

# Synthèse en microréacteur de complexes de titane nanostructurés pour le stockage photochimique de l'énergie solaire

Sikandar Ali CHANNA<sup>1,2</sup>, Antoine BODIGUEL<sup>1,2</sup>, Bertrand GARNIER<sup>1</sup>, Ahmed OULD EL MOCTAR<sup>1</sup>, Mireille RICHARD-PLOUET<sup>2</sup>, Hassan PEERHOSSAINI<sup>3</sup>, Luc BROHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermocinétique, CNRS 6607, Polytech'Nantes, BP50609 44306 Nantes cdx 3,

<sup>2</sup>Institut des Matériaux -Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2, rue de la Houssinière BP32229 F44322 Nantes Cedex

<sup>3</sup>Univ. Paris Diderot, Sorb. Paris Cité, Lab. Interdiscipl. des Energies de Demain - (LIED), Paris.

\*(auteur correspondant : bertrand.garnier@univ-nantes.fr)

**Résumé** - Dans le domaine de l'énergie d'origine photovoltaïque, un des grands challenges actuels concerne la conception et la mise au point de dispositif de stockage de l'énergie. Une des pistes explorée au stade de la recherche est la photobatterie, ce sont des systèmes photochimiques qui utilisent directement l'énergie solaire pour produire des réactions électrochimiques : les charges photogénérées permettent ainsi de stocker l'énergie. Leur réversibilité permet de les extraire à la demande comme dans une batterie traditionnelle. Parmi les approches possibles, la mise en œuvre de sols et gels à base de titane constitue une voie originale, puisque la conversion et le stockage de l'énergie ont lieu au sein d'un matériau unique. Or, un des points importants est la réalisation de la nanostructuration de ces complexes, celle-ci permettant l'exacerbation des propriétés photochimiques des nano-objets. Cependant, la nanostructuration de l'oxyde de titane est fortement liée aux conditions expérimentales (température, temps, concentration des réactifs...) et constitue un des point-clés dans l'obtention de matériaux performants du point de vue photochimique. Actuellement la nanostructuration de l'oxyde de titane est réalisée par un procédé de type « batch », en bain de glace, afin de gérer l'exothermicité de la réaction de mélange suivi d'un étuvage à 70°C pendant des durées déterminées. L'usage de microréacteur serait très intéressant pour mettre à profit le dégagement de chaleur inhérent à la réaction de mélange afin de structurer le réseau au moment de la synthèse plutôt que d'effectuer cette étape ultérieurement. En effet, les faibles dimensions des microcanaux (inférieures à 1 mm) permettent de limiter les gradients de température dans les fluides et de contrôler plus facilement par le biais de la paroi les conditions thermiques de la synthèse.

Dans nos travaux, les sols-gels d'oxyde de titane photosensibles développés par l'IMN sont obtenus par hydrolyse contrôlée de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4 \text{ HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dans le N,N-diméthylformamide ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ , noté DMF). Un sol est constitué d'une phase solide dispersée dans un solvant. L'interaction entre les deux est suffisamment faible pour que l'ensemble reste liquide. Au cours de la transition sol-gel avec le temps ou la température, la croissance du solide au sein du liquide conduit à la formation d'un réseau dans lequel le solvant est enserré. Macroscopiquement le gel ne présente plus un aspect liquide et ne flue pas. En fonction du temps de vieillissement ou par étuvage à 70°C, cette hydrolyse conduit à l'obtention de sols puis de gels constitués de nanoparticules d'oxyde de titane dispersées dans le solvant. Le suivi de la synthèse d'oxyde de titane nanostructuré a été réalisé par caméra infrarouge au sein d'un microréacteur, la réaction étant fortement exothermique. Lors des essais, on a constaté l'existence d'instabilités de l'écoulement liées à la différence de viscosité des réactifs. Pour minimiser ces instabilités, le précurseur  $\text{TiOCl}_2$  peut être dilué dans différents solvants organiques, des écoulements continus et stables ont été obtenus avec du propan-2-ol. Par ailleurs, l'analyse de la distribution de taille des nanoparticules par DLS (diffusion dynamique de la lumière) a montré qu'elle était assez étroite (5 à 25 nm) et qu'elle dépendait du débit d'entrée des réactifs et de l'éventuelle pré-dilution du précurseur  $\text{TiOCl}_2$  par différents solvants. Par ailleurs, une cellule Peltier intégrée dans un dispositif microfluidique a permis d'analyser l'enthalpie de la réaction de synthèse en fonction du taux de dilution du  $\text{TiOCl}_2$  par ajout de propan-2-ol entre 0 et 18% en volume et ceci en fonction des débits des réactifs typiquement entre 1 et 30 mL.h<sup>-1</sup>.

