

Chimie douce et science des matériaux

Abel Rousset* professeur, directeur du CIRIMAT/LCMIE

Summary : « Chimie douce » and material science

Though its origin is very old, material science is a recent discipline, in which chemistry, and particularly the synthesis aspect of it, plays an important role.

In this field, since several decades, low temperature elaboration methods, i.e. « chimie douce », have strongly contribute towards better understanding of solid reactivity, have evidenced new metastable phases and nanometric solids of controlled morphology.

These peculiarities, related to synthesis, generate original and interesting properties, as much for fundamental research as for applications. Examples will be given to illustrate rapidly the role played by « chimie douce » in magnetic, magneto-optical, electrical, catalytic and mechanical properties of oxide materials.

Mots clés : Synthèse, ferrites, oxydes mixtes, précurseurs, réactivité chimique.

Key-words : Synthesis, ferrites, oxide materials, precursors, chemical reactivity.

Identifiée seulement depuis quelques décennies comme une discipline à part entière, la « science des matériaux » a pourtant des origines fort anciennes. En effet, les matériaux considérés comme des « objets solides remplissant une fonction » ont toujours joué un rôle essentiel dans l'histoire de l'humanité, en particulier dans les domaines des ressources alimentaires, de la défense, de l'habitation, de l'habillement, des transports, des communications, des loisirs, de la santé... D'ailleurs, n'est-il pas significatif de marquer l'évolution des civilisations en se référant à des matériaux et en parlant de l'âge de la pierre, de l'âge du bronze, de l'âge du fer...

Pendant des millénaires, l'homme n'a eu à sa disposition qu'un nombre restreint de matériaux rudimentaires comme la pierre, le bois, les peaux d'animaux... mais lorsqu'il a su en particulier maîtriser le feu, il a pu les faire évoluer pour aboutir aux poteries (ancêtres de nos céramiques modernes), aux métaux et aux alliages. Toutefois, il a fallu attendre le XX^e siècle pour comprendre l'organisation interne (la structure) des matériaux, même de ceux utilisés pourtant depuis des milliers d'années. C'est le cas par exemple de la magnétite, Fe₃O₄, minéral naturel connu depuis l'Antiquité et utilisé par les Chinois, puis plus tard par les Européens, pour confectionner des boussoles et qui n'a livré les secrets de sa structure magnétique qu'en 1947, grâce aux travaux du professeur L. Neel. A partir de cet instant, où prit naissance la théorie du ferrimagnétisme [1], permettant de comprendre les relations entre l'arrangement des atomes de fer et d'oxygène et les propriétés magnétiques, il devenait possible de concevoir de nouveaux matériaux plus performants que Fe₃O₄, n'existant pas pour la plupart dans la nature, appelés aujourd'hui des « ferrites ». Cette famille de composés, dont

on découvre aujourd'hui encore des représentants, joue un rôle important dans notre vie quotidienne, par exemple par le biais des antennes de nos postes de radio, des aimants permanents, des mémoires magnétiques (cassettes audio et vidéo, disquettes informatiques...).

Vers ce milieu du XX^e siècle, beaucoup d'autres exemples pourraient être trouvés (1947 : premier transistor) où une démarche analogue à la précédente a été à l'origine du développement de grandes familles de matériaux à la base de technologies contemporaines (alliages spéciaux, électrotechnique, électronique...).

Ainsi, depuis cette époque un corps de connaissances important s'est progressivement constitué à partir duquel il devient possible, de plus en plus, d'assembler les éléments du tableau périodique de telle façon qu'ils conduisent à des propriétés recherchées. Des avancées spectaculaires ont eu lieu ces dernières années dans le domaine des nouveaux matériaux. Elles ont contribué notamment à la conquête de l'espace, au stockage haute densité de l'information, au développement des télécommunications, à la miniaturisation des composants électroniques, au développement des biomatériaux...

La science des matériaux et ses retombées socio-économiques constituent aujourd'hui un secteur en forte croissance et reconnu comme stratégique dans tous les grands pays industrialisés qui leur consacrent d'importants efforts de recherche et de développement (BRITE EURAM en Europe ; DMR (NSF) aux États-Unis ; MITI au Japon).

Chimie et science des matériaux

Pluridisciplinaire par essence, la science des matériaux s'est construite essentiellement à partir de la chimie, de la cristallographie, de la physique et de la mécanique. Toutefois, elle doit beaucoup aux sciences chimiques.

* CIRIMAT/LCMIE, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Laboratoire de chimie des matériaux inorganiques et énergétiques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.61.55.62.80. Fax : 05.61.55.61.63. E-mail : rousset@iris.ups-tlse.fr

En premier lieu, par la mise au point de méthodes analytiques qui ont permis de connaître de manière de plus en plus précise la composition intime des solides. Pour reprendre l'exemple de la magnétite, Fe_3O_4 , l'analyse chimique indique que le fer se trouve sous deux degrés d'oxydation différents Fe^{2+} et Fe^{3+} et surtout qu'il y a deux fois plus de Fe^{3+} que de Fe^{2+} , ce qui permet de neutraliser électriquement les huit charges négatives des oxygènes : $Fe_2^{3+} Fe^{2+} O_4^{2-}$.

En second lieu, par la mise en œuvre de méthodes de synthèse qui ont permis de reproduire les matériaux naturels, mais aussi et surtout de concevoir et d'élaborer de nouvelles phases, souvent plus complexes que celles trouvées dans la nature et renfermant une variété de plus en plus grande d'éléments chimiques [exemple des supraconducteurs de formule $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4n+2}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) avec des températures critiques d'environ 125 K].

Le chimiste, devant bien entendu contrôler la pureté des solides qu'il prépare, s'est trouvé de plus en plus impliqué dans ce qu'il est convenu d'appeler aujourd'hui la caractérisation des matériaux qui, après la conception et l'élaboration, apparaît comme la troisième étape de la démarche représentative de l'étude des nouveaux matériaux. Les étapes ultérieures relèvent de l'étude des propriétés physiques, chimiques, mécaniques... et de la recherche des meilleures performances pour les applications selon le schéma :

conception \Rightarrow élaboration \Rightarrow caractérisation \Rightarrow étude des propriétés \Rightarrow optimisation des performances d'application.

En fait, toutes ces étapes sont en interaction et la maîtrise de l'ensemble de la chaîne nécessite de la part des scientifiques impliqués une formation et des connaissances fortement pluridisciplinaires ainsi qu'un dialogue permanent entre les acteurs amont et aval.

