

Corrige d'examen d'élaboration des matériaux

Exercice 1

1. Le procédé sol-gel est une technologie d'élaboration de matériaux inorganiques ou hybrides en voie humide et à basse température. (N)
2. Sol : suspension de particules colloïdales dans un liquide. (0,25)
Gel : Solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymérique. (0,25)

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs, des composés métalliques ou métalloïdes, moléculaires (d'où l'homogénéité du matériau final) en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) qui accompagnent la solution d'un état sol vers un état gel, le plus souvent à température ambiante. (N)

3. La condensation est généralement conditionnée par l'hydrolyse, au moins partielle, des précurseurs. Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyde plus nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyde réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont métaloxane (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation. (0,5)

a. Alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé. (0,25)

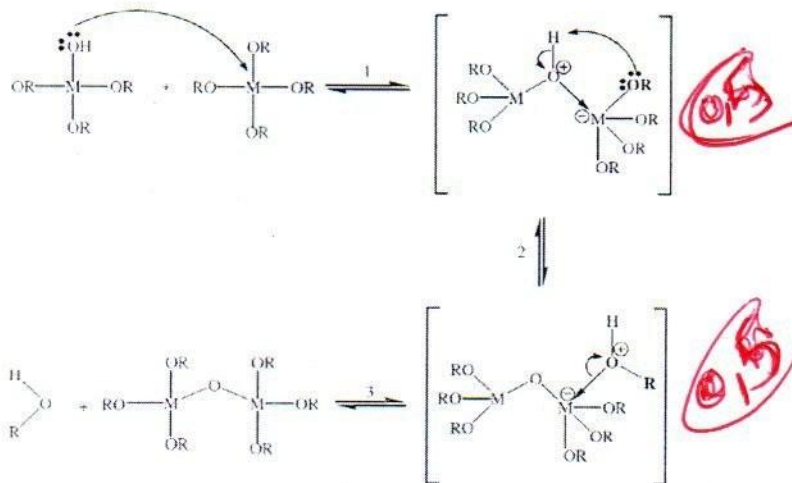


Figure : Mécanisme d'alcoxolation.

b. Oxolation

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau. (0,25)

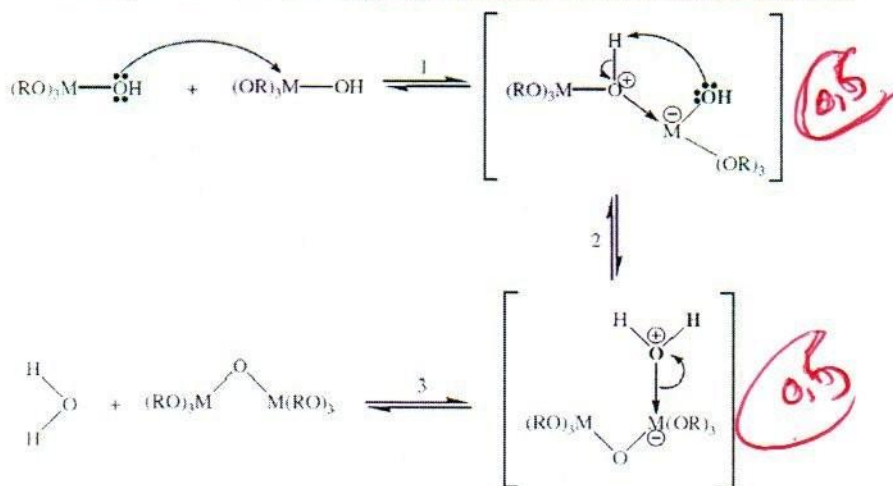
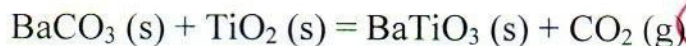
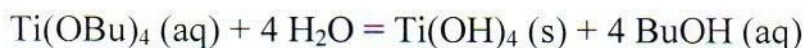


Figure : Mécanisme d'oxolation.

