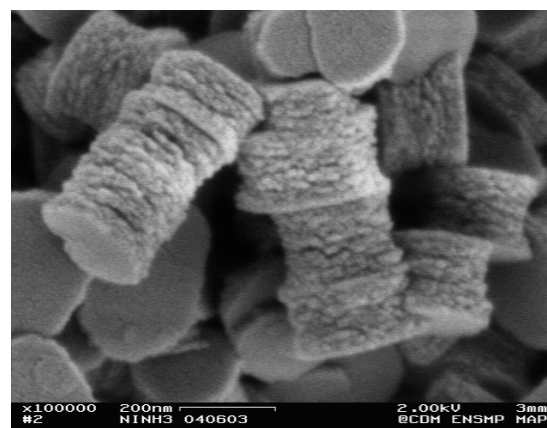
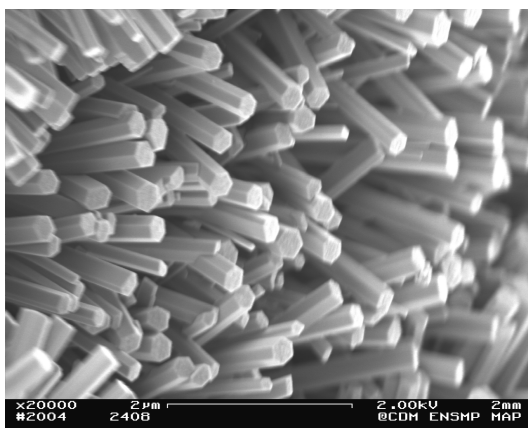
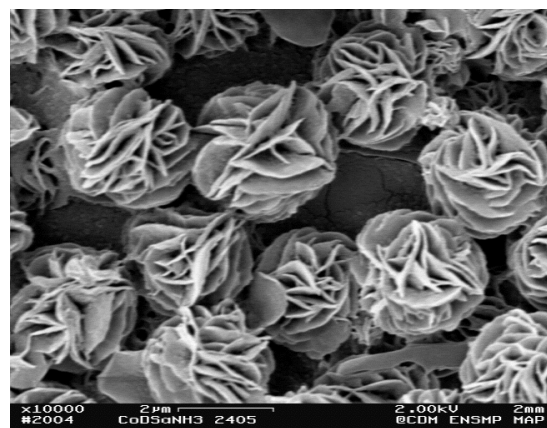
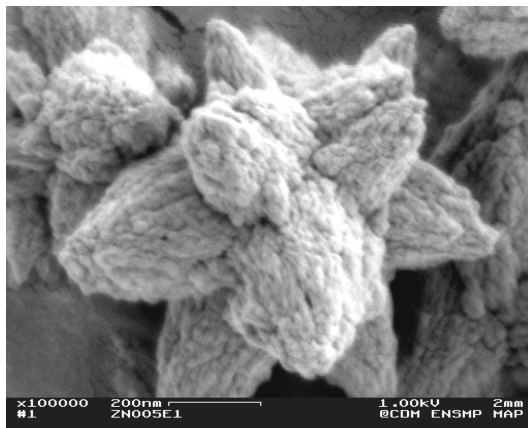


Précipitation d'hydroxydes et d'oxydes métalliques en solution aqueuse - contrôle de la taille et de la forme des particules



contenu de l'exposé

- 1) Présentation générale
- 2) Principales approches de la précipitation
 - précipitation homogène
 - double jet à pH contrôlé
 - cristallisation d'amorphe
- 3) Perspectives/conclusion

Groupe Systèmes Colloïaux dans les Procédés Industriels

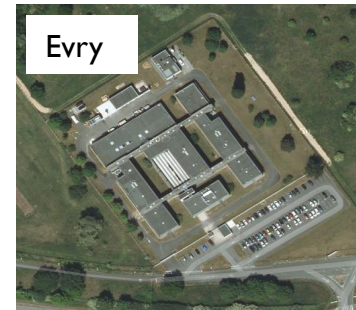


Unité Chimie et
Procédés

Palaiseau



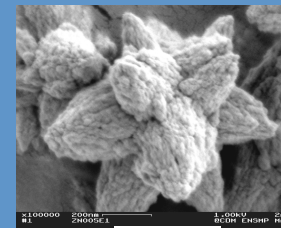
Evry



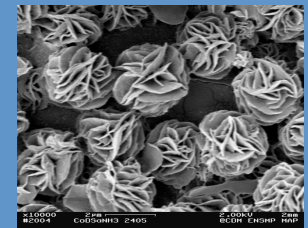
Centre des Matériaux

Thématique principale: Synthèse de particules submicroniques, nanoparticules et matériaux nanostructurés par **précipitation** en solution aqueuse.

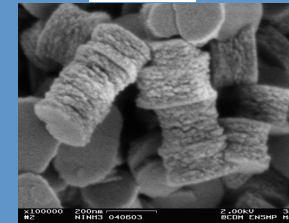
Objectifs: contrôle taille, morphologie, composition, structure pour modifier/optimiser propriétés d'usage.



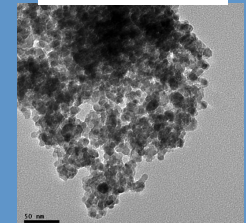
ZnO



Co(OH)₂



Ni(OH)₂



Ti_xSn_{1-x}O₂

Équipements pour la synthèse

réacteurs pour la précipitation

agitation mécanique

nourrices

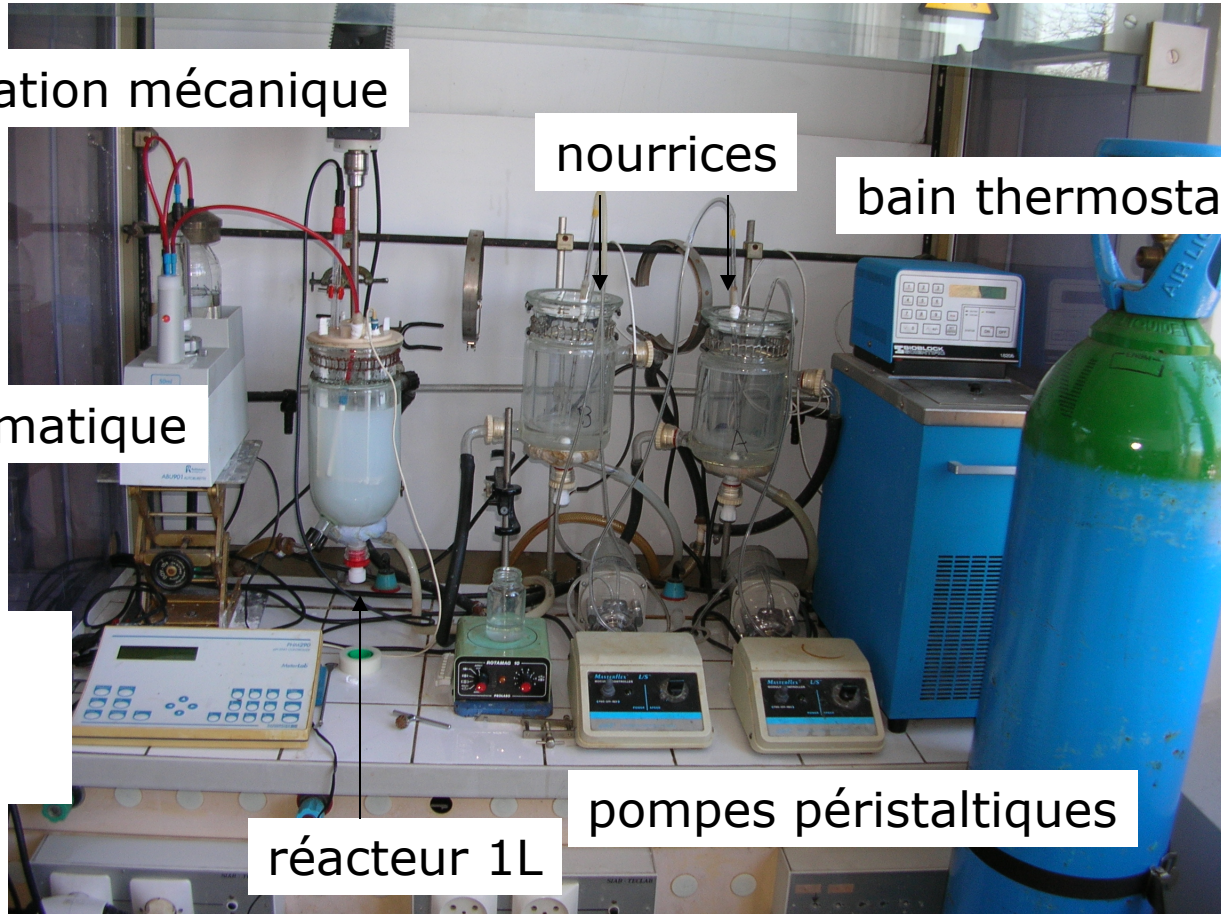
bain thermostaté

burette automatique

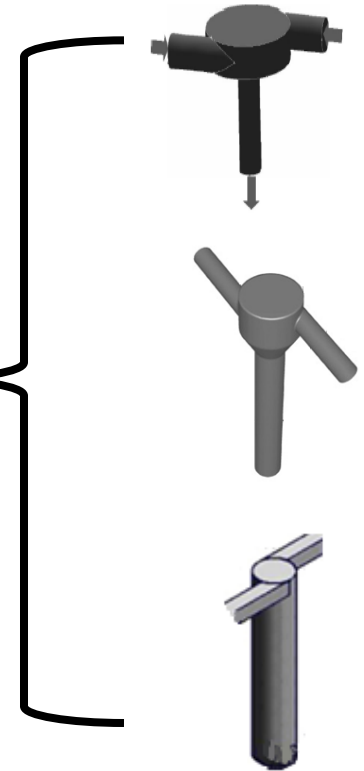
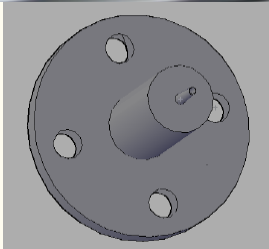
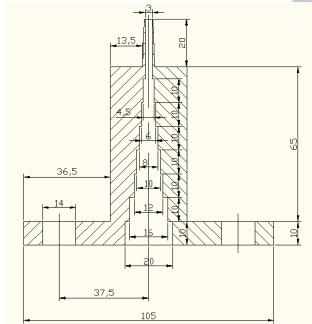
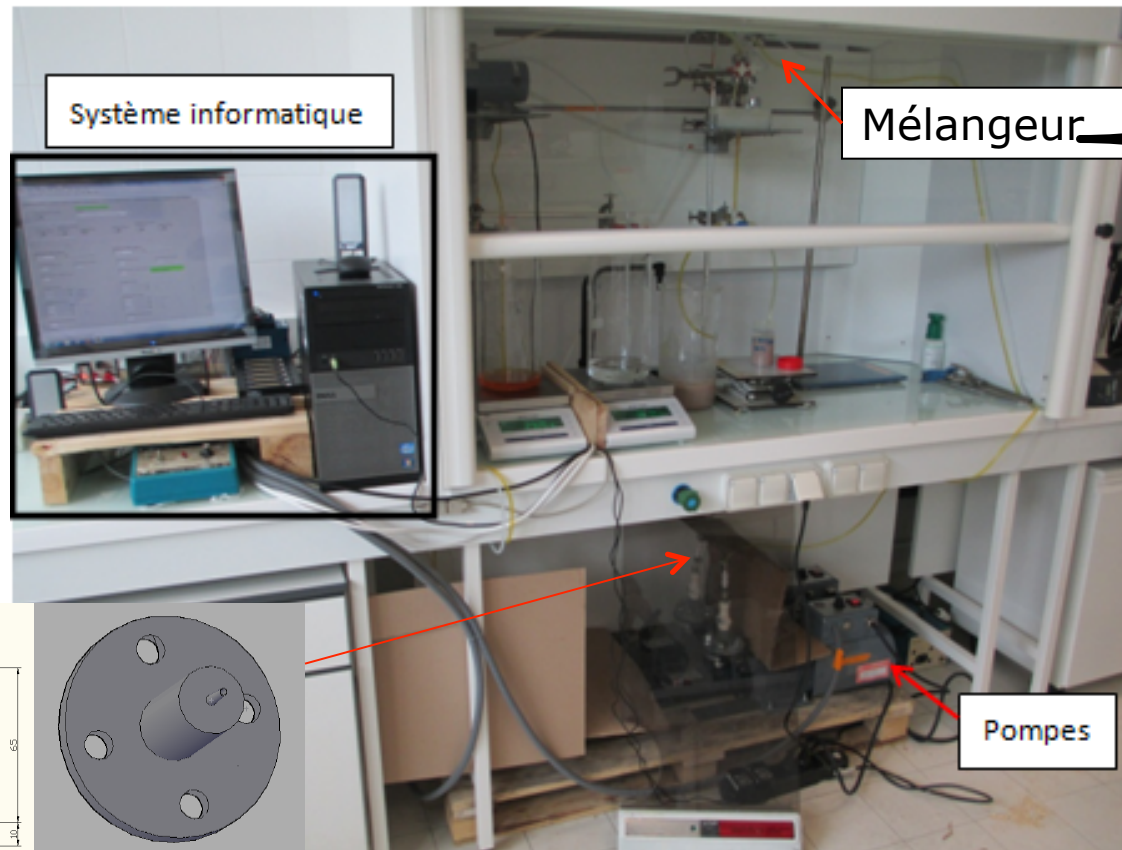
pH-stat
(contrôle
burette)

réacteur 1L

pompes péristaltiques



réacteurs pour la précipitation



synthèses hydrothermales

autoclaves

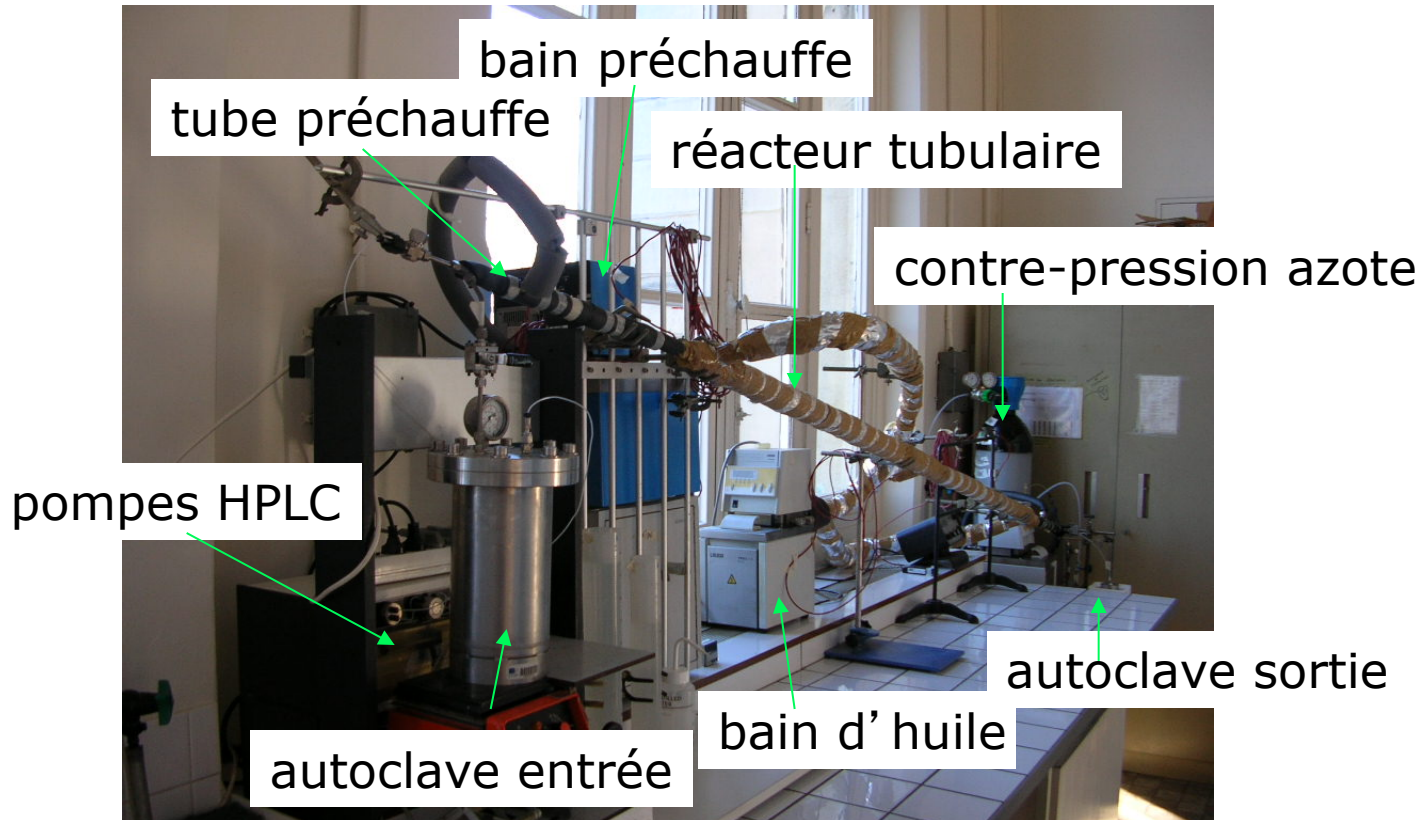


enceinte micro-ondes



Réacteur tubulaire

cristallisation d' amorphe, précipitation homogène

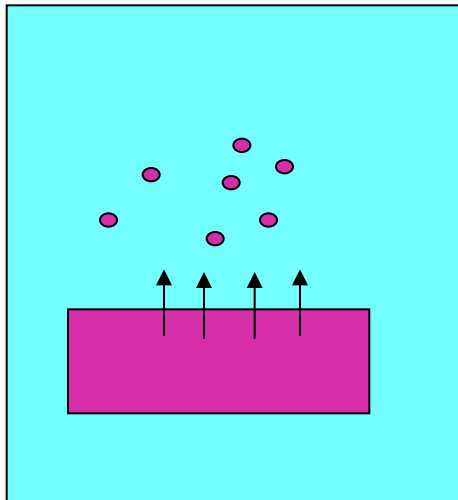


précipitation d' (hydr)oxydes: introduction

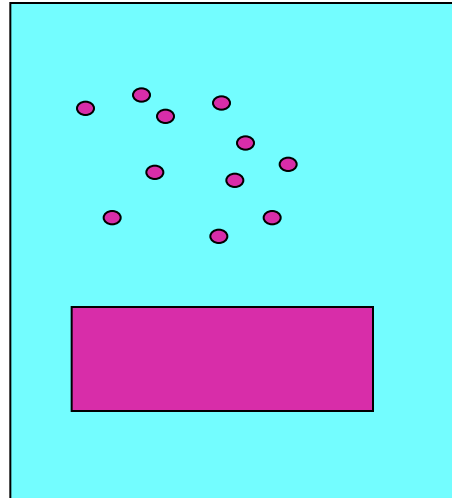
concept-clé: la sursaturation

équilibre thermodynamique solide-solution $[A(\text{solution})] = [A_{\text{équilibre}}]$

