

NOM :

Prénom :

L3 Physique-Chimie-Matériaux

CC oct.-06

Durée 30 min – Documents non autorisés – Répondre directement sur la feuille

I- On veut préparer  $\text{LiNbO}_3$ , matériau ferroélectrique, par le procédé sol-gel.

- 1- définir les termes « sol » et « gel ».
- 2- Expliquer les étapes successives de synthèse d'un solide par ce procédé.
- 3- A partir de quels réactifs peut-on préparer  $\text{LiNbO}_3$ ?

II- Quelle(s) méthode(s) de synthèse vous semble(nt) appropriée(s) pour obtenir le composé ternaire  $\text{Ni}_3\text{AlAs}$  sous forme de poudre à  $800^\circ\text{C}$  ?

Expliquer brièvement votre choix, donner le principe de la méthode et la mise en oeuvre.

On donne :

	Ni	Al	As
Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1455	660	817
Température de sublimation ( $^\circ\text{C}$ )			615
Température d'ébullition ( $^\circ\text{C}$ )	2915	2467	-

III- Trois facteurs importants sont à optimiser pour réduire le temps de réaction lors d'une réaction de synthèse solide-solide à partir de réactifs en poudre. Lesquels ? Comment peut-on les optimiser ?

I Procédé sol-gel :

1) sol : suspension dans un liquide de particules colloïdales de dimensions  $1 \leq \phi \leq 100 \text{ nm}$  ; pseudo solution pouvant coaguler.

gel : solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide  
ce matériau est soit colloïdal = sol concentré soit un polymère

2) Etapes successives de synthèse :

a) former le sol dans un liquide convenable soit :

→ par dispersion d'un solide insoluble

ex : dispersion d'oxydes ou d'hydroxydes dans l'eau dont le pH est ajusté afin que les particules se dispersent au lieu de précipiter

→ par addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former le produit à l'état colloïdal

ex : addition d'un alkoxyde métallique  $\text{M}(\text{OR})_x$  à de l'eau → hydrolyse de l'alkoxyde qui forme des particules colloïdales d'oxydes

b) obtenir le gel

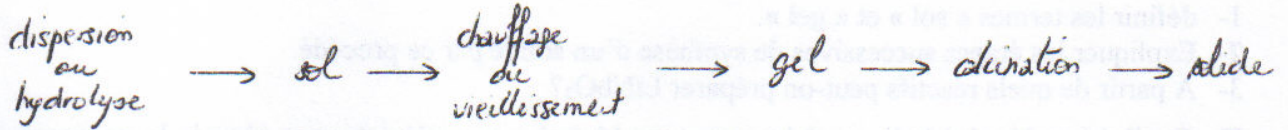
le sol est traité par chauffage ( $100 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$ ) ou par séchage à l'air pour former le gel. Il y a réticulation ou polymérisation ou polycondensation

### c) calcination du gel

chauffage à  $400^{\circ}\text{C}$  maximum pour :

- réarranger la structure, du solide et sa cristallisation
- éliminer le solvant
- décomposer les spts alcoxys par former l'oxyde

En résumé :



3) Préparation de  $\text{LiNbO}_3$  à partir d'alloxydes de Li et Nb dissouts dans de l'éthanol ( $\text{LiOC}_2\text{H}_5 + \text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$ )

**II** Synthèse de  $\text{Ni}_3\text{AlAs}$  : réaction solide - solide  $\text{Ni} + \text{Al} + \text{As}$

produit sans oxygène  
produit avec elt volatil, As ) nécessité de travailler en enceinte fermée

synthèse en tube de quartz  $T < 650^{\circ}\text{C}$

\_\_\_\_\_ tube de silice  $T < 1200^{\circ}\text{C}$

\_\_\_\_\_ containers métalliques (Ta, Mo, Pt, ...)  $T > 1200^{\circ}\text{C}$

À  $300^{\circ}\text{C}$ , un tube de silice scellé suffit.

Précaution à prendre : As se sublime à  $650^{\circ}\text{C}$ , donc lors de la montée en  $t^{\circ}\text{C}$ , faire une montée très lente autour de cette température, voire même un palier afin d'éviter une surpression dans le tube qui éclaterait.

(on pourrait utiliser les containers métalliques type Mo scellés à l'aide d'un four à scellement et mis en route dans un four à résistance graphite pour la synthèse, pour aller au delà de  $1200^{\circ}\text{C}$ )

**III** Facteurs à optimiser pour réduire le tps de réaction d'une synthèse solide - solide

1) surface de contact des grains

elle peut être augmentée en diminuant la taille des particules et en compactant les poudres.

2) vitesse de nucléation

elle peut être accélérée par une similitude structurale entre l'un au moins des réactifs et le produit préparé.

3) vitesse de diffusion des ions

elle peut être liée à la présence de défauts, d'impuretés dans les réactifs ; une plus grande pureté des réactifs permettra d'avoir une meilleure diffusion des espèces.