



# ***Contrôler la morphologie de SiC poreux par des approches de moulage moléculaire***

J. Cambedouzou

ICSM / Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

*Collaborateurs :*

O. Diat, D. Meyer, X. Deschanel, P. Bauduin, T. Nardin, B. Gouze (ICSM)

M. Wong Chi Man (ICGM/AM2N)



## Contexte et Motivations

Matériaux de gainage du combustible carbure pour réacteurs GenIV

Propriétés recherchées :

- Résistance mécanique et thermique
- Structure poreuse contrôlée



Carbure de silicium (SiC) à porosité contrôlée

Idée générale :

Elaboration de SiC à partir de précurseurs moléculaires de type silanes, moulés autour d'agents structurants qui généreront la porosité



2 approches envisagées :

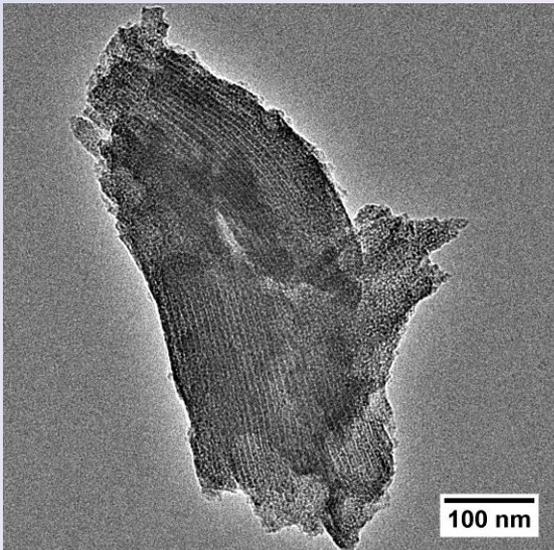
## « Hard templating »

Moulage des précurseurs autour de solides poreux ou mésoporeux

*Exemple :*

Silices mésoporeuses type SBA-15 +  
précurseur polymérique

SiC final :  
630 m<sup>2</sup>/g



## « Soft templating »

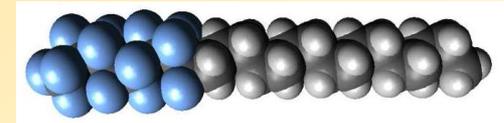
Moulage des précurseurs autour d'agrégats moléculaires en phase liquide ou gel

Idée initiale :

- précurseur moléculaire TSCH



- Agent structurant : semifluoroalcanes



- Milieu anoxique : pas d'oxycarbures
- Stoechiométrie Si:C respectée

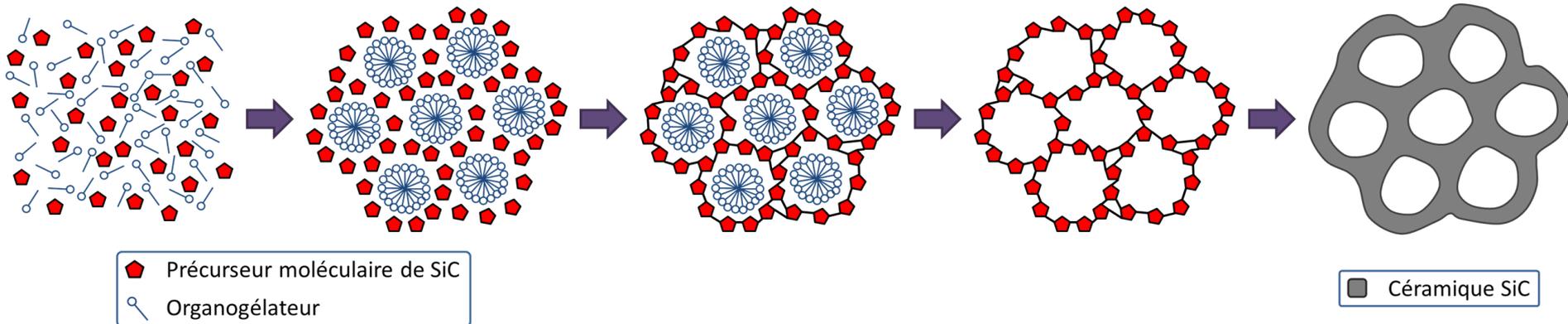


## Historique de nos recherches :

**2012** : 1<sup>er</sup> projet NEEDS Matériaux et ANR FANTA-SiC (début janvier 2013)

Utilisation TSCH et SFA linéaires :

- exploration diagrammes de phases
- Identification de domaines mésostructurés
- Conversion en polysilane, puis SiC

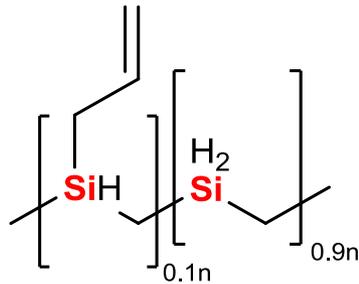


Matière Molle		Matière Condensée	
Organisation Supramoléculaire	Condensation Moléculaire	Elimination du Template	Conversion Thermique
<i>Physico-Chimie</i>	<i>Chimie</i>	<i>Physico-Chimie</i>	<i>Chimie</i>

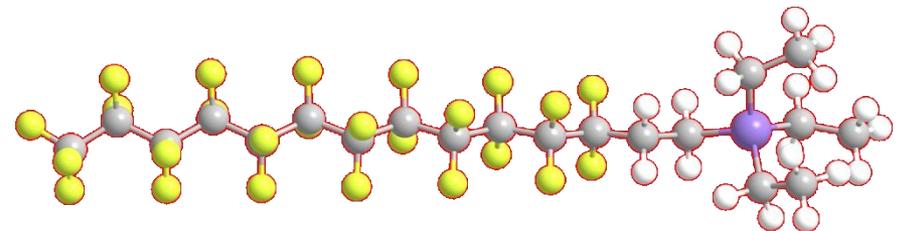


## 2013 : Projet NEEDS Matériaux « ESSAIM »

- Ouverture vers utilisation :
- De nouveaux précurseurs polymériques (SMP-10®)
  - De nouveaux agents structurant (SFA ramifiés)



