Précipitation: Conclusions



● Possibilités de **contrôle de forme** des particules

● Réactifs plutôt simples et **économiques**

● Synthèse **plutôt** rapide

● Germination primaire très **sensible aux conditions**

● Synthèse **multi-oxydes** peut être difficile

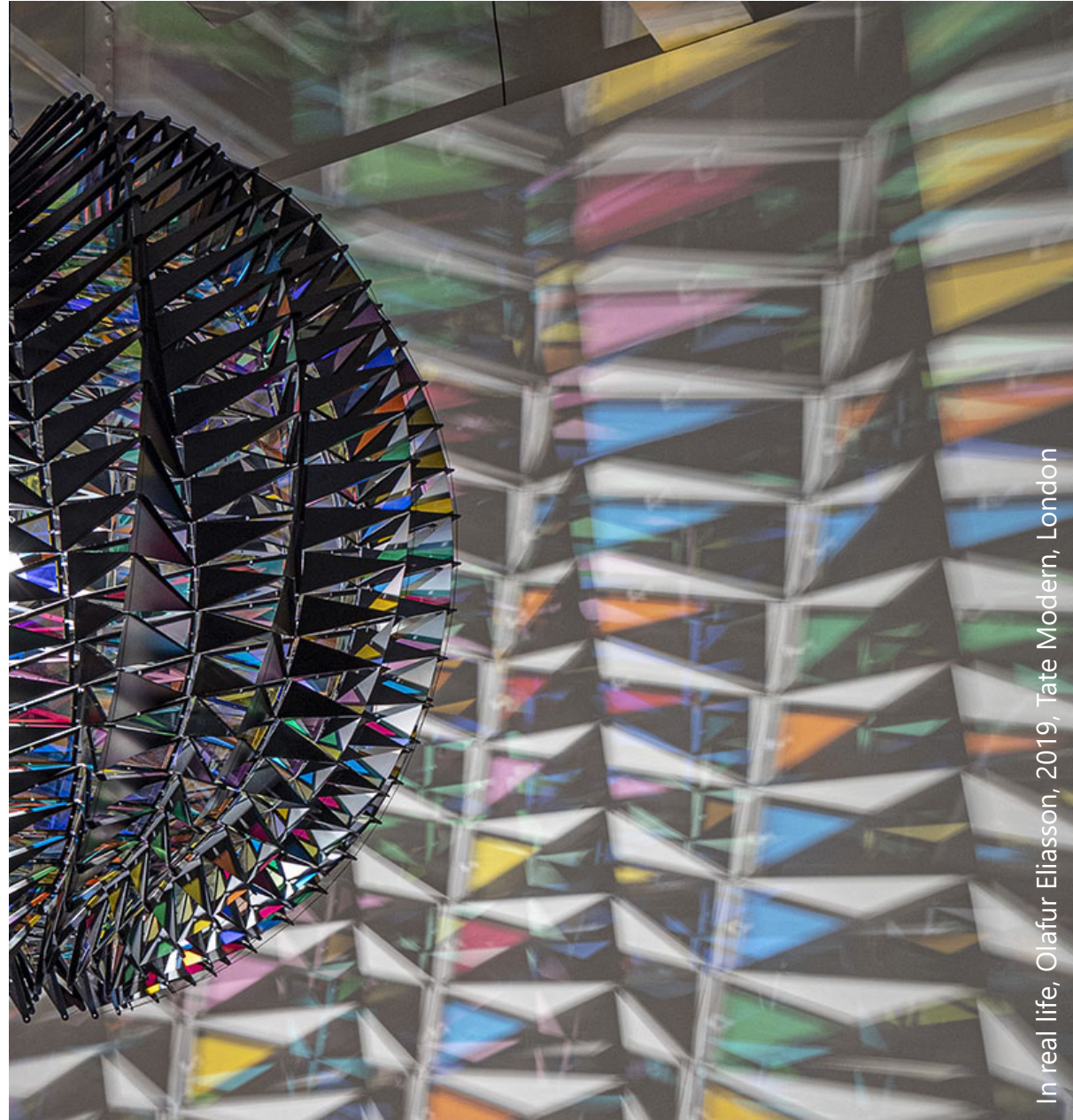
● **Distribution de tailles** des particules peut être large

Précipitation



# **La synthèse par sol-gel:** ***Principes de base***

M. Stuer & P. Bowen



In real life, Olafur Eliasson, 2019, Tate Modern, London

## Sol-Gel – C'est quoi?

- ♦ La **transformation** d'une **solution de précurseurs** en un **solide inorganique** (par des réactions d'hydrolyse et condensation)

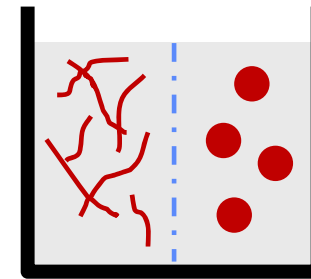
Solution de  
précurseurs



1. hydrolyse &  
2. condensation

«Polymérisation»

Oxyde métallique  
solide



Dépend de  
la cinétique des  
réactions impliquées

Polymères  
linéaires

Particules  
uniformes

**sol ou gel**

(selon l'avancement de la réaction)

### Types de solutions précurseurs:

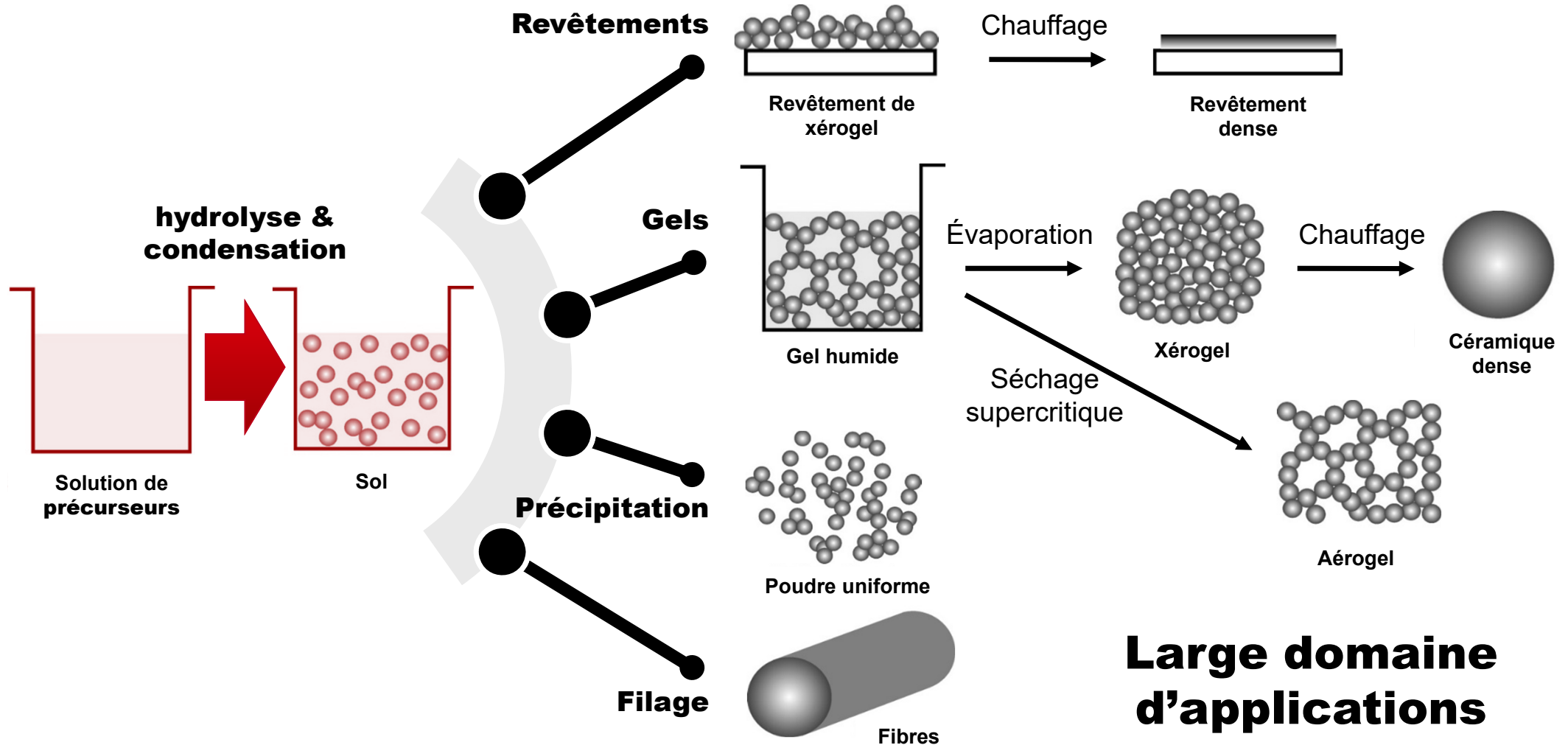
#### A. Composés organométalliques:

Principalement alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$

#### B. Sels métalliques:

Chlorides  $MCl_n$ , Acétates  $M(OOCCH_3)_n$ , Nitrates  $M(NO_3)_n$ ,  
Sulfates  $M(SO_4)_n, \dots$

# Domaines d'applications



## Les 3 réactions derrière le procédé sol-gel

**Alcoxydes métalliques**  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  **Oxydes métalliques**  
 Dissous dans solvants organiques  
 miscibles dans l'eau

**1**

Hydrolyse

**Échange** de OR avec OH



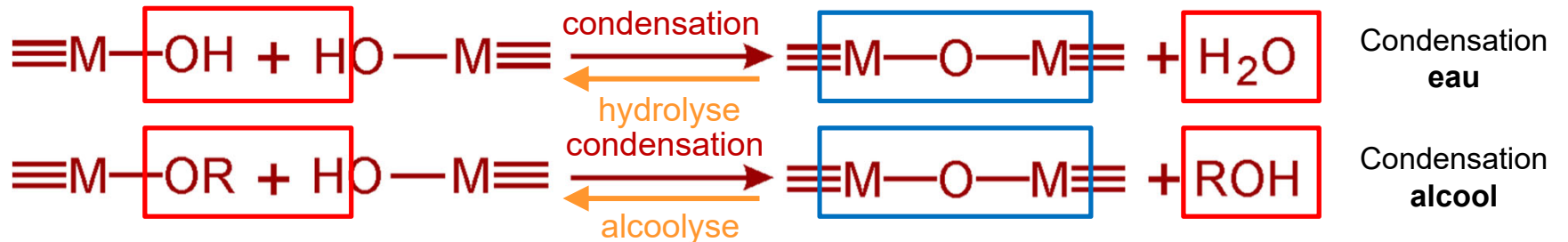
**3**

Réactions inverses  
**Affectent forme !**

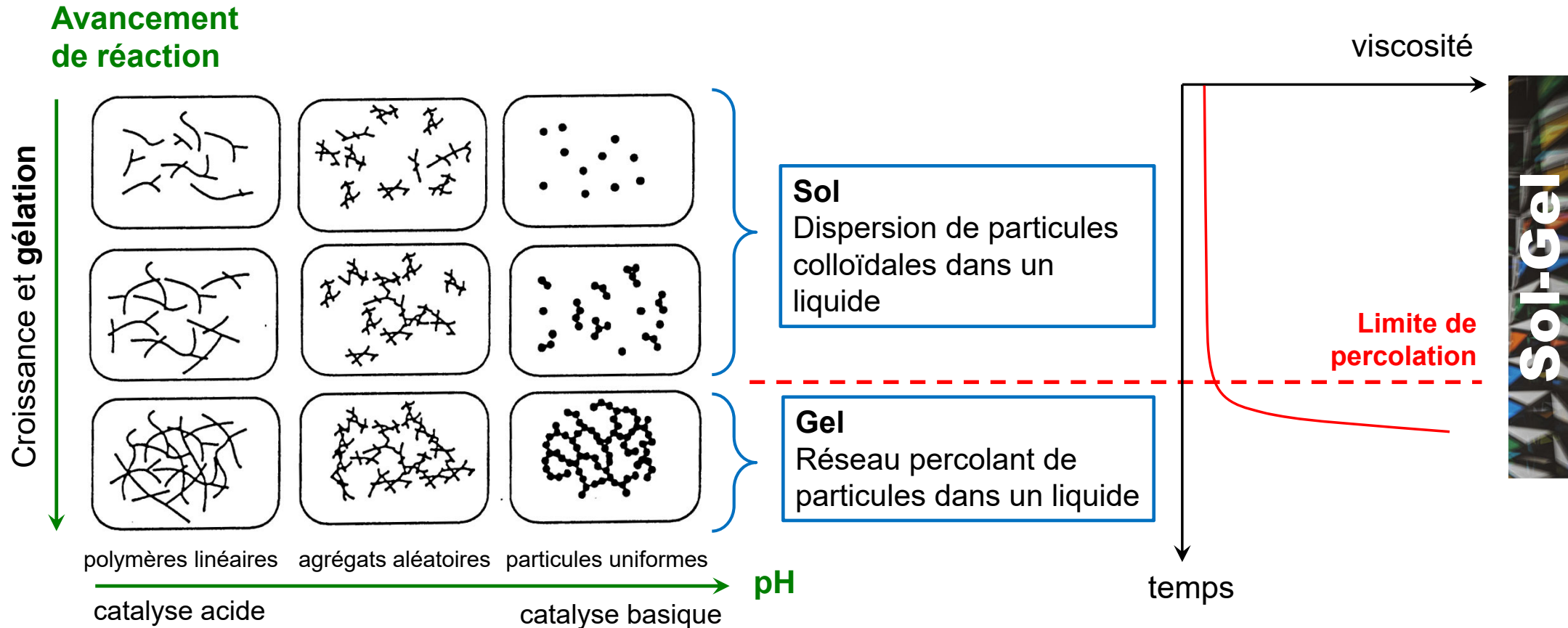
**2**

Condensation

**Élimination** de H<sub>2</sub>O ou ROH avec **formation** de liaison M–O–M



# Effets de l'avancement de la réaction et du pH

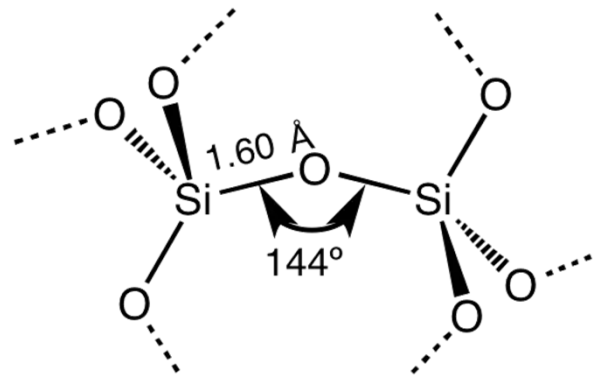
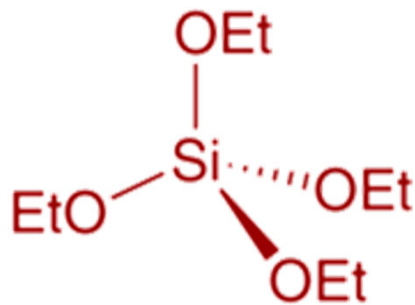
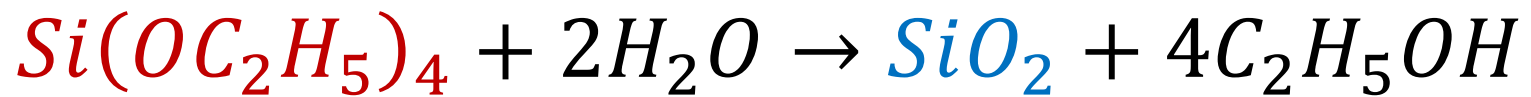