C'est malgré tout dans le domaine de l'élaboration que la chimie joue un rôle prédominant en science des matériaux. De nombreux procédés de synthèse ont été développés, en particulier depuis les vingt dernières années. Ils ont contribué à améliorer la pureté, la formulation de matériaux déjà connus, mais ils ont permis de mettre en évidence de nouveaux composés et surtout de montrer que le procédé d'élaboration conditionne très souvent les propriétés physico-chimiques des matériaux. Cette idée relativement récente s'est développée grâce à la diversification des méthodes d'élaboration puisqu'il n'est pas rare aujourd'hui de pouvoir disposer de plusieurs procédés pour élaborer un matériau de formule générale donnée. Dans le cas de notre exemple de la magnétite, Fe_3O_4 , il existe de nombreuses méthodes pour l'obtenir allant de la synthèse à la température ambiante jusqu'à des températures de 1 400-1 500 °C. Les phases ainsi préparées, même si elles répondent à la formule générale Fe_3O_4 , auront des propriétés physiques et chimiques différentes, car la taille des grains formés, la nature des défauts et des impuretés sont spécifiques à chaque procédé. Par exemple, Fe_3O_4 préparé à haute température sera peu réactif vis-à-vis de l'oxygène et s'oxydera au-delà de 400 °C pour donner $\alpha-Fe_2O_3$, ne présentant pas d'intérêt pour les applications magnétiques.

Par contre, Fe_3O_4 obtenu à basse température s'oxydera au-dessous de 400 °C pour conduire à $\gamma-Fe_2O_3$, oxyde ferri-

magnétique, qui sera utilisé dans les matériaux pour mémoires magnétiques.

Nous sommes donc en présence du schéma 1.

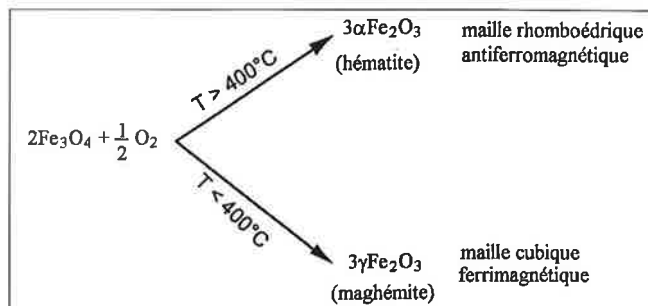


Schéma 1.

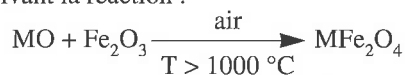
Notons que ces deux réactions ont été réalisées dans la nature puisqu'on trouve dans les roches, l'hématite ($\alpha-Fe_2O_3$) et la maghémite ($\gamma-Fe_2O_3$). Toutefois, cette dernière n'a pas les propriétés requises pour être utilisée dans les mémoires magnétiques comme peut l'être $\gamma-Fe_2O_3$ synthétique et comme nous le verrons ultérieurement.

Le concept de chimie douce

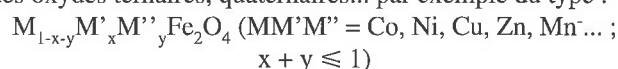
Né dans les années 1960-1970, essentiellement au sein de laboratoires français travaillant dans le domaine de la chimie minérale, le concept de « chimie douce » s'est véritablement affirmé dans les quinze dernières années, à tel point qu'il est passé aujourd'hui dans le langage anglo-saxon au détriment de « soft chemistry ».

Jusqu'alors, la synthèse de matériaux minéraux, tels les oxydes mixtes dont l'intérêt fondamental et appliqué apparaissait de plus en plus, nécessitait des réactions « brutales » entre mélanges d'oxydes simples. Il s'agissait de mélanger, broyer, chauffer généralement au-delà de 1 000 °C pendant des heures ou des dizaines d'heures des oxydes simples naturels ou synthétiques pour parvenir, par diffusion des réactifs, aux composés recherchés.

Ainsi, la synthèse des ferrites spinelles, matériaux importants pour l'électronique, la catalyse, les pigments magnétiques, peut se faire suivant ce principe à partir de deux poudres d'oxydes simples MO ($M = Ni, Mn, Co, Zn, Cu...$) et Fe_2O_3 suivant la réaction :



Les réactions étant rarement complètes en une seule étape, il est nécessaire d'effectuer généralement plusieurs broyages et plusieurs traitements thermiques, ce qui contribue à augmenter la présence d'impuretés dans le matériau élaboré par suite de la contamination dans les broyeurs et les réacteurs. En outre, l'homogénéité de répartition des éléments M et Fe n'est pas toujours assurée de même que le contrôle de la forme et de la taille des grains qui ont perdu leur réactivité chimique. Enfin, les difficultés de synthèse s'accroissent encore lorsqu'on passe des oxydes binaires à des oxydes ternaires, quaternaires... par exemple du type :



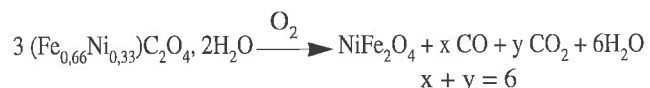
ou lorsque les réactifs sont des composés facilement volatils.

Ce procédé connu sous le nom de « méthode céramique » ou de réaction solide-solide est resté longtemps la seule voie d'accès aux oxydes mixtes. En raison de son coût relativement faible, il continue à être utilisé industriellement. Toutefois, dans le domaine des composants pour l'électronique, il a atteint ses limites en raison des exigences de pureté et d'homogénéité de composition liées notamment à leur miniaturisation, et il est de plus en plus remplacé par des procédés plus subtils et plus sophistiqués dont nous allons parler et qui constituent, comme nous le verrons, des procédés de chimie douce.

La mise en œuvre de températures élevées (1 000-1 500 °C), celle de broyages répétés peuvent être considérés comme des conditions « dures » d'élaboration. Était-il possible d'abaisser notablement ces températures, d'éviter les broyages, tout en améliorant la pureté et l'homogénéité des matériaux préparés ?

L'une des premières réponses à cette question apparut avec l'utilisation de sels ou de complexes polymétalliques stables à la température ambiante et qui, par la suite, prirent le nom de « précurseurs ». Ces composés issus, pour nombre d'entre eux, de la chimie de coordination, présentent dans leur structure plusieurs éléments métalliques différents, combinés à l'échelle atomique suivant des proportions variables. Par exemple, les oxalates de fer-nickel de formule générale $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ associent intimement le fer et le nickel à la température ambiante ; de même pour les oxalates complexes de métaux trivalents $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Al}_y(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en ce qui concerne le fer, le chrome et l'aluminium.

