Méthode Hydro/ Solvothermale

III.1. Historique et définition

Le terme « hydrothermal » est dérivé des mots grecs « **hydro** » qui signifie eau et « **thermo** » signifie chaleur. Les premiers cristaux synthétiques de quartz-α ont été obtenus au milieu des années 1800 grâce aux travaux de *Schafhäutl* (1845) et *de Sénarmont* (1851). Au début des années 1900 *Spezia* développa cette technique pour mettre au point le premier procédé de croissance hydrothermale de quartz. Pour atteindre les conditions thermodynamiques nécessaires à une telle croissance ils ont utilisé des enceintes fermées contenant du silicate de sodium en solution aqueuse et un germe de quartz-α naturel. En appliquant une différence de température sur leur dispositif de 320 à 350°C d'un côté et 165 à 180°C de l'autre ils ont obtenus des cristaux d'environ 15 mm sur une longue période de 200 jours.

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de matériau, dans un système fermé en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température.

Une réaction solvothermale a lieu dans des conditions supercritiques, ou approchant l'état supercritique qui est du à la pression générée par l'élévation de température, les vapeurs de solvant et éventuellement par les gaz dégagés lors de la réaction.

Rappelant que l'état supercritique d'un corps pur est atteint lorsque la pression et la température de ce corps sont supérieures à la pression et à la température critique, Pc et Tc. Le point critique C, de coordonnées (Tc, Pc), termine la courbe d'équilibre liquide vapeur sur le diagramme d'état du corps pur (figure 1).

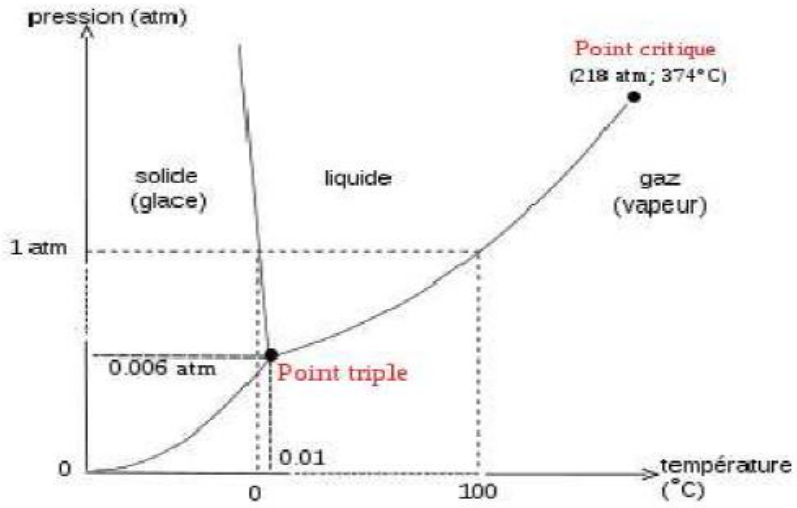


Figure 1 : Diagramme de Clapeyron de l'eau.

Au-delà du point critique, les propriétés d'un corps pur deviennent intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. En conditions supercritiques ou quasi supercritiques, les propriétés d'un solvant telles que la constante diélectrique, la masse volumique et les propriétés de solvatation sont fortement modifiées par rapport aux conditions normales de température et de pression. Ces propriétés ayant une influence capitale sur les mécanismes réactionnels et sur les produits obtenus, les réactions solvothermales permettent d'obtenir des matériaux micro- ou nanostructurés, et des propriétés qui ne sont pas toujours accessibles dans des conditions réactionnelles plus classiques.

- Il est possible de différentier deux catégories de synthèse : l'une qui tient compte de l'état physique des divers constituants initiaux et notamment du ou des précurseurs par rapport au solvant, l'autre de la réaction chimique initiée.

On distingue dans la première catégorie trois modes de synthèse :

- La précipitation solvothermale : Le précurseur est dissous dans le solvant ;
- La décomposition solvothermale : Le précurseur, initialement insoluble, est soumis à une décomposition au sein du solvant ;
- La recristallisation solvothermale: Le précurseur, initialement à l'état solide, subit une réaction de type solubilisation – recristallisation.

La seconde catégorie de synthèse comprend également plusieurs variantes selon les conditions oxydo-réductrices.

- L'oxydation solvothermale : Elle consiste en l'élaboration de cristallites renfermant un élément à un degré d'oxydation supérieur à celui du précurseur ;

- La réduction solvothermale : L'élément est à un degré d'oxydation inférieur à celui du précurseur.

Les synthèses hydro/solvothermales présentent trois différents domaines en fonction des pressions et températures mises en jeu :

- La **voie hydro/solvothermale classique**

  Elle correspond à des réactions réalisées à des températures supérieures au point d'ébullition du solvant mais inférieures à sa température critique **(Te < T < Tc)** dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant (**P < Pc** et proche de la pression de vapeur saturante, (légèrement au-dessus). Ainsi, les synthèses hydrothermales classiques dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions {150 °C < T < 325 °C et P < 20 MPa}. En règle générale, la pression n'est pas contrôlée avec précision dans ce type de synthèse.

