



UNIVERSITE IBN KHALDOUN - TIARET
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



Polycopie de Cours

Procédé et Méthode de Préparation des Matériaux

Destiné aux étudiants M1, Chimie des matériaux

Dr MOHAMED BADAoui
MAITRE DE CONFERENCE « A »

2024-2025

AVANT-PROPOS

*Ce polycopié de cours, intitulé « **Procédés et Méthodes de Préparation des Matériaux** », est destiné aux étudiants de première année de Master, spécialité Chimie des matériaux, au département de Chimie de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret.*

Il se compose de trois chapitres qui permettront aux étudiants de maîtriser les procédés et méthodes essentiels pour la préparation des nanomatériaux solides. Cela répond aux besoins des entreprises dans le domaine de la nanotechnologie et leur fournit les connaissances nécessaires à la réalisation de leur mémoire de Master. De plus, les étudiants développeront une meilleure compréhension de ces procédés de synthèse, ce qui leur permettra d'appréhender divers exemples de matériaux avancés, tels que les alliages métalliques, les matériaux céramiques et les nanocomposites à base de fullérènes, qui jouent un rôle crucial dans l'innovation technologique.

Dr MOHAMED BADAoui
Maitre de Conférence « A »

SOMMAIRE

Introduction	01
Chapitre I : Procédés	
Introduction.....	03
1. Procédé sol-gel.....	03
1.1. Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel.....	04
1.2. Procédé hydrolytique.....	05
1.3. Conditions et mécanisme de polymérisation.....	08
1.4. Rôle des complexants.....	09
1.5. Avantages.....	11
1.6. Limites.....	11
2. Procédé hydro, alco et solvo thermal.....	12
2.1. Synthèse hydrothermale.....	13
2.2. Procédé Solvothermal.....	23
3. Procédé aérosol.....	24
4. Procédé de Co-précipitation.....	26
5. Procédé "Chemical Vapor deposition" Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD).....	28
5.1. Principe de Fonctionnement.....	28
5.2. Types de CVD.....	28
5.3. Mécanisme de Dépôt.....	30
5.4. Applications du CVD.....	30
5.5. Avantages et Inconvénients.....	31
6. Méthode de Biominéralisation.....	31
Chapitre II : Précurseurs et Additifs	
Introduction.....	34
1. Sels Métalliques (Sels Inorganiques).....	34
1.1. Quelques exemples.....	34
1.2. Mécanisme réactionnel.....	35
1.3. Avantages des Sels Métalliques.....	36
2. Composés Précurseurs organo-métalliques (Alcoxydes Métalliques).....	36
2.1. Types de Précurseurs Organo-Métalliques.....	36
2.2. Avantage des Précurseurs Organo-Métalliques.....	37
3. Précurseurs Polymères.....	37
3.1. Types de Précurseurs Polymères.....	37
3.2. Avantages des Précurseurs Polymères.....	38
4. Les Additifs.....	38
4.1. Importance des Additifs.....	38
4.2. Types d'Additifs.....	38
Chapitre III : Exemples de matériaux modernes	
Introduction.....	41
1. Les Alliages Métalliques.....	41
1.1. Alliages Amorphes.....	41
1.2. Alliages à Mémoire de Forme.....	42
1.3. Alliages pour le Stockage d'Hydrogène.....	43
2. Les Matériaux Céramiques.....	44
2.1. Biocéramiques.....	44
2.2. Céramiques Poreuses.....	44
2.3 Céramiques Sensitifs.....	45
2.4 Céramiques Conductrices.....	45
2.5. Céramiques Magnétiques.....	46
4. Les nanocomposites à Base de Fullérènes.....	46
4.1. Applications des Nanocomposites à Base de Fullérènes.....	47
Références bibliographiques	50

INTRODUCTION

Introduction

Le terme matériau peut être défini au sens large comme toute substance ou dispositif à l'état solide pouvant être utilisé pour répondre à un besoin sociétal actuel ou future. Par exemple, des matériaux de construction simples tels que le verre, le bois, l'aluminium, etc. répondent à notre besoin d'abri. D'autres matériaux plus intangibles, tels que les composants à l'échelle nanométrique, sont également considérés comme des matériaux, même si un nanomatériau particulier n'a pas encore largement fait ses preuves pour ses applications. Une classification générale des différents types de matériaux est illustrée à la Figure 01, bien que cela indique des distinctions nettes entre les différentes classes, il existe souvent une ambiguïté quant à la taxonomie appropriée pour un matériau spécifique. Par exemple, un film mince est défini comme ayant une épaisseur inférieure à $1\ \mu\text{m}$; cependant, si l'épaisseur descend en dessous de $100\ \text{nm}$, le film peut être plus précisément classé comme un nanomatériau 2D.

De même, les cristaux liquides sont mieux décrits comme ayant des propriétés intermédiaires entre les phases amorphes et cristallines, et les composites impliquent généralement à la fois des phases inorganiques cristallines et composants organiques.

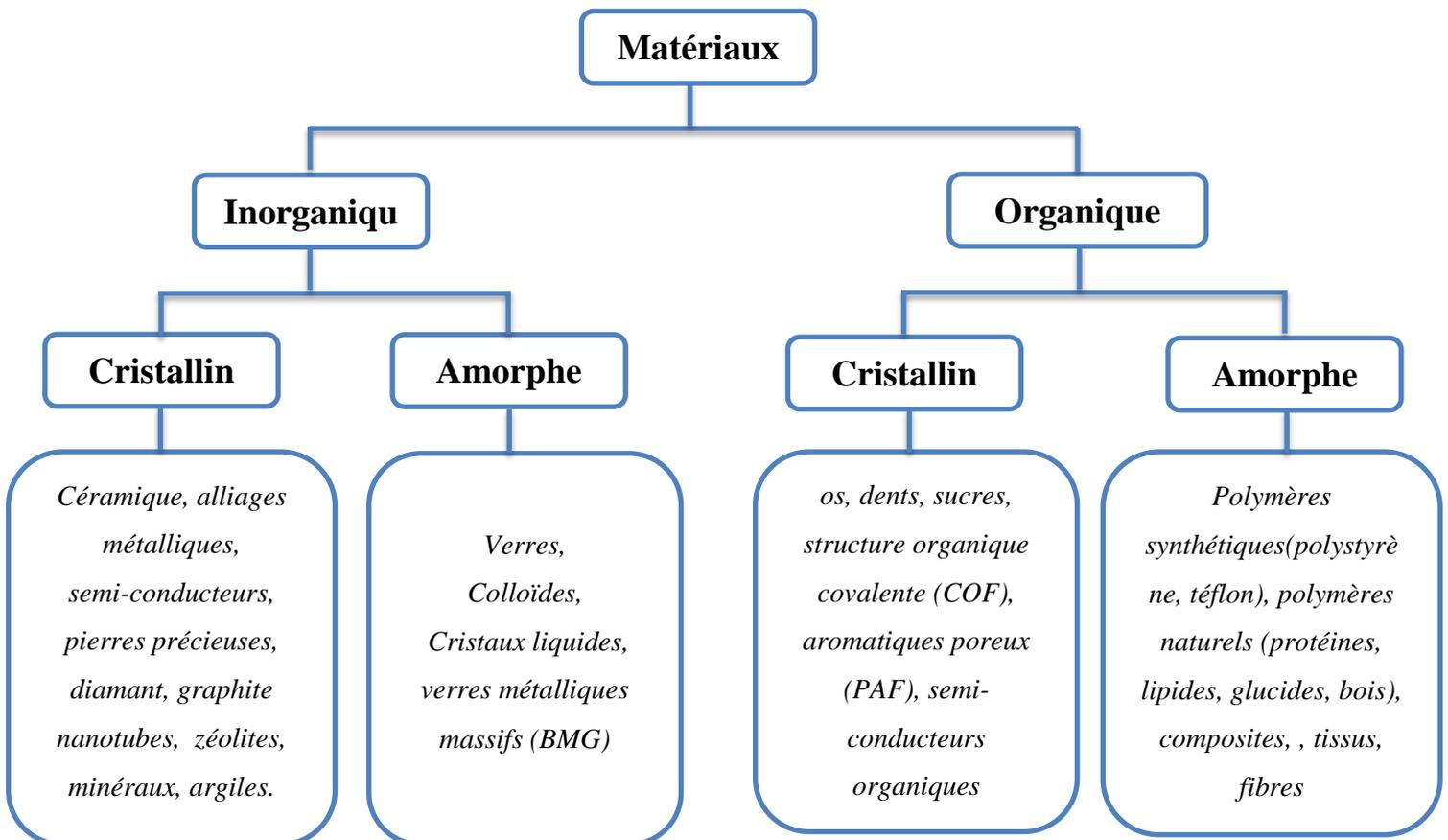


Figure 01 : Classification des différents types des matériaux

Le contrôle des paramètres de synthèse des nanomatériaux est fondamental pour concevoir des nanomatériaux de la taille, de la morphologie et de la surface souhaitée, etc. Les scientifiques peuvent exploiter cela pour créer des nanomatériaux dotés de caractéristiques uniques pour une gamme d'applications, dans les domaines de l'énergie, de l'environnement et du biomédical. En modifiant les paramètres tels que la température, la pression, les réactifs et le temps de réaction, de nouveaux nanomatériaux dotés de nouvelles propriétés peuvent être synthétisés. Cela permet la fabrication de matériaux sûrs et efficaces pour l'utilisation prévue.

Les nanomatériaux sont synthétisés à l'aide de deux méthodes principales telles que les méthodes descendantes (*Top-down*) et ascendantes (*Bottom-up*), comme le montre la Figure 02.

- Synthèse descendante (*Top-down*) : la synthèse descendante consiste à décomposer des structures plus grandes en nanostructures plus petites. Les techniques courantes utilisées dans la synthèse descendante comprennent le concassage mécanique, le broyage, le broyage et la lithographie.
- Synthèse ascendante (*Bottom-up*) : la synthèse ascendante est à l'opposé de la synthèse descendante, dans laquelle des nanostructures plus grandes sont construites à partir de molécules plus petites. Les techniques courantes utilisées dans la synthèse ascendante comprennent le Sol-Gel, hydrothermal, solvothermique, dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt électrochimique et l'auto-assemblage moléculaire.

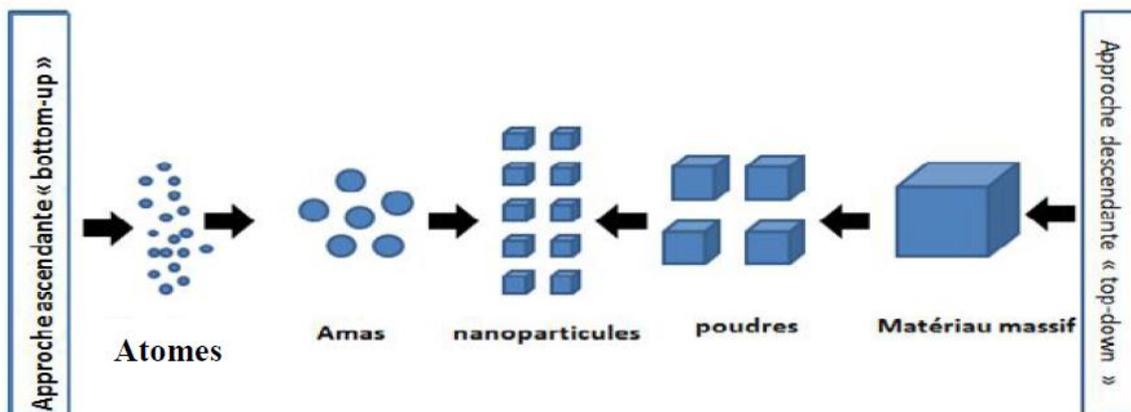


Figure 02 : Création des nanomatériaux en utilisant des méthodes descendantes et ascendantes.

CHAPITRE I

PROCEDES

Chapitre I : Procédés

Introduction

Dans le cadre de la science des matériaux, la synthèse de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques est cruciale pour le développement technologique. Ce chapitre explore divers procédés de préparation, chacun offrant des approches uniques et adaptées à des applications variées.

Nous aborderons d'abord le **procédé sol-gel**, qui permet de transformer des solutions colloïdales en matériaux solides, offrant ainsi une grande flexibilité dans la conception des structures. Ensuite, nous examinerons les **procédés hydro, alco et solvo thermiques**, qui exploitent différents solvants pour favoriser la formation de matériaux, en jouant sur les conditions de température et de pression. Le **procédé aérosol** sera également discuté, mettant en lumière son utilisation pour créer des particules en suspension, tandis que le **procédé de co-précipitation** présentera une méthode efficace pour obtenir des solides à partir de solutions. Nous aborderons ensuite le **Chemical Vapor Deposition (CVD)**, une technique avancée de dépôt de couches minces, sera examiné en détail, suivi par la **méthode de biominéralisation**, qui illustre comment les processus naturels peuvent inspirer la fabrication de matériaux innovants.

1. Procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « *chimie douce* », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxyde a lieu en solution à une température proche de l'ambiante. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane... Même s'il est possible d'utiliser d'autres dérivés que les alcoxydes (chlorures par exemple), ceux-ci sont de loin les plus employés du fait de leur réactivité modérée et de leur grande modularité. En effet, le choix du groupement alkyle permet de moduler la réactivité de l'alcoxyde en fonction des propriétés finales envisagées pour le matériau. La réactivité de l'alcoxyde

dépend également beaucoup de la nature du métal (ou métalloïde), et il peut être nécessaire d'utiliser des additifs pour diminuer ou augmenter cette réactivité selon les cas. Nous allons notamment détailler les différents modes de catalyse et d'inhibition rencontrés dans les procédés sol-gel.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (*un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique*). Dans la plupart des cas, ce sont les liaisons chimiques covalentes qui sont à la base du réseau du gel (comme dans les gels de silice), mais il arrive que ce réseau repose sur des liaisons chimiques plus faibles, comme des liaisons de coordination ou des liaisons hydrogène. La structure du gel peut changer avec le temps (c'est d'ailleurs généralement le cas), grâce à la création de nouvelles liaisons ou, au contraire, la destruction de liaisons, ou les deux à la fois : cependant, un certain nombre de liaisons est nécessaire pour maintenir le caractère «*Gel*».

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette solution liquide est appelée «*Sol*».

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel), et noté t_g .