Allylhydridopolycarbosilane (**SMP-10**)



$\text{F}_{12}\text{H}_2\text{SiEt}_3$

## 2014 : Projet NEEDS Matériaux « NoStra-SiC »

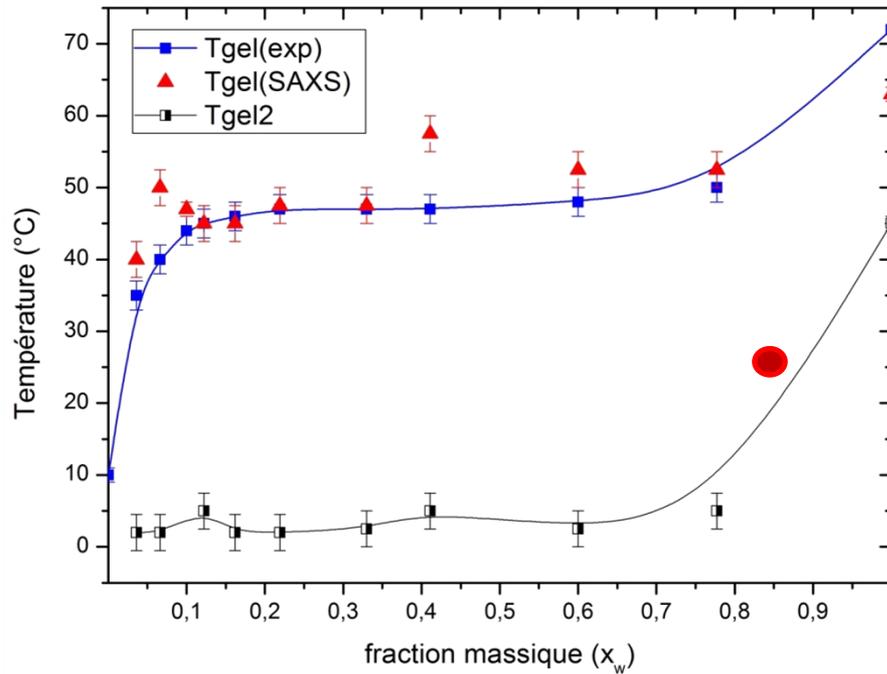
Dépasser le cadre des agents structurants semi-fluorés :

- Copolymères diblocs Polystyrène/polysilane
- Autres molécules tensioactives



# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

## Diagramme Binaire – TSCH/ $F_{12}H_2SiEt_3$

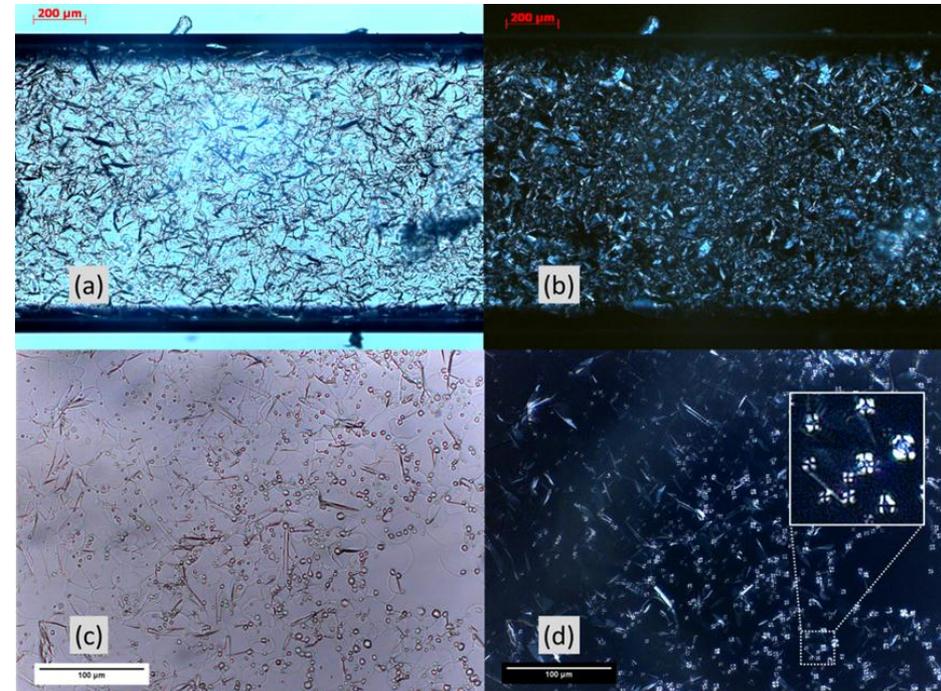


- — : « point de gélification »
- — : transition de phase
- (A) : liquide
- (B) : gel n°1
- (C) : gel n°2