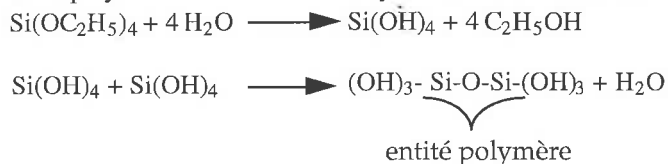
Ces précurseurs, eux-mêmes obtenus à la température ambiante ou au voisinage de celle-ci par coprécipitation, complexation... sont susceptibles de se décomposer à des températures relativement basses, inférieures généralement à 350-400 °C, pour conduire directement aux oxydes mixtes recherchés si certaines conditions strictes de pression d'oxygène, de cinétique et de température de décomposition sont respectées [2] [3]. Ainsi, le précurseur oxalique fer-nickel cité plus haut, décomposé en atmosphère oxydante, donnera l'oxyde mixte NiFe_2O_4 en dessous de 400 °C suivant la réaction :



Ce procédé moins « brutal » que le précédent, connu maintenant sous le nom de « méthode des précurseurs », permet de gagner plusieurs centaines de degrés sur les températures de préparation, d'éviter les broyages et les recuits répétitifs, de minimiser les pollutions par les réacteurs et les broyeurs, de pouvoir utiliser des réactifs volatils et d'abaisser considérablement les durées des traitements thermiques. Toujours très utilisé à l'heure actuelle, il a été étendu à la synthèse des chalcogénures, carbures, nitrures... et il est probablement le plus général des procédés de « chimie douce ».

Depuis une vingtaine d'années, de très nombreuses autres méthodes de synthèse à basse température se sont développées et la recherche de ce type de procédés reste aujourd'hui très active. Parmi les plus importants, il faut signaler le procédé sol-gel qui présente l'avantage de combiner synthèse et

mise en forme d'oxydes (couches minces, fibres...) très utilisée dans l'élaboration des silicates, des verres de silice et à la base de l'élaboration des fibres optiques [4]. L'idée de base est toujours de combiner intimement à l'échelle atomique, à la température ambiante, les éléments métalliques et (ou) le silicium dans une solution colloïdale alcoolique, le sol, qui par hydrolyse et polymérisation conduira au gel. Ce dernier sera ensuite traité pour l'élimination de l'eau et des produits organiques et chauffé si une cristallisation est souhaitée. Parmi les réactions les plus connues, celles de l'hydrolyse et de la polycondensation du tétraéthylorthosilicate s'écrivent :



L'intérêt d'élaborer des matériaux à la température ambiante ou à des températures modérées (~ 500 °C) a fourni une stimulation puissante à la recherche de nombreux autres procédés, tels l'intercalation/désintercalation [5], l'hydrolyse [6], la déshydratation [7], les méthodes électrochimiques [8], la synthèse hydrothermale [9], la méthode des sels fondus [10], l'échange d'ions [11]... Tous contribuent à faire progresser le concept fructueux de chimie douce.

Avantages des procédés de chimie douce

La réduction des températures et des durées d'élaboration, les gains de pureté et d'homogénéité ne sont pas les seuls avantages de la mise en œuvre des procédés de chimie douce.

En effet, lorsqu'un solide est obtenu à température modérée, il présente généralement une granulométrie beaucoup plus fine, et donc une surface spécifique beaucoup plus élevée que s'il est obtenu à haute température. Des surfaces spécifiques de quelques dizaines, voire centaines de m^2/g peuvent être obtenues par des procédés de chimie douce, alors que les mêmes matériaux préparés par la méthode céramique ont des surfaces spécifiques de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le premier cas, les particules élémentaires ont des tailles moyennes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres alors que, dans le second, elles sont proches ou supérieures au micron. Or, les particules de tailles nanométriques présentent une proportion importante d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, ce qui contribue à modifier considérablement leurs propriétés physiques et chimiques. Depuis quelques années, l'étude des « nanomatériaux » ne cesse de s'intensifier, et la chimie douce contribue largement à ces travaux en mettant en évidence des solides impossibles à obtenir par la voie céramique [12, 13].

En outre, en appliquant à ces solides nanométriques des traitements thermiques bien adaptés (température, atmosphère, cycle thermique), il est possible de régler, pratiquement à la demande, la granulométrie et la surface spécifique et donc la réactivité chimique. Par exemple, dans le cas du frittage de ces poudres en vue d'élaborer des céramiques, des études récentes [14] ont montré l'intérêt d'utiliser des

poudres de 20 m²/g plutôt que de 1 m²/g, car elles permettent, toutes choses égales par ailleurs, d'abaisser de 150 °C environ la température de frittage. Dans le domaine des réactions gaz-solides, nous avons vu préalablement l'influence de la taille des particules et de la surface spécifique sur la réactivité de Fe₃O₄ vis-à-vis de l'oxygène. Son oxydation en γ-Fe₂O₃ ne peut avoir lieu qu'avec des particules de tailles suffisamment faibles (quelques dizaines de nanomètres) qui permettent l'oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺ à basse température (200-300 °C). Dans le cas contraire, pour des particules nettement plus grosses et donc moins réactives de l'ordre du micron (1 000 nm), l'oxydation des ions Fe²⁺ ne pourra se faire qu'à des températures supérieures à 400 °C, c'est-à-dire au-delà de la limite d'existence de la structure cubique de type spinelle qui se transforme alors irréversiblement en phase rhomboédrique au voisinage de cette température :



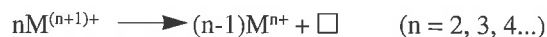
Venons-en maintenant à l'intérêt primordial des procédés de chimie douce qui consiste en la mise en évidence de matériaux nouveaux, et en particulier de phases métastables inédites [12].

Comme nous venons de le voir à propos de γ-Fe₂O₃, certains composés ne peuvent exister qu'au-dessous d'une certaine température, température au-delà de laquelle ils se transforment irréversiblement en une autre forme cristalline qui, elle, peut exister à toute température (cas de α-Fe₂O₃). Ces composés tels γ-Fe₂O₃, sont qualifiés de thermodynamiquement « métastables » mais, en général, leur stabilité à la température ambiante est, pour certains d'entre eux, suffisamment élevée pour qu'ils soient intéressants pour les applications (mémoires magnétiques, pour γ-Fe₂O₃ par exemple).