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de «*synérèse*». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant, appelé «*xérogel*» lorsque le séchage a lieu en conditions atmosphériques, et «*aérogel*» en conditions supercritiques. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

1.1. Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel

Bien qu'il soit possible de réaliser la polymérisation sol-gel à partir d'autres précurseurs que les alcoxydes (par exemple, à partir d'halogénures), étant donné que ceux-ci font l'objet de 95 % des travaux décrits dans la littérature.

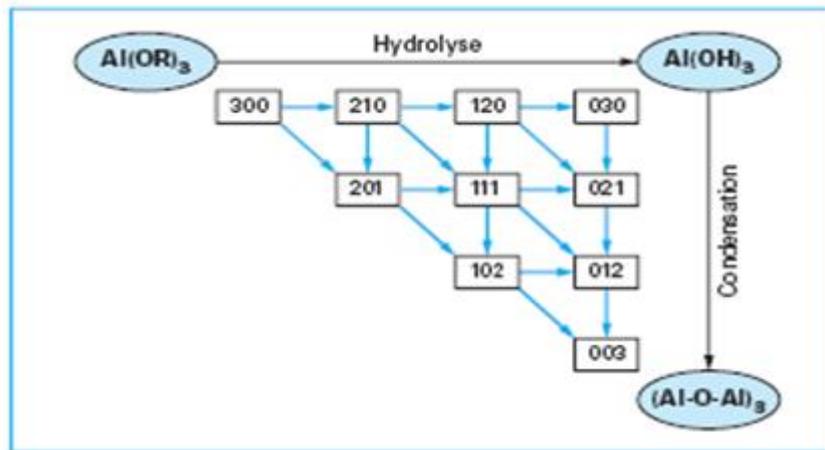


Figure I-1: Schéma réactionnel de la formation de gel dans le cas de l'aluminium

La polymérisation sol-gel peut être « *hydrolytique* », c'est-à-dire nécessiter l'ajout d'eau et donc inclure une ou plusieurs étapes d'hydrolyse ou, au contraire, être « *non hydrolytique* » lorsqu'elle est réalisée sans eau. Le cas des gels hydrolytiques est de loin le plus important et le plus répandu.

1.2. Procédé hydrolytique

Dans ce cas, le procédé sol-gel inclut au moins une étape d'hydrolyse avant la polymérisation. On peut ainsi décrire la réaction en deux étapes : hydrolyse de l'alcoxyde (équation (1)), suivie de la condensation (équation (2)) :



Les équations ci-dessus décrivent le schéma global du processus sol-gel, lequel peut faire intervenir plusieurs chemins réactionnels possibles, qui seront détaillés dans le cas où M est le silicium. Pour obtenir une vitesse de réaction acceptable, il peut être nécessaire d'ajouter un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur. De plus, les métaux étant le plus souvent multivalents, de nombreuses espèces différentes sont susceptibles d'intervenir dans le schéma réactionnel conduisant à la formation du gel.

La figure I-1 montre, dans le cas de l'aluminium, un exemple de ces différentes espèces : les 3 chiffres dans chaque case symbolisent successivement, de gauche à droite, le nombre de substituant alcoxy, hydroxy et d'ordre supérieur (c'est-à-dire reliés à d'autres espèces $O-M$) sur le métal. Chacune des flèches est associée à une réaction possible, qui peut être effective ou non selon le type d'alcoxyde et les conditions opératoires. L'étape d'hydrolyse représente la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy,

alors que l'étape de condensation représente la conversion de fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M—O—M.

À ce stade, il est nécessaire d'examiner le cas des différents métaux : nous traiterons successivement les exemples du silicium (qui est de loin le plus important), des métaux de transition (que l'on peut inclure dans une même classe) et enfin les autres métaux.

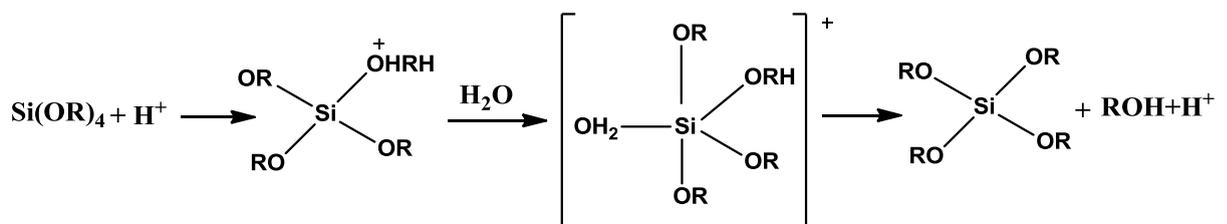


Figure I-2: Mécanisme réactionnel de la catalyse acide dans le cas des alcoxydes de silicium

1.2.1. Cas des alcoxydes de silicium

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement).

Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base.

Ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

1.2.2. Mécanismes catalytiques

Les étapes d'hydrolyse et de condensation en catalyse acide se produisent selon un mécanisme de substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$, après protonation de l'alcoxyde. La figure I-2 représente le mécanisme réactionnel de la catalyse acide, valable pour les deux étapes (il suffit de remplacer H_2O par SiOH pour passer de l'hydrolyse à la condensation).

Le mécanisme en catalyse basique se produit suivant un schéma réactionnel légèrement différent selon qu'on utilise une base conventionnelle ou l'ion fluorure. Dans le premier cas, il y a attaque de l'alcoxyde par l'ion hydroxyle selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (**figure I-3**), alors que, dans le second cas, on forme un adduit hypervalent du silicium à l'issue de la première étape, suivie d'une addition d'eau (resp. SiOH) dans une deuxième étape, avec élimination d'une molécule d'eau et d'un ion fluorure.

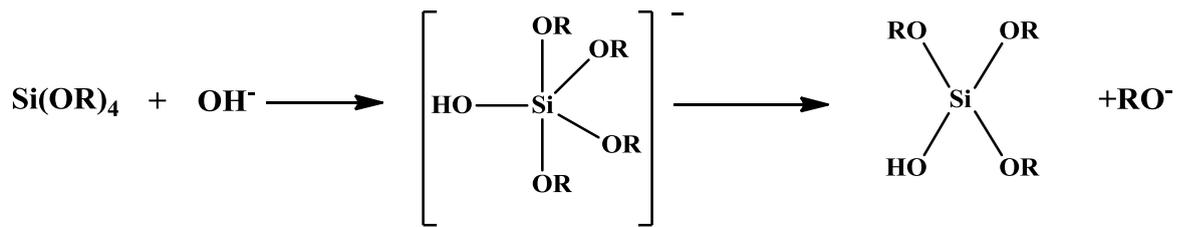


Figure I-3: Attaque de l'alcoxyde par l'ion hydroxyle selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$

Tous ces mécanismes dépendent fortement de la concentration en catalyseur, ainsi que des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde. En particulier, même si les mécanismes sont similaires, les vitesses peuvent changer notablement entre l'hydrolyse et la condensation selon le type de catalyse, avec des répercussions importantes sur la morphologie et le temps de gel.

1.2.3. Influence du pH

Comme indiqué précédemment, le temps de gel dépend fortement du type de catalyse. Le tableau donne la dépendance du temps de gel en fonction du pH et du catalyseur utilisé. Les résultats montrent que le contre-ion a peu d'importance dans le cas des acides forts, tandis que le pH semble être le seul paramètre influent dans les autres cas. Certains auteurs ont étudié la cinétique de gélification en fonction du pH pour différents types d'acides. Les résultats montrent qu'il existe un pH optimal, inférieur à 1 ou compris entre 3 et 6, correspondant probablement à un compromis entre la protonation du groupe partant et celle, indésirable, du nucléophile.

Tableau I-1 : Influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel

Catalyseur	pH de la solution	Temps de gel (h)
Aucun	5	1000
HF	1,9	12
HCl	0	92
HNO ₃	0	100
H ₂ SO ₄	0	106
CH ₃ COOH	3,7	72
NH ₄ OH	10	107

1.2.4. Influence des substituants

Les effets électrodonneurs ou électroattracteurs des substituants sur l'atome de silicium ont, comme prévu, une influence importante sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation. La densité électronique sur l'atome de silicium décroît dans l'ordre suivant des substituants :



Logiquement, les états de transition chargés positivement en catalyse acide sont favorisés par des substituants électrodonneurs, alors que ceux chargés négativement en catalyse basique sont favorisés par les substituants électroattracteurs.

Ces observations ont des conséquences importantes : ainsi, en cas d'hydrolyse acide, la vitesse d'hydrolyse diminue avec le nombre de substituants OH sur l'atome de silicium, car ceux-ci sont moins électrodonneurs que les groupements OR. De même, les réactions de condensation seront beaucoup plus lentes que les réactions d'hydrolyse, les effets électroattracteurs O—Si des substituants s'ajoutant aux effets stériques globalement croissants.

En conséquence, l'hydrolyse en milieu acide sera généralement terminée dès le début de la condensation, bien avant le point de gel, conduisant à un polymère faiblement réticulé. Suivant cette même tendance, la gélification et la cogélification de siloxanes substitués par des groupements alkyle seront nettement facilitées en milieu acide.

Tableau I-2 : Paramètres caractéristiques conditionnant la cinétique de polymérisation dans le cas des alcoyles des métaux de transition

Alcoxyde	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₅	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
δ	+0,65	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32
N	7	6	6	6	6	6	4

Par opposition, en milieu basique, le caractère électroattracteur des groupements OH et O—Si rendra chaque étape de l'hydrolyse plus rapide que la précédente, tandis que la condensation se produira avec une vitesse proche de celle de l'hydrolyse. En effet, dans ce cas, les effets électroniques et stériques jouent en sens contraire et s'annulent plus ou moins. Cette situation conduit généralement à des polymères fortement branchés et substitués.

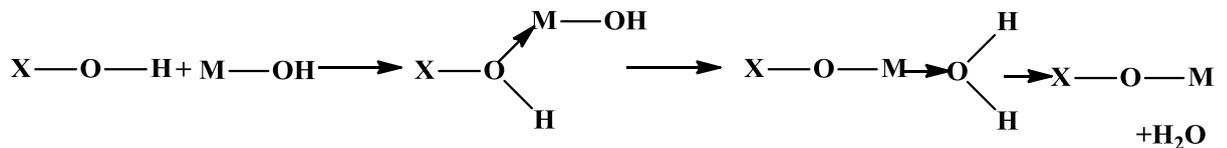
1.2.5. Cas des alcoyles de métaux de transition

Les alcoyles de métaux de transition les plus étudiés dans le cadre de la polymérisation sol-gel sont les alcoyles de zirconium, titane, vanadium, tungstène, aluminium et, dans une moindre mesure, les alcoyles de tantale, niobium et fer. Leur intérêt réside dans les propriétés des oxydes correspondants comme, par exemple, le très fort indice de diffraction de la zircone ou les propriétés catalytiques du dioxyde de titane.

1.3. Conditions et mécanisme de polymérisation

Le mécanisme de polymérisation est fondamentalement le même que dans le cas du silicium, la principale différence résidant dans une plus grande réactivité des alcoxydes de métaux de transition : l'hydrolyse et la condensation peuvent se produire spontanément, et il est parfois nécessaire de ralentir les réactions par l'ajout d'inhibiteur.

L'attaque nucléophile a lieu typiquement sur un site de coordination vacant du métal, suivie d'un transfert de proton, comme illustré ci-dessous dans le cas de la réaction d'oxolation (substitution d'un groupement OH) :



Avec: X= H pour l'hydrolyse , et X=M pour la condensation

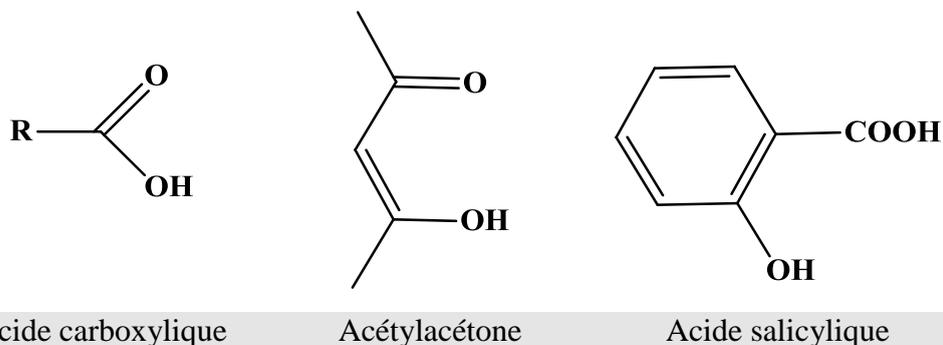
Les réactions d'alcoxolation (substitution d'un groupement OR) peuvent également se produire suivant un processus analogue. En outre, la condensation peut avoir lieu simplement par formation de liaison de coordination entre espèces M—O—X (X = H ou R) : cette réaction porte le nom d'olation.

Outre les paramètres habituels (nucléophilie, électropositivité du métal), un paramètre important à considérer est le nombre de sites de coordination vacants du métal. Celui-ci, étant généralement non nul pour les métaux de transition et combiné à une électropositivité supérieure à celle du silicium, rend la cinétique globale des réactions d'hydrolyse/condensation beaucoup plus rapide (environ 105 fois plus rapide pour le titane que pour le silicium). La réactivité des alcoxydes dépend également de la complexité moléculaire, c'est-à-dire du degré d'association du composé à l'état pur. Celui-ci vaut 2,9 pour Ti(OEt)₄ et 3,6 pour Zr(OEt)₄, ce qui signifie que le premier est présent principalement sous forme de trimères, alors que le second se présente sous forme d'un mélange de trimères et de tétramères. Le tableau I-2 donne les valeurs des paramètres caractéristiques qui conditionnent la cinétique de polymérisation, en l'occurrence la charge partielle δ sur le métal et sa coordination maximale N.

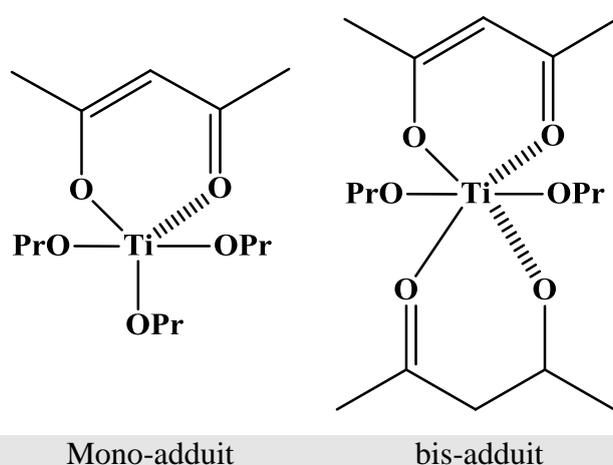
1.4. Rôle des complexants

Le processus d'hydrolyse-condensation de ces alcoxydes de métaux de transition est malgré tout possible, mais pas de manière similaire au cas des alcoxydes de silicium. Un simple ajout d'eau à un éthoxyde de métal de transition conduit à la formation de précipité blanc, en l'occurrence des oxopolymères de composition mal définie. Pour obtenir un gel, il est nécessaire d'ajouter un complexant de l'alcoxyde qui diminue sa réactivité vis-à-vis de l'eau.