### Microscopie optique

#### Polariseurs parallèles

#### Polariseurs croisés



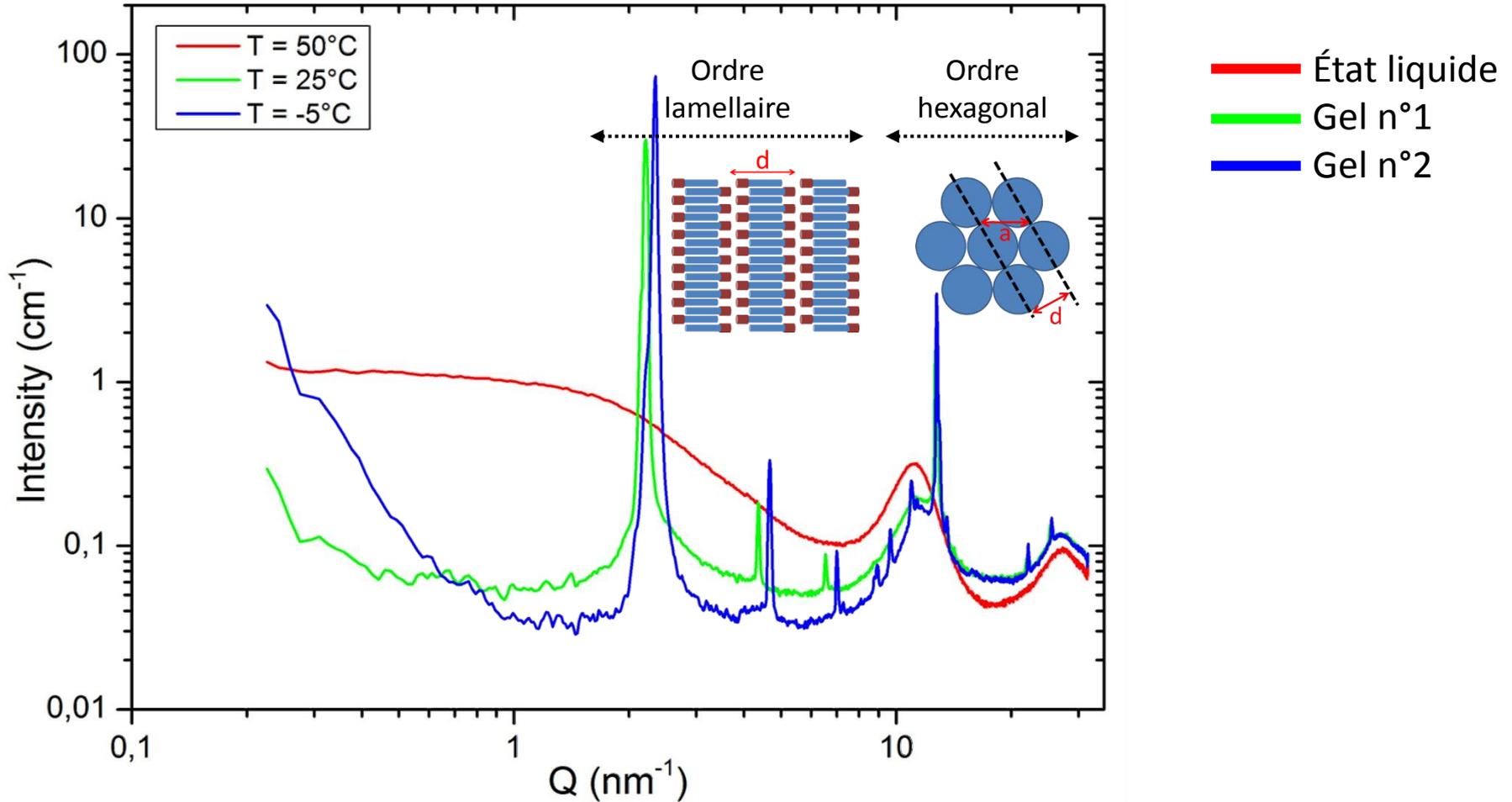
Présence de croix de Malte

➔ Indices d'une organisation lamellaire



# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

Diffusion des rayons X aux petits angles : mélange 10 wt% F12H2SiEt3@TSCH



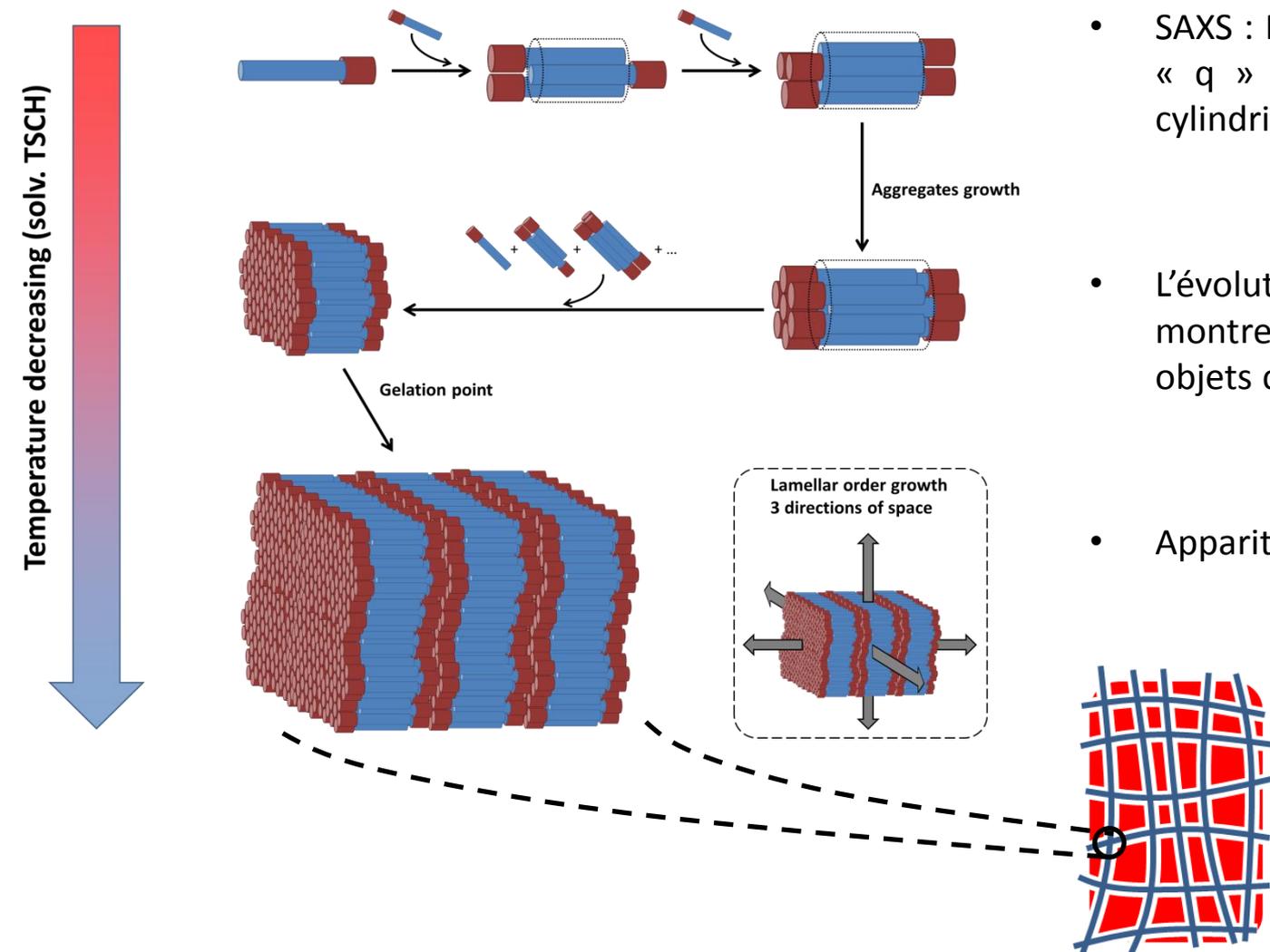
N.B. Evolution du facteur de forme avant transition liquide/gel :

