

Mise en œuvre des Matériaux-I - Les Céramiques -

Synthèse des poudres

M. Stuer & P. Bowen

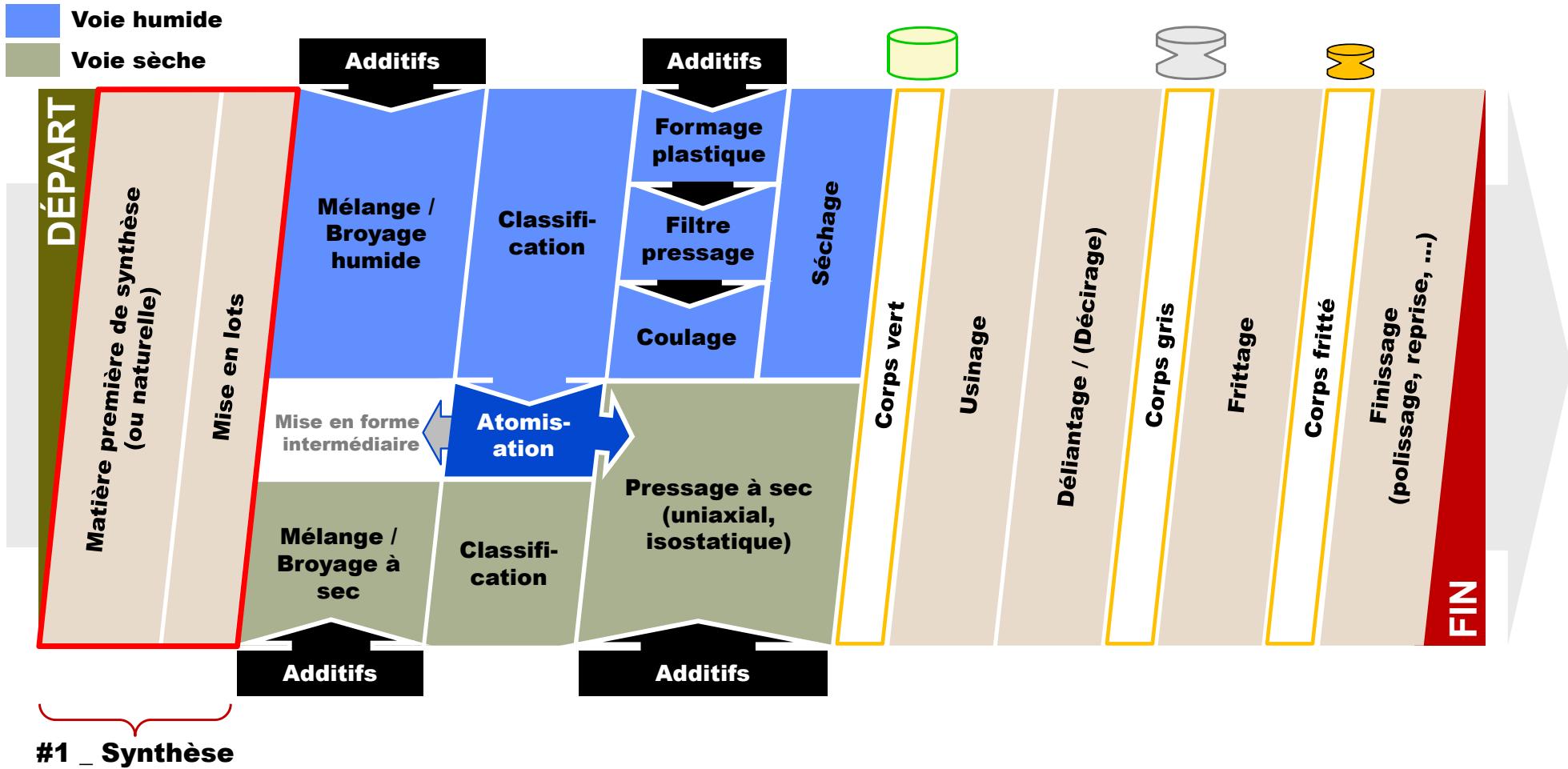


diapos effectives: 29
(sans pages de gardes, questionnaires, ...)

Les cinq grands thèmes du cours

#1	#2	#3	#4	#5
				
Comment synthétiser des poudres ?	Comment décrire et caractériser des poudres ?	Comment transformer et préparer les poudres ?	Comment former les poudres ?	Comment densifier les poudres ?

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



M. Stuer & P. Bowen

07/11/2023

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!**

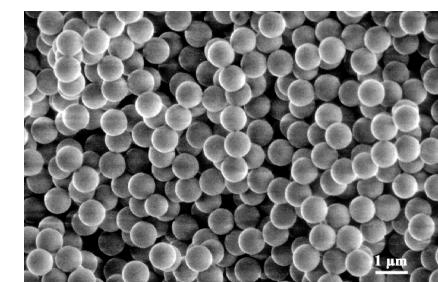
Naturelles « top-down »

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

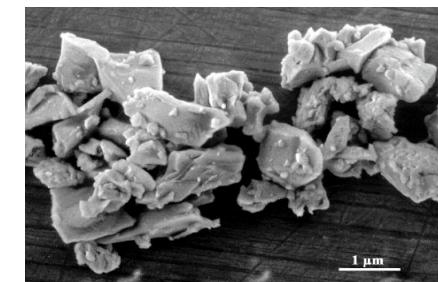
- **Avantages:**
 - Pas chères
 - Généralement **abondantes**
- **Inconvénients:**
 - Puretés faibles
 - Propriétés **moins stables**
 - Formes plus **irrégulières**

Exemples: argile, quartz,...

Exemple
Silice (SiO_2)
Synthétique - précipité



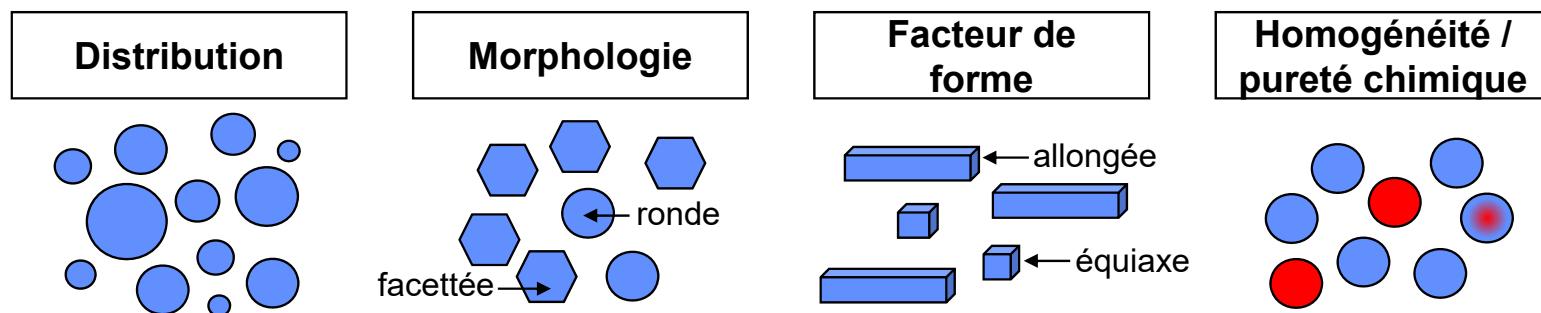
pureté élevée, chère
Naturelle - broyé



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 μm** et surface spécifique autour de **5-10 m^2/g**)
 - une **homogénéité** physique et chimique adaptée



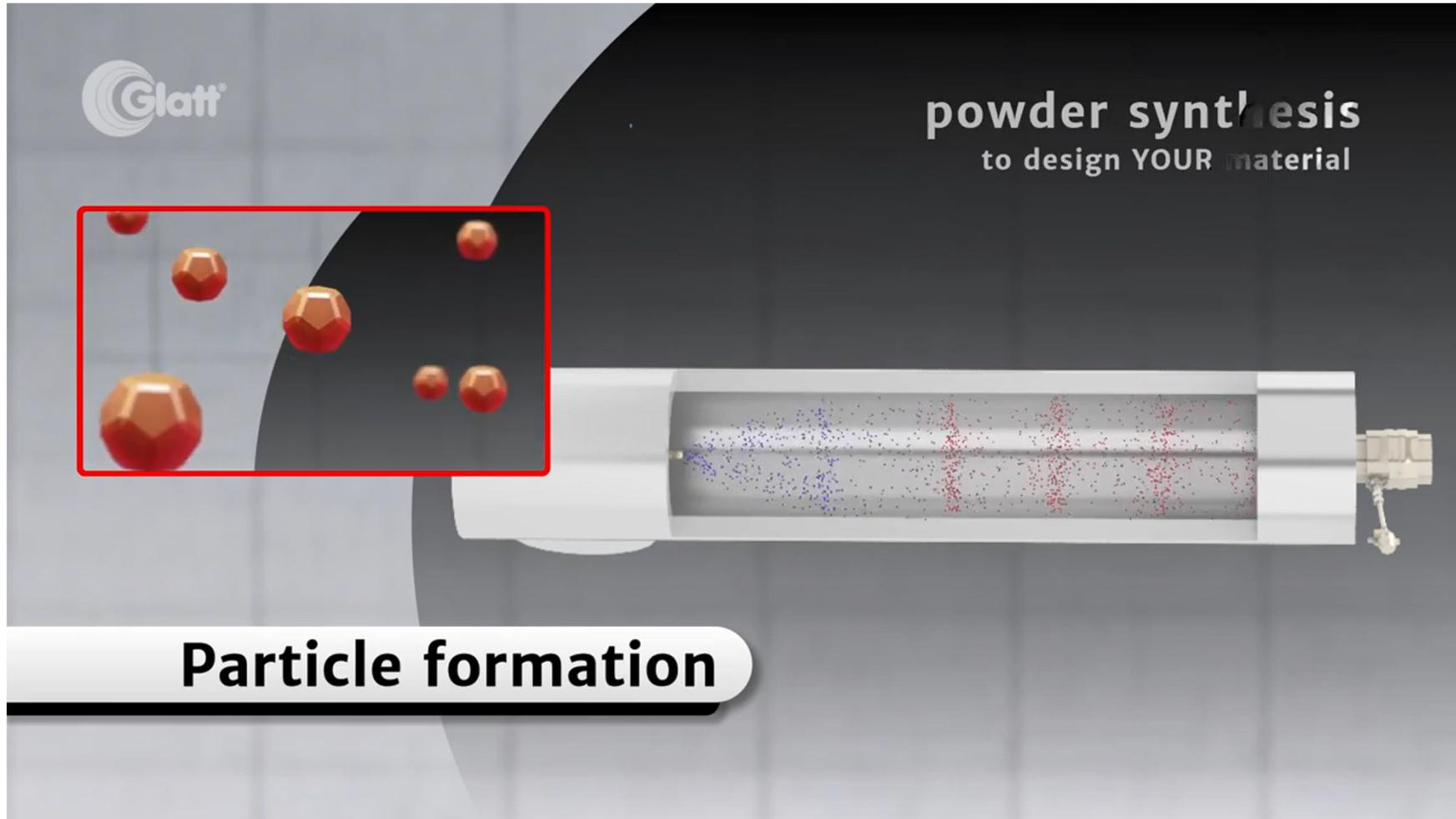
- ◆ Il existe **plusieurs méthodes** de fabrication pour les **poudres synthétiques** avec leurs avantages et désavantages

Matières premières – Méthodes de synthèse (courantes)