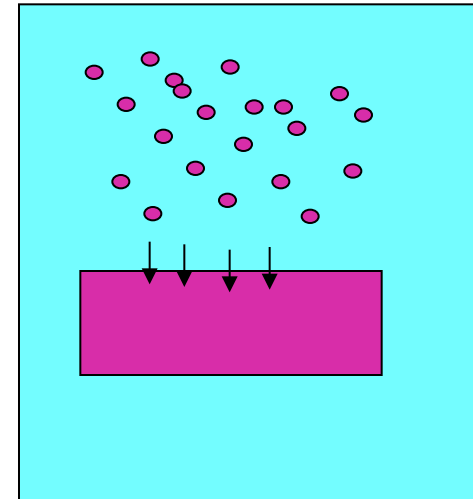
$[A(\text{solution})] < [A_{\text{équilibre}}]$



dissolution du solide



$[A(\text{solution})] > [A_{\text{équilibre}}]$
sursaturation



précipitation (nucléation, croissance)

cinétiques

lois cinétiques pour la nucléation et la croissance fonctions de la sursaturation et de la tension de surface, par exemple:

taux de nucléation

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{i^*}}{RT}\right)$$

avec $\frac{\Delta G_{i^*}}{RT} = \frac{4\Theta^3}{27(\ln S)^2}$ Θ prop. tension de surface

vitesse de croissance par nucléation 2D:

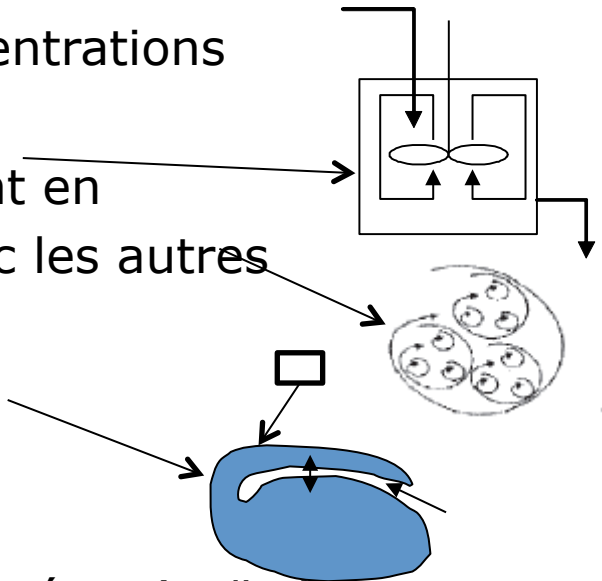
$$V_F^\perp = C_1 S \exp\left(-\frac{C_2 \gamma^2}{k^2 T^2 \ln S}\right)$$

cas idéal: pas de recouvrement nucléation-croissance

mélange(s)

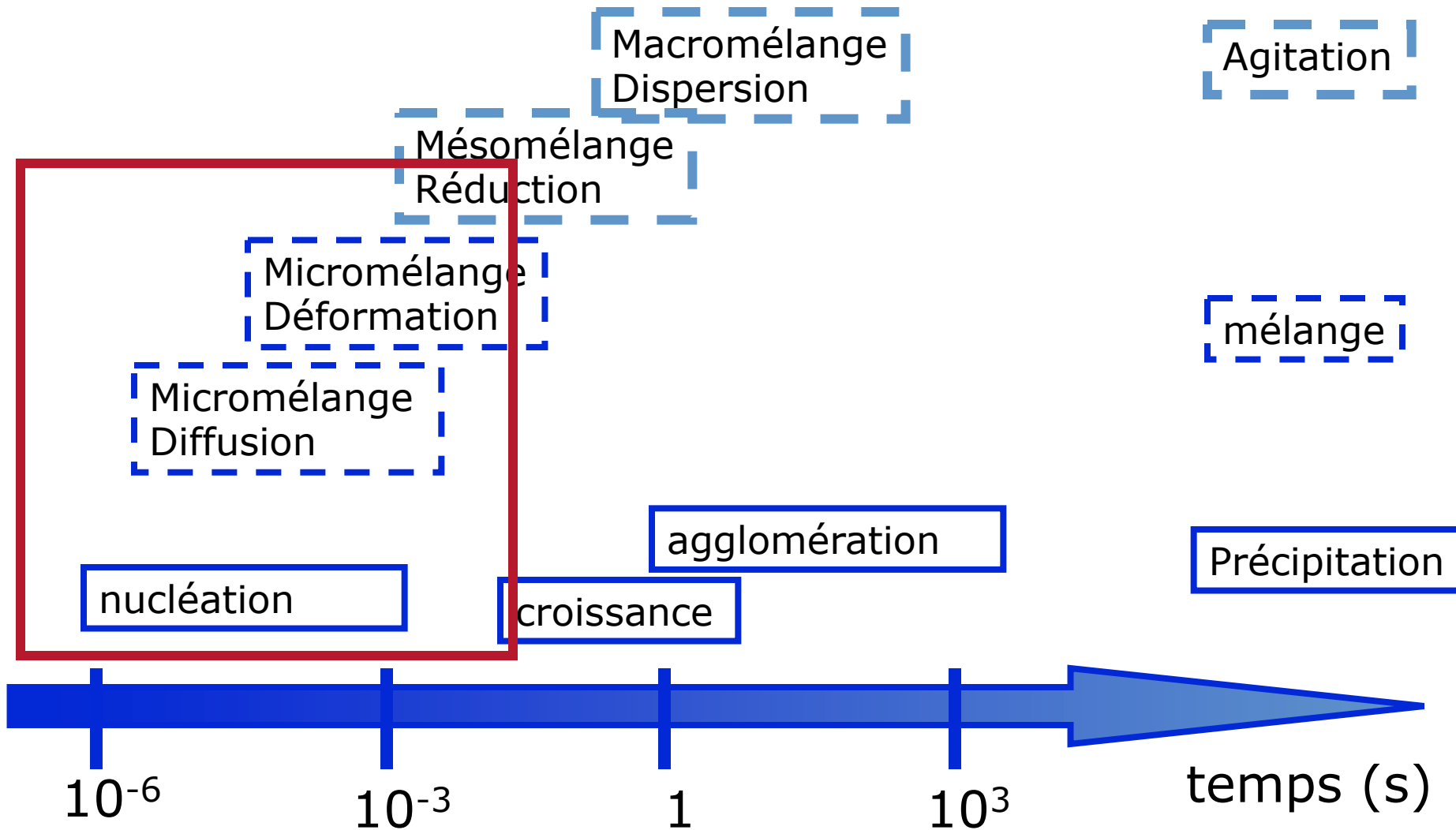
- Trois niveaux de mélange chacun avec sa propre dynamique⁽²⁾ :

- Macromélange : homogénéisation des concentrations à l'échelle du réacteur
- Mésomélange : ségrégation du fluide entrant en petits volumes interagissant les uns avec les autres
- Micromélange : homogénéisation des concentrations du niveau micrométrique jusqu'à l'échelle moléculaire

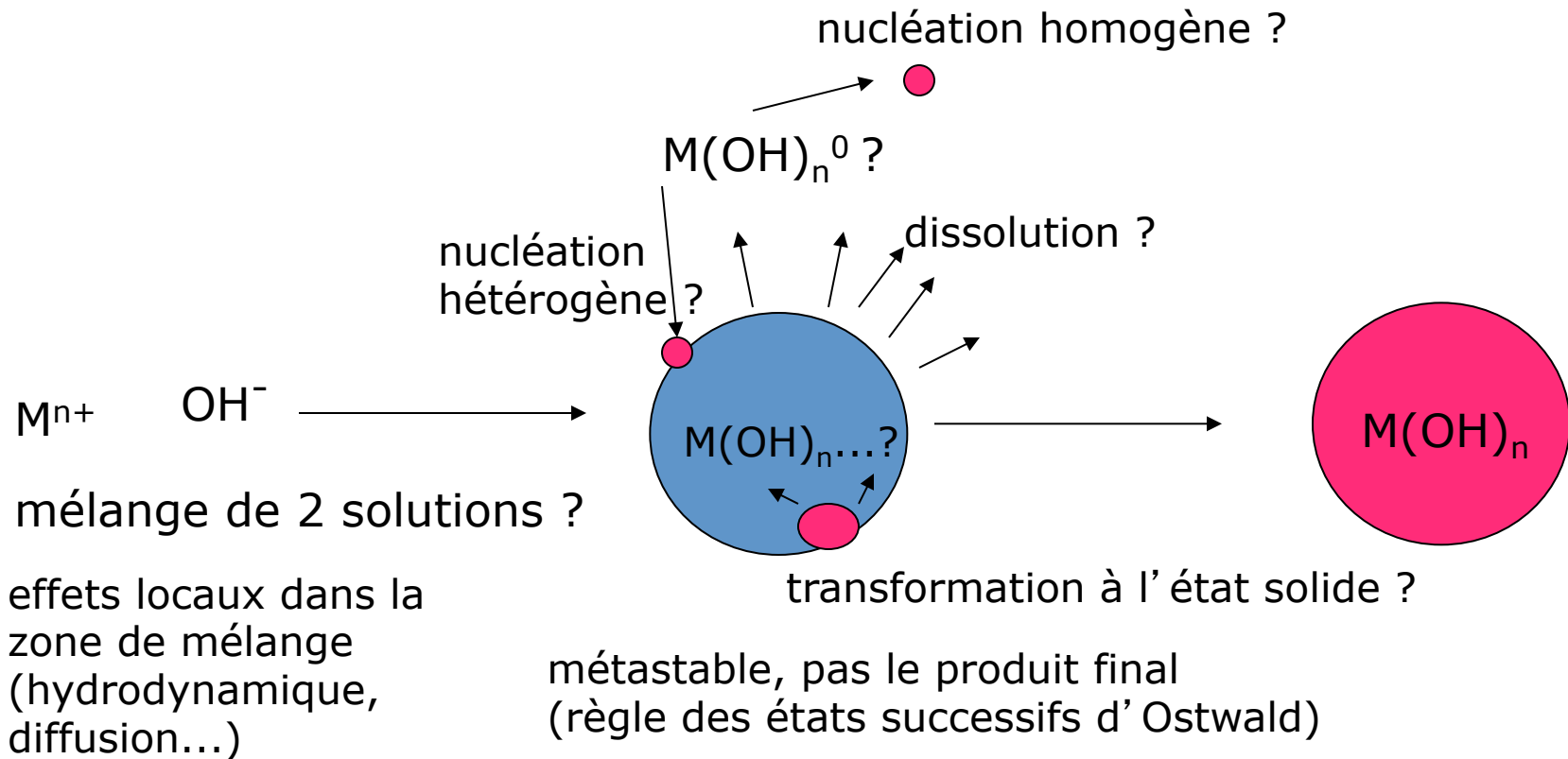


- Un paramètre clé : la puissance spécifique dissipée ε (W/kg) dans le réacteur

comparaison des temps caractéristiques de mélange et nucléation/croissance

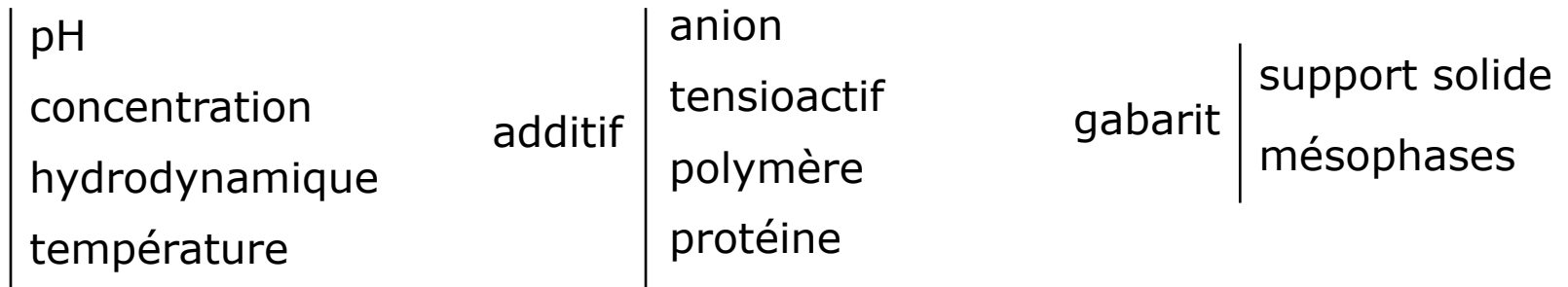
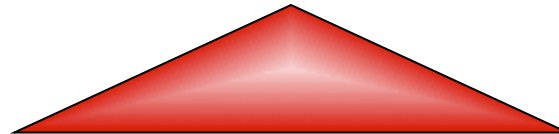


Précipitation d'hydroxydes en solution aqueuse: Des phénomènes complexes...



la pratique...

Efforts de recherches importants pour le contrôle de cristallinité, de taille et de morphologie de particules ou structures poreuses



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 »

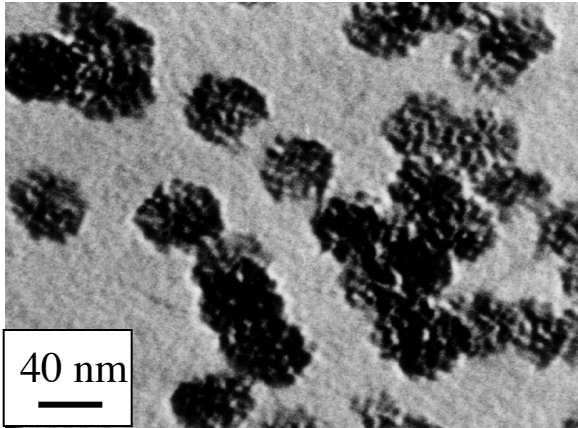
Précipitation homogène

- 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)

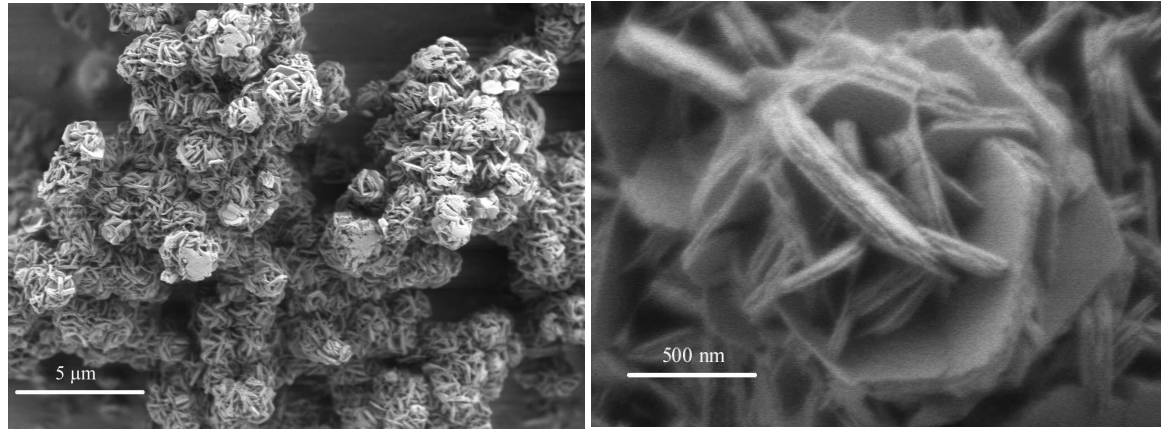
précipitation homogène

Procédés par voie homogène pour le contrôle de taille, morphologie, composition de particules

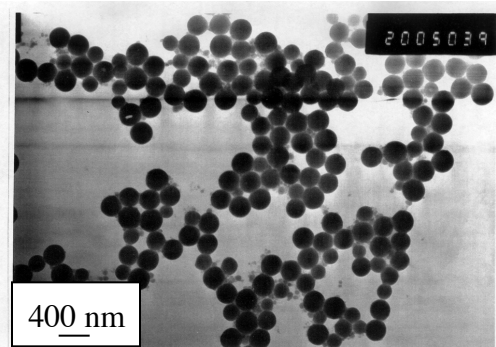
TiO₂ via thermohydrolyse:
(thèse G. Raskopf, 1990)



Ni(OH)₂ via chauffage d'une solution de Ni(NH₃)₆²⁺
(thèse Ph. Carlach, 2003)



Y(OH)CO₃ via décomposition de l'urée
(thèse S. Neveu, 1995)



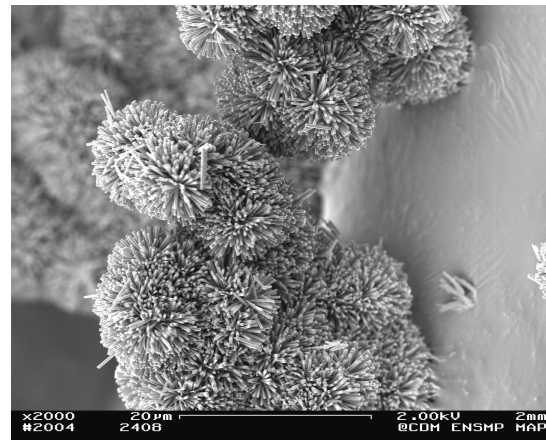
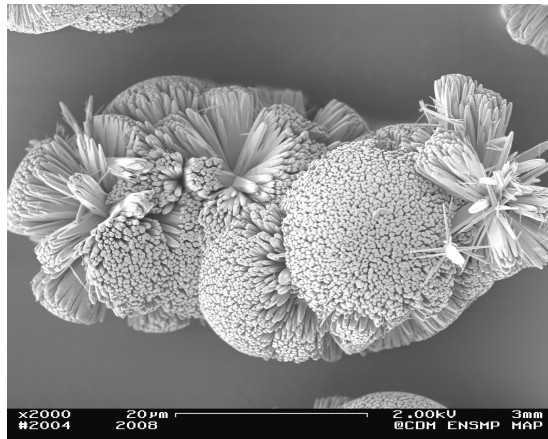
$y_0=0.20 \text{ mol.dm}^{-3}$, $y_0=0.02 \text{ mol.dm}^{-3}$, $T=100.5^\circ\text{C}$, $t_{\text{préc}}=65 \text{ minutes}$, $c_{\text{germes}}=1.27 \cdot 10^{18} \text{ part.m}^{-3}$, $N_R=600 \text{ rpm}$, grossissement 40000.