Croissance cylindres  $\longrightarrow$  Plaquettes



# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

Scénario d'auto-agrégation des SFA ramifiés dans le TSCH :



- SAXS : Facteurs de formes aux petits «  $q$  » correspondent à des objets cylindriques.
- L'évolution du facteur de forme montre un grossissement de ces objets cylindriques.
- Apparition des pics de Bragg à  $T_{gel}$

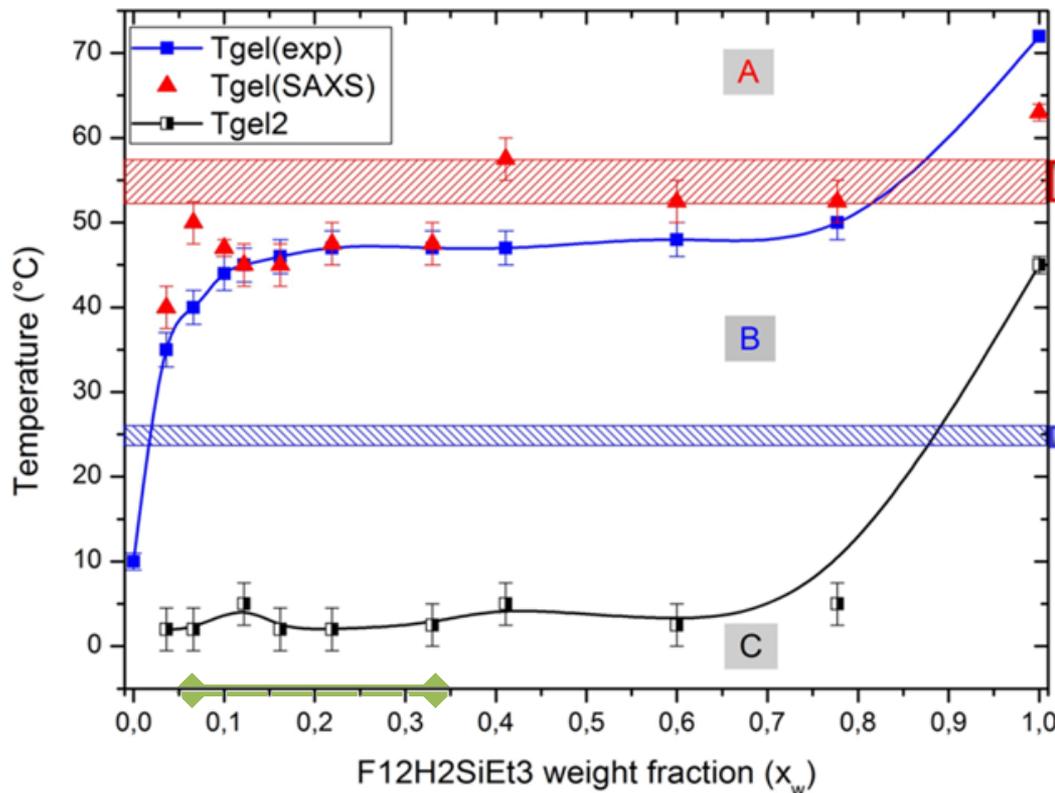
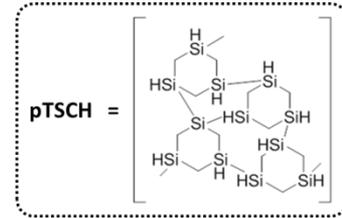
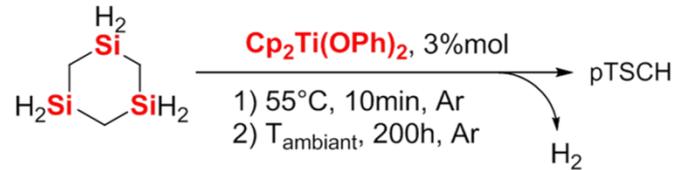


# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

Conversion en polysilane, puis en SiC:

**Protocole expérimental :**

- Homogénéisation d'un mélange TSCH/ $F_{12}H_2SiEt_3$
- Retour à  $T_{amb}$
- Ajout du catalyseur
- Activation du catalyseur
- Polymérisation à  $T_{amb}$
- Élimination de l'organogélateur
- Calcination à  $1000^\circ C$  2h



Activation du catalyseur ( $T=55^\circ C$ )

