

# Redox et Verres de Phosphates



# Généralités

- Caractéristiques

$P_2O_5$	$SiO_2$
Tétraèdres $PO_4$	Tétraèdres $SiO_4$
3 oxygènes pontants max	4 Oxygènes pontants max
$T_g < 500^\circ C$	$T_g > 500^\circ C$
Durabilité faible	Durabilité élevée

- Comment augmenter la durabilité chimique?

- addition d'oxydes ( $Al_2O_3$  et/ou  $B_2O_3$ )
- substitution O/N
- redox en milieu fondu

# Redox et vitrocéramiques

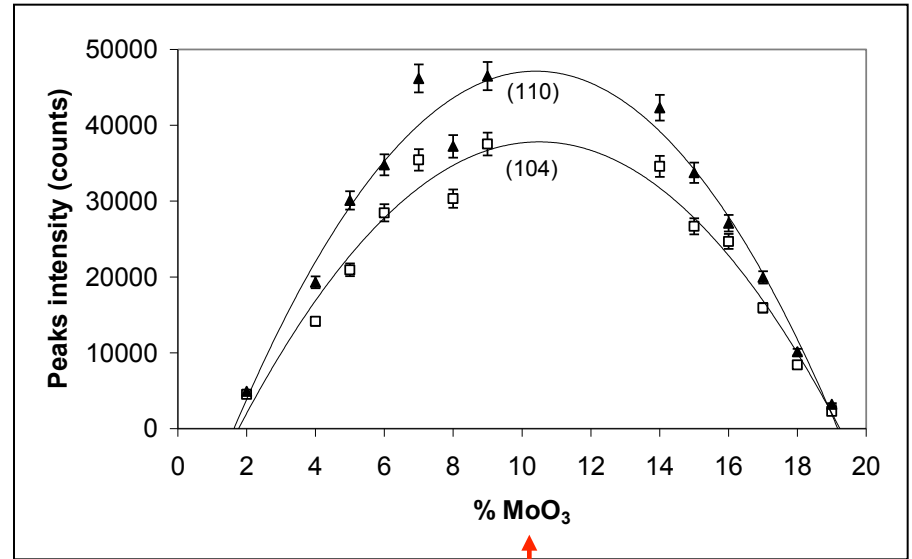
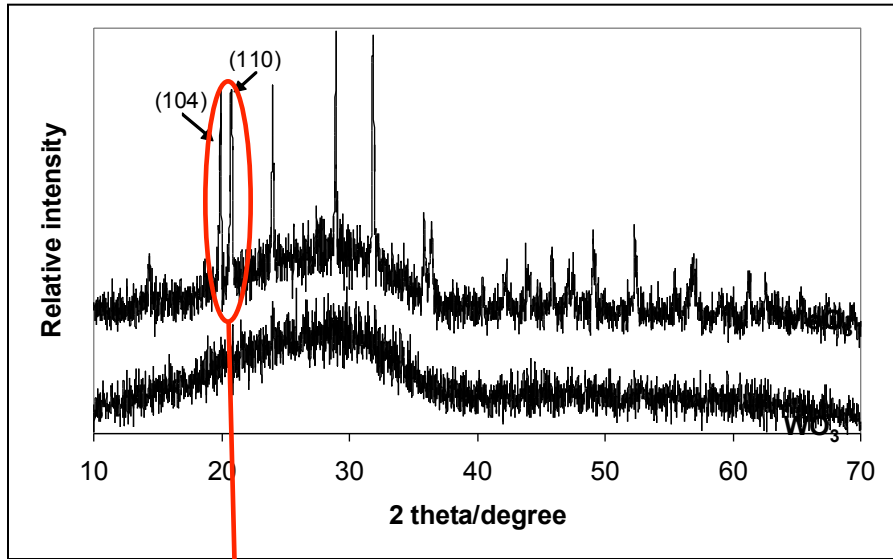
Group number:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	<b>Na</b>															<b>O</b>		
<i>s block</i>																<i>p block</i>		
						<b>Mo</b>	<i>d block</i>							<b>Sn</b>				
		*				<b>W</b>												
		†																

* lanthanides																			
	<i>f block</i>																		
† actinides																			

# Redox et vitrocéramiques

80 NaPO<sub>3</sub> - (20-x) SnO - x RO<sub>3</sub> avec R = W ou Mo

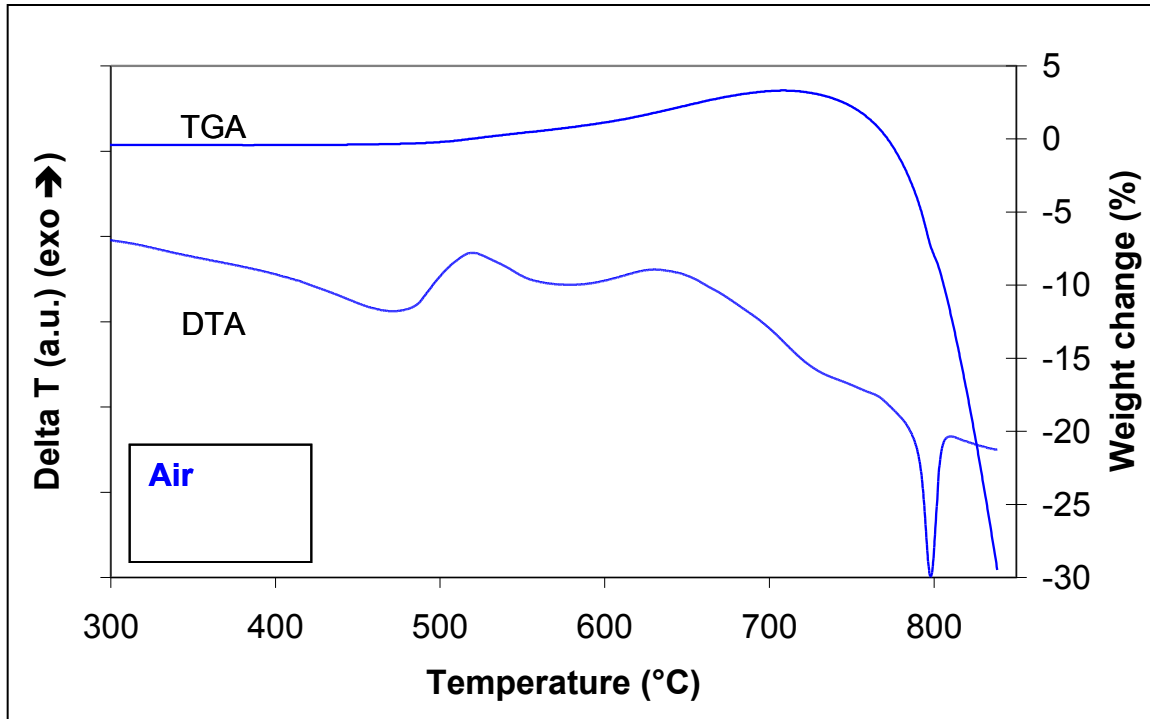


- WO<sub>3</sub> : Amorphe
- MoO<sub>3</sub> : - Présence de NZP : NaSn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> **ou** NaMo<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
- Maximum pour Mo/Sn 1:1