Précipitation homogène:

- particules souvent monodisperses
- nanostructures (mécanismes nucléation-croissance-agglomération)
- Modélisation (cinétique), perturbations (agents tensioactifs)

Précipitation homogène: déstabilisation de complexes à l'ammoniac

Oxyde de zinc: formes de type pompons, contrôle de la ramification par pH
J.-F. Hochepped, A.P. Almeida de Oliveira, V. Guyot-Ferréol and J.-F. Tranchant, J. Crystal Growth 283 (2005) 156-162



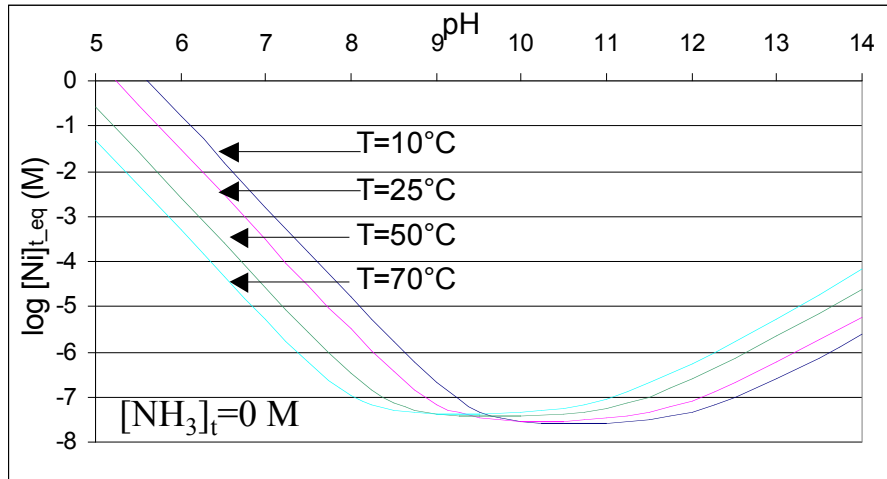
Hydroxyde de nickel et hydroxyde de cobalt: étude paramétrique et effet de tensioactif anionique (thèses Lim, Carlach, Coudun)

C. Coudun and J.-F. Hochepped, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6069-6074

C. Coudun, E. Amblard, J. Guihaumé and J.-F. Hochepped, Catalysis Today, 124 (2007) 49-54

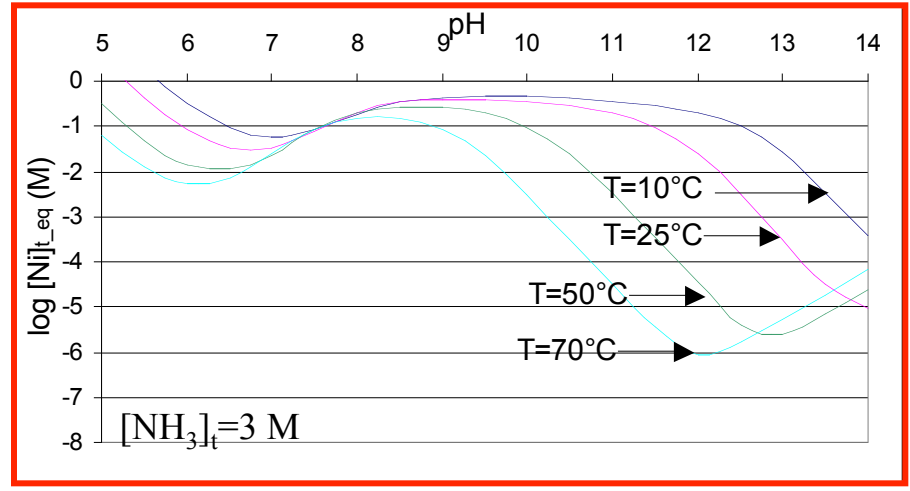
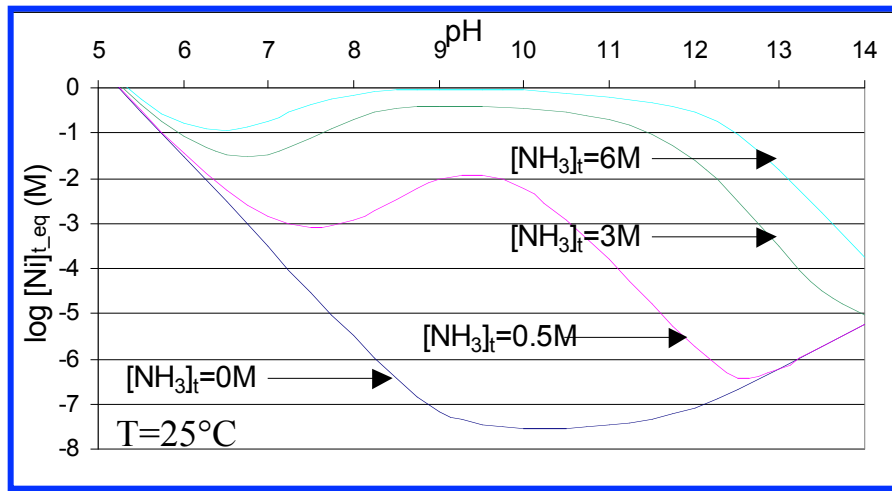
Système Ni(II)-H₂O-Ni(OH)₂↓ NH₃

(calculs: Thèse Ph. Carlach)



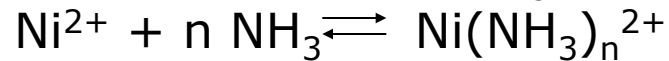
NH₃: forte solubilisation via complexes

grande sensibilité à la température

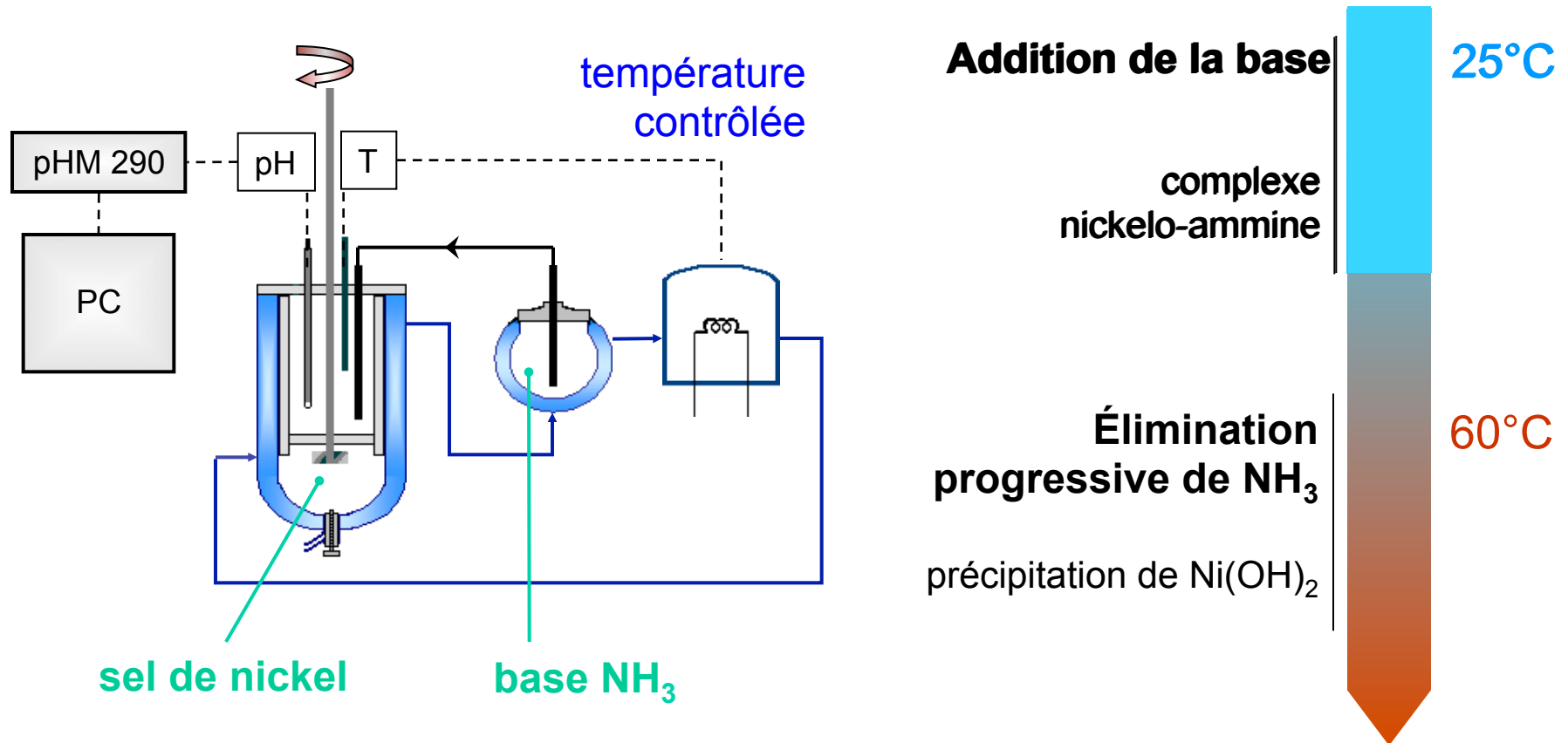


Synthèse par déstabilisation des complexes à l'ammoniac (thèses Carlach et Coudun)

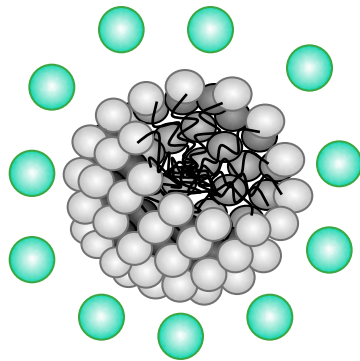
1) ajout progressif de la base NH_3 au sel de nickel à 25°C



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



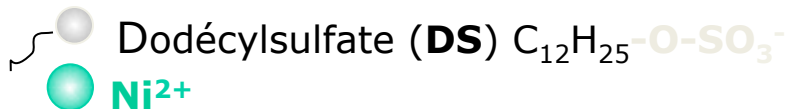
Comparaison sels de nickel “classiques” : **nitrate** $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, **sulfate** NiSO_4
et **tensioactif** (dodécylsulfate) fonctionnalisé nickel : **Ni(DS)₂**
($\text{DS} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$)



$c > \text{c.m.c.}$
micelle directe
 $\sim 10 \text{ nm}$

concentre localement le réactif

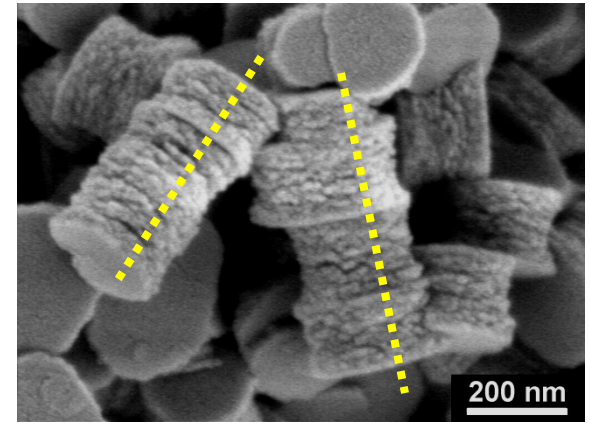
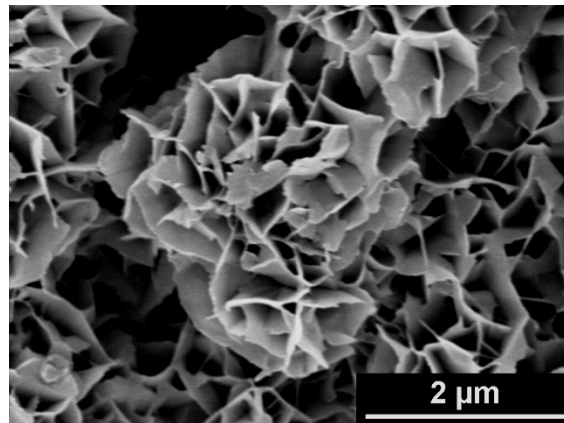
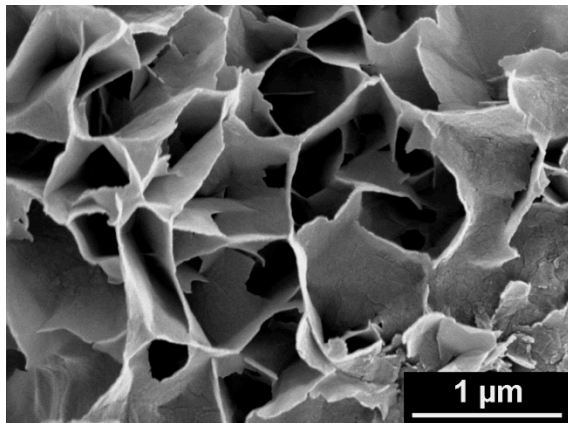
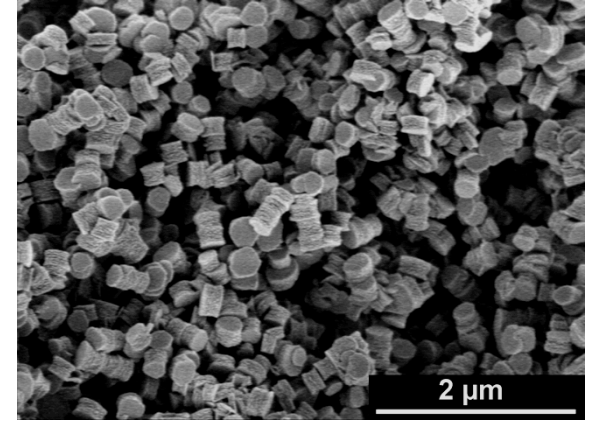
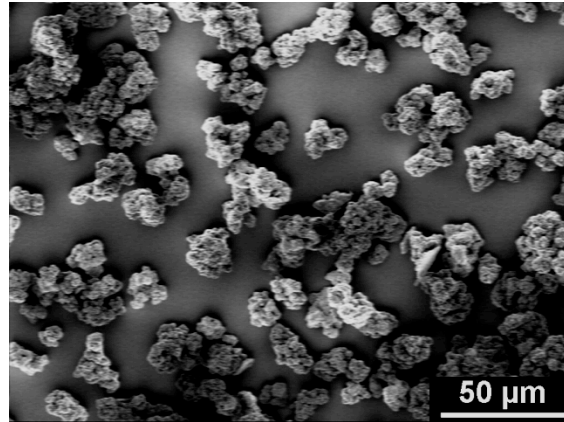
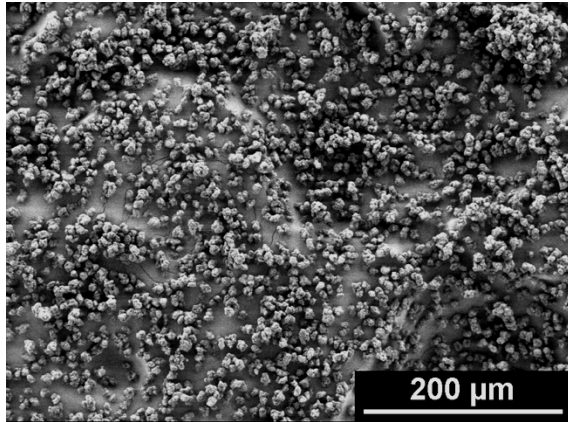
pas de petit anion (nitrate,
sulfate) en solution susceptible
de s'insérer dans la structure
de l'hydroxyde



Morphologies

particules $\sim 10 \mu\text{m}$: plaquettes fines interconnectées

nano-cylindres
réguliers
(300 nm x 200 nm)

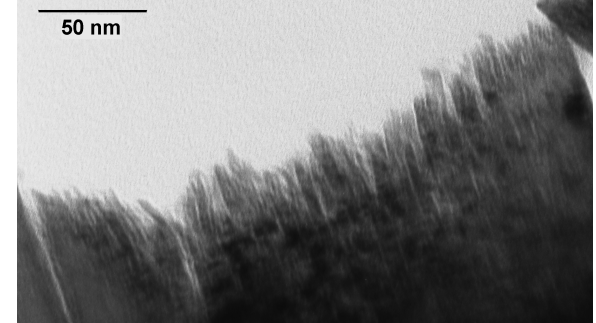
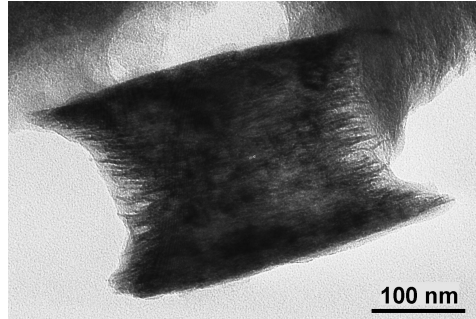
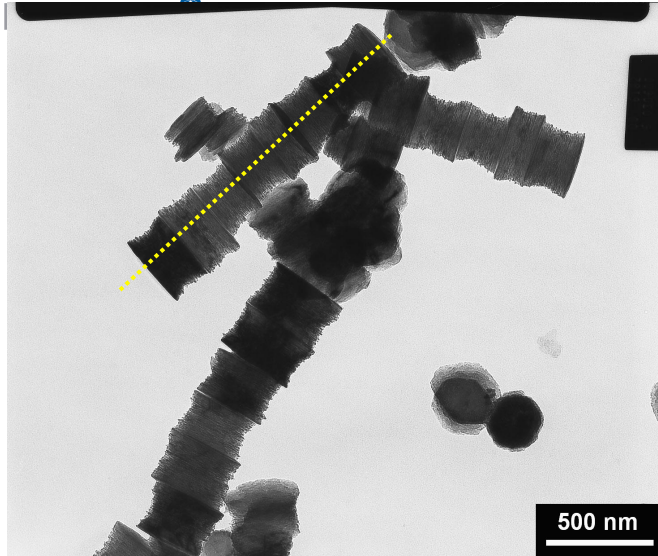


