

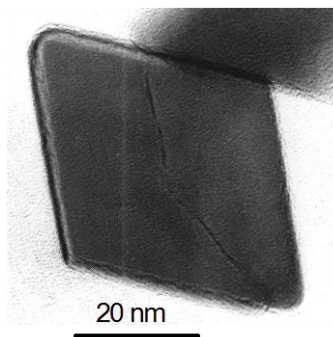
La fonctionnalisation de surface pour le contrôle de la synthèse et des propriétés de nano-objets inorganiques

Olivier Durupthy

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR CNRS 7574

UPMC, Collège de France, 11 place Marcellin Berthelot, Paris France

<http://www.labos.upmc.fr/lcmcp/>





Plan de la conférence

- **Synthèses sol-gel de nanoparticules d'oxyde métallique (ou hydroxyde) à partir du sel correspondant en solution aqueuse**
- **Une approche prédictive de l'évolution de la taille et de la forme de différentes nanoparticules d'oxydes métalliques avec le pH et l'ajout d'additifs organiques.**
- **Un exemple de conséquence du contrôle morphologique sur les propriétés des nanoparticules d'oxyde de titane : la photocatalyse**
- **Un outil expérimental de l'étude en solution des échanges de ligands entre nanoparticules inorganiques et la solution : La RMN DOSY**

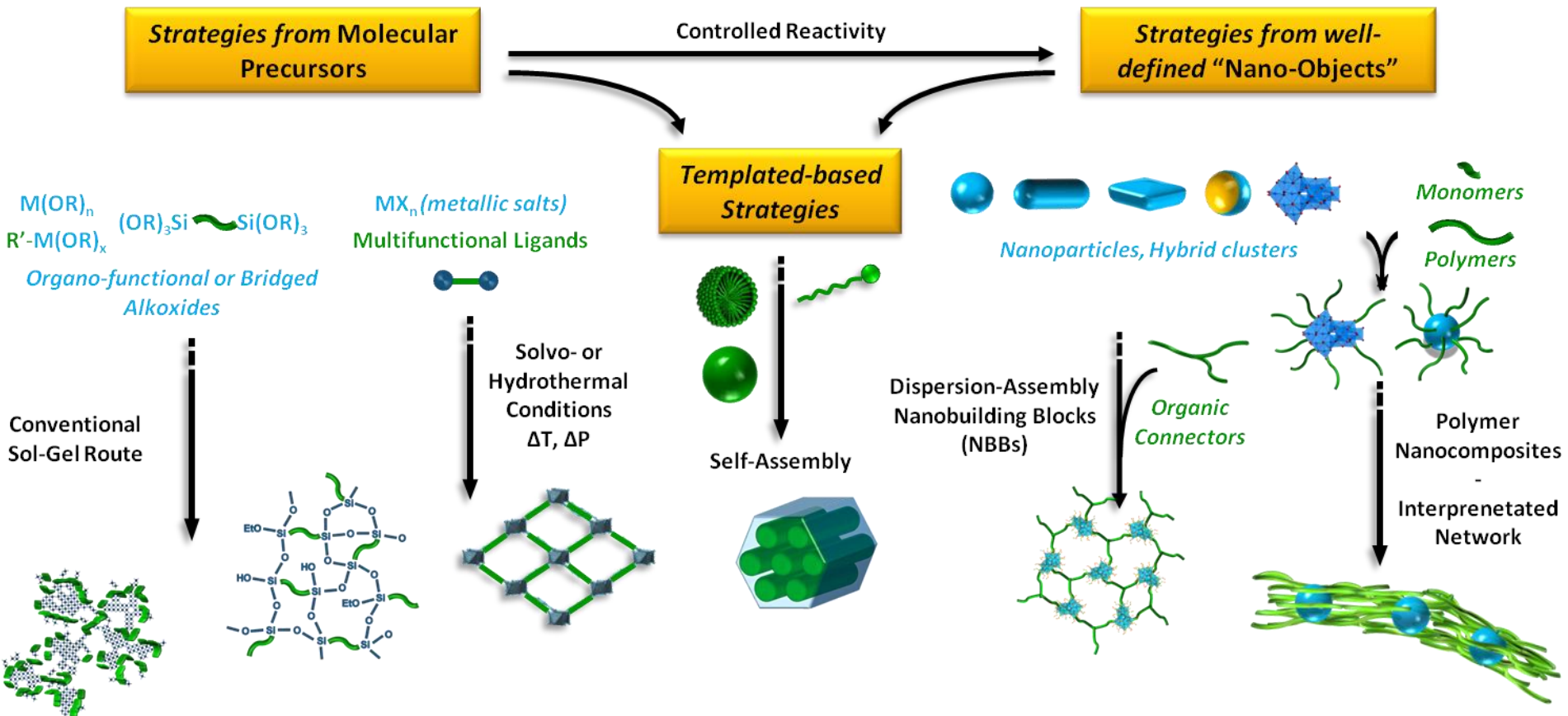
Des travaux réalisés à l'UPMC :



Pr. Clément Sanchez, chaire de matériaux hybrides, Collège de France

Laboratoire de chimie de la Matière Condensée de Paris

Equipe Matériaux hybrides et nanomatériaux



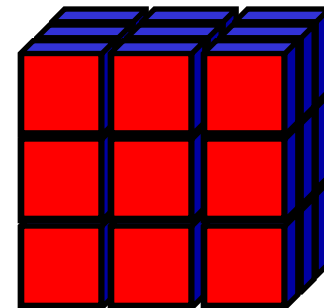
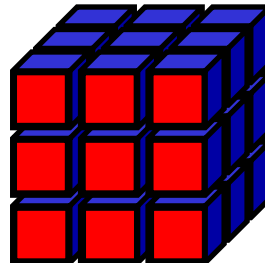
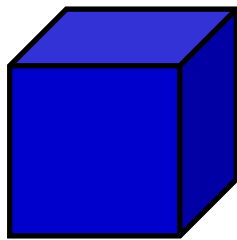
La course aux nano-objets

Diminuer la taille pour :

- créer un effet de confinement (Quantum dots CdSe)
- modifier la cohésion des atomes du solide (nanoparticules d'or)
- exacerber un effet de lié à la surface (catalyse ou photocatalyse)

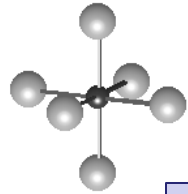
Comment améliorer les supports de catalyseurs/photocatalyseurs ?

■ Surface active ■ Surface normale



Formation de nanoparticules d'oxyde métallique en solution

En solution à basse température

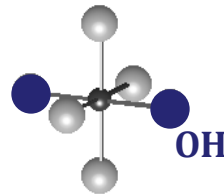


Précurseurs
moléculaires en
solution

étape 1 :
Hydrolyse

Création de groupes M-OH
réactifs dans la sphère de
coordination du précurseur

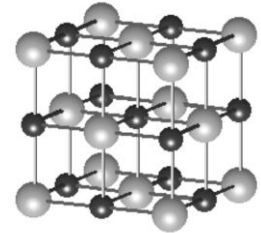
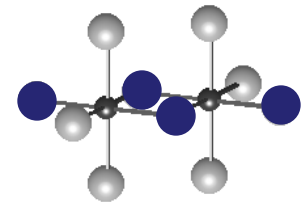
Précurseur
hydroxylé



Solide : oxyde
ou oxyhydroxyde
métallique

étape 2 :
Condensation

Formation de ponts entre
deux précurseurs hydroxylés



Polymérisation Inorganique

Formation de nanoparticules d'oxyde métallique en solution

Synthèse Sol-Gel aqueuse

Précurseurs : sels métalliques (NiCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , ...) ou des complexes solubles dans l'eau

complexe aqua $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$ ou assimilé $[\text{ML}_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{z+}$

Hydrolyses : alcalinisation (ou acidification si complexe oxo initial)



Condensation : *Réaction d'olation* avec formation de pont hydroxo



Hydroxyde
Métallique

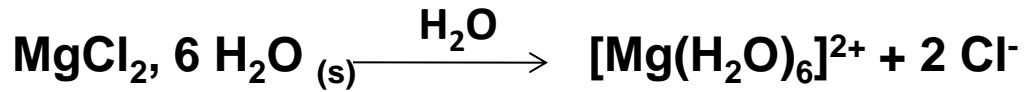
Réaction d'oxolation avec formation de pont oxo



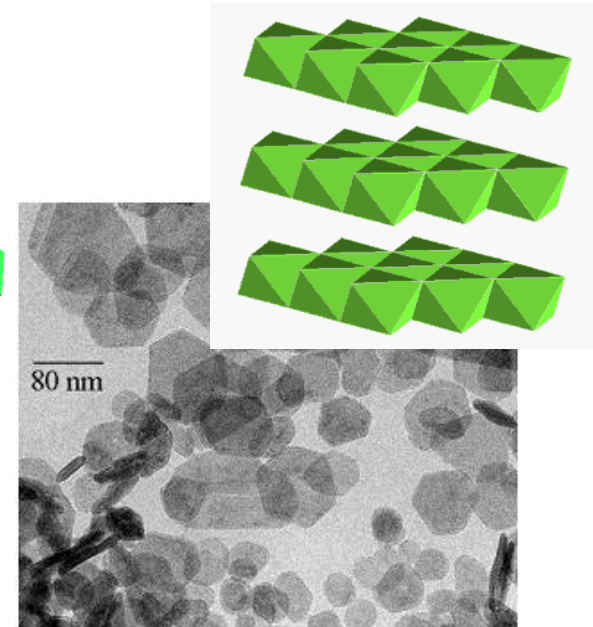
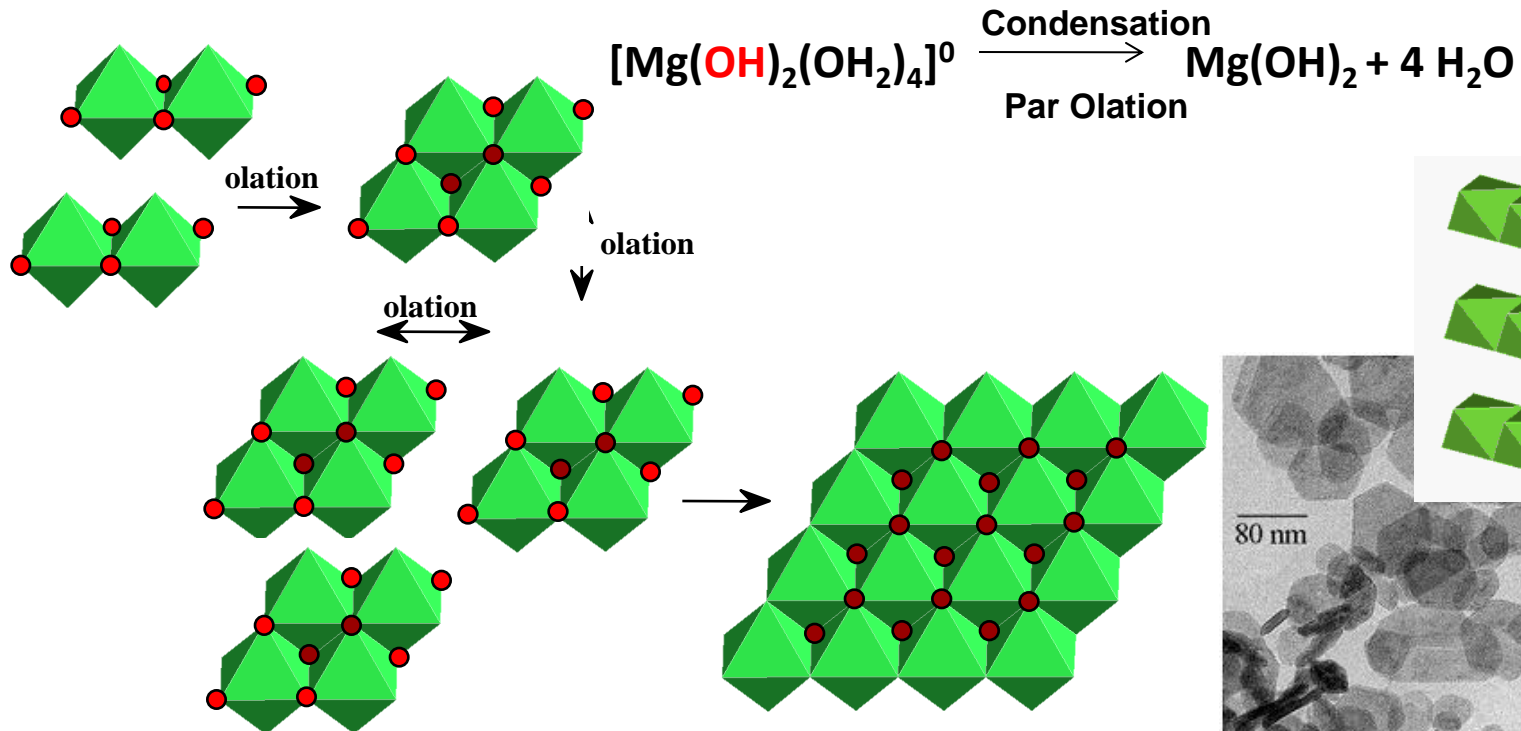
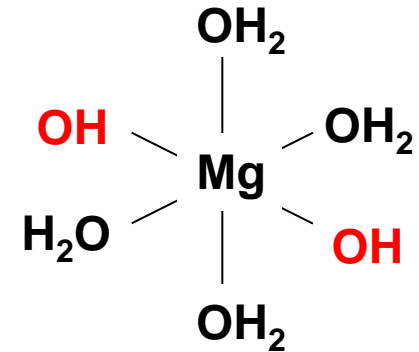
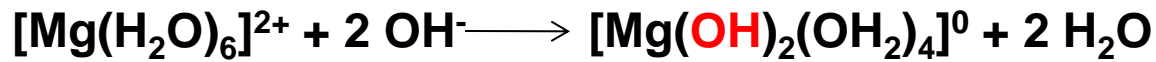
Oxyde
Métallique

Formation de nanoparticules d'oxyde métallique en solution

L'exemple du magnésium Mg(II)



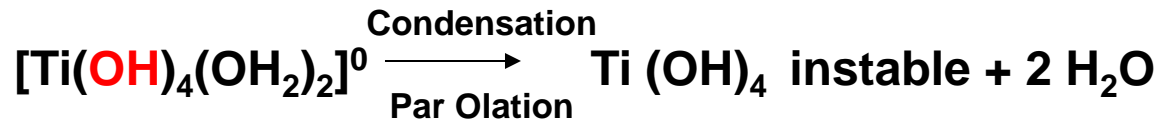
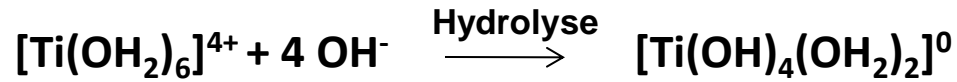
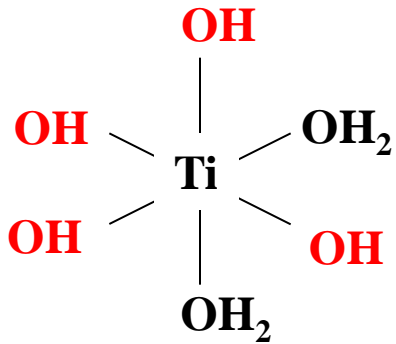
Hydrolyse