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

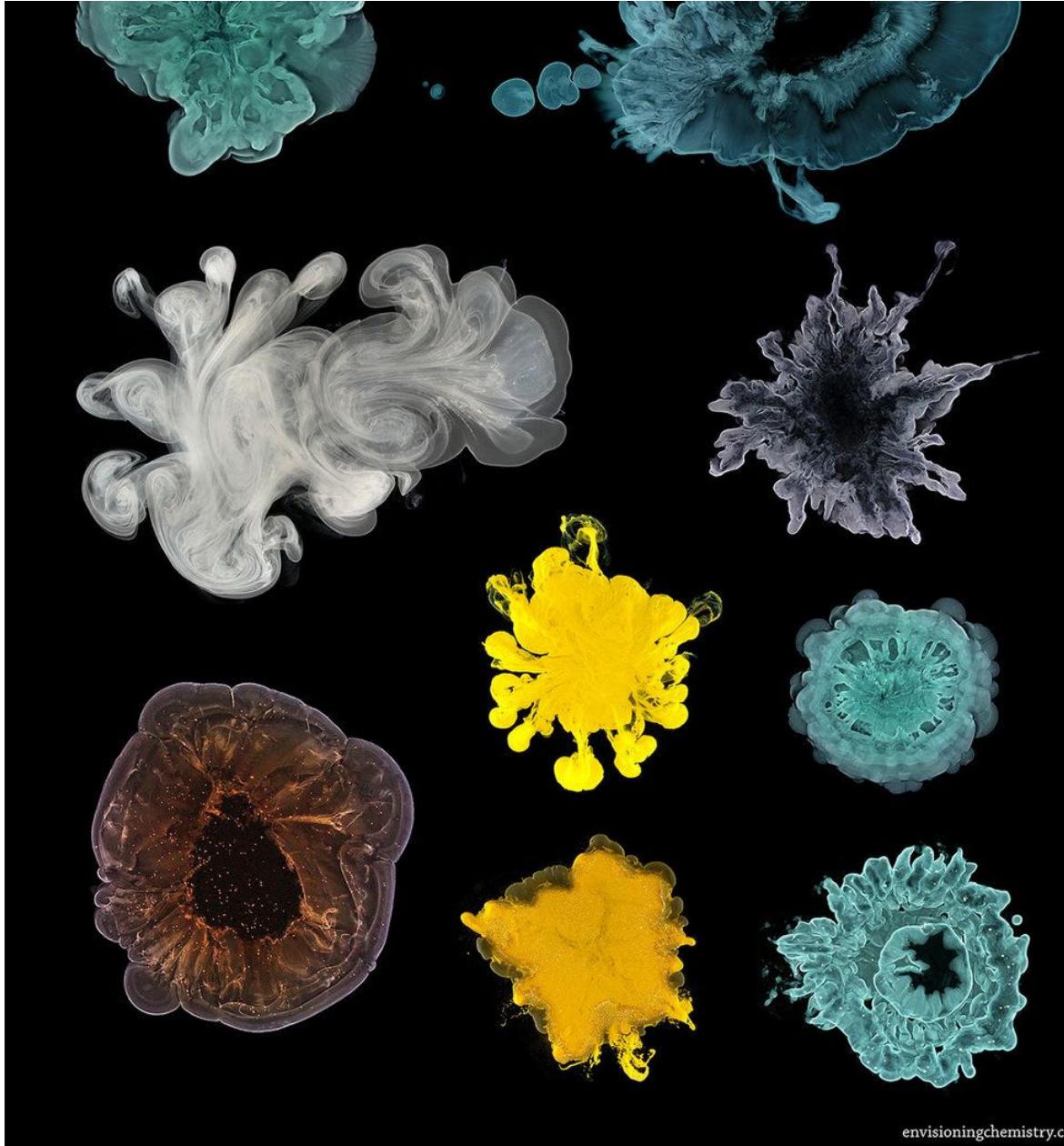


Exemple d'un réacteur industriel



La synthèse par précipitation: *Principes de base*

M. Stuer & P. Bowen



envisioningchemistry.com

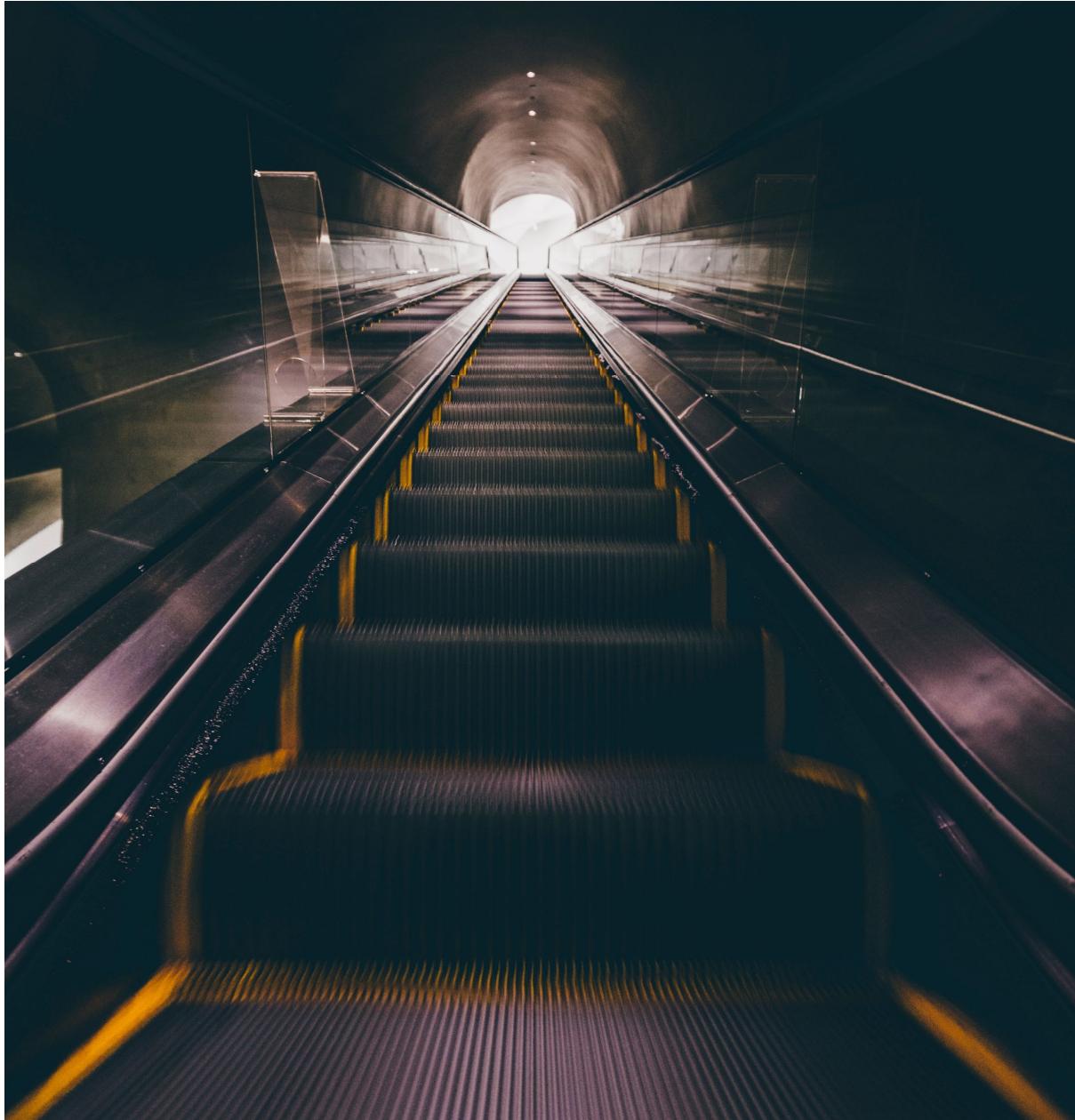
STEP 1:

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

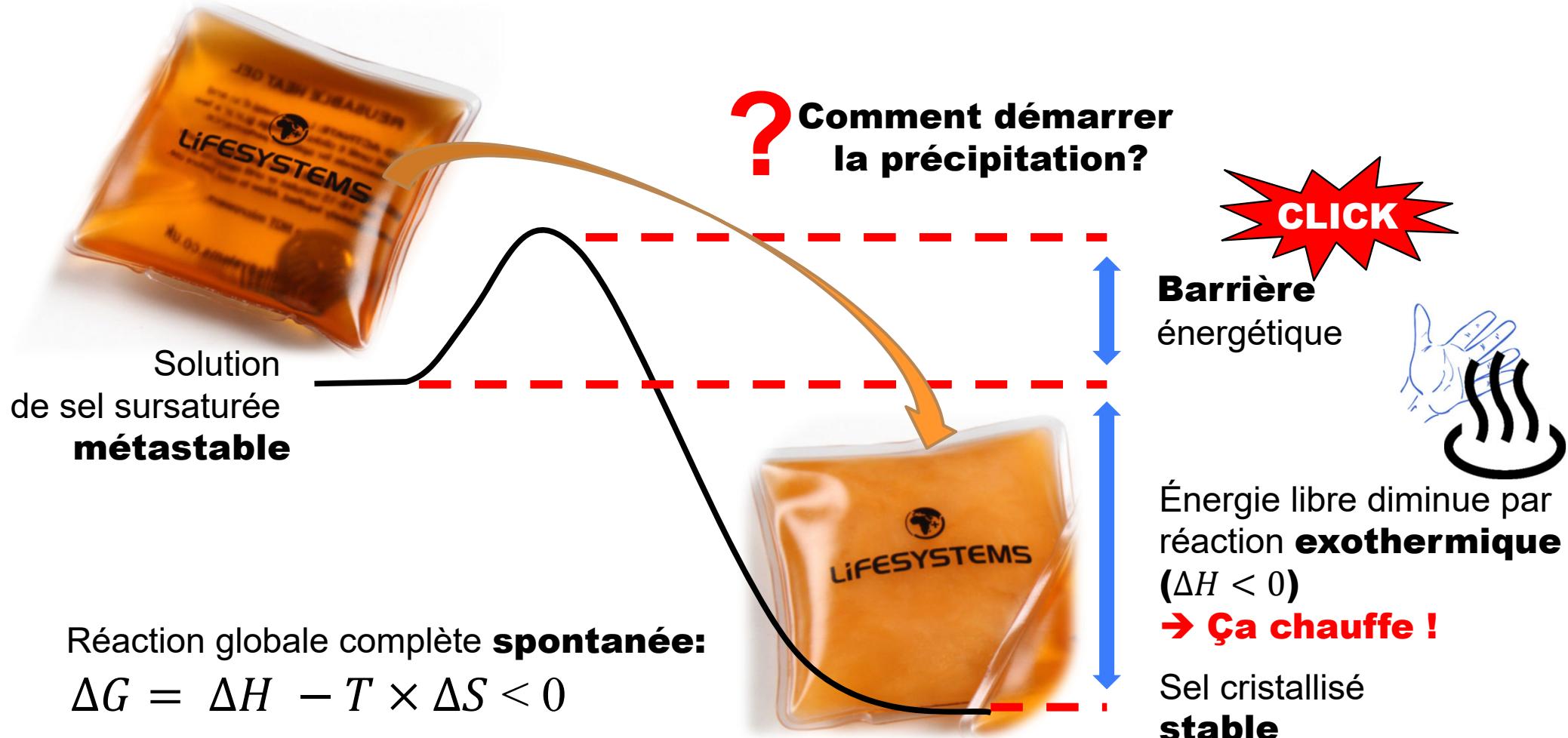
STEP 2:

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

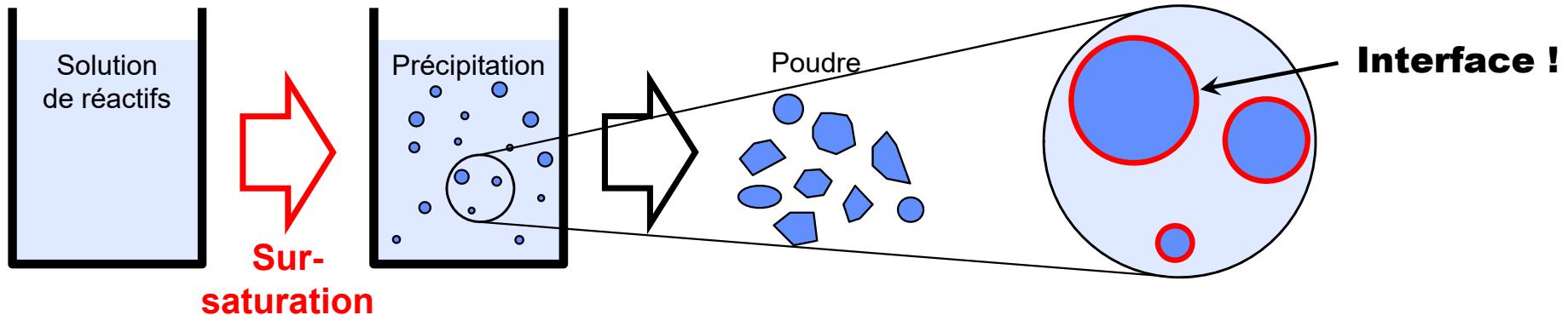
M. Stuer & P. Bowen



Précipitation – Le concept



Précipitation – Sursaturation ! Pourquoi et comment ?



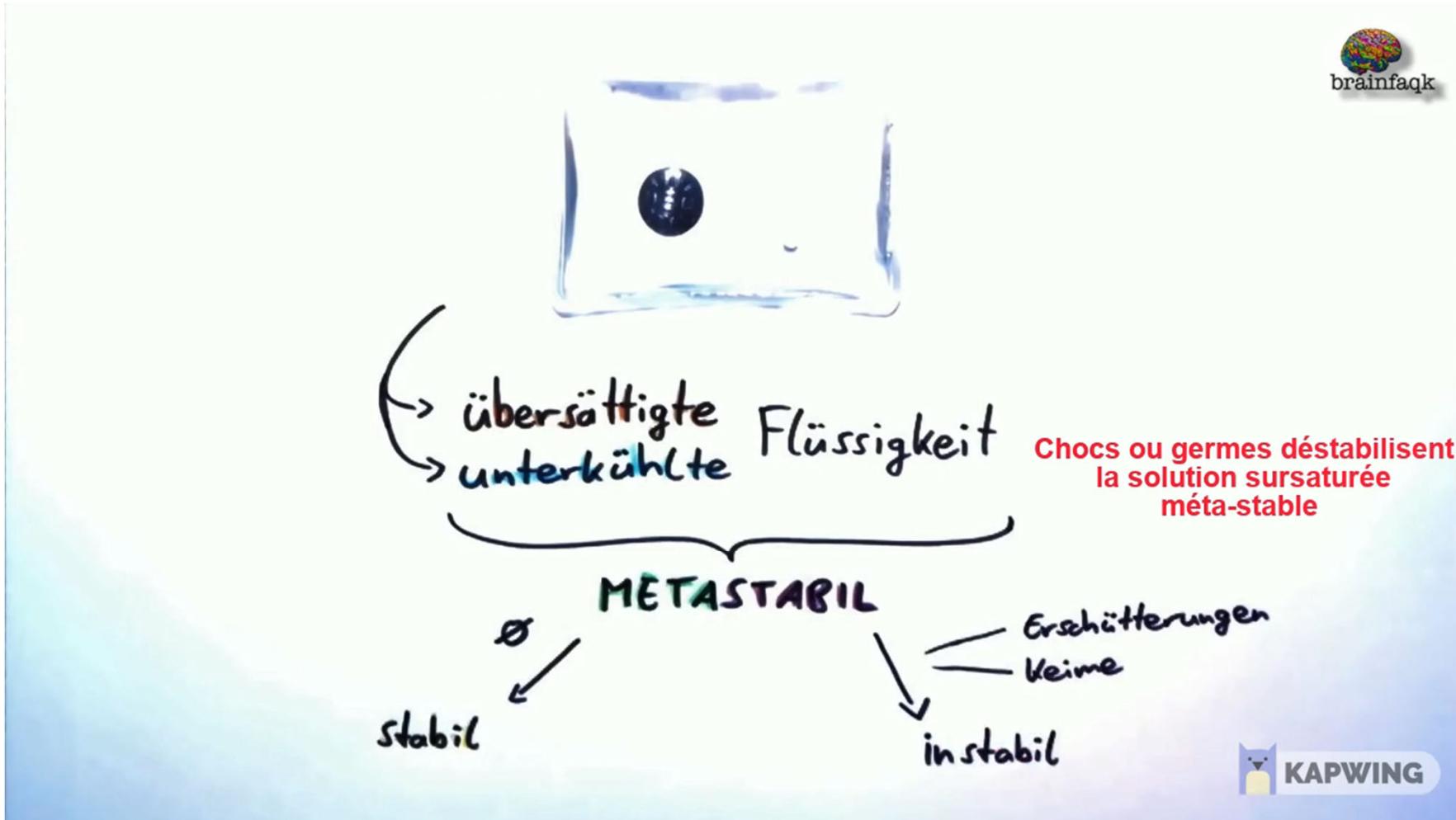
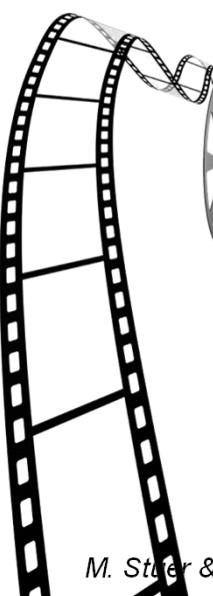
Pourquoi sursaturation?