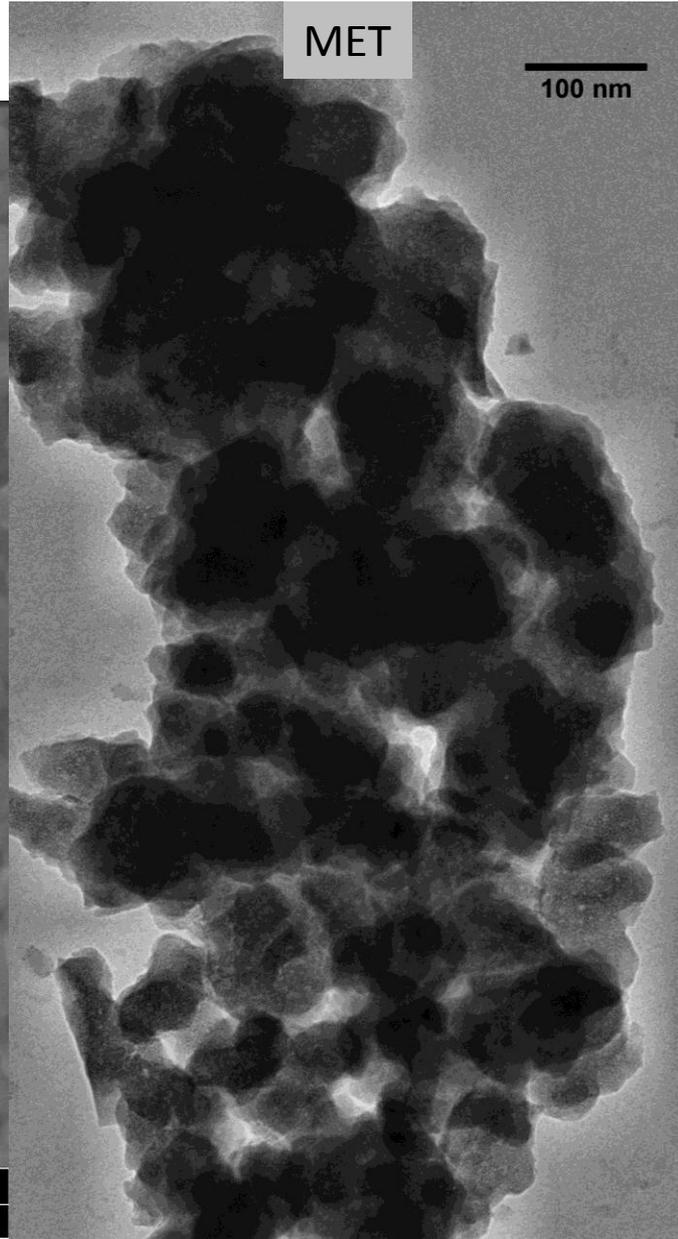
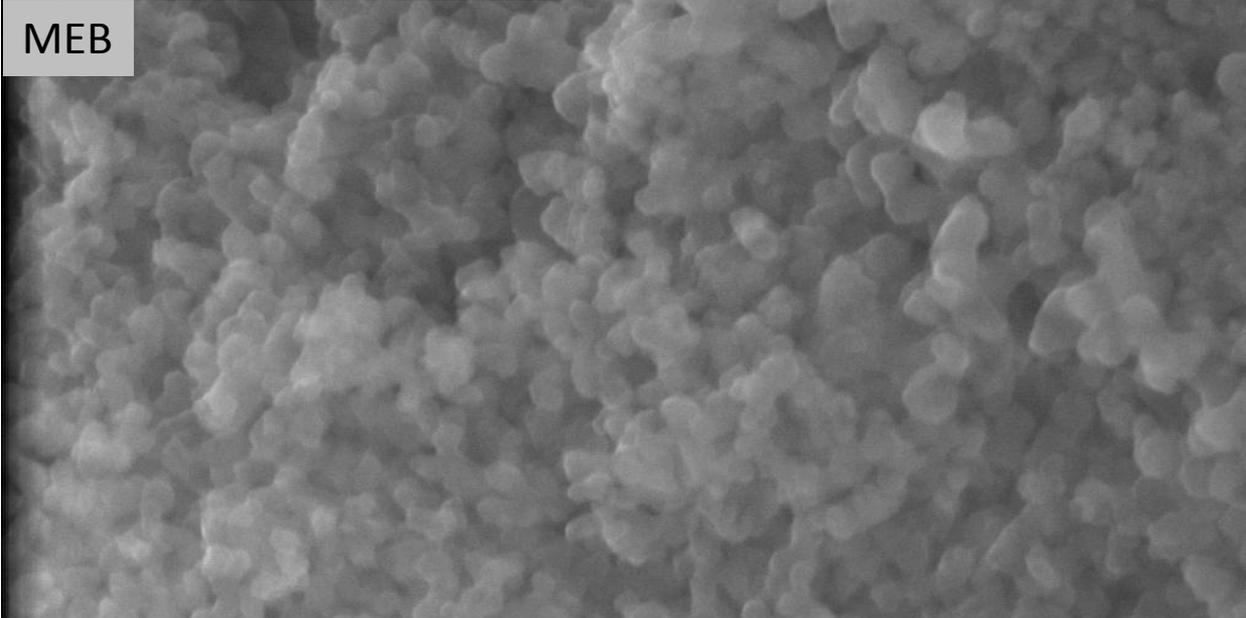
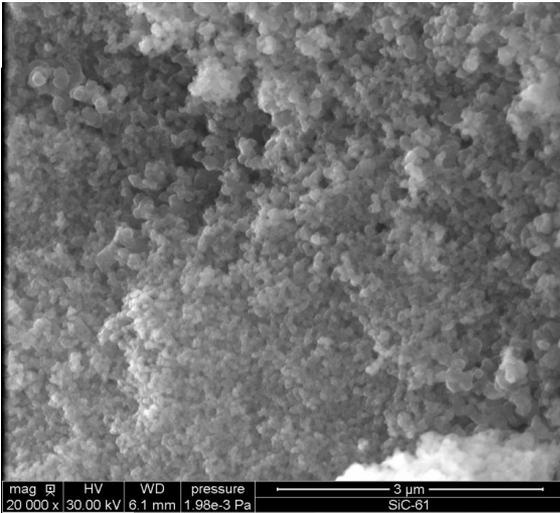
Polymérisation du TSCH ( $T_{amb}$ )

- A** Liquid
- B** Gel n°1
- C** Gel n°2



# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

- Surface BET :  $S \approx 30\text{m}^2\text{g}^{-1}$
- Si/C (1:1.1)
- Teneur en Ti élevée – Teneur en O élevée