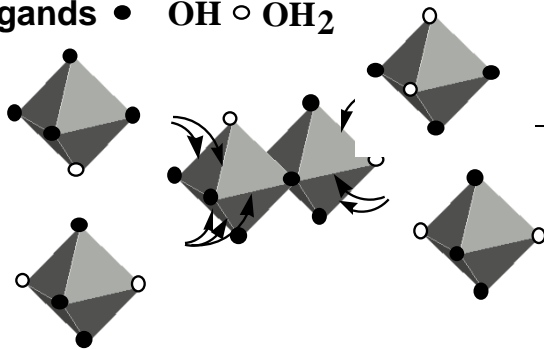
Formation de nanoparticules d'oxyde métallique en solution

L'exemple de Ti(IV)

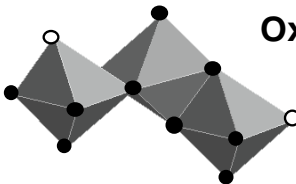
TiCl₄ en milieu acide : [Ti(OH₂)₆]⁴⁺



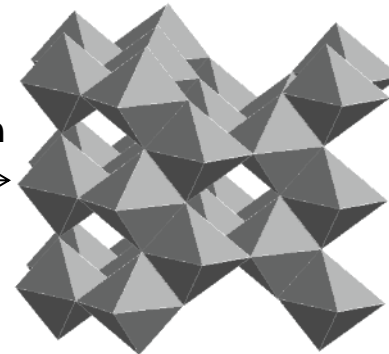
Ligands • OH ○ OH₂



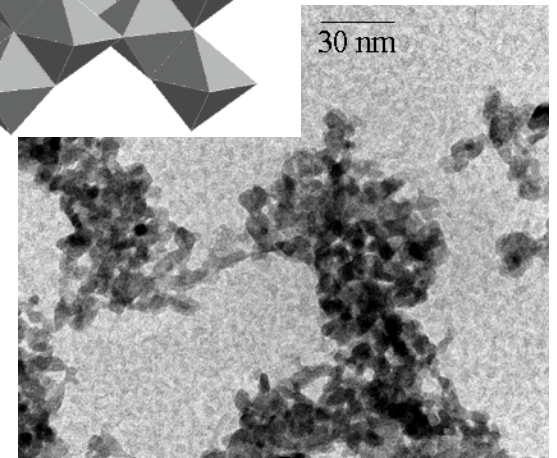
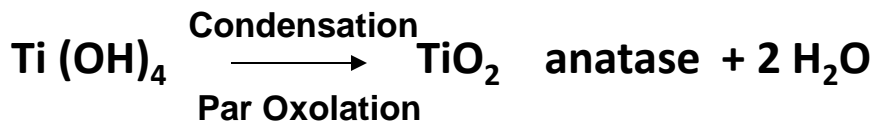
Olation

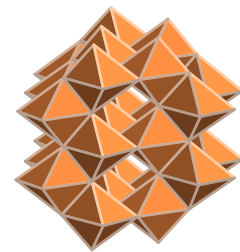


Oxolation



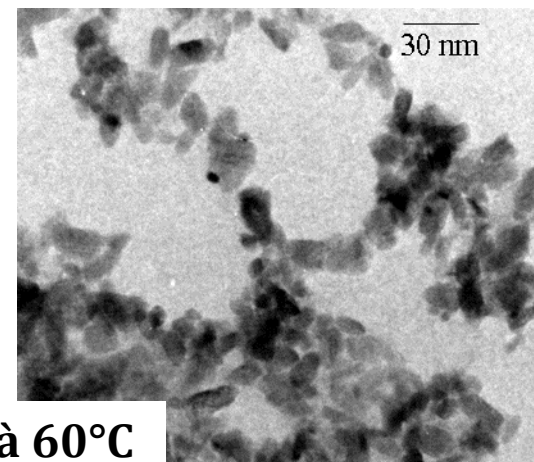
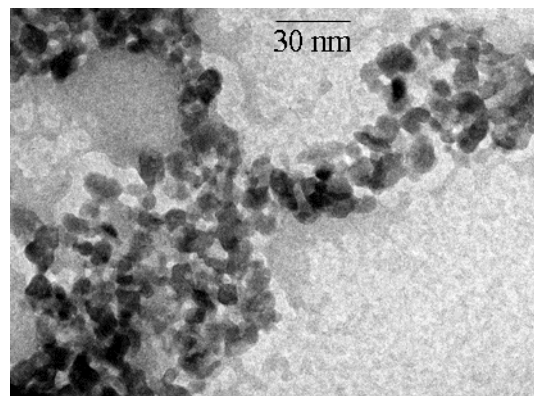
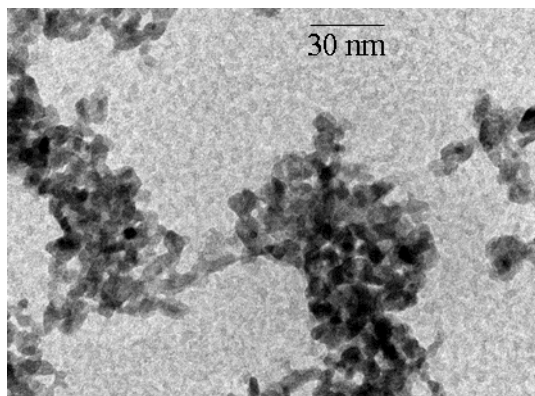
Anatase





Démonstration expérimentale de la relation pH-taille de NP

Taille / I / pH_{synth} : TiO₂ anatase



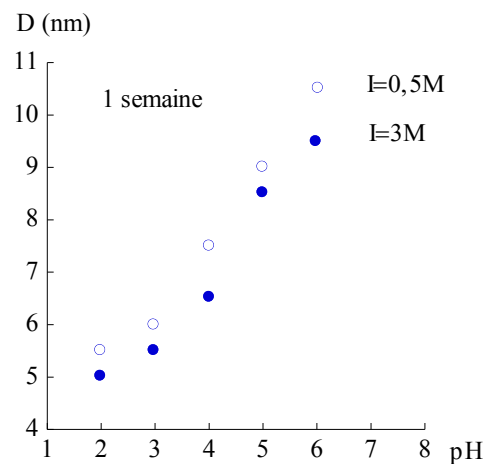
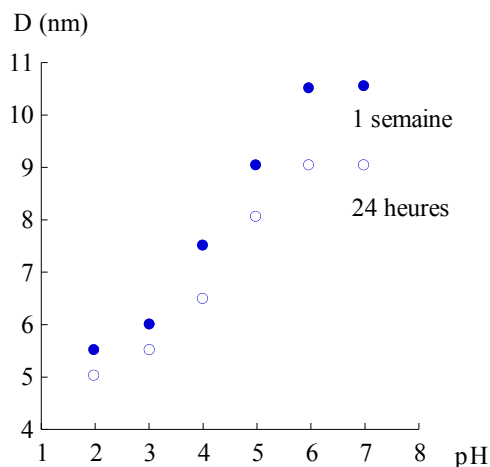
TiO₂ Anatase : TiCl₄ 0,07 M, NaCl, pH fixé, 1 semaine à 60°C

pH

2

4

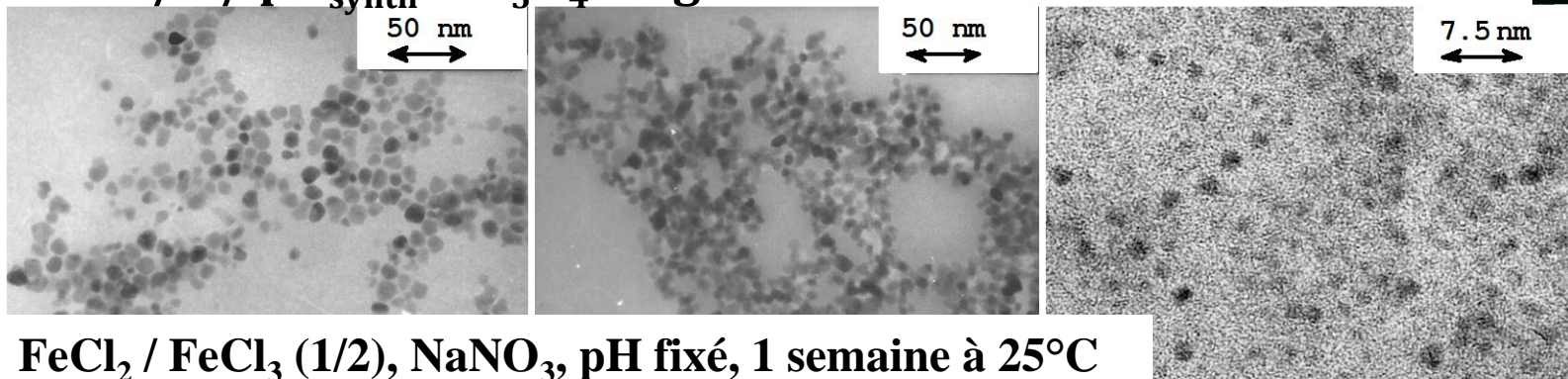
5



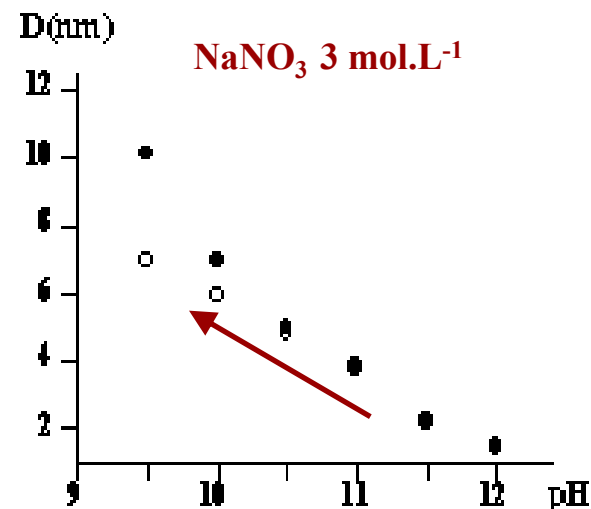
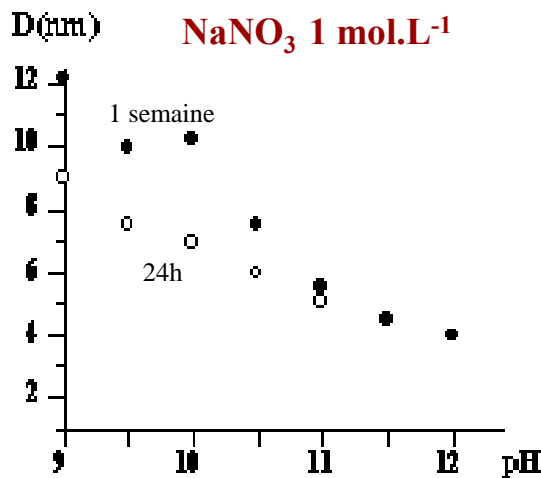
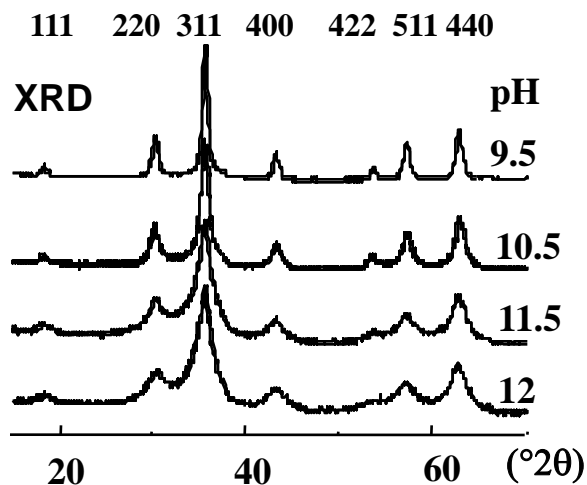
Taille des particules ajustable entre 5 and 10.5 nm

Démonstration expérimentale de la relation pH-taille de NP

Taille / I / pH_{synth} : Fe₃O₄ Magnétite

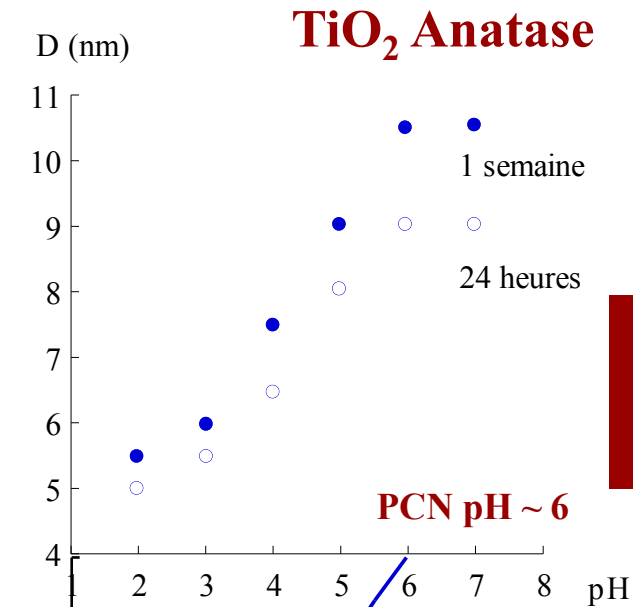


FeCl₂ / FeCl₃ (1/2), NaNO₃, pH fixé, 1 semaine à 25°C



➡ Taille des particules ajustable entre 2 and 12 nm

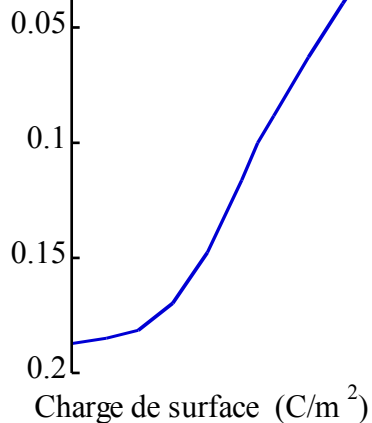
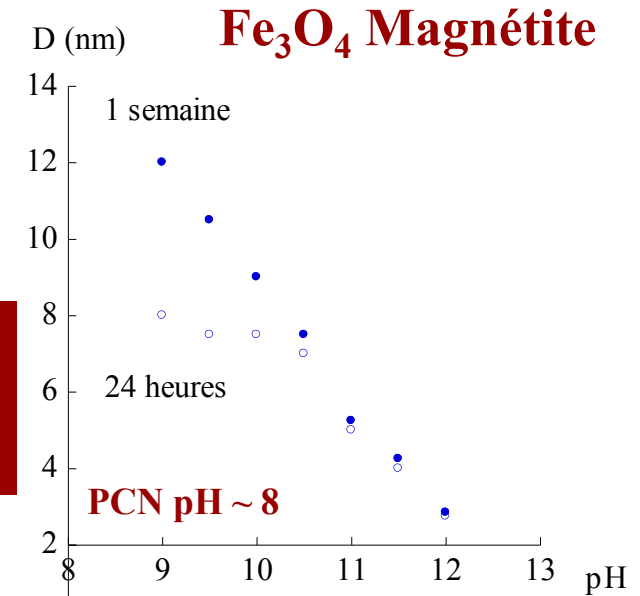
Corrélation taille des particules - charge de surface