## Cas d'étude d'une réaction typique de sol-gel – TEOS

- ♦ Hydrolyse forcée des alkoxydes: **orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)**

**Réaction globale:**

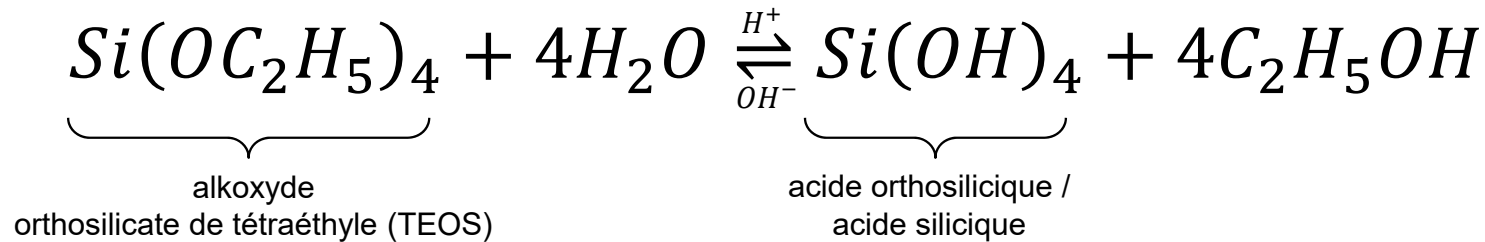


# Cas d'étude d'une réaction typique de sol-gel – TEOS

## Réactions séquentielles:

1

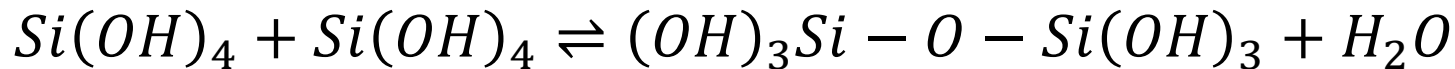
Hydrolyse



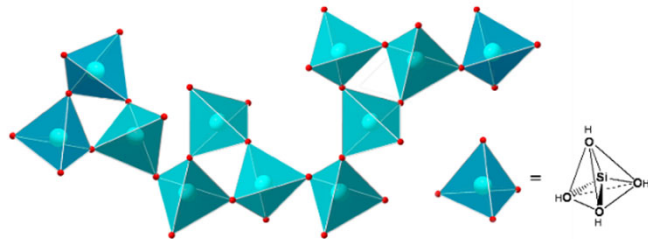
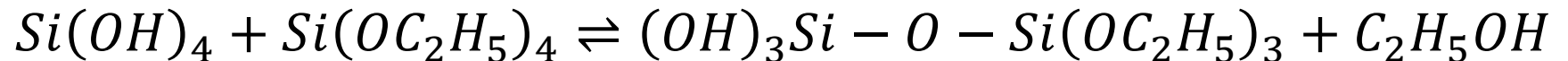
2

Condensation

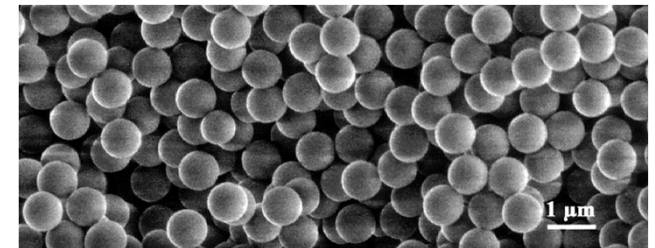
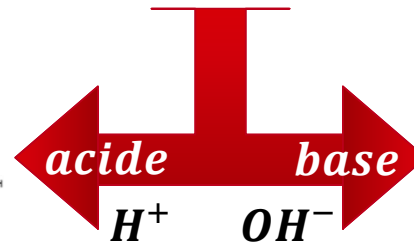
### Condensation d'eau:



### Condensation d'alcool:



Wikimedia commons

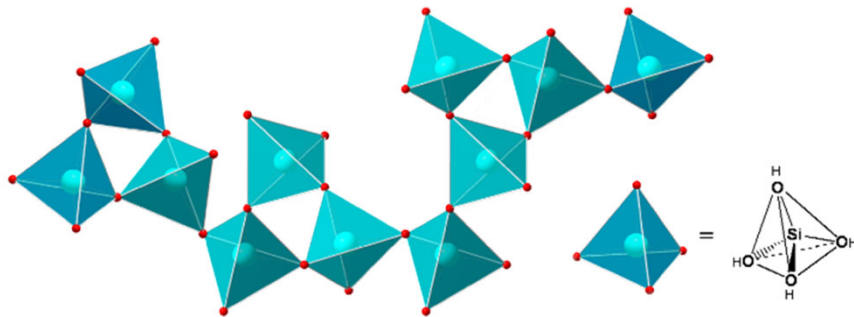


Chemie Uetikon AG

## Cas d'étude d'une réaction typique de sol-gel – TEOS

### ◆ Catalyse acide

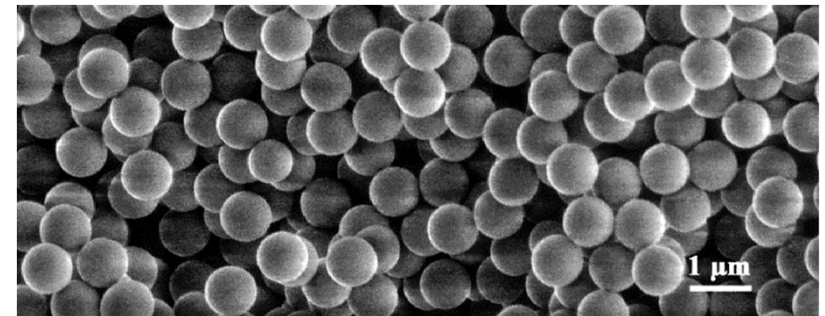
- Généralement, groupes alcoxy ne **s'hydrolysent pas entièrement** (= réaction 1 incomplète)
- La polycondensation mène à un alcogel avec des groupements **alcoxy résiduels**



