



Colloque SIP – 50 ans du Centre des Matériaux

Apports de la chimie des solutions pour l'élaboration de matériaux

Jean-François Hochepped, *Centre des Matériaux, Mines ParisTech*

De la solution au matériau: la précipitation

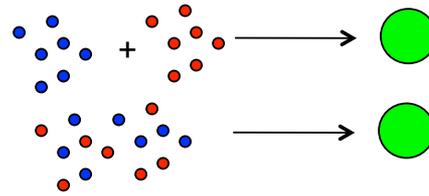
Pour former des (hydr)oxydes:



Pour former des métaux



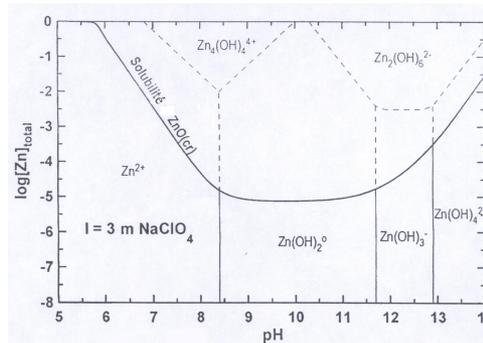
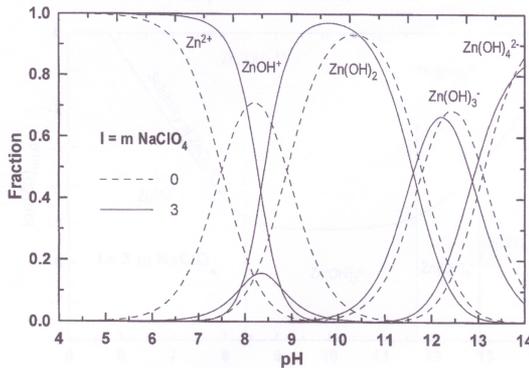
grâce à un agent réducteur



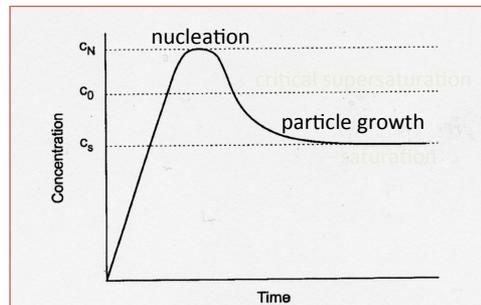
Précipitation par mélanges de réactifs

Pré-mélange non réactif, sursaturation induite par changement de température (le plus souvent)

Thermodynamique



cinétique



CHOIX

Système chimique: réactifs et solvant

Précipitation homogène ou mélange réactif

Réacteurs: batch vs continu, mélangeurs, chauffage traditionnel ou micro-ondes....

Précipitation d'hydroxydes

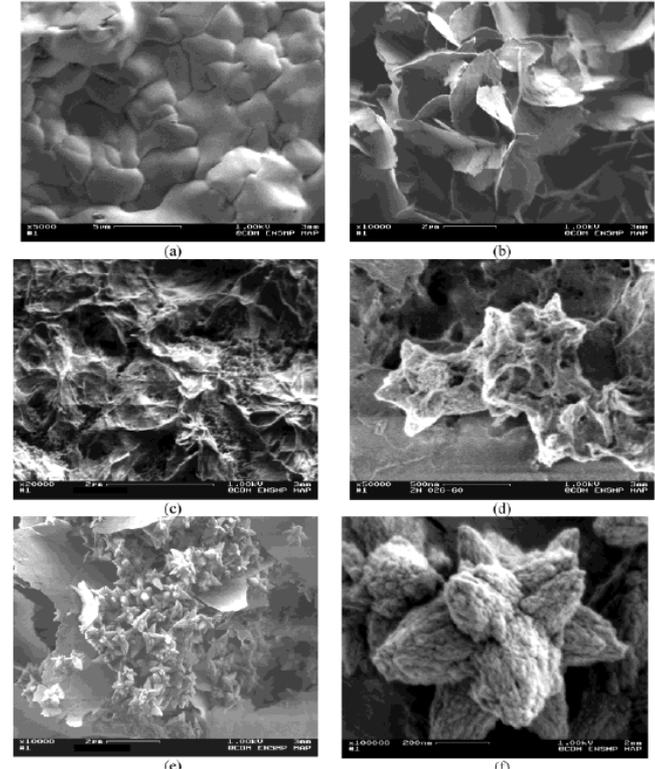
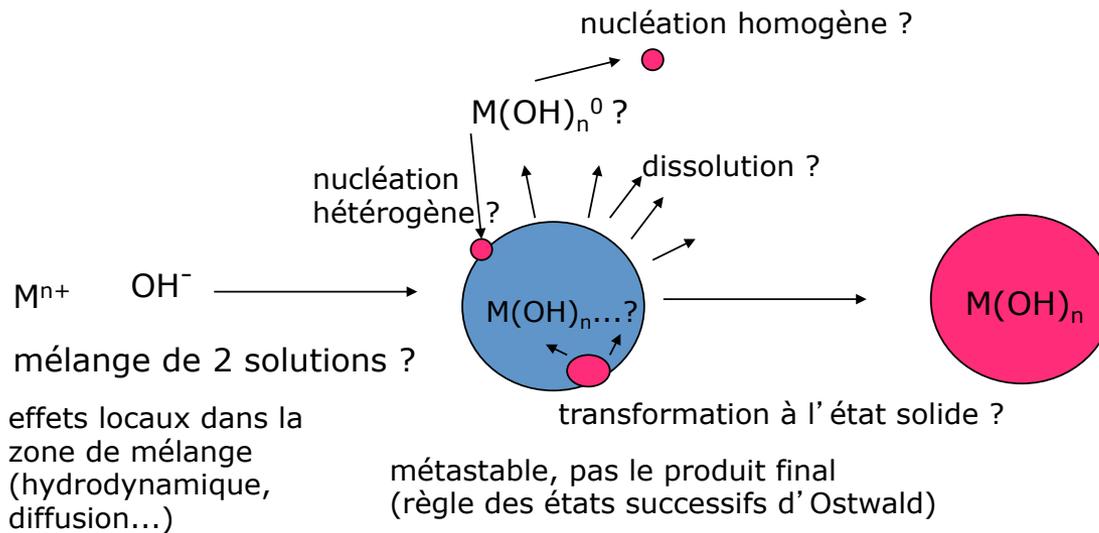
Mélange de 2 solutions...