En fait, les méthodes de chimie douce permettent d'explorer tout un domaine de températures allant de l'ambiante à environ 1 000 °C et qui ne pouvait l'être avec la méthode céramique car, au-dessous de cette température, les réactions entre mélanges de solides broyés sont très limitées. Dans cette plage très vaste de températures, de nombreuses phases métastables ont été découvertes au cours des dernières années et beaucoup le seront à l'avenir, compte tenu de la diversité des combinaisons chimiques qui peuvent être réalisées à partir des éléments du tableau périodique.

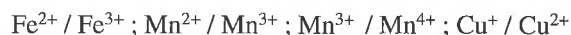
Pour illustrer ces propos, et pour rester dans le domaine des ferrites à structure spinelle dont l'intérêt a déjà été souligné, une famille nouvelle a été récemment mise en évidence et appelée « ferrites lacunaires à valence mixte », intéressante comme nous le verrons plus loin pour ses propriétés magnétiques, magnéto-optiques, et catalytiques... Elle résulte de la réactivité exceptionnelle de ferrites stœchiométriques (non lacunaires) nanométriques (cristallites de 40-50 nm) obtenus par chimie douce (méthodes des précurseurs) [15-20] permettant l'oxydation contrôlée à basse température (T < 500 °C) d'ions Fe²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Cu⁺, Co²⁺, Mo³⁺, Mo⁴⁺... suivant la réaction :

faisant apparaître des lacunes de cations (□) dans le réseau



spinelle.

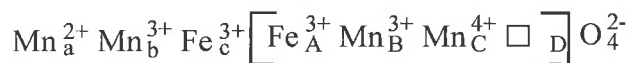
Il s'agit en fait de phases non stœchiométriques dont la structure présente sur le même type de sites cristallographiques des couples oxydo-réducteurs donnant lieu à des sauts d'électrons (« hopping ») et à des



propriétés de semi-conducteur.

Dans le cas des ferrites de Mn et de Mo, les formules générales de ces phases métastables s'écriront :

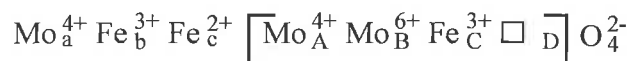
Des formules de même type sont envisageables dans le



$$a + b + c = 1$$

$$A + B + C + D = 2$$

$$\Sigma \text{ Charges positives} = 8$$



cas des manganites, des cobaltites...

L'étude de ces composés a, par ailleurs, contribué à mieux comprendre les mécanismes des réactions dans l'état solide, montrant en particulier que l'oxydation et la réduction des cations métalliques dans le réseau spinelle étaient étroitement liées à leur charge et à leur coordinence [21]. Par exemple, les ions Fe²⁺ s'oxydent à température nettement plus basse en site octaédrique (200 °C) qu'en site tétraédrique (400 °C) mettant en évidence le caractère plus fortement covalent de la liaison dans ce dernier cas. Aujourd'hui, nous disposons d'une échelle des réactivités pour de nombreux éléments [13] qui permet de prévoir le comportement des oxydes mixtes spinelles vis-à-vis de l'oxydo-réduction. Seuls des solides préparés par chimie douce pouvaient fournir de tels résultats.

Il n'est évidemment pas possible de donner une liste exhaustive de ces nouvelles phases métastables résultant de la mise en œuvre des techniques de chimie douce. Signalons, par exemple, une variété originale de WO₃ hexagonale [22] obtenue par déshydratation vers 200 °C d'un nouvel hydrate, WO₃ · 1/3 H₂O, lui-même obtenu par synthèse hydrothermale à 120 °C. Cet oxyde résultant d'une réaction « topotactique » où des relations d'orientations cristallographiques existent entre la phase « mère » (WO₃ · 1/3 H₂O) et la phase « fille » (WO₃ hexagonal) est intéressant par sa structure en tunnels qui permet l'intercalation chimique ou électrochimique à la température ambiante d'éléments monovalents M (H, Li, Na, K...) et l'obtention de composés du type M_xWO₃. Citons également les réactions d'intercalation et de désintercalation pouvant se produire dans les matériaux en couches comme le graphite [23], avec la mise en évidence des composés KC₈, KC₂₄, KC₃₆... ou comme les disulfures de métaux de transition. Ainsi TaS₂ permet d'intercaler des alcalins, mais aussi des espèces très complexes comme de longues chaînes organiques du type C_nH_{2n+1}NH₂ jusqu'à n = 18. Enfin, l'importance des zéolithes naturelles ou synthétiques dans les réactions d'échan-

ge (adoucissement de l'eau...), d'absorption (séchage et purification des gaz, des solvants...), de catalyse (sélectivité dans l'isomérisation de diméthylbenzènes...) mérite d'être évoquée en ce qui concerne les réactions relevant de la chimie douce [24].

Le dernier avantage que nous voudrions souligner, caractéristique lui aussi des méthodes de chimie douce concerne la possibilité de réaliser des réactions pseudomorphes, c'est-à-dire des réactions conservant, grâce aux températures modérées mises en œuvre, la forme, la morphologie des solides traités [12, 25].

Dans des applications de plus en plus nombreuses, il est déterminant de maîtriser non seulement la taille des particules mais également leur forme (électronique, frittage des céramiques, métallurgie des poudres...). Par exemple, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ dont nous avons déjà parlé, utilisé pour l'enregistrement magnétique, doit impérativement se présenter sous forme de particules aciculaires (aiguilles) d'environ 0,2 μm de longueur pour des diamètres 5 à 10 fois plus faibles, afin de présenter les propriétés magnétiques requises notamment un champ coercitif de l'ordre de 400 Oe. De même, des particules isotropes (sphériques, cubiques, octaédriques...) favoriseront la densification à basse température des céramiques.

La méthode des précurseurs que nous avons développée à propos de la préparation des ferrites est particulièrement attractive dans ce domaine. En effet, il est possible à l'heure actuelle d'élaborer des sels ou des complexes métalliques présentant une morphologie bien contrôlée. Ces particules résultent en général de cristallisations en milieux hydroalcooliques [26-27]. Le contrôle du pH, de la constante diélectrique du milieu, de la vitesse d'addition des réactifs, de la température, de l'agitation des solutions, permet d'obtenir des particules de précurseurs de la forme et de la taille recherchée.

