



**HAL**  
open science

## Procédés de synthèse et de traitements de nano poudres d'oxydes

Cécile Rossignol, Jeannette Dexpert-Ghys, Marc Verelst, Robert Mauricot, Benoît Guizard, Jean-Daniel Lulewicz, Revathi Bacsá, Philippe Serp, Nicolas Reuge, Loic Cadoret, et al.

### ► To cite this version:

Cécile Rossignol, Jeannette Dexpert-Ghys, Marc Verelst, Robert Mauricot, Benoît Guizard, et al.. Procédés de synthèse et de traitements de nano poudres d'oxydes. Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés STP 2007, May 2007, Albi, France. pp.1-5. hal-04090049

**HAL Id: hal-04090049**

**<https://hal.science/hal-04090049>**

Submitted on 5 May 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## PROCEDES DE SYNTHESE ET DE TRAITEMENTS DE NANO POUDRES D'OXYDES.

Cécile ROSSIGNOL<sup>1</sup>, Jeannette DEXPERT-GHYS<sup>1</sup>, Marc VERELST<sup>1</sup>, Robert MAURICOT<sup>1</sup>,  
Benoît GUIZARD<sup>2</sup>, Jean-Daniel LULEWICZ<sup>2</sup>, Revathi BACSA<sup>3</sup>, Philippe SERP<sup>3</sup>, Nicolas REUGE<sup>4</sup>,  
Loïc CADORET<sup>4</sup>, Brigitte CAUSSAT<sup>4</sup>, Sébastien RUL<sup>5</sup>

<sup>1</sup>CEMES, UPR CNRS 8011, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, FRANCE  
Contact: [jdexpert@cemes.fr](mailto:jdexpert@cemes.fr)

<sup>2</sup>LTMEX-CEA-DEN GiF sur Yvette Cedex F  
Contact: [lulewicz@cea.fr](mailto:lulewicz@cea.fr)

<sup>3</sup>LCC-INPT 118 route de Narbonne 31077 Toulouse cedex 4, FRANCE  
Contact: [Philippe.Serp@ensiacet.fr](mailto:Philippe.Serp@ensiacet.fr)

<sup>4</sup>Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, ENSIACET/INPT,  
5 rue Paulin Talabot, BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 1, FRANCE  
Contact: [Brigitte.Caussat@ensiacet.fr](mailto:Brigitte.Caussat@ensiacet.fr)

<sup>5</sup>Marion Technologies, Cap delta, 09340 Verniolle  
Contact: [rul@mariontechnologies.com](mailto:rul@mariontechnologies.com)

**Résumé.** Nous présentons et discutons les résultats obtenus sur divers objectifs du programme. PRONANOX : PROCédés de synthèse et de traitement de NANOpoudres d'Oxyde, soutenu par l'ANR (05-RNMP-002.). Nous visons la synthèse de poudres sèches d'oxydes simples : ZnO et TiO<sub>2</sub>, de dimension moyenne comprise entre 50 à 500 nm.

Les points abordés sont: - Le développement de la **pyrolyse d'aérosol** (PA) biphasée pour la synthèse de nanopoudres de ZnO. - Le développement de la technique de décomposition en phase homogène de précurseurs volatils et de nucléation de nanopoudres de ZnO par **CVD homogène**. - Le développement de la **pyrolyse laser** (PL) pour la synthèse de poudres nanométriques de TiO<sub>2</sub>. - Le dépôt par **CVD en lit vibro-fluidisé** de silicium sur poudres sub-micrométriques de TiO<sub>2</sub>.

Les produits issus des différentes voies de synthèse et post traitements sont caractérisés par les méthodes physico-chimiques et structurales adaptées et complémentaires : mesures de densité, de porosité; caractérisations morphologiques et granulométriques; identification des phases cristallines; spectroscopies vibrationnelles et optiques.

**Mots Clés.** nano poudres, oxyde de zinc, oxyde de titane, pyrolyse laser, pyrolyse d'aérosol, CVD

## INTRODUCTION

Peu de procédés de synthèse et de traitement de nanopoudres, développés à l'échelle du laboratoire, ont déjà été extrapolés à une échelle industrielle importante. Le projet PRONANOX, soutenu par l'ANR (05- RNMP-002.), réunit des spécialistes des matériaux et du génie des procédés pour transposer des techniques a priori prometteuses du laboratoire à l'industrie. Nous visons ici la synthèse de poudres sèches d'oxydes simples : ZnO et TiO<sub>2</sub>, de dimension moyenne comprise entre 50 à 500 nm, qui sont obtenues par le contrôle des étapes de nucléation – croissance, et non par des procédés de broyage. En fonction de ces objectifs, trois méthodes de synthèse sont considérées.