- Réaction dans la zone de mélange**: hydrodynamiques, micro and macromélange..effets locaux
- Jets séparés**: nucléation et croissance dans le « bulk »: contrôle des conditions physico-chimiques
- Règle des états successifs: les **phases métastables** précipitent d'abord, leur **transformation** en produit final dépend des conditions physico-chimiques du « bulk »

Précipitation homogène chauffage

- Thermohydrolyse** (acide Fe^{3+} or Ti^{4+})
- décomplexation de complexes amminés** (éléments de transition divalents)
- Base retard** (générée in-situ): décomposition de l'urée (hydroxycarbonates amorphes)

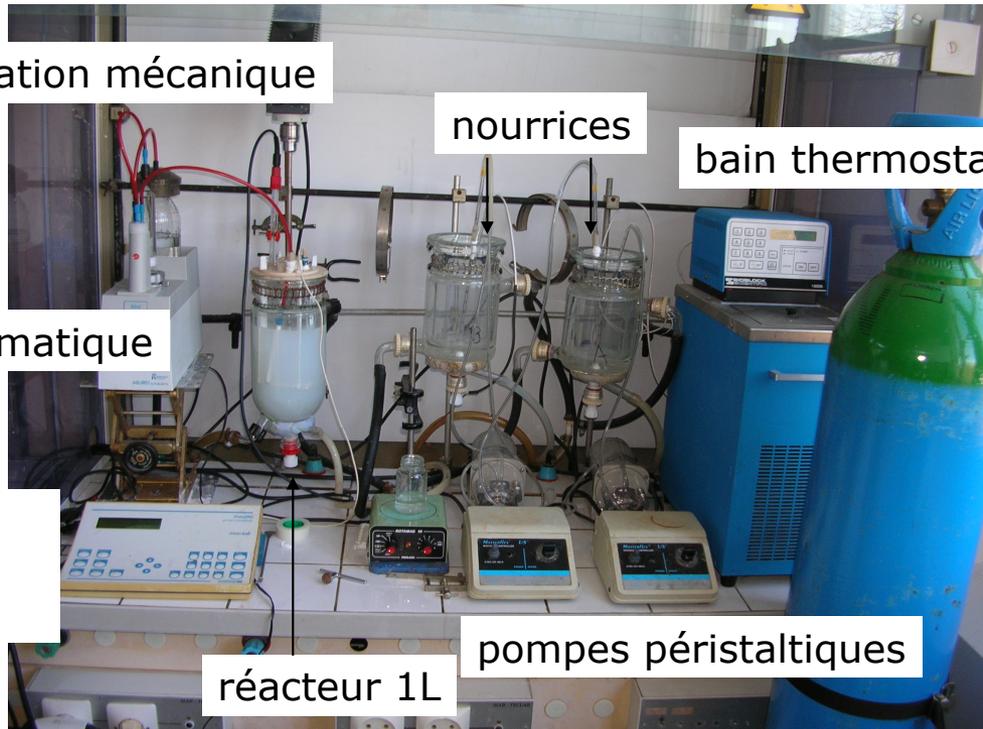
Précipitation d'hydroxydes en solution aqueuse: Des phénomènes complexes...



Évolution amorphe-hydroxyde-oxyde lors de la précipitation d'oxyde de zinc (Oliveira et al.) à pH 10,5, à 5,15,30,60,90 et 120 minutes

rôles clés du pH et de la température

réacteurs pour la précipitation



agitation mécanique

nourrices

bain thermostaté

T contrôlée mais
lente à changer

burette automatique

pH-stat
(contrôle
burette)