Les complexants les plus simples sont les acides forts, comme l'acide chlorhydrique, qui permet d'obtenir des gels transparents avec le propoxyde de zirconium par exemple. Cependant, des complexants organiques ont récemment été utilisés avec succès. Ces dérivés organiques sont des ligands bidentates comme les carboxylates, l'acétylacétone et ses dérivés, ou encore les salicylates de formules :



Lors de l'addition d'un ou deux équivalents d'acétylacétone à l'isopropoxyde de titane, on forme respectivement le mono- et le bis-adduit représentés ci-dessous :



Dans lesquels la coordination du titane augmente respectivement de une et deux unités par rapport au composé de départ. L'ajout d'eau à une solution

de ces deux adduits conduit à des sols transparents et aux gels correspondants, le temps de gel étant fonction du taux de complexant et de la concentration en eau.

1.5. Avantages

- La technique sol-gel est une méthode simple et polyvalente qui offre la possibilité de produire des matériaux (*par exemple oxydes métalliques*) présentant une large gamme de propriétés.
- La technique sol-gel peut être utilisée pour produire des particules nanométriques avec un degré élevé de pureté et d'uniformité.
- Le processus est rentable et efficace.
- La technique sol-gel peut être utilisée pour produire des revêtements de différentes épaisseurs et propriétés.
- Le procédé est relativement simple et peut être réalisé à des températures relativement basses.
- Les techniques sol-gel peuvent être utilisées pour produire des matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques et optiques améliorées.
- Les techniques sol-gel permettent de produire des revêtements résistants aux températures élevées, à l'oxydation et à la corrosion.
- La technique est capable de produire des revêtements avec une adhérence élevée et un bon pouvoir couvrant.

1.6. Limites

- Le procédé sol-gel est limité aux matériaux à faible point de fusion et ceux à point de fusion élevée nécessitent des températures de traitement élevées, ce qui peut entraîner une décomposition du matériau.
- Le procédé sol-gel prend du temps et nécessite un contrôle précis des paramètres chimiques et physiques du processus de gélification.
- Le procédé sol-gel se limite à la formation de matériaux ayant une porosité relativement faible et une surface limitée.
- Le procédé sol-gel produit des matériaux avec une gamme limitée de structures et de formes.

2. Procédé hydro, alco et solvo thermal

Le terme hydrothermal a été utilisé par le géologue Sir Roderick Murchison (1792-1871) pour décrire l'action de l'eau à température et pression élevées conduisant à la formation de divers roches et minéraux. Les géologues ont utilisé la technique hydrothermale au XIXe siècle pour comprendre la genèse des roches et des minéraux en simulant les conditions existant sous la croûte terrestre. Cependant, les scientifiques des matériaux ont popularisé la technique, en particulier pendant les années 1940, et l'importance commerciale est devenue évidente avec le début de la synthèse de gros monocristaux de quartz et de zéolithes en 1948.

Depuis le milieu des années 1970, l'exploration des réactions hydrothermales, autres que les aspects hydrométallurgiques et de croissance cristalline, a commencé au Japon, en particulier en ce qui concerne le traitement de la poudre céramique. De nos jours, la technique hydrothermale a étendu son application à plusieurs domaines de la synthèse des nanopoudres.

Le terme hydrothermal se réfère habituellement à des réactions hétérogènes en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) dans des conditions de pression et de température élevées pour dissoudre puis recristalliser des matériaux dans un système fermé. Bien qu'il n'y ait pas de limite inférieure exacte pour les conditions de pression et de température, la majorité des auteurs fixent la synthèse hydrothermale à des conditions supérieures à 100 ° C et supérieures à 1 atm.

La synthèse hydrothermale est également connue principalement par les chimistes sous le nom de synthèse solvothermale, un terme générique désignant toute réaction chimique en présence d'un solvant dans des conditions supercritiques ou quasi supercritiques. De même, il existe d'autres termes tels que glycothermal, alcothermal, ammonothermal, en fonction du type de solvant utilisé dans de telles réactions. Cependant, l'utilisation de ces différents solvants dans les réactions chimiques a essentiellement pour but de réduire les conditions de pression et de température.

Dans des conditions hydrothermales, les réactions qui se produisent uniquement à des températures élevées peuvent se produire dans des conditions relativement normales. Il est utilisé pour augmenter les vitesses de réaction entre les solides, dissoudre ou cristalliser des substances, et favoriser des phénomènes tels que le dopage, la formation de nouvelles phases ou la séparation de phases.

Dans des conditions normales, ces phénomènes ne montreraient pas de résultats appréciables. Les caractéristiques de l'eau telles que la masse volumique, pK_w , la constante diélectrique et la viscosité varient sensiblement avec les conditions thermodynamiques utilisées et peuvent, dans certaines conditions, s'approcher des caractéristiques du fluide supercritique et favoriser ainsi l'apparition de réactions hydrothermales.

Afin de faciliter la solubilisation de matériaux chimiquement inertes, il est souvent nécessaire d'utiliser des additifs chimiques appelés minéraliseurs généralement représentés par un électrolyte. Ils modifient la solubilité des solides par la formation de composés intermédiaires qui ne sont généralement pas présents dans l'eau en l'absence de cet agent, représentant une autre variable systémique pour corroborer la capacité de la méthode, contrôlant non seulement la composition chimique de matériau étudié, mais aussi la morphologie et la microstructure.

Pendant la synthèse hydrothermale, on peut aussi s'attendre à des réactions chimiques telles que: synthèse de nouvelles phases, stabilisation de nouveaux complexes, croissance cristalline, préparation de matériaux finement divisés et microcristallites de taille et de morphologie bien définies, lessivage des minerais dans l'extraction des métaux, décomposition, altération, corrosion et gravure.

2.1. Synthèse hydrothermale

La technique hydrothermale est l'un des procédés les plus importants pour la synthèse des oxydes métalliques sous de hautes températures élevées ou bien à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, notamment en raison de ses avantages dans le traitement des matériaux nanostructurés pour une grande variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la photocatalyse, la céramique, le stockage de données magnétiques, biomédical, biophotonique, etc.

2.1.1. Définition et Principe

La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs : «Hydros» signifie l'eau et «thermos» signifie la chaleur. Récemment, Byrappa et Yoshimura définissent hydrothermal comme une réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) au-dessus de la température 100°C et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé, pour dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires.

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans un récipient clos « autoclave » et ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte.

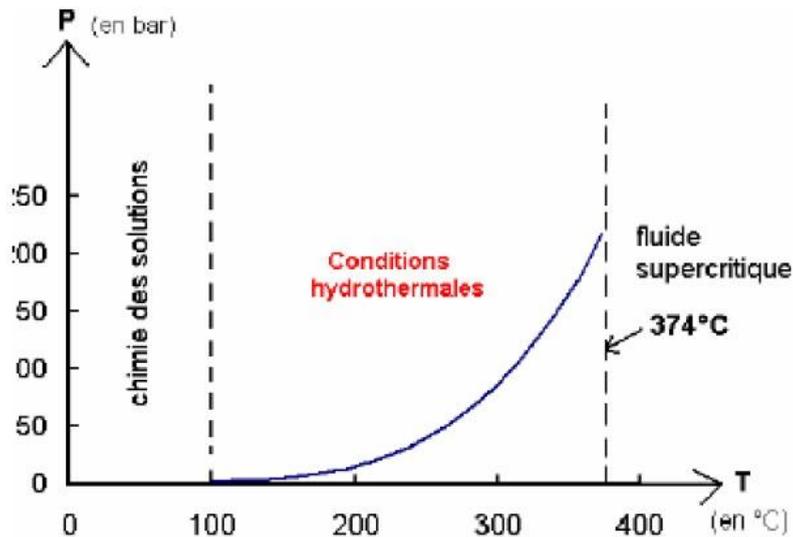


Figure I-3 : Synthèse en condition hydrothermale.

2.1.2. Avantages

- La méthode hydrothermale est une méthode rapide et efficace de synthèse de matériaux avec un haut degré de pureté.
- Il peut produire des matériaux aux structures et aux formes complexes.
- Il s'agit d'une méthode relativement peu coûteuse par rapport aux autres techniques de synthèse.
- Il peut être utilisé pour synthétiser des matériaux aux dimensions nanométriques.
- Les produits issus de cette technique sont homogènes et bien caractérisés.
- Il peut être utilisé pour synthétiser une variété de matériaux, notamment des métaux, des alliages, des céramiques et des semi-conducteurs.
- Elle consomme moins d'énergie que d'autres méthodes telles que la fusion à l'arc.
- Il est relativement facile de modifier les conditions de réaction pour produire les produits souhaités.
- Il s'agit d'un processus propre avec peu de formation de sous-produits.
- Il s'agit d'une technique polyvalente qui peut être utilisée pour synthétiser une variété de matériaux, notamment des nanomatériaux.

2.1.3. Limites

- Elle ne s'applique pas à tous les types de matériaux, car certains matériaux peuvent ne pas être capables de résister aux températures et pressions élevées utilisées dans la méthode hydrothermale.
- Il ne convient pas à une production à grande échelle, car le processus implique des coûts d'équipement élevés et de longs délais de traitement.
- La méthode hydrothermale est limitée aux solutions aqueuses et ne convient donc pas à certains composés organiques.
- Il peut être difficile de contrôler la taille et la forme du produit final, car le processus dépend largement des conditions de réaction.
- Elle est limitée à une petite plage de températures et de pressions, de sorte que certains matériaux peuvent ne pas pouvoir être traités à l'aide de cette méthode.

2.1.4. Conception l'appareil hydrothermique

La conception d'un appareil hydrothermal approprié ou idéal est connu usuellement comme un autoclave, (ou un réacteur ou une cuve sous pression) capable de contenir un solvant hautement corrosif à haute température et à haute pression. Les chercheurs hydrothermaux nécessitent des installations qui doivent fonctionner régulièrement et de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression. Souvent, ils sont confrontés à un certain nombre de difficultés, et certains problèmes particuliers relatifs à la conception, à la procédure et à l'analyse. Cependant, un autoclave hydrothermal idéal devrait avoir les caractéristiques suivantes:

- Inertie aux acides, bases et agents oxydants.
- Facilité de montage et démontage.
- Durée suffisante pour obtenir un gradient de température souhaité.
- Étanche aux fuites avec capacités illimitées à la température et la pression souhaitée.
- Suffisamment robuste pour supporter des pressions et des températures élevées pendant de longues périodes sans dommage, de sorte qu'aucun usinage ou traitement est nécessaire après chaque essai expérimental.



Figure I-4 : Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique

2.1.5. Application de procédé hydrothermal

Une compréhension de la formation minérale dans la nature sous pression et température élevées en présence d'eau a conduit au développement de la technique hydrothermale. L'un des premiers scientifiques à utiliser la technique hydrothermale pour produire des cristaux fut Schafthaul en 1845.

Il a obtenu des cristaux de quartz lors de la transformation de l'acide silicique précipité dans un digesteur de Papin (figure I-5). Mais, la première application commerciale réussie de la technologie hydrothermale a commencé avec l'extraction des minéraux et l'enrichissement du minerai. En 1892, Karl Josef Bayer invente une méthode utilisant de l'hydroxyde de sodium pour lessiver la bauxite afin d'obtenir de l'hydroxyde d'aluminium pur qui peut être converti en Al_2O_3 pur puis en aluminium pur.

De même, l'ilménite, la wolframite, la cassitérite, les latérites, les sulfures d'or, de cuivre, de nickel, de zinc, d'arsenic et d'antimoine sont traités par ce procédé pour extraire le métal.

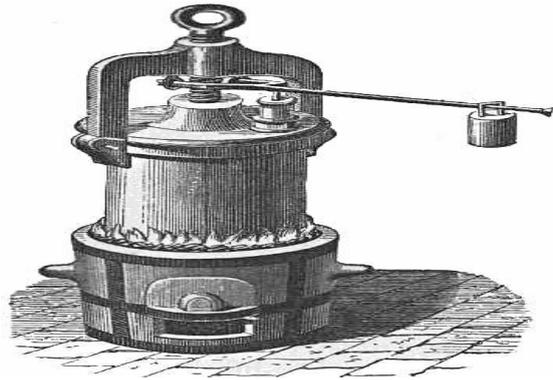


Figure I-5 : digesteur de papin

Une autre importance commerciale de la technique hydrothermale pour la synthèse des composés inorganiques a été établie peu de temps après la synthèse de grands monocristaux de quartz et de zéolithes dans les années 40 et, respectivement. La synthèse des matériaux céramiques implique typiquement un traitement thermique à des températures élevées. Certaines solutions de remplacement ont été largement exploitées dans les synthèses de solutions qui se sont révélées être appropriées pour la fabrication de matériaux céramiques avancés avec des formes et des tailles contrôlées.

Parmi les méthodes chimiques en phase liquide, la synthèse hydrothermale a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et à utiliser à basse température. Le processus hydrothermal consiste à chauffer les réactifs, souvent des sels, des oxydes, des hydroxydes ou des poudres métalliques dans une solution ou une suspension aqueuse (lorsque d'autres solvants sont appelés *solvothermiques*). La solution ou la suspension est soumise à des températures qui vont typiquement de 80 à 400 ° C et des pressions allant de celles générées par l'expansion des fluides soumis aux températures de traitement jusqu'à 100 MPa.

Les poudres produites ont une grande pureté, un haut degré de cristallinité, des tailles de particules de nanomètres à micromètres, une distribution granulométrique étroite et un bon contrôle stoechiométrique. C'est une méthode rapide qui peut avoir des taux de production élevés, tout en ayant l'avantage de permettre le contrôle de la taille des particules et de la morphologie des cristaux à travers le changement des variables de processus. Il a été démontré que certaines variables ont une grande influence sur les caractéristiques de la poudre formée: pH, minéralisation, réactifs, concentrations, température et temps de réaction.

Divers oxydes de tailles micrométriques et nanométriques ont été synthétisés avec succès via un traitement hydrothermal. Les exemples sont Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , NiO , ZnO , entre autres. La synthèse hydrothermale se révèle également appropriée pour l'obtention d'oxydes tels que PbTiO_3 , BaTiO_3 , PZT, CaWO_4 , BaWO_4 .