1)- La **pyrolyse d'aérosol** (PA). Cette méthode est basée sur le séchage-décomposition dans un réacteur d'un aérosol constitué par des gouttelettes micrométriques (typiquement  $D_{V50} = 5\mu\text{m}$ ) d'une solution aqueuse dans un gaz vecteur (ici l'air). Ce procédé fait intervenir la précipitation des sels depuis la solution, leur cristallisation suivie de différentes réactions de décomposition en phase solide et/ou fondue. Nous avons utilisé par le passé la PA pour la synthèse de poudres d'oxydes mixtes luminescents, de morphologie sphérique et de taille micrométrique ( $D_{V50} \sim 2\mu\text{m}$ ) [1, 2, 3]. A partir d'une solution précurseur de nitrate de zinc, des particules de taille micrométrique d'oxyde de ZnO sont obtenues, qui peuvent par la suite être partiellement détruites par sonification. Des particules sensiblement plus petites ( $D_{V50} \sim 85\text{ nm}$ ) peuvent aussi être synthétisées directement par l'addition d'un flux soluble (nitrate de sodium ou nitrate de lithium) à la solution de précurseur (méthode présentée ici).

2)- La **CVD homogène**. Par vaporisation de zinc métallique sous atmosphère contrôlée oxydante, il y a nucléation de nanopoudres de ZnO [4]

3)- La **pyrolyse laser** (PL). La pyrolyse laser est une méthode souple de synthèse de nanopoudres. Le principe de la méthode repose sur l'absorption résonante du faisceau d'un laser de puissance de type CO<sub>2</sub> par un flux de réactifs introduit dans un réacteur de synthèse. Le transfert massif d'énergie du faisceau laser aux réactifs conduit à un chauffage rapide de ces derniers qui se décomposent. Les particules sont alors formées dans une flamme de pyrolyse par germination homogène, leur croissance étant bloquée par un effet de trempe. Sur ce principe, le CEA s'est doté en 2002 d'une installation de synthèse de nanoparticules à l'échelle pilote. La démonstration d'une synthèse de SiC jusqu'au kilogramme par heure a été réalisée en 2005 avec un rendement en silicium de 90% [5].

4)- La réalisation de **traitements thermiques et de dépôts par CVD en lit fluidisé** de couches nanométriques de Si (ou SiO<sub>2</sub>) sur des poudres micrométriques et nanométriques. Des travaux

précédents [7] ont montré tout l'intérêt du procédé de lit fluidisé vibré pour post traiter par un gaz des poudres microniques. Ce dernier thème fait l'objet d'une communication détaillée indépendante [6] Ci-dessous sont décrites les trois techniques de synthèse et présentées quelques caractérisations des poudres obtenues.