pH contrôlé et sauts de
pH possibles

réacteur 1L

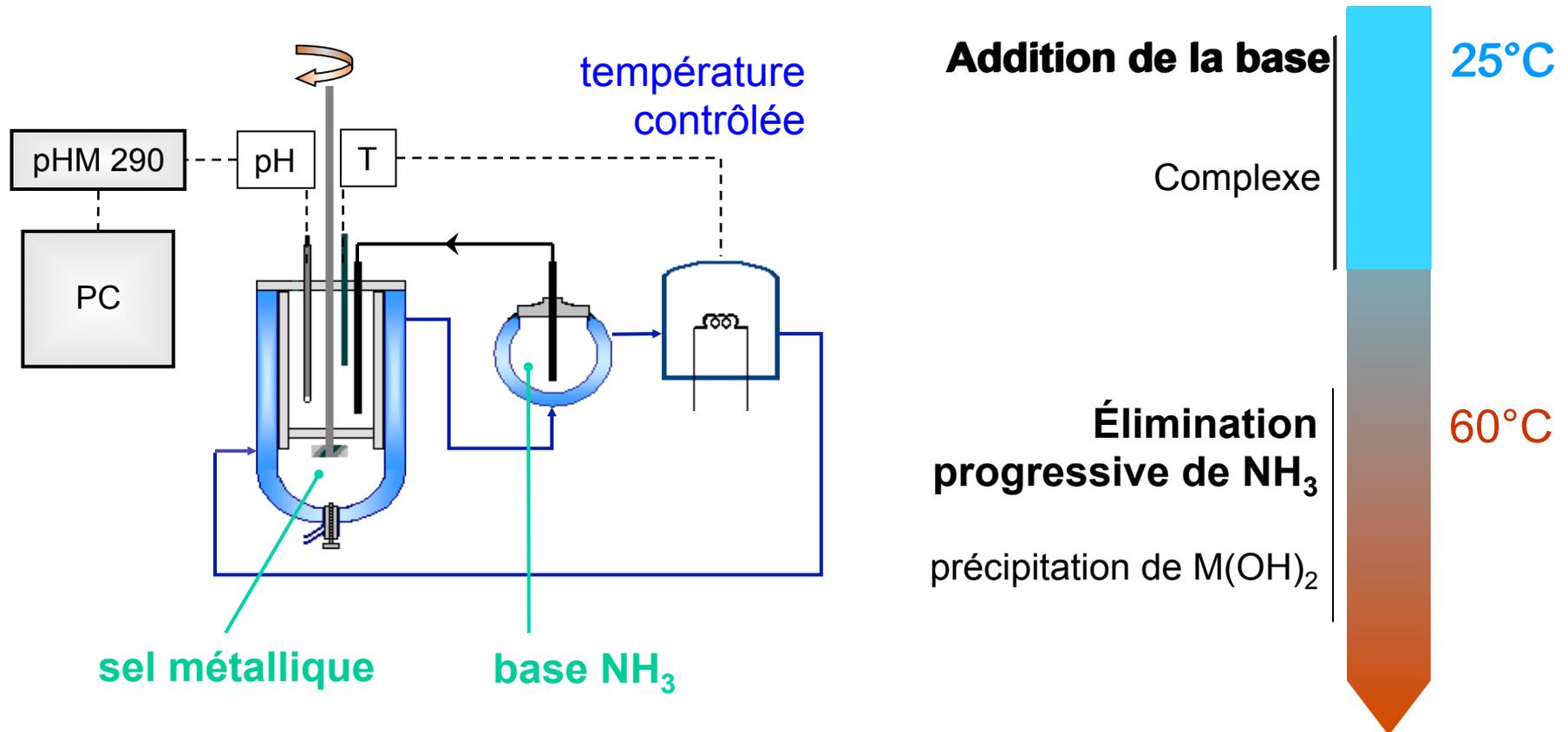
pompes péristaltiques

Précipitation homogène par déstabilisation des complexes à l'ammoniac (chauffage modéré)

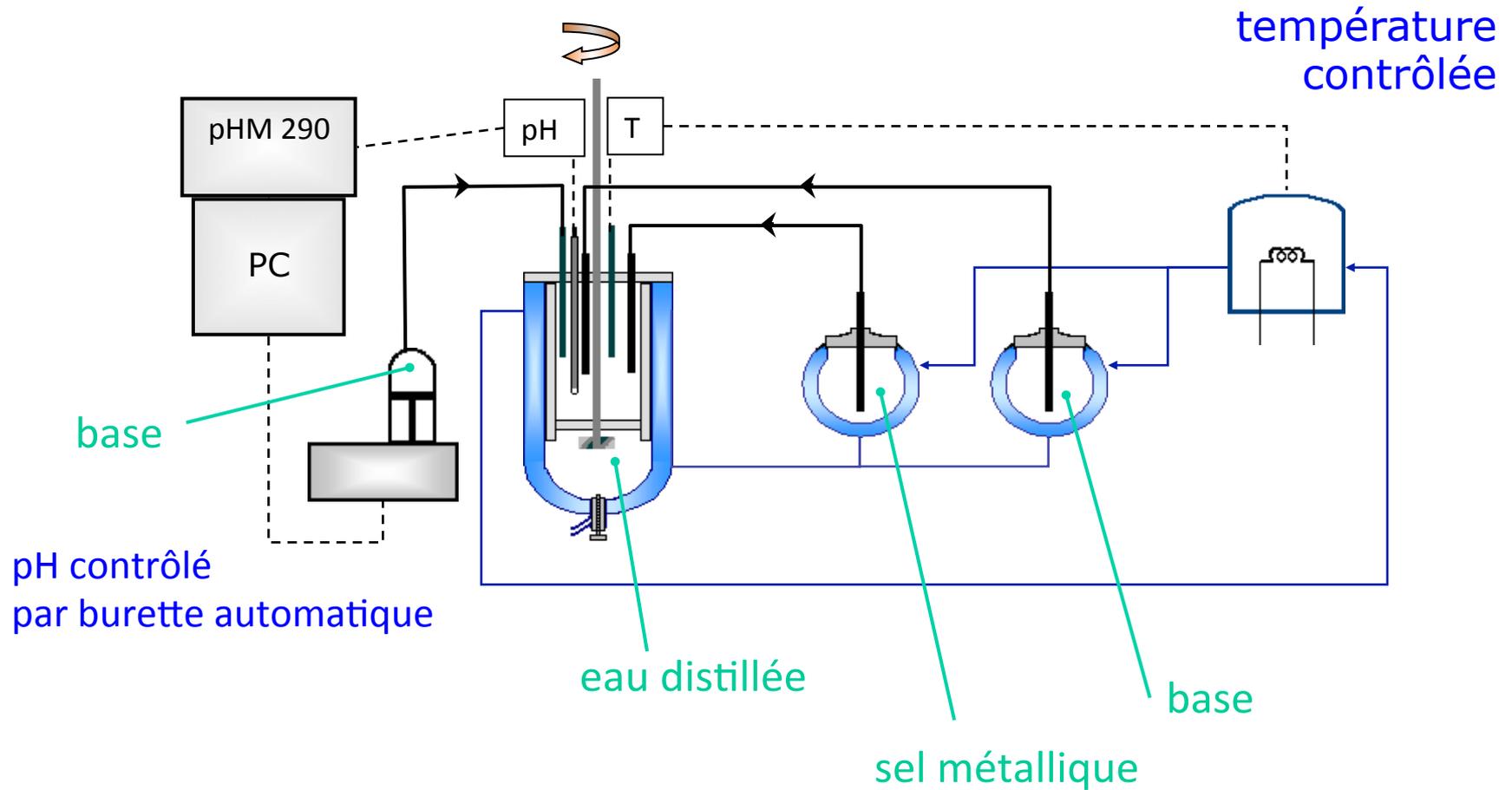
1) ajout progressif de la base NH_3 au sel métallique à 25°C