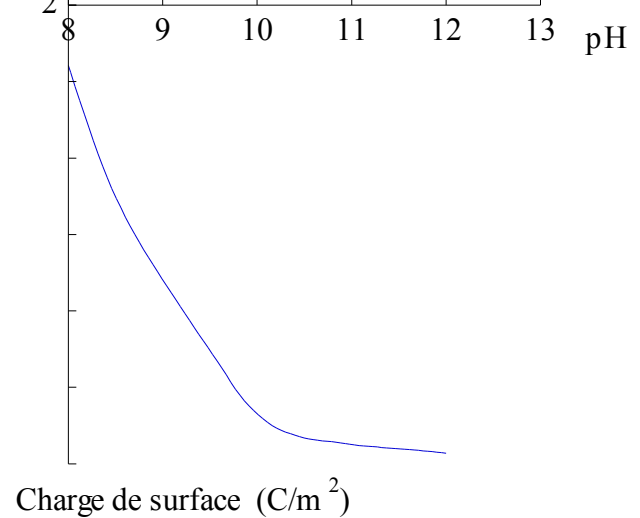
La taille des particules
décroit quand le pH
s'éloigne du PCN



Stabilisation
thermodynamique
du système



↓ + σ

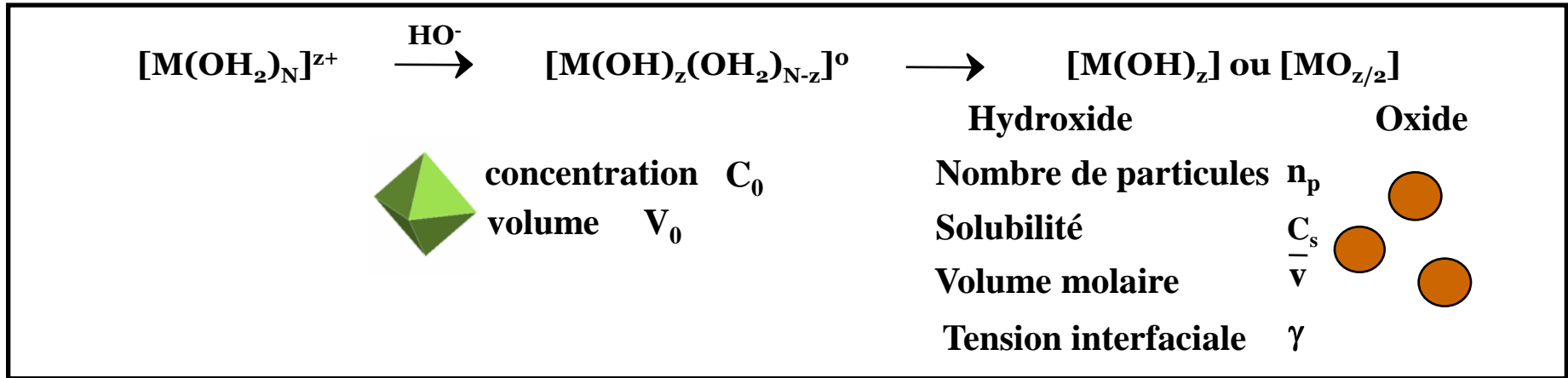


↓ - σ

PCN = point de charge nulle

Approche thermodynamique de la précipitation

Sel soluble $\xrightarrow{\text{Précipitation}}$ Solide



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{bulk}} + \Delta G^\circ_{\text{surface}} + \Delta G^\circ_{\text{Mélange}}$$

$V_0(C_0 - C_s) \Delta G^\circ_f$

γA

avec $A = 4\pi \left(\frac{3V_0 \bar{v}}{4\pi N_A} \right) n_p^{1/3} (C_0 - C_s)^{2/3} N_A$

$-RT[\text{Ln}(N_w/n_p) + 1]$

Le pH influe sur la taille des particules via n_p , C_s et γ

Bulk = solide massif

Approche thermodynamique de la précipitation

$n_p(\text{pH})$ et $C_s(\text{pH})$ doivent être calculés car : $r = 3 \sqrt[3]{\frac{V_0 (C_0 - C_s) \bar{v}}{n_p (4/3)\pi N_A}}$

⇒ $C_s(\text{pH})$ tiré de la littérature

⇒ $n_p(\text{pH})$?

Condition d'équilibre : $d(\Delta G^\circ) = 0 = d(\Delta G^\circ_{\text{bulk}}) + d(\Delta G^\circ_{\text{surface}}) + d(\Delta G^\circ_{\text{Mix}})$

$$\frac{dn_p}{dh} = \frac{\left[-V_0 \Delta G^0_{\text{form}} - \frac{8}{3} \gamma(h) N_A \pi \beta^2 n_p^{1/3} (C_0 - C_s(h))^{-1/3} \left(\frac{\partial C_s}{\partial h} \right) + \left[4 N_A \pi \beta^2 n_p^{1/3} (C_0 - C_s(h))^{2/3} \right] \left(\frac{\partial \gamma}{\partial h} \right) \right]}{\frac{4}{3} \gamma(h) N_A \pi \beta^2 n_p^{-2/3} (C_0 - C_s(h))^{2/3} - RT \ln(N_w / n_p)}$$

avec $\beta = 3 \sqrt[3]{\frac{3V_0 \bar{v}}{4\pi N_A}}$

Loi de Gibbs : $d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i$

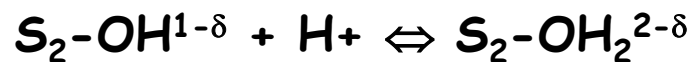
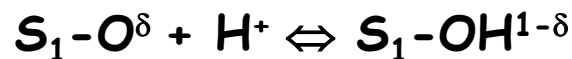
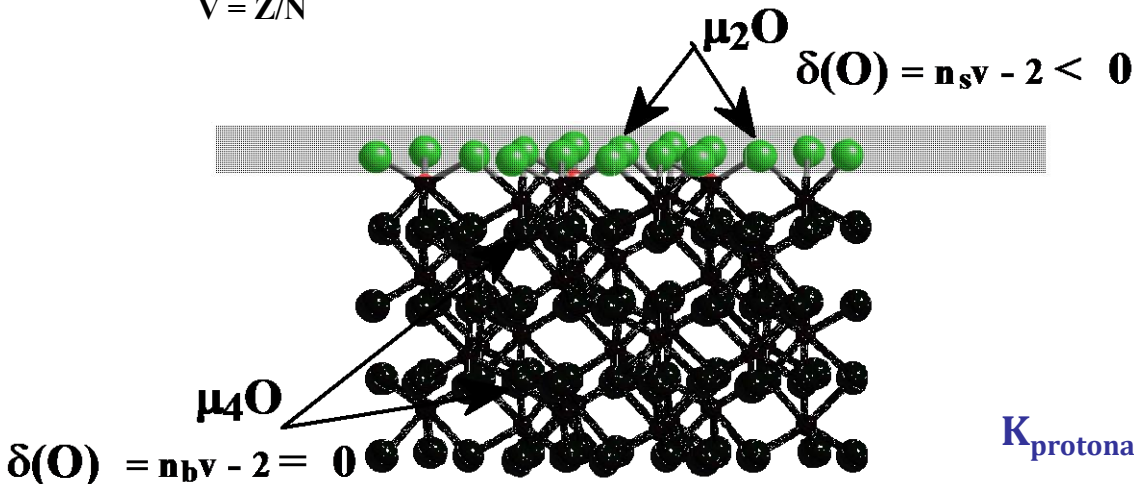
Γ_i est la densité d'adsorption de i
 μ_i potentiel chimique i
 i peut être H^+ ou un autre adsorbat

Comment décrire/prédire l'acidité de surface

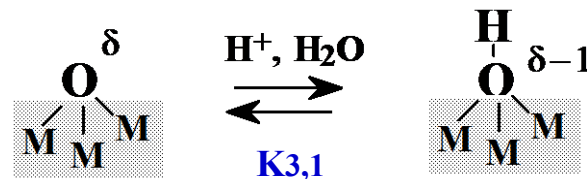
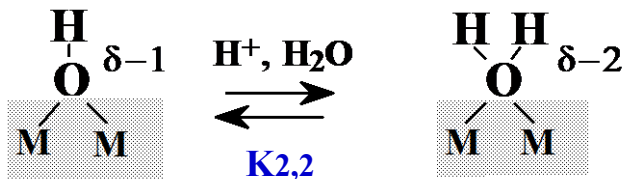
Propriétés acide-base des atomes d'oxygène sous coordonnés

Valence formelle de liaison (Pauling)

$$V = Z/N$$



$K_{\text{protonation}} = f(\text{cation: taille, charge, coordinance})$



⇒ **Charge de surface = f(pH)**

n_s = nombre de voisins en surface

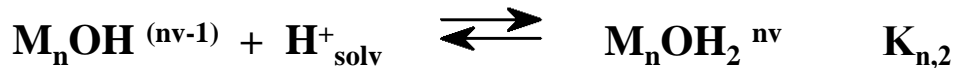
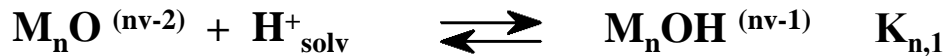
n_b = nombre de voisin en bulk

Comment décrire/prédire l'acidité de surface

Le modèle Multi-Site Complexation , MUSIC²

T. Hiemstra et al., J. Colloid Interface Sci. 184, 680 (1996)

$K_{\text{protonation}} = f(\text{structure du solide, surface hydratée})$



$$-\text{Log } K_{n,x} = -A \delta(O)$$

$$\delta = -2 + \sum S_j$$

Valence de liaison effective

Brown et Altermatt, Acta Cryst. B41, 244 (1985)

$$S_{Me} = \exp[(r_0 - r)/B]$$

r : distance M - O

r_0 (tabulé) , $B=0,37 \text{ \AA}$

Solvatation des groupements de surface : liaisons H

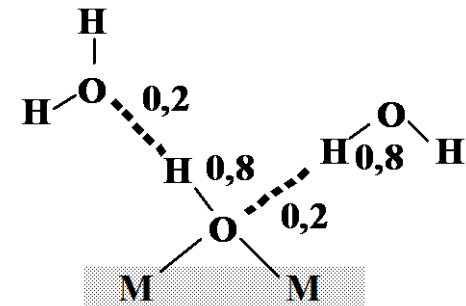
$$\sum S_j = \sum_i S_{Me} + p S_H + m(1 - S_H)$$

$$OH \mu_1 \quad p+m = 2$$

$$OH \mu_2 \quad p+m = 1 \text{ ou } 2$$

$$OH \mu_1 \quad p+m = 1$$

$$S_H = 0,8$$



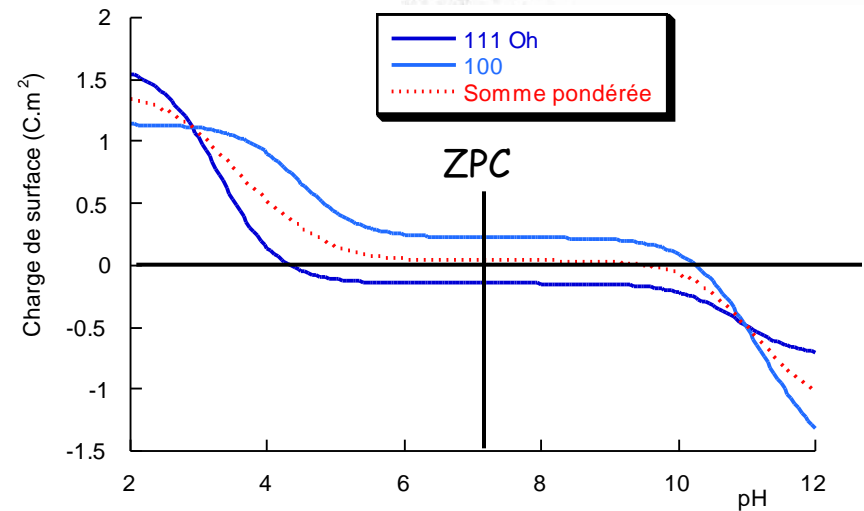
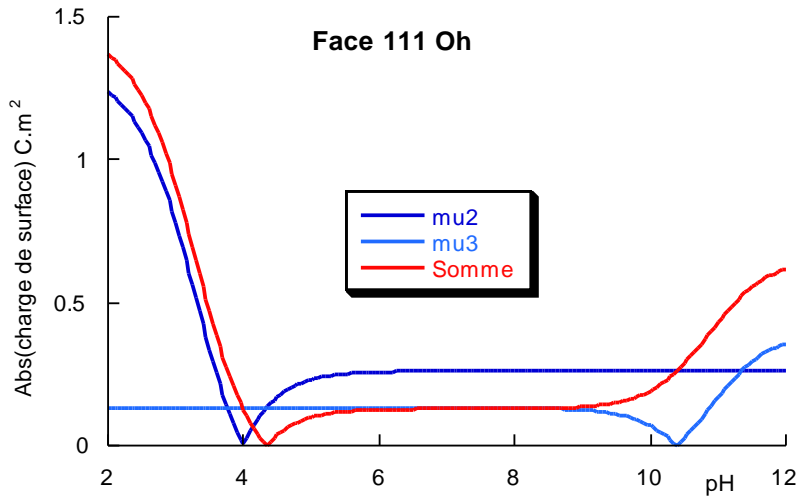
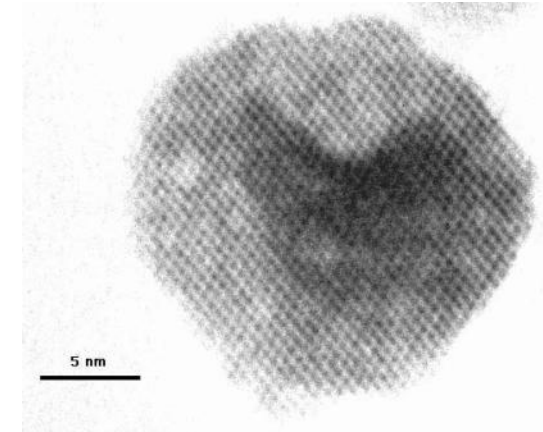
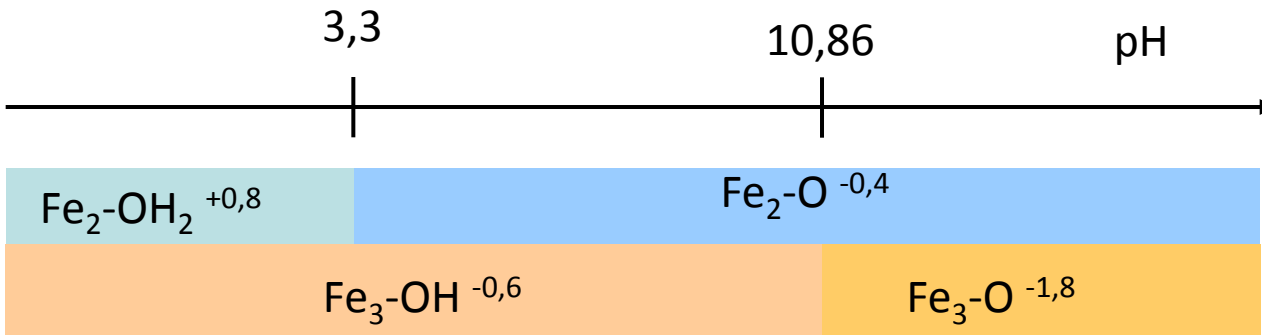
Charge du proton partagée
80% O-H, 20% liaison H

$$-\text{Ln } K_{n,x} = -A(\sum S_j - 2) \quad A = 19,8$$

Comment décrire/prédire l'acidité de surface

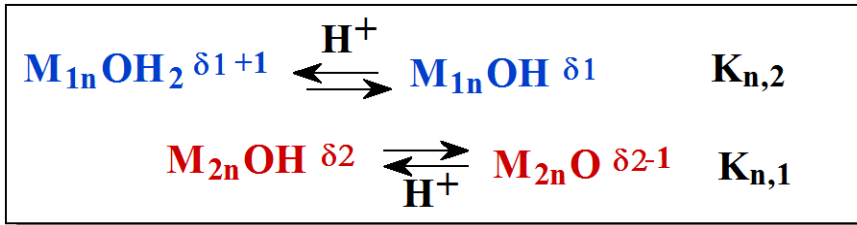
Le modèle Multi-Site Complexation, MUSIC²