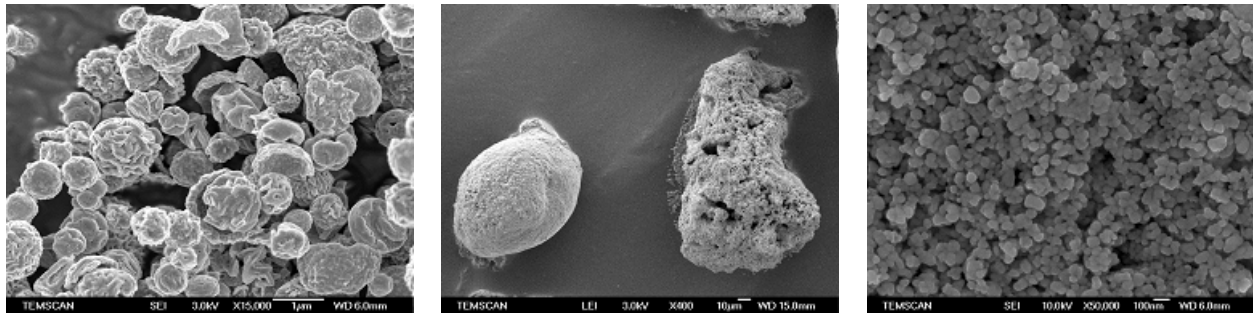
## RESULTATS

### Nanopoudres de ZnO par PA

Le dispositif pilote (CEMES) comprend un générateur piezoélectrique (4 pastilles, 1.6 MHz), une zone de séchage verticale une zone de décomposition horizontale (T paroi externe du réacteur jusqu'à 250 et 1000°C, respectivement), une unité de filtration Donaldson - UMA40 pour séparer solide et gaz. Le gaz vecteur est l'air (6 m<sup>3</sup>/h), le temps de résidence du milieu réactif dans la zone chaude est 10 secondes. A partir d'un précurseur nitrate de zinc, les poudres observées par microscopie électronique à balayage (MEB) sont microniques (figure 1, gauche). On identifie par diffraction des rayons X (DRX) des phases parasites prouvant que la décomposition des nitrates n'est pas complète. A partir d'une solution de précurseurs [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+[LiNO<sub>3</sub>] et après lavage à l'eau, l'observation au MEB met en évidence des particules plus petites de ZnO de diamètre moyen 85 nm dont la morphologie est plutôt sphérique (figure 1, droite) alors que la taille moyenne des cristaux constituant est 25±3 nm (déterminé par DRX suivant méthode de Scherrer). Avec le dispositif pilote, les tests effectués jusqu'à présent à partir de [Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+[NaNO<sub>3</sub>] montrent encore plusieurs phases parasites (Tableau I) prouvant que la température dans la zone de décomposition n'est pas encore suffisamment bien contrôlée. La production est d'environ 30g/heure (avant lavage).

Test	T <sub>D</sub>	[Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[NaNO <sub>3</sub> ]	XRD
SP1	600	0.6	/	ZnO + Zn <sub>1</sub> + Zn <sub>3</sub> + Zn <sub>5</sub>
SP2	650	0.6	/	ZnO + Zn <sub>5</sub>
SP-Na_1	600	0.25	0.75	ZnO + Zn <sub>5</sub> + NaNO <sub>3</sub>
SP-Na_2	650	0.25	0.75	ZnO + Zn <sub>5</sub> + NaNO <sub>3</sub> + NaOH
SP-Na_3	700	0.25	0.75	ZnO + Zn <sub>5</sub> + NaNO <sub>3</sub> + NaOH + Na <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> ?

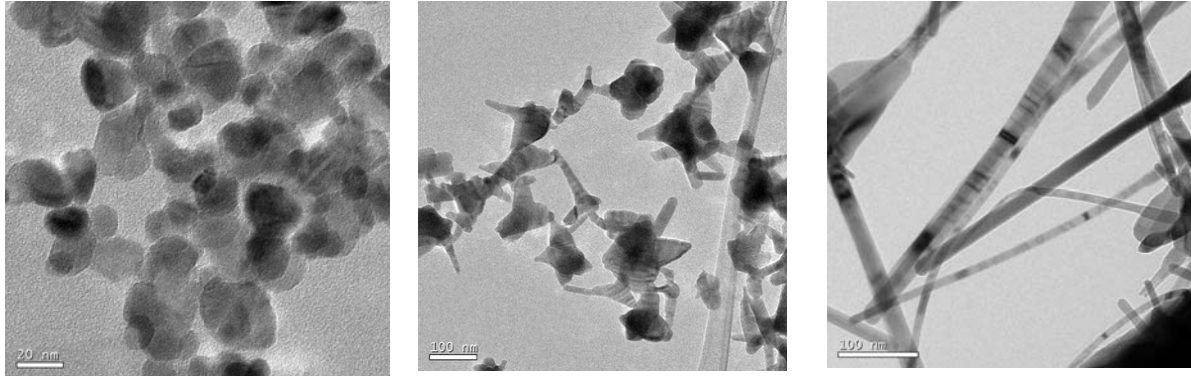
**Tableau 1:** Température de la zone de décomposition T<sub>D</sub>, et compositions des solutions en mol.L<sup>-1</sup> of metal nitrates in (90% water + 10% ethanol). Phases parasites identifiées : Zn<sub>1</sub> : Zn<sub>1</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)(H<sub>2</sub>O), Zn<sub>3</sub> : Zn<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, Zn<sub>5</sub> : Zn<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Na<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> : Na<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>



**Figure 1:** Images MEB. Gauche: SP1 (curseur 1μm), centre : binaire non lavé (curseur 10μm), droite: ZnO après lavage (curseur 100nm). Images service TEM-SCAN, UPS Toulouse