La décomposition lente, en atmosphère contrôlée, de ces précurseurs suivie d'une calcination jusqu'à des températures ne dépassant pas 600 ou 700 °C, conduit à des oxydes, carbures, nitrures, métaux et alliages dont les particules ont conservé la forme initiale du précurseur (*figure 1*). La réduction de volume des particules observée après cette décomposition peut être prise en compte pour déterminer les dimensions des particules finales recherchées. Ainsi, des solides de compositions très complexes peuvent être obtenus avec une grande maîtrise de leur morphologie, ce qui confère aux procédés de chimie douce un avantage déterminant par rapport aux méthodes traditionnelles d'élaboration.

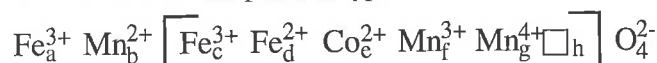
Exemples de propriétés spécifiques de matériaux élaborés par chimie douce

Comme nous venons de le voir, les méthodes de préparation relevant de la chimie douce conduisent très souvent à des phases nouvelles par leur composition et (ou) leur structure cristalline et (ou) leur morphologie (forme et taille des particules). Il en résulte bien entendu des propriétés originales dont certaines apparaissent intéressantes pour les applications.

Nous nous intéresserons plus spécialement aux propriétés magnétiques, magnéto-optiques, électriques, catalytiques et mécaniques.

Propriétés magnétiques

Dans le domaine des ferrites, dont nous avons déjà cité les applications importantes, l'aimantation rémanente et surtout le champ coercitif sont des grandeurs très sensibles à la taille et à la forme des particules, d'où l'intérêt des préparations par chimie douce. Parmi les très nombreuses phases de la famille des spinelles lacunaires à valence mixte, nous avons obtenu des composés du type



$$\text{avec } a + b = 1 ; c - d + e - f + g + h = 2 ;$$

(Σ charges (+) = 8) sous la forme de particules aciculaires de 0,2-0,3 μm de longueur et présentant le phénomène d'ordre directionnel qui contribue à augmenter le champ coercitif [28]. Ce phénomène obtenu pour la première fois sur des particules apparaît pour des compositions contenant des ions à forte anisotropie magnéto-cristalline (Co^{2+} , Fe^{2+}) sans application de champ magnétique externe, ce dernier étant remplacé par le champ interne très fort existant grâce à l'acicularité des particules monodomains. Des effets encore plus spectaculaires ont été observés dans des ferrites lacunaires molybdène cobalt ($\text{Fe}_{1,98}\text{Co}_{0,92}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_4$) où des champs coercitifs proches de 4 000 Oe (à l'ambiante) ont été trouvés ce qui est tout à fait exceptionnel pour ce type de ferrites (*figure 2*) [29].

La grande concentration de lacunes dans ces composés favorise l'établissement de l'ordre directionnel (ordre des ions Co^{2+}) et contribue ainsi au fort accroissement du champ coercitif de ces phases lorsqu'elles sont refroidies lentement (*figure 2*).

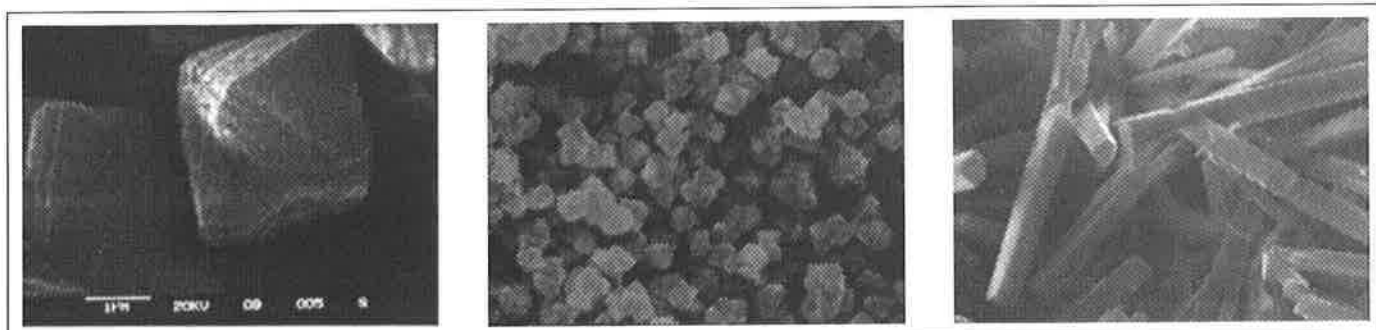


Figure 1 - Différentes formes et tailles de particules issues de réactions pseudomorphes relevant de la chimie douce.

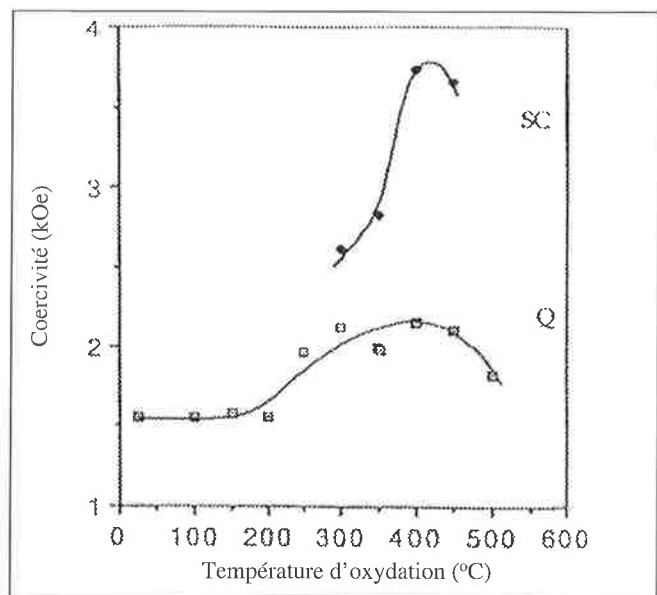


Figure 2 - Variation de la coercivité en fonction de la température d'oxydation pour des ferrites.

$Mo_{0,10}Co_{0,92}Fe_{1,98}O_{4+\delta}$

Q : échantillon trempé,

SC : échantillon refroidi lentement.

Enfin, dans le cas du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$ élaboré par chimie douce sous forme de particules aciculaires, nous avons pu combiner, également pour la première fois, les effets de l'anisotropie de forme à ceux de l'anisotropie cristalline pour obtenir des valeurs de champ coercitif de 1 600 Oe à la température ambiante alors que jusqu'à présent elles ne dépassaient pas 400 Oe. La préparation à température relativement modérée de $CuFe_2O_4$ permet de stabiliser une phase quadratique plutôt que cubique et il a été possible de relier la coercivité à la déformation de la maille (figure 3) [30].