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

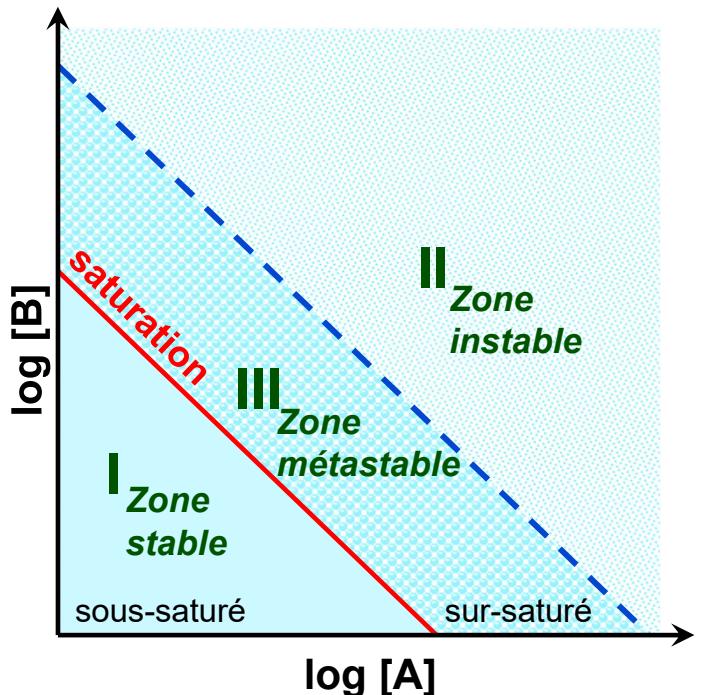


M. Stufer & P. Bowen

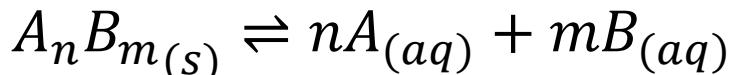
07/11/2023

Source: <https://youtu.be/rXouxV0Jv6A>

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:

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

Il en découle que si

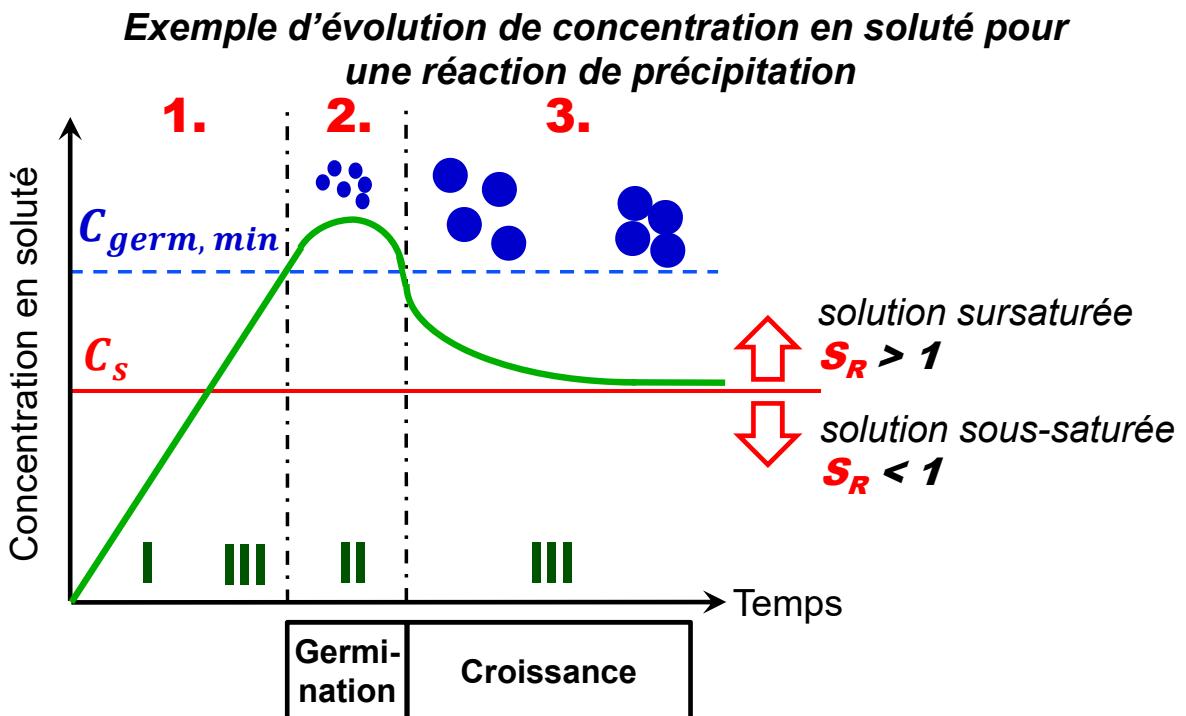
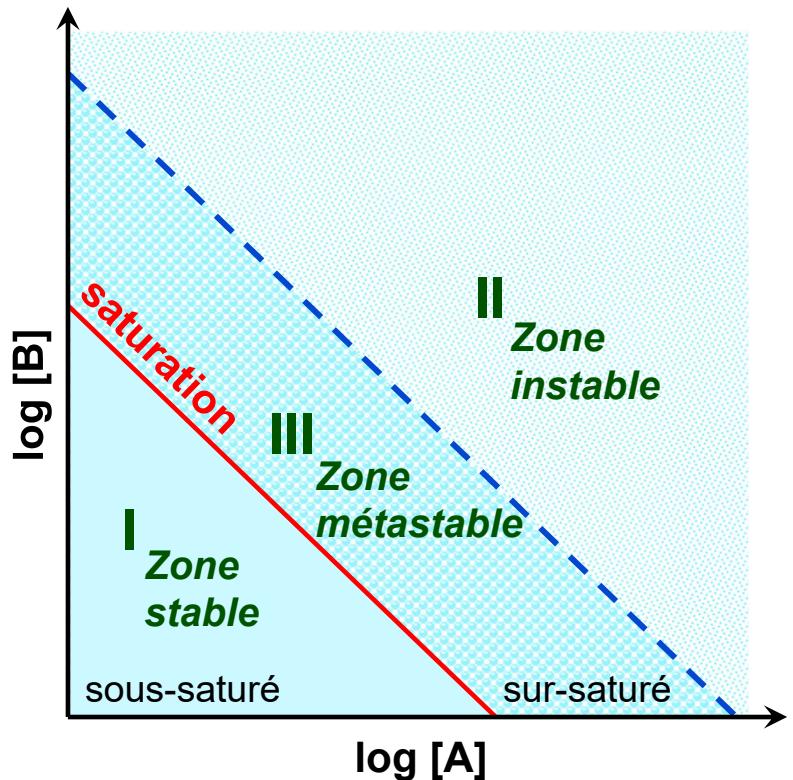
$$\left. \frac{[A]^n [B]^m}{K_{ps}} \right\} \begin{array}{l} = 1 \Rightarrow \text{il y a saturation} \\ > 1 \Rightarrow \text{il y a sur-saturation} \end{array}$$

◆ **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



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

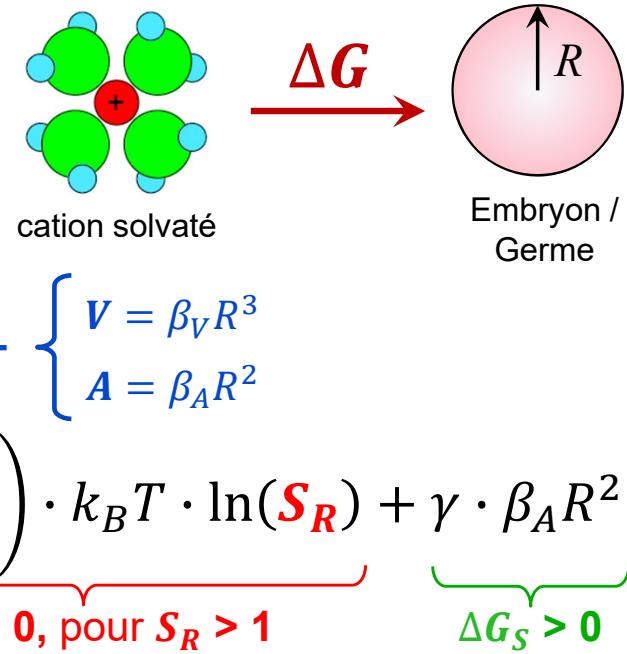
La **barrière énergétique** de germination impose une taille critique de germe!

- ◆ Exprimons l'énergie libre totale de Gibbs ΔG (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)

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

Volume (ΔG_V) Surface (ΔG_S) $\Delta G_V < 0$, pour $S_R > 1$ $\Delta G_S > 0$

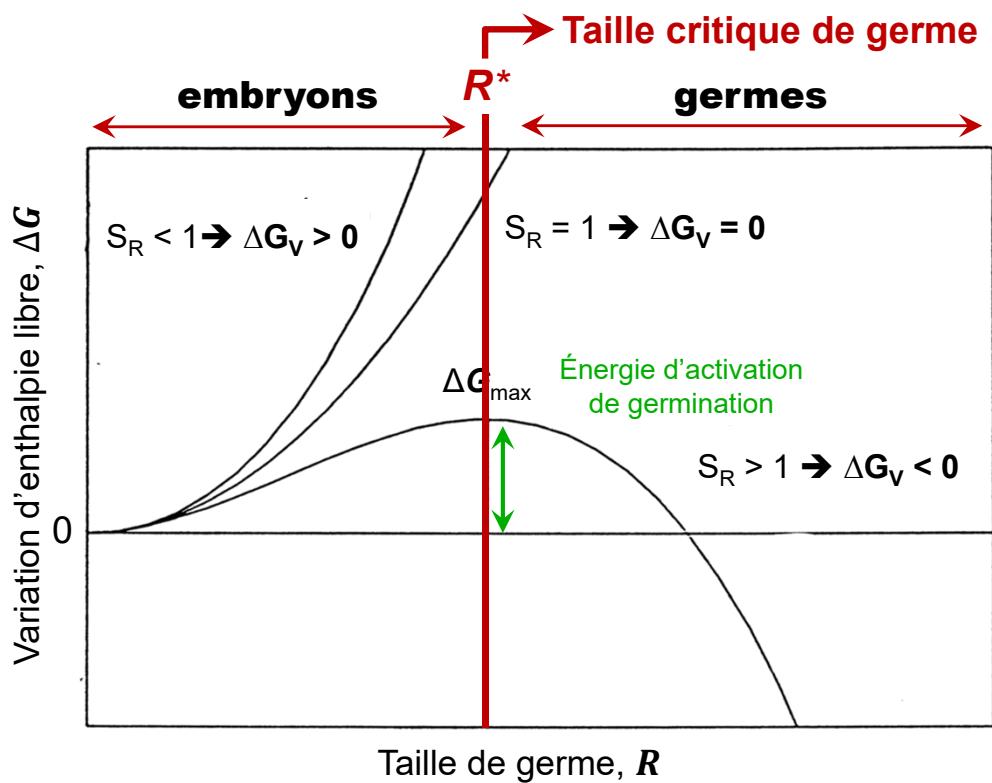
- V : volume de l'embryon/germe (embryon = germe instable)
- V_m : volume moléculaire du soluté ou de l'unité de croissance
- k_B : constante de Boltzmann
- T : température en Kelvin
- γ : énergie de surface de l'interface solide-liquide par unité de surface
- A : surface
- β_A, β_V : facteurs géométriques



II
Barrière énergétique!