# Redox et vitrocéramiques

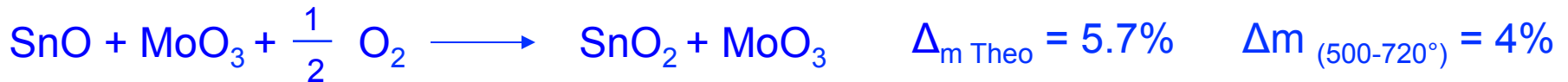
• SnO - MoO<sub>3</sub>

$T_m(\text{MoO}_3) = 801^\circ\text{C}$



DRX:

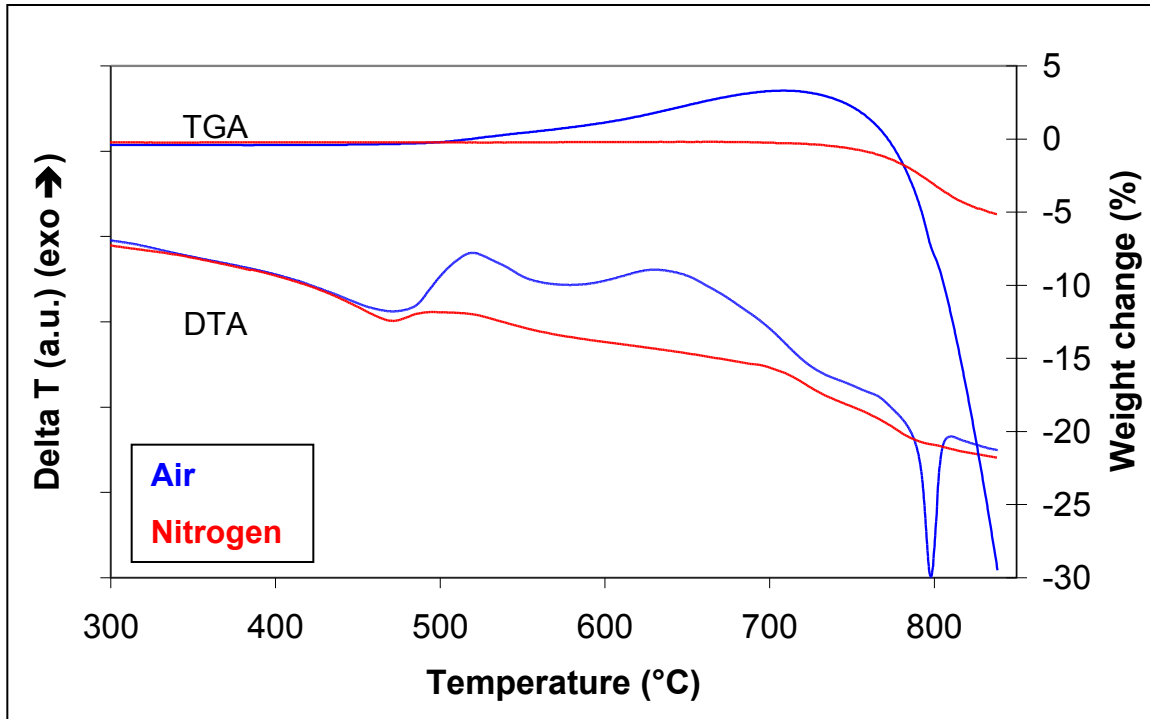
- SnO<sub>2</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> - 2MoO<sub>3</sub> (M)



# Redox et vitrocéramiques

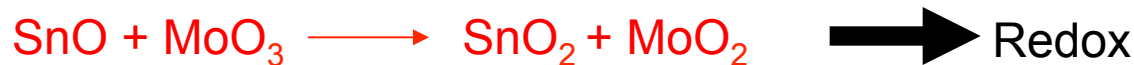
• SnO - MoO<sub>3</sub>

$T_m(\text{MoO}_3) = 801^\circ\text{C}$



DRX:

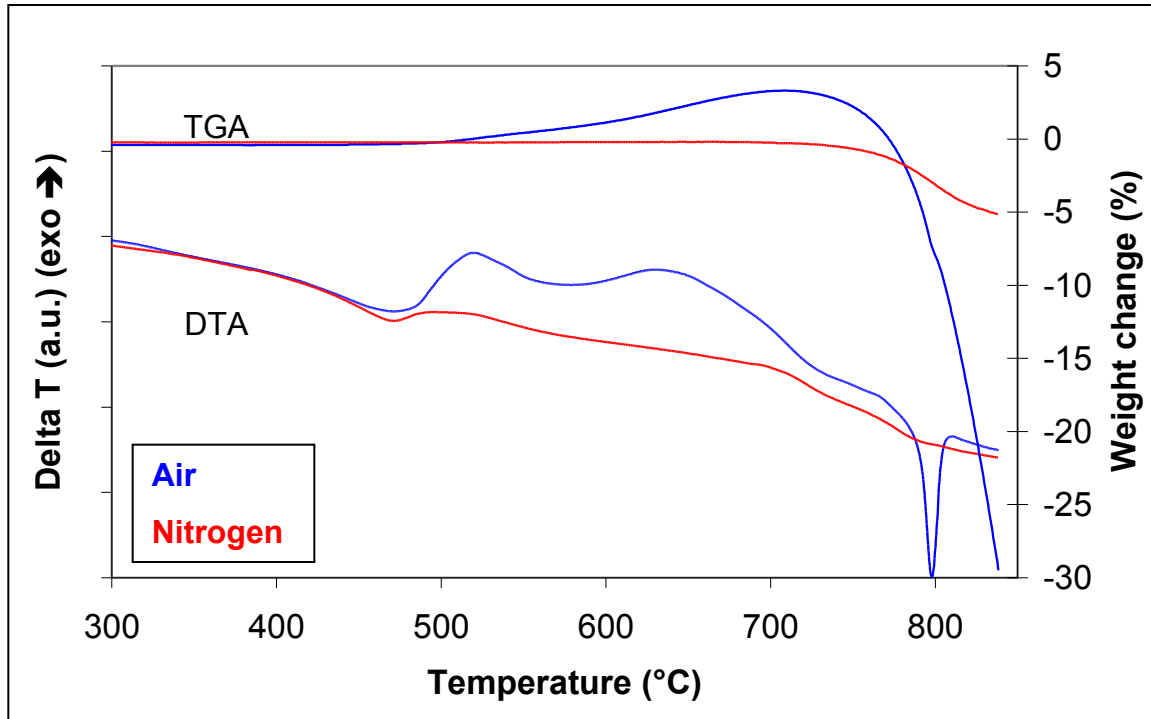
- SnO<sub>2</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> - 2MoO<sub>3</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> (M)
- MoO<sub>2</sub> (M)