Exemple : Surface de magnétite 111_{Oh} on a 2 sites: μ_2 et μ_3



Estimation correcte de la charge de surface du PCN

Approche thermodynamique de la précipitation



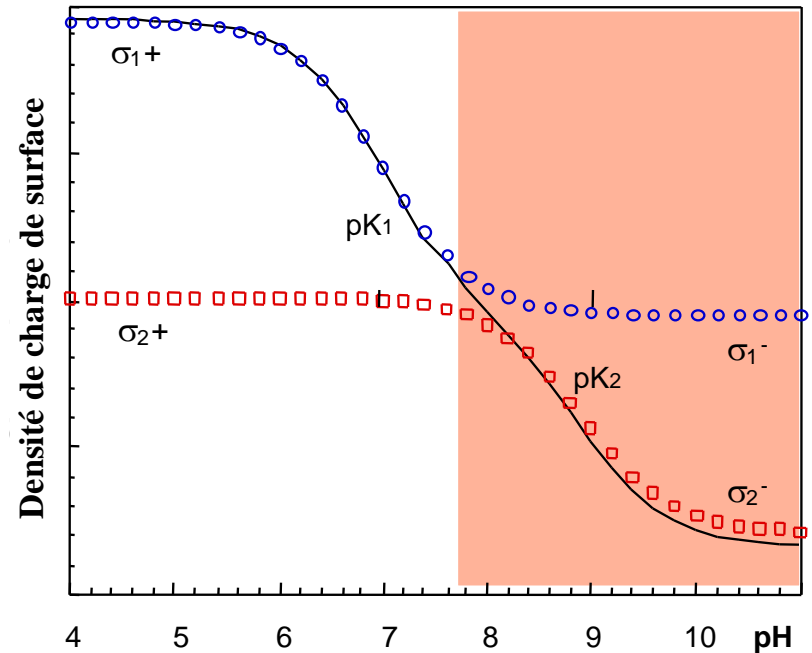
$$\sigma = f(\text{pH})$$

$$\Gamma_H = (1/F) (\sigma_2^+ - \sigma)$$

$$d\mu_H = RT \, d \ln \left(\frac{\sigma - \sigma_2^-}{\sigma_2^+ - \sigma} \right) + F \, d\psi_0$$

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{RT}{F} \left(0.22\sqrt{I} - 2\sqrt{0.0136I + \sigma^2} + (\sigma_2^+ - \sigma_2^-) \ln \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_2^-} \right) \right)$$

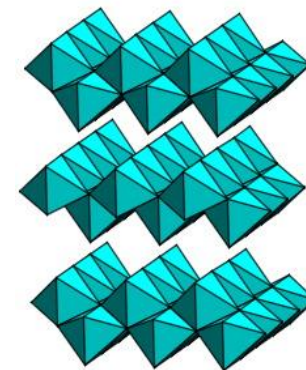
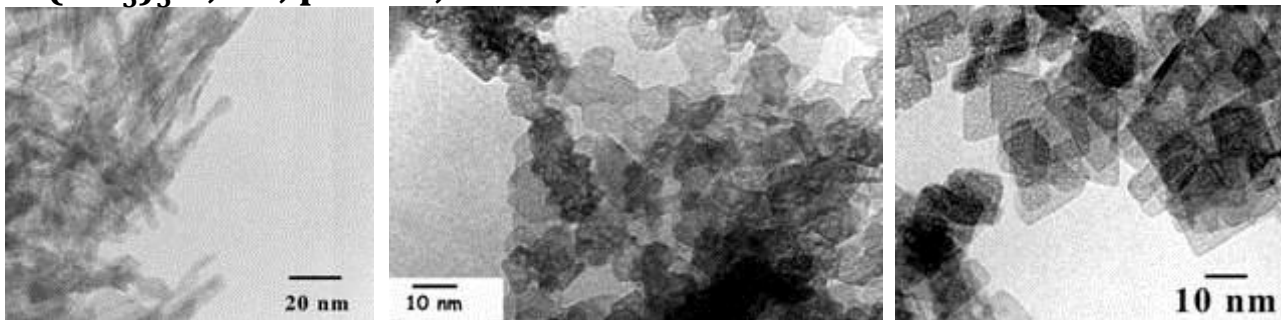
pH > PCN



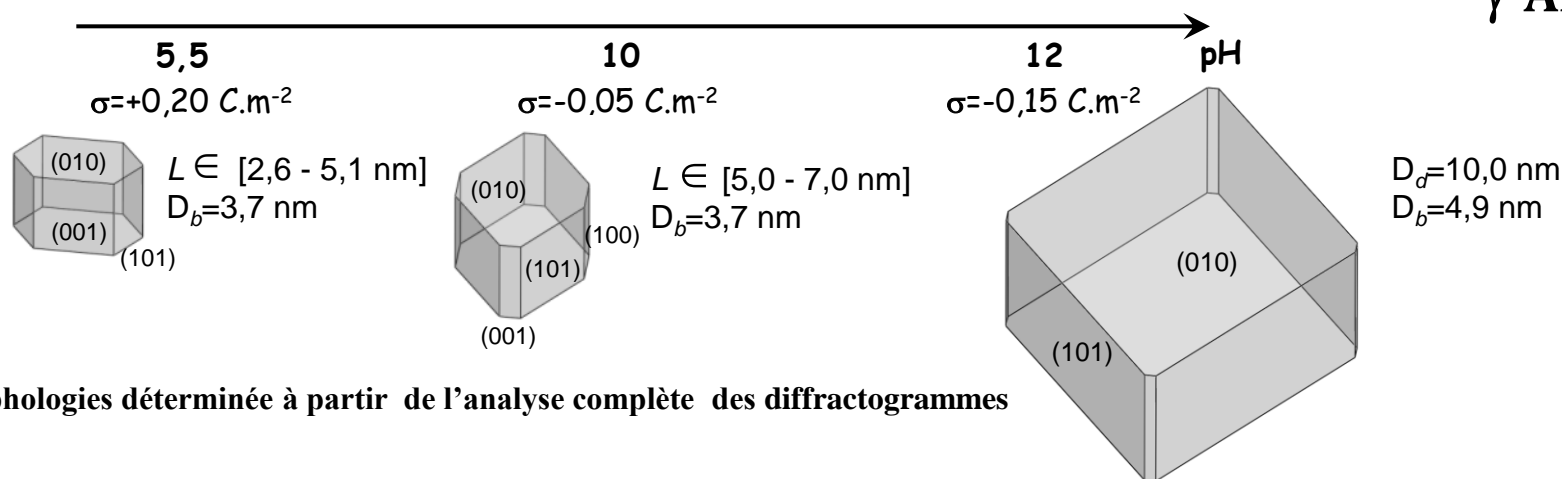
γ décroît quand σ augmente → Plus petites particules quand le pH s'éloigne du PCN

Cas d'un oxy(hydroxy)de anisotrope : la boehmite γ -AlOOH

Al(NO₃)₃ 0,1M, pH fixé, 1 semaine à 95°C



γ -AlOOH

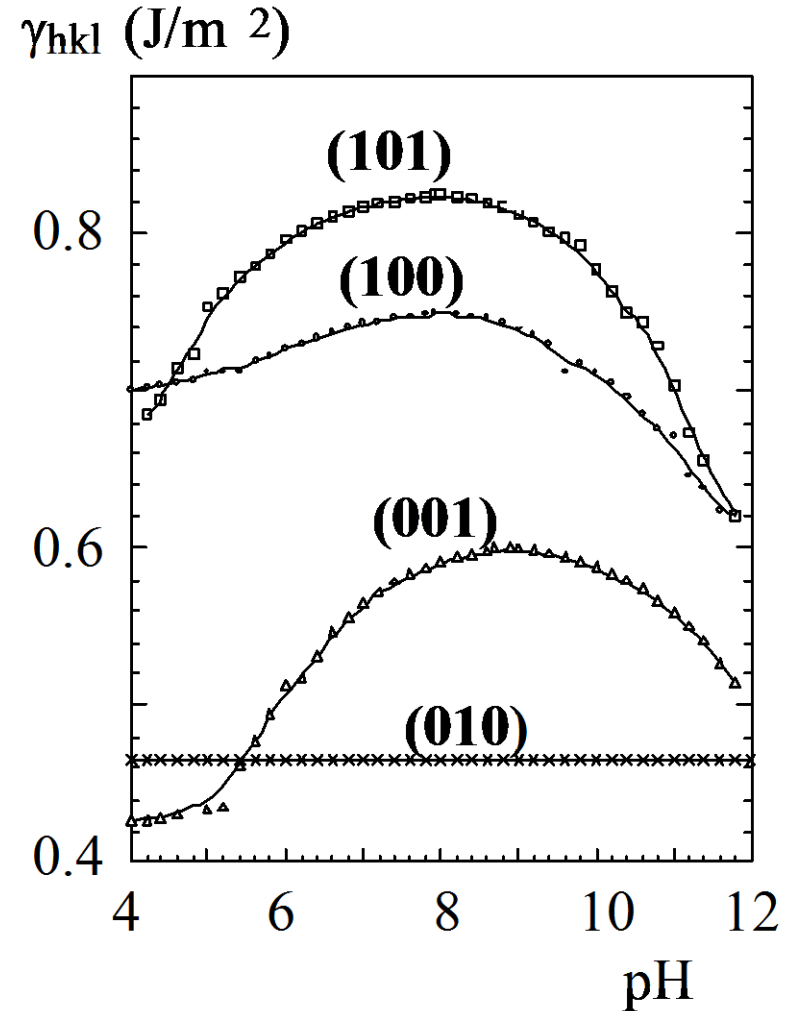
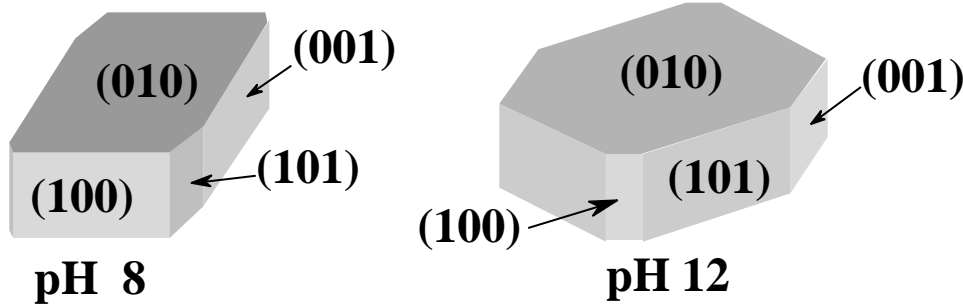


Morphologies déterminée à partir de l'analyse complète des diffractogrammes

➡ **Morphologie = f(pH)**

Cas d'un oxy(hydroxy)de anisotrope: la boehmite γ -AlOOH

- Etude individuelle de chaque face (densité et acidité des sites de surface)
- Calcul *ab-initio* d'une valeur référence γ_0
- Minimisation de $\Delta G^\circ_{\text{surf}} = \sum_i \gamma_i A_i$
- Calcul des morphologies par construction de Gibbs-Wulf



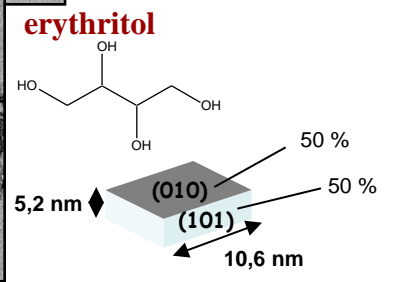
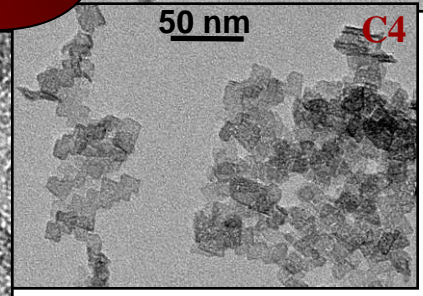
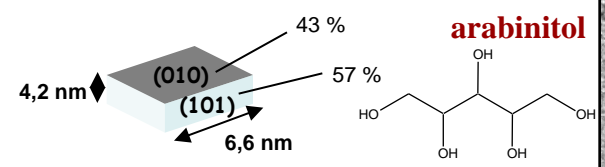
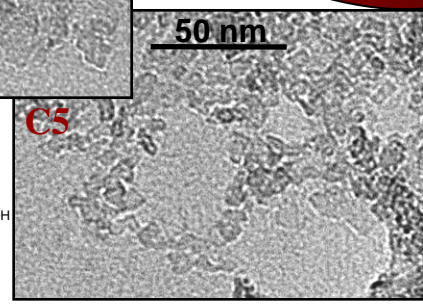
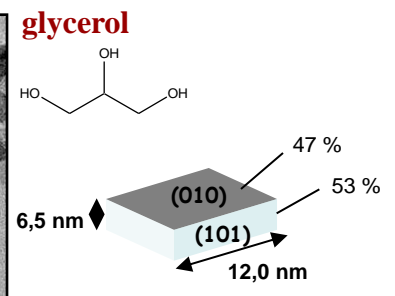
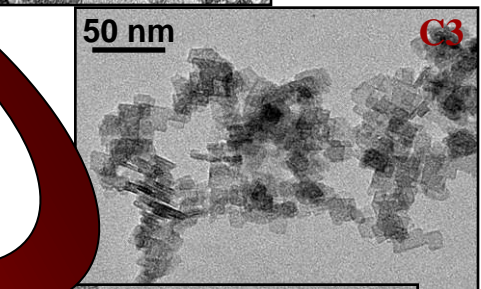
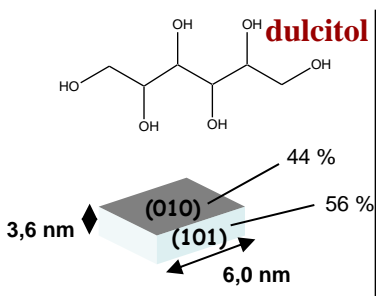
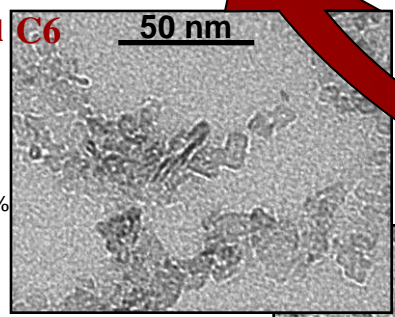
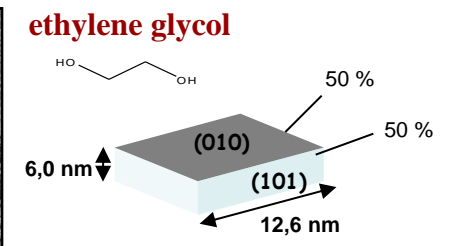
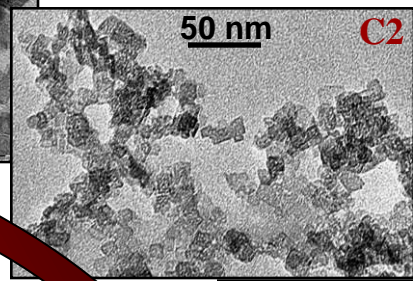
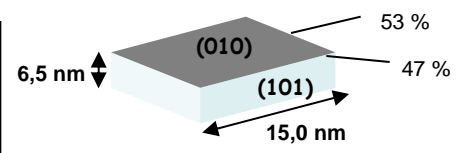
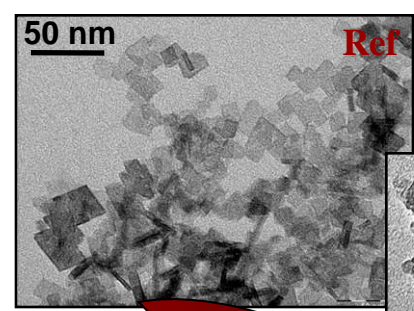
➡ **Morphologies expérimentales et théoriques en bon accord**

Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

Introduction de polyols pendant la synthèse de la boehmite (γ -AlOOH)

Al(NO₃)₃ 0.07M,
polyol 0,007M,
pH=11.5,
1 semaine à 95°C

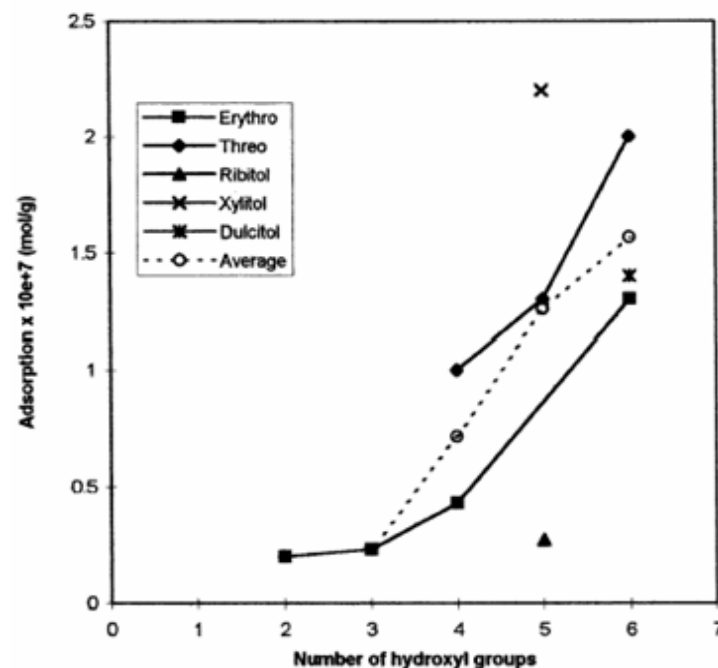
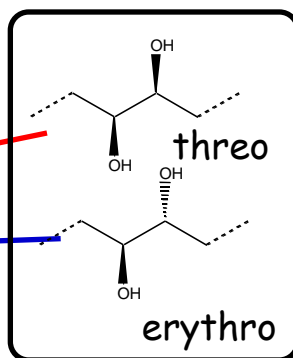
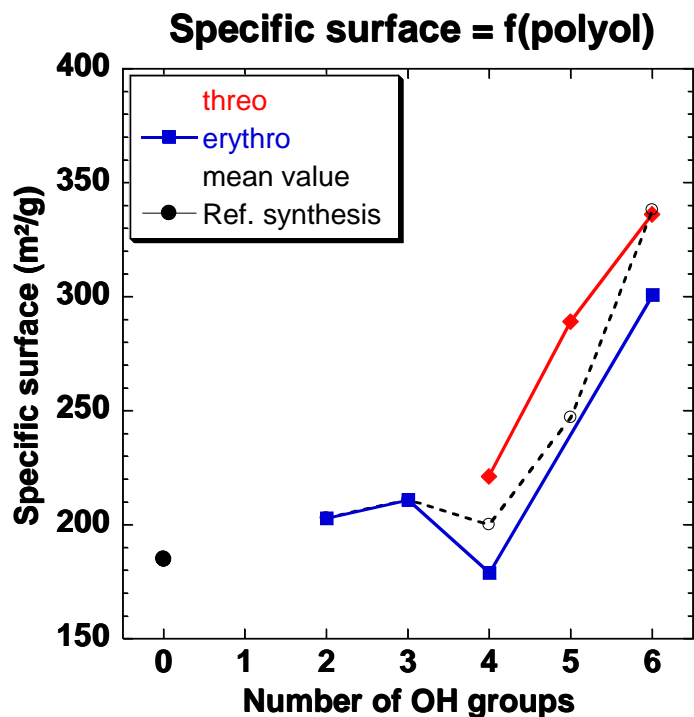
Nombre de groupes OH ↗
⇒ Taille des particules ↘



➡ **Diminution globale de la taille des nanoparticules**

Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

Influence de la stéréochimie du polyol



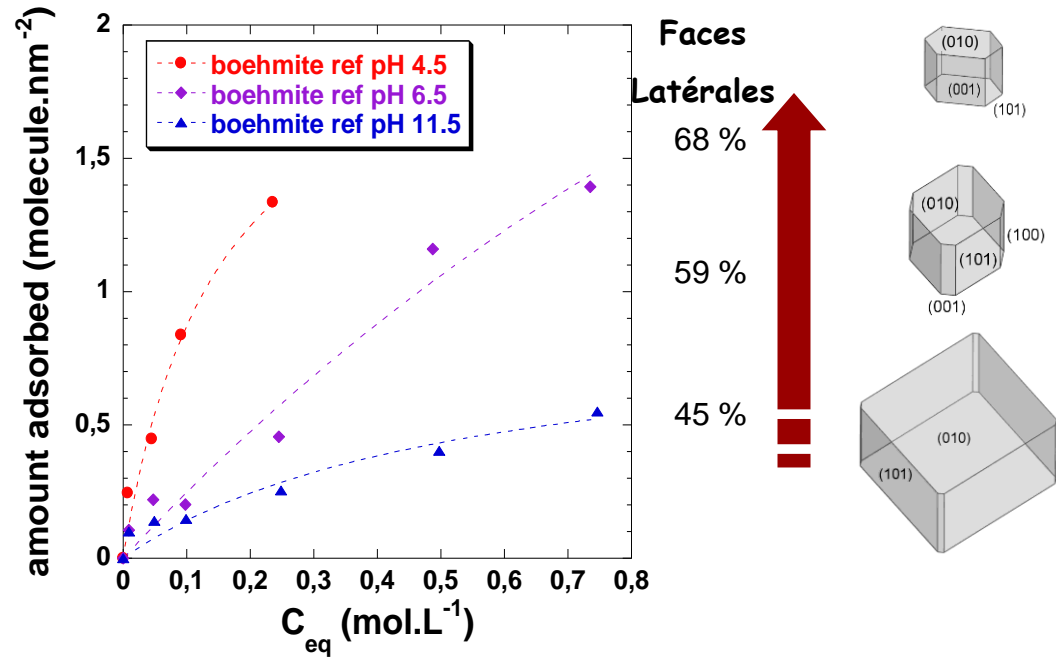
Adsorption de polyols sur alumine, en fonction de leur structure (nombre de groupes OH et stéréochimie)

➔ **Effet important de la conformation threo**

➔ **Bonne corrélation entre surfaces spécifiques et adsorption de polyol**

Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

Preuves de l'adsorption sélective de polyols : expériences



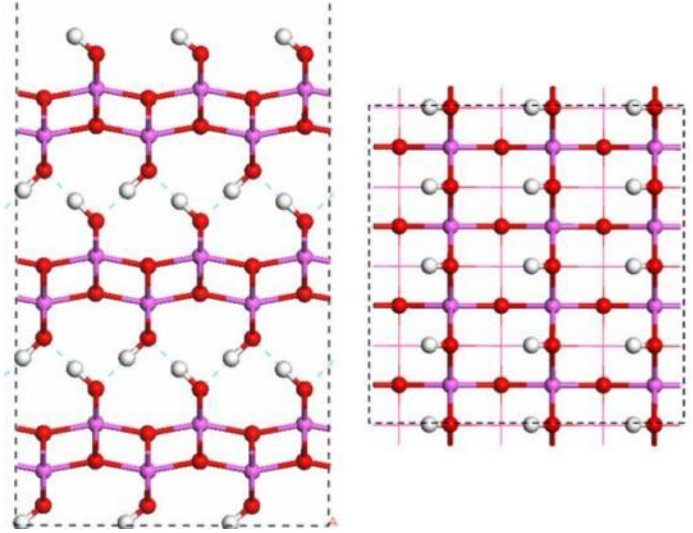
$$\text{Loi de Gibbs : } d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

Adsorption compétitive des protons et des polyols

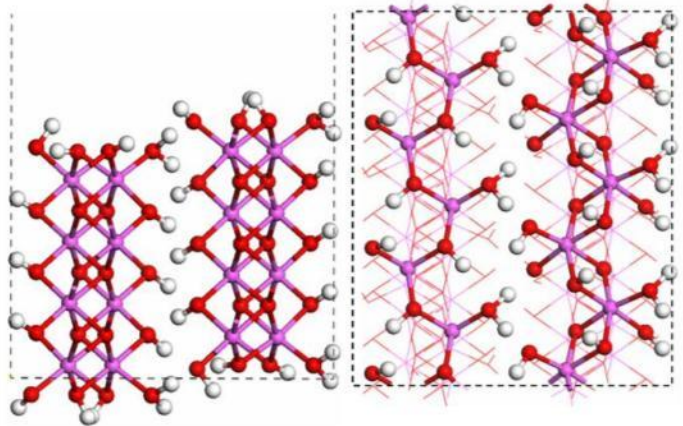
$$\frac{\gamma_{010}}{\gamma_{101}} \quad \blacktriangleright \quad \text{avec l'adsorption}$$

Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

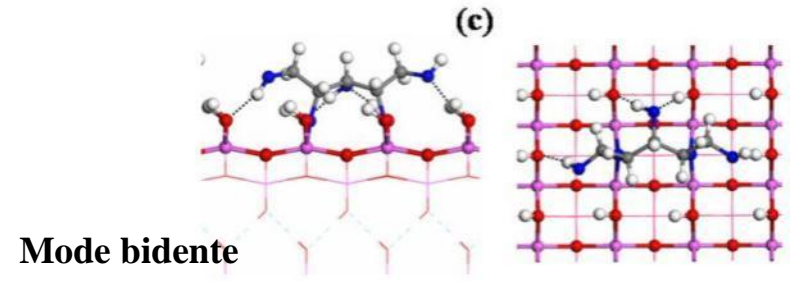
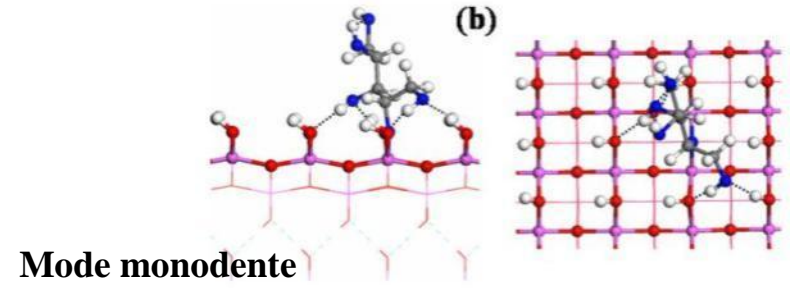
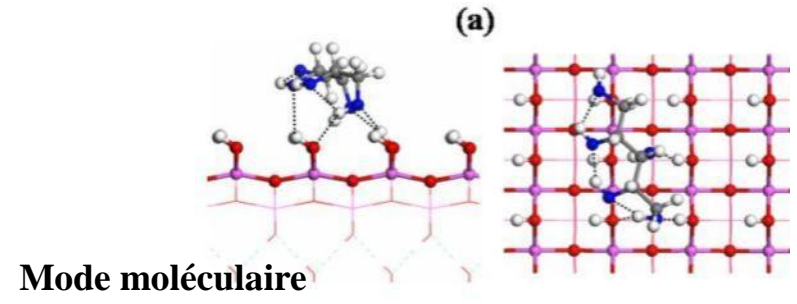
Approche calcul : description des surfaces et des modes d'adsorption



(010) Surface : $\mu_1\text{-OH} - \Gamma_{(350\text{K})} = 0,35 \text{ J.m}^{-2}$



(101) Surface : $\mu_1\text{-OH}, \mu_2\text{-OH}, \text{H}_2\text{O} \Gamma_{(0\text{K})} = 0,32 \text{ J.m}^{-2}$



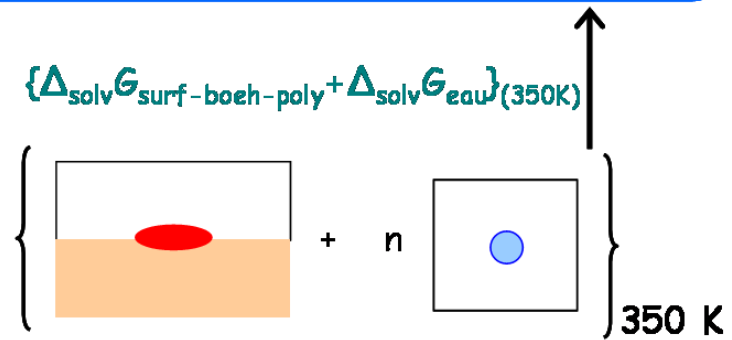
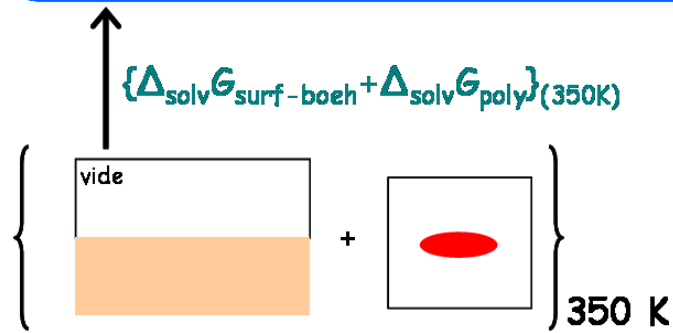
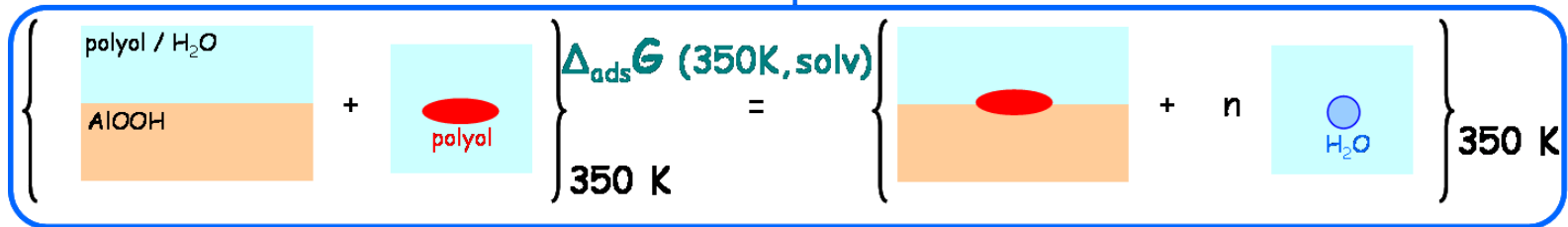
Surfaces stabilization enhanced by organic additive

Approche calcul : Corrections pour la calcul d'énergie interfaciale

VASP : Calcul d'énergie de cellule à 0 K, surfaces dans le vide, polyols en phase gaz

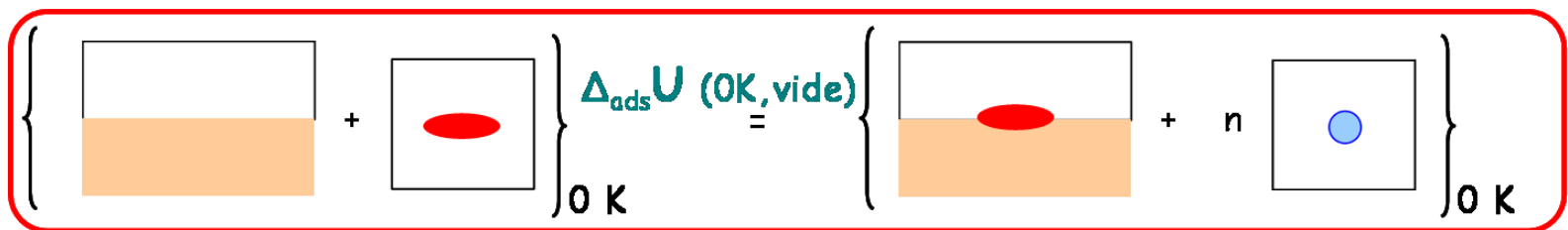
→ Corrections : T, P, état physique de l'eau, hydratation des polyols et des surfaces, perte de mobilité des espèces adsorbées ...