$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

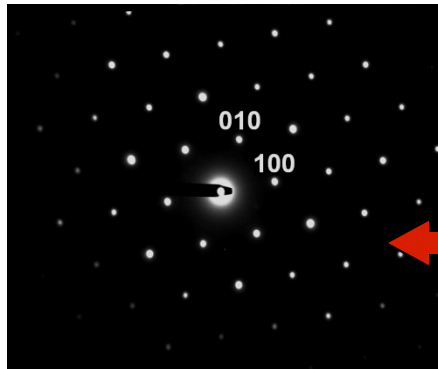
NiSO_4

$\text{Ni}(\text{DS})_2$

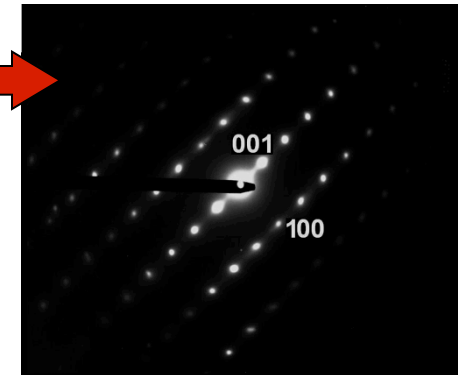
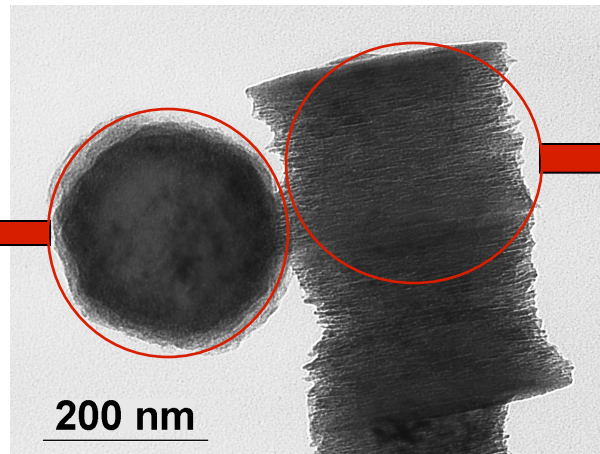
cylindres obtenus à partir de $\text{Ni}(\text{DS})_2$



régularité des lamelles en surface
empilement régulier de lamelles de $\text{Ni}(\text{OH})_2$??



diffraction des électrons sur une base circulaire d'un cylindre



diffraction des électrons sur une tranche

Interfaced anatase-rutile nanocomposites by thermohydrolysis and their photocatalytic properties

Alexandre Pichavant^{1,2}, Elise Provost², Marie-Hélène
Berger¹, Walter Fürst², Jean-François Hoche^{1,2}

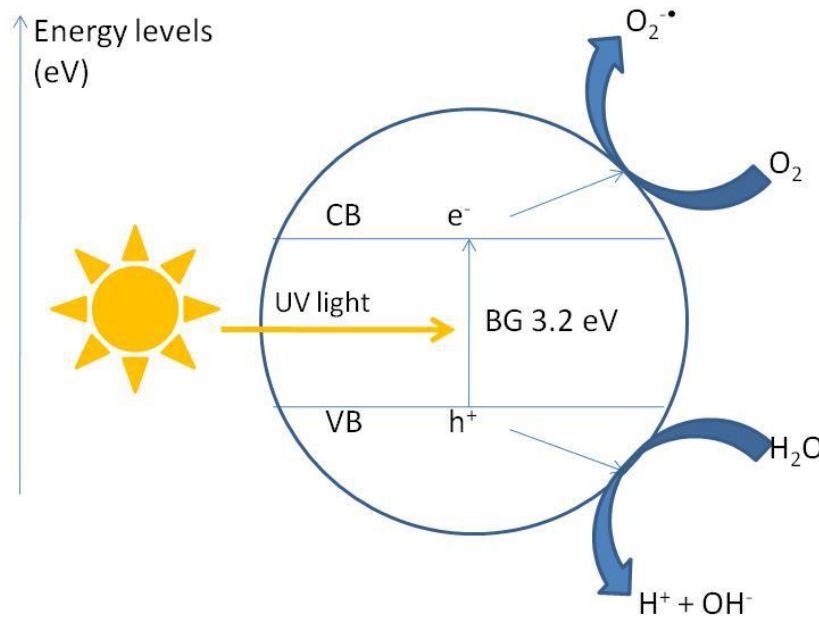
1: MINES ParisTech, Centre des Matériaux, Evry

2: ENSTA ParisTech, Unité Chimie et Procédés, Palaiseau

Introduction

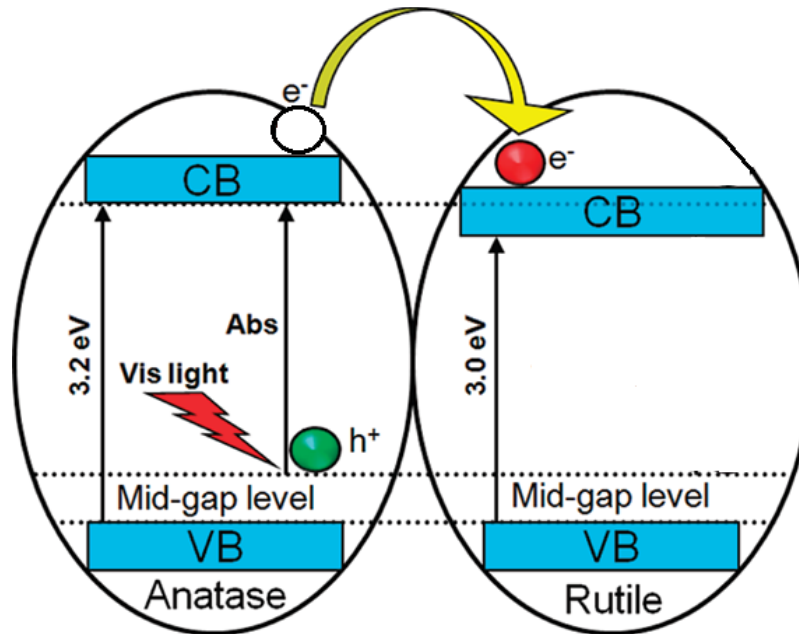
- Motivation :
 - Creating anatase-rutile interfaces enhancing photocatalysis.
- Strategy :
 - Anatase-rutile co-crystallisation assisted by Sn^{4+} insertion: rutile phase promoter.
- Syntheses :
 - Thermohydrolysis in acidic conditions.
- Results :
 - Nanocomposites
 - Photocatalytic tests.

Introduction : Photocatalysis



- Photon $h\nu$ absorption induces electron-hole pair
- Electron-hole pair recombination rate $\searrow \rightarrow$ photocatalytic efficiency $\nearrow$

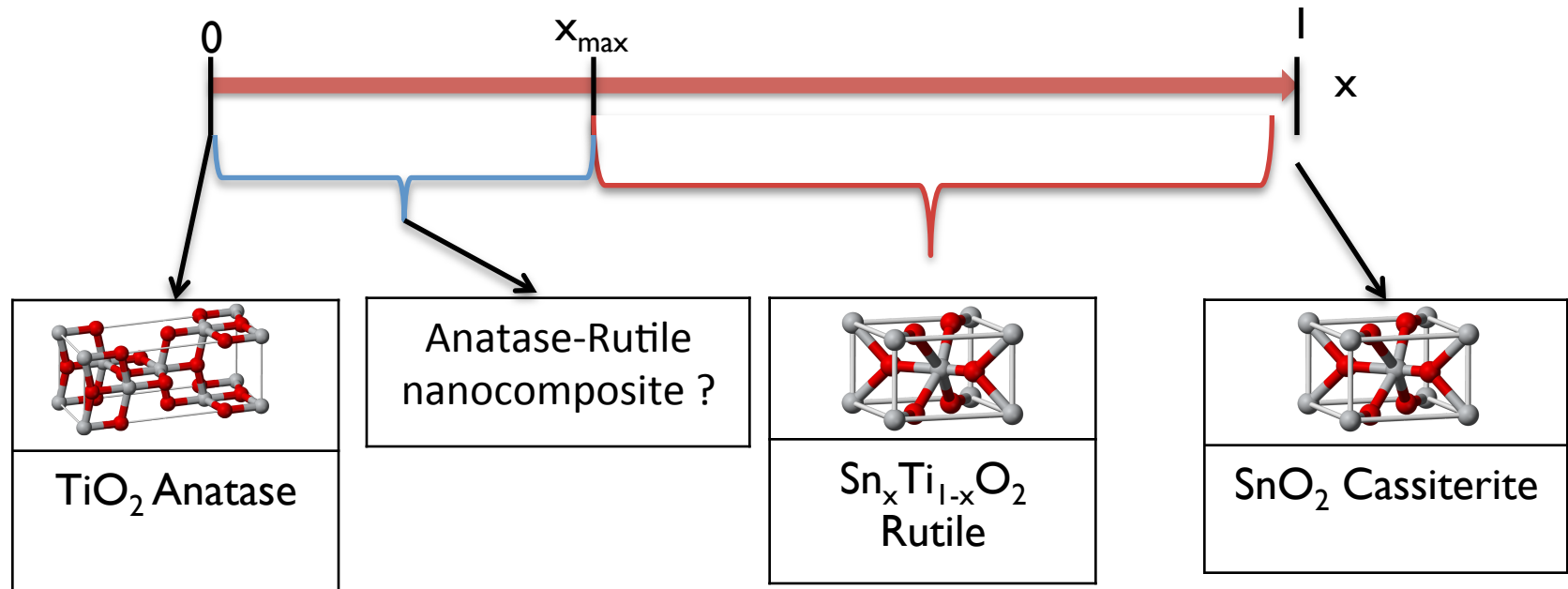
★ Introduction : anatase-rutile nanocomposites



Etacheri et al. *Inor. Chem.* (2012) 51, 7164-7173.

- Anatase : good photocatalytic activity.
- Anatase-Rutile interfaces enhance photocatalytic efficiency owing to electron-transfer from anatase to rutile phase.

★ Strategy : Sn-doped TiO_2 nanoparticles



As cassiterite is similar to rutile, Sn incorporation in TiO_2 lattice induces rutile crystallization.

★ Strategy : Sn-doped TiO_2 nanoparticles

- Synthesis carried out in previous works :
- Amorphous precipitation followed by :
 - Calcination^{1,2}
 - Autoclave treatment²
- Sol-gel route³
- our work : one-pot strategy

¹ J. Lin et al. *J. Catal.* (1999) 183, 368-372.

² F. Fresno et al. *Appl. Catal. B* (2005) 159-167.

³ M. M. Oliveira et al. *Chem. Mater.* (2003) 15, 1903-1909.

★ Solution preparation : chemical system

Starting materials	$\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Concentrations	$[\text{Ti} + \text{Sn}] = 1.5 \text{ mol/l}$ $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$
Synthesis method	Thermohydrolysis (120°C), 1 hour Microwave heating source 
Interest	Well-known system for Ti^{4+} precipitation Easy way to study precipitation

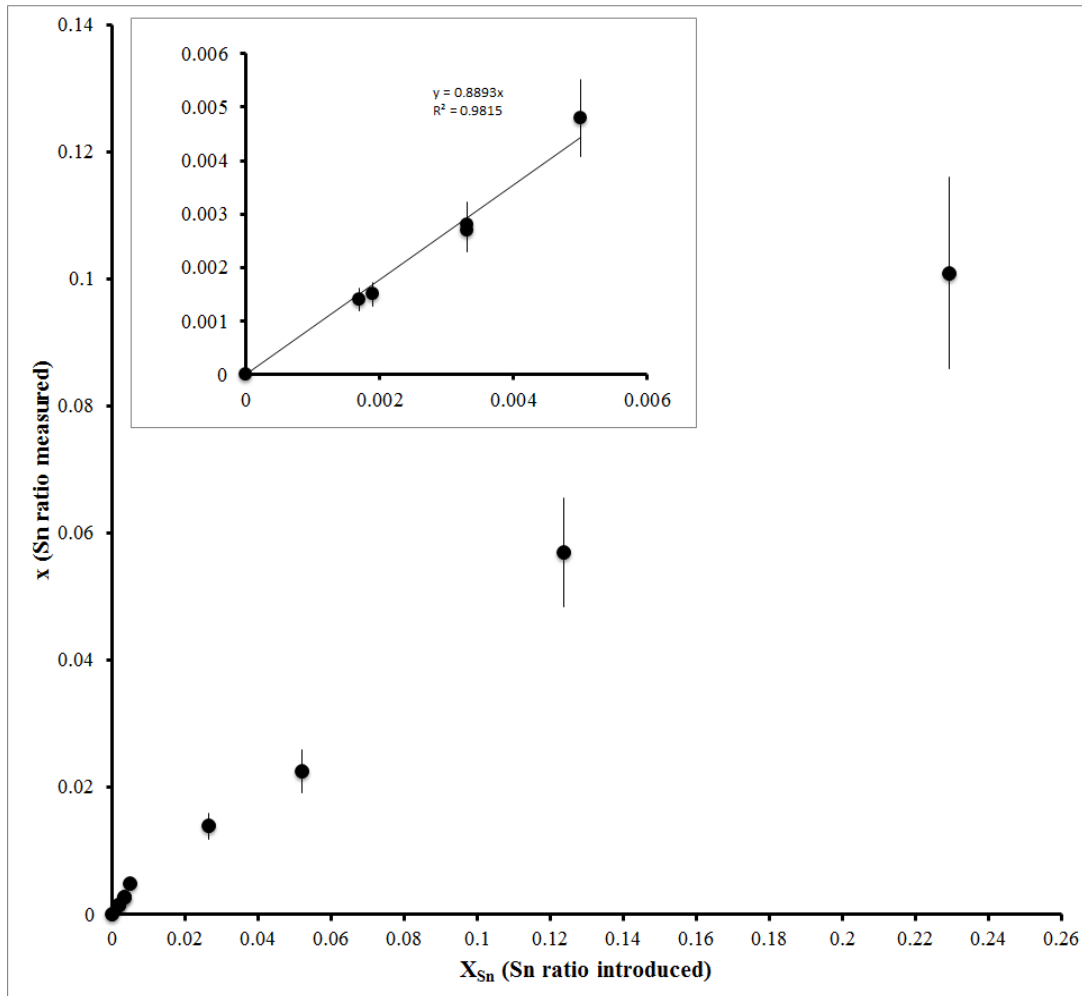
Solid phase characterization

Technique	Characteristic observed
UV-Vis spectroscopy <i>Reaction with H_2O_2 to form yellow TiO_2^{2+} and 400 nm peak height measurement.</i>	Ti^{4+} titration in particles
Atomic absorption spectroscopy <i>Overall particles titration, EDX being unsuitable for low concentrations</i>	Sn^{4+} titration in particles
Transmission Electron Microscopy (TEM)	Particles size and morphology, Lattice planes observation
X-ray Diffraction (XRD)	Anatase/Rutile phases ratio
N_2 gas adsorption (BET theory)	Specific surface area/pore size

4 questions

- Q1: Is Sn content in the solid controlled by Sn content in the solution ?
- Q2: Does Sn content in the solid control rutile/anatase ratio ?
- Q3: Are rutile and anatase particles interfaced or separated ?
- Q4: Are the photocatalytic properties correlated to anatase/rutile ratio ?

Q1: %Sn in the solid vs %Sn in solution



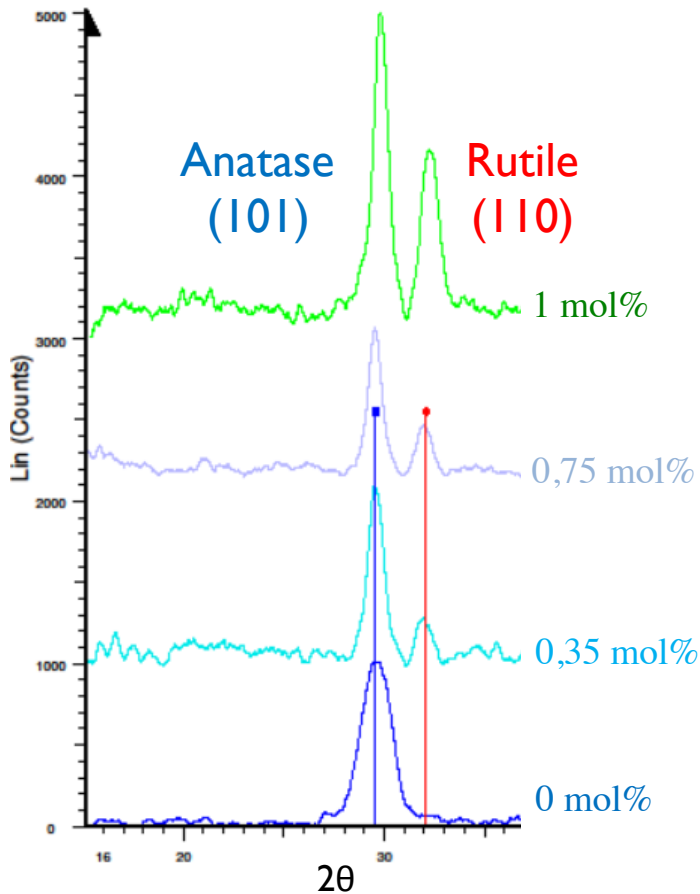
%Sn < 10%: $y=x$ law approximately followed.

Not obvious a priori since Sn^{4+} alone does not precipitate in these conditions.