2.1.6. Synthèse hydrothermale de l'Oxyde de Zinc

Le ZnO est un matériau électronique et photonique principalement en raison de sa bande interdite de 3,37 eV. Il a été largement utilisé dans les émissions à proximité des UV, les capteurs de gaz, les conducteurs transparents et les applications piézoélectriques.

Il y a eu beaucoup de techniques de préparation existantes pour ce matériau. Les nanoparticules de ZnO peuvent être préparées à grande échelle à faible coût par des méthodes simples basées sur des solutions, telles que la précipitation chimique, la synthèse sol-gel et la réaction solvothermale / hydrothermale.

Aneesh et al. nanoparticules de ZnO synthétisées (figure I-6) en utilisant des solutions de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et NaOH dans le méthanol à des pH compris entre 8 et 11. Un autoclave a été utilisé à des températures allant de 100 à 200°C sous pression autogène. Les particules de ZnO ont une taille de grain moyenne de 7 à 16 nm lorsque la température augmente de 100 à 200°C.

Liu et al. Ont produit des nanodisques ZnO monodispersés utilisant la technologie hydrothermale. Le nitrate de zinc et le NaOH ont été dissous dans de l'eau désionisée. La solution a été mélangée avec de l'éthanol et de l'éthylènediamine. Un autoclave garni de téflon a été utilisé à 180°C pendant 20h. Le produit, des nanotiges de ZnO, était disposé dans un assemblage en forme de bush d'un diamètre et d'une longueur de 45,6 nm et de 1,54 nm, respectivement.

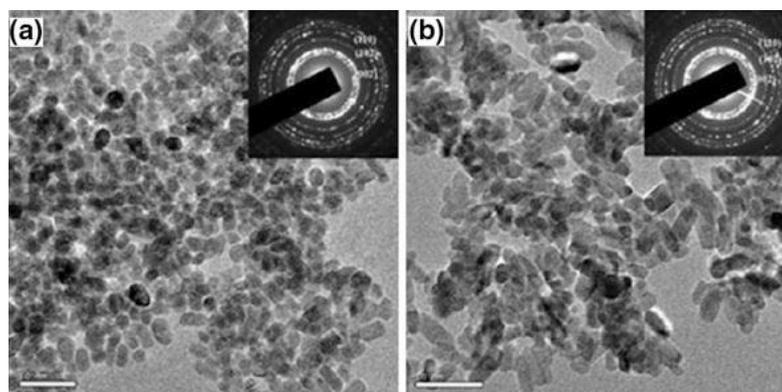


Figure I-6 : Image TEM de nanoparticules de ZnO dopées avec un 22 at. % et b 3,78 at. % Concentration de dopant Eu.

Huang et al. ZnO nanostructuré produit en utilisant la synthèse hydrothermale micro-ondes. Dans un procédé de synthèse typique, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a été dissous dans de l'eau désionisée, le NaOH a été ajouté pour former une solution colloïdale. La solution a été transférée dans un autoclave et traitée à 140°C pendant 20 minutes, en mode à température contrôlée ou à 3,0 MPa pendant 20 minutes en mode commandé par pression dans un système hydrothermique à micro-ondes MDS-6, des formes nanostructurées ZnO telles que des tiges, des fils, des propulseurs, des pissenlits et des broches ont été formées en utilisant différentes conditions de température et de pression.

Les nanotiges sont des prismes hexagonaux ayant un diamètre typique de 30 nm et une longueur de 100 nm. Les nanofils sont des arbres hexagonaux ayant un diamètre typique allant de 10 à 30 nm et une longueur allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Les aubes de nanotruster sont des tranches minces avec une épaisseur et une largeur typiques de 10 et 400 nm, respectivement. Les nanodandelions sont des prismes hexagonaux radiaux avec un diamètre typique des pétales d'environ 10 μm (figure I-7).

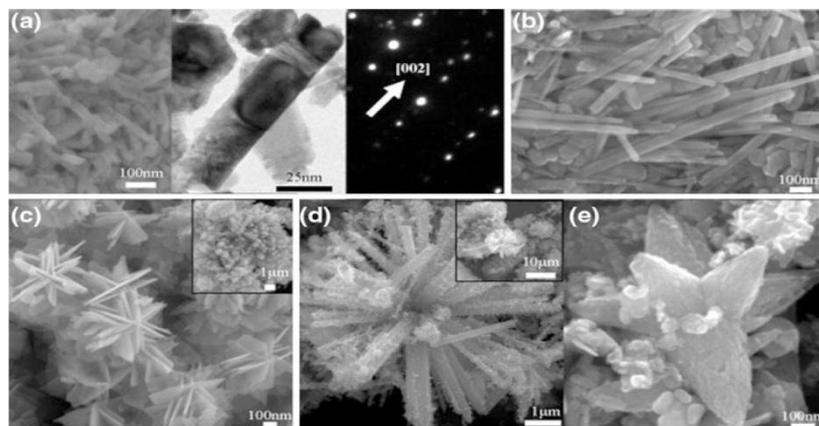


Figure I-7 : Images FE-SEM des nanocristaux de ZnO avec différentes morphologies:

- a)** un nanorods ($T = 413\text{K}$, milieu: image HRTEM et droite: motif SEAD),
- b)** nanofils ($T = 453\text{K}$) **c)** nanoparticules ($T = 393\text{K}$) **d)** nanodandelions ($T = 373\text{K}$)
et **e)** nanospindes radiales ($p = 3.0\text{MPa}$).

2.1.7. Synthèse hydrothermale de l'oxyde de titane

Le TiO_2 a été largement utilisé dans des études de photocatalyse hétérogène et a été accepté comme l'un des meilleurs photocatalyseurs pour la dégradation des contaminants environnementaux. Le processus implique l'absorption d'un photon par TiO_2 , conduisant à la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et produisant un trou électronique. L'électron dans la bande de conduction réagit avec O_2 disponible dans le système externe. Le trou dans la bande de valence peut réagir avec les espèces OH ou H_2O pour donner naissance à des radicaux hydroxyles. Ces radicaux hydroxyles initient l'oxydation photocatalytique, qui détruit les contaminants chimiques organiques dans l'air, l'eau et le sol.

Il existe plusieurs façons de préparer des particules de TiO_2 . La méthode hydrothermique présente de nombreux avantages, tels que la production d'un produit cristallin hautement homogène, qui peut être obtenu directement à des températures de réaction relativement basses ($<150^\circ\text{C}$). Sa caractéristique la plus importante est qu'elle favorise une diminution de l'agglomération entre les particules, des distributions granulométriques étroites, l'homogénéité de la phase et la morphologie contrôlée des particules.

Tomita et al. Produit des nanoparticules de TiO_2 en utilisant le processus hydrothermal. Ils ont utilisé une poudre de titane métallique dissoute dans un mélange refroidi de solution aqueuse à 30% de NH_3 et de H_2O_2 à 30%. Après dissolution, un acide hydroxycarboxylique (acide citrique, acide lactique, acide glycolique, acide malique ou acide tartrique) a été ajouté à la solution. Ces solutions ont été séchées à 80°C pour former une substance analogue à un gel. Après un séchage supplémentaire, les gels se transforment en poudres sèches, facilement dissoutes dans de l'eau pure. Cette solution aqueuse (pH=6) a été passée à l'autoclave à 200°C pendant 24 heures. Des particules d'anatase de tailles différentes ont été obtenues en fonction du type d'acide hydroxycarboxylique (figure I-8). Les particules d'anatase ont une forme sphérique ou carrée avec la plus petite taille, en utilisant du lactate de titane, à 7 nm. L'échantillon synthétisé en utilisant du tartrate avait un diamètre d'environ 15 nm. Des rutiles en forme de bâtonnets ont été obtenus en utilisant du glycol de titane, avec des diamètres de 50 à 150 nm.

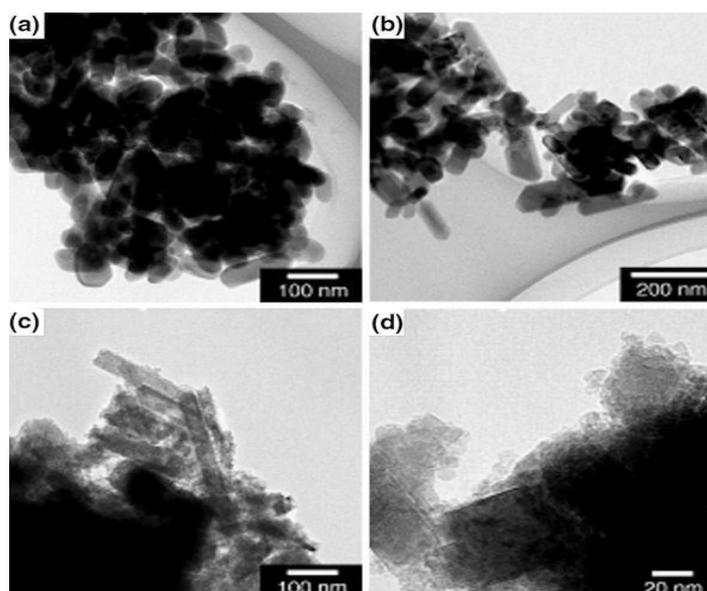


Figure I-8 : images TEM de TiO_2 préparées par traitement hydrothermal de 1 dans les conditions suivantes: pH=10, 200°C pendant 24 h (brookite); b) pH=6, 200°C pendant 24 h (rutile); c) pH=3, 200°C pendant 24h (rutile et anatase); d= pH=6, 160°C pendant 24 h (rutile et anatase).

Nian et al. Les nanotiges de TiO_2 anatase monocristallin produit en utilisant la technique hydrothermale. La source de TiO_2 utilisée dans leurs travaux était une poudre de TiO_2 disponible dans le commerce (P25, Degussa AG, Allemagne) - granulométrie primaire d'environ 21 nm. On a mélangé P25 avec une solution de NaOH, puis on a traité thermiquement le mélange à 130°C dans un autoclave pendant 20h. Après ce traitement, l'échantillon filtré a été lavé avec une solution de HNO_3 . Les suspensions ont été soumises à un autre traitement hydrothermal dans l'autoclave à 175°C pendant 48h. Les suspensions résultantes ont ensuite été filtrées et séchées à 100°C pendant 3h pour donner les produits finaux. Sous pH=2,2, les nanoparticules produites ont une taille moyenne d'environ 10 nm (figure I-9a). En augmentant la valeur du pH à 4,0, on obtient des nanoparticules en forme de bâtonnets d'environ 20 à 60 nm (figure I-9 b). A un pH=5,6, la formation de nanotiges d'environ 20 à 120 nm a été observée (figure I-9 c).

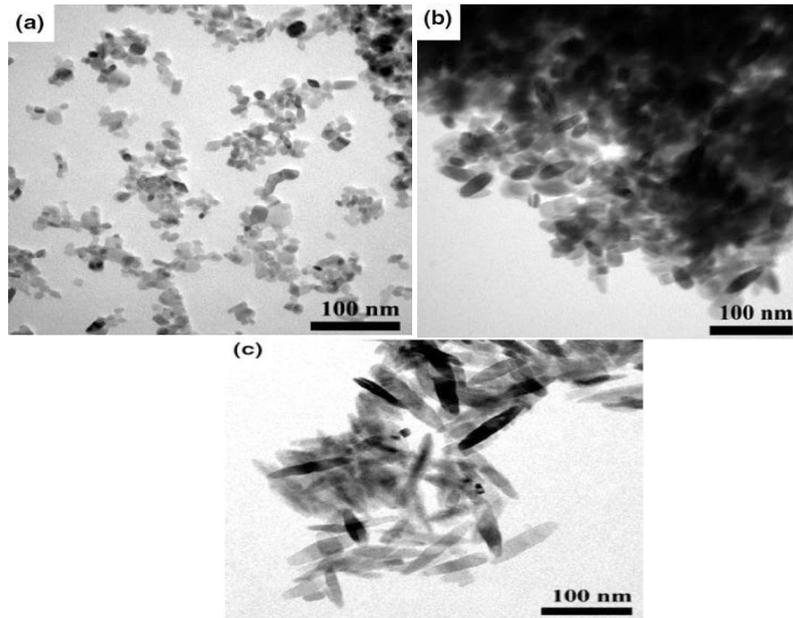


Figure I-9 : Images TEM de nanoparticules de TiO_2 préparées à partir d'un traitement hydrothermal (à 175°C pendant 48h) de suspensions de nanotubes avec des valeurs de pH (a) 2,2,(b) 4,0 et (c) 5,6.

Kim et al. Le produit du TiO_2 mésoporeux par synthèse hydrothermale (figure I-10). Dans une expérience typique, un copolymère tribloc a été dissous dans de l'eau à 40°C . De l'acide sulfurique, de l'isopropylate de titane (IV) et de la 2,4-pentanedione ont été ajoutés à la solution. La réaction a été effectuée à 55°C pendant 2 heures sans agitation jusqu'à l'obtention d'une poudre jaune clair. Le matériau obtenu a été soumis à un traitement hydrothermique à 90°C pendant 10h sans agitation. Les particules du produit final ont une morphologie sphérique bien définie, avec un diamètre de 2-3 μm .

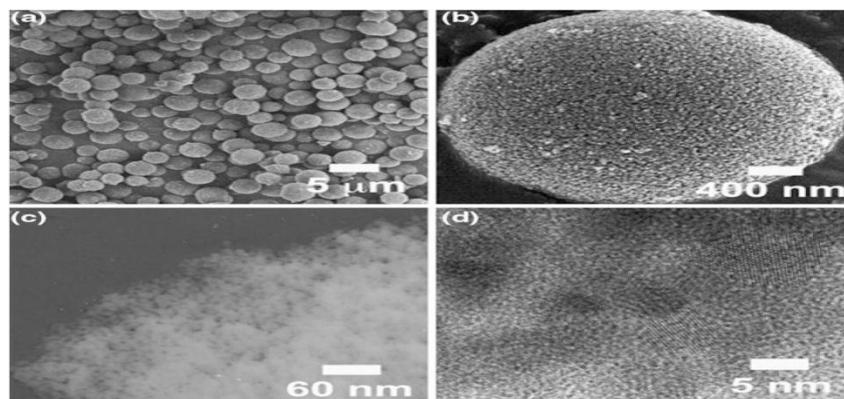


Figure I-10 : Image FE-SEM de la forme sphérique mésoporeuse TiO_2 (a), image agrandie d'une zone sélectionnée d'une particule (b). Image TEM de TiO_2 (c) mésoporeux et image HR-TEM agrandie de l'anatase nanocristalline (d).