Wikimedia commons

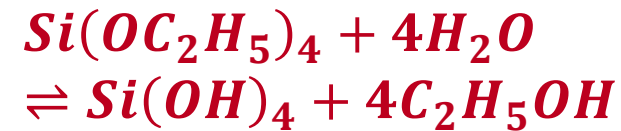
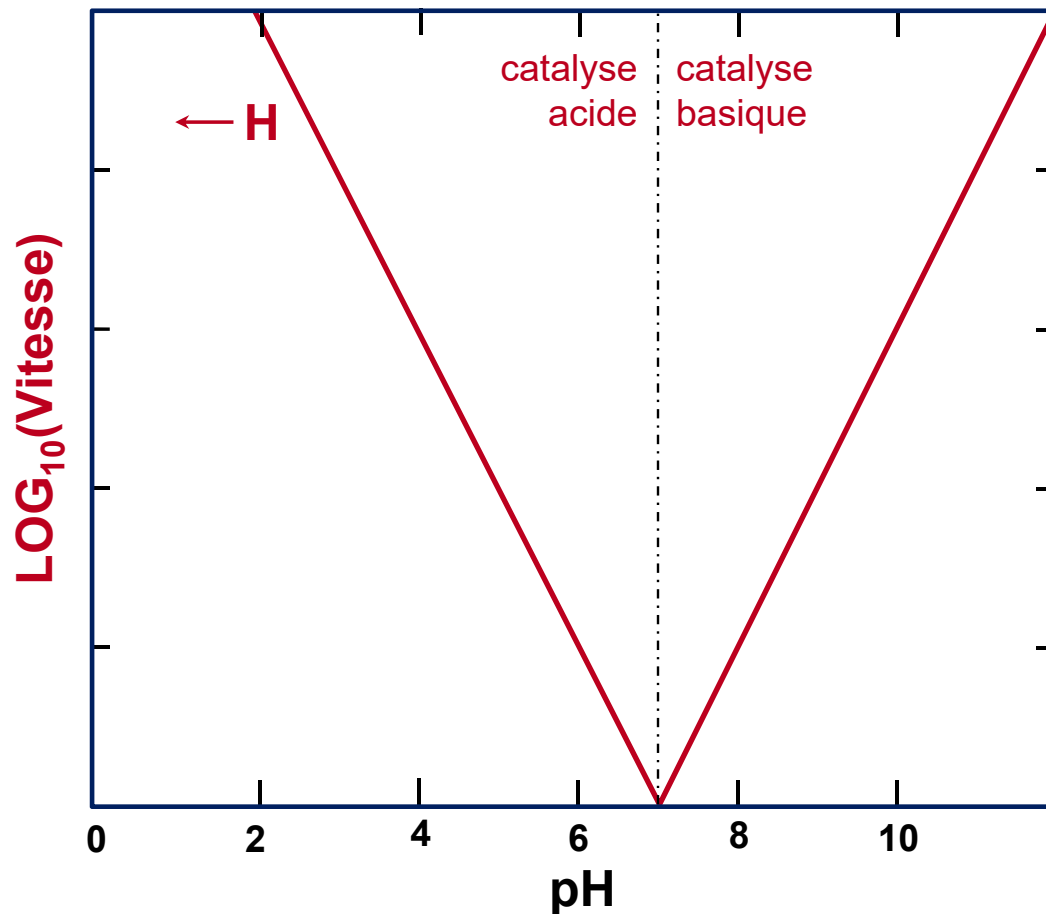
### ◆ Catalyse basique

- Généralement, groupes alcoxy **s'hydrolysent entièrement** pour former l'acide silicique
- La polycondensation mène à la formation de **particules SiO<sub>2</sub> hydratées**



Chemie Uetikon AG

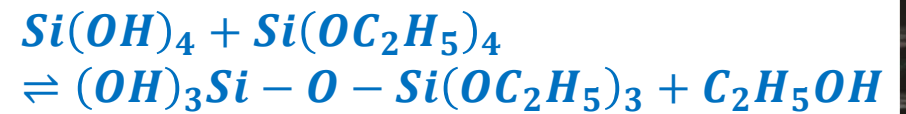
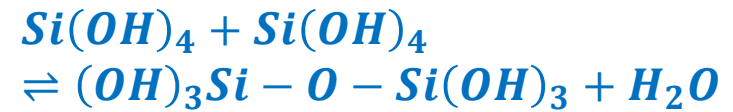
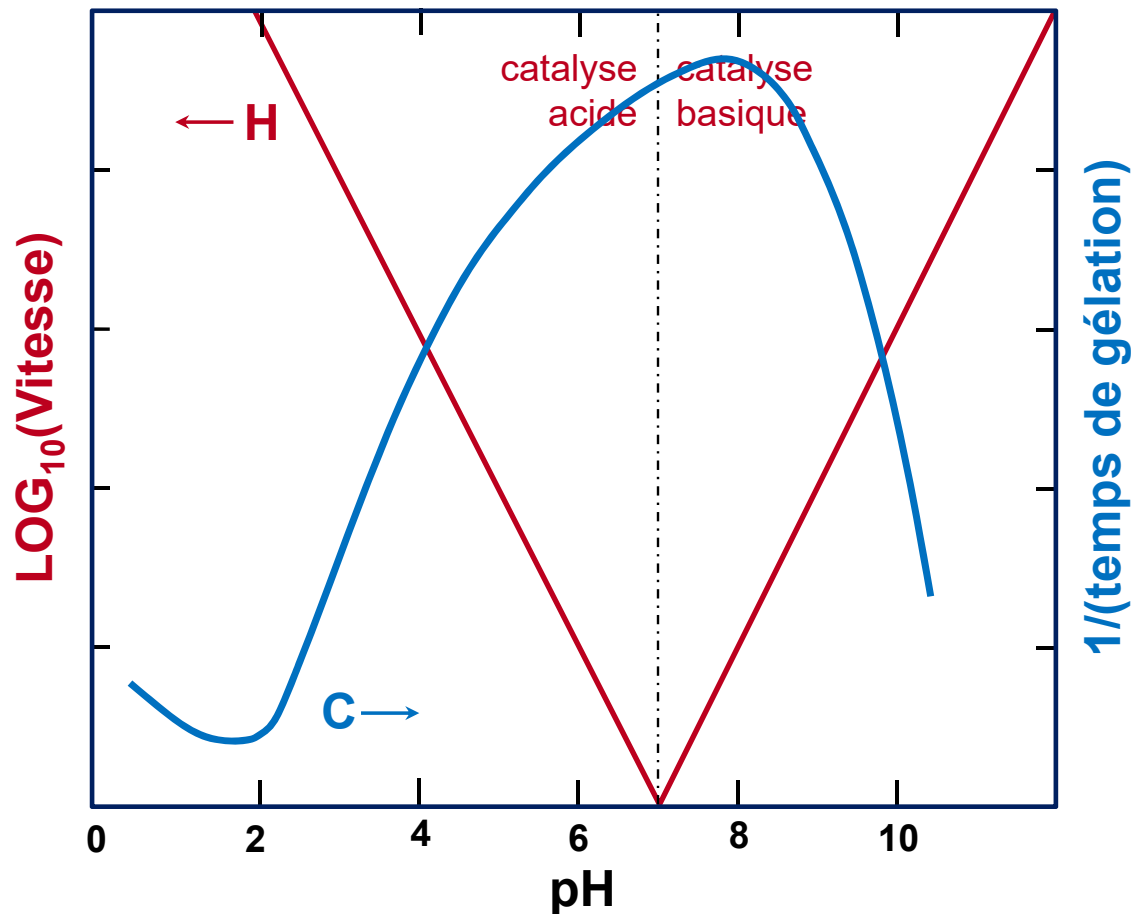
## Pourquoi le pH est important? (1) Hydrolyse – TEOS