2) puis augmentation de la température (60°C), pH libre



Méthode du double jet à pH fixé

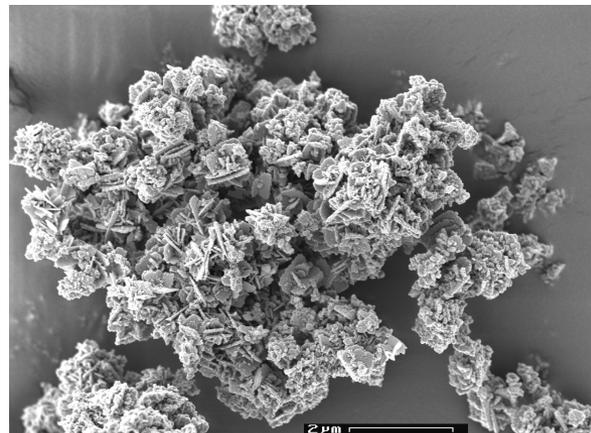


Contrôle morphologique par le choix du procédé

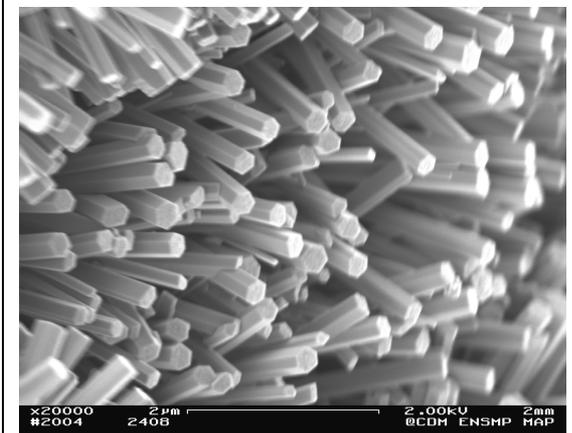
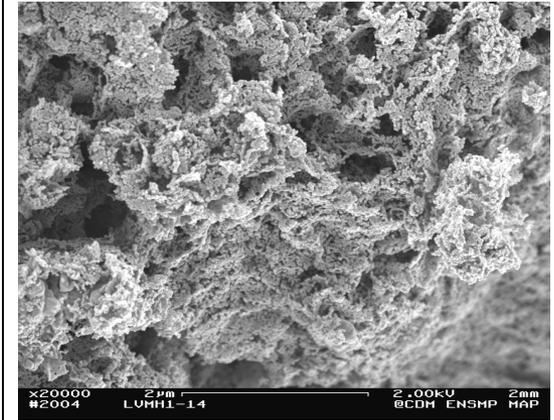
Exemple: ZnO

Transitions morphologiques induites par des variations de pH ou concentration

Propriétés optiques différentes (absorption UV et fluorescence)
Dispersabilité différente



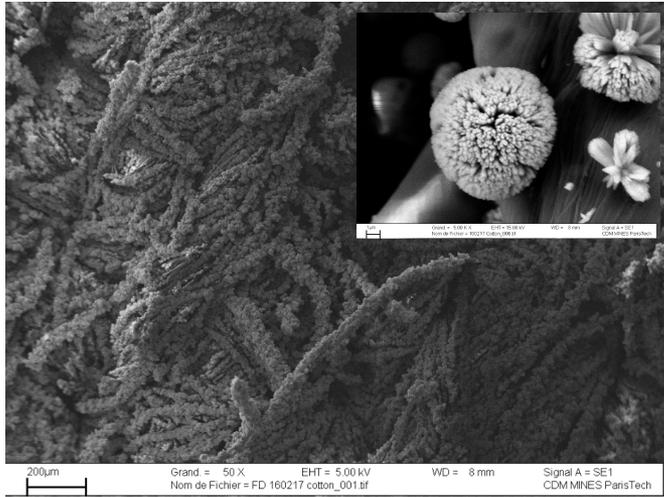
précipitation double jet



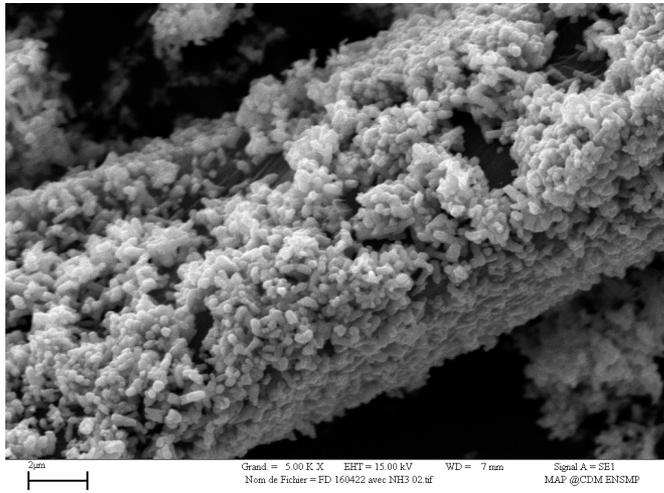
décomplexation d'ammoniac

Application : Synthèse de particules in-situ pour textiles photocatalytiques

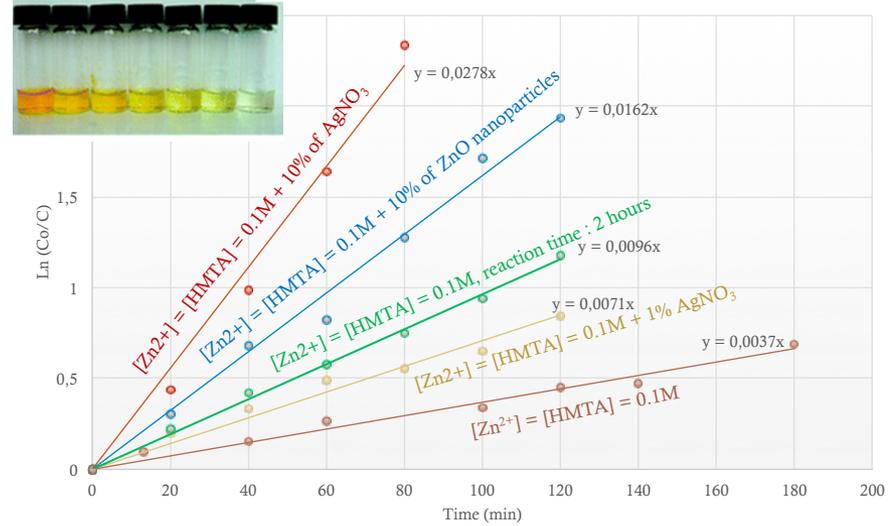
ZnO sur coton



pompons micrométriques



nanoparticules



Variété morphologique.