## Nomenclature

$C$	concentration des réactifs, mol.m <sup>-3</sup>	$X$	taux de conversion
$\Delta H$	enthalpie de réaction, J.mol <sup>-1</sup>	<i>Symboles grecs</i>	
$Q$	débit de réactifs, m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	$\phi$	flux de chaleur, W

## 1. Contexte et objectifs

Dans le domaine de l'énergie d'origine photovoltaïque, un des grands challenges actuels concerne la conception et la mise au point de dispositif de stockage de l'énergie. Une des pistes très prometteuses est la photobatterie, ce sont des systèmes photochimiques qui utilisent directement l'énergie solaire pour produire des réactions électrochimiques : les charges photogénérées autorisent ainsi le stockage de l'énergie. Leur réversibilité permet de les extraire à la demande comme dans une batterie traditionnelle. Or, un des points importants dans la mise au point de photobatteries performantes est la réalisation de la nanostructuration de l'oxyde de titane lors de sa synthèse, celle-ci permettant l'exacerbation des propriétés photochimiques des nano-objets. Cependant, la nanostructuration de l'oxyde de titane est fortement liée aux conditions expérimentales lors de sa synthèse et constitue un des point-clés dans l'obtention de matériaux performants du point de vue photochimique. Il s'agit de réactions acido-basiques qui nécessitent un contrôle précis du mode opératoire (température, temps, concentration des réactifs...).

Actuellement la nanostructuration de l'oxyde de titane est réalisée par des techniques batch, en bain de glace, et l'usage de microréacteur comporte un certain nombre d'avantages : les faibles dimensions des microcanaux (typiquement inférieures à 1 mm) permettent de limiter les gradients de température dans les fluides et de contrôler plus facilement par le biais de la paroi les conditions thermiques de la synthèse. Par ailleurs le confinement des fluides au sein des microcanaux limite les phénomènes parasites rencontrés en atmosphère ambiante (hydrolyse, oxydation au contact de l'air). L'originalité de ce travail réside dans le contrôle et le suivi de la synthèse d'oxyde de titane nanostructuré par la mise en œuvre de microréacteurs qui permet un contrôle précis du mode opératoire (température, temps, concentration des réactifs...) qui est déterminant pour la génération maîtrisée des nanoparticules.

Un certain nombre de travaux relatifs à la fabrication de nanoparticules à l'aide de microréacteurs, tout en évitant la formation d'agglomérats ont été répertoriés dans la littérature depuis 2002. Ainsi, Wang [1] a produit des nanoparticules d'oxyde de titane de taille inférieure à 10 nm à l'interface entre deux réactifs insolubles. Par la suite, Takagi [2] a inséré un capillaire au sein d'un tube permettant la réalisation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de taille 100 à 140 nm en utilisant un précurseur à faible viscosité, contrairement à celui utilisé dans notre étude.

Dans ce qui suit, les essais de fabrication de nanoparticules d'oxyde de titane sont réalisés au sein d'un microcanal en T recouvert d'un couvre lame de microscope de faible épaisseur permettant l'observation des champs de température à l'aide d'une caméra infrarouge. On a investigué l'effet des valeurs des débits de réactifs ainsi que l'effet de la présence de différents diluants dans le précurseur utilisé qui est particulièrement visqueux.

## 2. Démarche suivie

Il s'agit de réaliser à l'aide de microréacteurs un certain nombre d'expérimentations de synthèse de sols-gels d'oxyde de titane photosensibles utilisés dans les photobatteries développés par l'IMN de Nantes. Ces matériaux sont obtenus par hydrolyse contrôlée de  $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4$

$\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dans le N,N-diméthylformamide ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ , noté DMF). En fonction du temps de vieillissement, cette hydrolyse conduit à l'obtention de sols constitués de nanoparticules d'oxyde de titane dispersées dans le solvant [3].