2.2. Procédé Solvothermal

La méthode solvothermale est une dérivation de la technique hydrothermale où le solvant est non aqueux. La température de réaction peut être élevée à des niveaux beaucoup plus élevés que dans la méthode hydrothermale, en raison de la diversité des solvants organiques avec des points d'ébullition élevés qui peuvent être choisis. En général, la taille, la forme, la distribution et la cristallinité des particules des semi-conducteurs peuvent être mieux contrôlées par la technique solvothermale que par la méthode hydrothermale.

La méthode solvothermale s'est avérée être une méthode utile pour la synthèse d'une variété de nanoparticules à distribution de taille et à dispersité étroites et a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules de TiO_2 et des nanotiges avec ou sans l'aide de tensioactifs. Sinon, le solvant joue un rôle important dans la détermination de la morphologie des cristaux.

Les solvants ayant des propriétés physiques et chimiques différentes peuvent influencer la solubilité, la réactivité et le comportement de diffusion des réactifs. En particulier, la polarité et la capacité de coordination du solvant peuvent influencer la morphologie et le comportement de cristallisation des produits finis. La présence d'éthanol à une concentration élevée peut non seulement provoquer une modification de la polarité du solvant, mais affecte également fortement les valeurs potentielles des particules de réactif et augmente la viscosité de la solution. Par exemple, en l'absence d'éthanol, des structures de TiO_2 ressemblant à des flocons courts et larges ont été obtenues à la place des nanofils. Lorsque le chloroforme est utilisé, des nanotiges de TiO_2 ont été obtenues.

Les voies solvothermales non aqueuses fournissent généralement un meilleur contrôle de la taille, de la cristallinité et du comportement d'agglomération des nanoparticules. Par exemple, les microsphères de TiO_2 mésoporeuses avec des surfaces rugueuses ont généralement une surface spécifique élevée, ce qui est une caractéristique importante pour l'activité des semi-conducteurs, car des sites plus actifs sont disponibles pour les réactions photocatalytiques. Plusieurs formes d'échantillons de mésoporeux TiO_2 de différentes tailles ont été préparées par des méthodes solvothermales. Dans ce contexte, la synthèse de microsphères de TiO_2 mésoporeuses hiérarchiques avec une cristallinité élevée et une surface spécifique BET élevée a été réalisée en utilisant du titanate de tétrabutyle comme précurseur dans une solution de polyéthylénimine en mélange avec de l'éthanol absolu.

L'activité des microsphères de TiO₂ obtenues a été évaluée dans la dégradation des solutions aqueuses de méthyl-orange (MO) et de phénol sous irradiation de lumière solaire simulée. Les résultats ont montré que la surface spécifique était élevée ($118,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et que la distribution de la taille des pores révélait une distribution étroite centrée respectivement sur 2,4 et 10,1 nm. Les microsphères de TiO₂ présentent d'excellentes activités de photodégradation à la fois sur le MO et le phénol, comparées à la P25.

Dans les conditions solvothermales, impliquant une pression élevée, les propriétés de comportement physico-chimiques du solvant sont modifiées. Par conséquent, en utilisant cette méthodologie, il est possible d'obtenir des composés qui, dans des conditions normales de pression et de température, ne peuvent pas être obtenus. Tel est le cas de la synthèse de nouveaux semi-conducteurs photocatalytiques ayant une activité dans la région visible de spectre.

3. Procédé aérosol

Les méthodes de synthèse d'aérosols ont été appliquées à la production de particules des matériaux nanostructurés. Les méthodes de traitement par aérosol sont couramment utilisées pour générer une grande variété de matériaux tels que les métaux, les oxydes métalliques, les céramiques sans oxyde, les matériaux semi-conducteurs et supraconducteurs ainsi que les matériaux nanostructurés. Les méthodes par aérosol peuvent être utilisées pour produire des poudres de haute pureté avec une cristallinité et une taille de particules contrôlée.

Les voies de transformation des matériaux par aérosol peuvent être classées en conversions gaz-particules et gouttelettes-particules. Dans la voie de conversion gaz-particules, les particules sont formées à partir de vapeur sursaturée d'une espèce condensable dans un gaz porteur. La vapeur sursaturée se forme soit à la suite de réactions chimiques qui créent de nouvelles molécules, soit de processus physiques, tels que le refroidissement qui réduit la pression de vapeur saturante de l'espèce condensable.

À une sursaturation suffisamment élevée, de nouvelles particules se forment par nucléation, suivie d'une croissance des particules par condensation, coagulation et agglomération. En général, les particules produites par conversion gaz-particules ont une distribution de taille relativement étroite et se composent de particules primaires solides et sphériques. Cependant, des agglomérats durs se forment souvent et il peut être difficile de produire des particules à plusieurs composants avec une composition chimique homogène.

La voie de conversion gaz-particules a été utilisée pour la production de métaux (par exemple Ag, Au, Cu, Mo), de céramiques oxydes et non oxydes (par exemple Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , MgO , AlN , BC) et de semi-conducteurs (par exemple GaAs, ZnS).

De plus, les matériaux nanostructurés et les nanoparticules sont relativement faciles à produire par la voie gaz-particules, car la taille des particules primaires est généralement petite, de quelques nanomètres à quelques micromètres, selon le procédé. À l'échelle industrielle, l'oxyde de titane, la silice pyrogénée et les noirs de carbone sont produits à l'aide de cette méthode.

Dans la voie de conversion gouttelettes-particules, les gouttelettes de solution précurseur sont suspendues dans le gaz par atomisation liquide. Ces gouttelettes sont converties en poudre par séchage, par pyrolyse directe ou par des réactions in situ avec des composants de gaz porteur. La décomposition d'aérosols (c'est-à-dire la pyrolyse par pulvérisation) et le séchage par gouttelettes d'aérosols/par pulvérisation sont les procédés les plus courants pour la génération de poudres à partir de précurseurs en phase liquide. Ces procédés impliquent l'atomisation de la solution précurseur en gouttelettes, qui sont ensuite transportées à travers un four par un gaz porteur. À l'intérieur du four, le solvant s'évapore des gouttelettes et une précipitation du précurseur se produit pour former des particules précurseur sèches.

Dans le cas de la pyrolyse par pulvérisation, cette étape est suivie d'une réaction intraparticulaire des précurseurs dans les particules séchées pour former la poudre produite et les produits de réaction gazeux. En général, des matériaux organiques et inorganiques ainsi que des particules multicomposants de haute pureté et de composition chimique uniforme peuvent être produits par la voie gouttelettes-particules. De plus, des particules sphériques non agglomérées de taille contrôlée peuvent être générées. Cependant, des particules creuses et poreuses se forment souvent et la répartition des tailles de particules est limitée par la répartition des gouttelettes générées. De plus, une ségrégation de phase peut se produire pour les particules à plusieurs composants. Les voies de conversion gouttelette-particule ont été utilisées pour la production de métaux (par exemple Ag, Au, Cu, Ni, Pd), d'oxydes métalliques simples (par exemple CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 , V_2O_3), d'oxydes métalliques complexes (par exemple mullite, NiFe_2O_4 , BaTiO_3), de supraconducteurs (par exemple $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Bi-Sr-Ca-Cu-O) et de céramiques sans oxyde (par exemple AlN , BN , ZnS).

À l'échelle industrielle, des oxydes métalliques simples et complexes sont produits.

La voie de conversion gouttelettes en particules peut également être utilisée pour la production de matériaux nanostructurés. Une particule peut être constituée de nombreuses cristallites de taille nanométrique, bien que le diamètre des particules puisse être beaucoup plus grand. Pendant la production, la taille des grains des particules peut être maintenue petite en opérant à des températures suffisantes pour un séchage complet (séchage des gouttelettes d'aérosol) et une décomposition (décomposition des aérosols) des précurseurs, mais pas suffisamment élevées pour provoquer une croissance excessive des grains. Par exemple, la voie de décomposition des aérosols a été utilisée pour la production de particules nanostructurées de PdO, V₂O₅, Fe₃O₄ et YBa₂Cu₃O_{7-x} et de nanocomposites YBa₂Cu₃O_{7-x}/Ag.

4. Procédé de Coprécipitation

Les théories chimiques en solution avancée permettent d'obtenir des formes particulaires solides par précipitation des constituants requis en solution. La coprécipitation chimique peut fournir une nucléation, une croissance et un vieillissement uniformes des particules dans la solution. La taille et la morphologie des particules peuvent être manipulées en contrôlant les différents paramètres de la réaction chimique, technique généralement peu coûteuse pour effectuer des travaux de chimie de coordination simples permettant la synthèse du composé solide requis avec la composition désirée et une grande uniformité. D'autre part, le processus d'établissement et de contrôle des conditions de précipitation est assez complexe.

Ce procédé de coprécipitation est la technique « voie liquide » la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de dioxalates.

Cette méthode est généralement appliquée pour obtenir des composés multi-éléments tels que les oxydes mixtes. Elle consiste aussi à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisation par l'ajout d'une base forte de type ammoniacale (ou dérivés) ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant : on parle alors de « reverse strike » précipitation.

Cette précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

La technique de co-précipitation implique la précipitation des cations désirés dissous dans une solution aqueuse en y ajoutant un agent précipitant chimique. Au cours de ce processus, un ajustement du pH et de la température de la phase de solution permet une nucléation et une croissance contrôlées des précurseurs et donc de la morphologie des particules résultantes. Inversement, le principal inconvénient du procédé est la présence de conditions inappropriées pour la précipitation simultanée de tous les ions métalliques présents dans la solution. Le processus implique principalement la nucléation et la voie de croissance où des particules de petite taille sont obtenues à haute nucléation et à faible vitesse de croissance.

Rana et al. ont mis au point des poudres composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ par trois voies de traitement différentes, à savoir la précipitation par gel (GPT), la précipitation (PPT) et la précipitation lavée (WPT). Le pH de la solution a été maintenu entre 6 et 6,5 au cours du GPT et entre 8,7 et 9,1 pour les deux autres voies de précipitation de synthèse. La principale différence entre les voies PPT et WPT réside dans leur étape de lavage où la voie PPT implique la séparation du précipité du liquide avant séchage et la voie WPT implique le lavage du précipité avec de l'eau chaude et de l'alcool avant séchage.

Ces différences dans les voies de traitement ont influencé la température de cristallisation des poudres amorphes Al_2O_3 et ZrO_2 au cours du processus de calcination. On a trouvé que, bien que la cristallisation des deux poudres de GPT et de PPT soit obtenue à 350°C , la poudre de WPT ne cristallise pas même à 650°C . Seul le produit WPT a montré la tendance à générer une phase pure de zircone tétragonale. Des agglomérats de plus grande taille et durs ont été obtenus à partir de la voie GPT, tandis que les agglomérats plus petits et mous présentant une faible force d'agglomération provenant de la voie WPT. Par conséquent, le WPT donne lieu à des agglomérats compacts avec une bonne capacité de frittage à des températures réduites.

Wang et al. ont comparé les propriétés de $\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{vol.}\%$ composites YAG synthétisés par trois voies différentes, comme co-précipitation, la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans une suspension contenant des particules de YAG et le broyage traditionnel des poudres Al_2O_3 et YAG.

La pleine densité de tous les matériaux a été atteinte après leur pressage à chaud dans la plage de température de 1500 à 1650 °C. Les deux premières méthodes ont produit des composites ayant une distribution homogène des grains de YAG dans la matrice.

Les composites co-précipités présentaient les propriétés mécaniques les plus élevées, alors que les matériaux mixtes présentaient les valeurs les plus faibles.

Amighian et al. ont réalisé la synthèse de $MnFe_2O_4$ en utilisant une technique de co-précipitation où, précipitation d'une solution aqueuse de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et $MnSO_4 \cdot H_2O$ en utilisant une solution de NaOH. De même, $Mn(1-x)Zn_xFe_2O_4$ (où $x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 0,9$) des composites de ferrites mixtes ont été développés par Iyer et al. Utilisant la méthode de co-précipitation en dopant les impuretés ioniques Zn^{2+} . Le nanocomposite synthétisé a une taille de particules inférieure à 12 nm. Les nanocomposites de ferrite $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ayant une magnétisation de température et de saturation de Curie accordable ont été développés par Rucha et al. Utilisant la méthode de co-précipitation hydrothermale. Sam et Nesaraj ont comparé les propriétés des nanocéramiques cristallines $MnFe_2O_4$ synthétisées en utilisant deux techniques différentes comme la technique de combustion à basse température utilisant comme combustible l'urée, la glycine et le glucose et par voie de précipitation chimique. La synthèse de combustion des composites $MnFe_2O_4$ a impliqué la combustion d'une solution aqueuse saturée de nitrates et d'urée correspondants ($NH_2-CO-NH_2$)/glycine (NH_2-CH_2COOH)/glucose ($C_6H_{12}O_6$).

Les quantités stœchiométriques de la solution de nitrates précurseurs ont été maintenues dans un creuset en silice. Après cela, une quantité connue de carburant (urée / glycine / glucose) a été ajoutée à la solution de nitrates et la solution a été agitée en continu et bien homogénéisée. La solution résultante a ensuite été conservée dans un four ayant des températures de 550 °C. La solution a bouilli, a pris feu et a pris le feu à 1100 ± 100 °C). Cela s'est traduit par la décomposition du métal en oxydes métalliques et oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote ont permis une combustion supplémentaire de la solution qui a formé un résidu volumineux et mousseux en quelques minutes. La mousse résiduelle résultante a été finalement broyée en fines poudres. La synthèse par co-précipitation des composites $MnFe_2O_4$ a impliqué la formation de concentrations connues de solutions de $MnSO_4$, $FeSO_4$ et d'hydroxyde de sodium. Après cela, une addition goutte à goutte de solution de $MnSO_4$ dans la solution alcaline a été effectuée. Une solution de $FeSO_4$ a ensuite été ajoutée au mélange ci-dessus instantanément sous agitation continue à température ambiante pendant 01 heure.

Le précipité de couleur verte obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol pendant 5 à 10 fois et finalement séché à 50-100 °C dans un four à air pendant 24h. L'effet de la température de calcination a été étudié à 300, 500, 600 et 800 °C pendant 2h.

Le MnFe_2O_4 déficient en oxygène s'est avéré se former lors d'une calcination à haute température. Les résultats ont démontré que les composites MnFe_2O_4 préparés avec la méthode de co-précipitation ont des propriétés particulières supérieures à celles des particules en nanostructure par rapport à la méthode de combustion.