Seule la forme nano a une photoactivité exploitable.

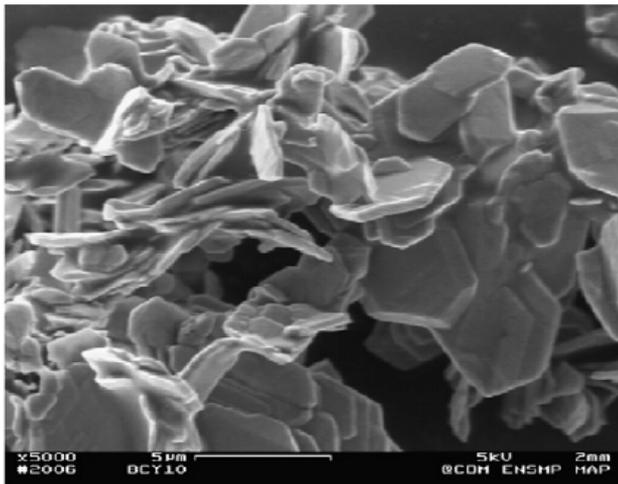
Optimisation: réduction taille et interface avec nanoparticules Ag.

thèse Delcourt

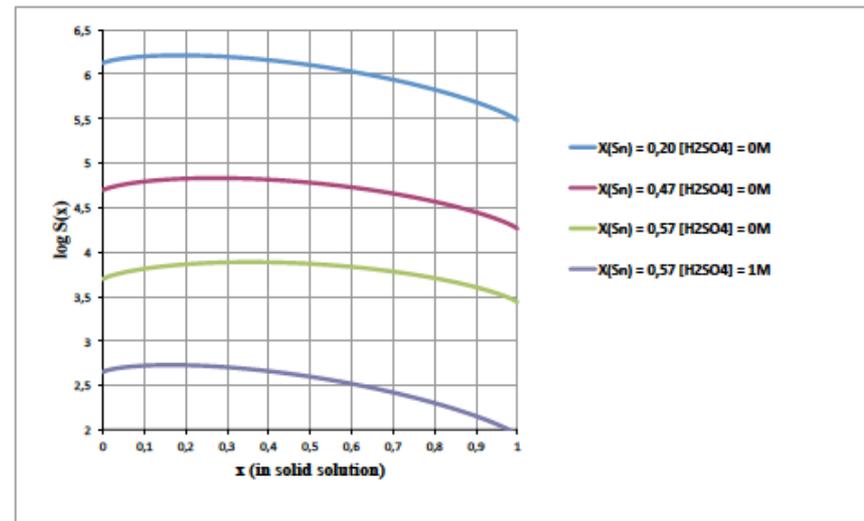
La co-précipitation

Solubilités des cations différentes:

- Aller vers les très fortes sursaturations:
- Systèmes non aqueux
- Coprécipités autres qu'hydroxydes: citrates, oxalates... puis calcination
- Calculs prédictifs (sursaturation par rapport à une composition de solide).



oxalate de Ba, Ce, Y précurseur de BCY



calcul de sursaturation pour la précipitation homogène de $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ (thèse Pichavant)

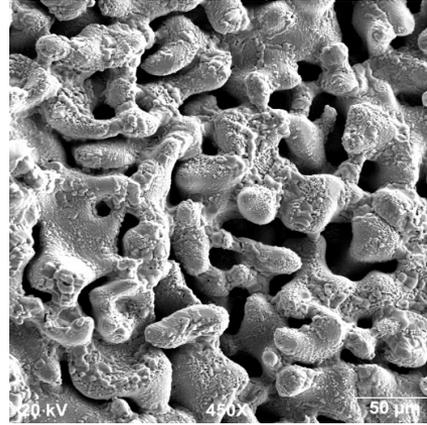
précurseurs coprécipités pour céramiques

mélange de
poudres
commerciales de
 TiO_2 et SnO_2

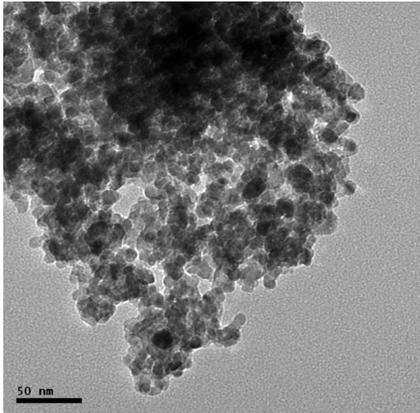
frittage
 1650°C



mauvais co-frittage



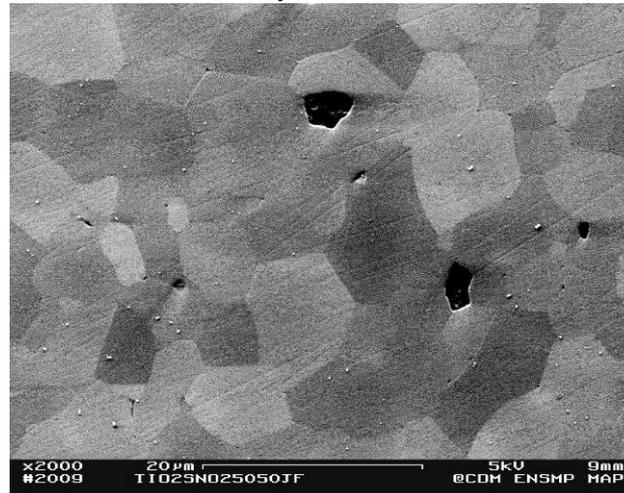
**$\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ coprécipité
en double jet**