# Redox et vitrocéramiques

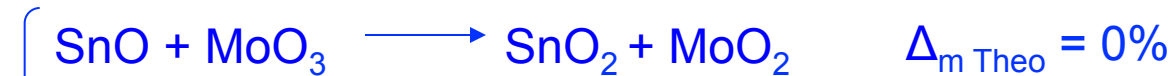
• SnO - MoO<sub>3</sub>

$T_m(\text{MoO}_3) = 801^\circ\text{C}$



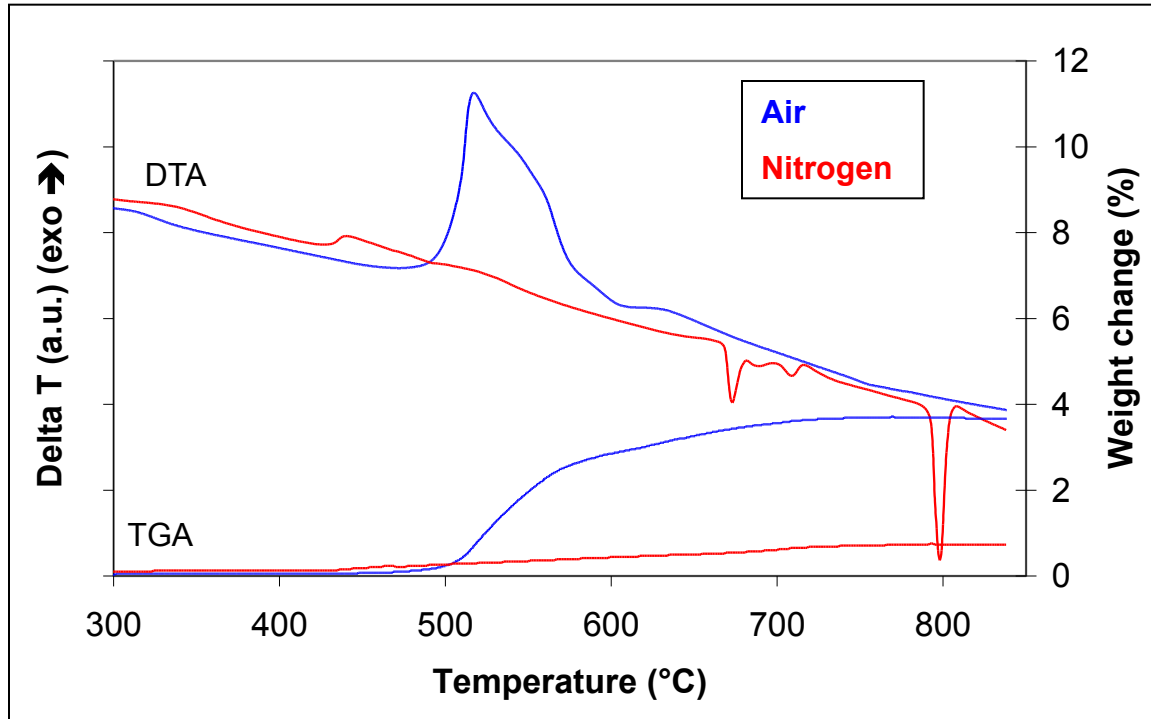
DRX:

- SnO<sub>2</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> - 2MoO<sub>3</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> (M)
- MoO<sub>2</sub> (M)



# Réactivité à l'état solide

- SnO - WO<sub>3</sub>



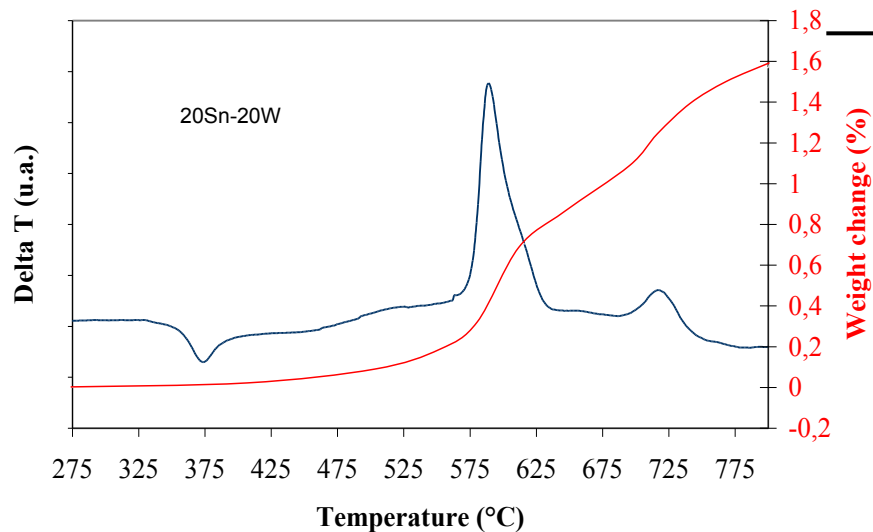
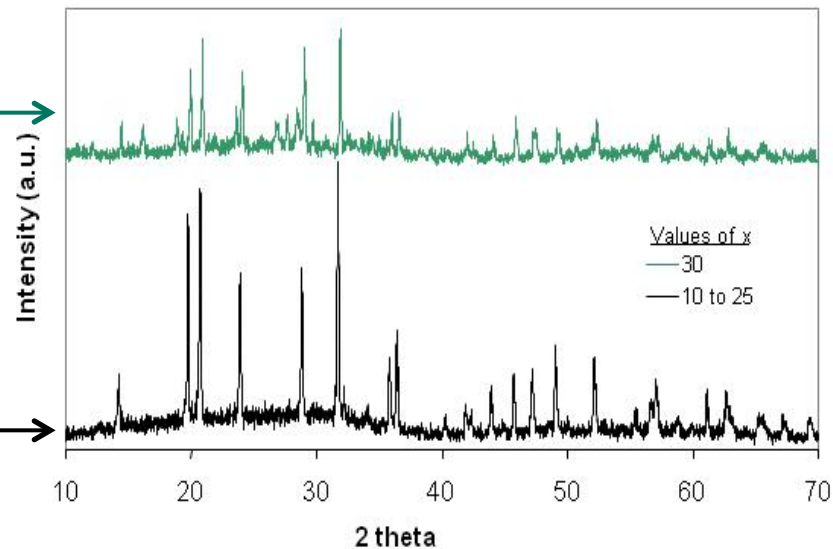
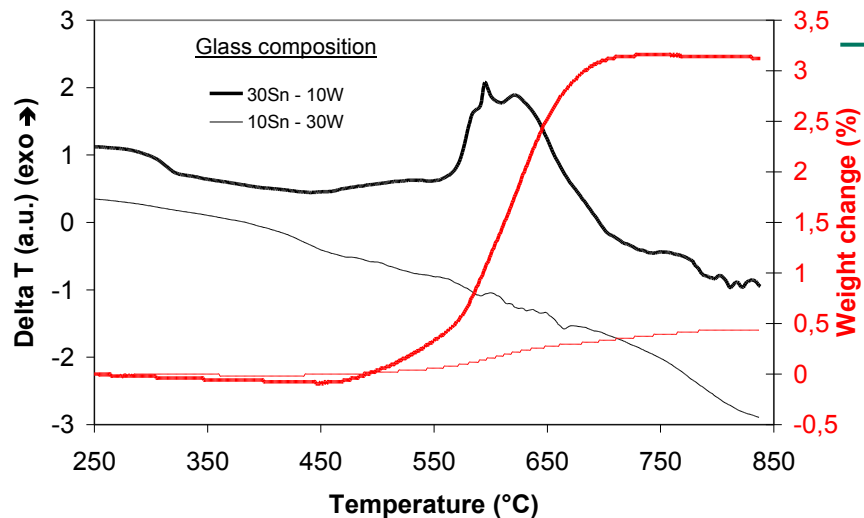
## DRX:

- SnO<sub>2</sub> (M)
- WO<sub>3</sub> (M)
- SnWO<sub>4</sub> (M)
- SnO<sub>2</sub> (m)
- WO<sub>3</sub> (m)





# Réactivité à l'état solide



- $\text{WO}_3$  est nécessaire
- $\text{W/Sn} = 1 \Rightarrow \text{NZP pure}$
- $\text{W/Sn} \neq 1 \Rightarrow \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{M}) + \text{SnO}_2(\text{M})$   
 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{m}) + \text{NZP}(\text{m})$

## Frittage réactif

Phosphates inorganiques: NZP

- structure type:  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$
- stabilité : **température, composition chimique**
- applications:
  - catalyseurs pour réduction NOx
  - inertage déchets nucléaires
  - expansion thermique ajustable
  - conducteurs ioniques

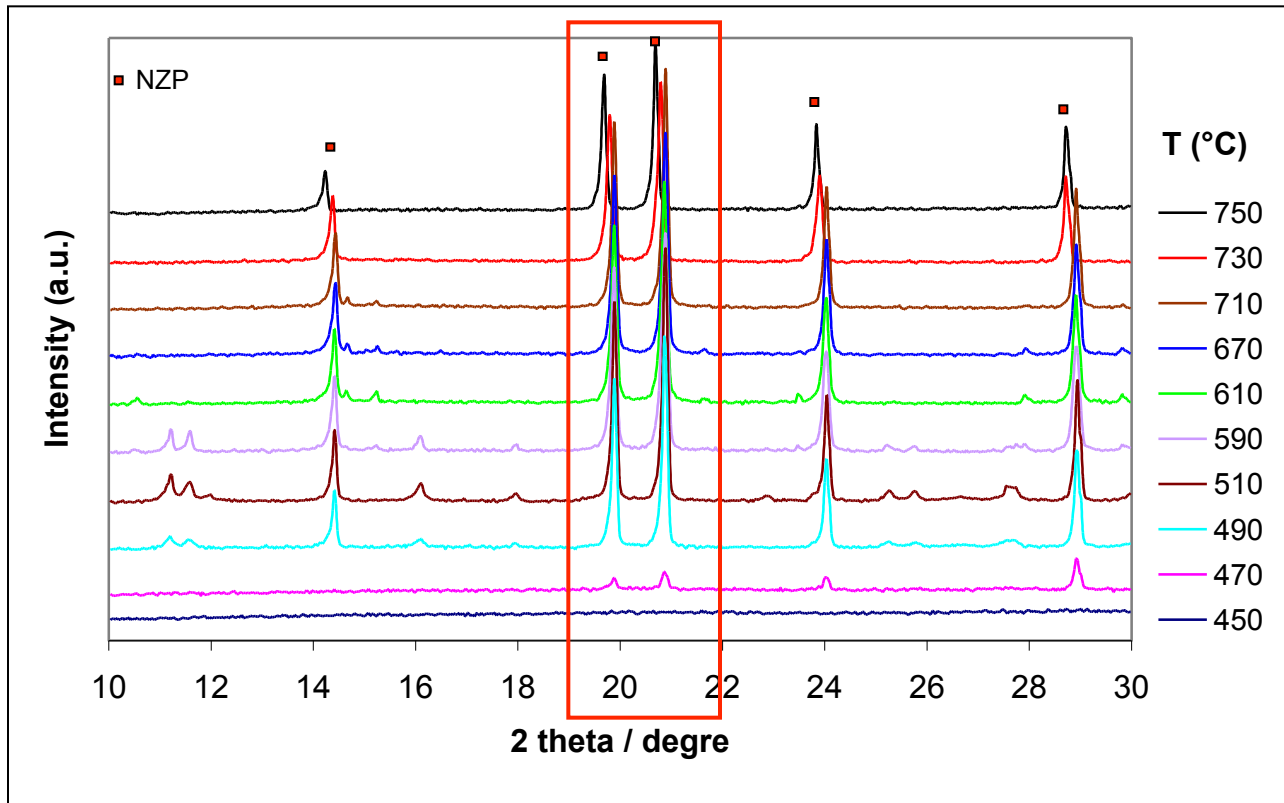
NZP est **difficile** à obtenir sous forme de massifs :

- hautes températures
- temps de frittage

Voie basse-température  phase NZP à partir du frittage réactif d'un verre de phosphate