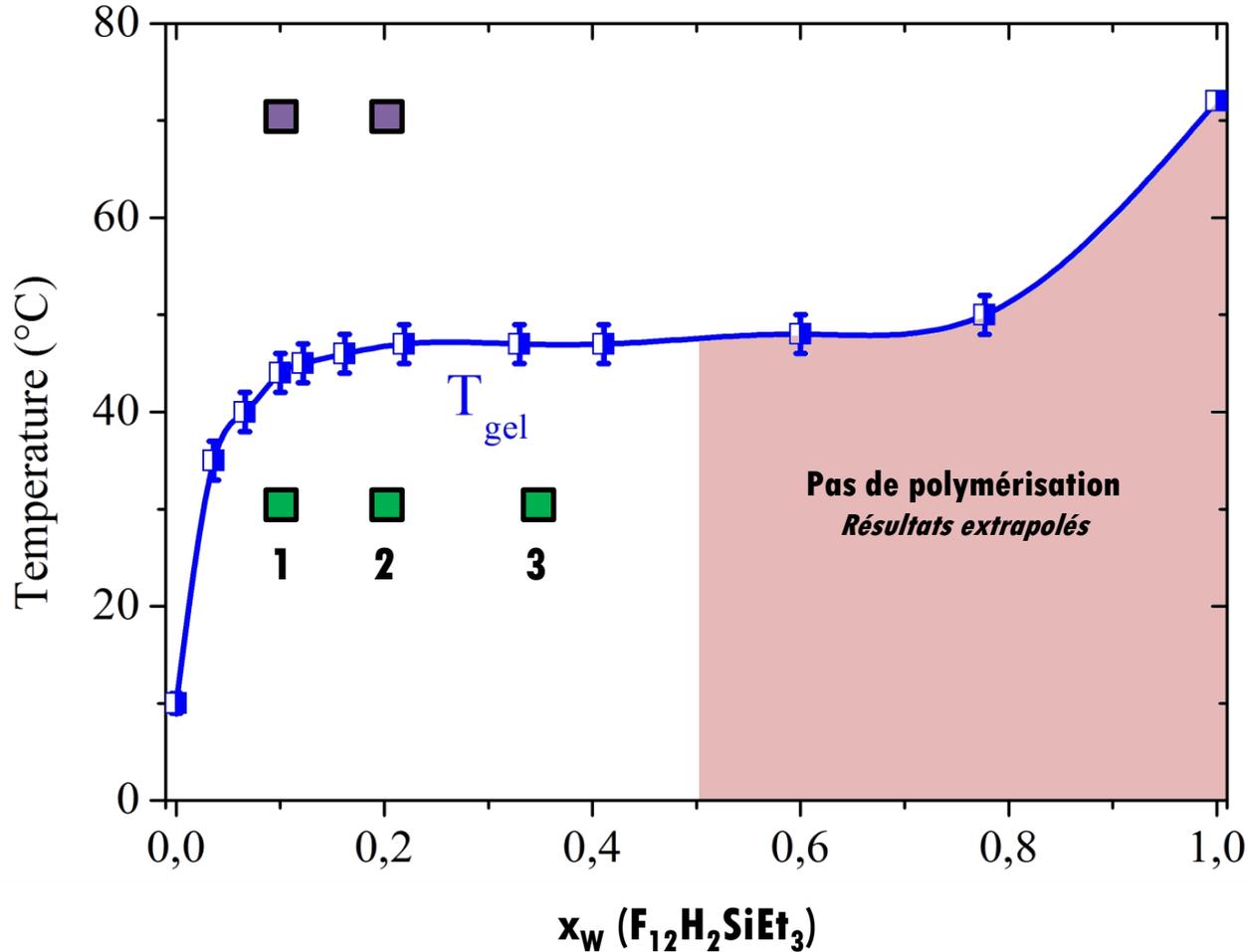




# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

Etude d'autres points dans le binaire TSCH/F12H<sub>2</sub>SiEt<sub>3</sub>

**Diagramme binaire en fraction massique ( $x_w$ ) of F<sub>12</sub>H<sub>2</sub>SiEt<sub>3</sub>**



## SiC Finaux

- $s_{spé} < 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
- 1  $s_{spé} = 30,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
- 2  $s_{spé} = 20,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$
- 3  $s_{spé} = 18,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

T. Nardin et al., soumis à J. Mater. Chem A.



# Quelques résultats sur le projet NEEDS ESSAIM

Etude d'un autre SFA : binaire TSCH/ $F_{12}H_2Si(iPr)_3$

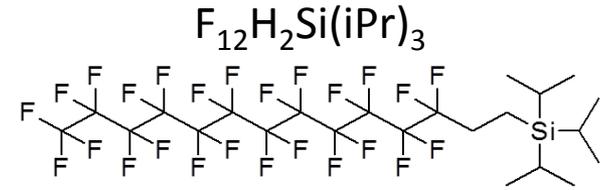
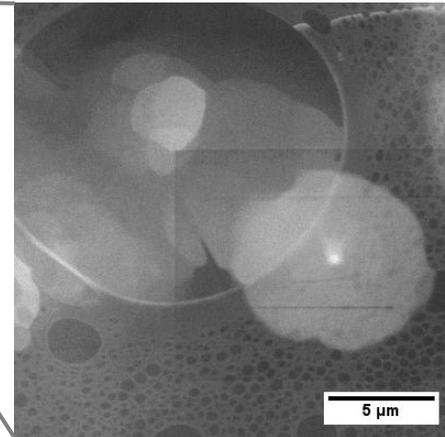
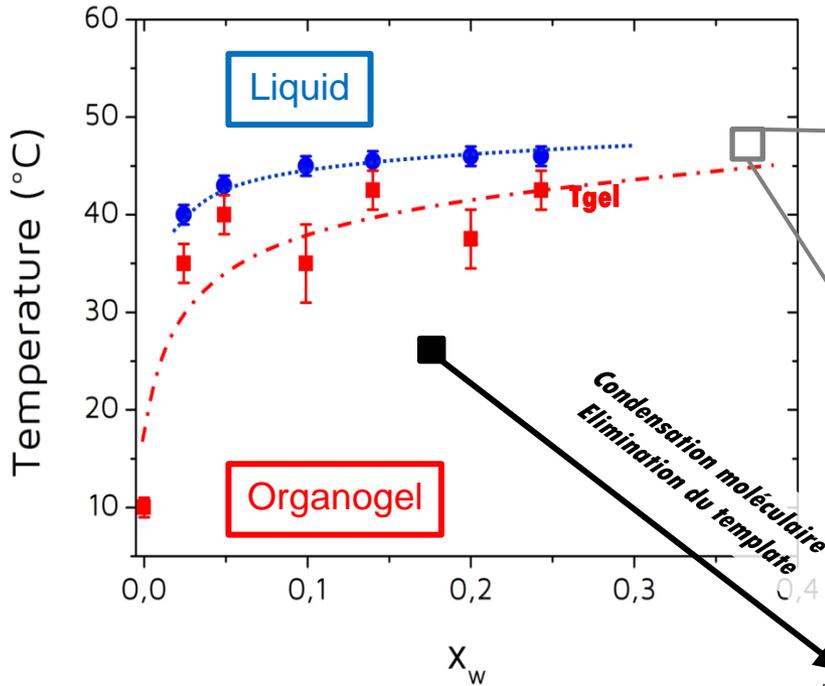