5. Procédé "Chemical Vapor deposition" Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique utilisée pour produire des films minces et des matériaux en couches. Ce procédé est largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs, des revêtements optiques et des matériaux avancés. La CVD, ou Chemical Vapor Deposition, s'opère à des températures comprises entre 800°C et 1 000°C. Elle garantit d'excellents résultats grâce à une réaction chimique entre le substrat de base, la surface de la pièce et un composé volatil. Ces éléments réagissent pour former un matériau solide qui se dépose à la surface de la pièce. Cette technique est notamment utilisée dans la production de filières d'extrusion en carbure.

5.1. Principe de Fonctionnement

Le CVD repose sur la réaction chimique de précurseurs gazeux qui se déposent sur un substrat pour former un film solide. Voici les étapes clés du processus :

- a) **Préparation du Substrat** : Le substrat est nettoyé et préparé pour assurer une bonne adhérence du film.
- b) **Introduction des Précurseurs** : Des gaz contenant les éléments souhaités (par exemple, silane pour le silicium) sont introduits dans la chambre de dépôt.
- c) **Réaction Chimique** : Les précurseurs réagissent sous l'effet de la chaleur ou d'une décharge électrique, formant des particules solides qui se déposent sur le substrat.
- d) **Formation du Film** : Au fur et à mesure que les particules se déposent, un film mince se forme sur le substrat.

5.2. Types de CVD

Il existe plusieurs variantes du CVD, notamment :

- **CVD à Basse Pression (LPCVD)** : Utilisé pour des films de haute qualité, souvent dans la fabrication de circuits intégrés.

- **CVD à Pression Atmosphérique (APCVD)** : Plus simple et moins coûteux, utilisé pour des applications moins exigeantes.
- **CVD Assisté par Plasma (PECVD)** : Utilise un plasma pour abaisser la température de dépôt, ce qui est utile pour des substrats sensibles à la chaleur.

5.3. Mécanisme de Dépôt

Les étapes du CVD incluent :

- **Transport des Précurseurs** : Les précurseurs gazeux sont transportés vers le substrat par diffusion ou convection. Une distribution uniforme des gaz est cruciale pour obtenir un film homogène.
- **Adsorption** : Les molécules de précurseurs se fixent à la surface du substrat. Ce processus peut être influencé par la température et la pression.
- **Réaction** : Une réaction chimique se produit, souvent induite par la chaleur ou un plasma, entraînant la décomposition des précurseurs et la formation d'un film solide.
- **Désorption** : Les sous-produits gazeux ou solides qui ne sont pas incorporés dans le film se désorbent et sont éliminés de la chambre de dépôt.

5.4. Applications du CVD

Le CVD est utilisé pour le dépôt de couches minces de divers matériaux, tels que :

- Carbure de Silicium (SiC)
- Nitrure de Silicium (Si₃N₄)
- Nitrure de Gallium (GaN)

Ces films sont essentiels dans la fabrication de semi-conducteurs, de diodes électroluminescentes (LEDs) et de lasers.

Dans le secteur de l'électronique, ils permettent une croissance contrôlée des composants et une uniformité exceptionnelle.

Dans le domaine de l'énergie solaire, le CVD est utilisé pour créer des revêtements sur les cellules photovoltaïques, améliorant ainsi la conversion photovoltaïque et l'efficacité énergétique. De plus, il offre des revêtements résistants aux conditions extrêmes, comme le carbure de tungstène, le carbone ou le nitrure de titane (TiN), augmentant la durabilité des pièces mécaniques, des outils de coupe et des moules dans l'industrie.

Le CVD est également crucial dans la fabrication de matériaux fonctionnels pour les **MEMS** (systèmes micro-électromécaniques), comme le polysilicium et le nitrure de silicium, permettant la miniaturisation et le développement de micro-systèmes à haute performance.

5.5. Avantages et Inconvénients

Le CVD permet d'obtenir des films solides de haute pureté, essentiels pour des applications comme les semi-conducteurs et l'épitaixie. Il offre une grande flexibilité en permettant le dépôt de matériaux variés, rendant ce procédé applicable à des secteurs tels que l'électronique, l'automobile et les revêtements spécialisés. Grâce à un contrôle précis des conditions de réaction gazeuse, il garantit une croissance continue et homogène des films minces même sous forte pression.

Cependant, le CVD génère des sous-produits dangereux (toxiques, corrosifs ou explosifs), nécessitant des mesures de protection coûteuses pour la santé et l'environnement. De plus, les procédés thermiques peuvent créer des contraintes sur les substrats, surtout lorsque les matériaux ont des coefficients de dilatation différents. Les gaz précurseurs, souvent coûteux, augmentent également le coût global du processus.

Enfin, l'équipement nécessaire pour le CVD représente un investissement important, ce qui peut limiter l'accès à cette technologie pour les entreprises ayant des budgets restreints.

Tableau I-3. Matériaux nanocristallins typiques synthétisés par la méthode CVC

Précurseurs	Produit en poudre	Phase telle que préparée	Taille moyenne des particules (nm)	Surface (m ² /g)
(CH ₃) ₃ SiNH ₃ Si(CH ₃) ₃	SiC _x N _y O _z	Amorphe	4	377
Si(CH ₃) ₄	SiC	Phase Beta	9	201
Al(OC ₄ H ₉) ₃	Al ₂ O ₃	Amorphe	3.5	449
Ti(OC ₃ H ₇) ₄	TiO ₂	Anatase	8	193
Si(OC ₂ H ₅) ₄	SiO ₂	Amorphe	6	432
Zr(OC ₄ H ₉) ₄	ZrO ₂	monoclinique	7	134

6. Méthode de Biominéralisation

La biominéralisation est un processus naturel par lequel des organismes vivants synthétisent des minéraux. Ce domaine de la science, à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie, étudie également la formation et la structure des cristaux présents dans les organismes vivants. Ce processus comprend trois étapes :

1. **Formation d'un germe de croissance stable.**
2. **Croissance et fusion des germes.**
3. **Cessation de croissance et maturation des phases.**

La biominéralisation désigne la capacité des organismes à former des structures minérales, souvent à partir de composés organiques. Elle est essentielle dans la formation de nombreuses structures biologiques, comme les os, les dents et les coquilles.

Les mécanismes de biominéralisation peuvent être classés en deux catégories principales :

- **Biominéralisation directe** : Certains organismes, comme certaines bactéries et algues, précipitent des minéraux directement à partir de solutions. Par exemple, certaines bactéries peuvent précipiter le carbonate de calcium en modifiant le pH local.
- **Biominéralisation indirecte** : Les organismes influencent l'environnement chimique, favorisant la précipitation de minéraux. Par exemple, les racines des plantes peuvent libérer des acides organiques qui favorisent la dissolution de minéraux, permettant la précipitation ultérieure.

La biominéralisation a plusieurs applications potentielles dans divers domaines :

- **Matériaux de construction** : Utilisation de biomatériaux pour créer des structures durables et écologiques.
- **Médecine** : Développement de substituts osseux et de dispositifs médicaux qui imitent les propriétés des tissus biologiques.
- **Environnement** : Remédiation des sols et des eaux contaminées par la précipitation de métaux lourds sous forme de minéraux non solubles.

Les matériaux produits par biominéralisation sont souvent plus durables et respectueux de l'environnement. Ces matériaux sont généralement compatibles avec les tissus biologiques, ce qui est essentiel pour les applications médicales. Les processus biologiques peuvent fonctionner à des températures et des pressions ambiantes, réduisant ainsi les coûts énergétiques.

Le Contrôle des conditions de la biominéralisation dépend de nombreux facteurs environnementaux, rendant le contrôle du processus difficile.

La méthode de biominéralisation représente une approche prometteuse pour la synthèse de matériaux innovants, en s'inspirant des processus naturels. En surmontant certains défis techniques, cette méthode pourrait jouer un rôle clé dans le développement de matériaux durables et biocompatibles pour diverses applications.

CHAPITRE II
PRECURSEURS
ET
ADDITIFS

Chapitre 2 : Précurseurs et Additifs

Introduction

Les précurseurs sont des substances ou des composés chimiques qui servent de point de départ pour la synthèse des matériaux ou d'autres produits. Ils jouent un rôle crucial dans divers domaines de la chimie, y compris la chimie organique, inorganique, et des matériaux.

Les précurseurs sont essentiels dans la fabrication de matériaux avancés, tels que les nanomatériaux, les polymères, et les composites. En choisissant des précurseurs spécifiques, les chercheurs peuvent contrôler les propriétés physiques et chimiques des matériaux finaux, comme la taille des particules, la morphologie, et la réactivité. Les précurseurs sont utilisés dans une variété d'applications, y compris la catalyse, l'électronique, la biomédecine, et l'énergie.

Les précurseurs peuvent être classés en plusieurs catégories, en fonction de leur nature chimique et de leur utilisation.

1. Sels Métalliques (Sels Inorganiques)

Les sels métalliques sont essentiels dans la synthèse des matériaux, notamment les oxydes métalliques, grâce à leur solubilité et leur capacité à se transformer en oxydes par hydrolyse et condensation, comme dans le procédé sol-gel. La synthèse hydrothermale, qui utilise des conditions de température et de pression élevées dans une solution aqueuse, permet d'obtenir des cristaux de haute qualité et des structures nanométriques, utilisant souvent des sels ou des complexes métalliques qui se dissolvent dans l'eau.

Par ailleurs, la co-précipitation, qui implique la précipitation simultanée de plusieurs ions métalliques à partir d'une solution, est largement utilisée pour produire des matériaux homogènes et des mélanges de phases, en utilisant des sels solubles qui se dissocient en ions dans l'eau.

1. 1. Quelques exemples

1.1.1. Sels de Titane

- *Nitrate de Titane (IV)* $Ti(NO_3)_4$: Précurseur pour les oxydes de titane (TiO_2), utilisés dans les catalyseurs et les revêtements.

- *Chlorure de Titane (IV)* $TiCl_4$: Produire des oxydes de titane avec des propriétés spécifiques.

1.1.2. Sels de Zirconium

- *Nitrate de Zirconium (IV)* $Zr(NO_3)_4$: Précurseur pour les oxydes de zirconium (ZrO_2), utilisés dans les céramiques avancées.

- *Chlorure de Zirconium (IV)* $ZrCl_4$: Synthèse d'oxydes pour des applications catalytiques.

1.1.3. Sels de Fer

- *Nitrate de Fer (III)* : $Fe(NO_3)_3$: Précurseur pour les oxydes de fer (Fe_2O_3), utilisés dans les applications catalytiques et magnétiques.

- *Sulfate de Fer (II)* : $FeSO_4$: Produire des oxydes de fer, notamment dans les applications environnementales.

1.1.4. Autres Nitrates et Chlorures

- *Nitrate de Zinc (II)* $Zn(NO_3)_2$: Synthétiser des oxydes de zinc (ZnO).

- *Chlorure de Cuivre (II)* $CuCl_2$: Produire des oxydes de cuivre (CuO).

- *Nitrate de Manganèse (II)* $Mn(NO_3)_2$: Précurseur pour les oxydes de manganèse, utilisés dans les batteries.

1.1.5. Sulfates

- *Sulfate de Cuivre (II)* $CuSO_4$: Produire des oxydes de cuivre (CuO).

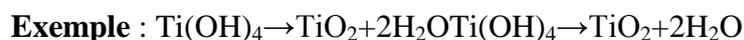
1.2. Mécanisme réactionnel

1.2.1. Mécanisme de Synthèse Sol-Gel

- *Réaction d'hydrolyse* : Les sels métalliques réagissent avec l'eau, formant des hydroxydes métalliques.



- *Réaction de Condensation* : Les hydroxydes se condensent pour former des liaisons métalliques, générant un réseau solide.



1.2.2. Mécanisme de synthèse Hydrothermale

- *Dissolution* : Les précurseurs métalliques se dissolvent dans l'eau, formant des ions ou des complexes.

- *Hydrolyse et Condensation* : Les ions métalliques réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes, et les hydroxydes se combinent pour former des oxydes ou des structures cristallines.

1.2.3. Mécanisme de synthèse Co-Précipitation

- *Dissolution* : Les sels métalliques se dissolvent dans un solvant (généralement de l'eau) pour former des solutions contenant des ions métalliques.

- *Précipitation* : Lorsque les conditions (pH, température, concentration) sont ajustées, les ions métalliques réagissent pour former un précipité.

Exemple : En ajoutant une base (comme l'hydroxyde de sodium):



- *Lavage et Séchage* : Le précipité est ensuite lavé pour éliminer les impuretés et séché pour obtenir le produit final.

1.3. Avantages des Sels Métalliques

- Solubilité : Les sels sont généralement solubles dans l'eau, facilitant leur manipulation.
- Contrôle de la stoechiométrie : Permet d'ajuster la composition des oxydes synthétisés.
- Variété : Une large gamme de sels métalliques est disponible, permettant la synthèse d'une variété d'oxydes.

2. Composés Précurseurs organo-métalliques (Alcoxydes Métalliques)

Les précurseurs organo-métalliques sont des composés chimiques qui contiennent à la fois des éléments organiques et des métaux. Ils sont largement utilisés dans la chimie des matériaux, en particulier pour la synthèse de complexes métalliques et d'oxydes.

2.1. Types de Précurseurs Organo-Métalliques

2.1.1 Composés de Titane :

Comme Tétrakis(éthylène) de titane : $Ti(C_2H_5)_4$, Utilisé dans la synthèse de films minces de TiO_2 par des méthodes telles que la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Et Tétrakis(isopropoxy) de titane (TIPT) : $Ti(OiPr)_4$, Utilisé pour produire des oxydes de titane et dans des applications de catalyse.

2.1.2. Composés de Silicium :

Tétraéthoxysilane (TEOS) : $Si(OC_2H_5)_4$ Précurseur de la silice, utilisé dans la méthode sol-gel.

Et Tétraméthoxysilane (TMOS) : $Si(OCH_3)_4$ Utilisé dans la formation de structures de silice.

2.1.3. Composés de Zinc :

Acétate de Zinc : $Zn(CH_3COO)_2$ Utilisé pour la synthèse de ZnO et dans des applications de catalyse.

Et Tétrakis(diméthylamino) de zinc (TDMZ) : $Zn(N(CH_3)_2)_4$, Utilisé pour la déposition de films de ZnO par CVD.