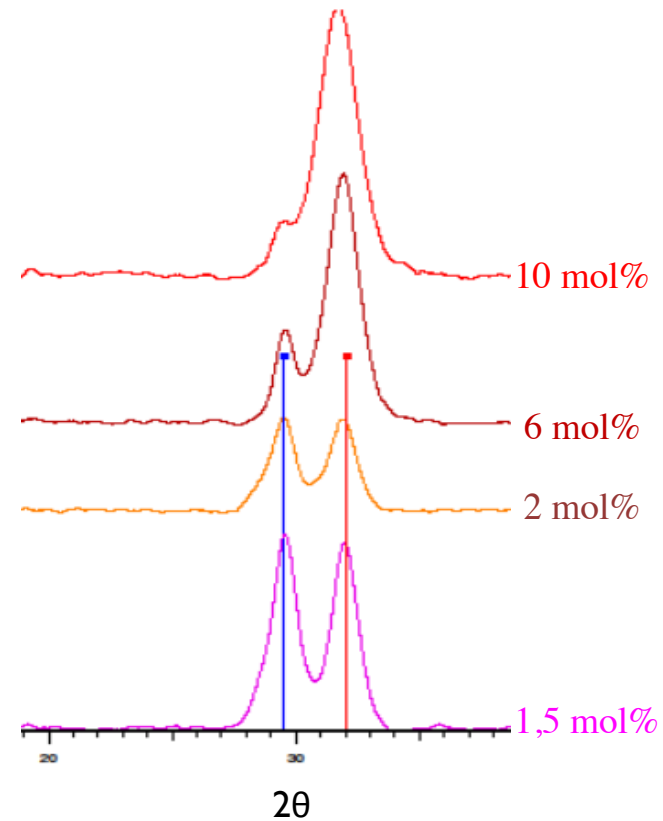
Discrepancy: yield ?

Sn content in the solid is controlled by Sn content in solution

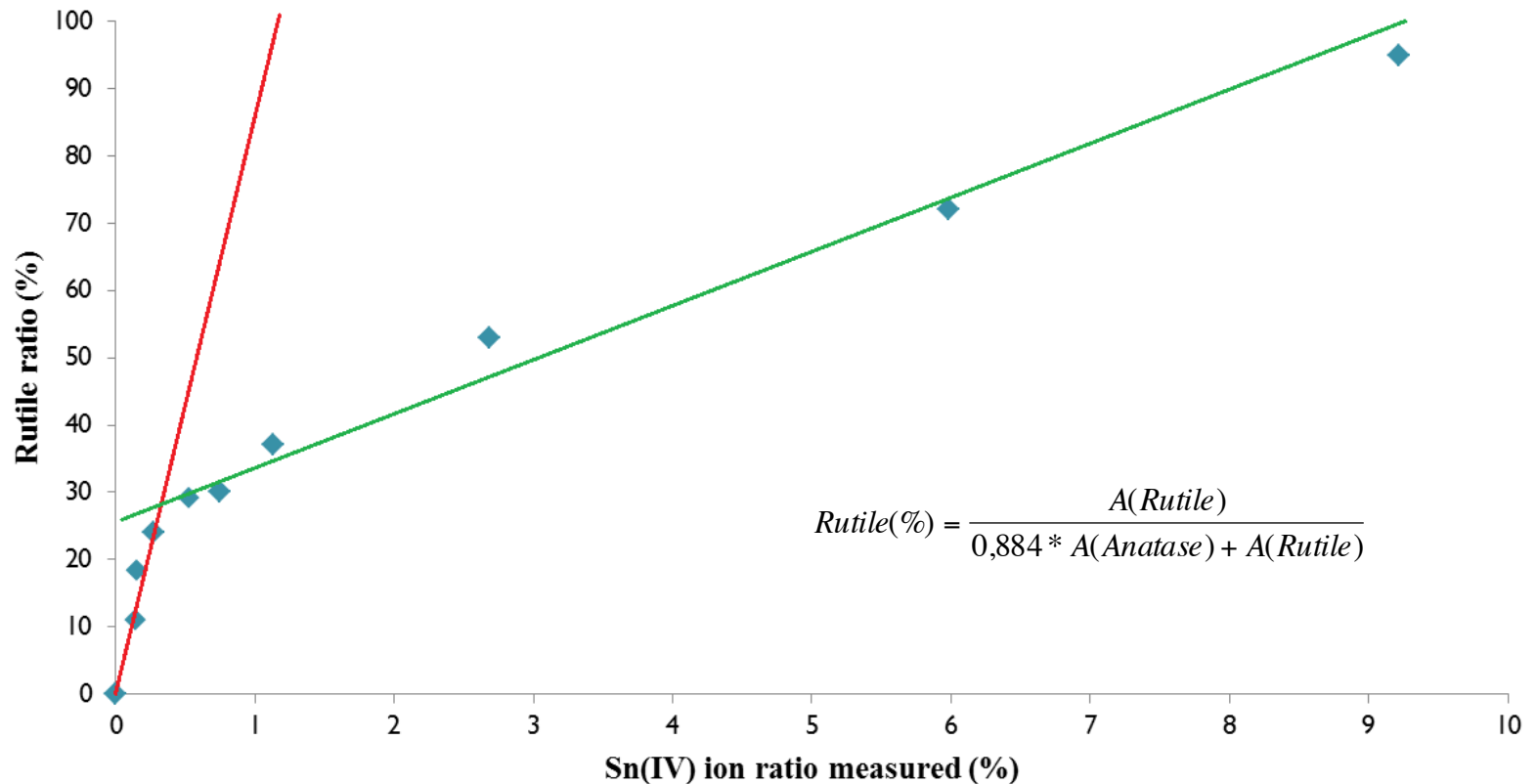
Q2: X-ray Diffraction



Sn mol% ↗



Q2: %rutile vs %Sn

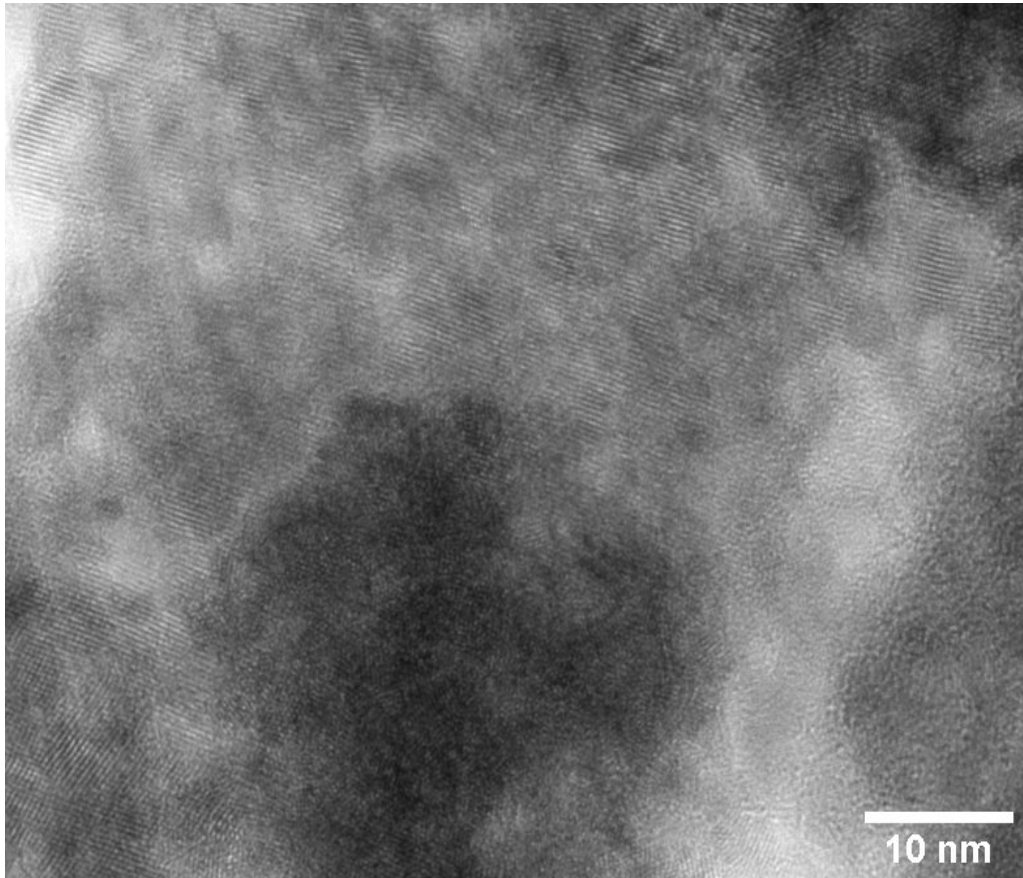


Rutile ratio is determined by XRD peak integration¹.

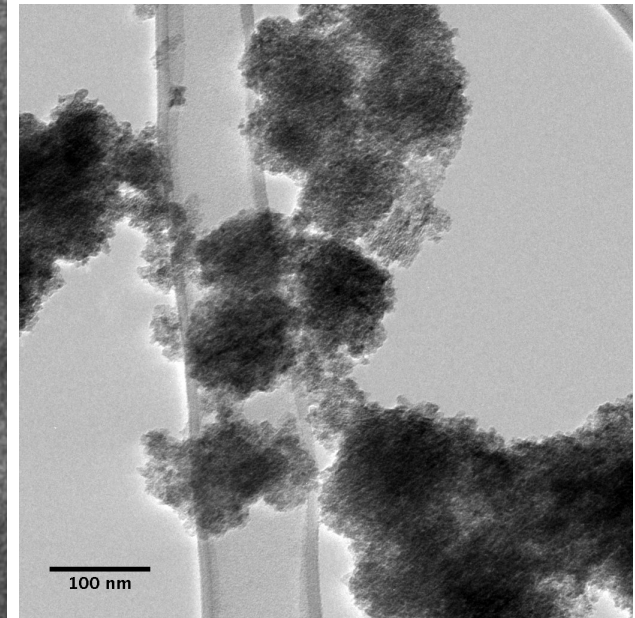
Small amount of Sn⁴⁺ induces significant Rutile crystallisation,
Anatase crystallization when 1% < %Sn < 10% may be explained by inhomogenous Sn repartition

¹H. Zhang, J. F. Banfield *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 3481-3487.

Q3: Transmission Electron Microscopy

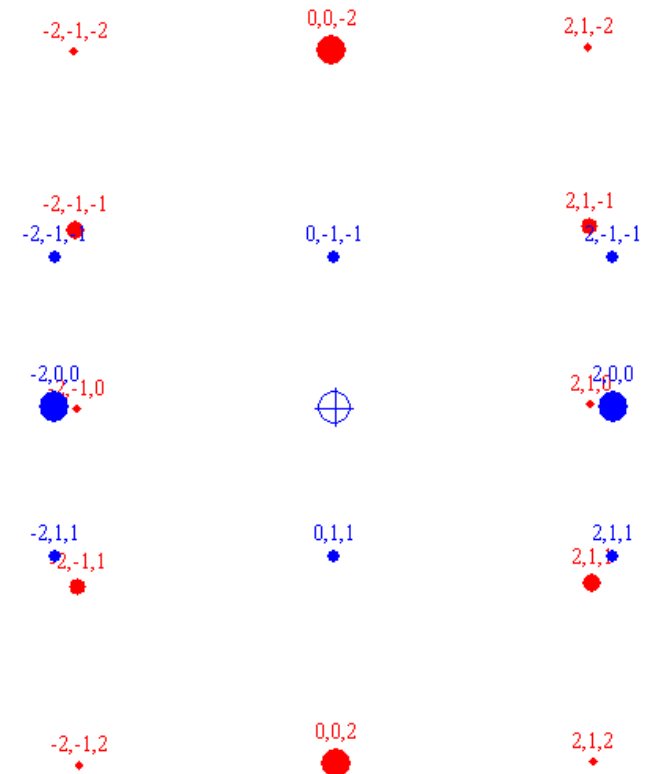
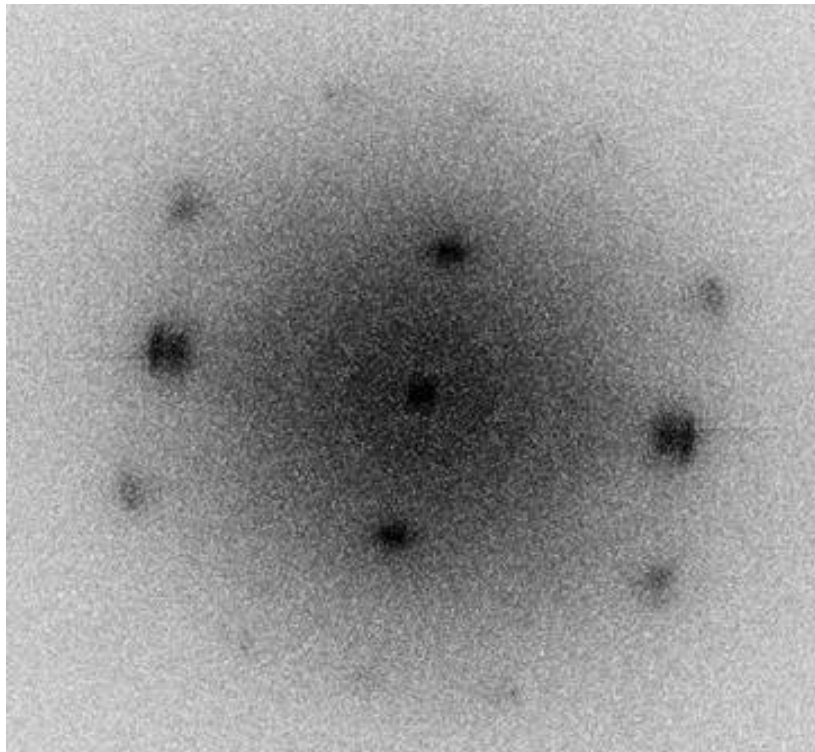


agglomerated particles
samples with Rutile ratio is
about 50%
Sn : 1.5 mol%



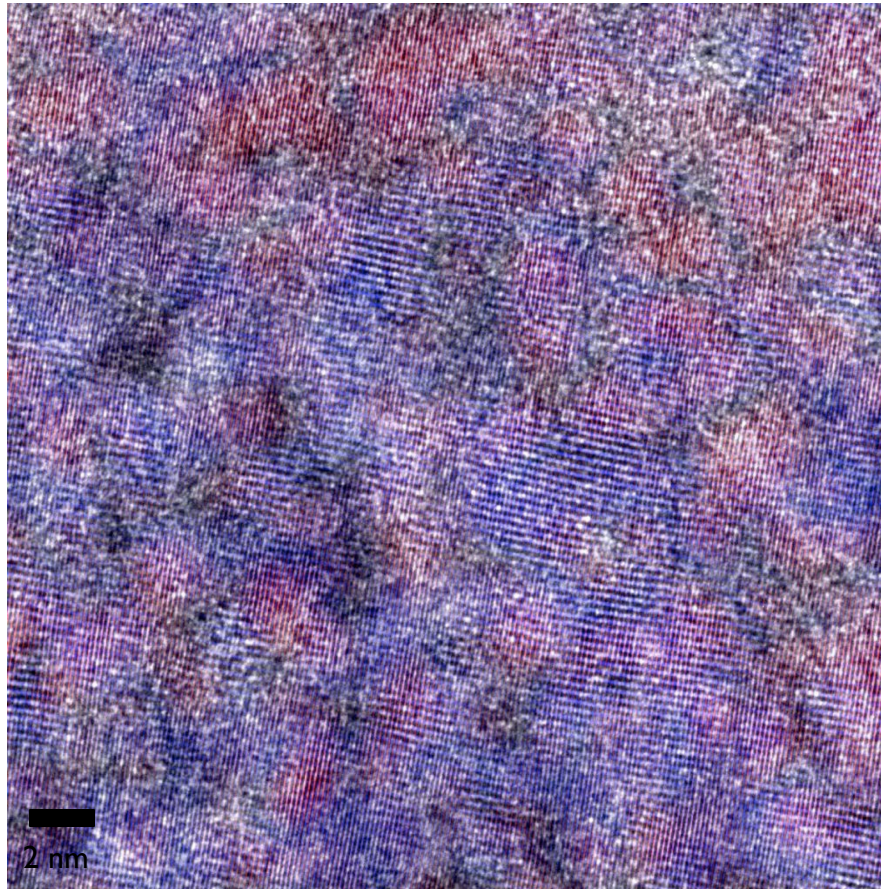
Specific surface area : 150 and 200 m²/g for all samples, consistent with small particle size (10 nm).

Q3: Electron Diffraction

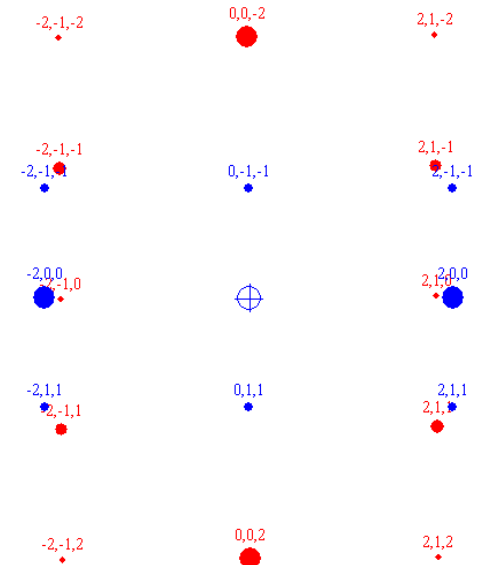


Hologram obtained after electron diffraction : $(001)_{\text{Rutile}}$ and $(011)_{\text{Anatase}}$ are parallel planes.