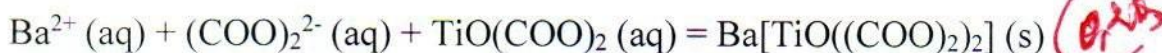
4. L'aérogel est obtenu par un séchage supercritique sous pression. L'objectif est de maintenir l'intégrité du réseau solide de l'objet mouillé pendant le séchage. (0,15)
5. Il était initialement préparé par chauffage du carbonate de baryum et du dioxyde de titane à haute température :



Le précurseur est un oxalate. La première étape de la synthèse est la préparation d'un oxo-oxalate de titane. Un excès d'acide oxalique en solution est ajouté au butoxyde de titane qui, par hydrolyse, forme immédiatement un précipité qui se redissout dans l'excès d'acide oxalique :



L'addition d'une solution de chlorure de baryum précipite l'oxalate mixte de baryum et de titanyl :



Le précipité renferme le baryum et le titane dans le rapport correct et il est facilement décomposé en oxyde par chauffage. Le traitement final est effectué à 920 K :



6. 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 ($T_e < T < T_c$) dans un domaine de pression inférieur à la pression critique du solvant ($P < P_c$ et proche de la pression de vapeur saturante, (légèrement au-dessus).

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

Elle correspond à des réactions réalisées à des pressions généralement supérieures à la pression critique du solvant ($P > P_c$) mais pour des températures inférieures à la température critique du solvant ($T_e < T < T_c$).

➤ La **voie hydro/solvothermale supercritique**

Elle correspond à des réactions réalisées à des pressions et températures supérieures aux coordonnées critiques du solvant ($T > T_c$ et $P > P_c$).

7. Les avantages et les inconvénients de la méthode hydro/solvothermale

➤ **Avantages**

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.

8. Commenter la figure

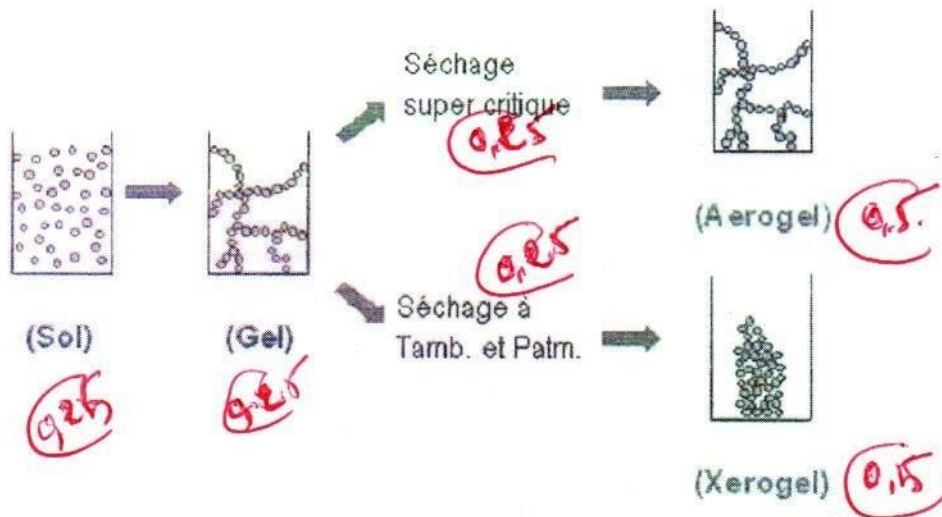


Figure : Séchage supercritique et séchage conventionnel.

Exercice 2

1. Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite. Cette épaisseur (en nanomètres) correspond à la distance entre deux surfaces limites. Cette structure quasi bidimensionnelle entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques.
2. La dip-coating méthode consiste à plonger un substrat dans une solution et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme. Le dispositif de dip-coating est installé en salle blanche afin d'éviter la présence de poussières sur les dépôts.

3. Avantages de PLD

- Procédés basse température ;
- Possibilité de pulvériser relativement facilement des matériaux possédant de très hauts points de fusion;
- Composition de la couche proche de celle de la cible servant de source de matériau;
- Bonne adhérence des couches développées et bonne couverture des marches;
- Large gamme de revêtements métalliques et céramiques possibles;
- Accroissement de la densité des couches en croissance;
- Elimination des impuretés et des espèces non suffisamment adhérentes.

Inconvénients de PLD

- Contrôle de croissance en couche par couche difficile ;
- Vitesse de croissance limitée;
- Dégradation possible pour les substrats les plus sensibles.

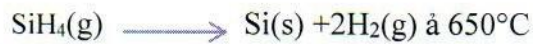
0,5

4. Principales réactions dans le processus CVD

a. Pyrolyse

0,25

Décomposition thermique d'espèces gazeuses sur des substrats chauds.



0,25

b. Réduction

0,25

Utilisez de l'hydrogène gazeux pour réduire les halogénures, les halogénures de carbonyles et les oxyhalogénures.



0,25

c. Oxydation

0,25

Utilisation d'oxygène gazeux pour produire des oxydes



0,25

d. Formation de composé

0,25



0,25