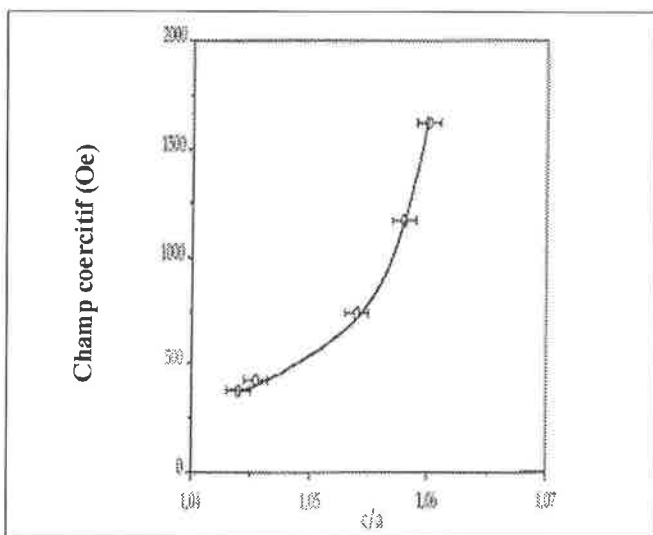


Figure 3 - Évolution du champ coercitif avec la déformation quadratique du ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$.

Propriétés magnéto-optiques

Le stockage de l'information est dominé encore aujourd'hui par les mémoires magnétiques. Toutefois, pour

accroître les densités d'enregistrement, les procédés magnéto-optiques semblent particulièrement prometteurs et des matériaux nouveaux doivent être mis au point en particulier pour garantir la stabilité dans le temps de ces nouveaux médias. Les oxydes, et en particulier les ferrites, sont des candidats intéressants. Toutefois, ils doivent être préparés sous forme de couches minces de quelques dizaines ou centaines de nanomètres d'épaisseur. Il s'agit donc, là encore, comme dans le cas des fines particules de systèmes à fort rapport surface/volume, compatibles avec l'existence de phases métastables, et nous avons pu effectivement montrer des analogies de comportement entre des phases de même composition et structure, les unes sous forme de poudre fine, les autres sous forme de couches minces [31] (figure 4). Dans ces conditions, nous avons donc pu élaborer des couches minces de ferrites lacunaires à valence mixte par pulvérisation cathodique et montrer que certaines compositions du système Fe-Co-Mn-O avaient d'intéressantes propriétés magnéto-optiques (champ coercitif, rotations Faraday...) à 780 nm, mais également à 630 nm, longueur d'onde plus faible permettant d'accroître les densités d'enregistrement. Un certain nombre de prototypes de disques magnéto-optiques ont été réalisés en collaboration avec la société ATG, le LAAS-CNRS et avec le soutien de la région Midi-Pyrénées, dans le cadre du laboratoire régional Odil (Optical Disk Laboratory).

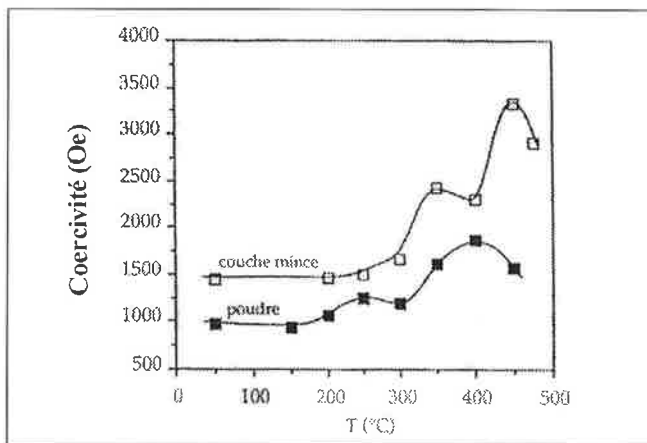


Figure 4 - Comparaison de l'évolution de la coercivité en fonction de la température d'oxydation de ferrites $Co_{0,80}Mn_{0,12}Fe_{2,08}O_{4+\delta}$ sous forme de couche mince et sous forme de poudre.

Propriétés électriques

Les méthodes d'élaboration par chimie douce permettant de contrôler la forme et la taille des particules s'avèrent particulièrement intéressantes lorsqu'il s'agit de préparer des poudres destinées au frittage à basses températures (1 100 °C) de céramiques pour l'électronique.

Par exemple, dans le cas des thermistances à coefficient de température négatif (CTN) qui sont des céramiques semi-conductrices intéressantes pour la mesure, la compensation et la régulation des températures (automobiles, téléphones portables, électro-ménager...), les mesures sur les fluides (injection électronique...), la régulation des tensions..., des gains de 150 à 200 °C sur les températures de frittage peuvent être observés avec des poudres de manganites de nickel-cobalt $Mn_{3-x}Ni_xCo_yO_4$ ($0 < x + y < 1,5$) obtenues par

décomposition pseudomorphe de précurseurs oxaliques de forme octaédrique [32]. Dans ces céramiques, la conduction est assurée par un phénomène de sauts d'électrons (hopping) entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . L'examen de la microstructure comme les mesures de densité mettent en évidence des différences significatives si on les compare avec des céramiques obtenues par mélange et broyage de poudres d'oxydes simples. La précision, la reproductibilité, la stabilité des propriétés électriques sont par ailleurs étroitement liées à la pureté des phases et à la densification des céramiques [33]. Or, dans ce domaine, la *figure 5* montre bien que ce sont les poudres obtenues par chimie douce qui permettent les plus fortes densifications et donc les propriétés électriques les plus performantes.

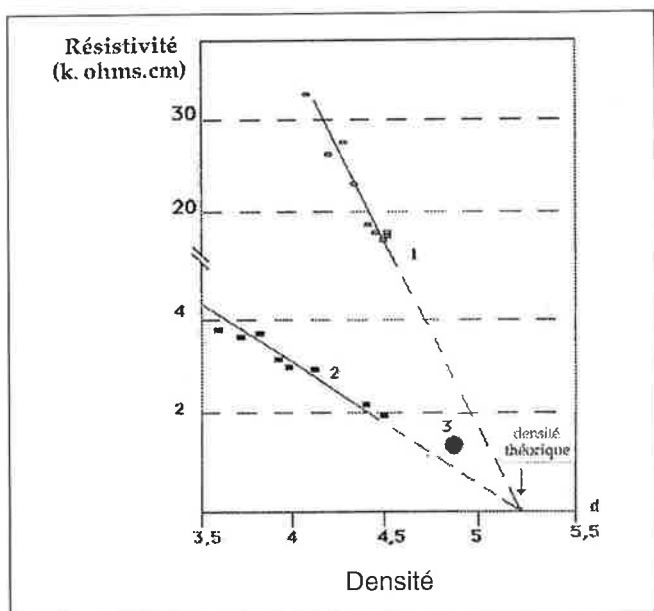


Figure 5 - Évolution de la résistivité électrique de céramiques semi-conductrices à base de manganites de nickel $Mn_{3-x}Ni_xO_4$ en fonction de la densité, élaborées par voies traditionnelles (1) et (2) et par voie chimie douce (3).