Exp



$\{\Delta_T U_{\text{surf-boeh}} + \Delta_T U_{\text{poly}}\}(0\text{K} \rightarrow 350\text{K})$
+ PV and TS corrections

$\{\Delta_T U_{\text{surf-boeh-poly}} + \Delta_T U_{\text{eau}}\}(0\text{K} \rightarrow 350\text{K})$
+ PV and TS corrections

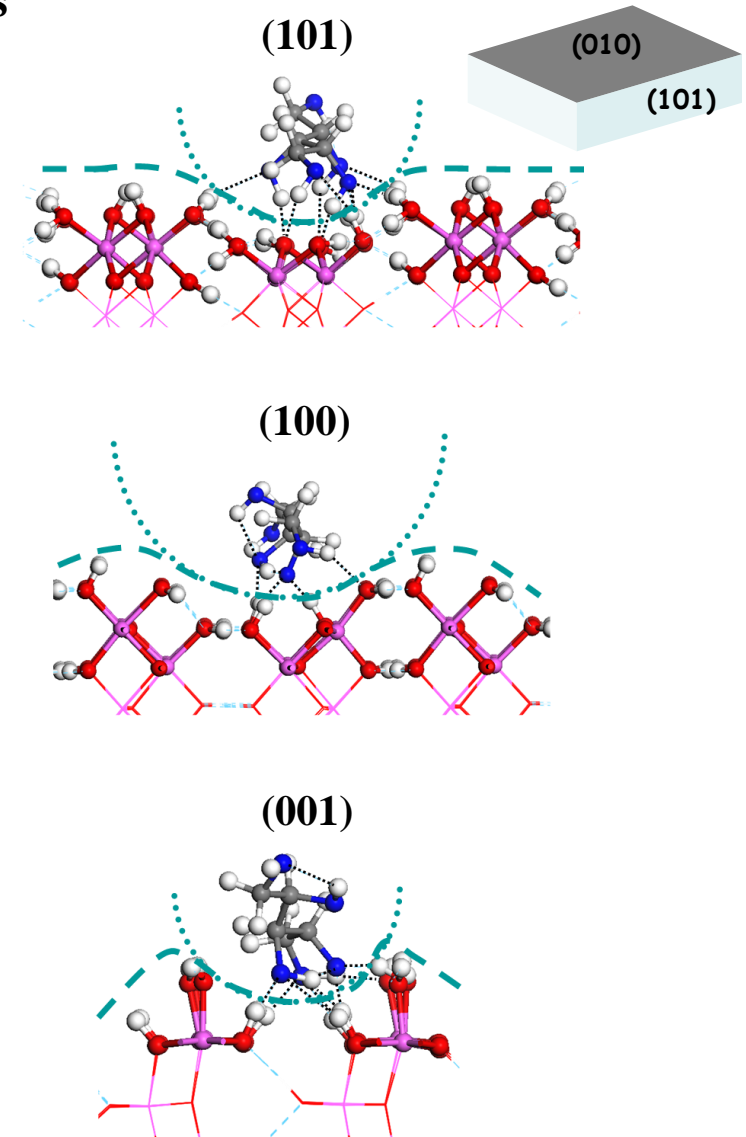


VASP

Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

Preuves de l'adsorption sélective de polyols : calculs

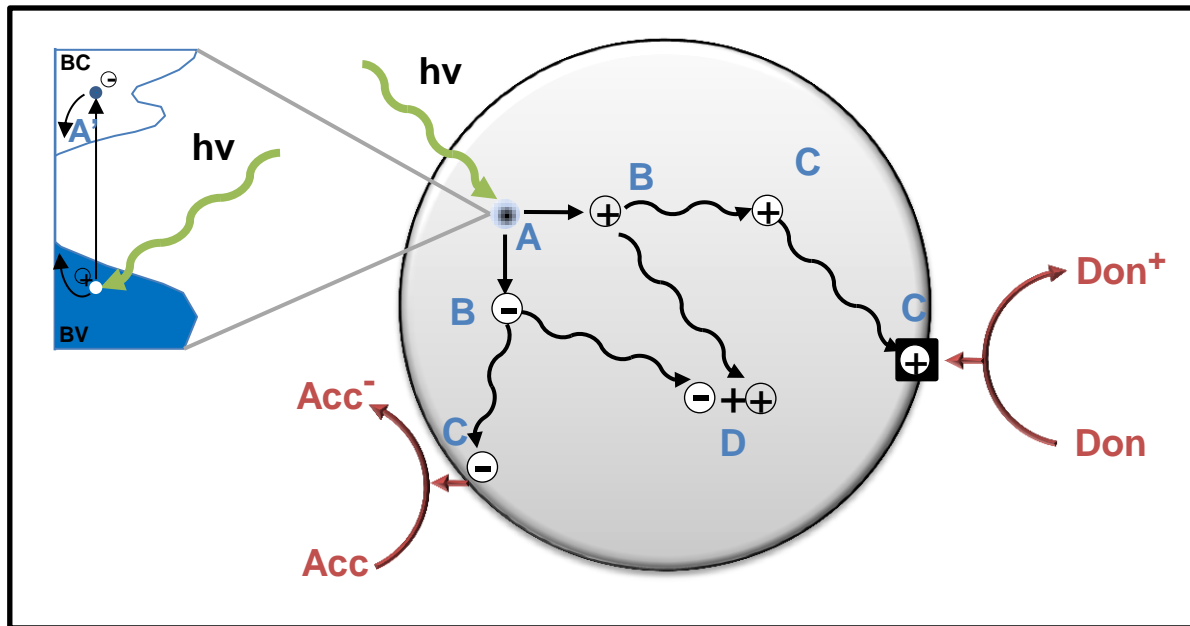
$\Gamma_{(T)}$ (mJ.m ⁻²)		(010)	(101)	(100)	(001)
Pas d'adsorbat		336	315	367	628
Xylitol adsorbé		430	375	491	739
$\frac{\Gamma_{lat}}{\Gamma_{010}}$	sans xylitol	1	0.94	1.09	1.87
	avec xylitol	1	0.87	1.14	1.72
	Exp. sans xylitol	1	2.1	/	/
	Exp. avec xylitol	1	1.8	/	/



- Adsorption thermodynamiquement défavorable
- adsorption moléculaire
- Prédiction possible de l'évolution morphologique
- Adsorption améliorée par effet de nid

Application aux propriétés photocatalytiques de TiO_2

Un bon matériau pour la photocatalyse :



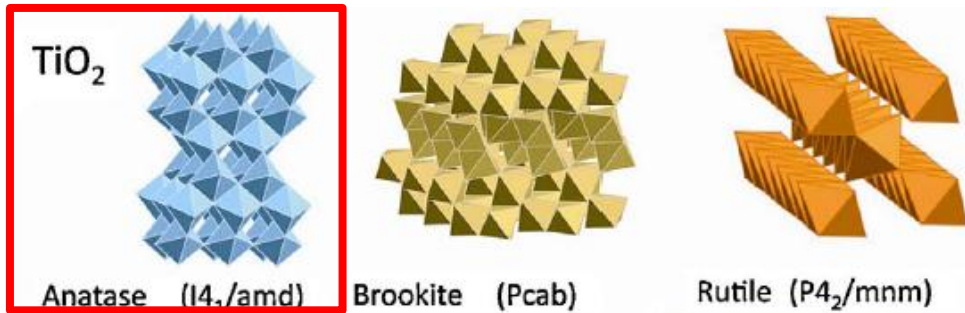
A : génération d'excitons
B : migration électrons trous
C : piégeage en bulk/surface
D : recombinaison

1. Un bon taux de conversion de photons
2. Une bonne bande interdite (largeur et position)
3. Une bonne mobilité des porteurs de charge (qualité cristalline)
4. Une bonne réactivité de surface des polluants

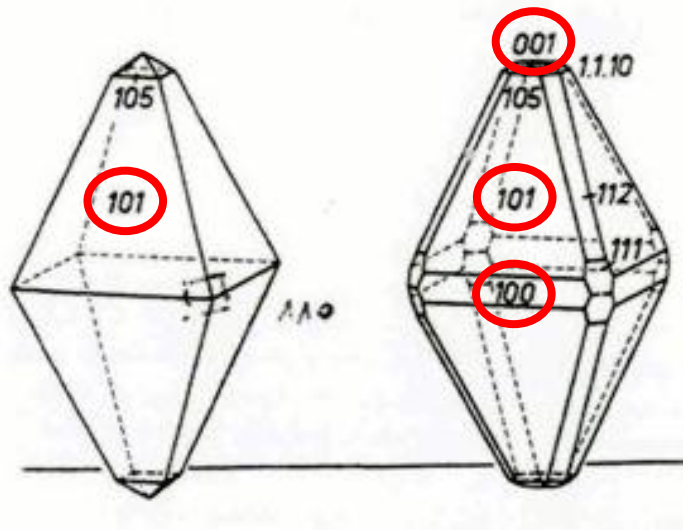
} Surface dépendant

Application aux propriétés photocatalytiques de TiO_2

- Une variété de structures



- Faces exposées à l'échelle centimétrique



$$\% \{101\} > \% \{100\} \sim \% \{001\}$$

<http://www.museumwales.ac.uk/>

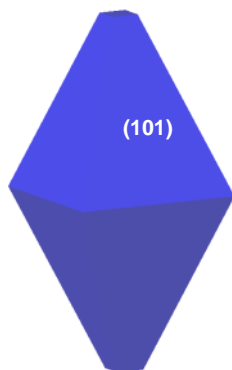
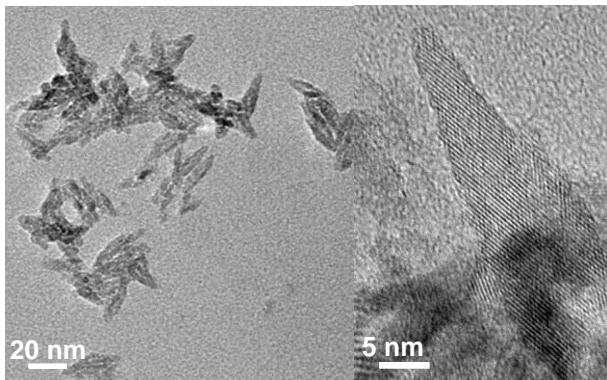


Marches, défauts de surface

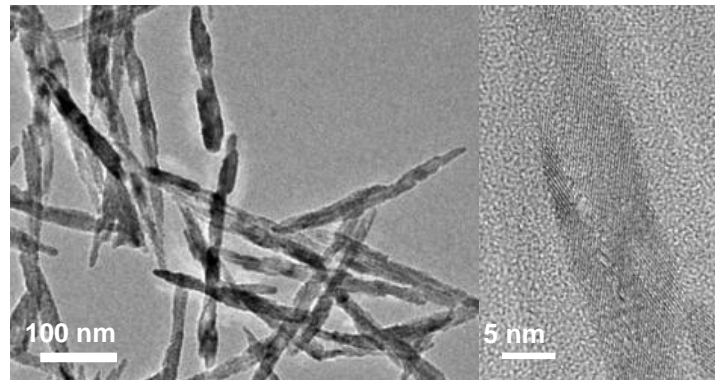
Application aux propriétés photocatalytiques de TiO₂

- Faces exposées à l'échelle nanométrique

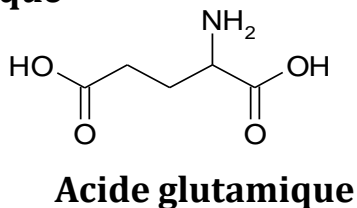
- Bipyramides à base carrée



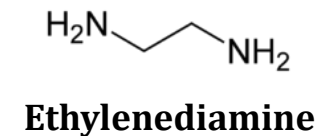
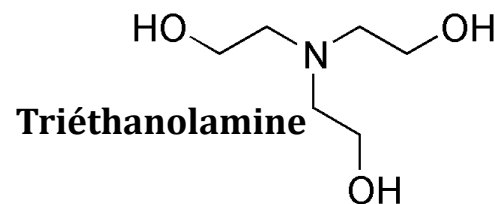
- Bâtonnets



Additif organique



Additif organique



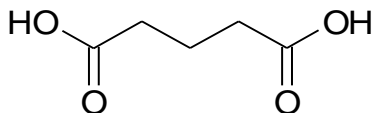
Bipyramides : O. Durupthy, J. Bill, F. Aldinger, *Cryst. Growth Des.* **2007**, **7**, 2696-2704.

Bâtonnets : T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, **259**, 53-61.

