

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, USTL-ENSCCL, Villeneuve d'Ascq

UCCS

CNRS
CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

PRÉSENTATION DU LABORATOIRE

L'UCCS est une unité mixte CNRS (UMR 8181) qui comprend 105 permanents et 37 étudiants. Elle est structurée en trois équipes (Catalyse Hétérogène, Synthèse Organométallique et Chimie du Solide), qui elles-mêmes sont articulées en 14 groupes.

Les matériaux vitreux sont étudiés au sein du groupe "Verres et méthodologie RMN" de l'équipe Chimie du Solide. Ce groupe comprend 3 professeurs (Gérard Palavit, Lionel Montagne et Jean-Paul Amoureux), 2 maîtres de conférences (Oliver Lafon et Grégory Tricot) et 1 Chargé de Recherche CNRS (Laurent Delevoye). Sept thèses sont actuellement en cours (3 MRES, 2 CIFRE, 1 bourse Région et 1 bourse ministère des affaires étrangères). Comme son nom l'indique, le groupe possède une double compétence: elle comprend une partie "verres" animée par des chimistes et une partie "méthodologie en spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire des Solides", animée par des physiciens. La partie "Verres" du groupe formule, prépare et caractérise des verres à base phosphate ou silicate contenant des phosphates. Les verres phosphatés se caractérisent par des températures de transition vitreuse basses et des coefficients de dilatation thermique élevés. En raison de ces caractéristiques, ils sont utilisés pour des applications originales: verres de scellement, revêtements anti-oxydation, matrices de confinement de déchets... La plupart de ces développements de nouveaux matériaux se font en partenariat (Saint-Gobain, SAFRAN, CEA...). L'autre point fort du groupe est la caractérisation

structurale de verres qui s'appuie sur l'utilisation de méthodes de RMN des solides récentes (haute résolution des noyaux quadripolaires (^{17}O , ^{27}Al ,...), mesures de connectivités du réseau vitreux). Ces études bénéficient notamment des avancées méthodologiques développées par l'autre partie du groupe, et d'équipements de premier ordre (7 spectromètres RMN dont un très haut champ 800 MHz (Fig.2), et un 900 MHz en 2009).

EQUIPEMENTS

Le groupe dispose d'un parc de fours hautes températures (jusque 1700°C) et de fours à atmosphère et humidité contrôlée. Un montage est spécialement dédié à l'enrichissement des verres en oxygène-17 (isotope actif en RMN). L'UCCS possède un parc étendu d'analyses thermiques (AED, ATD-ATG-SM, dilatomètre, analyseur thermo-mécanique). De nombreux plateaux de caractérisation sont disponibles à l'USTL dans le cadre de la fédération Chevreul: RMN, RPE, XPS, microscopies électroniques, microsonde,...

THÉMATIQUES DE RECHERCHES

L'élaboration et la formulation de verres de phosphate constituent la première thématique du groupe. Elle consiste à étudier l'effet sur la structure et les propriétés (thermiques, mécaniques, rédox, conductivité, durabilité chimique...) de l'ajout d'oxydes dans une formulation (MoO_3 , V_2O_5 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 ...). Nous développons ainsi de nouvelles matrices verrières à "réseau mixte" qui allient les intérêts des phosphates à ceux d'autres oxydes. Ces travaux sont conduits de manière complémentaire avec les 3^e et 4^e thématiques décrites ci-après (cf Fig. 1).

Les matrices silicates dopées au P_2O_5 (1-5 % molaire) font également l'objet d'études. Nous nous intéressons à l'effet du dopage en P_2O_5 sur les propriétés de matrices aluminosilicates (Tg, processus de cristallisation, séparation de phase...). Un effort particulier est fait pour caractériser la structure des entités phosphates présentes dans ces verres et notamment pour