Dans le cas des varistances qui sont également des céramiques semi-conductrices destinées essentiellement à la protection des circuits de l'électronique ou de l'électrotechnique contre les surtensions instantanées, l'intérêt des préparations par chimie douce a également été démontré. Il s'agit d'oxyde de zinc ZnO dopé par de nombreux éléments en particulier Bi, Co, Mn, Ni, Cr, Sb... Dans ces conditions, l'homogénéité de composition est primordiale, en particulier au niveau des joints de grains de la céramique qui jouent le rôle de barrières de potentiel. Ces dernières sont beaucoup plus efficaces si la répartition des éléments est homogène comme permettent de le montrer les courbes de spectroscopie d'impédance complexe relatives à des varistances obtenues, d'une part, par la méthode traditionnelle (mélange + broyage) et d'autre part, par la voie chimie douce à partir de précurseurs oxaliques [34]. Cette plus grande homogénéité de composition aux joints de grains se traduit sur les courbes des fonctions de distribution des temps de relaxation par des largeurs à mi-hauteur beaucoup plus faibles (*figure 6*). En outre, la température de frittage est abaissée d'environ 200 °C et la capacité d'absorption aux chocs électriques est pratiquement doublée.

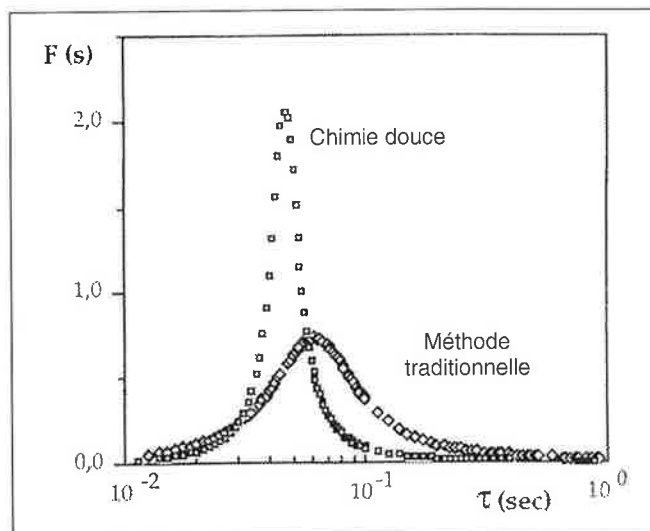


Figure 6 - Fonctions de distribution des temps de relaxation déterminées par spectroscopie d'impédance complexe sur des varistances à base d'oxyde de zinc dopé, élaborées par voie traditionnelle et par chimie douce.

Propriétés catalytiques

A de nombreuses reprises, nous avons souligné la réactivité chimique exceptionnelle des solides obtenus par chimie douce qui conduit naturellement à d'intéressantes propriétés catalytiques. A titre d'exemple, nous signalerons la réaction d'oxydation de CO en CO_2 non pas à 300 °C comme c'est le cas généralement mais à l'ambiante, et même jusqu'à -20 °C grâce à des manganites de nickel à structure spinelle lacunaire du type $Ni_xMn_{3-x}O_{4+\delta}$ présentant des tailles de cristallites relativement faibles et des valeurs élevées du taux de non-stoechiométrie δ [35].

Des résultats intéressants ont également été obtenus pour la réduction des NO_x et l'oxydation des hydrocarbures toujours avec des oxydes à structure spinelle, cobaltites, manganites, chromites... présentant des surfaces spécifiques élevées (> 20 m^2/g). Toutes ces réactions concernent la catalyse automobile et des études en cours tentent de remplacer les métaux précieux Pt-Rh des pots catalytiques actuels par ce type d'oxydes très réactifs [36].

Propriétés mécaniques

Dans le domaine des propriétés mécaniques, il n'existait jusqu'à présent pratiquement pas de travaux montrant les corrélations entre la morphologie des poudres et les propriétés mécaniques des compacts qui peuvent en résulter. Grâce aux méthodes de chimie douce permettant de faire varier la forme et la taille des particules, des résultats originaux et intéressants commencent à apparaître. Par exemple, dans le domaine des poudres métalliques, comme celles de fer, nous avons observé pour des compactations sous 290 MPa à froid et sans liant organique des résistances mécaniques en flexion 3 points s'étalant entre 30 et 70 MPa. Les résistances les plus faibles sont obtenues avec des particules sphériques alors que les plus élevées apparaissent pour des particules aciculaires (*figure 7*). Avec ces dernières et sous pressage à 500 MPa, la résistance mécanique dépasse les 100 MPa [37]. Cette résistance relativement élevée obtenue sans frit-

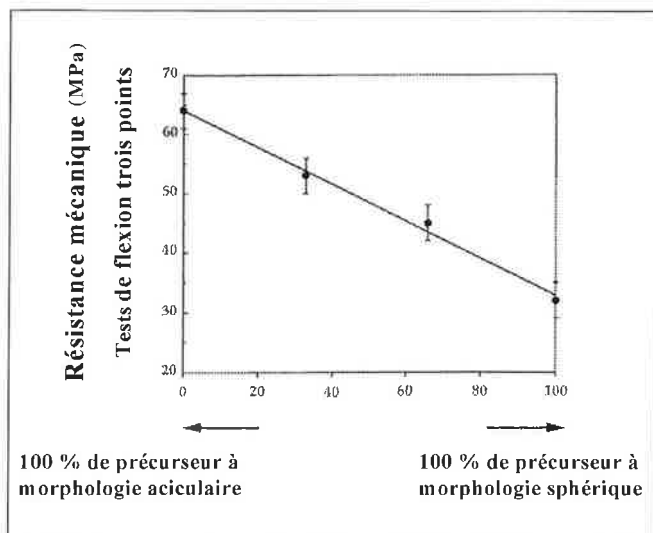


Figure 7 - Évolution de la résistance mécanique de compacts crus élaborés à partir de poudres métalliques de différentes morphologies.

tage et donc pratiquement sans retrait, permet d'envisager la fabrication de petites pièces mécaniques de façon très simple et très rapide (induits de petits moteurs électriques...). L'absence de liants de même que la facilité de recyclage sont en outre des paramètres importants dans des secteurs comme celui de l'automobile...