Précipitation – Barrière énergétique et taille de germe critique

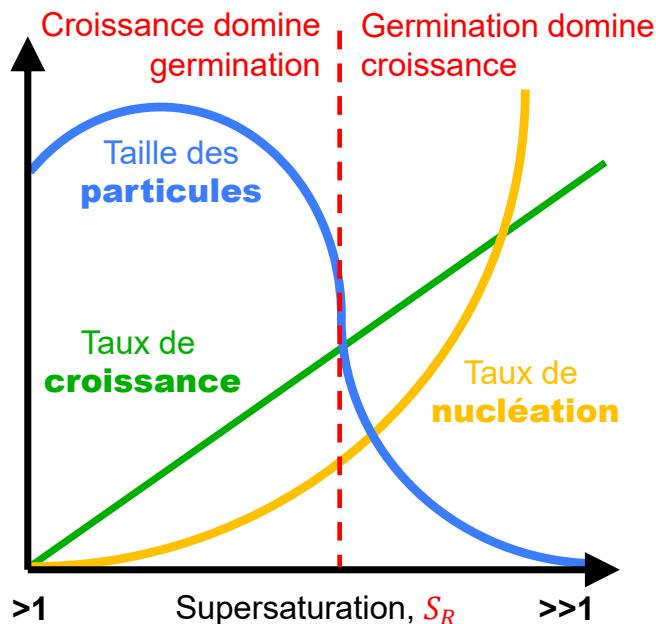
$$\Delta G(R, S_R) = - \underbrace{\left(\frac{\beta_V R^3}{V_m} \right) \cdot k_B T \cdot \ln(S_R)}_{\Delta G_V} + \underbrace{\gamma \cdot \beta_A R^2}_{\Delta G_S} > 0$$



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

- ♦ $R > R^*$: 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

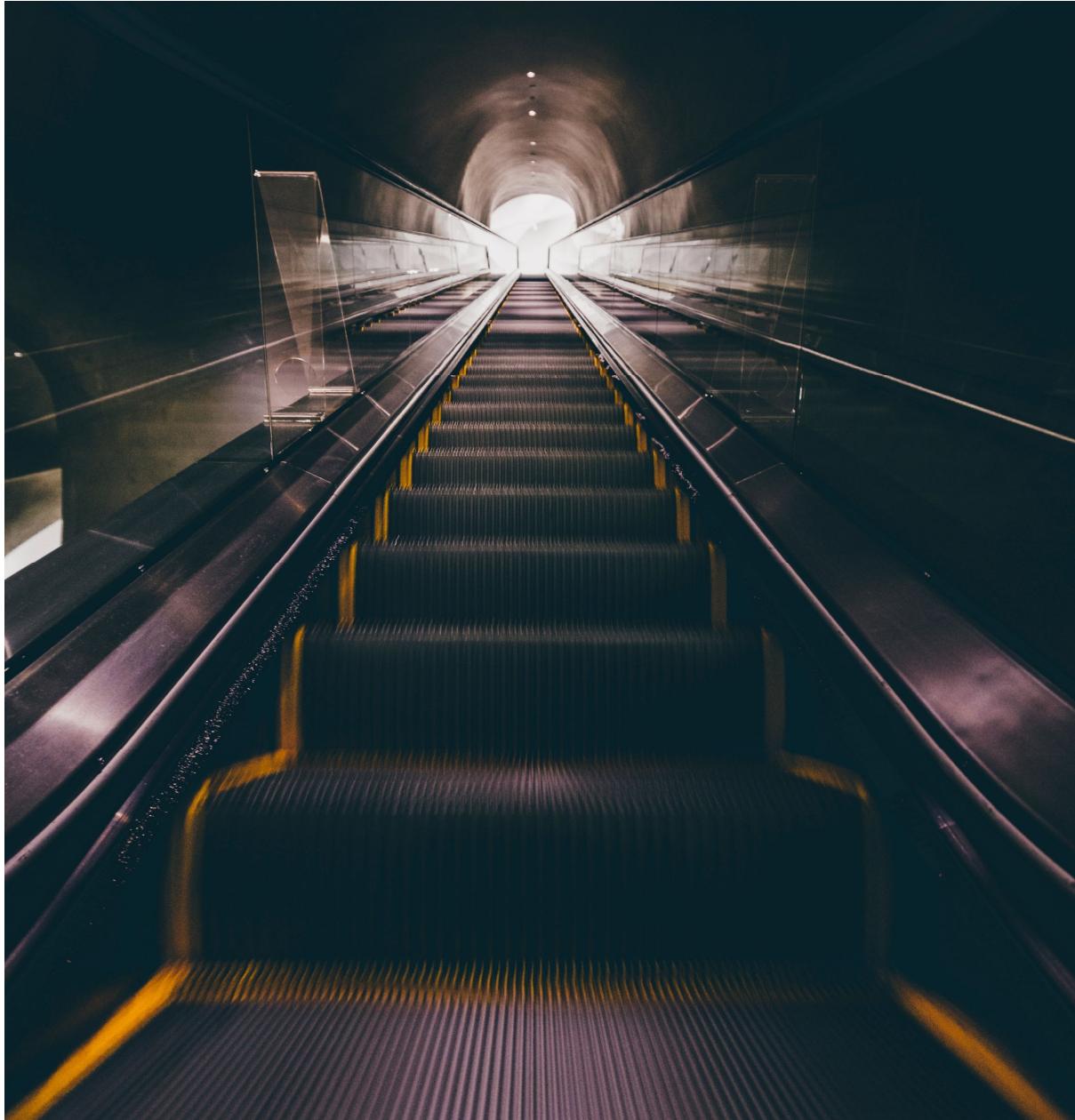
STEP 1:

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

STEP 2:

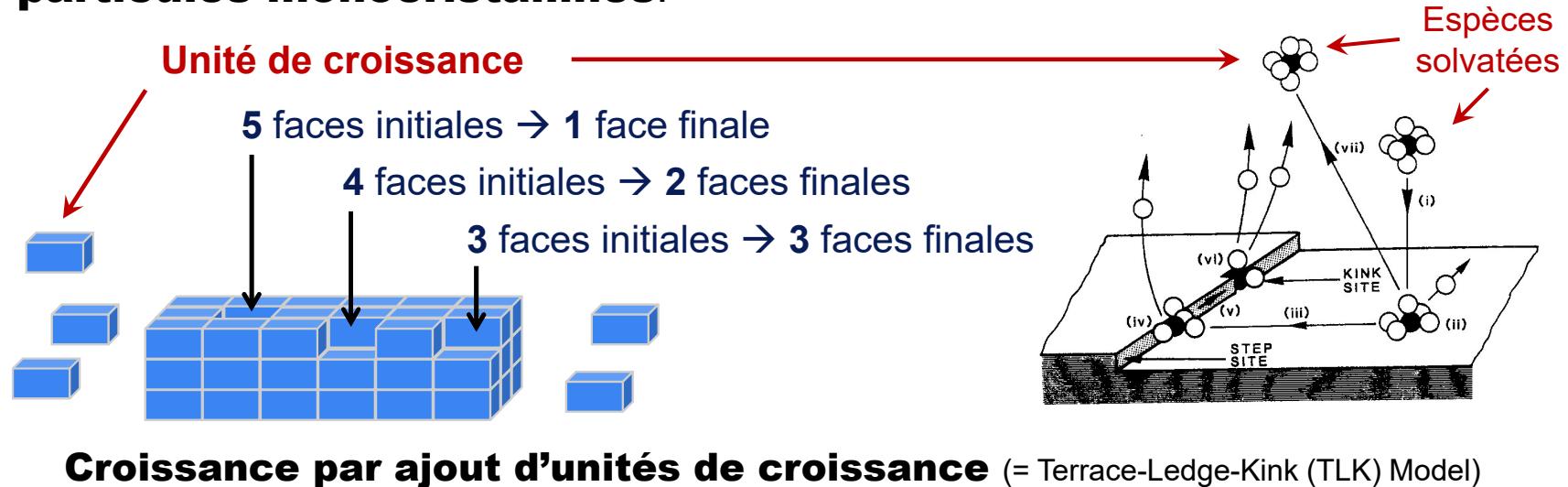
**Comment les germes
croissent pour atteindre
leur taille et forme
finale?**

M. Stuer & P. Bowen



Précipitation – Mécanismes de croissance des germes

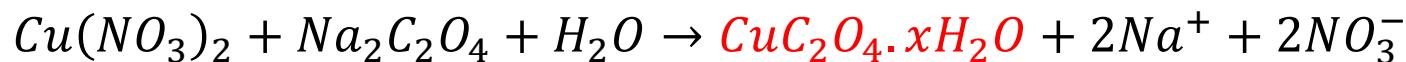
- ◆ Une fois les germes stables formés, leur croissance (e.g. pour former la particule finale) peut se faire par deux mécanismes:
 1. par l'**agglomération** des germes, donnant lieu à des **particules poly-cristallines**
 2. par l'**ajout d'unités de croissance** aux surfaces germes stables pour former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



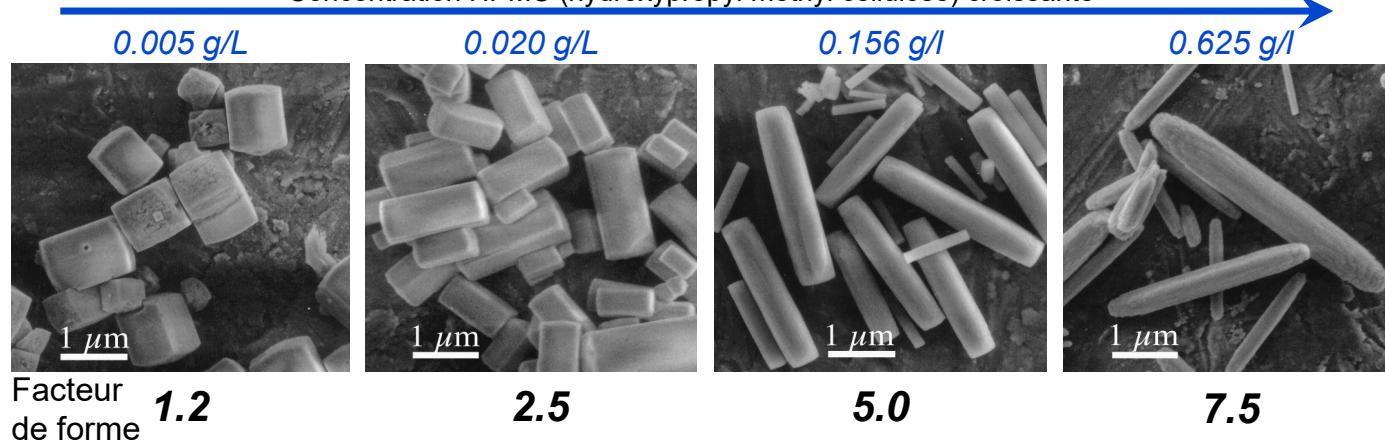
La **forme** des particules qui en résulte tend à maximiser la superficie des faces ayant les **énergies de surface les plus faibles** (= minimisation de l'énergie du système → ΔG_{\min})

Précipitation: Contrôle de la forme (morphologie) des particules

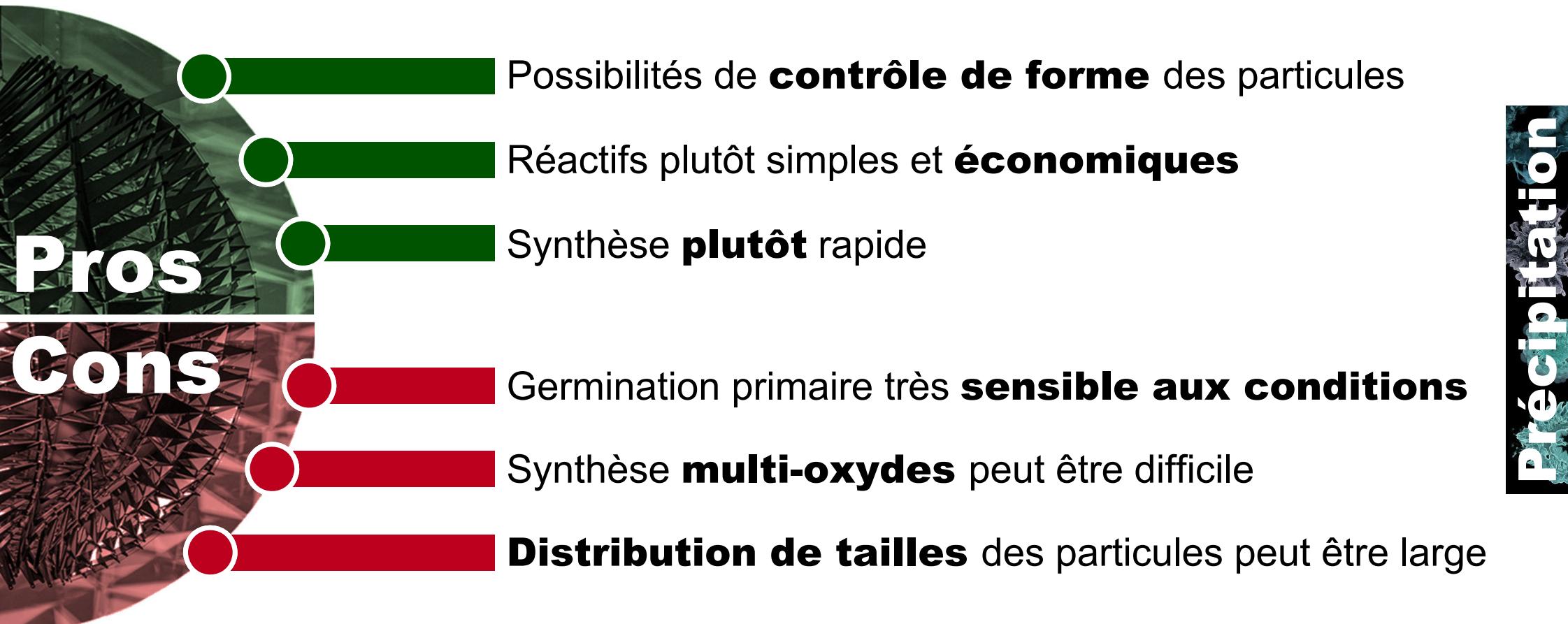
- ♦ Un **changement de forme** peut-être atteint par exemple par l'ajout d'**adsorbants** qui adsorbent à des surfaces spécifiques. Leur adsorption induit un **changement de vitesse de croissance** sur les surfaces affectées (e.g. rapports des vitesses de croissance sont modifiés) entraînant une **modification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