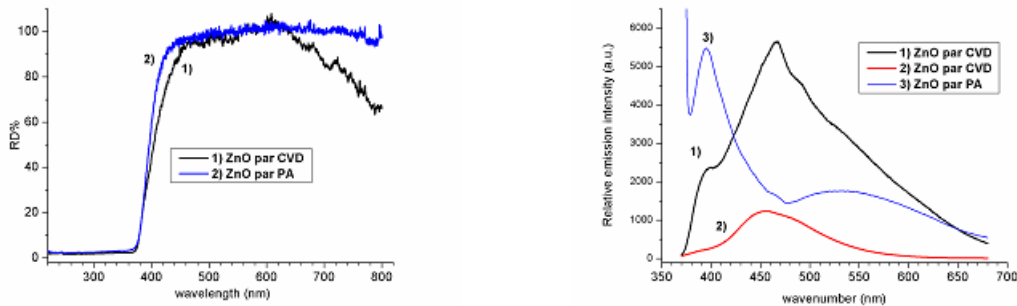
### Nanopoudres de ZnO par CVD homogène

Ces expériences sont réalisées au LCCFP avec un dispositif de laboratoire. Le zinc métallique est vaporisé dans un four maintenu à température fixée entre 650° et 900°C. Les vapeurs sont entraînées dans un gaz vecteur (argon) et rencontrent le gaz oxydant (air) dans une zone dont la température varie entre 250 et 400°C suivant les conditions opératoires. Les vapeurs sont amenées à condenser dans une zone froide où les particules récupérées sont du ZnO de structure wurtzite. La température opératoire a une forte influence sur la morphologie des nanoparticules formées : à 650°C ce sont des sphères qui se forment, plutôt en faible quantité, à 800°C des tétrapodes alors qu'à 900°C il s'agit de nanofils (exemples dans la figure 2).



**Figure 2:** Images MET de quelques ZnO synthétisés par CVD homogène à différentes températures T de synthèse. Gauche: T=650°C, centre: T=800°C, droite: T=900°C (images CEMES)

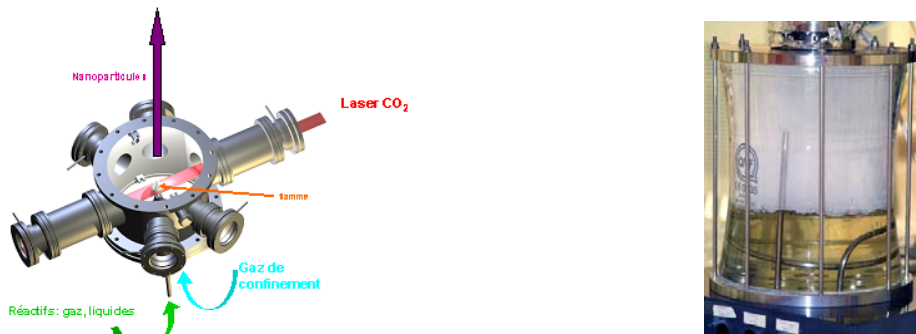
Avec ce procédé on ne détecte pas de phases cristallisées autres que ZnO. Toutefois, en fonction de la pression partielle d'air dans le réacteur, des écarts à la stoechiométrie sont à craindre. Il faut donc absolument contrôler le pouvoir oxydant du milieu réactionnel car les écarts à la stoechiométrie modifient la morphologie ainsi que les propriétés électroniques des poudres. Ces modifications peuvent être suivies sur les spectres optiques (par réflexion diffuse, fluorescence) comme cela apparaît sur les spectres (Figure 3) où sont comparés des échantillons obtenus par CVD et par PA.