Les travaux menés ont concerné essentiellement les aspects suivants :

- le suivi de la synthèse des nanoparticules à l'aide de microréacteurs (afin d'investiguer les l'effet des conditions opératoires)
- la caractérisation de l'enthalpie de réaction (afin de d'améliorer la connaissance de la réaction de synthèse).

## 3. Travaux réalisés et principaux résultats

### 3.1 Suivi de la synthèse des nanoparticules à l'aide de microréacteurs

#### 3.1.1. Dispositif expérimental

La réaction de synthèse des sols-gels étant fortement exothermique, l'effet des conditions opératoires a été étudié par le biais du suivi de la température sur une fine paroi en verre du microréacteur. Ainsi, un dispositif expérimental a été mis au point comprenant un microréacteur en T recouvert d'une lame de verre de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, un pousse seringue Nemesys et une caméra infrarouge Flir modèle Titanium. Des mesures par spectrométrie Raman et DLS ont permis d'analyser la nature et la taille des nanoparticules produites.

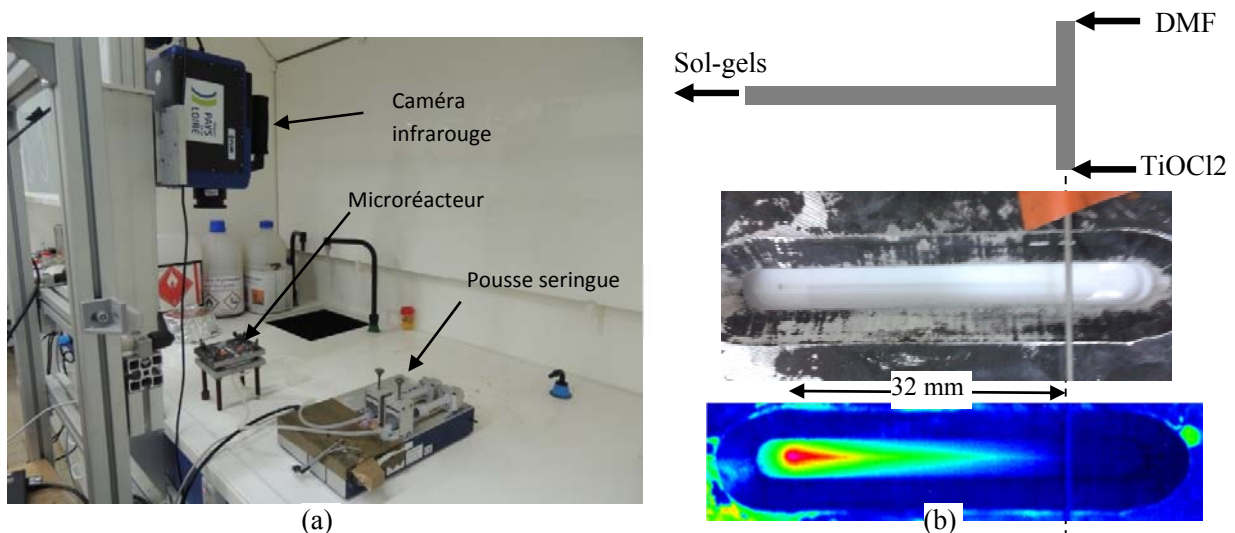


Figure 1 : Suivi de la synthèse de sol-gels dans un microréacteur en T de section  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$  : a) dispositif expérimental et b) vue schématique et image du microréacteur, (les réactifs se mélangent à droite et se déplacent vers la gauche) observation par caméra de la distribution de température sur la paroi supérieure en verre du microréacteur en T.