Q3: Transmission Electron Microscopy



Anatase
Rutile

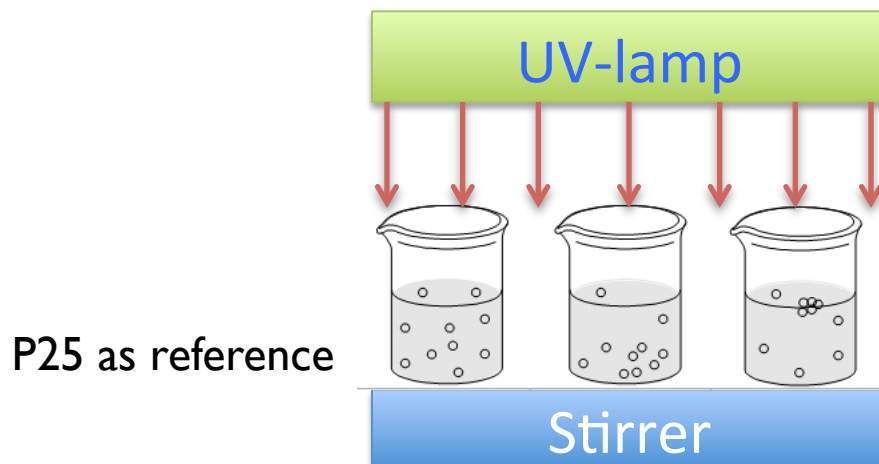


Reverse FFT

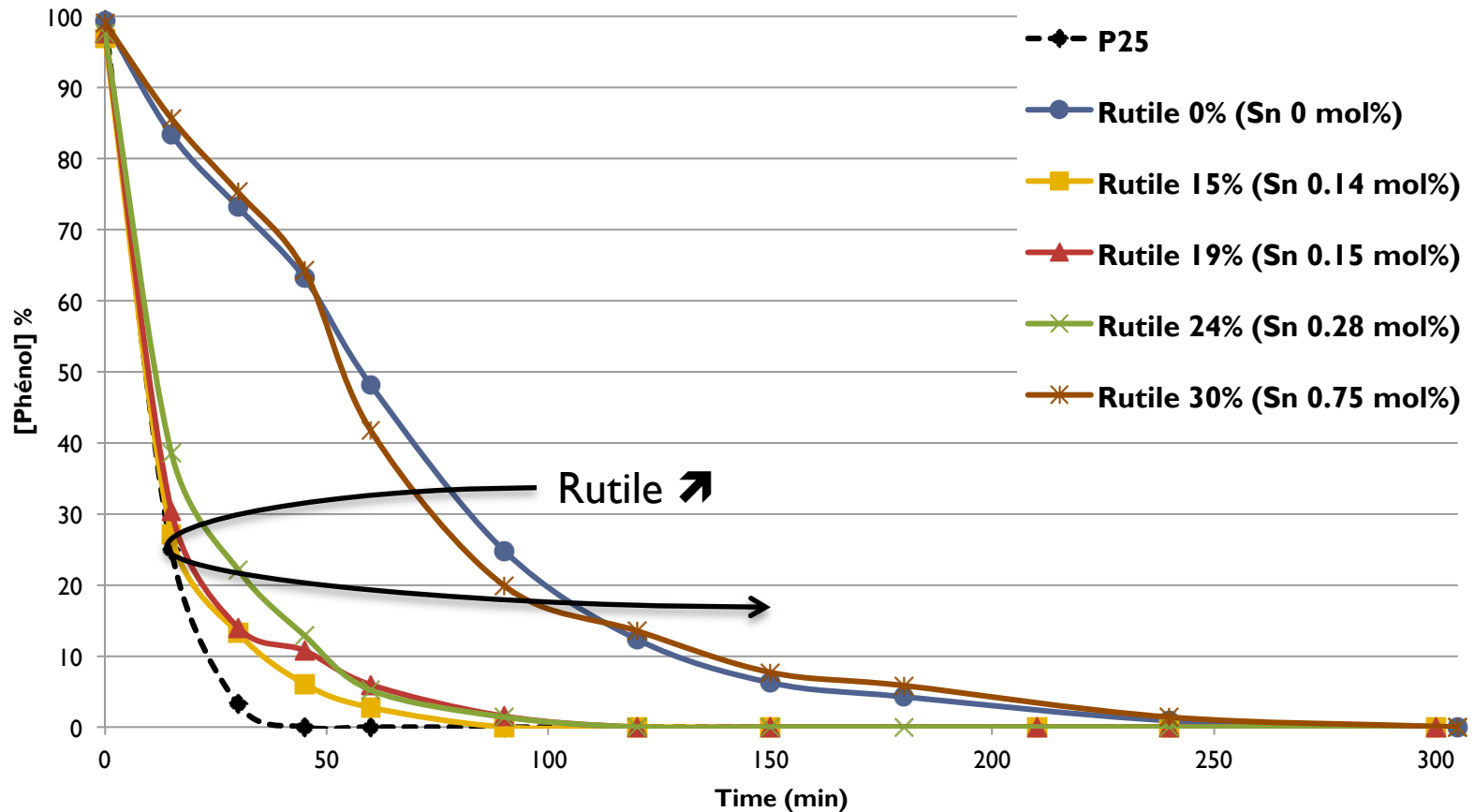
Porous nanocomposites with oriented $(001)_{\text{Rutile}}$ and $(011)_{\text{Anatase}}$ interfaces

Q4: Photocatalysis

- Experimental conditions :
 - About 20 mg nanoparticles in 50 ml phenol solution (7,5 mg/l).
 - pH adjusted to 7,0-7,5.
 - Beaker placed under a UV lamp.



Q4: Photocatalysis



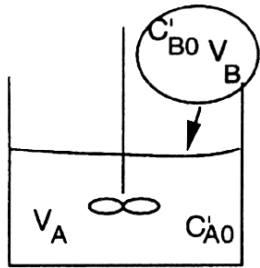
P25 (Degussa®) as reference (Rutile ratio about 17%).
Phenol degradation monitored by UV-Vis spectroscopy.

Conclusion

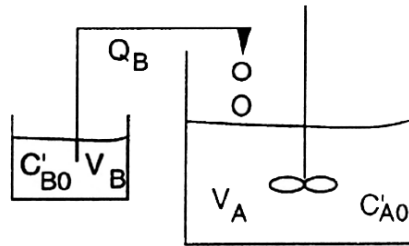
- Thermohydrolysis allows rutile-anatase ratio control by Sn^{4+} using microwave heating with well-defined temperature ramp.
- Easy “one-pot” synthesis
- Obtained nanocomposites: improved photocatalytic activity /pure anatase.

double jet

Réacteurs



(B)

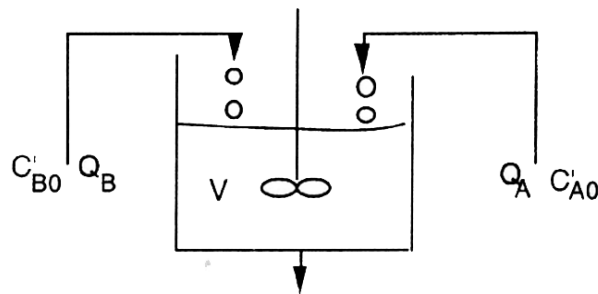


(SBSJ)

Simple jet:

- Nucléation dans la zone d'injection
- pH local ?
- variations spatiales et temporelles du pH

simple jet ou double jet ?

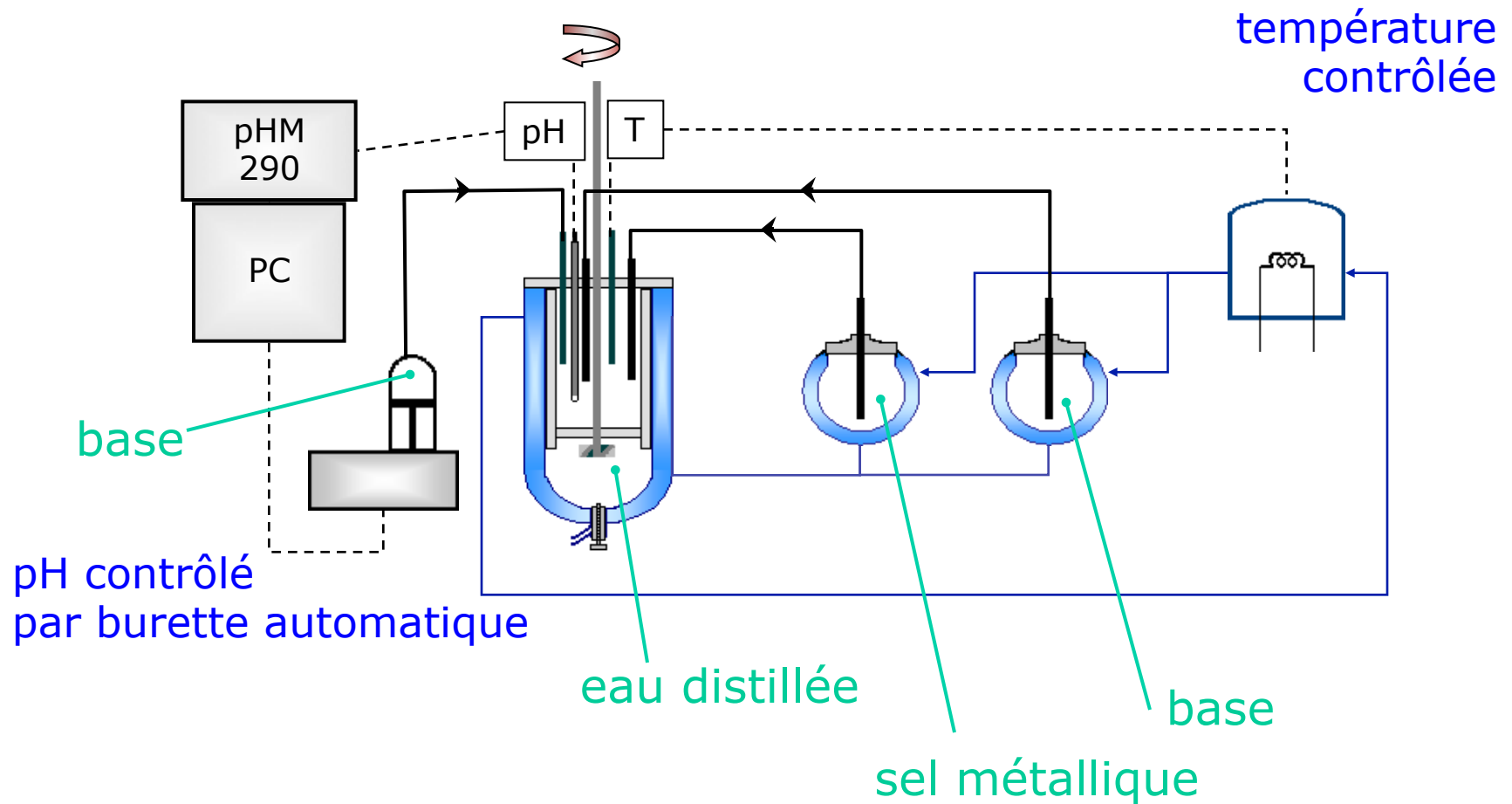


(C)

Double jet:

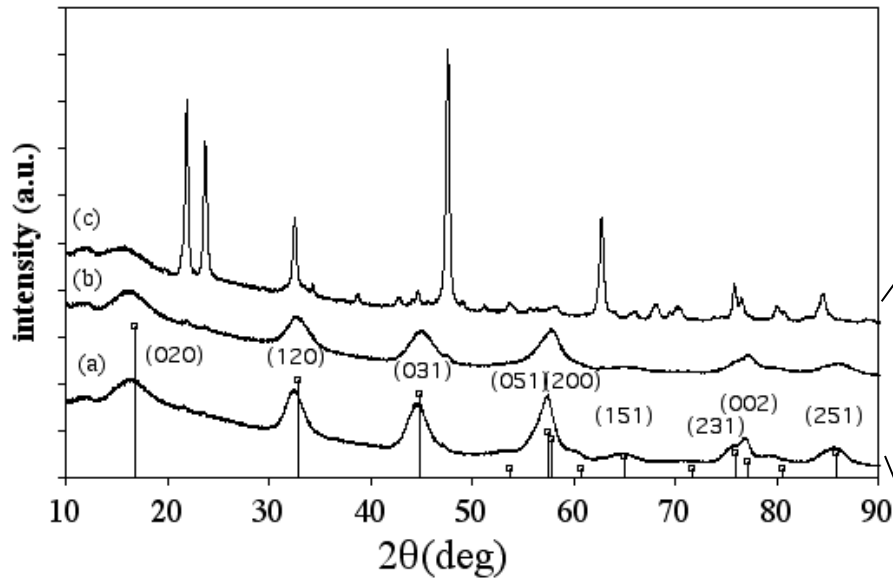
- stationnaire
- pH « bulk » contrôlé

Méthode du double jet à pH fixé



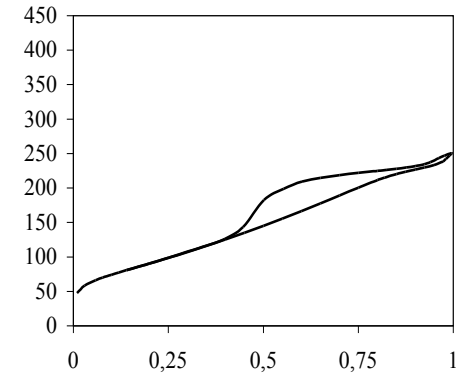
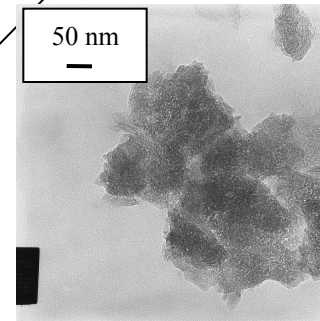
Exemple d'effet du mélange sur la nature et la morphologie du précipité

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH}$, mûrissement 2h à 60°C et pH=9

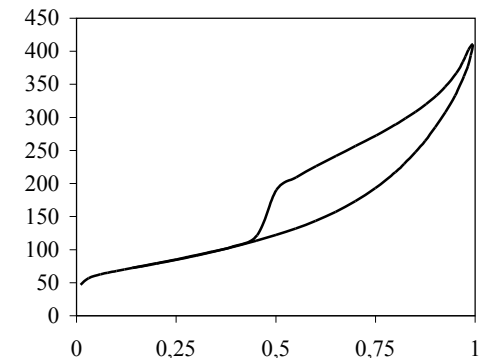
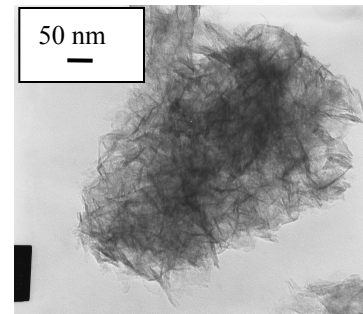


base dans acide: bayerite (hydroxyde),
particules non poreuses

acide dans base: boehmite mésoporeuse



double jet: boehmite fibrillaire



Importance du mélange:
Amorphe acide -> boehmite
mésoporeuse
Amorphe basique ->
bayerite

Méthode du double jet à pH fixé

Boehmite: impact du mélange sur la morphologie

J.-F. Hochepped, O. Ilioukhina and M.-H. Berger, Mater. Letters (2003), Vol. 57, pp 2817-2822

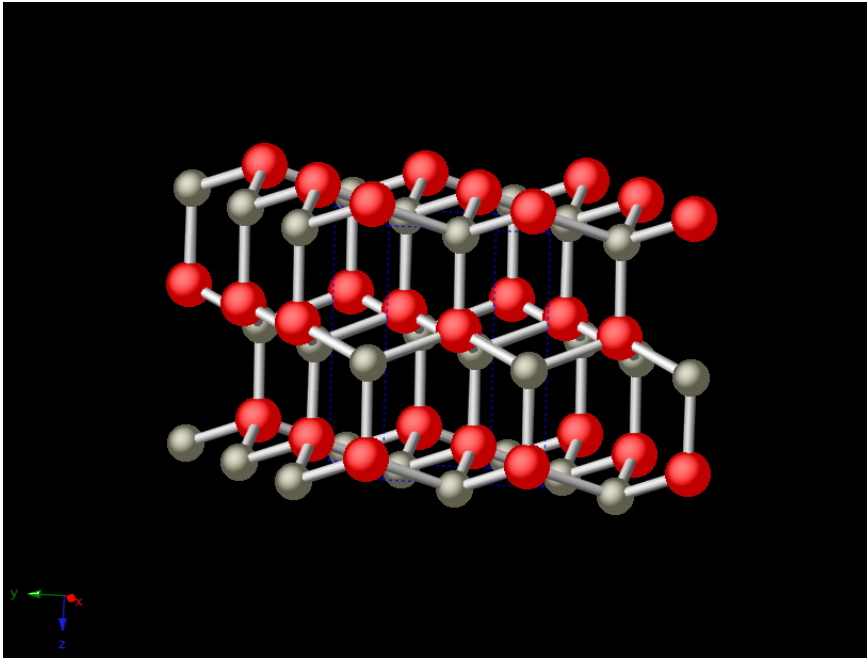
Hydroxyde de nickel: effet de pH sur la taille, cristallinité et forme.