**Figure 3:** Propriétés optiques de poudres de ZnO. Gauche: réflexion diffuse. droite: photoluminescence.

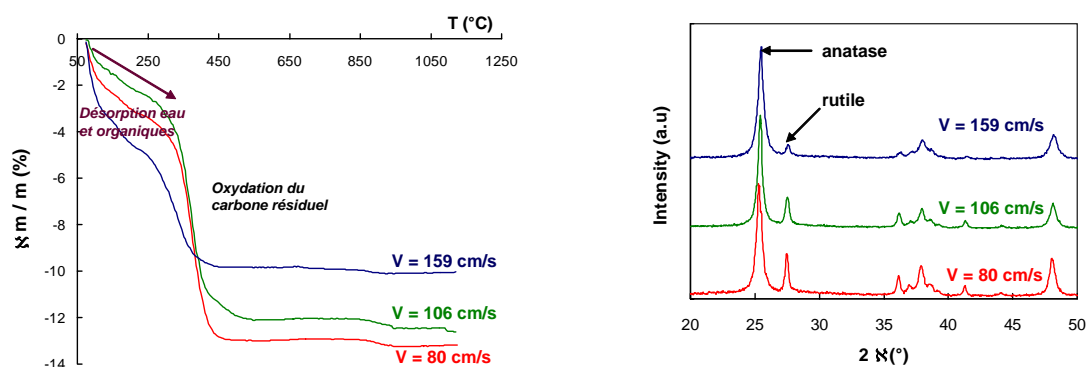
### ***Nanopoudres de TiO<sub>2</sub> par PL***

La PL dont le schéma est représenté sur la figure 4, est développée au CEA à l'échelle pilote. Pour la synthèse de nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, des précurseurs liquides comme l'isopropoxyde de titane sont utilisés. Afin de les pyrolyser, ces précurseurs doivent passer à l'état d'aérosol dans le faisceau laser. Deux générateurs d'aérosol à haut débit ont donc été testés : un atomiseur et un générateur ultrasonore. Le générateur ultrasonore (photo de droite, Figure 4) comportant 9 pastilles piézoélectriques est plus approprié : les débits d'entraînement utilisés (argon) sont de l'ordre de 70 l/min, pour une production de 200 g/h de nanoparticules, avec une taille moyenne de 20 à 40 nm



**Figure 4:** Schéma de la PA et photo du générateur d'aérosol

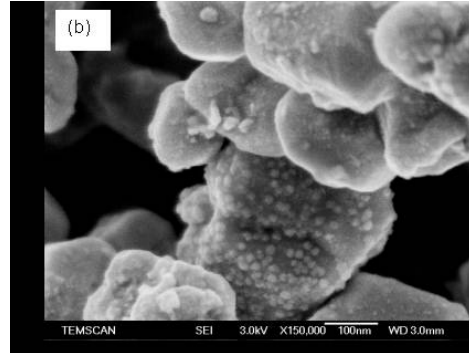
La poudre obtenue est un composé mixte contenant l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (le plus souvent sous forme d'un mélange des phases anatase + rutile) et une teneur variable de carbone libéré par la décomposition de la partie organique. Lorsque le débit de réactif croît, la surface spécifique (BET) des particules augmente et par conséquent leur taille moyenne diminue. D'après des observations au MET, les nanoparticules présentent une hétérogénéité en taille. Une des raisons possibles peut être due à une mauvaise décomposition du précurseur. Plus le débit de réactif est important, moins il y a de carbone résiduel et plus la proportion de rutile diminue. Il semble qu'à faible débit de réactif, la flamme soit beaucoup plus chaude, ce qui favoriserait l'augmentation de la teneur en carbone résiduel dans la poudre et la formation de la phase de haute température : le rutile (Figure 5). Un ajout d'oxydant dans le gaz vecteur a donc été testé. Lorsque la concentration en  $\text{O}_2$  augmente, la surface spécifique (BET) des nanoparticules diminue, la taille des cristallites et la proportion de phase rutile croissent ainsi que le taux en carbone mesuré par ATG. L'augmentation du taux de carbone est probablement due à l'augmentation de la température de flamme (donc à une meilleure décomposition) ou à une combustion incomplète entraînant la formation de suie. Un recuit thermique est donc nécessaire pour enlever le carbone résiduel.



**Figure 5:** Analyses thermo-gravimétriques (à gauche) et par diffraction X (à droite) des poudres pour différents débits de réactif.