- La **voie hydro/solvothermale sous-critique homogène**

  Elle correspond à des réactions réalisées à des pressions généralement supérieures à la pression critique du solvant **(P > Pc)** mais pour des températures inférieures à la température critique du solvant **(Te < T < Tc)**. Ainsi, les synthèses hydrothermales sous-critiques homogènes dans l'eau se déroulent généralement dans les conditions {100 °C < T < 374 °C et P > 22,1 MPa}.

- La **voie hydro/solvothermale supercritique**

  Elle correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux coordonnées critiques du solvant **(T > Tc et P > Pc)** (soit p > 22,1 MPa et T > 374 °C, dans le cas de l'eau).

III.2. Principe de la synthèse hydro/solvothermale

III.2.1. Mise en œuvre de la synthèse hydro/solvothermale

Cette méthode de synthèse consiste à introduire les précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant (pur ou mélange de solvants) dans un système fermé par une enceinte réactionnelle hermétique. La température du système est augmentée en insérant l'autoclave dans un four selon le programme de température préalablement choisi.

III.2.1.1. Contrôle des paramètres de synthèse

L'élaboration des cristallites fait intervenir un grand nombre de paramètres, dont les plus pertinents sont les suivants :

✓ **Thermodynamiques**

- La température ;
- La pression.

✓ **Physico-chimiques**

- La nature du solvant ;
- La nature de précurseur ;
- Le pH de milieu réactionnel ;
- La solubilité du soluté dans le solvant.

✓ **Cinématiques**

- La durée de synthèse ;
- La cinétique de dissolution ;
- La cinétique de transport des différentes espèces chimiques.

3.3. Matériel

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves, dont le principe remonte au digesteur de Papin, inventé en 1679. Ce sont, de façon générale, des cylindres avec des parois épaisses généralement en acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant des durées de temps assez longues. Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'autoclave, des inserts de protection sont généralement utilisés. Si la température de synthèse est inférieure à 220 °C, cet insert, qui est de même forme que l'autoclave, est habituellement en téflon. L'ensemble du matériel est présenté sur la figure 2.

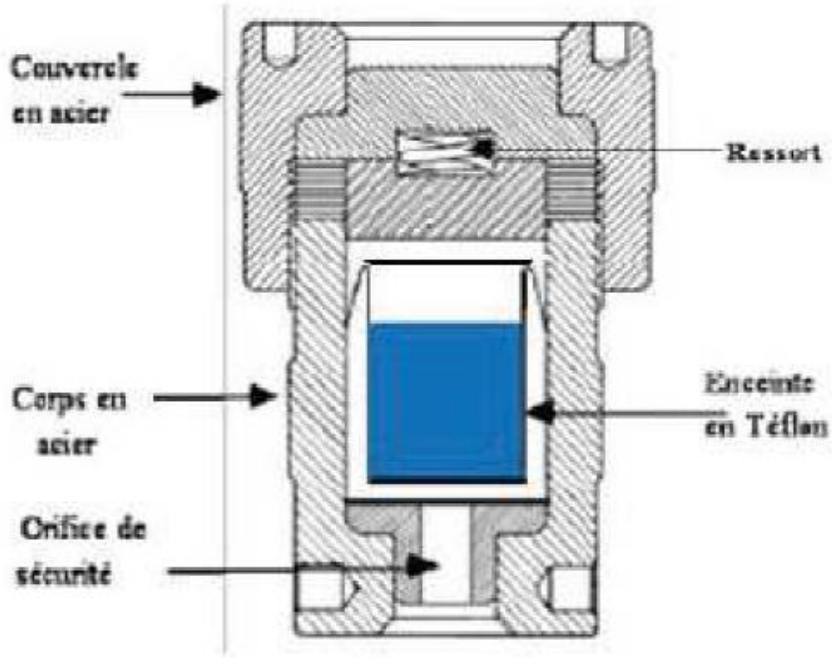


Figure 2 : Schéma d'un autoclave.

4. Avantages de la synthèse hydro/solvothermale

Les principaux avantages à l'utilisation de la synthèse hydrothermale sont :

- ✓ Réactions rapides, temps de synthèse abaissés ;
- ✓ Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue, importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits ;
- ✓ Pureté ;
- ✓ Permet le choix de la **morphologie et taille des particules ;**
- ✓ Faible dispersion de taille des particules ;
- ✓ Facilement transposable vers de grandes échelles (industrie).

Inconvénients de la méthode hydrothermale

- ✓ Nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon ;
- ✓ La réaction n'est pas contrôlée lors de la synthèse.