Concentration HPMC (hydroxypropyl methyl cellulose) croissante*

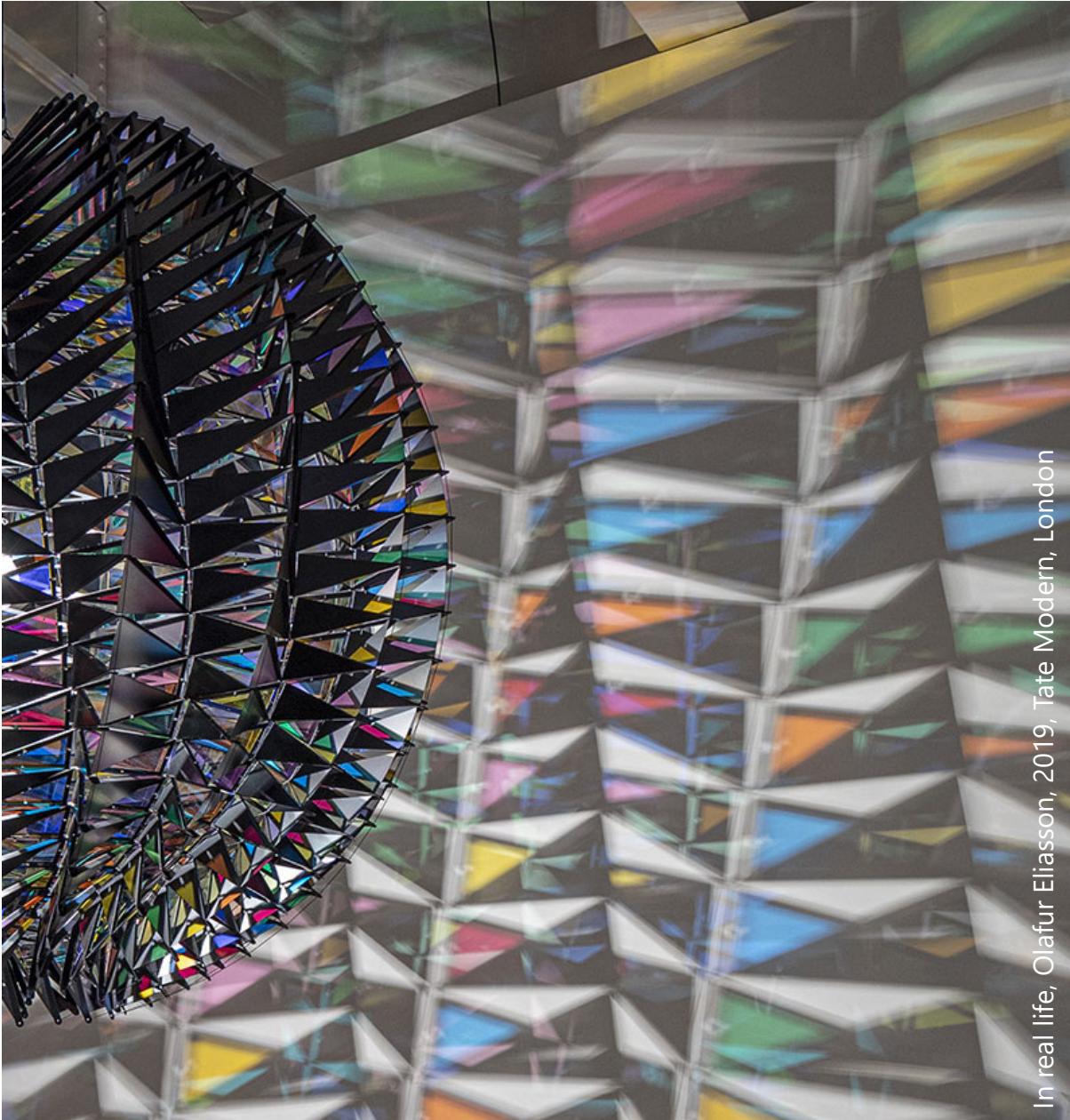


Précipitation: Conclusions



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

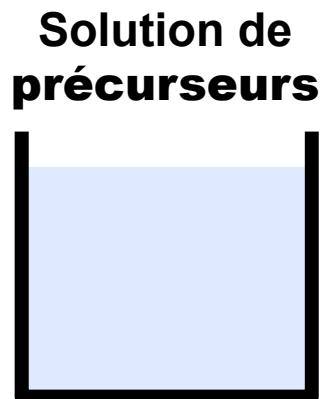
M. Stuer & P. Bowen



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

Sol-Gel – C'est quoi?

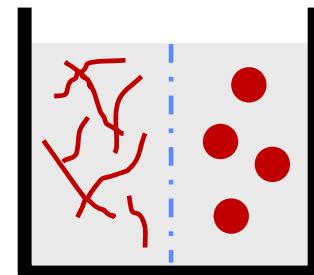
- La **transformation** d'une **solution de précurseurs** en un **solide inorganique** (par des réactions d'hydrolyse et condensation)



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:

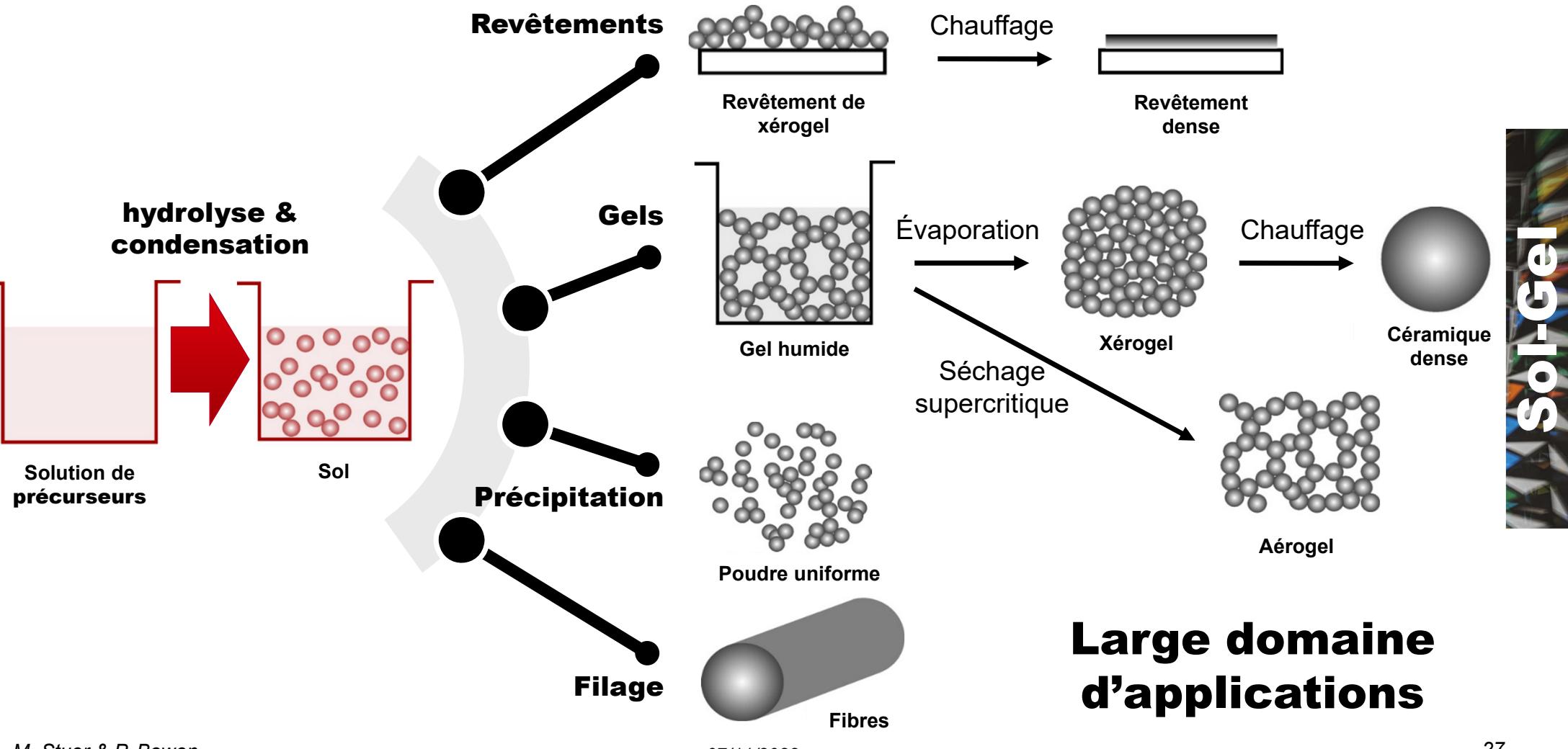
A. Composés organométalliques:

Principalement alcoxydes métalliques $M(OR)_n$

B. Sels métalliques:

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

Domaines d'applications



Les 3 réactions derrière le procédé sol-gel

Alcoxydes métalliques $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ **Oxydes métalliques**

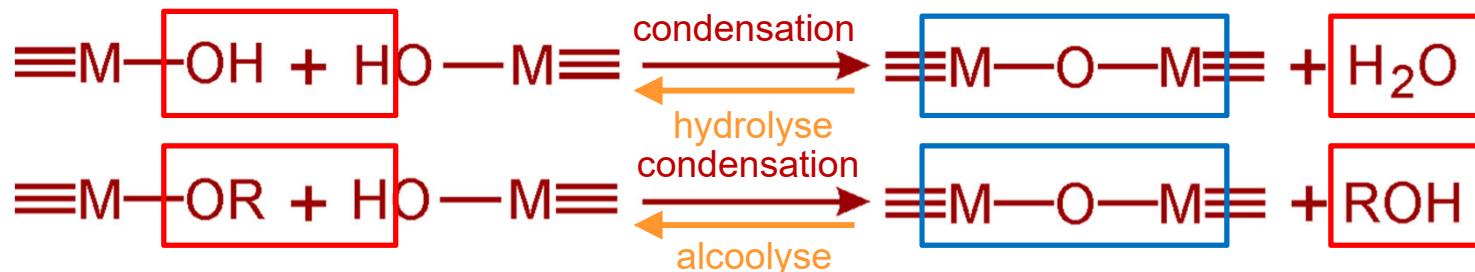
Dissous dans solvants organiques
miscibles dans l'eau

1 **Hydrolyse** **Échange de OR avec OH**



3 **Réactions inverses**
Affectent forme !

2 **Condensation** **Élimination de H_2O ou ROH avec formation de liaison $\text{M}-\text{O}-\text{M}$**



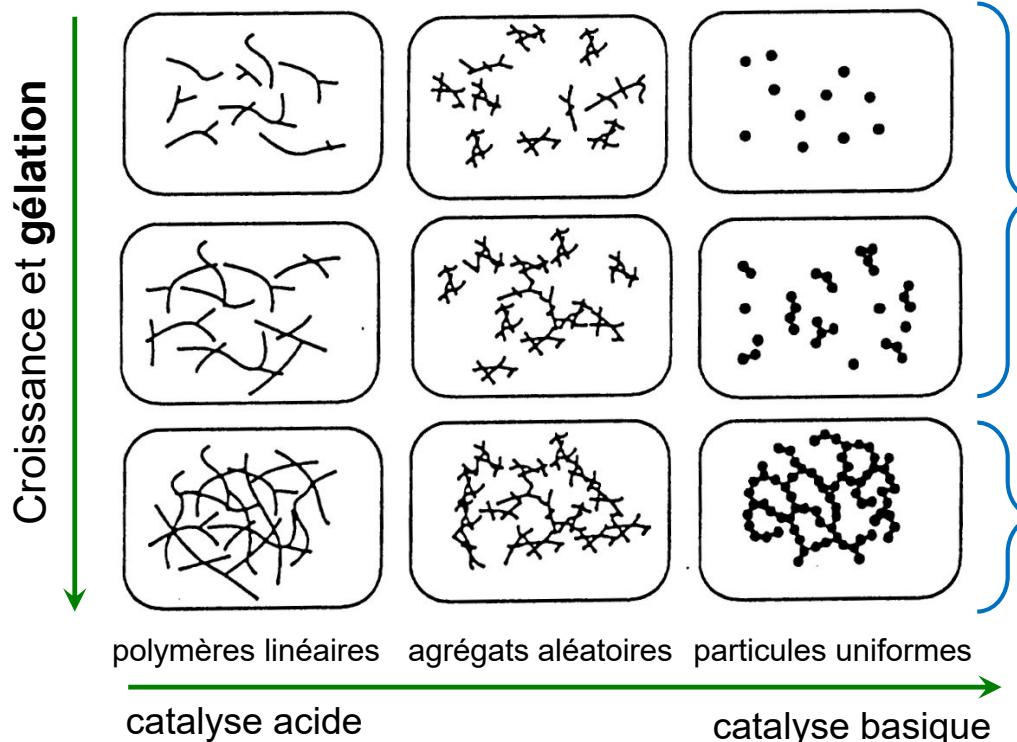
Condensation
eau

Condensation
alcool



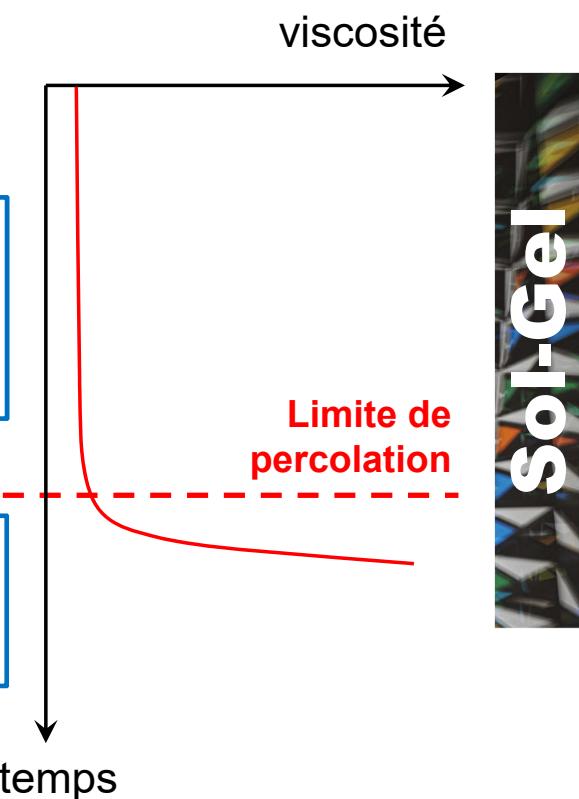
Effets de l'avancement de la réaction et du pH