### 3.2.2. Principaux résultats

Les essais réalisés ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- avec du  $\text{TiOCl}_2$  pur (débits entre 0,1 mL/h et 15 mL/h) et du DMF (débits entre 0,1 mL/h et 15 mL/h) avec un ratio de débit maintenu à 2.4, correspondant à un rapport stœchiométrique DMF/Ti égal à 6.4, l'écoulement dans le canal principal de longueur 32 mm au sein des microréacteurs est apparu être systématiquement discontinu, ceci résultant de la différence importante de viscosité entre ces deux réactifs ( $> 100$  mPa.s pour le  $\text{TiOCl}_2$  et 0.92 mPa.s pour le DMF)
- le changement de ratio de débit (entre 2.3 et 2.5) ou de section d'un des canaux d'entrée (passage de 0.6 x 0.6 à 0.9 x 0.9 mm) n'ont pas permis d'obtenir des écoulements continus
- les tests avec des solvants tels que eau, propan-1-ol, propylène glycol, 1-octanol ajoutés à hauteur de 17% en volume dans le précurseur  $\text{TiOCl}_2$  n'ont pas permis de stabiliser les écoulements
- par contre les essais avec du solvant de type propan-2-ol mélangé préalablement avec le précurseur afin d'en diminuer la viscosité, les débits d'entrée dans le microréacteur du  $\text{TiOCl}_2$  dilué étant compris entre 4.8 et 12 mL/h, ont permis d'obtenir des écoulements continus. La figure 12 présente les enregistrements de température obtenus lors de ces derniers essais.

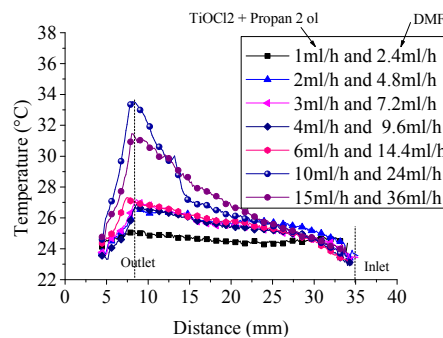


Figure 2 : Distribution de température dans le canal principal du microréacteur en T ( $\text{TiOCl}_2 + 17\%$  vol. propan-2-ol)

- en utilisant du propan-2-ol comme solvant dans le  $\text{TiOCl}_2$ , les analyses par spectrométrie DLS ont permis de constater que la taille des nanoparticules était relativement étroitement distribuée avec une valeur centrée entre 5 et 20 nm (Fig. 3), la taille moyenne des nanoparticules semblait augmenter avec le débit des réactifs.

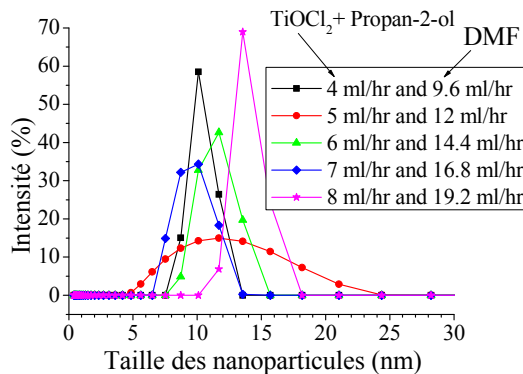


Figure 3 : Taille des nanoparticules mesurée par spectrométrie DLS

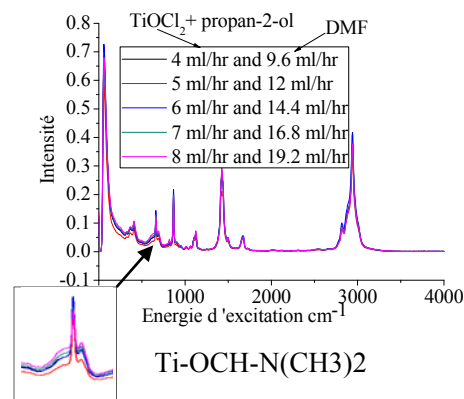


Figure 4 : Analyse par spectrométrie Raman

- la spectrométrie Raman a permis de déceler la présence de pics liée à une complexation du cation métallique par le solvant telle que celle qui a été observée pour les sols préparés en batch (Fig.4). Cette complexation se traduit par l'observation de la bande située à  $690\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la déformation du groupement O=C-N du DMF qui est déplacé via l'interaction entre l'oxygène et le cation métallique. Une quantification du degré de complexation est actuellement en cours.