**Vitesse** de réaction d'**hydrolyse** des alcoxydes de silicium est **minimale à pH 7**

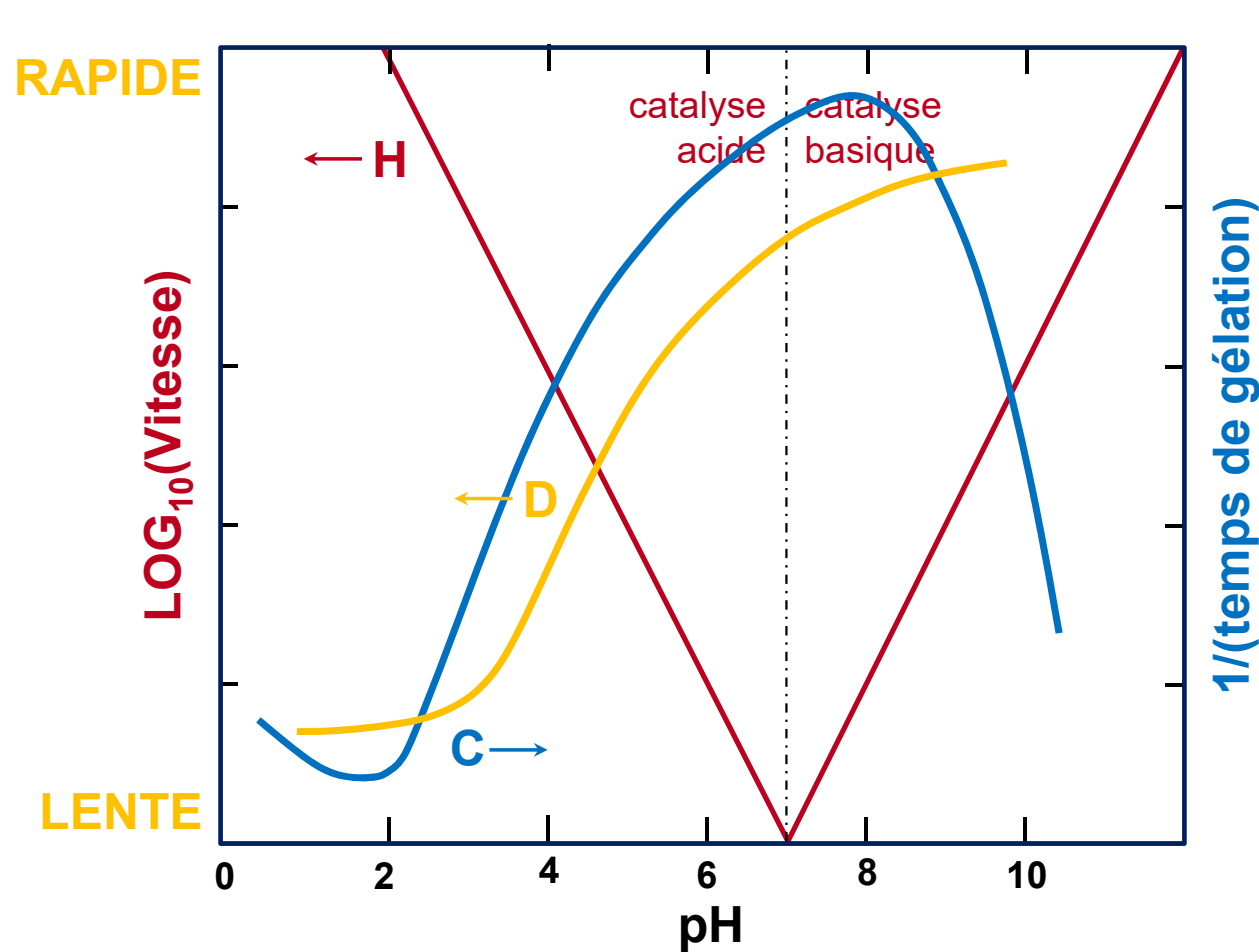


## Pourquoi le pH est important? (2) Condensation – TEOS

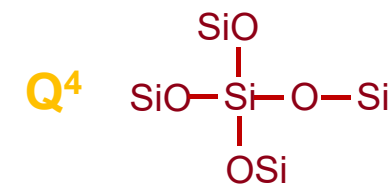
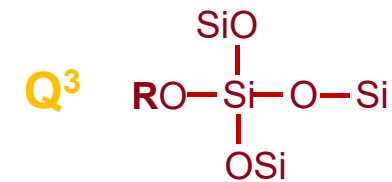
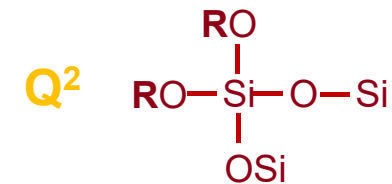
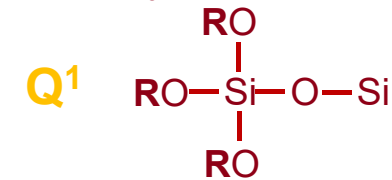


**Vitesse** de réaction de **condensation** des alcoxydes de silicium est **maximale entre pH 6-8**

## Pourquoi le pH est important? (3) Dissolution – TEOS



$R = C_2H_5$



$D(Q^i)$

Vitesse de réaction de **dissolution** augmente avec le nombre de groupes **éthoxy résiduels**