2.1.4. Composés de Fer :

Acétate de Fer (III) : $Fe(CH_3COO)_3$, Utilisé pour la synthèse d'oxydes de fer.

Et Nitrate de Fer (III) : $Fe(NO_3)_3$, Précurseur pour les oxydes de fer dans diverses applications.

2.2. Avantage des Précurseurs Organo-Métalliques

- Contrôle de la Composition : Permet d'ajuster la composition et les propriétés des matériaux.
- Flexibilité : Utilisés dans diverses méthodes de synthèse, offrant une grande polyvalence.
- Propriétés Améliorées : Souvent conduisent à des matériaux avec des propriétés améliorées, comme la conductivité ou la résistance thermique.

3. Précurseurs Polymères

Les précurseurs polymères sont des polymères qui peuvent être utilisés comme matrices ou agents de liaison dans la fabrication de matériaux composites ou de structures nanométriques. Ils peuvent également servir de base pour la synthèse de polymères fonctionnels.

Les précurseurs polymères sont souvent utilisés dans les méthodes sol-gel pour former des réseaux de silice ou d'autres oxydes.

3.1. Types de Précurseurs Polymères

3.1.1. Polymères Thermoplastiques :

Polyéthylène Glycol (PEG) : $(C_2H_4O)_n$, Utilisé comme agent de liaison dans les composites et pour la formation de gels. Et Polystyrène (PS) : $(C_8H_8)_n$, Utilisé dans la fabrication de structures et de films.

3.1.2. Polymères Thermodurcissables :

Résine Époxy formulée à partir de bisphénol A et d'anhydride, Utilisée pour la fabrication de composites renforcés, offrant une excellente adhésion et résistance.

3.1.3. Polyester Insaturé :

Formé à partir d'acides et d'alcools, Utilisé dans des applications de composites en raison de sa bonne résistance chimique.

3.1.4. Polymères Conducteurs

Polyaniline (**PANI**) : Utilisé dans les applications électroniques et de stockage d'énergie.

Polypyrrole (**PPy**) : Employé dans des dispositifs électrochimiques et des capteurs.

3.1.5. Polymères Silicones :

Silicone Polyuréthane, Utilisé dans des applications biomédicales et de revêtement en raison de sa biocompatibilité.

3.2. Avantages des Précurseurs Polymères

- Flexibilité : Permettent de concevoir des matériaux avec des propriétés spécifiques.
- Facilité de Traitement : Les polymères peuvent être facilement moulés et transformés.
- Propriétés Améliorées : Les composites polymères peuvent offrir une résistance accrue, légèreté et durabilité.

4. Les Additifs

Les additifs sont des substances ajoutées à un matériau ou à un produit pour améliorer certaines propriétés sans modifier la composition chimique de base. Ils jouent un rôle essentiel dans l'optimisation des performances des matériaux et des produits finis.

4.1. Importance des Additifs

Amélioration des Propriétés : Les additifs permettent d'améliorer des caractéristiques telles que la durabilité, la résistance, la flexibilité, et la stabilité thermique.

Facilité de Traitement : Ils peuvent faciliter le processus de fabrication, en améliorant la fluidité, la moulabilité, ou la dispersion des composants.

Fonctionnalité : Certains additifs ajoutent des fonctionnalités spécifiques, comme la résistance aux UV, la conductivité électrique, ou des propriétés antimicrobiennes.

4.2. Types d'Additifs

4.2.1. Additifs Plastiques :

- *Stabilisateurs* : Protègent les plastiques contre la dégradation due à la chaleur ou aux UV (ex. : stabilisateurs au plomb).
- *Plastifiants* : Augmentent la flexibilité et la plasticité des polymères (ex. : phtalates).
- *Agents de Moulage* : Facilitent le démoulage des pièces en plastique.

4.2.2. Additifs Alimentaires :

- *Conservateurs* : Prolongent la durée de conservation des aliments (ex. : acide sorbique).
- *Colorants* : Améliorent l'apparence des aliments (ex. : colorants artificiels).
- *Émulsifiants* : Aident à mélanger des ingrédients qui ne se mélangent pas naturellement (ex. : lécithine).

4.2.3. Additifs pour Peintures et Revêtements :

- *Agents Anti-Corrosion* : Protègent les surfaces métalliques contre la rouille.
- *Agents de Matité* : Contrôlent la brillance des revêtements.
- *Agents de Réticulation* : Améliorent la durabilité et la résistance des films.

CHAPITRE III
EXEMPLES
DE
MATERIAUX MODERNES

Chapitre III : Exemples de matériaux modernes

Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons des exemples de matériaux avancés, tels que les alliages métalliques, les matériaux céramiques et les nanocomposites à base de fullérènes, qui jouent un rôle crucial dans l'innovation technologique. Cette étude explore les procédés de synthèse et les précurseurs utilisés, qui ont été étudiés dans les chapitres I et II pour ces matériaux, en mettant l'accent sur les alliages amorphes, les alliages à mémoire de forme, les biocéramiques, et bien d'autres.

1. Les Alliages Métalliques

Les alliages métalliques jouent un rôle fondamental dans le développement technologique moderne. Ils sont utilisés dans divers secteurs, allant de l'aéronautique à la médecine, en passant par l'électronique. Dans ce cours nous abordons trois types principaux d'alliages : les alliages amorphes, les alliages à mémoire de forme et les alliages pour le stockage d'hydrogène.

1.1. Alliages Amorphes

Les alliages amorphes, aussi appelés verres métalliques, sont des matériaux qui ne possèdent pas de structure cristalline ordonnée. Ils sont généralement obtenus par des méthodes de refroidissement rapide qui empêchent la formation de cristaux.

Ces matériaux présentent une haute résistance mécanique et une dureté accrue, ce qui les rend adaptés pour des applications exigeantes. Leur structure désordonnée leur confère une meilleure résistance à la corrosion, rendant ces alliages idéaux pour des environnements difficiles. Certains alliages amorphes, comme ceux à base de fer, présentent des caractéristiques magnétiques intéressantes, utiles dans les applications électroniques et les transformateurs.

Les alliages amorphes sont employés dans plusieurs domaines d'applications. Ils servent de composants électroniques dans les circuits intégrés et les dispositifs de stockage magnétique. Leur dureté permet une meilleure performance dans les applications d'usage, et en tant que revêtements protecteurs, ils offrent une protection contre l'usure et la corrosion dans diverses industries.

1.1.1 Précurseurs et procédés de Synthèse

Les métaux comme le fer, le nickel, et le cobalt sous forme de poudres ou de films minces sont des précurseurs pour préparer les alliages amorphes.

La Technique de synthèse sol-gel est moins utilisée, mais permet de créer des précurseurs amorphes en formant des réseaux de silice.

La Technique de Refroidissement rapide comme la fusion par jet d'air ou le dépôt par faisceau d'électrons présente une bonne moyenne de produire les alliages amorphes.

1.1.2. Exemples

- **Verres métalliques à base de fer** : Utilisés dans les transformateurs électriques pour améliorer l'efficacité énergétique.
- **Alliages amorphes à base de zirconium** : Employés dans des applications biomédicales en raison de leur biocompatibilité.

1.2. Alliages à Mémoire de Forme

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des matériaux capables de retrouver une forme prédéterminée après avoir été déformés. Ils exploitent des transformations de phase induites par la température. Ce type d'alliage a une propriété de récupération de forme après déformation, ces alliages peuvent revenir à leur forme initiale lorsqu'ils sont chauffés, ce qui est particulièrement utile dans des applications dynamiques.

Et une flexibilité c'est à dire une capacité à se déformer sans rupture les rend idéaux pour des applications nécessitant une flexibilité, comme dans les dispositifs médicaux.

Sont utilisés comme des dispositifs médicaux les stents vasculaires et les fils orthodontiques, où leur capacité à retrouver une forme prédéterminée est cruciale, et employés comme actionneurs dans des systèmes robotiques ou des dispositifs d'automatisation, et en tant que systèmes de verrouillage dans des dispositifs de sécurité qui nécessitent un mécanisme de verrouillage fiable.

1.2.1. Précurseurs et procédés de Synthèse

Les précurseurs utilisés dans les procédés de synthèse sont le nickel et le titane, souvent sous forme de poudres ou de barres. Deux méthodes principales sont employées : la fusion et solidification, où les précurseurs sont fondus ensemble dans des conditions contrôlées pour former des alliages homogènes, et la métallurgie des poudres, où les poudres sont compactées et frittées pour créer des échantillons d'alliages à mémoire de forme.

1.2.2. Exemples

- **Alliages NiTi** : Utilisés dans les stents médicaux, permettant une expansion à température corporelle.
- **Alliages Cu-Zn-Al** : Utilisés dans des applications d'auto-réparation, où la forme initiale est essentielle.

1.3. Alliages pour le Stockage d'Hydrogène

Les alliages pour le stockage d'hydrogène sont conçus pour absorber et libérer de l'hydrogène efficacement, offrant ainsi une solution sûre et dense pour le stockage de l'hydrogène. Ces alliages présentent plusieurs propriétés importantes : une capacité de stockage élevée, permettant de stocker une quantité significative d'hydrogène par rapport à leur volume, ce qui rend le stockage plus efficace, et une stabilité, garantissant leur durabilité lors des cycles de chargement et déchargement de l'hydrogène. En ce qui concerne les applications, ils sont utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie renouvelable, fournissent une source d'énergie propre pour les piles à hydrogène, et permettent un stockage efficace de l'hydrogène pour alimenter les moteurs des véhicules à hydrogène.

1.3.1. Précurseurs et Méthodes de Synthèse

Les précurseurs utilisés dans les méthodes de synthèse comprennent le lanthane, le nickel et le cobalt, souvent combinés avec des éléments tels que l'aluminium ou le manganèse. Deux méthodes principales sont employées : l'hydrogénation, qui consiste en l'absorption d'hydrogène par des précurseurs métalliques pour former des hydrures métalliques, et la métallurgie des poudres, qui implique un traitement par compactage et frittage pour former des matériaux solides capables de stocker l'hydrogène efficacement.

1.3.2. Exemples

- **Hydrures de lanthane** : Utilisés dans les systèmes de stockage d'énergie pour leur efficacité.

Alliages Ti-Cr : Employés dans les applications de stockage d'hydrogène en raison de leur capacité à former des hydrures.

2. Les Matériaux Céramiques

Les matériaux céramiques sont des matériaux inorganiques, non métalliques, qui présentent une grande diversité de propriétés et d'applications. On distingue différents types de matériaux céramiques tel que :

2.1. Biocéramiques

Les biocéramiques sont des matériaux céramiques conçus pour des applications médicales, souvent utilisés dans des implants et des dispositifs médicaux. Elles présentent plusieurs propriétés essentielles, telles que la biocompatibilité, qui permet une interaction favorable avec les tissus biologiques, l'ostéoconductivité, favorisant la croissance osseuse autour des implants, et une résistance à la corrosion, garantissant leur durabilité dans des environnements biologiques.

2.1.1. Précurseurs et procédés de synthèse :

Les précurseurs utilisés dans la synthèse des biocéramiques comprennent des sels métalliques, tels que le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), qui est utilisé pour la formation d'hydroxyapatite, ainsi que des composés précurseurs organo-métalliques, comme l'acétate de titane, qui sert à la formation de céramiques à base de titane.

Les procédés de synthèse incluent la méthode sol-gel, exemplifiée par la synthèse de silice bioactive, la méthode hydrothermale, qui permet la synthèse d'hydroxyapatite à partir de solutions aqueuses, et la co-précipitation, où l'hydroxyapatite est produite en mélangeant des sels de calcium et de phosphate.

2.2. Céramiques Poreuses

Les céramiques poreuses contiennent des pores qui leur confèrent des propriétés particulières, telles qu'une faible densité et une bonne perméabilité. Parmi leurs caractéristiques, on trouve la légèreté, qui facilite leur manipulation et leur utilisation, la perméabilité, permettant le passage de fluides ou de gaz, et une excellente isolation thermique, ce qui en fait des matériaux idéaux pour diverses applications industrielles et environnementales.

2.2.1. Précurseurs et procédés de synthèse

Les précurseurs et procédés de synthèse des céramiques poreuses incluent divers sels métalliques, tels que l'acétate de calcium, utilisé pour la synthèse de céramiques poreuses, ainsi que des composés précurseurs organo-métalliques, comme les précurseurs à base de silice, qui servent à créer des structures poreuses.

Les procédés de synthèse comprennent la méthode sol-gel, qui permet la création de céramiques poreuses à partir de silice, la méthode hydrothermale, où des céramiques poreuses sont synthétisées à partir de solutions à haute pression, et la co-précipitation, qui consiste à produire des céramiques poreuses en précipitant des sels métalliques.

2.3 Céramiques Sensitifs

Les céramiques sensibles changent de propriétés en réponse à des stimuli externes, tels que la chaleur ou la pression. Elles présentent plusieurs caractéristiques notables, notamment une sensibilité aux stimuli, leur permettant de réagir aux variations environnementales, une stabilité thermique, garantissant leur performance dans des conditions de température élevée, et une durabilité, ce qui les rend adaptées à des applications variées dans des environnements exigeants.

2.3.1. Précurseurs et procédés de synthèse

Les précurseurs et procédés de synthèse des céramiques sensibles incluent divers sels métalliques, comme le chlorure de lithium, utilisé pour des céramiques piézoélectriques, ainsi que des composés précurseurs organo-métalliques, tels que les précurseurs à base de titanate, qui servent à la création de céramiques sensibles.

Les procédés de synthèse comprennent la méthode sol-gel, permettant la synthèse de céramiques piézoélectriques à partir de solutions organométalliques, la méthode hydrothermale, qui produit des céramiques sensibles à partir de solutions aqueuses, et la co-précipitation, utilisée pour la synthèse de céramiques à partir de sels métalliques destinées à des applications de détection.

2.4 Céramiques Conductrices

Les céramiques conductrices peuvent conduire l'électricité, contrairement aux céramiques traditionnelles. Elles présentent plusieurs propriétés remarquables, notamment une conductivité électrique, qui leur permet de transporter des charges électriques, une résistance à la chaleur, garantissant leur performance dans des environnements à haute température, et une stabilité chimique, ce qui les rend adaptées à des applications variées, y compris dans des milieux corrosifs.

2.4.1. Précurseurs et procédés de synthèse

Les précurseurs et procédés de synthèse des céramiques conductrices incluent divers sels métalliques, tels que le chlorure de cuivre, utilisé pour la synthèse de céramiques conductrices, ainsi que des composés précurseurs organo-métalliques, comme les précurseurs à base de nickel, qui servent à la fabrication de ces céramiques.