### 3.2 Caractérisation de l'enthalpie de réaction par élément Peltier

#### 3.2.1. Dispositif expérimental

Pour mesurer l'enthalpie de réaction, un microréacteur en T dans lequel les deux réactifs sont injectés, a été fabriqué en PDMS (polydiméthylsiloxane) (Fig. 5). Le canal principal réalisé sous forme de serpentin a une longueur de 216 mm afin de permettre de caractériser la réaction jusqu'à son achèvement. Comme indiqué sur la figure 6, le canal est entouré par un bloc de plexiglas sur le dessus et le PDMS sur les côtés pour assurer l'isolation thermique. La chaleur dégagée par la réaction est alors essentiellement évacuée par la face inférieure. Le flux est homogénéisé à travers des plaques conductrices (silicium+aluminium) puis un élément Peltier est disposé entre ces plaques et une plaque en aluminium à température imposée. La tension délivrée par l'élément Peltier permet de déterminer le flux thermique dégagée par la réaction chimique. Le principe de mesure a été développé précédemment lors des travaux de Hany [4].



Figure 5 : Microréacteur en T réalisé en PDMS (longueur 216mm)

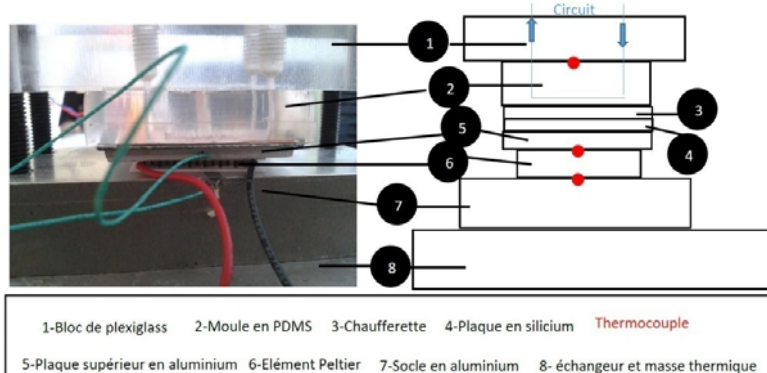


Figure 6 : Dispositif expérimental pour la mesure d'enthalpie de réaction au sein d'un microréacteur

#### 3.2.2. Résultats

La mesure de la puissance dégagée par la réaction nécessite un étalonnage qui a été réalisé en imposant une puissance électrique grâce à une chauffeurette et en mesurant la tension délivrée par l'élément Peltier. Lors de cet étalonnage, il a été tenu compte des pertes thermiques (inférieures à 5 % du flux généré électriquement) à travers le bloc de plexiglas grâce à une instrumentation à base de thermocouples [6]. Après la phase d'étalonnage, les mesures d'enthalpie de réaction ont été réalisées avec un mélange de  $\text{TiOCl}_2$  et de DMF avec différents débits et toujours le même ratio de 2.4 entre les débits des deux produits dicté par la stœchiométrie de la réaction de synthèse.

Compte tenu des instabilités notées précédemment et dues à la différence de viscosités des deux réactifs, nous avons dilué le  $\text{TiOCl}_2$  avec du propan-2-ol et ceci avec différents taux volumiques. On voit sur les courbes de la figure 7 que l'évolution du flux de chaleur mesuré grâce à l'élément

Peltier évolue de façon linéaire avec le débit des réactifs. La pente de cette courbe divisée par la concentration des réactifs donne l'enthalpie de réaction. En effet, l'enthalpie est calculée à partir de la relation:

$$\Delta H = \frac{\phi}{Q C X} \quad (1)$$

où  $\Delta H$  (J/mol) est l'enthalpie de réaction,  $Q$  (m<sup>3</sup>/s) est le débit et  $C$  (mol/ m<sup>3</sup>) est la concentration des réactifs,  $\phi$  (W) est le flux de chaleur et  $X$  le taux de conversion de la réaction [4, 5]. Pour le calcul ici, nous supposons la réaction complète. On observe sur la figure 8 que l'enthalpie de réaction du TiOCl<sub>2</sub> pure avec le DMF est d'environ 12650 J/mol. Cette enthalpie de réaction chute quand le TiOCl<sub>2</sub> est dilué avec du propan-2-ol.