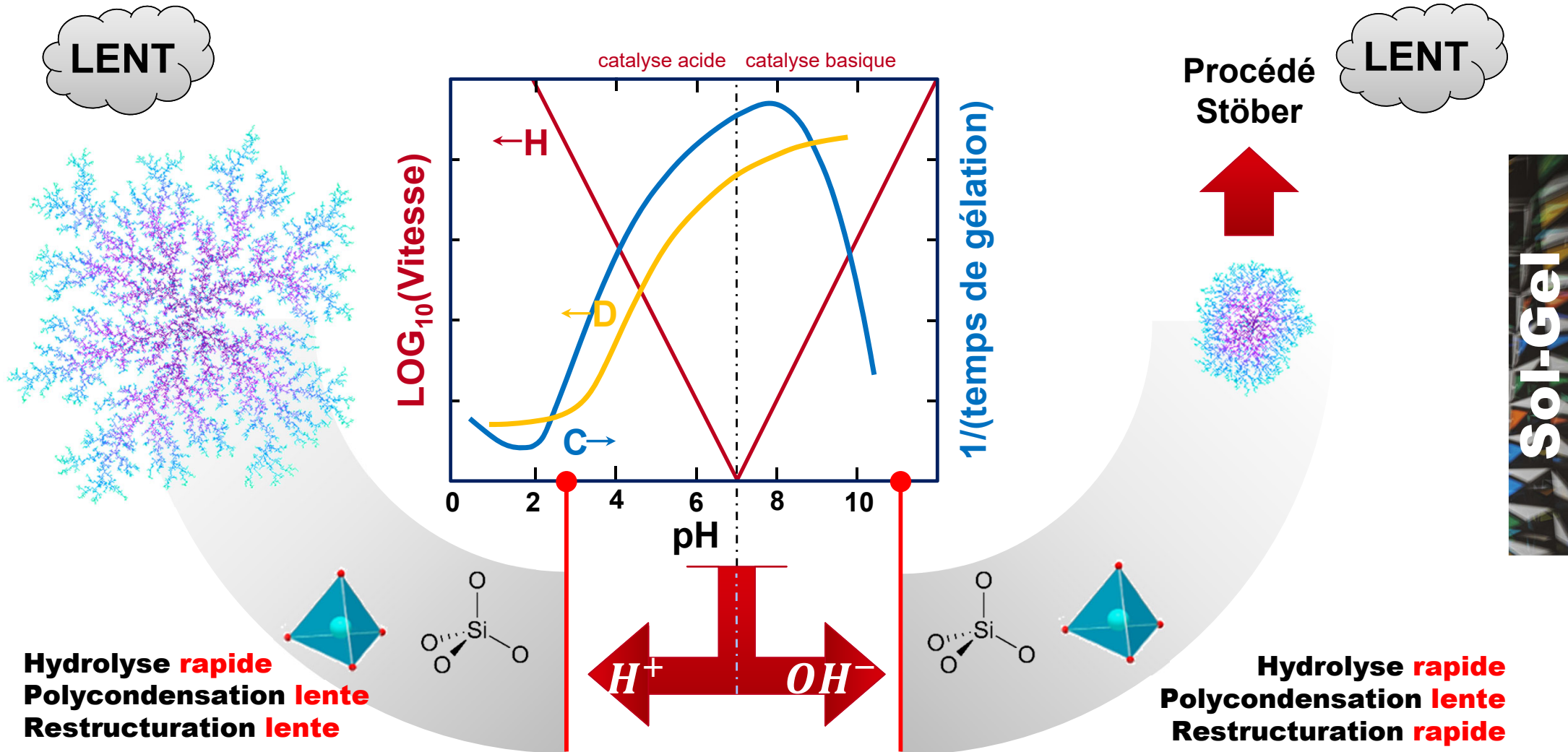
Sol-Gel

## Pourquoi le pH est important? (3) Dissolution – TEOS

- ♦ Les réactions de **dissolution** (alcoolyse et hydrolyse) permettent la **rupture et reformation de liaisons**
  - **Restructuration permanente** (pendant la synthèse)
  - Restructuration favorisée dans des **conditions alcalines** (=conditions basiques)
- ♦ La **vitesse des réactions** de dissolution **augmente** avec le **nombre de groupes alcoxyles** résiduels
  - Pour former des **particules de  $\text{SiO}_2$  denses** (= conditions basiques) et minimiser les groupes alcoxyles résiduels **il faut du temps!**

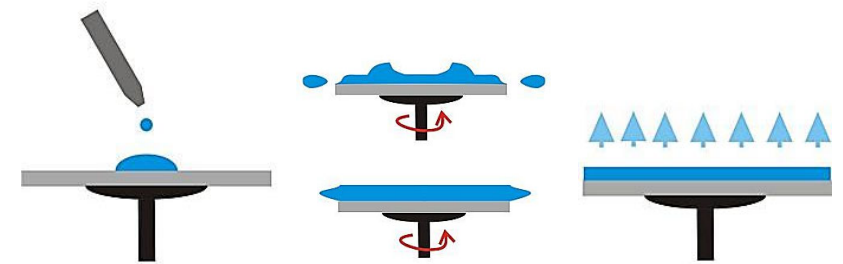
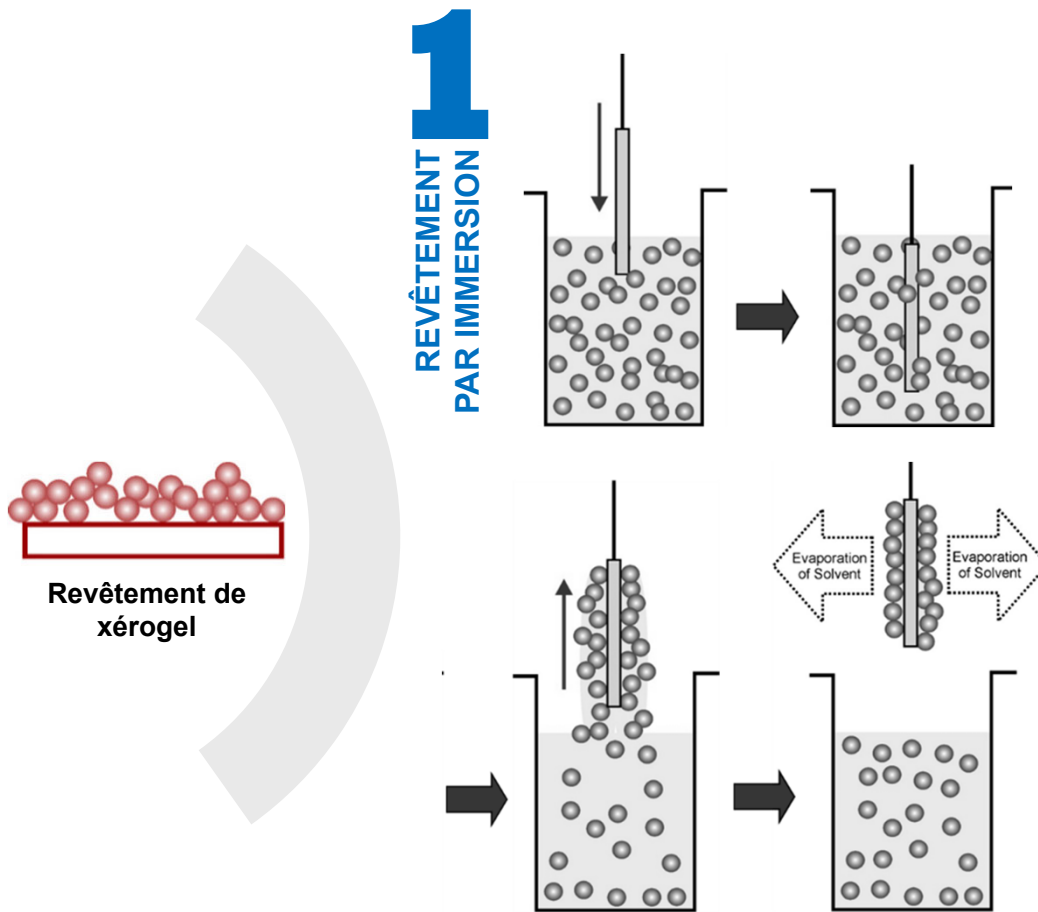