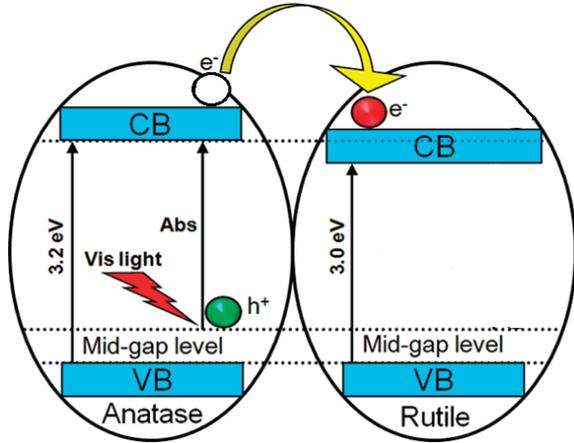
frittage
 1500°C



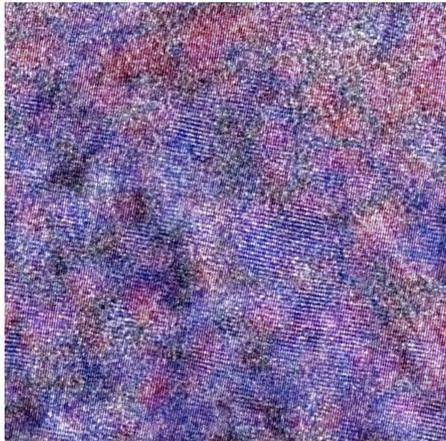
céramique dense



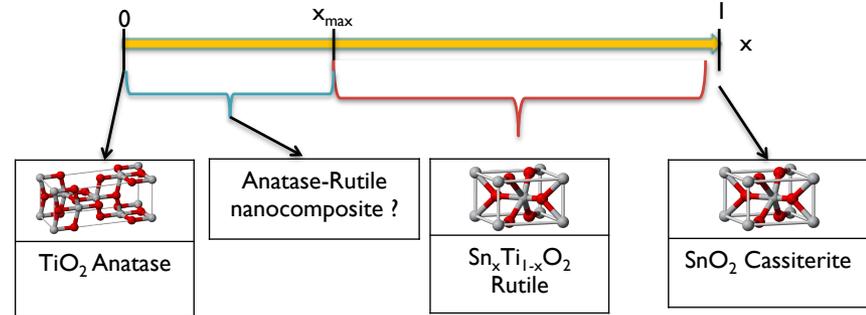
Synthèse de particules nanocomposites pour la photocatalyse par coprécipitation homogène Ti(IV) et Sn(IV)



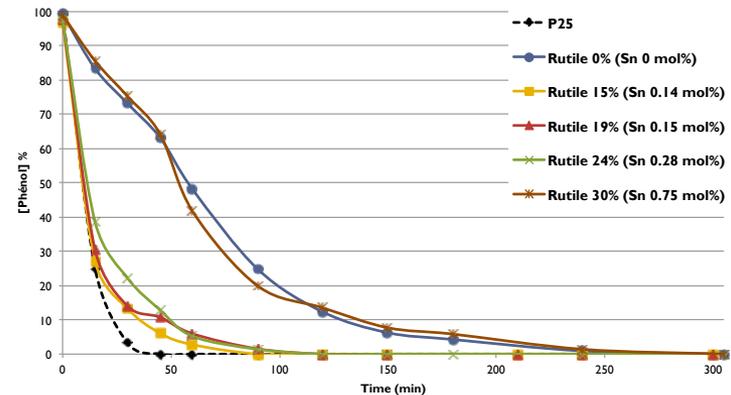
interface anatase-rutile favorable pour la photocatalyse



thermohydrolyse: nanocomposite poreux avec orientation interfaces $(001)_{\text{Rutile}}$ et $(011)_{\text{Anatase}}$



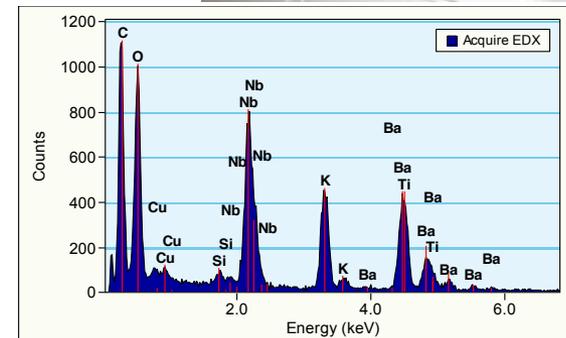
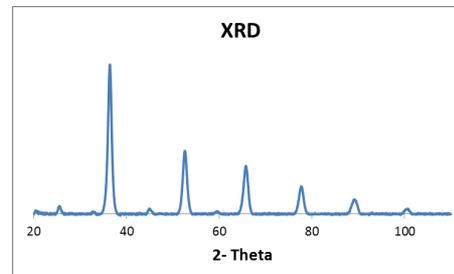
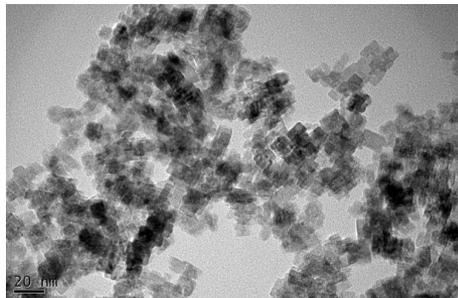
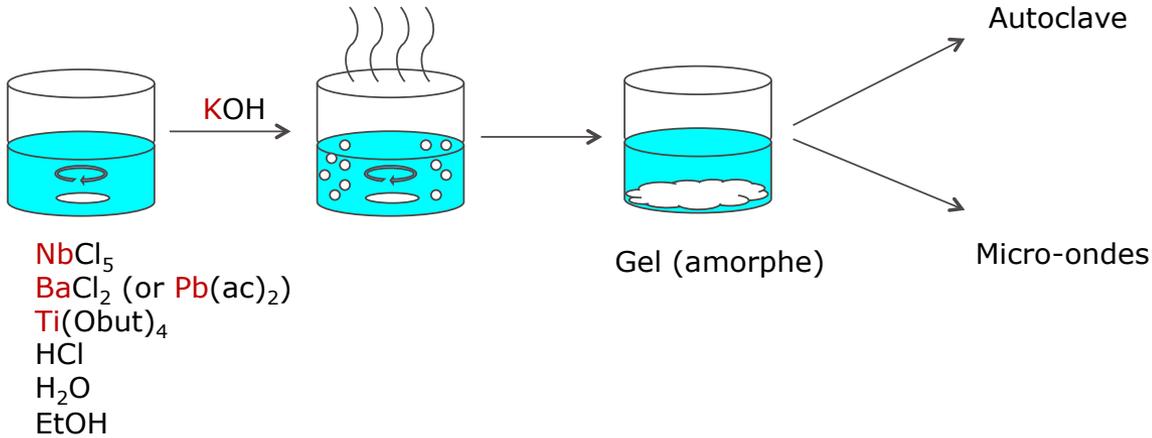
choix de conditions pour transition anatase-rutile selon la teneur en Sn(IV)