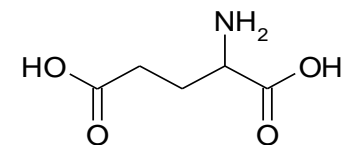
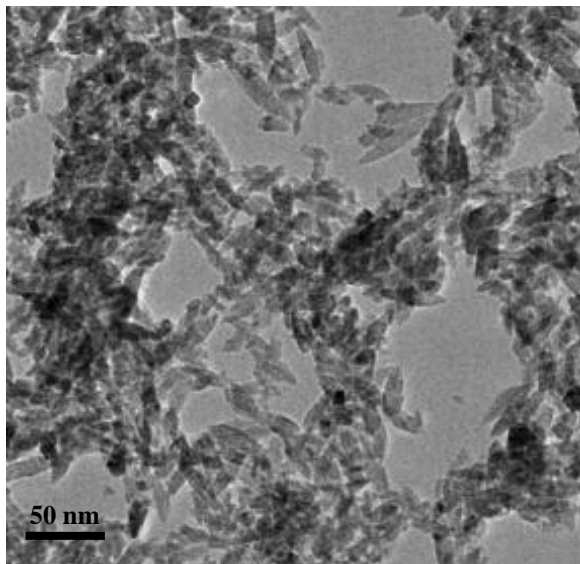
Contrôle morphologique via l'utilisation d'un additif organique

Introduction de dicarboxylates pendant la synthèse de dioxyde de titane (TiO_2)

TiCl_4 0.1M,
additif 0,05M,
pH=4, 48h à 95°C

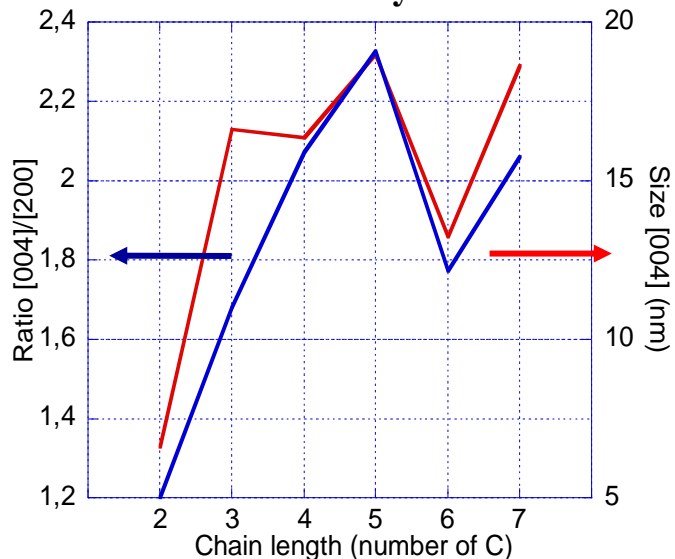


Acide glutarique

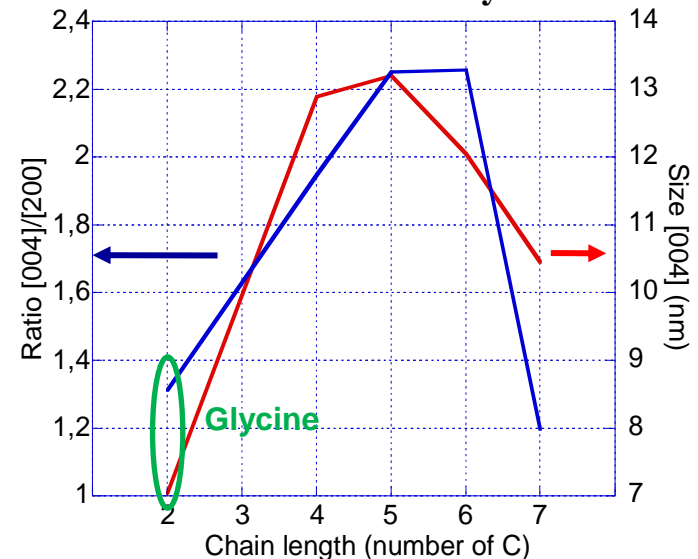


Acide glutamique

dicarboxylates



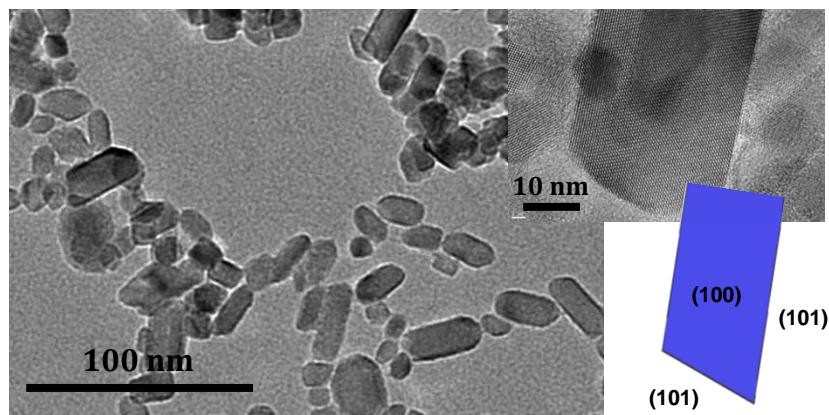
Amino dicarboxylates



Application aux propriétés photocatalytiques de TiO₂

• Faces exposées à l'échelle nanométrique

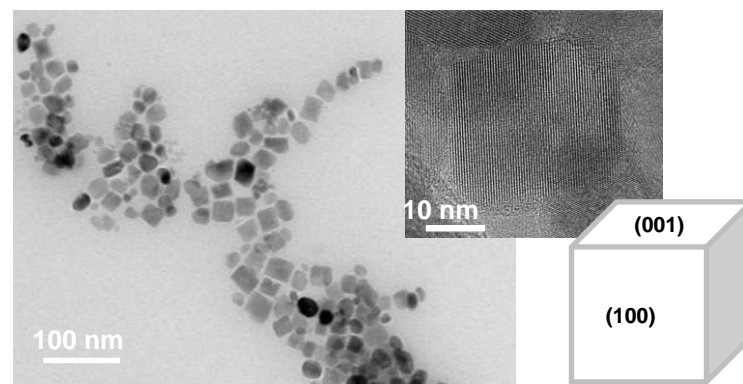
• grain de riz



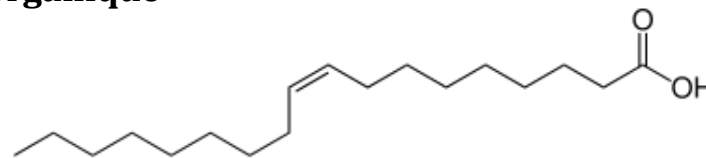
Additif organique : Aucun

Synthèse en four micro-onde
2h à 170°C (solvant eau à pH = 6)

• cubes



Additif organique



Acide oléique

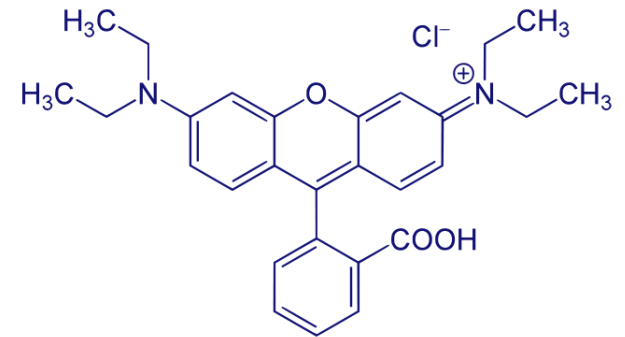
Grain de riz: F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, C. Chanéac, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2707.

Cubes: T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 53-61.

Application aux propriétés photocatalytiques de TiO₂

• Le test: Dégradation de la rhodamine B sous UV

- 0.1 g TiO₂ dans 100 mL RhB (A>2)
- 30 min. adsorption dans le noir
- 60 min. sous UV-A (365 nm)
- Aliquots de 2 mL prélevés toutes les 5 min
- Absorbance mesurée à 555 nm (λ_{\max} RhB)

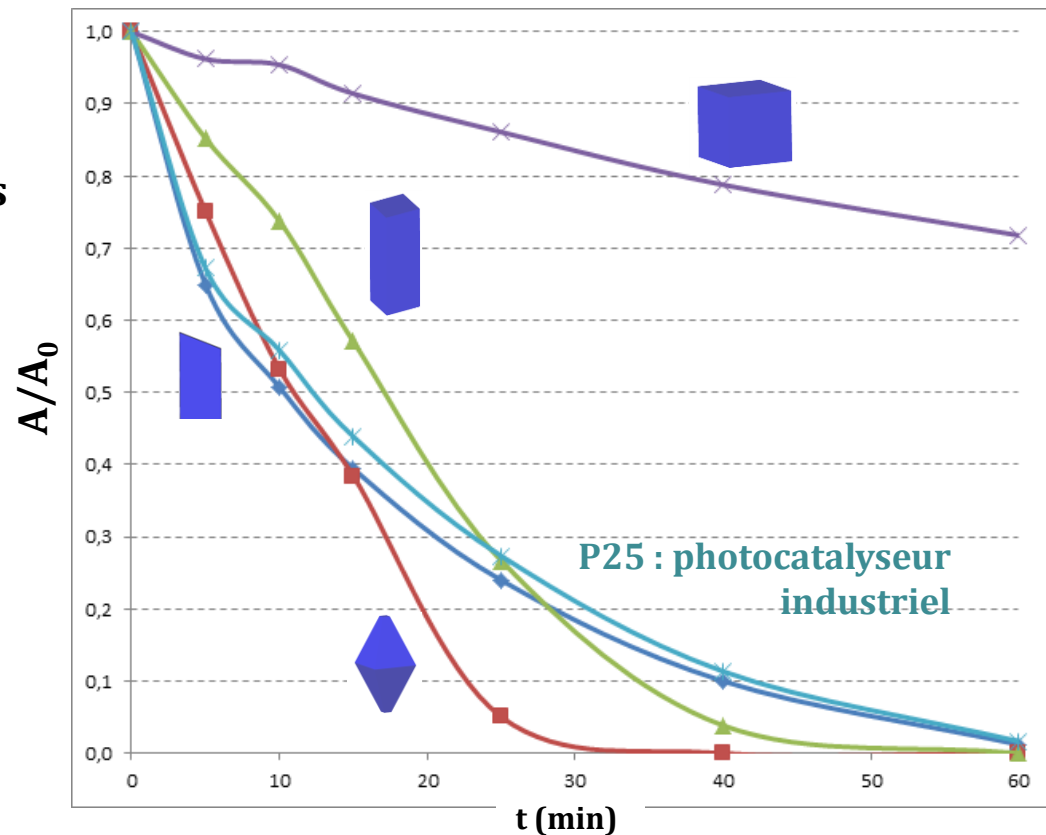


• Les résultats

• Bipyramides > Grain de riz > Bâtonnets
>> Cubes

• Rôle prépondérant des faces {101}

• Importance interaction photocatalyseur - polluant

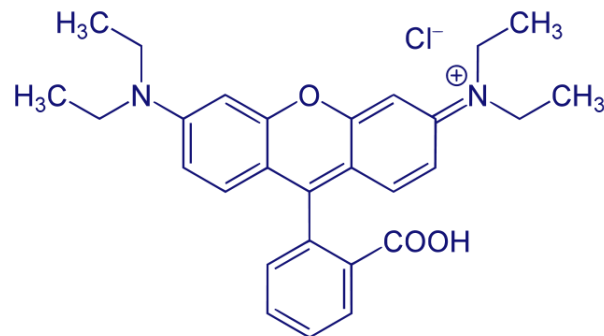
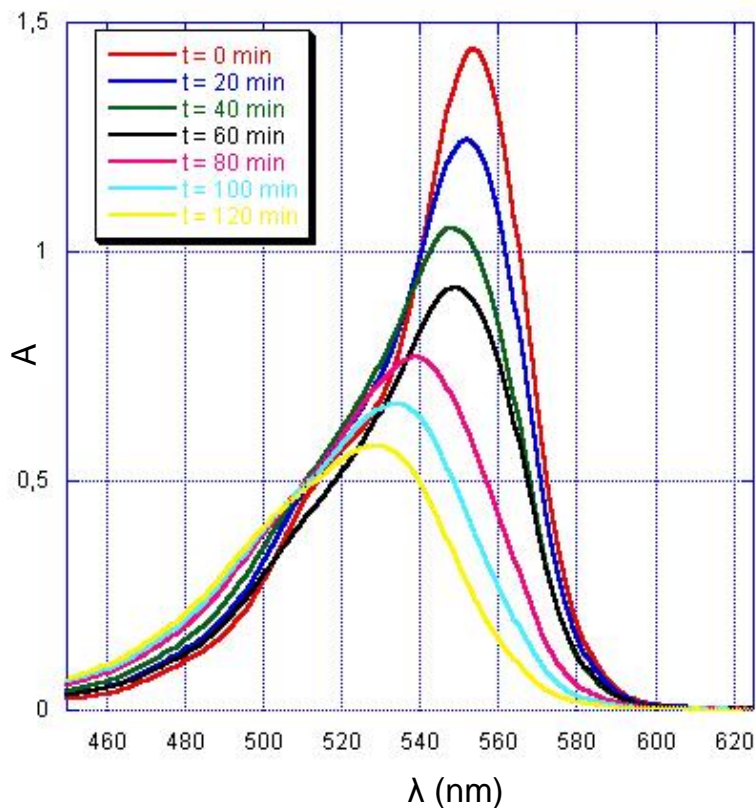


Application aux propriétés photocatalytiques de TiO₂

• Cas de la photocatalyse sur les cubes

- 0.2 g TiO₂ dans 100 mL RhB (A>2)
- 30 min. adsorption dans le noir
- 120 min. sous UV-A (365 nm)

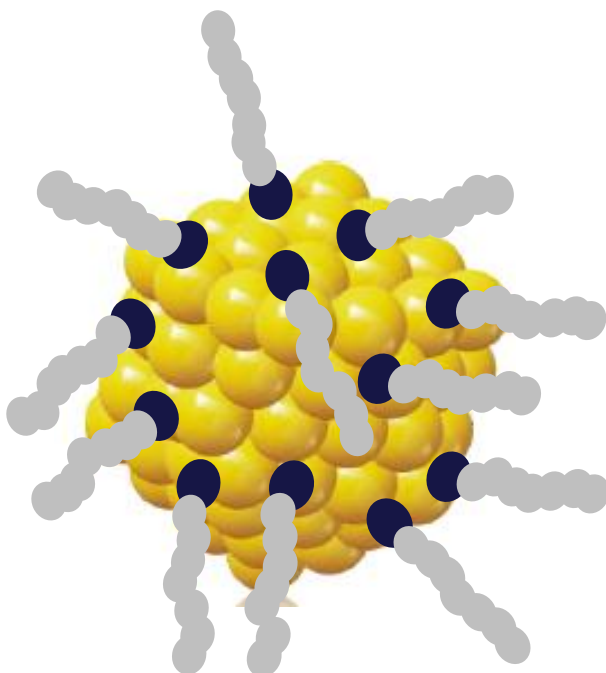
	Grain de riz	Bipyramide	Bâtonnet	Cube	P25
Surface spé (m ² /g)	120	190	120	100	50
Adsorption (A ₀ /A _{.30})	0.89	0.88	0.86	0.81	0.90



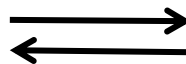
- Destruction directe du système conjugué
- ou
- Mécanisme de N-dééthylation