5. Exemples et variantes de la méthode

- **Quartz**

Le premier procédé industriel utilisant la technique hydrothermale de synthèse était la production de cristaux de quartz pour faire les oscillateurs dans les postes radio. Le quartz

(SiO_2), est utilisé pour générer un courant alternatif à haute fréquence par effet piézo-électrique. La croissance hydrothermale est réalisée sous un *gradient de température.* Dans cette variante du procédé hydrothermal, le réactif se dissout dans la zone où la température est la plus élevée, il est transporté par convection dans le tube de réaction et cristallise dans la zone où la température est la plus basse. L'appareil est schématisé sur la figure 3. La silice et une solution alcaline sont placées au fond de l'autoclave. Le chauffage permet la dissolution partielle de la silice qui est transportée vers la zone froide où elle cristallise.

La solution alcaline retourne dans la zone chaude où elle peut à nouveau dissoudre la silice. Dans ce cas particulier, l'autoclave est en acier.

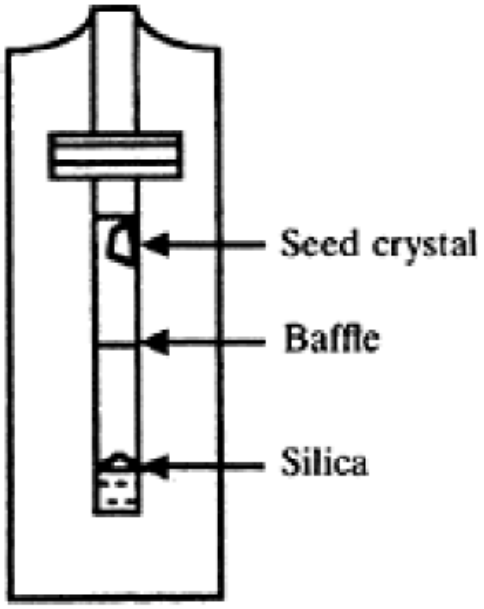


Figure 3 : Croissance de cristaux de quartz dans un autoclave sous condition hydrothermale.

- **Dioxyde chrome**

Le dioxyde de chrome, utilisé sur les bandes audio à cause de ses propriétés magnétiques, contient le chrome à l'état d'oxydation inhabituel +4. Il est préparé par oxydation de l'oxyde de chrome (III), Cr_2O_3, qui est la forme stable dans les conditions normales. L'oxyde de chrome (III) et le trioxyde de chrome (oxyde de chrome (VI), CrO_3) sont placés dans un autoclave avec de l'eau et chauffés à 623 K. La réaction produit de l'oxygène dont la pression partielle augmente car l'autoclave est scellé. La pression totale dans le récipient est de 440 bars. La pression partielle élevée de l'oxygène favorise la formation du dioxyde de chrome selon les réactions :

$$Cr_2O_3 + CrO_3 \rightarrow 3\ CrO_2$$

$$CrO_3 \rightarrow CrO_2 + ½\ O_2$$

- **La synthèse de titanate de baryum « $BaTiO_3$» par voie hydrothermale**

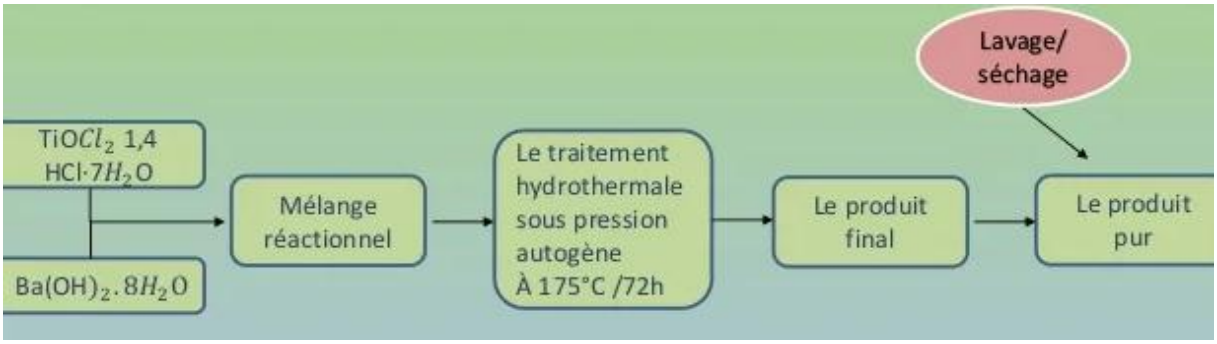
Le procédé d'élaboration se fait en deux étapes:

- la réaction hydrothermale
- Le traitement du produit obtenu

Avantage de cette méthode

Elle permet de contrôler la croissance et la taille des cristallites.

Schéma réactionnel



Figure….. : Schéma réactionnel de….

La réaction globale

$$TiOCl_2\ 1{,}4\ HCl{\cdot}7H_2O + 2{,}7\ Ba(OH)_2.8H_2O \longrightarrow BaTiO_3 + 1{,}7\ BaCl_2 + 32\ H_2O$$