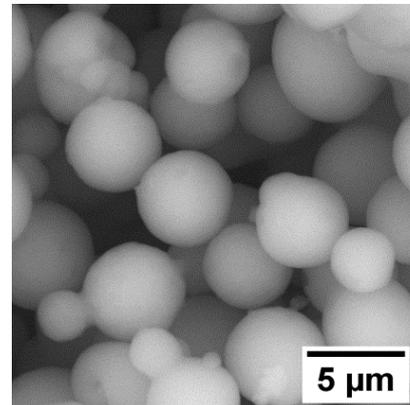
Diagramme binaire en fraction massique ( $x_w$ ) of  $F_{12}H_2Si(iPr)_3$



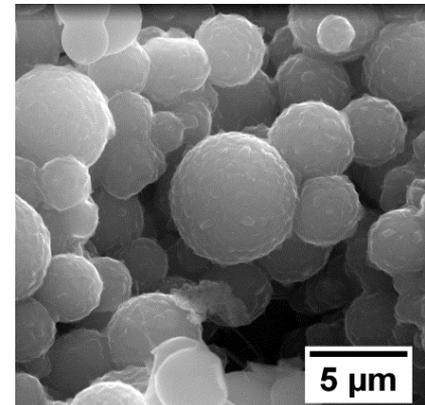
Formation de plaquettes

Plaquettes  
(Disque, R ~ 1-10 $\mu$ m)

pTSCH macrostructuré



Pyrolyse



SiC macrostructuré  
 $S_{spé} < 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

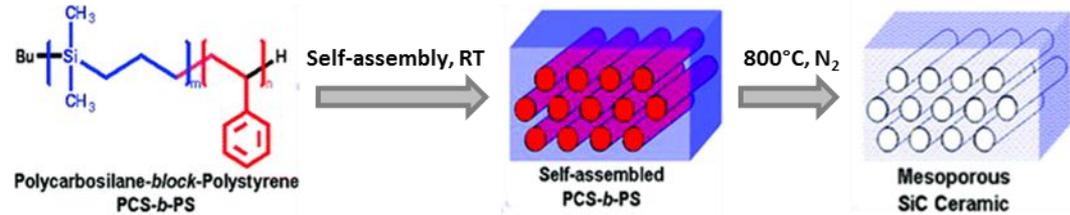
T. Nardin et al., *proceed. in Ceramic Transactions*



# Quelques résultats sur le projet NEEDS NoStra-SiC

## Quels candidats pour remplacer les SFA?

- Molécule hybride :



Approche “soft templating” avec un copolymère diblock polycarbosilane-polystyrène

Q. D. Nghiem and D.-P. Kim, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 3735-3739

Auto-assemblage  
Intérractions de Van Der Waals



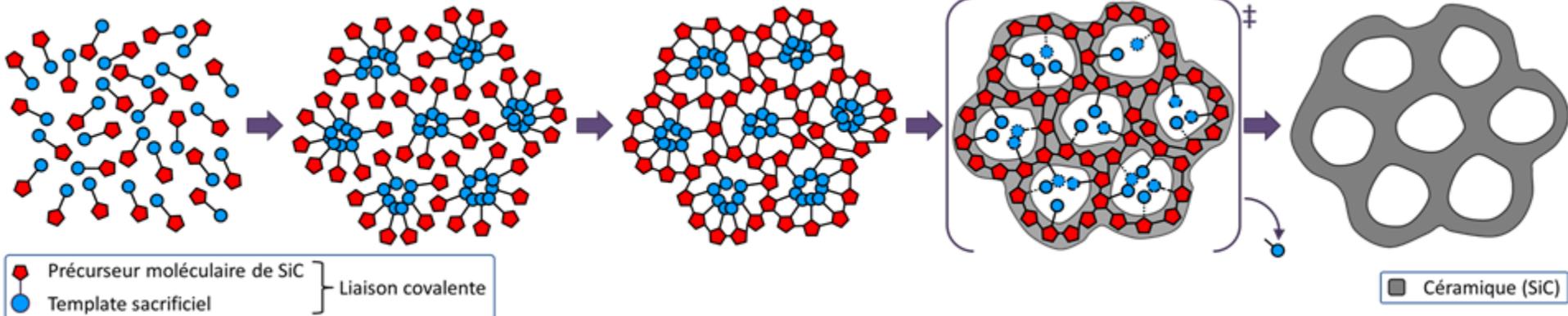
Précurseur moléculaire de SiC

Organogélateur



Liaison covalente

Précurseur moléculaire de SiC - Organogélateur





# Quelques résultats sur le projet NEEDS NoStra-SiC

Difficultés rencontrées pendant la préparation des hybrides :

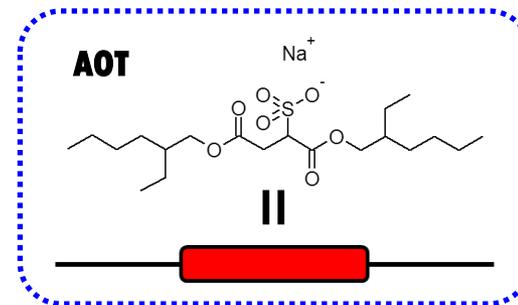
TSCH + styrène avec catalyseur de Karstedt

➔ Réaction préférentielle de polymérisation du styrène

- Orientation vers l'utilisation de co-polymères diblocs ou tri-blocs (ex. : PS/PBD/PS)
- Utilisation d'agents structurants tensio-actifs