Avancement de réaction



Sol
Dispersion de particules colloïdales dans un liquide

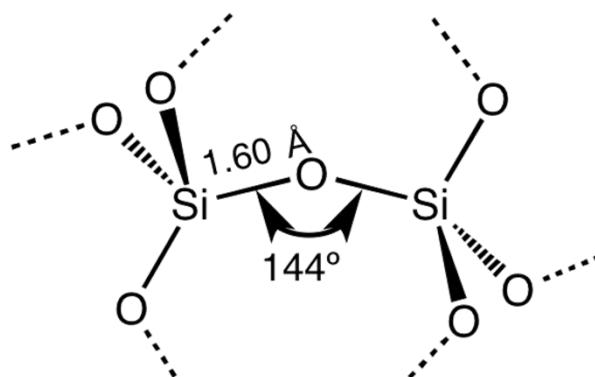
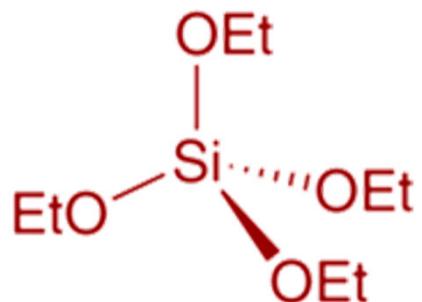
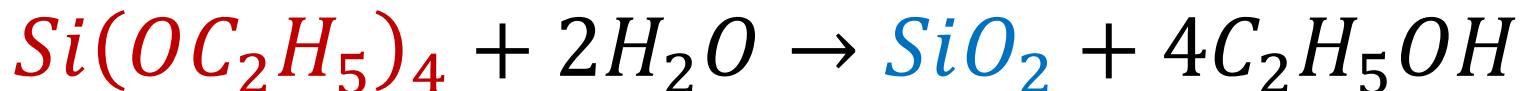
Gel
Réseau percolant de particules dans un liquide



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

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

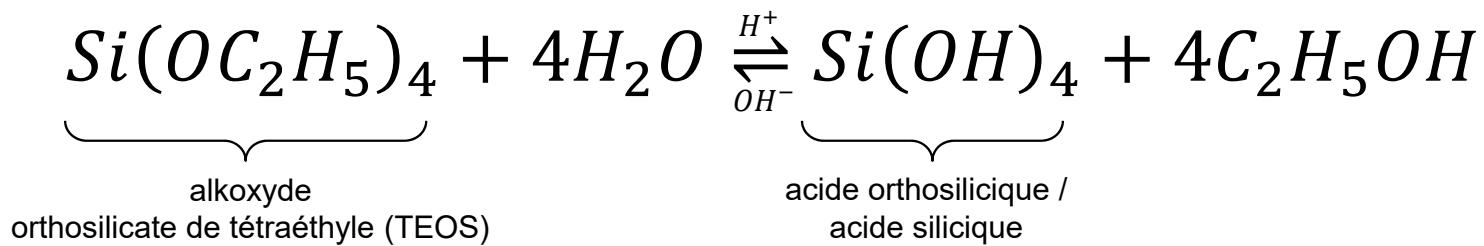
Réaction globale:



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

Réactions séquentielles:

1 Hydrolyse

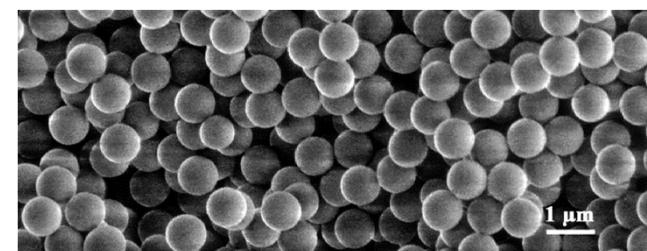
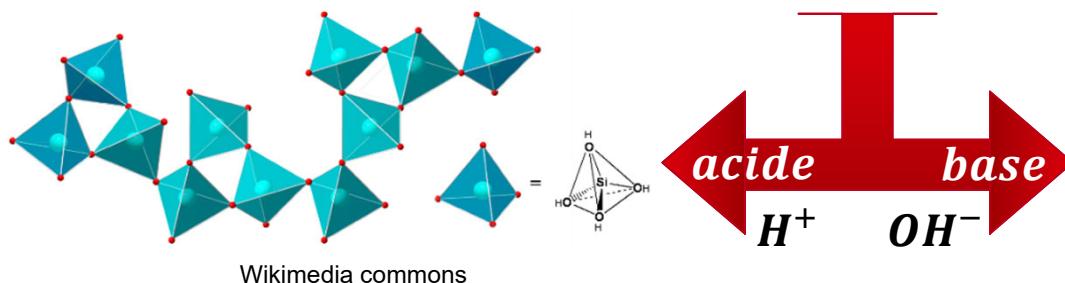
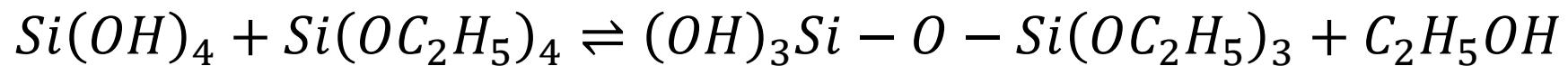


2 Condensation

Condensation d'eau:



Condensation d'alcool:

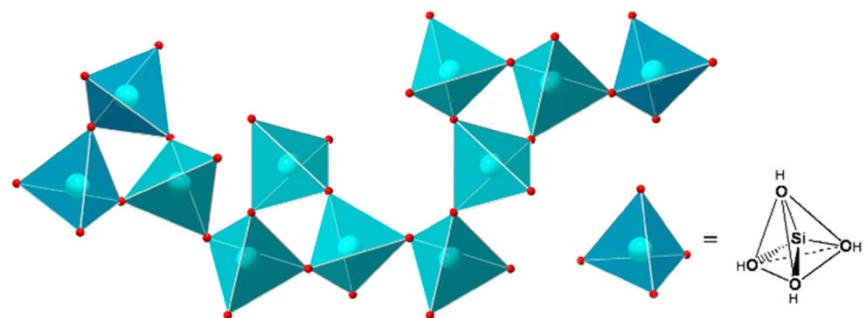


Chemie Uetikon AG

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

◆ Catalyse acide

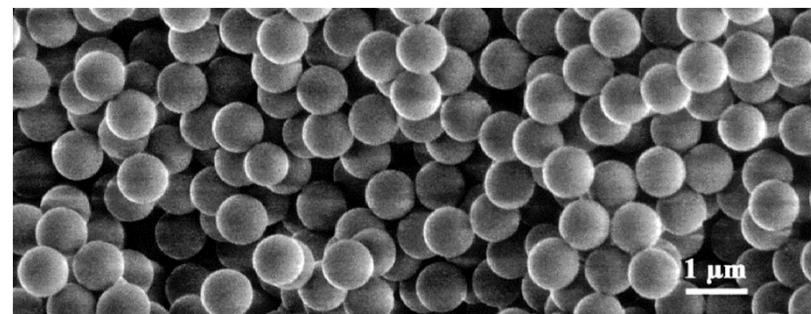
- Généralement, groupes alcoxy ne **s'hydrolysent pas entièrement** (= réaction 1 incomplète)
- La polycondensation mène à un alcogel avec des groupements **alcoxy résiduels**



Wikimedia commons

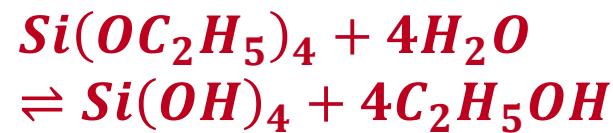
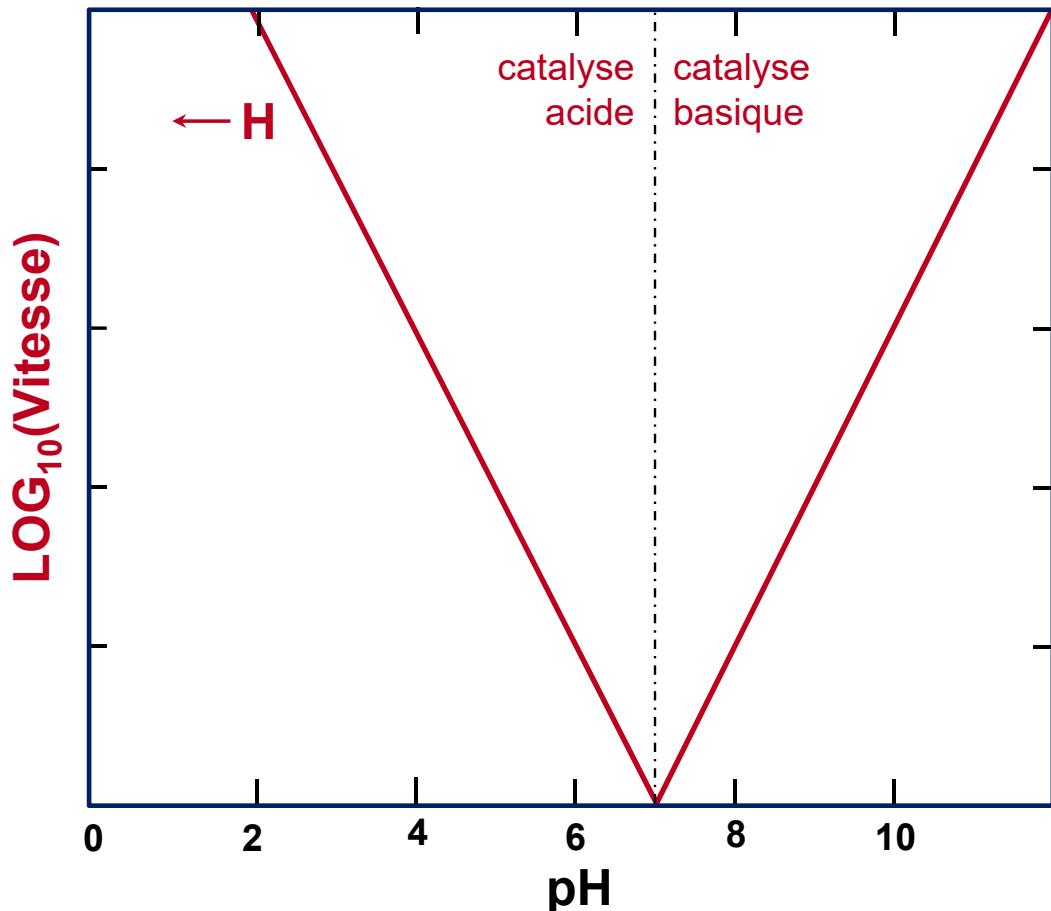
◆ Catalyse basique

- Généralement, groupes alcoxy **s'hydrolysent entièrement** pour former l'acide silicique
- La polycondensation mène à la formation de **particules SiO_2 hydratées**