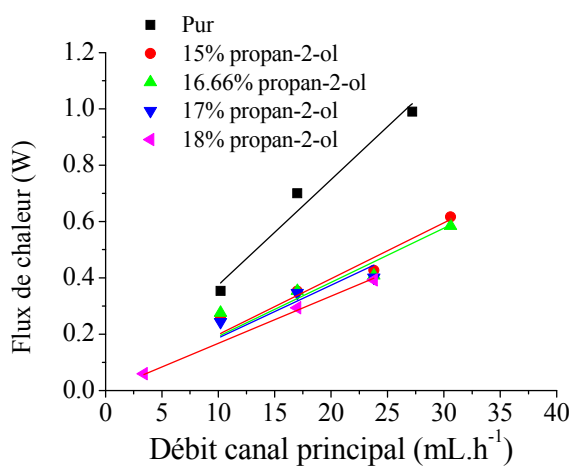


Figure 7 : Effet du débit de réactifs sur le flux de chaleur mesuré

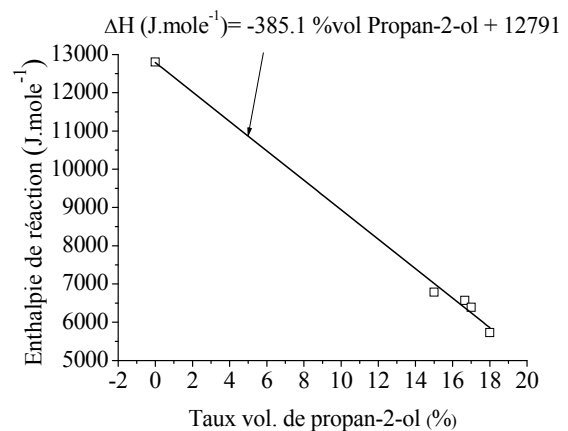


Figure 8 : Effet de la dilution du TiOCl<sub>2</sub> avec du propan-2-ol sur l'enthalpie de réaction

L'utilisation d'un solvant tel que le propan-2-ol pose un problème lié au manque de connaissance concernant les réactions entre ce solvant et le TiOCl<sub>2</sub>. En effet, les informations disponibles obtenues particulièrement à l'IMN avec des réacteurs « batch » concernent la réaction du TiOCl<sub>2</sub> pur avec le DMF.

Pour s'approcher de cette configuration, nous avons étudié la réaction dans un microcanal alimenté d'une part avec du DMF et d'autre part avec du TiOCl<sub>2</sub> pur ou pré-dilué avec du DMF. Pour ce dernier, le pré-mélange est fait avec un taux volumique de DMF dans le TiOCl<sub>2</sub> compris entre 0 et 20% en volume, les réactifs étant utilisés dans le microréacteur 10 à 15 min après l'opération de dilution. L'évolution du flux thermique mesuré par l'élément Peltier est présentée sur la figure 9.

En considérant la valeur plateau de puissance atteinte en régime établi, on calcule l'enthalpie de réaction par la relation précédente (Eq. 1). La figure 10 présente l'évolution de l'enthalpie avec le pourcentage de dilution avec le DMF. On montre que l'on retrouve une enthalpie du même ordre pour le TiOCl<sub>2</sub> pur (environ 12 kJ/mol) et que cette enthalpie diminue avec le taux de dilution de TiOCl<sub>2</sub> avec du DMF, ce qui semble correct car une partie de la réaction s'est déjà effectuée lors du pré-mélange en dehors du microcanal.