### **Dépôt CVD de silicium sur $\text{TiO}_2$ en lit vibro fluidisé**

L'objectif de cette partie de l'étude est de revêtir par des dépôts nanométriques continus de silicium chaque grain de poudres submicroniques de  $\text{TiO}_2$ , afin d'accroître la durabilité des formulations cosmétiques ( $\text{TiO}_2$  dégrade les matières organiques par photocatalyse, un revêtement protecteur est nécessaire). Ce dépôt de silicium est réalisé par voie gazeuse, en utilisant du silane  $\text{SiH}_4$  comme précurseur du dépôt. L'installation utilisée est représentée sur la figure 6. Des conditions optimales de mise en vibro-fluidisation de poudres de  $\text{TiO}_2$  de 500 nm de diamètre ont tout d'abord été recherchées, en termes d'amplitude et fréquence de vibration et de débit gazeux total. Une fois le contact gaz/solide optimisé, des dépôts de silicium ont été réalisés sur des lots de 450 g de poudres, en opérant en régime chimique, c'est-à-dire en conditions de très fortes dilution en silane et plutôt à basse température, afin de traiter le plus individuellement possible chaque grain. Les résultats (détaillés par ailleurs dans la communication [7]), indiquent que la granulométrie originelle des poudres est préservée pour 90% de la masse initiale du lit, les 10% restant formant des agglomérats millimétriques près de la grille distributrice du gaz. Le dépôt de silicium semble s'organiser sous forme de nodules nanométriques à la surface des grains, comme illustré sur la figure 6. De nouveaux essais sont en cours, visant à diminuer encore la masse d'agglomérats formés et autant que possible à contrôler la continuité des dépôts.



**Figure 6:** Photographie de l'installation de CVD en lit vibro fluidisé du LGC ; (b) Vue par MEB des dépôts de silicium sur les grains de  $\text{TiO}_2$

## Conclusions

Quelques conclusions partielles peuvent être tirées de notre travail. Chacune des trois techniques considérées présente des avantages et des inconvénients. La PL permet de produire des quantités importantes de poudres constituées de particules de taille comprise entre 20 à 40 nm, sous forme d'agglomérats plus ou moins stables. La PL exige des précurseurs organiques, liquides et volatils. La PA est bien adaptée pour utiliser des précurseurs en solution aqueuse. En employant un mélange de sels bien choisis, on parvient à synthétiser des poudres constituées de particules de taille  $<100$  nm. La PL permet de synthétiser que des produits réfractaires car la température de synthèse est très haute alors que la PA permet aussi de synthétiser des composés métastables type boehmite ou hydroxyde. Le dispositif existe à l'échelle pilote. La CVD homogène n'a été testée qu'en laboratoire : environ 500 mg de nanoparticules sont formés sur une très courte durée ( $<5$ min). Telle que développée ici, cette technique ne s'applique que pour des métaux suffisamment volatils. Le dépôt de silicium par CVD de  $\text{SiH}_4$  en lit vibro-fluidisé doit être adapté pour diminuer la masse d'agglomérats formés et autant que possible contrôler la continuité des dépôts. Pour chacune des méthodes que nous avons présentées, les paramètres opératoires les plus critiques ont été identifiés : notre travail vise maintenant à les contrôler.

- [1] - Joffin N., Dexpert-Ghys J., Verelst M., Baret G., Garcia A. " The influence of microstructure on luminescent properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  prepared by spray pyrolysis.", *Journal of luminescence* 113, 249-257 (2005)
- [2] - Joffin N., Caillier B., Dexpert-Ghys J., Verelst M., Baret G., Garcia A., Guillot P., Galy J., Mauricot R., Schamm S." Elaboration by spray pyrolysis and characterization in the VUV range of phosphor particles with spherical shape and micronic size.", *Journal of Physics D38*, 3261-3268 (2005)
- [3] Reuge N., Dexpert-Ghys J., Verelst M., Caussat B., " $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  micronic particles synthesized by spray pyrolysis: global modelling and optimisation of the evaporation stage", *Chemical Engineering and Processing* (sous presse)
- [4] Bacsa R., Kihn Y., Verelst M., Serp P., " Shape Controlled Synthesis of Zinc Oxide Nano Objects by Homogeneous Chemical Vapor Deposition of Zinc", *Chemical Vapour Deposition* (Submitted, January 2007)
- [5] Réau A., Guizard B., Mengeot C., Boulanger L., Ténégal F., "Large scale production of nanoparticules by laser pyrolysis" , presented at Powder Metallurgy World Congress, Busan (Corea), September 2006.
- [6] Alavi S., Caussat B., "Experimental study on fluidization of micronic powders", *Powder Technology*, 157 114-120, 2005
- [7] Cadoret L., Reuge N., Pannala S., Syamla M., Rossignol C., Dexpert-Ghys J., Coufort C., Caussat B. "Silicon chemical vapor deposition on macro and submicronic powders in fluidized bed" *Science et Technologie des Poudres STP2007*, mai 2007, Albi.