# Frittage réactif

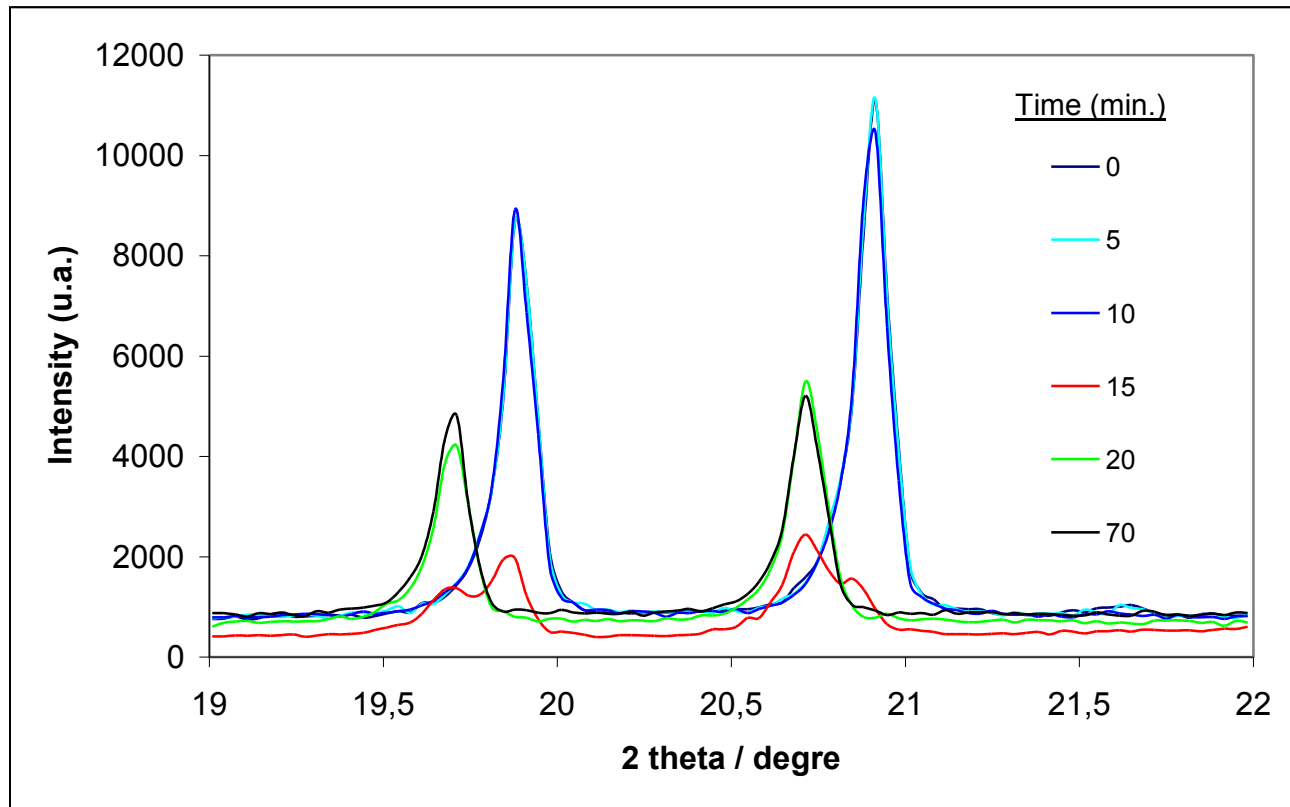
Q=10°C/min. Temps d'acquisition = 7 min.



- Début de cristallisation phase NRP à 470°C
- 490 - 710°C : phase(s) secondaire(s)
- 710 - 750°C : décalage (0.2°) ⇒ variation de volume de l'échantillon

# Frittage réactif

T = 750°C. Temps d'acquisition = 190 s.



- Intensité des pics : max après 5 minutes
- 15 minutes : état intermédiaire dû à la variation de volume
- 20 minutes : plus de variation de volume  $\Rightarrow$  la réaction est terminée

# Frittage réactif



*Chauffage micro-onde  
750 W – 2.45 GHz*

**verre**



*Broyage  
+  
pressage à froid*

**green body**

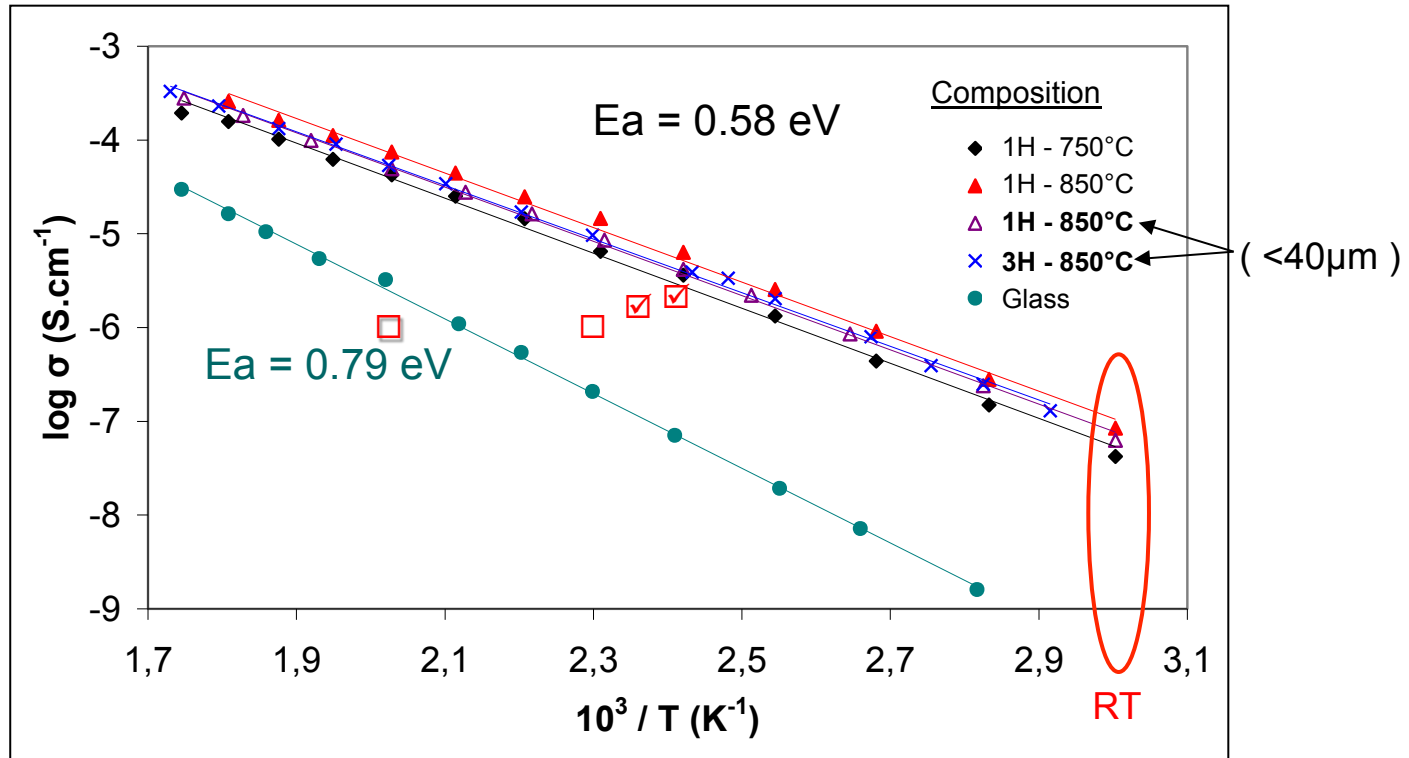


*Frittage (T, t)  
sous air*

**Vitro-céramique NZP**



# Frittage réactif



□ Nasicon  
 ✓ vitro-céramique

Conducteurs ioniques	Super	$10^{-4} - 10^{-1}$
	Bon	$10^{-10} - 10^{-5}$
	Faible	$< 10^{-10}$

# Redox et propriétés optiques

Group number:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
																O			
	Na												Al		P				
s block		Ca		Ti								Zn			<i>p block</i>				
		Ba		Nb		<i>d block</i>													
			*																
			†																