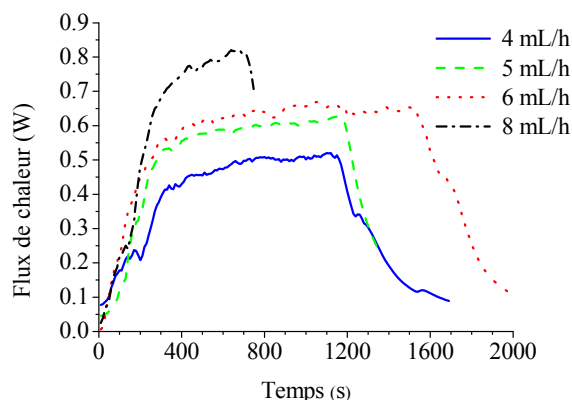


Figure 9: Evolution du flux de chaleur en fonction du débit de  $\text{TiOCl}_2$  dilué avec 5% en vol. de DMF

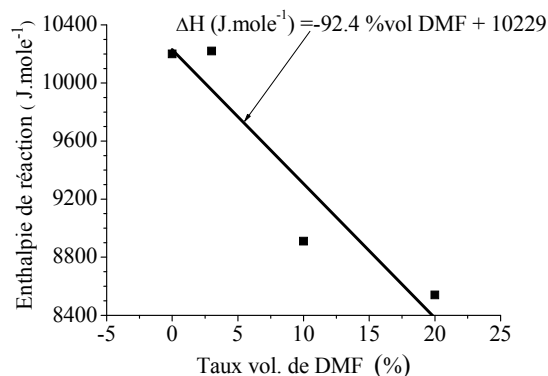


Figure 10: Evolution de l'enthalpie de réaction avec le taux vol. de DMF dilué dans le  $\text{TiOCl}_2$  (débit du  $\text{TiOCl}_2$  dilué de  $7\text{mL.h}^{-1}$ )

Les résultats de spectroscopie de corrélation de photons utilisant les propriétés de diffusion de la lumière montrent qu'à débit égal de  $\text{TiOCl}_2$  dilué, la dispersion de la taille des nanoparticules en utilisant du DMF comme solvant (Fig. 11) est plus importante qu'en utilisant du propan-2-ol (Fig. 3).

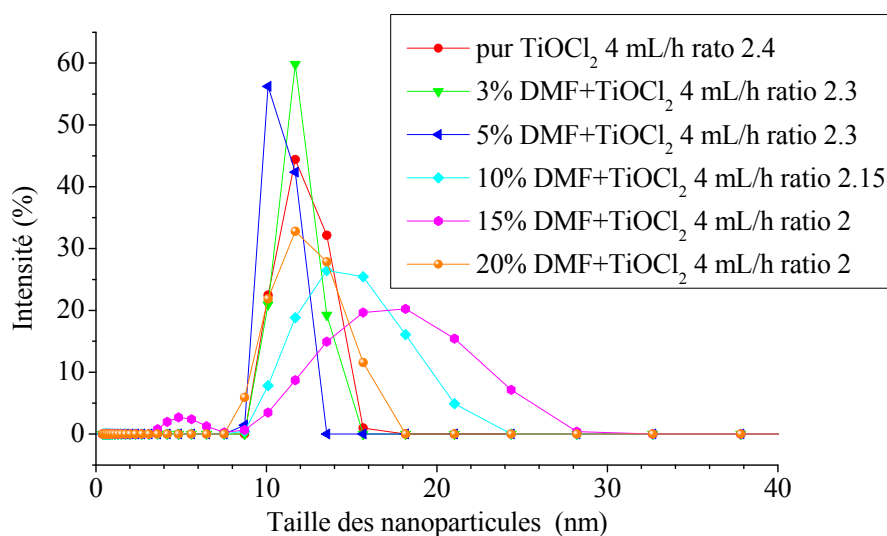


Figure 11 : Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Cette première approche tend à indiquer que pour un système donné, le contrôle des débits des deux réactifs est déterminant pour ajuster la distribution en taille des nano-objets. Dans le cas du solvant DMF, à débit identique et à faible dilution, la distribution est étroite tandis qu'elle s'élargit lorsque la dilution augmente. Ces observations illustrent bien le rôle déterminant des conditions initiales de préparation du mélange sur la distribution en taille des objets générés.