# Pourquoi le pH est important? Résumé – TEOS





# Applications Sol-Gel: Revêtements

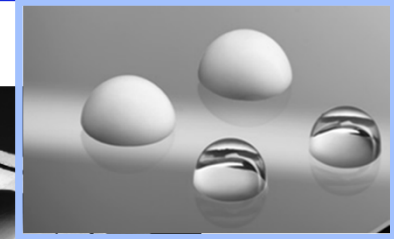
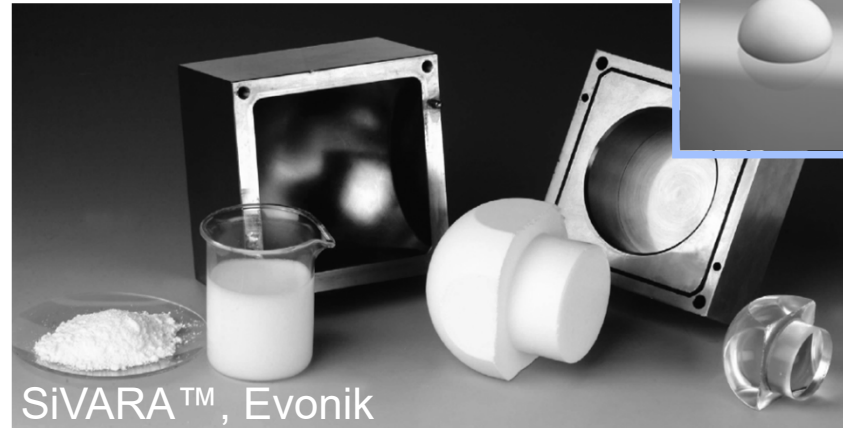
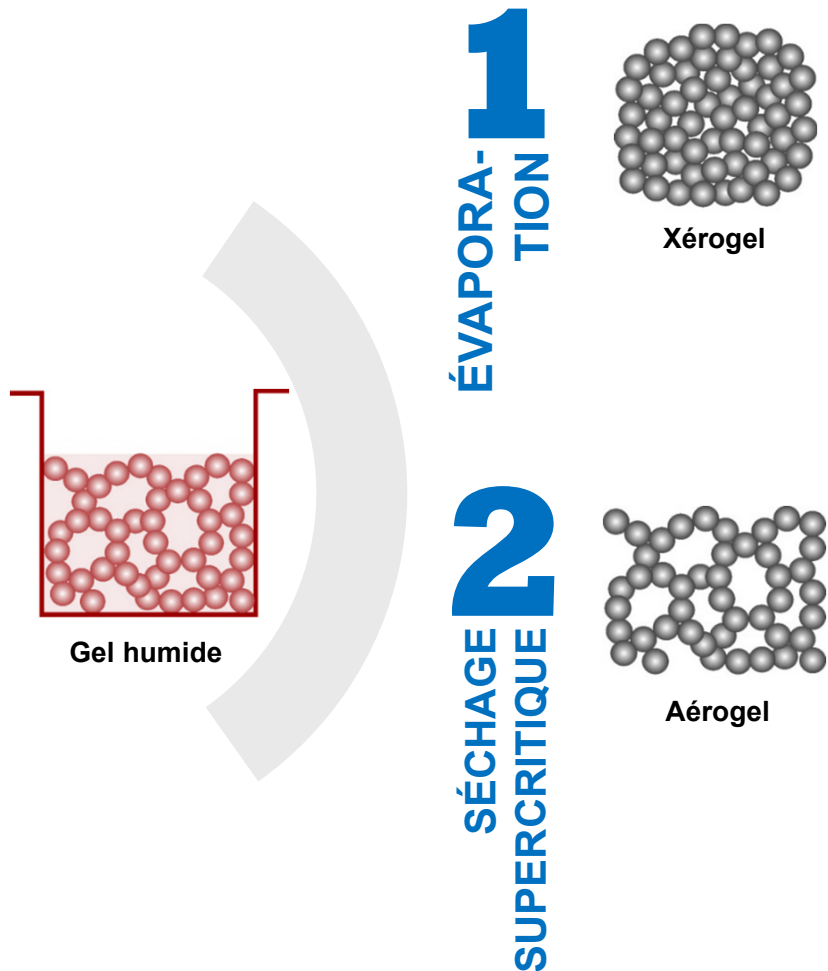


<http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>

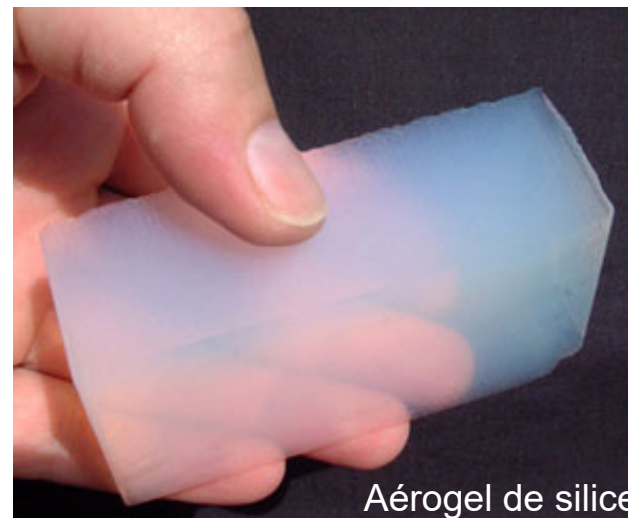


<http://www.hescoat.ch/sol-gel-keramik-hardcoats-anti-infektios-nano-1.html>

# Applications Sol-Gel: Xéro-/Aérogels

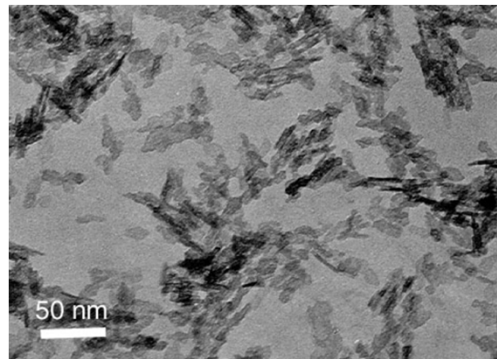
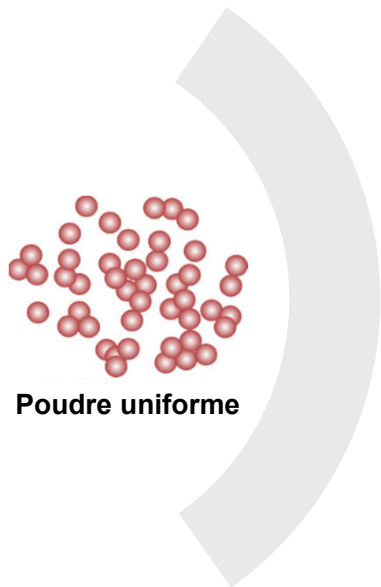
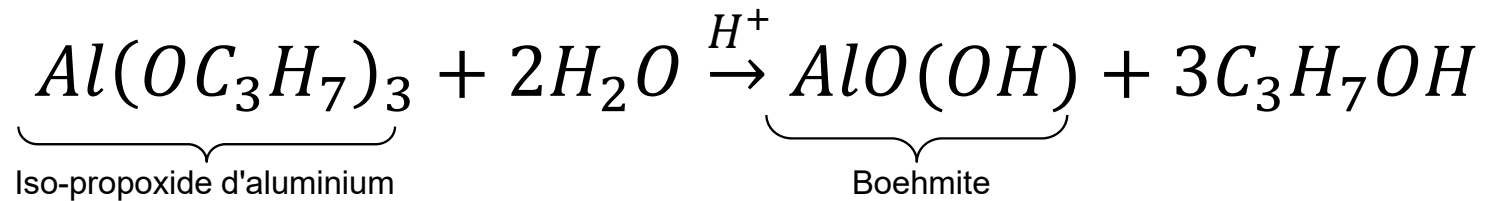