Chemie Uetikon AG

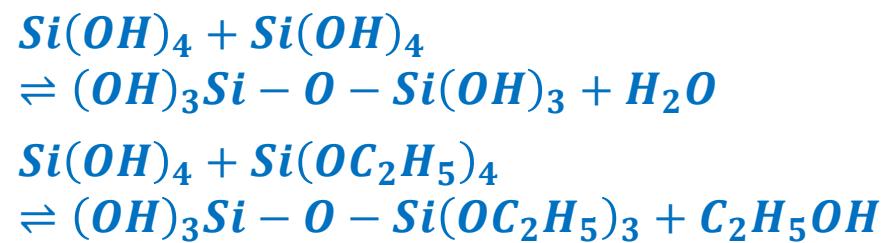
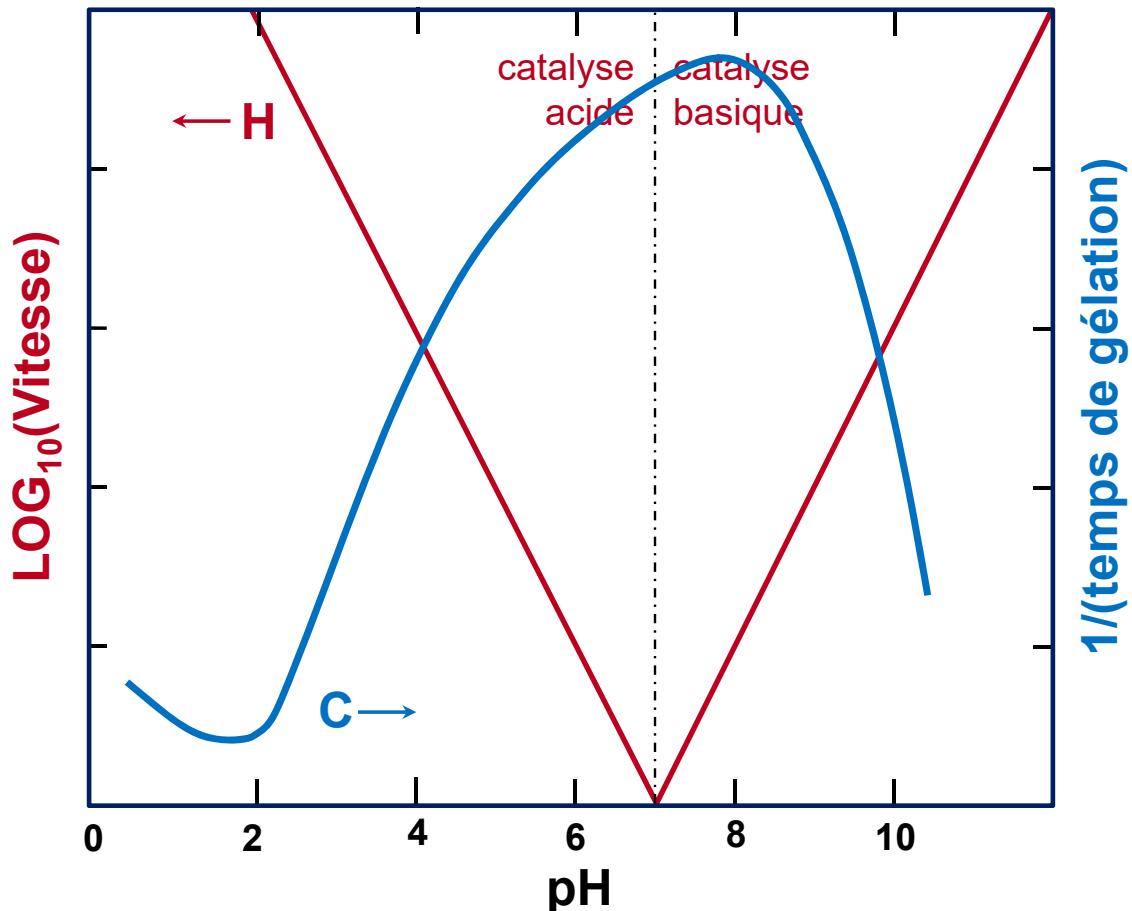
Pourquoi le pH est important? (1) Hydrolyse – TEOS



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



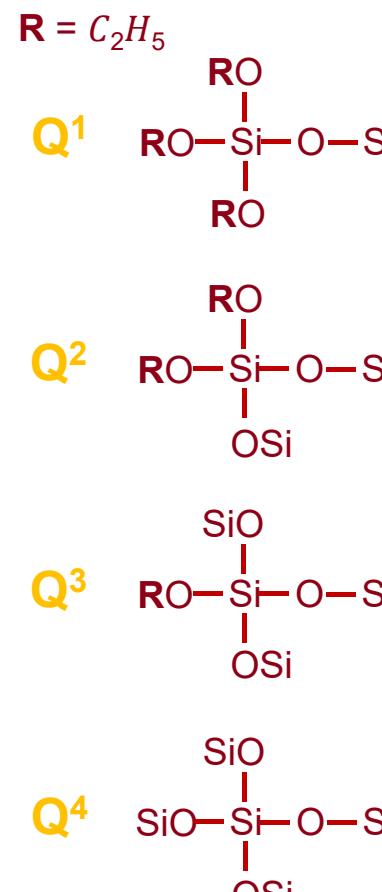
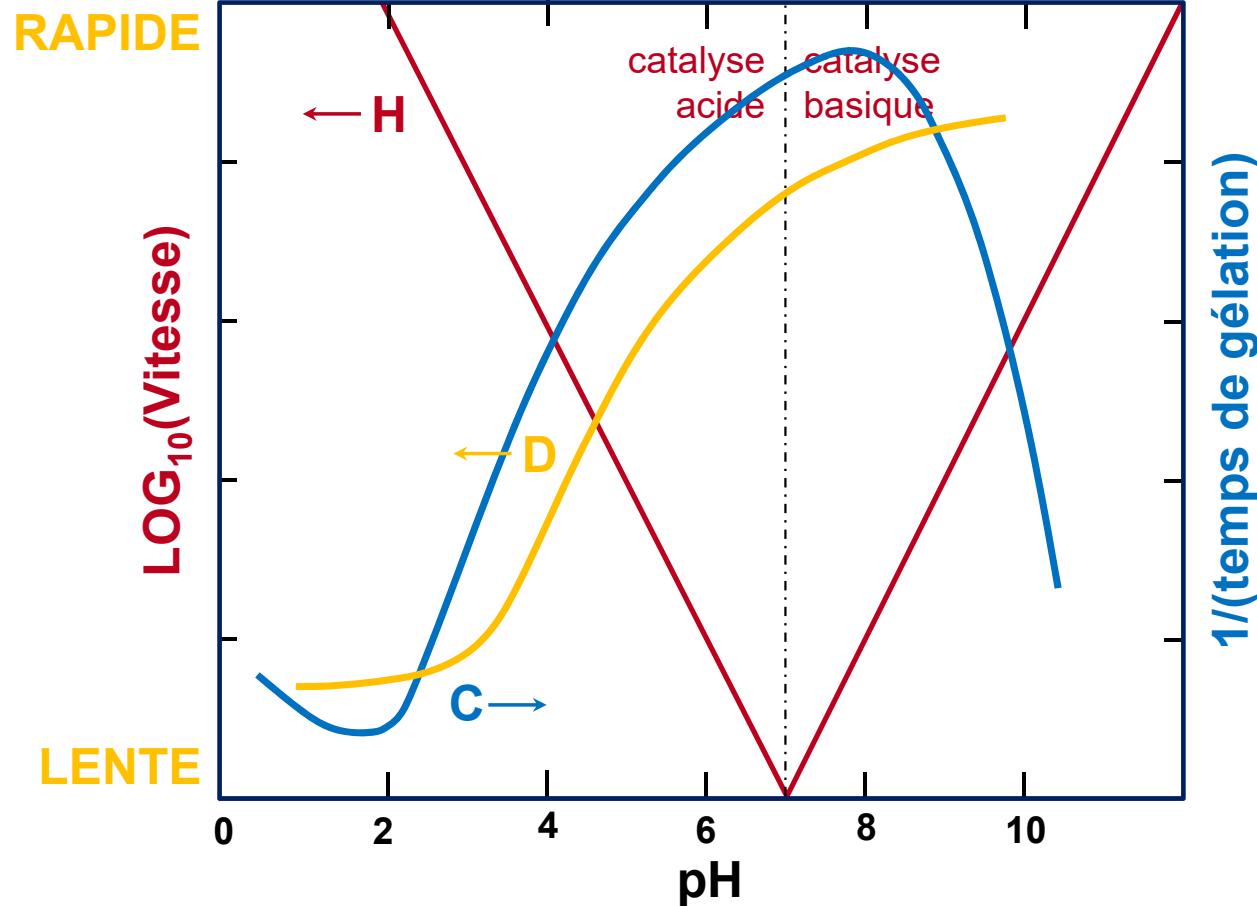
Pourquoi le pH est important? (2) Condensation – TEOS



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



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



$\text{D}(\text{Q}^i)$

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

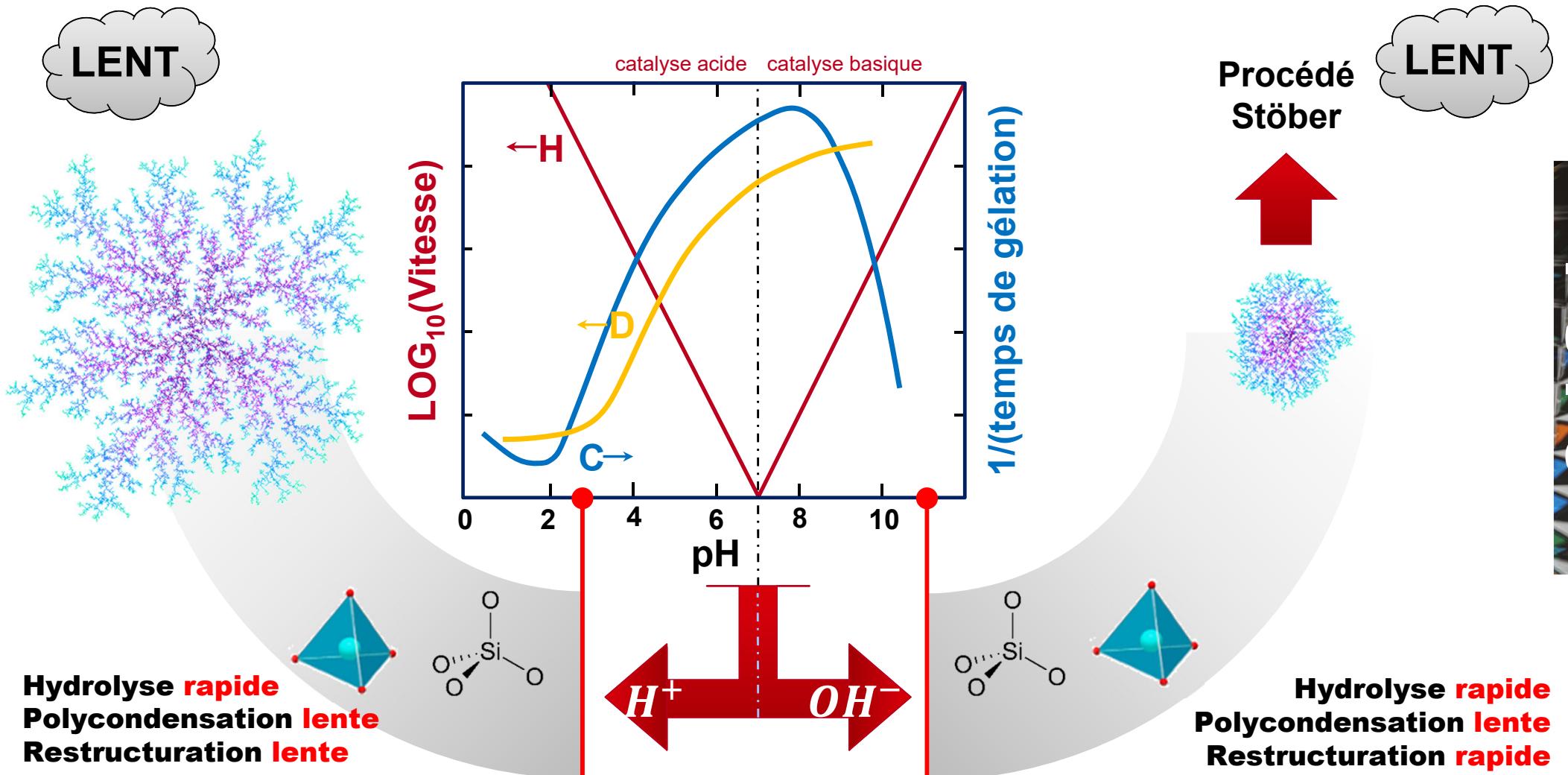


Pourquoi le pH est important? (3) Dissolution – TEOS

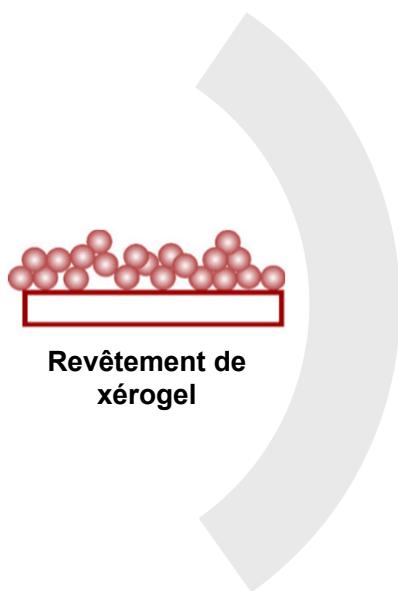
- ◆ Les réactions de **dissolution** (alcoolyse et hydrolyse) permettent la **rupture et reformation de liaisons**
 - **Restructuration permanente** (pendant la synthèse)
 - Restructuration favorisée dans des **conditions alcalines** (=conditions basiques)
- ◆ La **vitesse des réactions** de dissolution **augmente** avec le **nombre de groupes alcoxyles** résiduels
 - Pour former des **particules de SiO₂ denses** (= conditions basiques) et minimiser les groupes alcoxyles résiduels **il faut du temps!**