#### 4. Conclusions et Perspectives

Les travaux réalisés ont montré la faisabilité de la synthèse des nanoparticules à base d'oxyde de titane au sein de microréacteurs. Il est apparu possible de réaliser un suivi thermique des réactions par caméra infrarouge. Cette méthode a révélé l'existence d'instabilités de l'écoulement

liée à la différence de viscosité des réactifs. Pour minimiser ces instabilités, on a recouru à la dilution du  $\text{TiOCl}_2$  à l'aide de solvants, des écoulements continus ayant été obtenus avec du propan-2-ol. On a pu également caractériser l'enthalpie de la réaction de synthèse des nanoparticules à l'aide d'une cellule Peltier. Par ailleurs, l'analyse de la dispersion de taille des nanoparticules a montré un effet du débit d'entrée des réactifs et de l'éventuelle dilution du précurseur  $\text{TiOCl}_2$  par différents solvants.

La dilution avec des solvants notamment propan-2-ol qui réduit les instabilités constatées dans les écoulements au sein des microréacteurs pose d'autres problèmes car cela introduit des réactions en amont qu'il faut caractériser. Une des alternatives intéressantes actuellement testée est l'utilisation du DMF comme diluant du  $\text{TiOCl}_2$ . Cette première approche tend à indiquer que pour un système donné, l'ajustement des débits des deux réactifs est déterminant pour générer un système de nanoparticules de distribution étroite en taille. Ces premiers résultats illustrent bien le potentiel d'une telle voie d'élaboration pour contrôler la dispersion en taille.

Par ailleurs, les solvants s'écoulent dans le microcanal de façon très laminaire de telle sorte que le mélange est assuré essentiellement par la diffusion moléculaire qui est très lente. Or, on sait que pour assurer que la réaction soit complète, il faudrait un microcanal très long. Une manière de résoudre ce problème et accélérer la réaction de telle sorte qu'elle soit complète dans un canal plus court, est d'améliorer le mélange. Les méthodes permettant cette amélioration du mélange sont nombreuses et peuvent être de nature passive ou active [7]. Les travaux futurs sur ce sujet concerneront ainsi l'effet sur la taille des nanoparticules d'un champ électrique [8] qui en déstabilisant l'interface entre les deux fluides réactifs devraient favoriser leur mélange et entraîner une réduction très significative des durées de synthèse des nanoparticules actuellement de plusieurs heures voire de plusieurs jours pour la transition d'un sol en gel avec le procédé de type «batch».

## Références

- [1] Wang H., Nakamura H., Uehara M., Miyazaki M., Maeda H., Preparation of titania particles utilizing the insoluble phase interface in a microchannel reactor, *Chem. Commun.* (2002) 1462–1463
- [2] Takagi M., Maki T., Miyahara M., Mae K., Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe, *Chem. Eng. J.*, 101 (2004) 269–276.
- [3] Liu C.-E., Rouet A., Sutrisno H., Puzenat E., Terrisse H., Brohan L., Richard-Plouet M., Low temperature synthesis of nanocrystallized titanium oxides with layered or tridimensional frameworks, from  $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hydrolysis, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4739–4748
- [4] Hany C., Pradere C., Toutain J., Batsale J.C., Joanicot M., A microfluidic calorimeter for the measurement of the enthalpy and the kinetics of chemical reactions from 5 to 90°C, *Proc. AICHE Spring Meeting IMRET*, New Orleans, *Sensing and process analytic session*, T5014, 209F, 2008
- [5] Ammar H., Garnier B., Ould El Moctar A., Monti F., Willaime H., Peerhossaini H., Thermal analysis of chemical reactions in microchannels using highly sensitive thin-film heat-flux microsensors, *Chem. Eng. Sci.*, 94(2013)150-155.
- [6] Channa S.A., Bodiguel A., Richard-Plouet M., Brohan L., Ould El Moctar A., Garnier B., Optimisation de la synthèse de sols-gels d'oxyde de titane nanostructuré pour le stockage photochimique de l'énergie solaire: Intensification du mélange et suivi dans un microréacteur, *Workshop Energie CNRS*, Paris, 27 nov 2014
- [7] Nguyen N.T., Wu Z., Micromixers—a Review, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) R1-R16.
- [8] Ould El Moctar A., Aubry N., Batton J., Electro-hydrodynamic micro-fluidic mixer, *Lab Chip*, 3 (2003) 273-280