- Lentilles
- Composants en verre



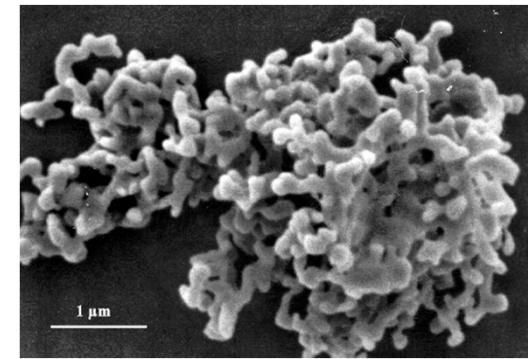
- ◆ Isolations thermiques
- ◆ Gilets pare-balles
- ◆ Collecteurs de poussières d'étoiles (stardust)

## Applications Sol-Gel: Poudres



Boehmite - AlO(OH)

**Chauffe**  
(500-1000°C)



Alumine - γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$d_{\text{BET}} = 9.3 \text{ nm}, F_{\text{ag}} = \frac{d_{v50}}{d_{\text{BET}}} = 1.7$$

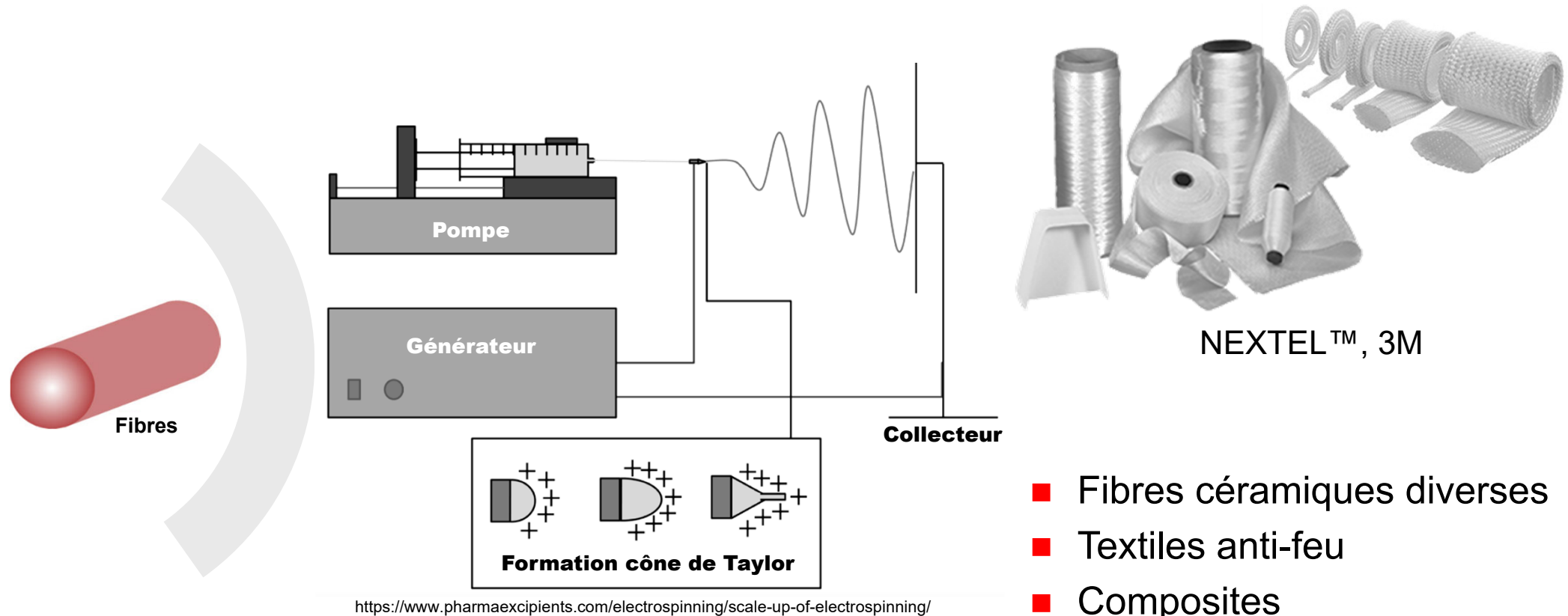
**Agglomération**

$$d_{\text{BET}} = 12.2 \text{ nm}, F_{\text{ag}} = \frac{d_{v50}}{d_{\text{BET}}} = 100$$

$$\text{SSA} = 147 \text{ m}^2/\text{g}$$

- ♦ Poudres
- ♦ Supports de catalyseurs

## Applications Sol-Gel: Fibres





## Sol-Gel: Conclusions



**Pros**

**Cons**

- Procédé à **températures «faibles»** (< 800°C)
- Bon contrôle de **composition** (mono- et multi-oxydes)
- Bonne **flexibilité** d'options de **mise-en-forme** depuis l'état sol/gel directement
- **Coûts** de matières premières
- Fort **rétrécissement** au séchage et frittage
- Procédé peut être très **lent** et est souvent très sensible aux conditions (pH, humidité relative, etc...)



1. Le TEOS est insensible à l'humidité
2. Les synthèses sol-gel sont généralement très rapides
3. Des réactions multiples pendant la synthèse sol-gel font qu'elle est très sensible aux conditions (pH, atmosphère, ...)
4. Le processus Stöber se réalise en conditions très acides

## Acquis de formation et questions

What was on the  
- MENU -  
today ?



### ◆ Acquis

- Différents types de matières premières: synthétiques & naturelles
- Méthodes de synthèse courantes
- Synthèse par précipitation: (a) germination (homogène, hétérogène), (b) taille critique, (c) croissance, et (d) morphologie
- Synthèse par sol-gel: (a) hydrolyse, (b) condensation, (c) réactions inverses, (d) influence du pH sur les réactions et (e) applications

### ◆ Questions

- Quelles sont les différentes méthodes de synthèse d'une poudre céramique?
- Pourquoi la germination secondaire peut simplifier la reproductibilité d'une synthèse par précipitation?
- Quelle est la signification de la taille critique d'un germe d'un cristal dans un système de précipitation?
- Comment contrôler la forme des particules lors d'une synthèse par précipitation?
- Quelles sont les réactions impliquées dans la synthèse par sol-gel et pourquoi le pH est important?