* lanthanides																		
	<i>f block</i>																	
† actinides																		

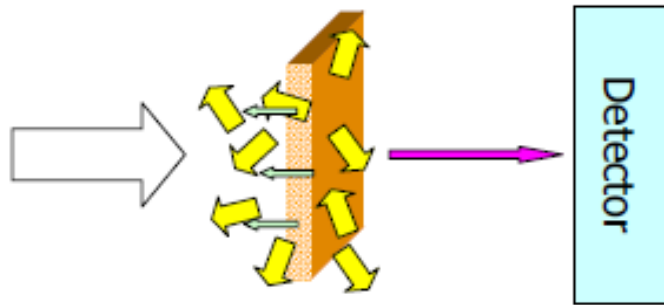
## Redox et propriétés optiques

n° verre	NaPO <sub>3</sub>	Tg(°C)	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	75	495					12.5		12.5
2	62.5	555	12.5						25
3	60	461				30			10
4	55	530		10	10		7.5	5	12.5
5	50	546		12.5		10	7.5	5	15
6	55	520	22.5				7.5	5	10
7	75	500					7.5	5	12.5
8	60	397	10			30			
9	50	-		10	10		10	5	15
10	75	459					12.5	12.5	
11	55	554		22.5			7.5	5	10
12	40	540	20			20		10	10
13	40	555	10			20		15	15
14	40	565	15			15		15	15
15	80	477	10				10		
16	50	577	25						25
17	60	476		10			30		
18	80	354		10		10			
19	70	403		10		20			
20	60	448				20		20	
21	66.67	487	16.67						16.66
22	50	-		15		7.5	7.5	5	15
23	40	585	20			10		15	15
24	60	-					12.5	7.5	20



## Redox et propriétés optiques

- Spectroscopie en Réflexion diffuse

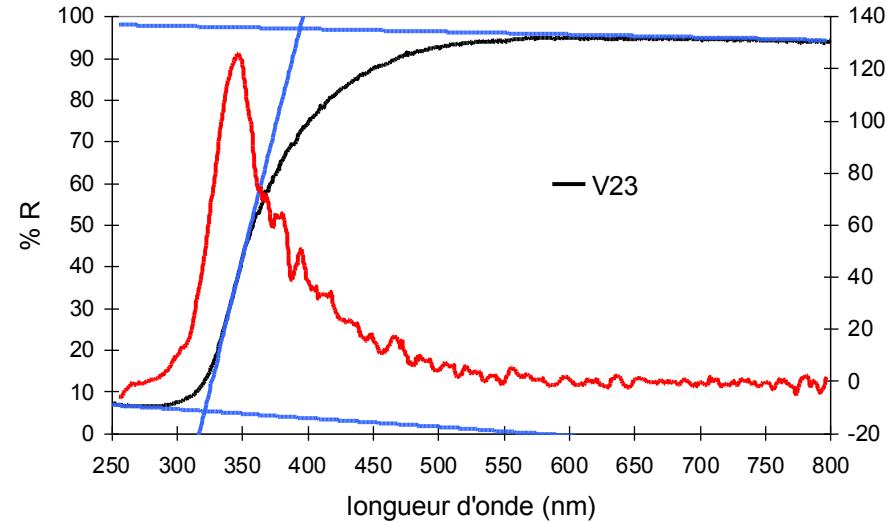
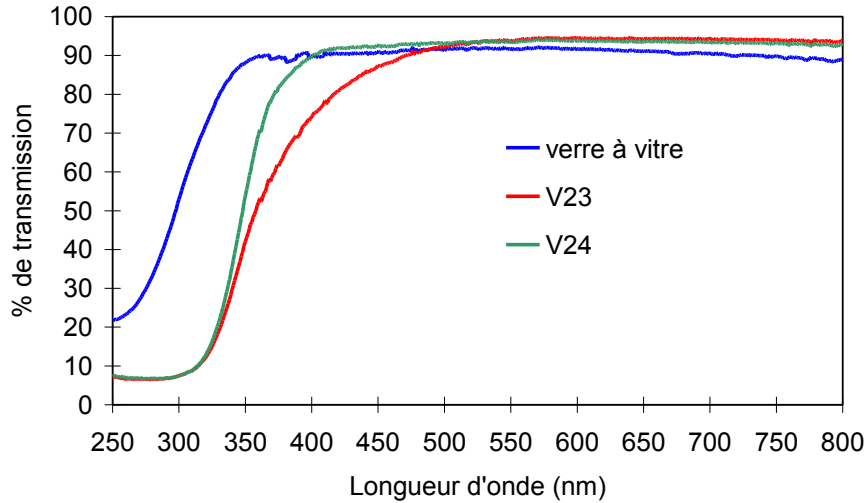


Lumière transmise # lumière réfléchi

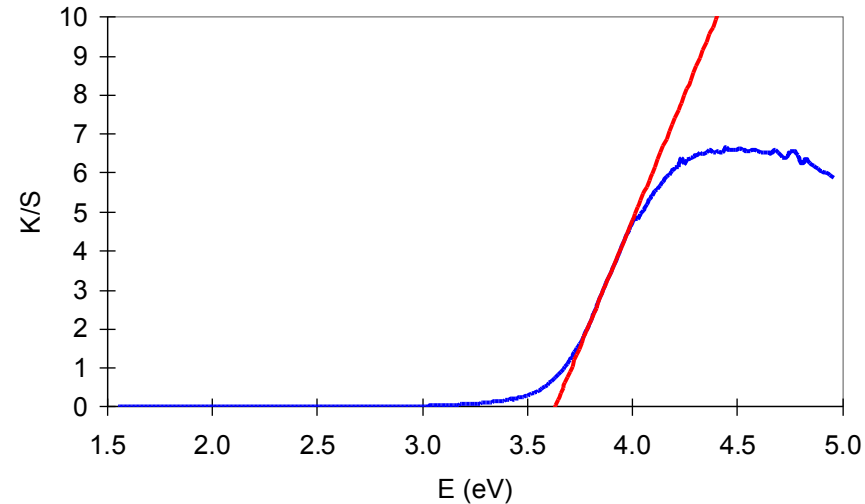
Particules: orientation aléatoire et  $D > \lambda$   
⇒ Lumière pénètre  
⇒ réflexions, réfractions, diffraction  
⇒ émerge de manière diffuse à la surface  
⇒ réflexion diffuse # transmittance

- Spectre en réflexion diffuse
  - UV ⇒ absorption importante ⇒ minimum réflexion diffuse
  - Visible ⇒ pas d'absorption ⇒ maximum réflexion diffuse
- UV-Visible (250-800 nm) - pas: 1 nm - temps d'intégration : 0.5 s - m= 1g –  
150µm < D < 350 µm – illuminant = D65 (lumière du jour à midi)