optimisation d'effet photocatalytique

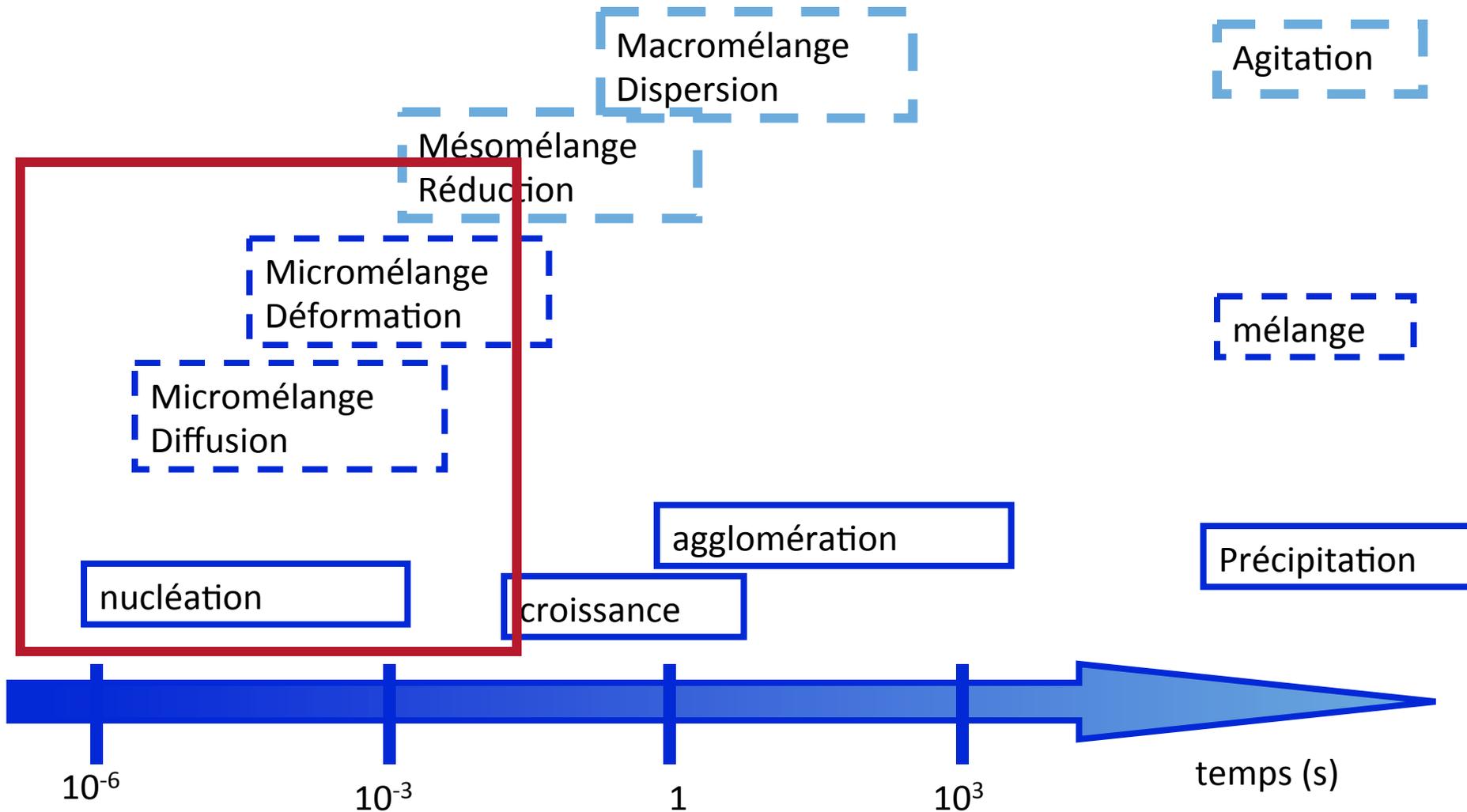
Mûrissement hydrothermal alcalin exemple: solution solide $\text{KNbO}_3\text{-BaTiO}_3$

(Th. Delahaye)