C. Coudun, F. Grillon and J.-F. Hochepped, Colloids and Surfaces A, 280 (2006) 23-31

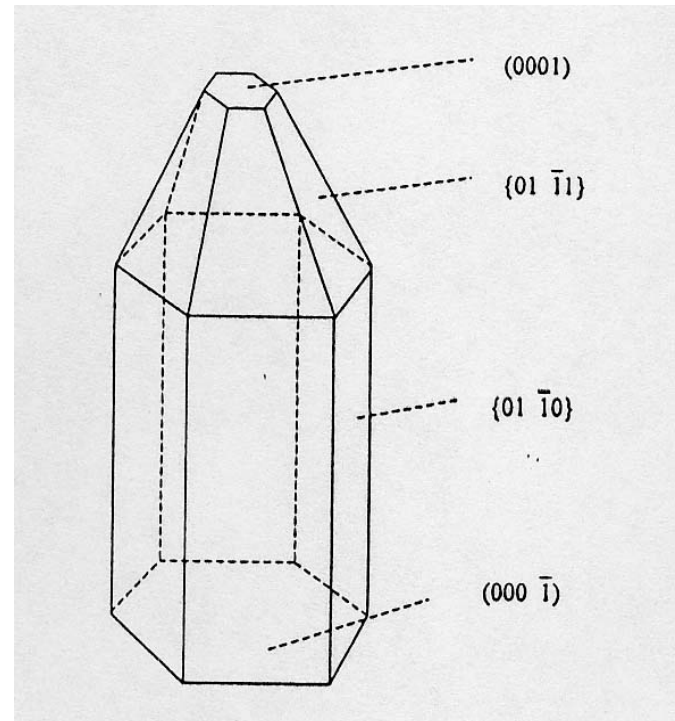
Oxyde de zinc: effet de pH sur la morphologie

A. P. Almeida de Oliveira, J.-F. Hochepped, F. Grillon and M.-H. Berger, Chem. Mater. (2003), Vol 15(16); pp 3202-3207

Oxyde de zinc

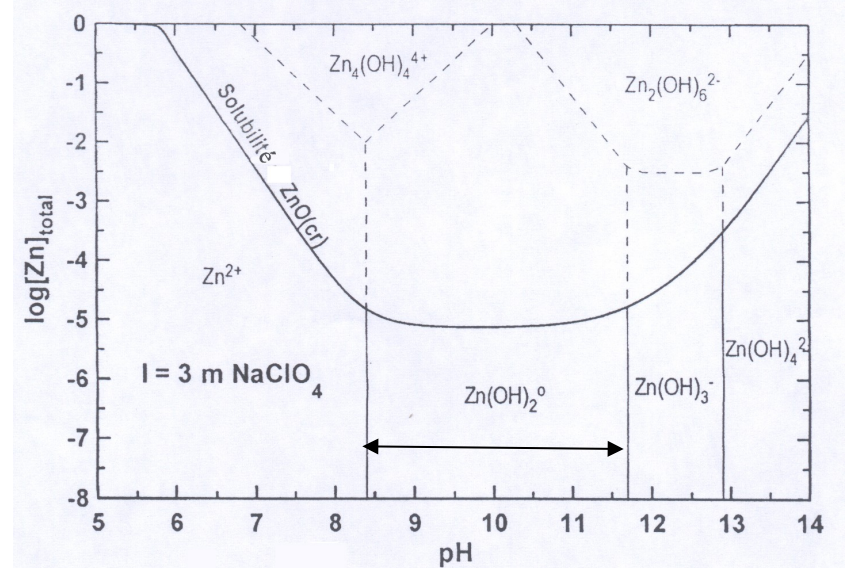
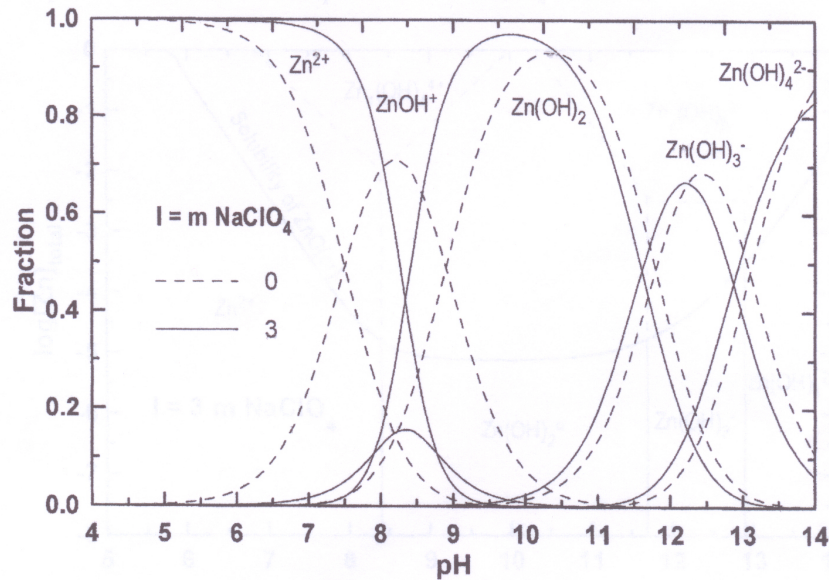


hexagonal, $a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.21 \text{ \AA}$



forme de croissance [**LI et al., 1999**]

spéciation et solubilité

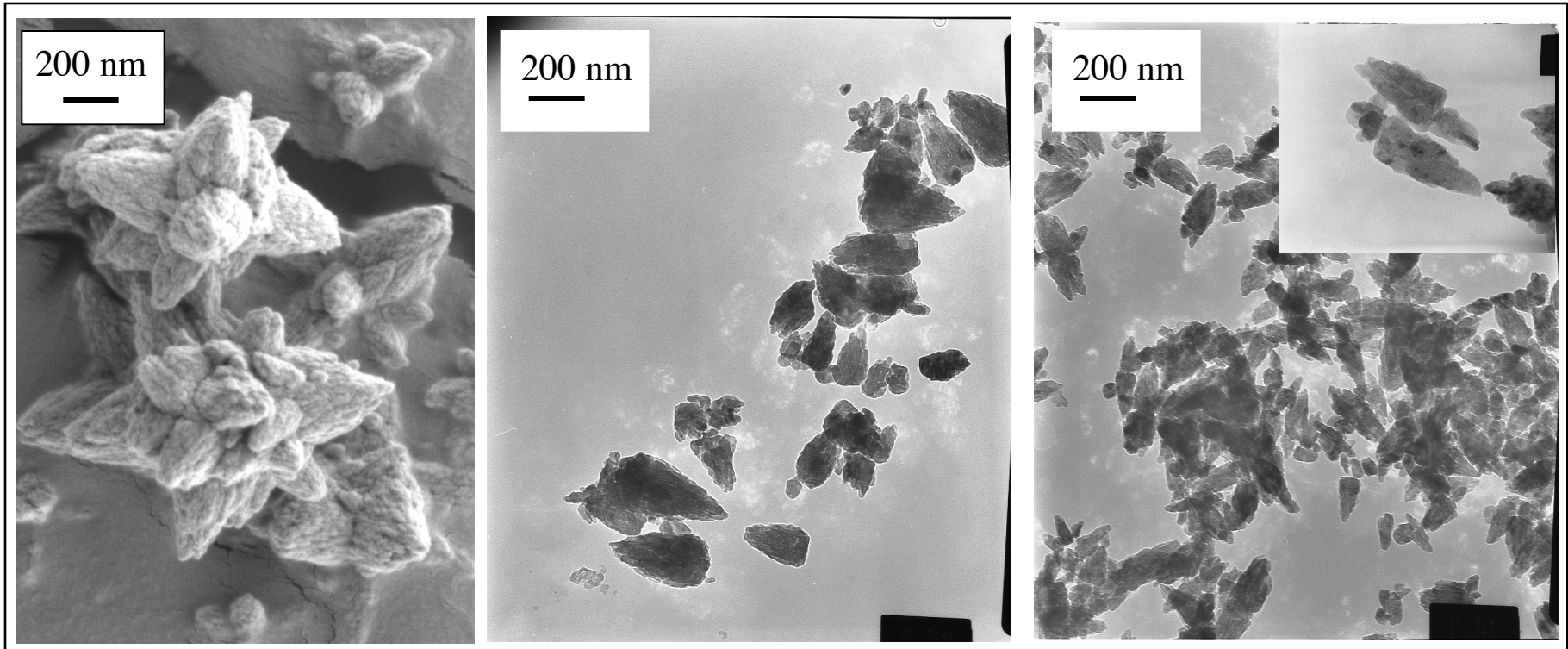


double jet: pH fixé au long de la précipitation
spéciation en solution et sursaturation fixées.

choix du pH dans le plateau de minimum de solubilité

plateau sur plus de 3 unités de pH
-sursaturation
-spéciation en solution
-charge de surface des particules

ZnO: Particules obtenues à 25°C, pH=10,5



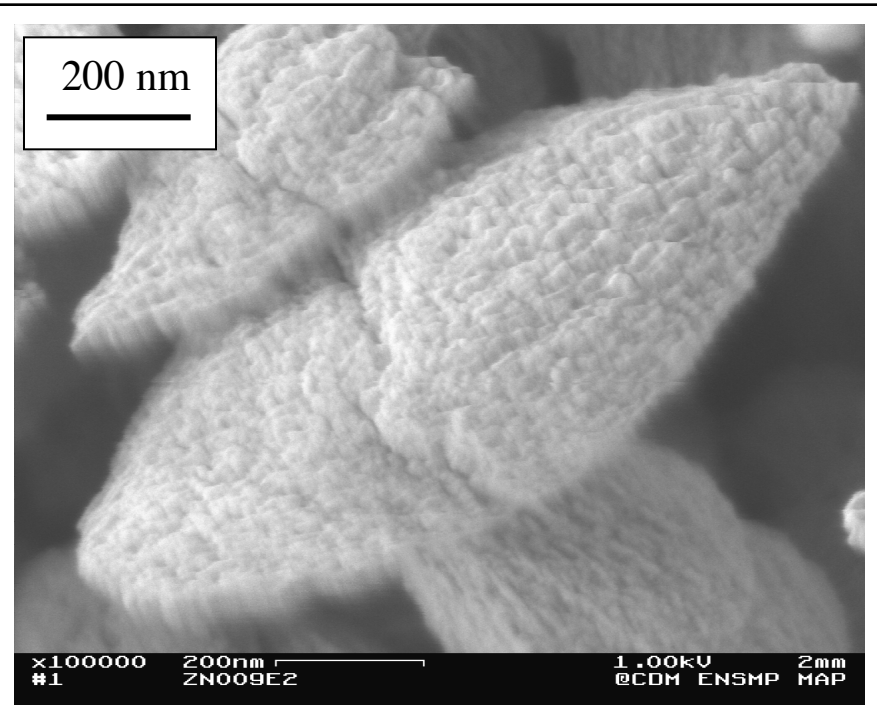
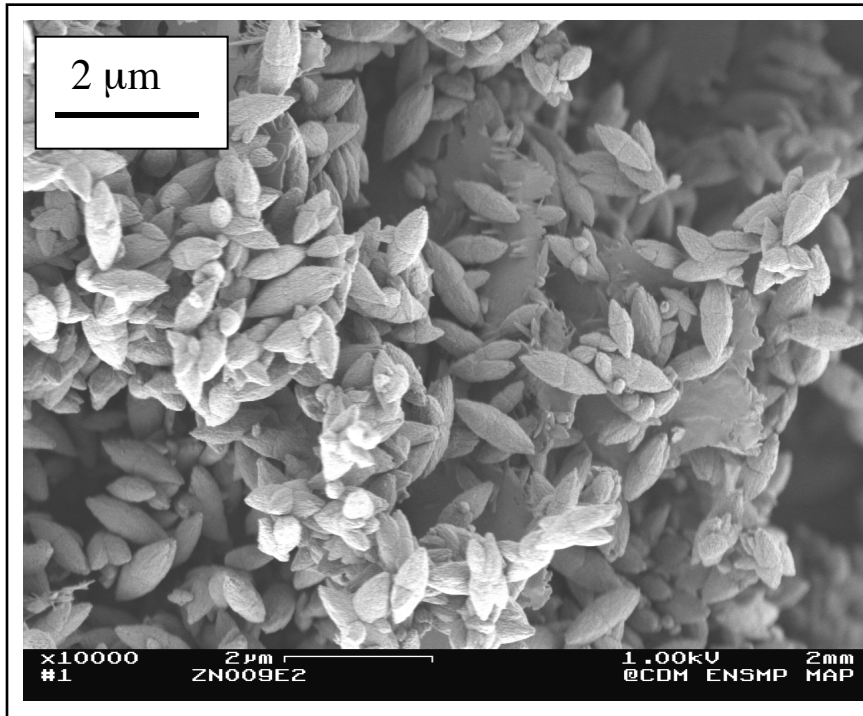
eau distillée
morphologie étoilée
sous-unités visibles

solution de sulfate de sodium:
menhirs de 100nmx200nm
à 200nmx450nm

solution de SDS:
collage par la base
de 50nmx100nm
à 100nmx350nm

ZnO: Effet de pH en double jet

Avec les mêmes conditions de précipitation (25°C), mais avec un léger changement de pH vers une zone d'un peu plus faible solubilité: **pH= 9.5** nous obtenons des **ellipsoïdes/bicônes**



la fissure centrale confirme le mécanisme par collage des bases. Les nanocristaux sont orientés dans les branches (selon la diffraction électronique), probablement par interaction dipolaire.

cristallisation d' amorphe

★ Précipitation d'un amorphe isolable suivie de cristallisation

Boehmite:

précipitation d'amorphe: continuité amorphe-boehmite selon T, pH
cristallisation saut pH, T.

J.-F. Hochepped and P. Nortier, Powder Technology (2002) Vol.128, pp 268– 275

Dioxyde de titane

précipitation d'amorphe suivie de cristallisation
hydrothermale

*Malinger, K. A.; Maguer, A.; Thorel, A.; Gaunand, A.; Hochepped, J.-F.,
Chemical Engineering Journal 174 (2011), 445-451.*

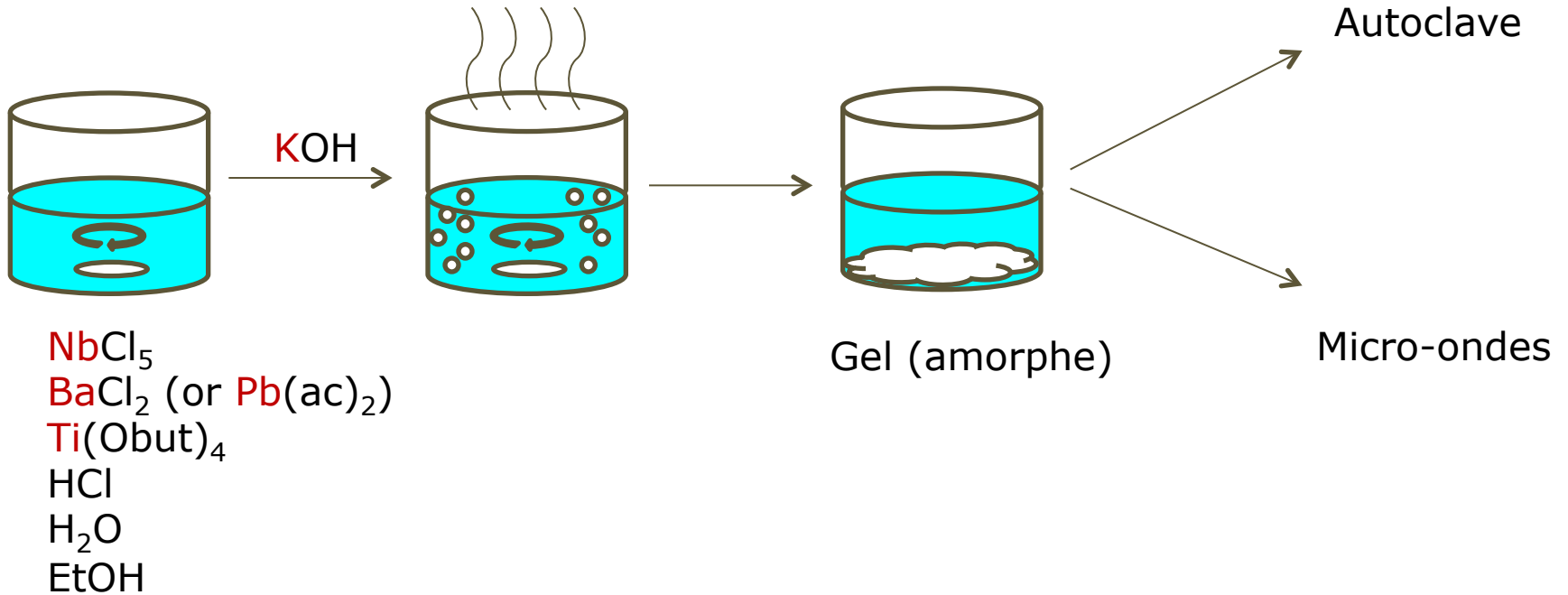
Germanate d'hafnium

thèse J. Balencie

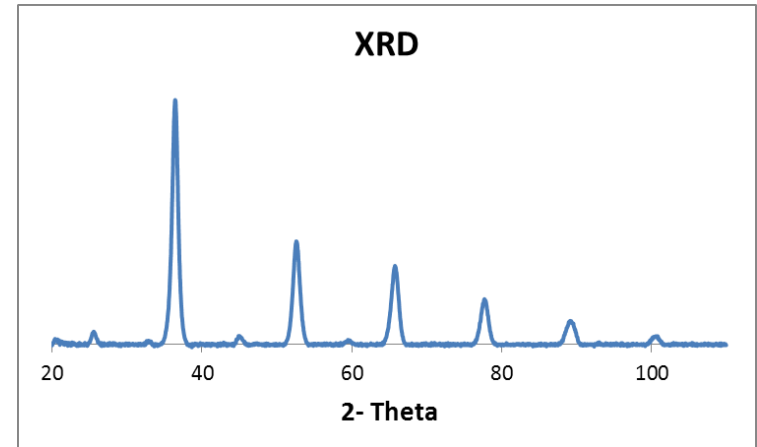
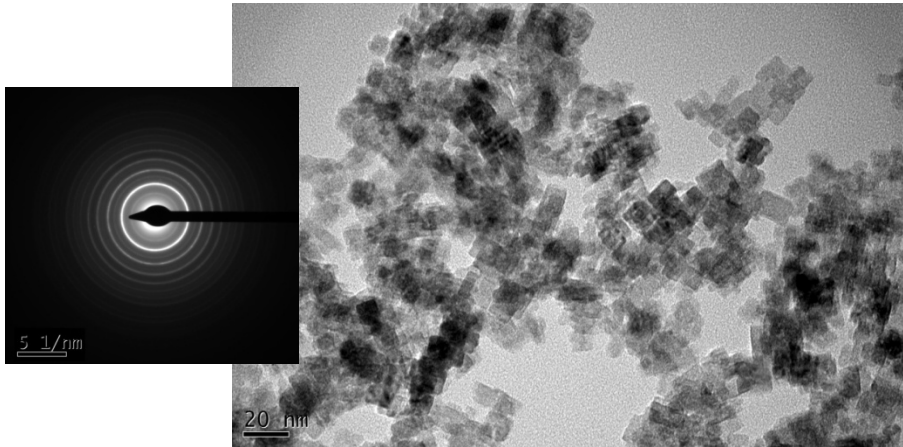
J. Balencie, L. Levy and J.-F. Hochepped, Thin Solid Films 515 (2007) 6298-6301

J. Balencie, L. Levy, J.-F. Hochepped ; Mat. Chem. Phys. 112 (2008) 546-550

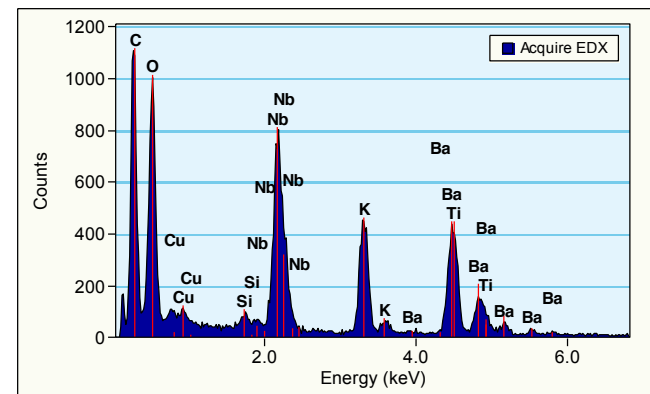
Solution solide $\text{KNbO}_3\text{-BaTiO}_3$