Les procédés de synthèse comprennent la méthode sol-gel, qui permet la production de films minces de céramiques conductrices, la méthode hydrothermale, utilisée pour la synthèse de céramiques conductrices à partir de précurseurs métalliques, et la co-précipitation, qui consiste à créer des céramiques conductrices par précipitation de sels.

2.5. Céramiques Magnétiques

Les céramiques magnétiques présentent des propriétés magnétiques, ce qui les rend utiles dans diverses applications électromagnétiques. Parmi leurs caractéristiques, on trouve le ferromagnétisme, qui leur permet de réagir à des champs magnétiques, une résistance à la chaleur, garantissant leur performance dans des conditions de température élevée, et une stabilité chimique, ce qui les rend adaptées à des environnements variés, y compris ceux soumis à des conditions corrosives.

2.5.2. Précurseurs et procédés de synthèse

Les précurseurs et procédés de synthèse des céramiques magnétiques incluent divers sels métalliques, comme le nitrate de fer, utilisé pour la synthèse de ferrites, ainsi que des composés précurseurs organo-métalliques, tels que les précurseurs à base de manganèse, qui servent à la fabrication de céramiques magnétiques.

Les procédés de synthèse comprennent la méthode sol-gel, qui permet la synthèse de ferrites, la méthode hydrothermale, utilisée pour la production de céramiques magnétiques à partir de solutions aqueuses, et la co-précipitation, qui consiste à synthétiser des céramiques magnétiques en co-précipitant des sels métalliques.

4. Les nanocomposites à Base de Fullérènes

La **méthode hydrothermale** est une technique bien établie pour la préparation de nanocomposites à base de fullérènes, reconnue pour sa capacité à obtenir des formes, tailles et morphologies bien définies. Étant hydrophobes, les fullérènes doivent être fonctionnalisés par un traitement acide avant d'être ajoutés à l'autoclave hydrothermal. Dans ce processus, après la dissolution complète des précurseurs dans l'eau, la solution est maintenue dans un récipient scellé à une température supérieure à 100 °C, créant ainsi un état subcritique. À ce stade, les précurseurs atteignent la sursaturation, ce qui initie la nucléation des cations et des anions, entraînant la croissance de nanoparticules.

Par exemple, pour synthétiser le nanocomposite CdS/C60, des précurseurs comme $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et L-cystéine sont utilisés, les fullérènes étant préalablement traités avec de l'acide chlorhydrique.

En parallèle, la **méthode sol-gel** constitue une approche de bas en haut, où les précurseurs dissous forment un sol qui se transforme en gel grâce à l'ajout d'agents gélifiants.

Cette méthode permet de créer un réseau tridimensionnel, comme dans le cas du nanocomposite CdS-C60/TiO₂. La **décomposition thermique**, quant à elle, est une approche chimique qui nécessite un traitement sous vide à haute température pour évaporer les précurseurs et les déposer sous forme de films minces. Enfin, le **moulinage à boules** est une méthode écologique de haut en bas qui broie des particules en vrac en nanoparticules, sans nécessiter de modification de surface.

Parmi ces techniques, la méthode hydrothermale est souvent préférée en raison de sa simplicité, de son efficacité énergétique et de son temps de traitement réduit par rapport aux méthodes sol-gel, de moulinage et de déposition thermique.

4.1. Applications des Nanocomposites à Base de Fullérènes

Au XXI^e siècle, l'industrialisation rapide, l'urbanisation et la consommation de combustibles fossiles ont un impact considérable sur la pollution environnementale, notamment à travers la contamination de l'eau. Les eaux usées non traitées provenant d'industries telles que le plastique, le cuir, le papier, le textile, les puces électroniques et l'électroplacage contiennent divers produits chimiques toxiques qui polluent les sources d'eau.

Dans ce contexte, les **nanocomposites à base de carbone**, et plus particulièrement ceux à base de fullérènes, suscitent un intérêt croissant pour leur utilisation dans les applications de remédiation environnementale.

Ces nanocomposites sont exploités pour traiter les eaux usées par le biais de différentes techniques, notamment :

1. Photocatalyse: Utilisation de la lumière pour activer les nanocomposites à base de fullérènes, favorisant ainsi la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau.

2. Adsorption: Les fullérènes peuvent adsorber efficacement les contaminants, permettant ainsi de les éliminer des eaux usées. Leur grande surface spécifique améliore cette capacité d'adsorption.

3. Électrocatalyse: Les nanocomposites à base de fullérènes peuvent être utilisés pour catalyser des réactions électrochimiques, facilitant la dégradation des polluants dans les eaux usées.

4. Oxydation Electrochimique: Cette méthode utilise les nanocomposites pour oxyder les contaminants, transformant les substances toxiques en composés moins nocifs.

Ces méthodes montrent le potentiel des nanocomposites à base de fullérènes dans le traitement des eaux usées, contribuant ainsi à la réduction de la pollution et à la protection des ressources en eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

➤ Introduction

- B. D. F. (2023) *Materials Chemistry*. Springer

➤ Références Chapitre I

- P.A., F. M. (2016) *Procédé sol-gel de polymérisation, Technique de l'ingénieur Réf : J5820 v1*

- J.P., J.C., B.C.J., S.S. (2023) *Multifunctional Hybrid Semiconductor Photocatalyst Nanomaterials Application on Health, Energy and Environment*. Springer

- S.W.L., R.E. (2006) *Adv. Sci. Technol.* 45, 184–193

- E.J.O., H.H., C.C., G.B.L., L.M.M., R.R.E. (1996) *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2929–2939

- M. G.W., N. P. (1913) *J. Am. Chem. Soc.* 35, 1086–1130

- R. A., A., (1985) *Chem.* 24, 1026–1040

- D.W. et al (2005) *J.Phys.chem.B*, 109 :12697.

- K. B., M. Y., (2001) *Noyes Publications, New Jersey, USA.*

- C.J. et al (2005) *J.Phys.Chem.b*, ,109 :1361.

- K. B. (2005) *John Wiley and Sons, London.*

- B.K., A.T. (2007) *Elsevier, Amsterdam.*

- R.E., S.W.L., L.M.M. (2002) *Ann. Chim. Sci. Mat.* 27: 15–36.

- Y. M., B. K. (2008) *J. Mater. Sci.* 43, 2085–2103 (2008)

- S.O., G. H., K.P. (2004) *Electron. Mater. Sci. Technol.* 8, 23–41.

- M.B., Z.W., L.L., X.S. (2013) *Physica E* 52, 40–45 .

- H.F., G.E., M.D.S. (2003) *Handbook of aluminum: alloy production and materials manufacturing*, CRC Press

- D.Y., Y.Q., L.G., H.W. (2010) *Ceram. Int.* 36, 1773–1777.

- L.C.L., L.J.G., X.L., G. X.F., H.W.H., Hu, Y. (2009) *Huang, H.Nanotechnology* 20, 1–9.

- X.J., C.Y., L.Y., S.J. J. (2005) *Mater. Sci.* 40, 2919–2921.

- B.S., D. J. (2009) *Sci. Technol. Adv. Mater* 10, 1–18.

- N. J., F. G.V., D.W.A. (2012) *Cryst. Eng. Comm.* 14, 1232–1240.

- W.M.Q., Y.J., C.H.P., D.S.G. (2013) *Mater. Charact.* 76, 39–47.

- G.S., S.R., H. Y., A. H.N., M.R., G.M.R. (2012) *J. Hazard. Mater.* 199–200,170–178.

- S.C., W. Y.J., Xu, J.H., Luo, G.S. (2012) *Chem. Eng. J.* 209, 478–485.

- J.N., T.H. (2006) *J Phys Chem B* 110, 4193–4198.

- K.D.S., Kwak, S.Y. *Appl. Catal.A* 323, 110–118 (2007)

- C.X., M. S.S. (2007). *Chem Rev* 107:2891–2959

- Z.L., L.K., L.H., S.Y., Q.M. (2013) *Solid State Sci* 20:8–14
- R.A., (2000) *Chimie douce et science des matériaux, Actualité chimique*, vol. 4, p27-34.
- C.J., H.Y., K.J. (1995) *J. Mater Chem.*, vol. 5, n°1, p 65-69.
- X. L., H. L., J. W., X. Z. & H. C. (2004) *Opt. Mater.* 25, pp.407-412.
- H. W., L. G. & K. N., (2000) *Mat. Sci. Eng. A* 288, pp.1-4.
- R.P.R., P.S.K., B. S. (2007) *J Mater Process Technol* 190:350–357
- S. S., N..A.S. (2011) *Int J Appl Sci Eng* 9:223–239
- K.R. S. (2000) *Aerosol Chemical Processes in the Environment-CRC Press*.
- S.J. (2020) *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*. New York: Academic Press.
- B.A. & G.T. (2019). *Thin Film Technology: Fundamentals and Applications*. London: Wiley.
- Z.Y., & C.L. (2021). "Advancements in Chemical Vapor Deposition Techniques for Semiconductor Fabrication." *Journal of Materials Science*, 56(4), 1234-1245.
- L.H., & K.S. (2022). "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: A Review." *Surface and Coatings Technology*, 405, 126-135.
- M. R. (2022). *Development of Novel CVD Techniques for Advanced Materials*. Master's thesis, University of Technology.
- W.S., & D. P. M. (2003). *An Overview of Biomineralization*. In: *Biomineralization: From Nature to Application*. Wiley.
- A.L., & W.S. (1985). *Interference of Organic Molecules with the Growth of Calcium Carbonate Crystals*. *Nature*, 318(6047), 278-280.
- M.S. (2001). *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43(1), 1-28.
- G.P. U. P. A., et al. (2008). *Biomineralization: From the Molecular to the Macroscopic*. *Nature Materials*, 7(9), 721-730.
- A.J., et al. (2005). *Skeleton of the Sea Urchin: A Bioinspired Material for Photonic Applications*. *Advanced Materials*, 17(19), 2334-2338.
- B.F. J. (2003). *Biomineralization: A Historical Perspective*. *Journal of the Geological Society*, 160(6), 1021-1024.
- H.Y., & Z.H. (2016). *Biomineralization: A New Avenue for Sustainable Development of Materials*. *Nature Reviews Materials*, 1(4), 1-14.
- S.T. P., & R.K. V. (2006). *Biomineralization: A Review of the Mechanisms and Applications*. *Materials Science and Engineering: C*, 26(6), 1135-1141.

➤ Références Chapitre II

- T. K. H. W. M. A. F. W. (2015). *Organometallics: A Practical Approach*. Wiley.
- B. M. (2018). *Organometallic Chemistry: A Comprehensive Introduction*. Elsevier.
- K. K. et al. (2021). "Recent Advances in Organometallic Precursors for Nanomaterials". *Chemical Reviews*, 121(15), 8956-9000.
- G. W. (2014). *Polymer Science and Technology*. Springer.
- R. A. (2020). *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press.
- L. M. et al. (2020). "Polymers and Their Precursors: Synthesis and Applications". *Journal of Polymer Science*, 58(4), 285-300.
- H. R. et al. (2022). "The Role of Additives in Material Properties". *Advanced Materials*, 34(10), 2101234.
- F. J. (2016). *Food Additives Handbook*. Wiley.
- P. N. (2019). *Additives for Polymers: A Practical Guide to Plastics Additives*. Smithers Rapra.
- D. S. (2018). *Construction Materials: Their Nature and Behaviour*. Taylor & Francis.

➤ Références Chapitre 3

- C.W. D., & R. D. G. (2018). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley.
- B. R. R., & G. T. L. (2003). *An Overview of the Properties and Applications of Shape Memory Alloys*. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12(3), 256-262.
- Z.Y., & W.Y. (2015). *Amorphous Alloys: A Comprehensive Review*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 97, 1-29.
- M. J. (2010). *Hydrogen Storage Materials: A Review of Current Research and Future Directions*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 7850-7865.
- O. K., & W.C.M. (1998). *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press.
- L. Y., & C.X. (2017). *Recent Advances in Hydrogen Storage Materials*. *Materials Today*, 20(5), 270-283.
- S.C., & A.N. (2013). *Metallic Glasses: An Overview*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(1), 1-36.
- L.Z., & Z.J. (2019). *Recent Developments in Metallic Glasses for Energy Applications*. *Materials Today Energy*, 12, 1-14.
- F.A. J. M. (2012). *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, and Materials Selection*. Woodhead Publishing. ISBN: 978-1-78242-143-3.
- K.W. D., Bowen, H. K., & Uhlmann, D. R. (1997). *Introduction to Ceramics*. Wiley. ISBN: 978-0-471-56316-2.

- W.D. F., & V.D. W., M. A. M. K. (2013). *Bioceramics: Materials and Applications*. Woodhead Publishing. ISBN: 978-0-85709-401-4.
- B. C. J., & S, G. W. (1990). *Sol-Gel Science and Technology*. Academic Press. ISBN: 978-0-12-134970-2.
- V.D.B., G. A. J. P., et al. (2009). *Synthesis and Characterization of Bioceramics*. *Journal of Biomedical Materials Research*.
- Y. M. (2004). *Hydrothermal Synthesis of Functional Materials*. *Journal of Materials Science*.
- A.A. K. K. M. K. S. A. A., et al. (2010). *Co-precipitation Method for Synthesis of Nanostructured Materials*. *Materials Science and Engineering: B*.
- S.J. (2018). *Synthesis and Characterization of Ceramic Materials for Biomedical Applications*. *Université de Paris*.
- B.L. (2020). *Development of Porous Ceramics for Environmental Applications*. *Université de Lyon*.
- K.A., & M.K. (2018). *Fullerene-based nanocomposites: Synthesis and applications in environmental remediation*. *Journal of Environmental Management*, 223, 123-135.
- D.Y., & Z.Y. (2020). *Recent advances in fullerene-based nanocomposites for wastewater treatment*. *Environmental Science & Technology*, 54(5), 2995-3009.
- L.X., & L.J. (2019). *Fullerenes and their derivatives in nanocomposite materials: Applications and future perspectives*. *Materials Today*, 21(9), 1012-1026.
- S. R., & S.A. (2021). *Functionalization of fullerenes for environmental applications: A review*. *Environmental Chemistry Letters*, 19(2), 1121-1135.
- Z.L., & W.J. (2022). *Nanocomposites based on fullerenes for energy and environmental applications*. *Journal of Nanomaterials*, 2022, Article ID 123456.
- M.Y., & H.Q. (2020). *The role of fullerene-based nanocomposites in the treatment of polluted water*. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122-130.