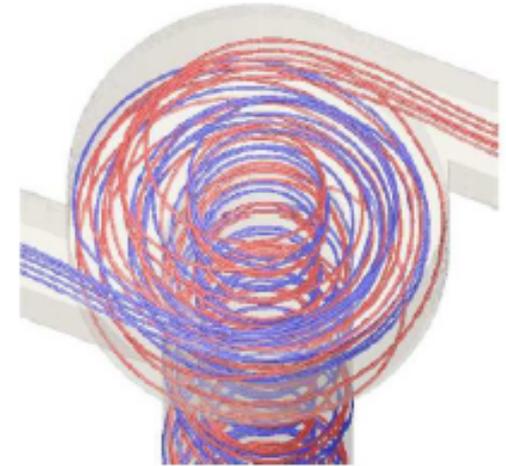
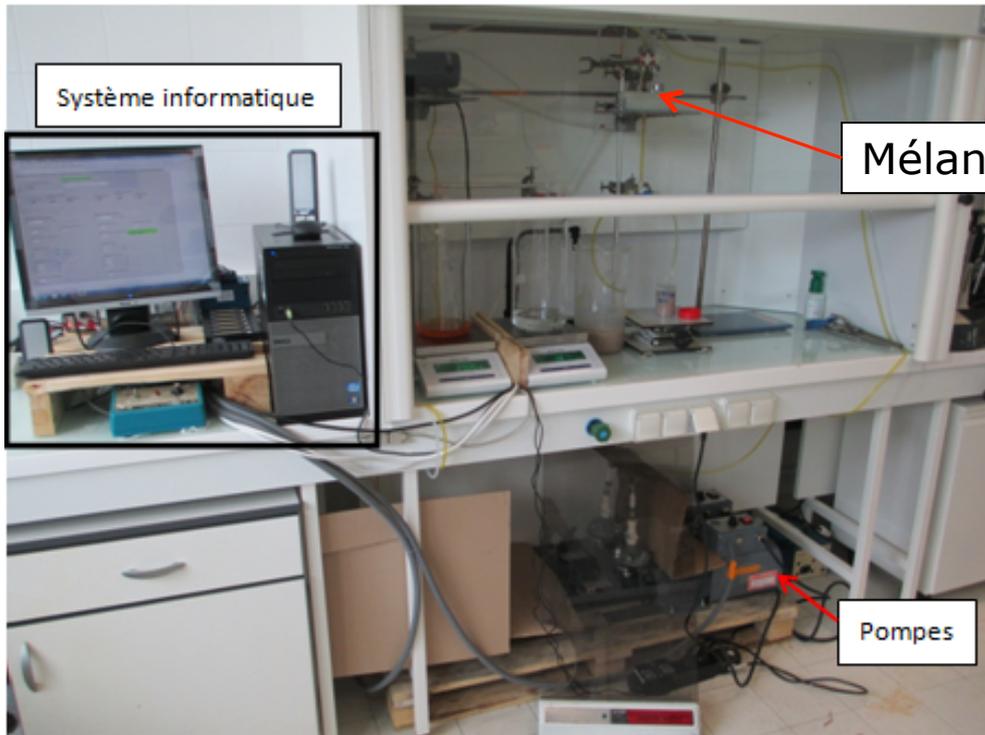


Nanoparticules KNBT phase perovskite et composition contrôlée

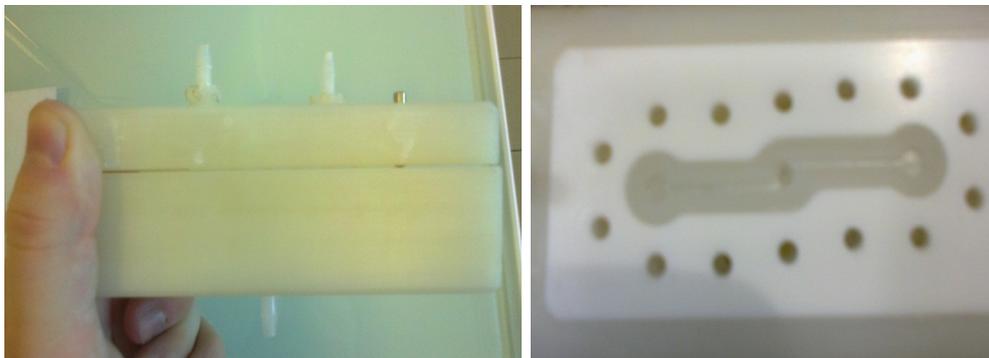
comparaison des temps caractéristiques de mélange et nucléation/croissance.



Mélangeurs rapides



Simulation de la trajectoire des fluides à partir des entrées dans un mélangeur Hartridge Roughton. Simulation réalisée par Solvay.



Mélangeur (conique) Hartridge-Roughton, vue extérieure à gauche, vue intérieure à droite.

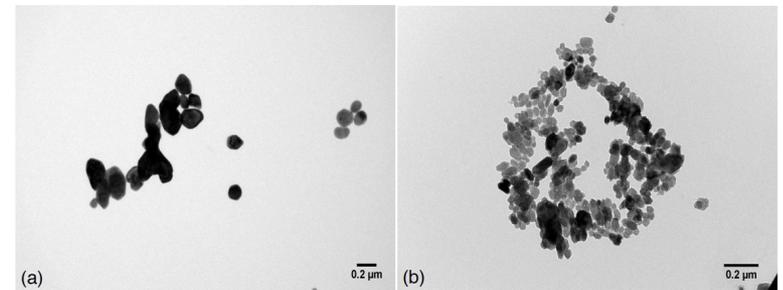
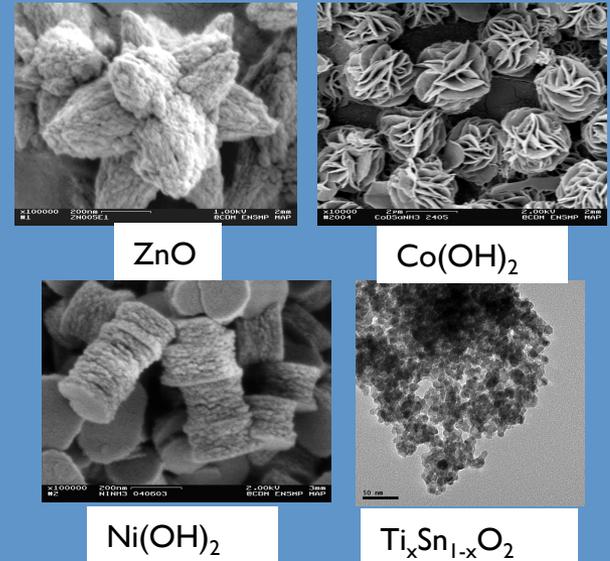


Figure 2-19 : Observation au MET des particules de BaSO₄ (a) synthèse en réacteur semi-fermé agité, (b) synthèse en mélangeur rapide HRB1 $Q_e = 15\text{L/h}$.

(thèse di Patrizio)

Conclusion sur la synthèse de particules par chimie douce: nano, micro, multi-échelles

contrôle taille, morphologie, composition, structure pour modifier/optimiser propriétés d'usage.





■ www.mat-mines-paristech.fr