Conclusion

Les exemples qui viennent d'être donnés illustrent l'intérêt et l'importance actuelle de la chimie douce en science des matériaux. Adaptative, elle permet déjà d'élaborer des matériaux « sur mesure » présentant les propriétés recherchées. En outre, elle a permis de découvrir de nombreuses phases métastables inédites, impossibles à obtenir par les voies d'élaboration traditionnelles, dont certaines présentent des propriétés originales à la base d'applications croissantes.

Les progrès réalisés en « science des matériaux » grâce aux méthodes de la « chimie douce » ne devraient que s'amplifier à l'avenir. En effet, il apparaît de plus en plus que les défauts (non-stoechiométrie, insertion, dislocations, joints de grains, mâcles...) jouent un rôle déterminant sur les propriétés des solides. Dans ce contexte, la « chimie douce » est certainement une des méthodes qui permettra de maîtriser ces défauts pour comprendre davantage encore leurs interactions avec les autres caractéristiques structurales et microstructurales des matériaux.

En outre, la chimie douce est également au cœur des méthodes d'élaboration consistant à obtenir des hydrides organiques/inorganiques qui constituent une classe de matériaux encore peu étudiée et pourtant riche de potentialités notamment à l'interface chimie biologique.

En définitive, grâce aux nouvelles phases qu'elle permet d'élaborer comme par la connaissance fondamentale de l'état solide à laquelle elle conduit, la chimie douce contribuera à n'en pas douter à résoudre certains grands pro-

blèmes de notre temps comme par exemple la pollution atmosphérique, le stockage des déchets radioactifs, l'utilisation rationnelle et à grande échelle de l'énergie solaire, le développement de nouvelles prothèses... dont les solutions passent en partie par la découverte et la mise au point de nouveaux matériaux.

Références

- [1] Néel J., *Ann. Phys.*, **1948**, 3, p. 137.
- [2] Robin J., Benard J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1953**, p. 1078.
- [3] Rousset A., Paris J., *Bull. Soc. Chim.*, **1967**, 10, p. 3888.
- [4] J. Livage, M. Henry, J.P. Jolivet, C. Sanchez, *M.R.S. Bull.*, **1990**, 15, p. 18.
- [5] J. Rouxel, M. Tournoux, *Sol. St. Ionics*, **1996**, 84, p. 141.
- [6] E. Matijevic, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, p. 22.
- [7] M. Figlarz, *Soft Chemistry Routes to NewSolids*, vol. 152, Mater. Sci. Forum, Trans Tech. Publ., **1994**, p. 55-68.
- [8] Pflerschinger G., Hahn B., Schöllhorn R., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 151.
- [9] Chirayil T., Zavalij P., Stanley Whittingham M., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 271.
- [10] Durand B., Paris J., *Ann. Chem. Fr.*, **1979**, 4, p. 123.
- [11] Ayyappan S., Subbanna G.N., Srinivasa Gopalan R., Rao C.N.R., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 271.
- [12] Rousset A., *Solid State Ionics*, **1993**, 62-65, p. 236.
- [13] Gillot B., Rousset A., *H.C.R. Comprehensive Rev.*, **1994**, 1, p. 69.
- [14] Chanel C., Fritsch S., Rousset A., à publier.
- [15] Rousset A., Mollard P., Paris J., *Ann. Chim.*, **1972**, 7, 3, p. 119.
- [16] Rousset A., Chassagneux F., Paris J., *Ann. Chim.*, **1979**, 4, p. 115.
- [17] Tailhades Ph., El. Guendouzi M., Rousset A., Gillot B., *C.R. Acad. Sci.* **1984**, 229, p. 13.
- [18] Tailhades Ph., Rousset A., Bendaoud R., Fert A.R., Gillot B., *Materials Chemistry and Physics*, **1987**, 17, p. 521.
- [19] Tailhades Ph., Sarda C., Mollard P., Rousset A., *J. Magn. Mag. Mat.*, **1992**, vol. 104-107, p. 969.
- [20] Tailhades Ph., Gillot B., Rousset A., *Journal de Physique*, **1997**, 7, p. 249.
- [21] Gillot B., Rousset A., *J. Sol. St. Chem.*, **1986**, 65, p. 322.
- [22] Figlarz M., *Prog. Solid St. Chem*, **1989**, 19, p. 1.
- [23] Herold A., *Intercalated Layered Materials*, **1979**, Levy F. A. éditeur, D. Reidel, Dordrecht, p.382.
- [24] *Rev. Chim. Min.* 21, **1984**.
- [25] Chanel C., Fritsch S., Legros R., Rousset A., *Key Engineering Materials*, **1997**, 132-136, p. 109.
- [26] Tailhades Ph., *thèse Toulouse*, **1988**.
- [27] Buron M.P., Gougeon M., Rousset A., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1996**, série IIb, p. 775.
- [28] Mollard P., Tailhades Ph., Rousset A., *I.E.E.E. Trans. Mag.* **1990**, 26, 1, p. 57.
- [29] Tailhades Ph., Bouet L., Gillot B., Mollard P., Rousset A., *Proceedings of ICFG*, **1993**, p. 991.
- [30] Villette C., Agnoli F., Bonino Ch., Tailhades Ph., Rousset A., *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, **1997**, p. 389.
- [31] Chassaing I., Bonino J.P., Tailhades Ph., Rousset A., Mollard P., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1993**, 120, p. 274.
- [32] Rousset A., Legros R., Lagrange A., *J. Eur. Cer. Soc.*, **1994**, 13, p. 185.
- [33] Battault T., Legros R., Rousset A., *J. Mat. Res.*, **1998**, 13, p. 5.
- [34] Guy I., Legros R., Rousset A., Lafforgue J.M., Loubière A., Bui A., *4th Int. Conf. on Electronic Ceramics and Applications*, **1994**, 1, 577.
- [35] Laberty C., Alphonse P., Demai J.J., Sarda C., Rousset A., *Materials Research Bulletin*, **1997**, 32, 2, p. 249.
- [36] Sarda C., Dareys S., Alphonse P., Rousset A., brevet Fr. 95138110.
- [37] Tailhades Ph., Carles V., Rousset A., brevet fr. UPS, ASB n° 99 07340.