# Redox et propriétés optiques



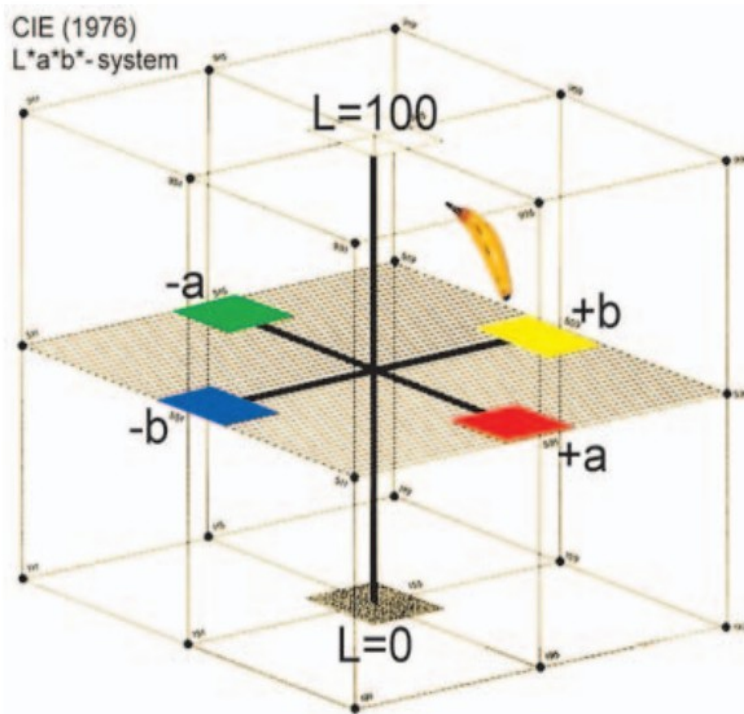
- coupure UV  $\Rightarrow$  band gap optique  
 Silicates > 4 e.V.  
 Phosphates  $\sim$  3.5 e.V.
- $n_D \nearrow$  Transmission  $\searrow$   
 Verre à vitre  $\sim$  92%



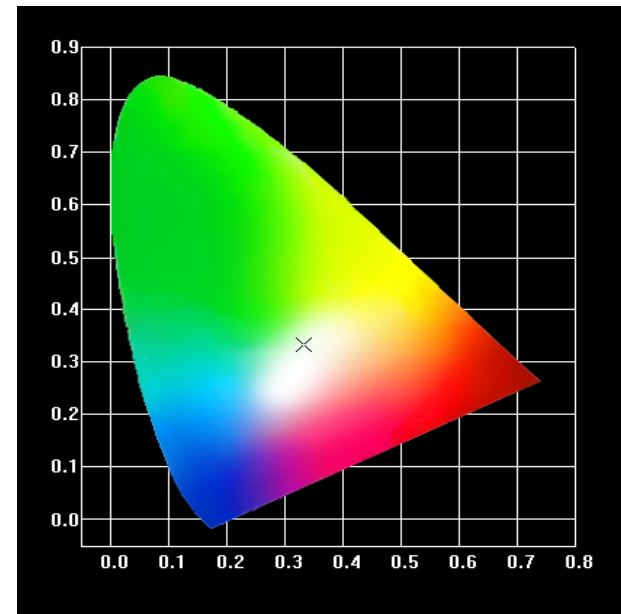
# Redox et propriétés optiques

## CIE L\*a\*b\* (1976)

- $L^*$  est la luminance : 0 (noir) à 100 (blanc).
- composante  $a^*$ : rouge (positive) au vert (négative) - (0 = gris)
- composante  $b^*$ : jaune (positive) au bleu (négative) - (0 = gris)

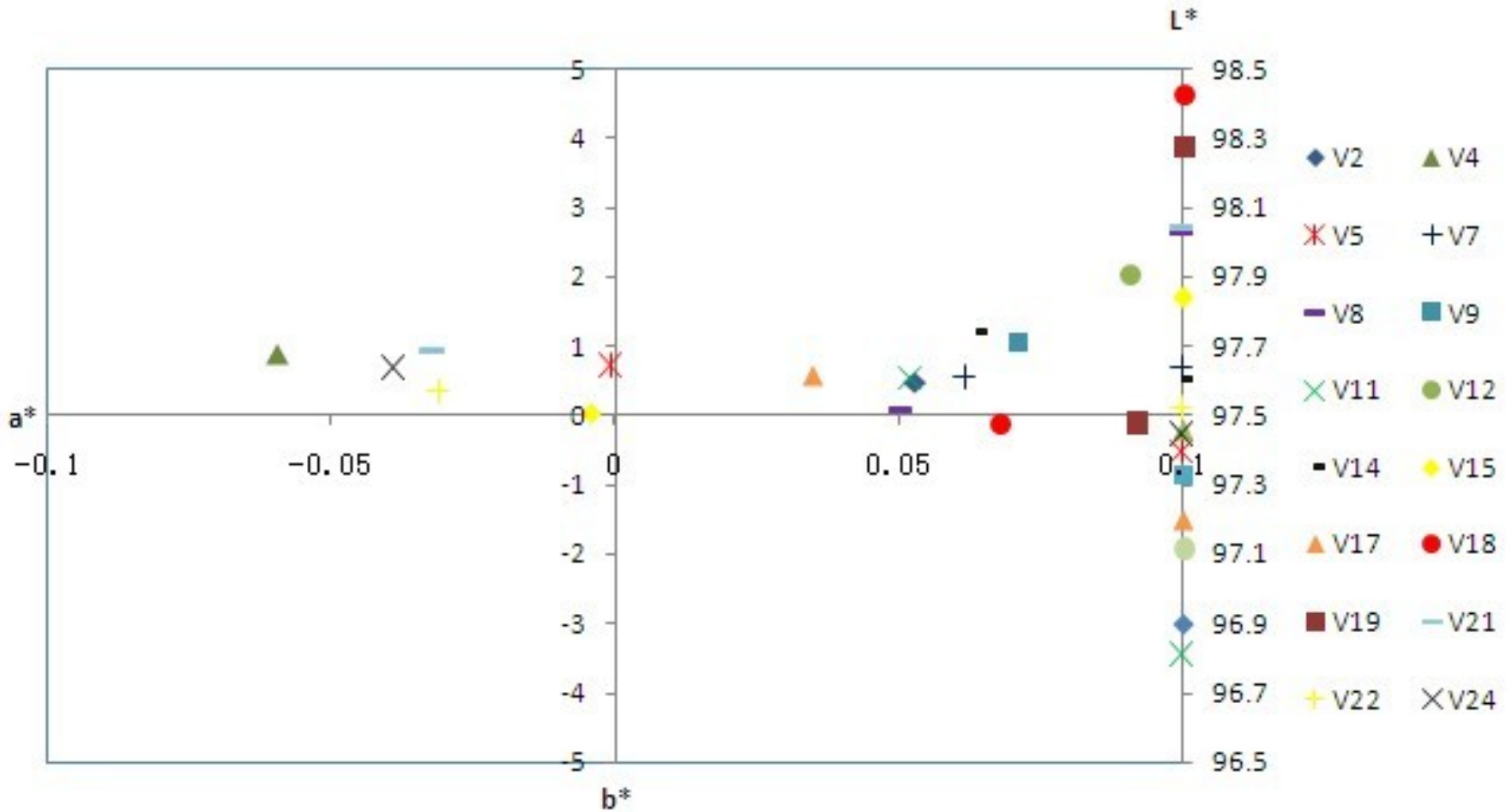


CIE L\*a\*b\* (1976)



CIE XYZ(1932)