Exple : Docusate de sodium (AOT)

Diagramme de phase connu dans le cyclohexane

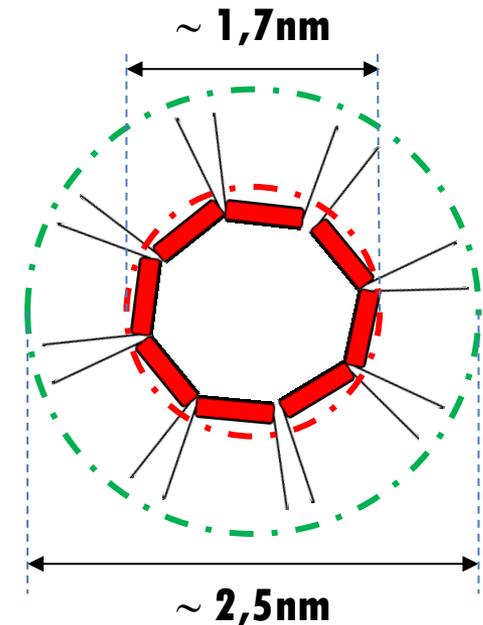
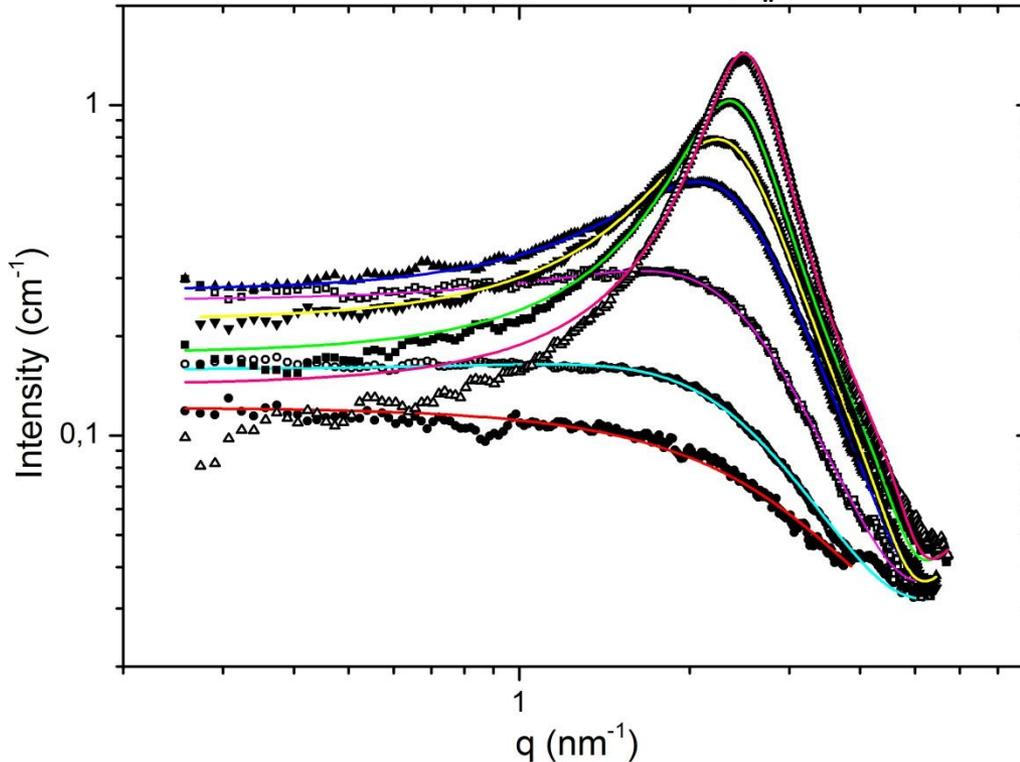




# Quelques résultats sur le projet NEEDS NoStra-SiC

## Ajustement de courbes avec SASfit

SAXS sur des mélange TSCH/AOT (%<sub>w</sub> de AOT)



- **Facteur de forme** → **Sphère**
- **Facteur de structure** → « **Sphère dure** »
- **Nombre d'agrégation** →  **$N_{ag} \sim 19$**

Paramètres non dépendant de

- **T** (pour  $T \in [0;80]^\circ\text{C}$ )
- **$x_w$**  (pour  $x_w \in [0,02;0,6]$ )



Tentative de conversion en polysilane, puis SiC

➡ **PROBLEME !** Le catalyseur réagit avec les molécules d'AOT

➡ Impossible de polymériser le TSCH

Alternatives en cours :

- Utilisation du précurseur polymérique SMP-10, réticulable par traitement thermique à 100°C.
- Nécessité de dilution du SMP-10 dans un alcane.

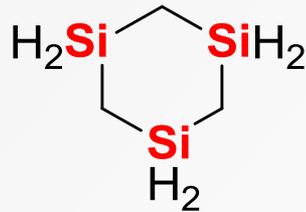


# Conclusions

Etudes sur l'élaboration de SiC poreux par voies moléculaires en progression à l'ICSM (aspects valorisation dans le cadre d'une ANR Transports Durables avec Renault)

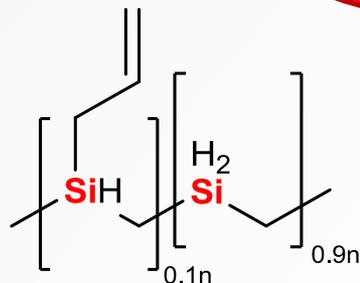
## Moléculaires

TSCH



## Polymériques

SMP-10



**Précurseurs**

## Solides

- Silices mésoporeuses
- Billes de silice
- *Nanotubes de carbone*

- SFA linéaires et ramifiés
- Co-polymères
- Tensioactifs

## Mous

**Agents structurants**

**SiC à porosité contrôlée**



# Remerciements

- Programme NEEDS Matériaux du CNRS
- Agence Nationale de la Recherche, projet FANTA-SiC <ANR-12-JS08-0010> (2013-2016)
- Agence Nationale de la Recherche, projet GTM (2013-2017)
- Programme CEA DSM – bourses CFR