Suivre *in-situ* l'échange de ligands sur des nanoparticules

- Le principe de la RMN DOSY: différencier ligand libre et lié



D liée



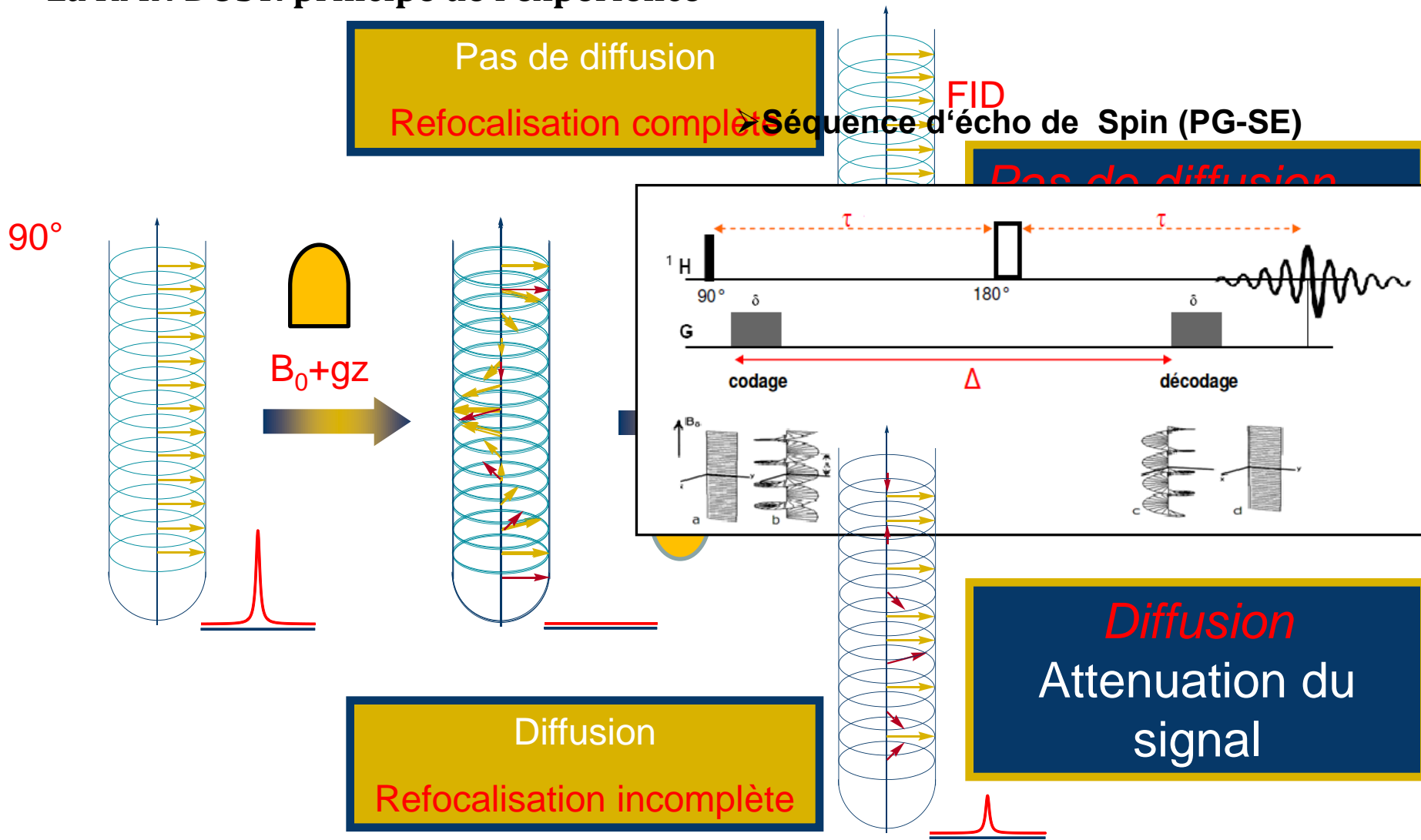
≠

D libre

$$\text{Stokes-Einstein : } D = \frac{k_B T}{c \pi \eta r_H} \rightarrow r_H$$

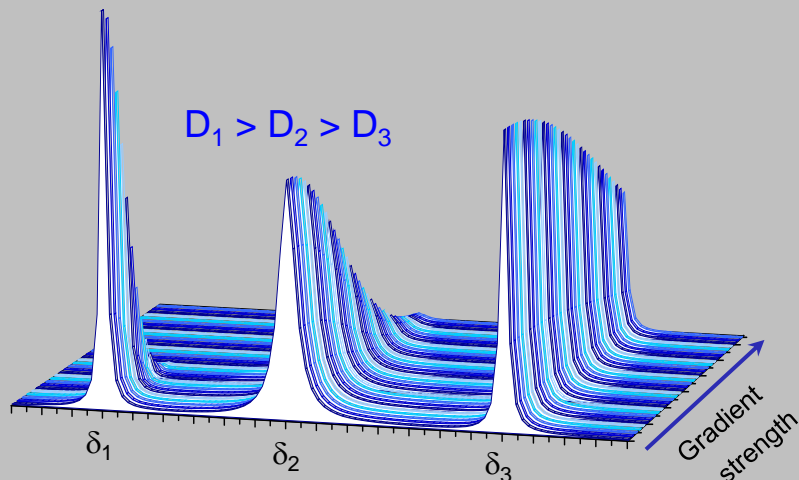
Suivre *in-situ* l'échange de ligands sur des nanoparticules

- La RMN DOSY: principe de l'expérience



Suivre *in-situ* l'échange de ligands sur des nanoparticules

Série de 32 expériences



➤ Atténuation de l'intensité de l'écho (Stejskal et Tanner):

$$I = I_0 \exp\left(-D(\gamma\delta G)^2 \Delta'\right)$$

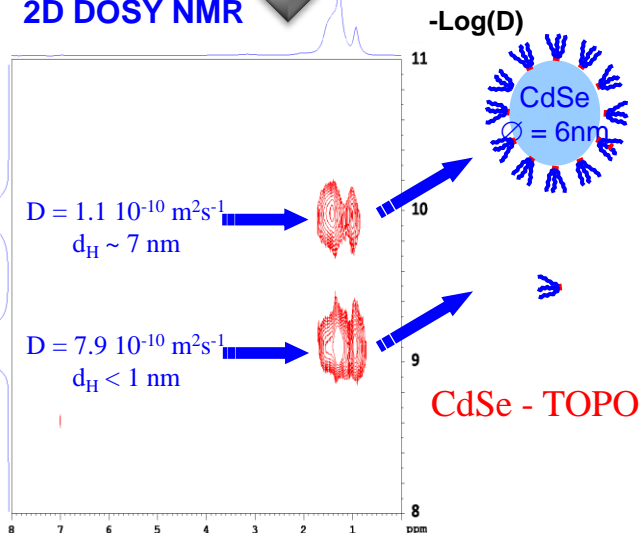
Force du gradient G (2%-90%)

Delai de diffusion Δ'

Impulsion gradient δ

Coefficient de diffusion D

2D DOSY NMR



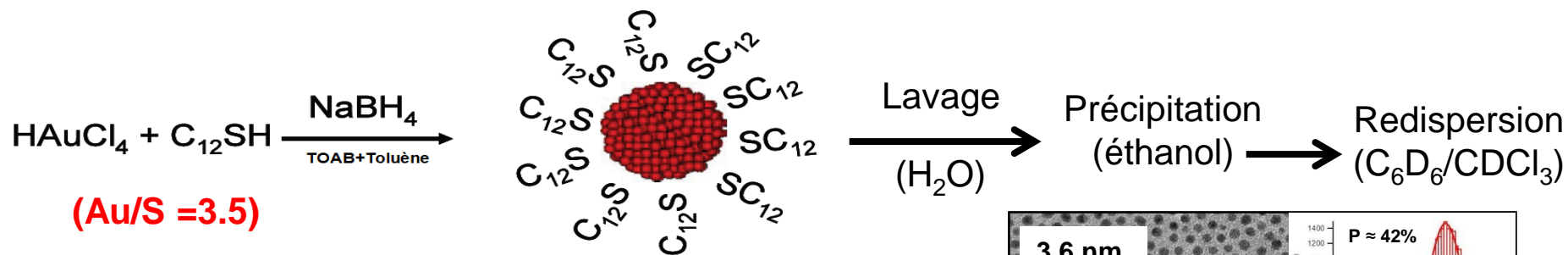
Stokes-Einstein: $D = \frac{k_B T}{c \pi \eta r_H} \rightarrow r_H$

E.O. Stejskal, J.E. Tanner *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288-292

Delsuc, M.A.; Malliavin, T.E. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 2146-2148

Suivre *in-situ* l'échange de ligands sur des nanoparticules

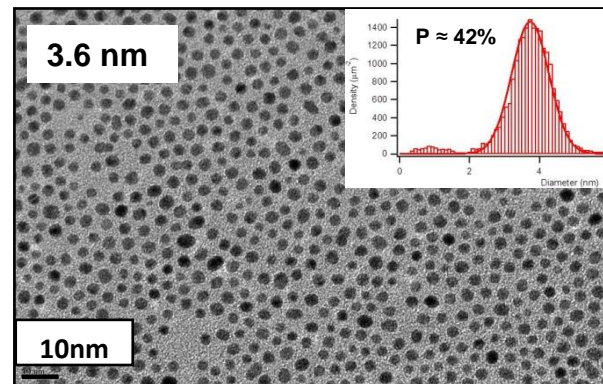
- Synthèse de nanoparticules d'or monodisperse pour l'étude par RMN DOSY



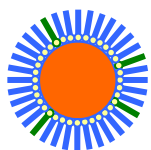
Lavage
(H_2O)

Précipitation
(éthanol)

Redispersion
($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$)



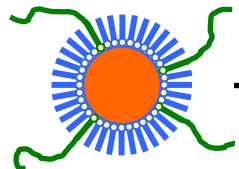
- Suivi de l'échange du DDT par de la DHLA - Jeff



+

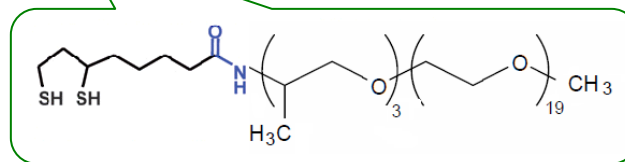


=

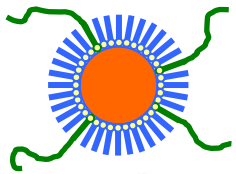


+

-

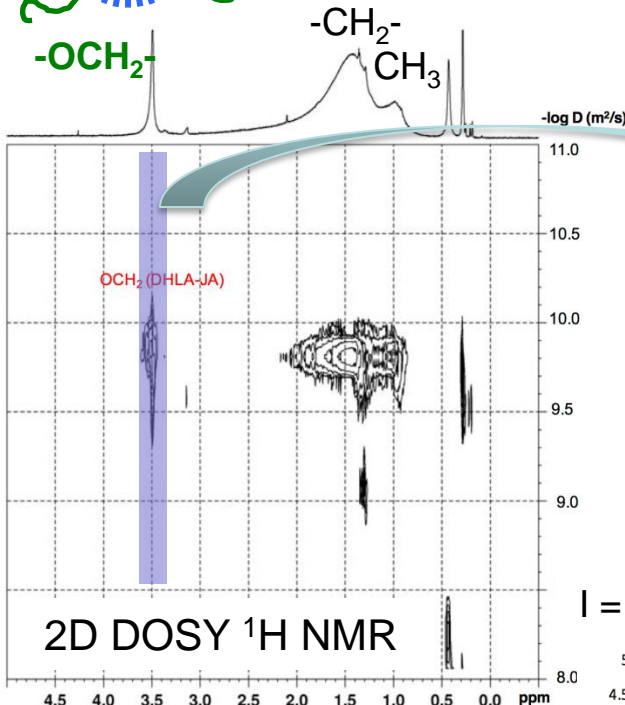
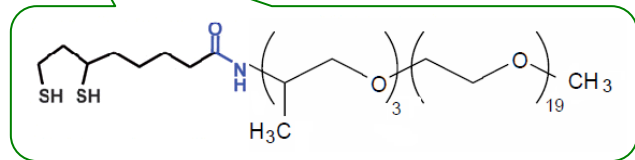


Suivi de l'échange de ligands sur des nanoparticules d'or

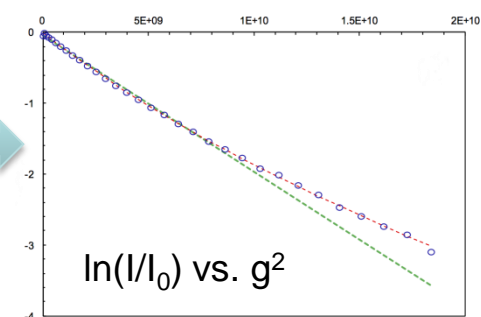
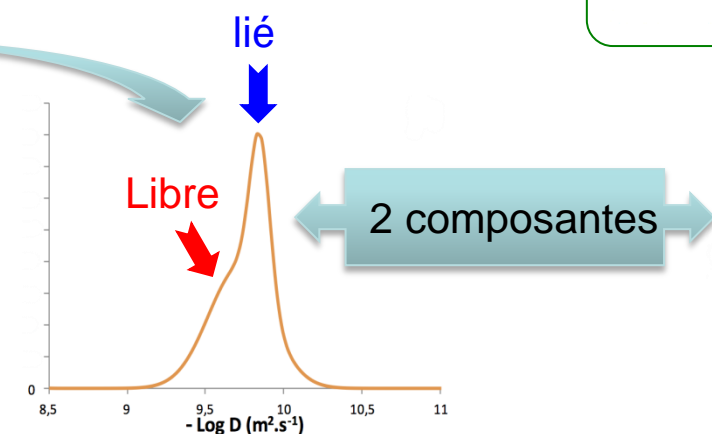


Dodecanethiol@Au-NP (3.6 nm) + DHLA-Jeff

(DHLA-Jeff/DDT ~0.2)



Projection "diffusion"

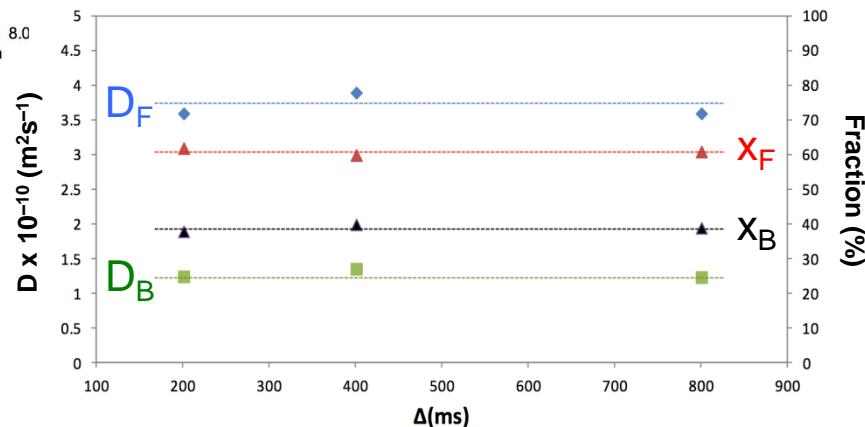


Analyse à 2 composantes :

$$I = x_F \exp\{-D_F q\} + x_B \exp\{-D_B q\} \text{ avec } q = (\gamma \delta g)^2 (\Delta' - \delta/3)$$

D_F et D_B
ne varient pas avec Δ

Pas (ou lent)
D'échange chimique



x_F et x_B
Ne varient pas avec Δ

Fractions réelles



Conclusions

- **La taille et la morphologie des nanoparticules de certains oxydes métalliques en solution aqueuse dépendent fortement de la physico-chimie de l'interface oxyde-solution.**
- **Un contrôle précis peut être ainsi obtenu soit en ajustant le pH du milieu réactionnel soit en choisissant judicieusement le 'ligand' complexant de surface.**
- **Le contrôle morphologique à l'échelle nanométrique peut fortement influencer les propriétés des matériaux obtenus.**
- **Des techniques de caractérisation originales telles que la RMN DOSY sont nécessaires pour apprécier la qualité d'un échange de ligands sur des nanoparticules d'intérêt**

Merci à

L'équipe Matériaux hybrides et nanomatériaux LCMCP

L. Vayssière, A. Pottier, C. Froidefond, D. Chiche, F. Dufour

IFP Energies Nouvelles : M. Digne, C. Chizallet, P. Raybaud, P. Euzin, H. Toulhoat

Remerciements spéciaux à F. Ribot et H. Ben Sassi pour la RMN DOSY