Caractérisation KNBT



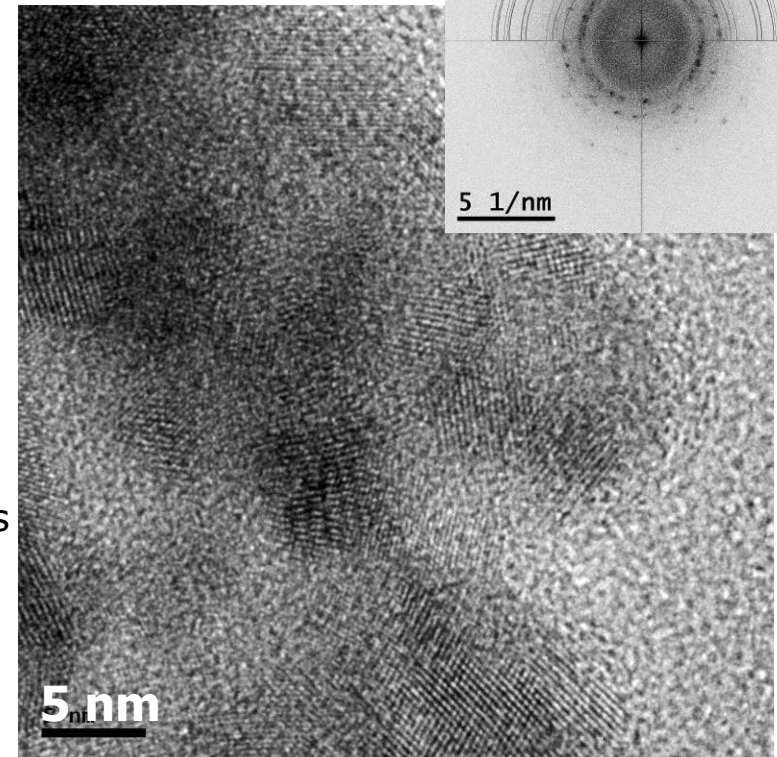
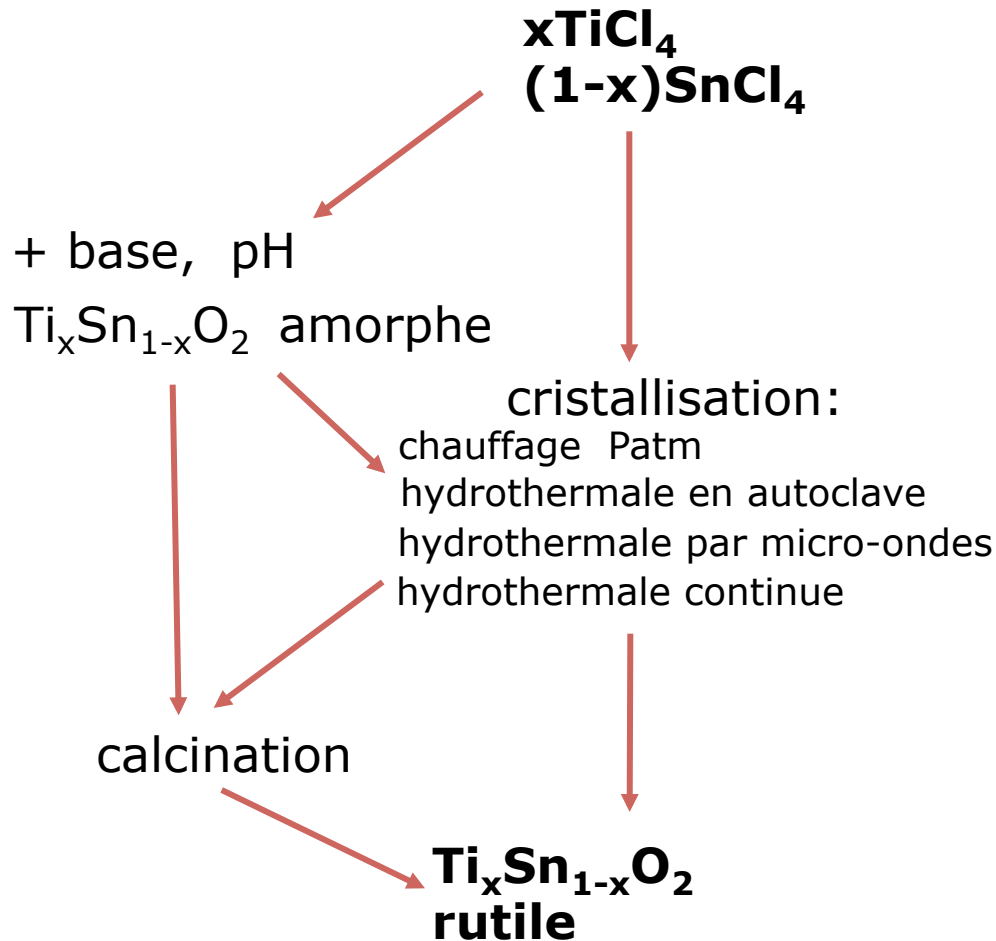
Nanoparticules KNBT
phase perovskite et
composition contrôlée



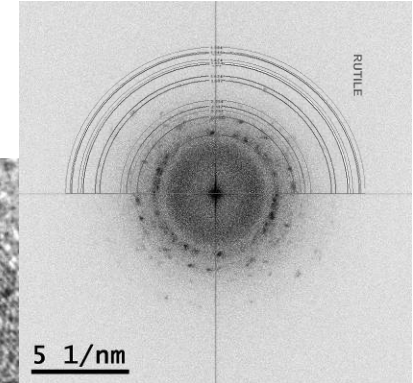
coprécipitation $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$

collaboration MH Berger, Mines ParisTech Centre des Matériaux

application: thermoélectriques



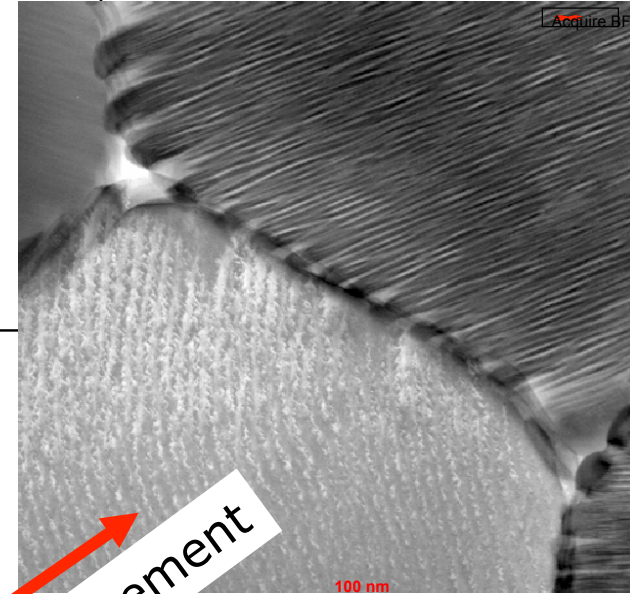
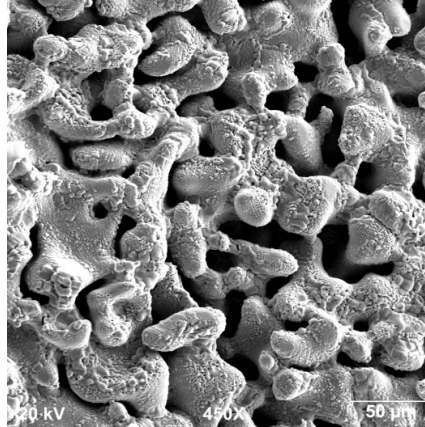
Calciné 500°C



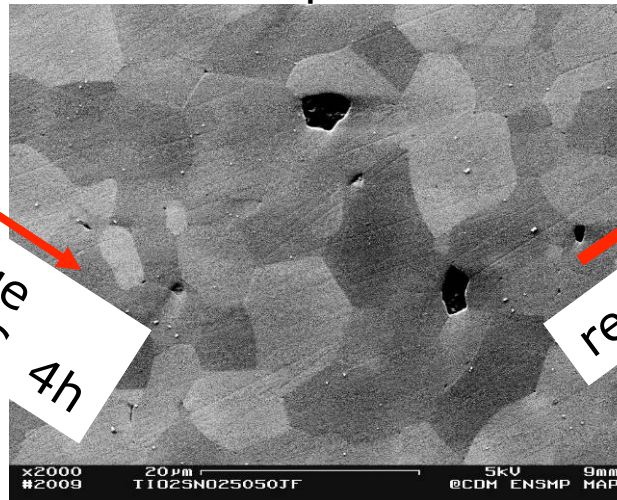
précurseurs coprécipités pour post-traitements

$\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$ rutile

mélange d'oxydes, frittage à 1650°C



céramique dense



frittage
 1500°C
4h

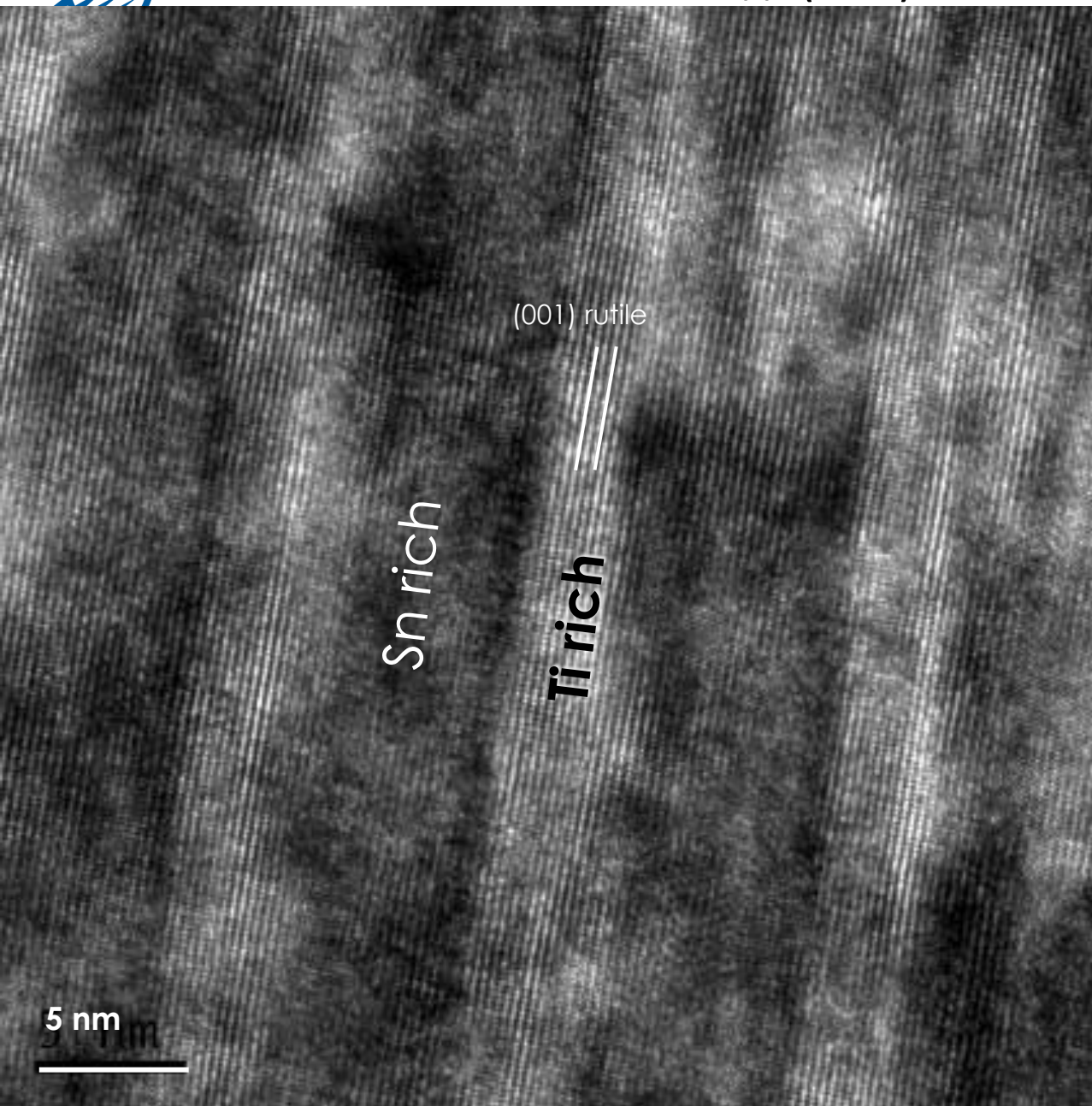
refroidissement

décomposition spinodale

Calcination 500°C
grains 8 nm

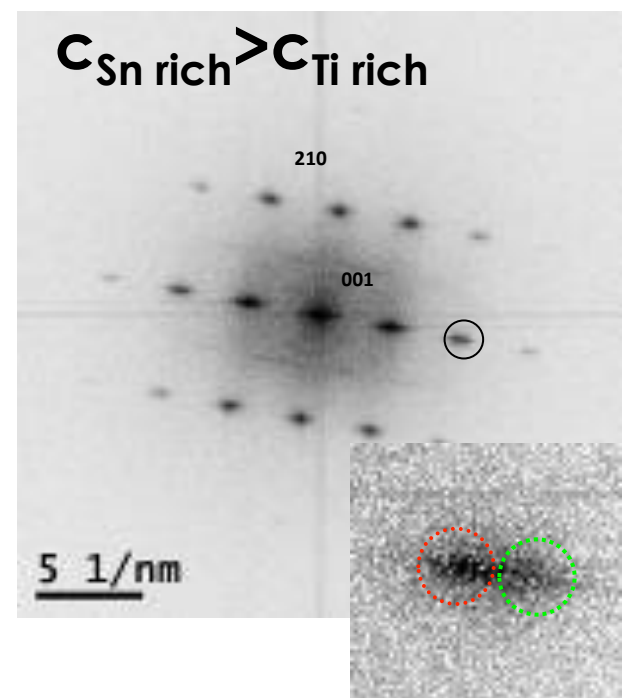


Coherent Interfaces // (001)



a & b _{Sn rich} = **a & b** _{Ti rich}

c _{Sn rich} > **c** _{Ti rich}



conclusion sur les travaux présentés

contrôle de la réactivité (sursaturation,...) par le contrôle des conditions de

- précipitation (double jet)
- cristallisation d'amorphe (ou transformation polymorphique)
- précipitation homogène

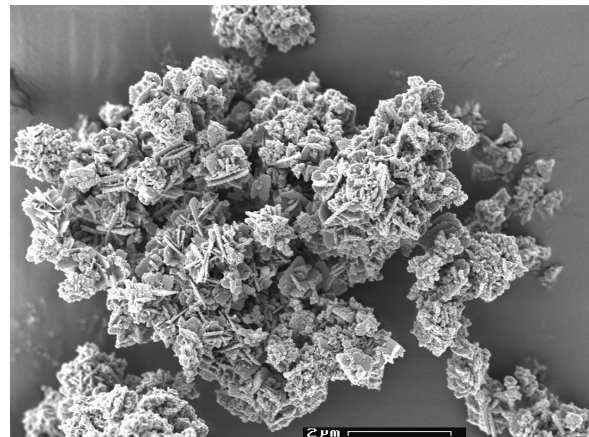
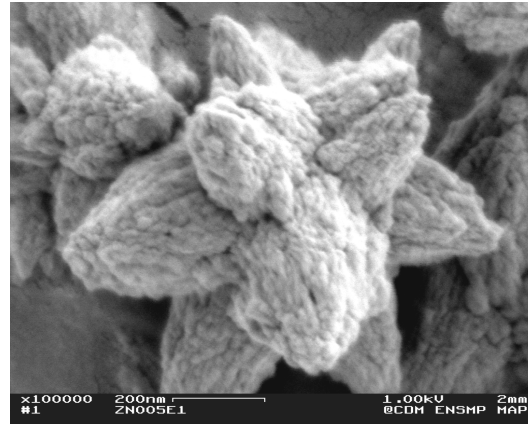


contrôle morphologique de particules et objets multi-échelles

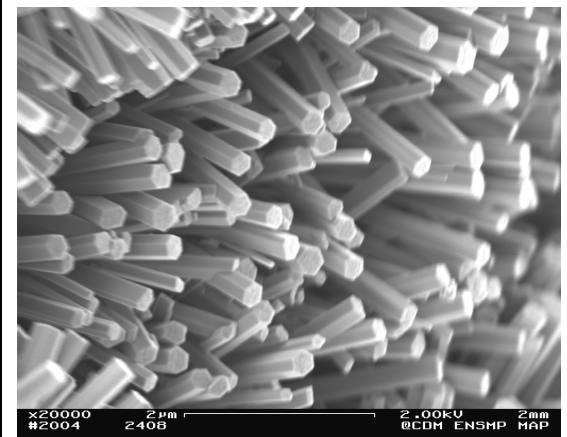
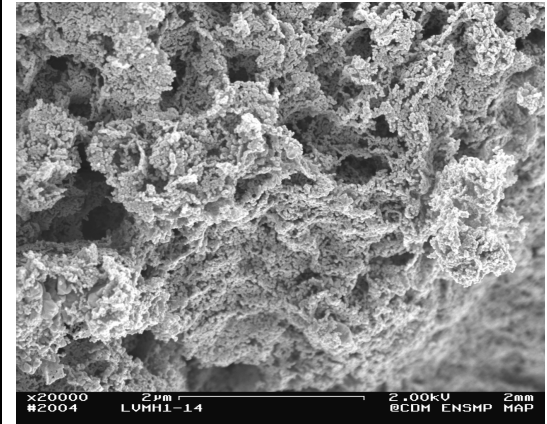
Exemple: ZnO

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

Procédés

cristallisation d' amorphe, précipitation homogène

- réacteurs instrumentés et automatisés
- comparaison méthodes de chauffage (voie hydrothermale): chauffage par paroi vs micro-ondes.
- exploration de « templates »

Matériaux

- composition complexe (dopages ($\text{TiO}_2\ldots$), mixtes (KN-PT, $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2\ldots$)
- objets multi-échelles

Applications

- photocatalyse, batteries, thermoélectriques, piles à combustibles...
- plus généralement: intérêt d'architectures multi-échelles pour ab- ou ad-sorber rayonnement ou molécules et transférer (charges...) dans le matériau ou la porosité