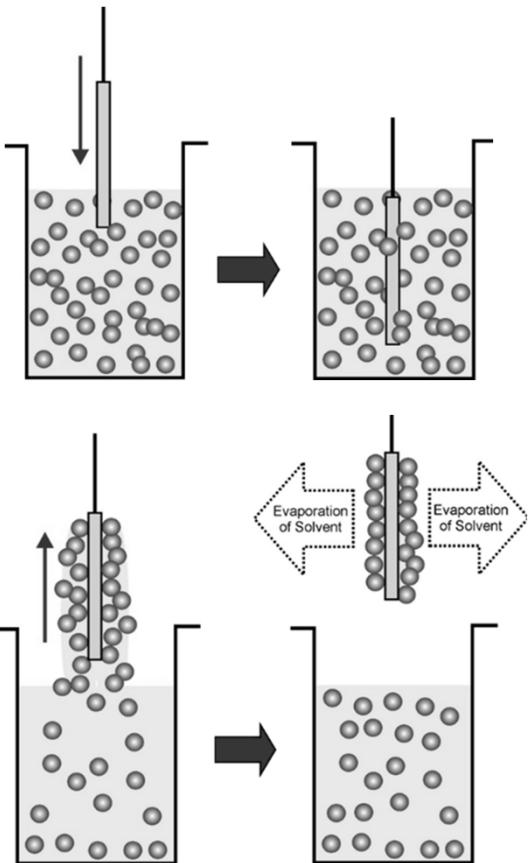
Pourquoi le pH est important? Résumé – TEOS



Applications Sol-Gel: Revêtements



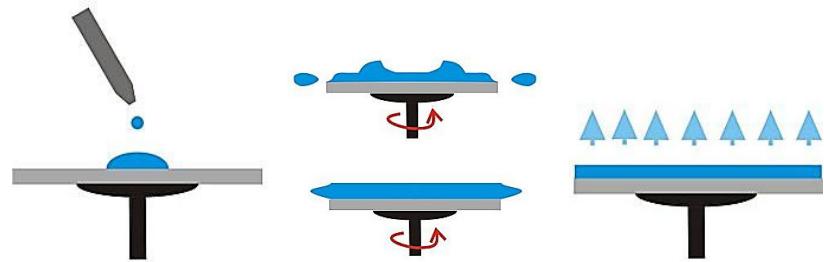
REVÊTEMENT 1 PAR IMMERSION



Revêtement de xérogel

2

REVÊTEMENT PAR CENTRIFUGATION



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

3

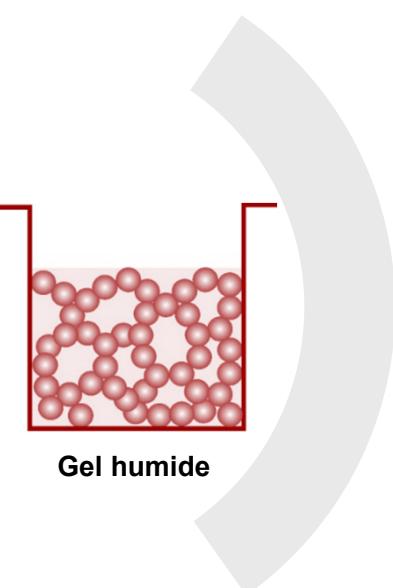
REVÊTEMENT PAR PULVÉRISATION



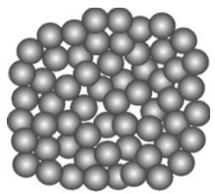
<http://www.hescoat.ch/sol-gel-keramik-hardcoats-anti-infektios-nano-1.html>



Applications Sol-Gel: Xéro-/Aérogels

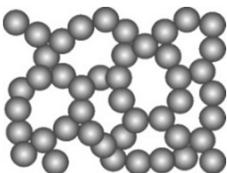


ÉVAPORATION 1

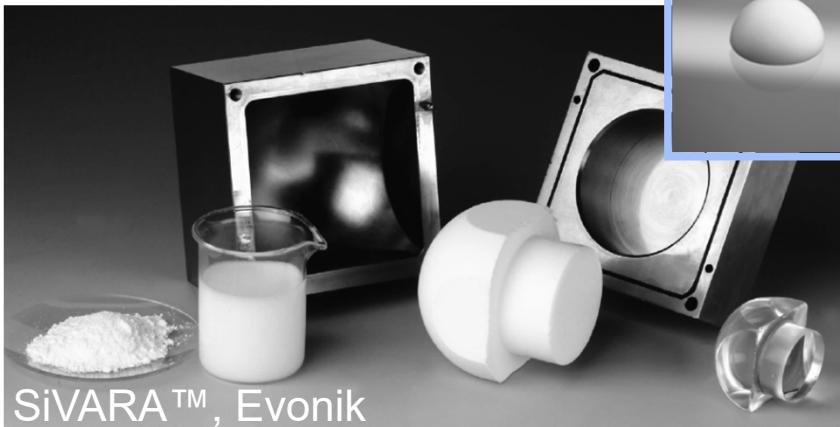


Xérogel

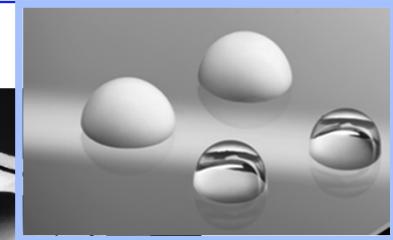
SÉCHAGE 2 SUPERCRTIQUE



Aérogel

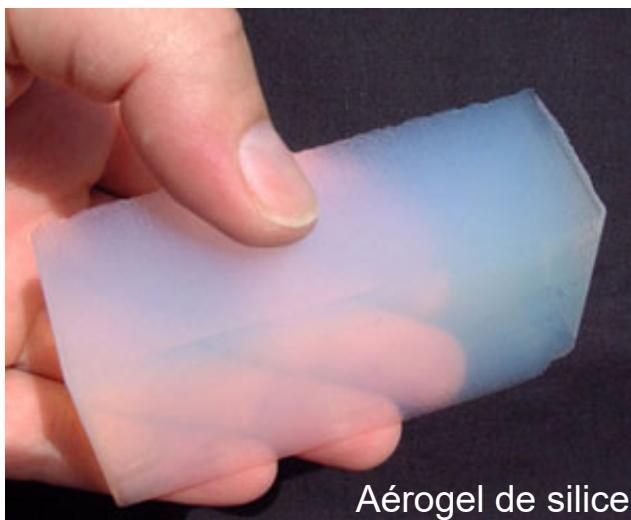


SiVARA™, Evonik



Savosil®
Evonik

- Lentilles
- Composants en verre

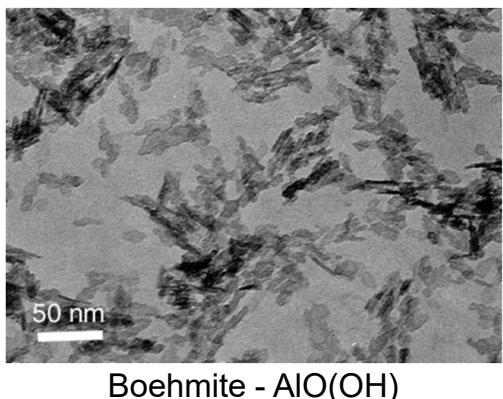
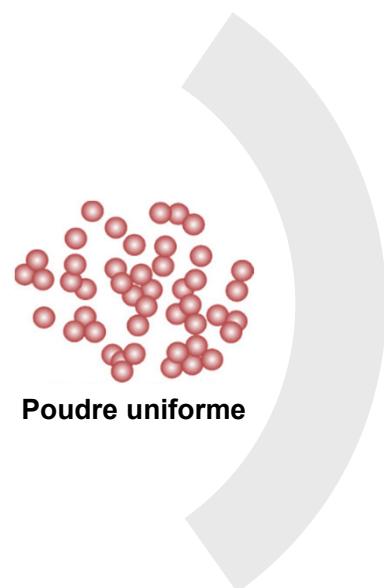
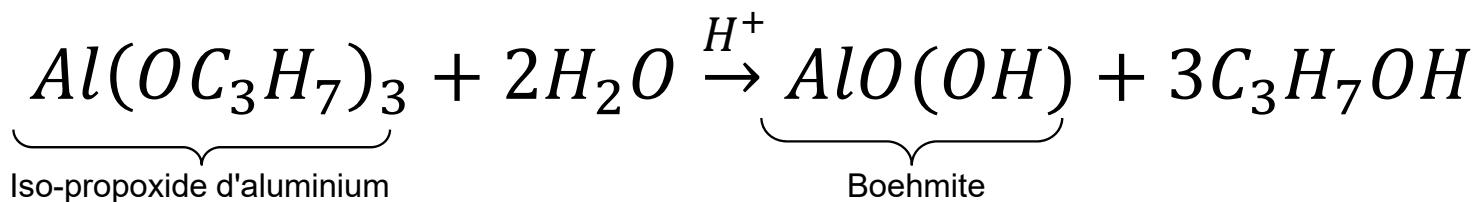


Aérogel de silice

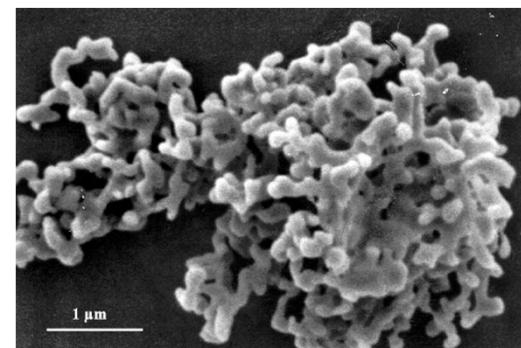
07/11/2023

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

Applications Sol-Gel: Poudres



Chauffe
(500-1000°C)



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

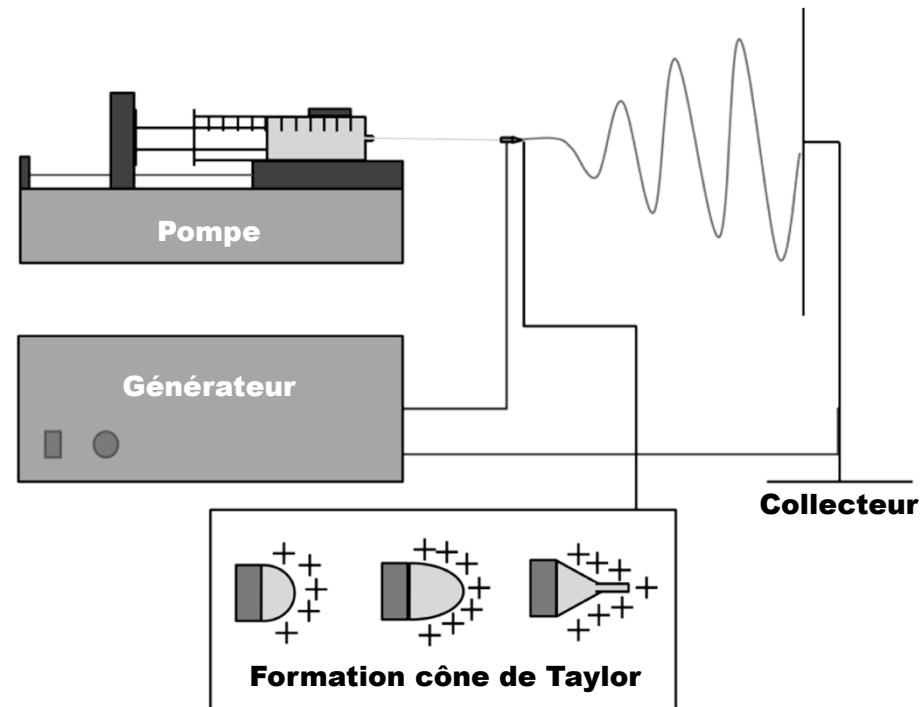
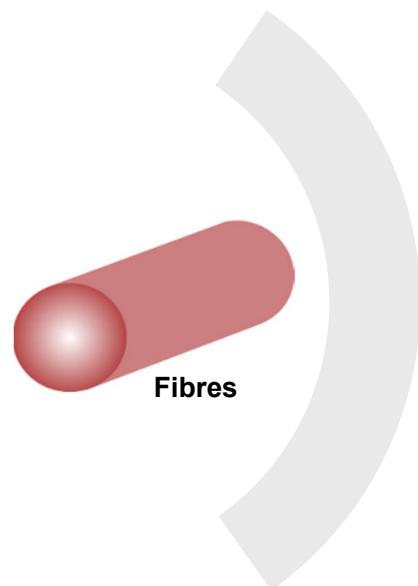
Agglomération

$$d_{BET} = 12.2 \text{ nm}, F_{ag} = \frac{d_{v50}}{d_{BET}} = 100$$
$$SSA = 147 \text{ m}^2/\text{g}$$

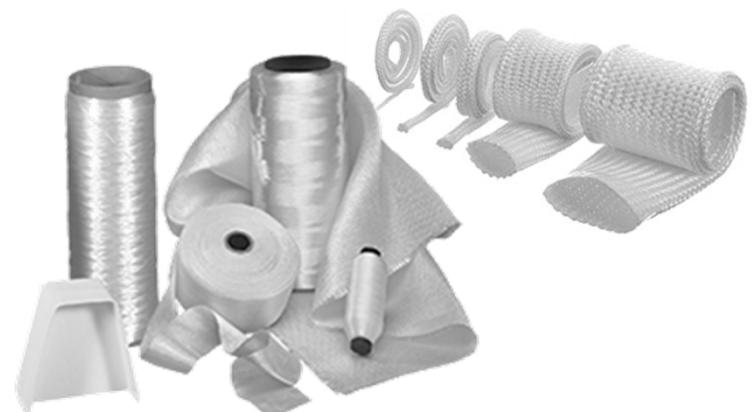
- ◆ Poudres
- ◆ Supports de catalyseurs



Applications Sol-Gel: Fibres



<https://www.pharmaexcipients.com/electrospinning/scale-up-of-electrospinning/>



- Fibres céramiques diverses
- Textiles anti-feu
- Composites

Sol-Gel: Conclusions

Pros	Procédé à températures «faibles» (< 800°C)
	Bon contrôle de composition (mono- et multi-oxydes)
Cons	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

- Différentes 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 différents 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?