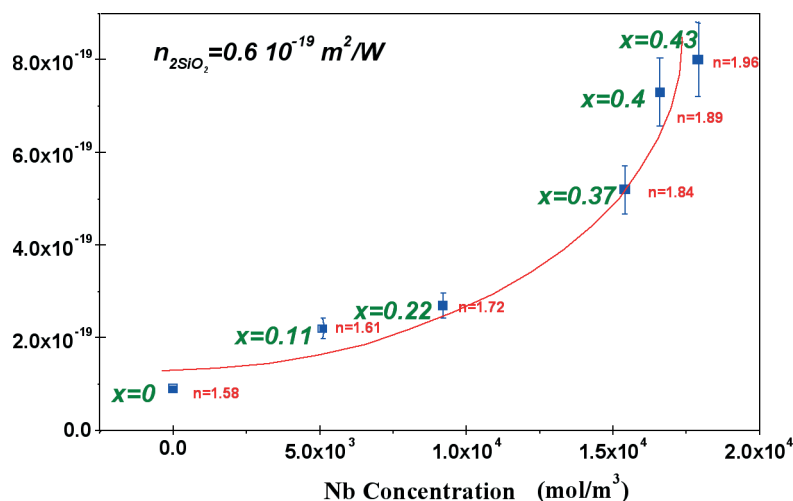


Fig.1 : effet de l'insertion de Nb_2O_5 sur les propriétés d'un verre $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (collaboration J.J.Videau, T. Cardinal, ICMC-Bordeaux),



Fig. 2 : Spectromètre RMN à très haut champ (18.8 T) de l'université de Lille.

déterminer leur environnement chimique et leur connectivité avec le réseau silicate.

Les applications des verres de phosphate constituent la troisième thématique du groupe. Les travaux décrits dans la première partie nous permettent de "designer" des formulations phosphatées en fonction du cahier des charges associé à l'application visée. Elles prennent en compte différents aspects comme les caractéristiques thermiques, la tenue à la cristallisation, la durabilité chimique ainsi que des propriétés plus spécifiques comme la mouillabilité sur carbone ou les coefficients d'expansion thermique. Les principales applications des verres de phosphate actuellement développées sont liées à l'élaboration de matrices de stockage pour déchets à haute teneur en sulfate et la préparation de revêtement anti-oxydation pour des composites C/C.

L'utilisation de la RMN des solides pour la caractérisation de matériaux vitreux

bénéficie de la double compétence du groupe. Cette spectroscopie qui permet de sonder l'ordre local autour des noyaux peut aussi être utilisée pour caractériser les enchaînements entre les différents polyèdres constituant le réseau vitreux. Il est ainsi possible de mettre en évidence les associations entre les tétraèdres phosphates et les autres constituants du verre (Si, Al, B, V...). Un effort particulier est porté sur le noyau ^{17}O . En effet, la RMN de l'oxygène, élément le plus important dans les verres d'oxydes, reste difficile à mettre en place (noyau quadripolaire, faible concentration de l'isotope actif...). Des travaux sont en cours pour associer les développements méthodologiques en RMN du noyau ^{17}O à des calculs de paramètres RMN au moyen de méthodes ab-initio.

COLLABORATIONS

Académiques : ICV (Madrid, Espagne), BARC Bombai (Inde), Université de Pardubice (République Tchèque), ICMCB (Bordeaux), Institut de Chimie Physique de Muenster (Allemagne), CEA Marcoule, SPCTS (Limoge). Industrielles : Messier-Bugatti, Arc International, Snecma Propulsion Solide, Saint-Gobain.

THÈSES SOUTENUES RÉCEMMENT ET À VENIR

E. Antoni (Cifre Saint-Gobain, octobre 2003): "Relation propriétés structure de verres d'isolation à haute teneur en alumine".

V. Kostoj (MRT, avril 2004) : "Caractérisation de matériaux à anions tétraédriques phosphates et vanadates".

E. Beckaert (bourse ADEME-Région NPdC, décembre 2004): "Gestion des chlorures de métaux lourds volatils, conversion en phosphate et vitrification en silicate".

G. Tricot (CIFRE Messier-Bugatti, novembre 2005) : "Compréhension du rôle des phosphates dans l'inhibition catalytique de l'oxydation du carbone".

A. Flambard (MRT, novembre 2005): "RMN de l'oxygène-17 et nouvelles méthodologies en RMN des solides appliquées à la caractérisation de matériaux phosphates".

E. Creton (CIFRE Snecma, 2009): "Réalisation de protection anti-oxydation pour composites SiC/SiC à base phosphate opérationnels à basse température".

CONTACTS

Lionel Montagne
UCCS - Unité de catalyse et de chimie du solide, UMR CNRS 8181
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
Université des Sciences et Technologies de Lille
BP 90108, 59655 Villeneuve d'Ascq - Cedex France
Tel. +33 (0)3 20 43 41 86
<http://uccs.univ-lille1.fr> ■