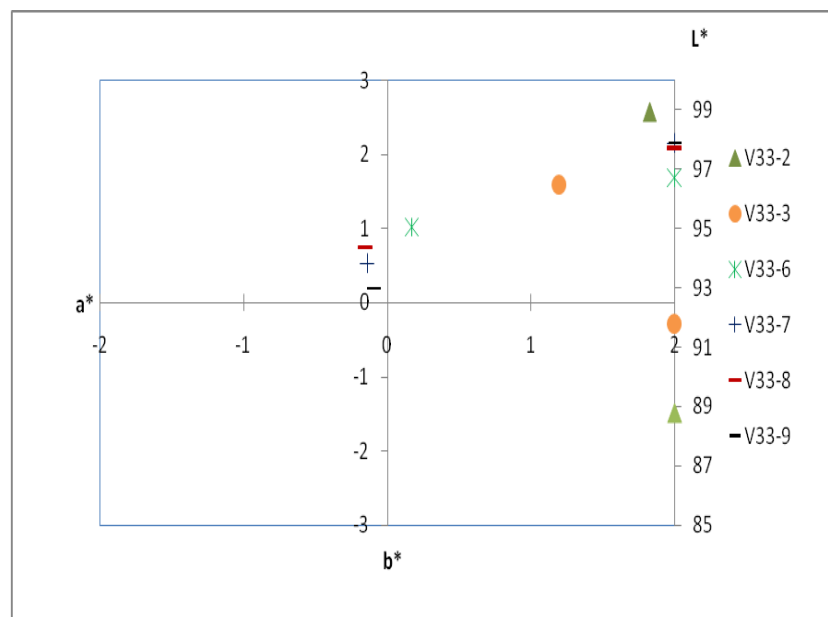
# Redox et propriétés optiques



⇒ Transparence max. Mais  $45\% \text{NaPO}_3 - 20\% \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - 20\% \text{ZnO} - 15\% \text{Nb}_2\text{O}_5$

## Redox et propriétés optiques

n°	NaPO <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ZnO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
V33-2	40%	20%	20%	15%	5%			
V33-3	40%	20%	20%	15%		5%		
V33-6	40%	20%	20%	15%	5%			1% wt.
V33-7	40%	20%	20%	15%	5%		1% wt.	
V33-8	40%	20%	20%	15%		5%		1% wt.
V33-9	40%	20%	20%	15%		5%	1% wt.	

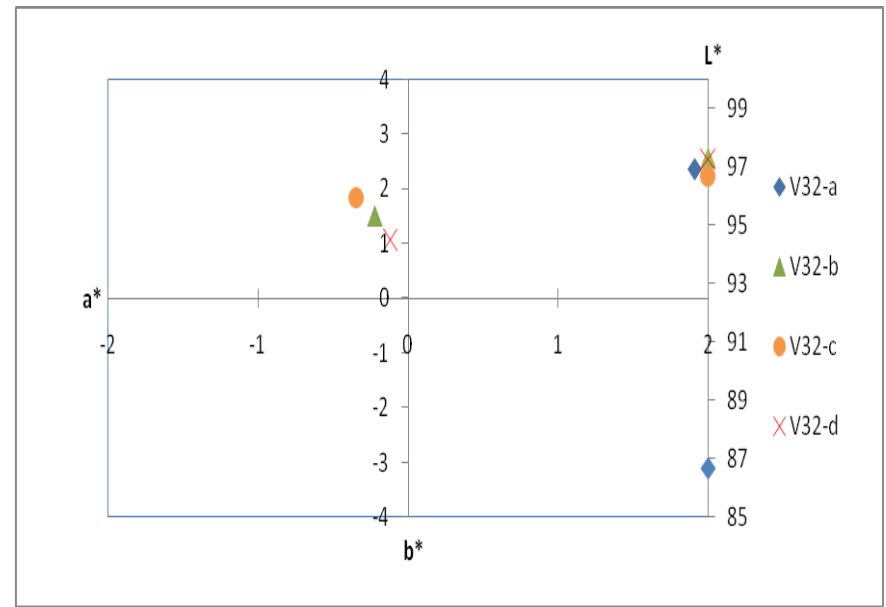
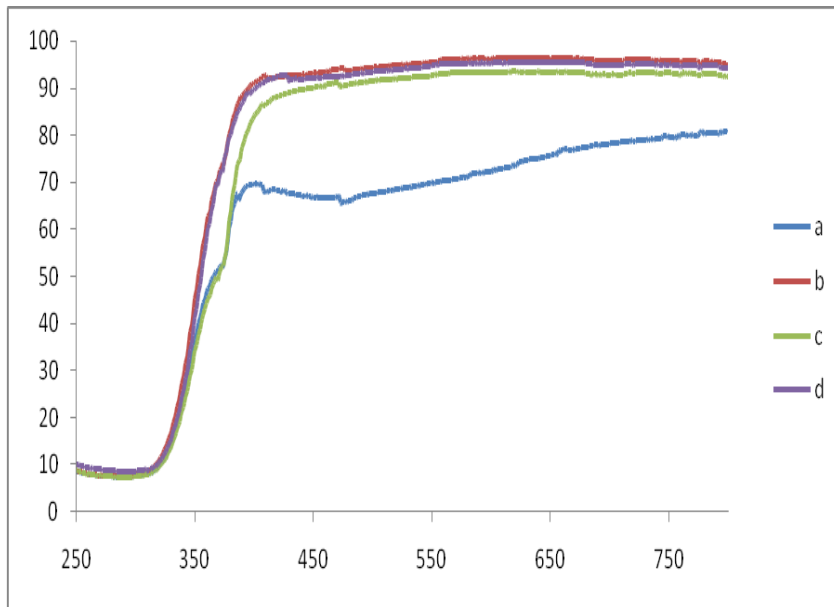


# Redox et propriétés optiques

50%NaPO<sub>3</sub>-20%ZnO-15%TiO<sub>2</sub>-15%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

⇒ DR # verre à vitre !

n°	NaPO <sub>3</sub>	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
V32-a	50%	20%	15%	15%		
V32-b	50%	20%	15%	15%		0.5% wt.
V32-c	50%	20%	15%	15%		1% wt.
V32-d	50%	20%	15%	15%	1% wt.	



## Redox et propriétés optiques

	Fusion (°C)	Tg (°C)	Hv (MPa)	E (GPa)	DR (g.cm <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )
verre à vitre	~1500	~550	4500	70	1.08 10 <sup>-8</sup>
<b>sélection</b>	<b>1000</b>	<b>540</b>	<b>4810</b>	<b>80</b>	<b>1.60 10<sup>-8</sup></b>



## Collaborateurs:

Courtney Calahoo, Ullie et Joe Zwanziger (Dalhousie)

Sébastien Chenu, Gao Lin, Gang Zhou, Ronan et Laurent (Rennes)

Chemistry department  
Dalhousie University - CANADA



Glass and Ceramic group  
University of Rennes - FRANCE



*Redox et verres de phosphates*

