



HAL
open science

Nanoparticules de TiO₂ : contrôle structural, morphologique, dimensionnel et propriétés électrochimiques

Magali Koelsch

► To cite this version:

Magali Koelsch. Nanoparticules de TiO₂ : contrôle structural, morphologique, dimensionnel et propriétés électrochimiques. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2004. Français. ⟨NNT : 2004PA066175⟩. ⟨tel-05213739⟩

HAL Id: tel-05213739

<https://hal.science/tel-05213739v1>

Submitted on 18 Aug 2025

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY-SA 4.0 - Attribution - ShareAlike - International License

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE Pierre et Marie Curie

Spécialité :

CHIMIE INORGANIQUE

Présentée par

Magali KOELSCH

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE Pierre et Marie Curie

Sujet de la thèse :

**Nanoparticules de TiO₂ : contrôle structural, morphologique,
dimensionnel et propriétés électrochimiques**

Soutenance le 22 septembre 2004
devant le jury composé de :

M. A. ROUSSET	Rapporteur
M. D. GUYOMARD	Rapporteur
M. J.-P. BOILOT	
M. M. GRÄTZEL	
M. J.-F. GUILLEMOLES	
M. J.-P. JOLIVET	

Remerciements

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à l'Université Pierre et Marie Curie. Je tiens à remercier Clément Sanchez de m'y avoir accueillie afin de préparer cette thèse dans les meilleures conditions. Je remercie également Daniel Lincot de m'avoir fréquemment accueillie au laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Je remercie vivement M. Roussel et M. Guyomard d'avoir accepté de considérer ce travail et d'en être les rapporteurs. Je suis également très reconnaissante envers M. Boilot et M. Grätzel pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Jean-Pierre Jolivet, mon directeur de thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir.

Je souhaite aussi remercier vivement mes deux encadrants, Sophie Cassaignon et Jean-François Guillemoles, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Je remercie Sophie pour son attention de tous les instants et pour toutes ces longues discussions et cogitations. Merci à J-F pour toutes ces réflexions et pour sa grande culture scientifique qu'il a su me dispenser.

Merci à tous les deux.

Un grand merci à Sara Bilmes pour toute l'attention qu'elle a porté sur mon travail lors de son passage au laboratoire et pour tous ses conseils et son expérience en spectroélectrochimie.

Je souhaite également remercier Michel Lavergne pour mon initiation à la microscopie. Bien sur, je remercie Fabienne Warmont qui a pris vaillamment la relève et avec qui j'ai passé de nombreuses heures à la recherche de particules nanométriques (et de plans inter réticulaires). Je remercie Dominique Jalabert et le laboratoire de Microscopie Electronique d'Orléans avec qui j'ai pu m'exercer à la haute résolution.

Je remercie Andrei Kanaev de m'avoir reçu au laboratoire d'Ingénierie et des Hautes Pressions de Villetaneuse et de m'avoir fait partager ses connaissances en fluorescence.

Je remercie également Patrick Gredin du laboratoire de Cristallographie du Solide pour son aide précieuse pour l'affinement des pics de diffraction et la résolution de structures.

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire avec qui j'ai passé ces 4 années. Bonne chance aux suivants, prenez bien soin de vous jeunes Padawans.

Caractéristiques des particules utilisées

<i>Nom</i>	<i>Phase</i>	<i>Morphologie</i>	<i>Taille</i>	<i>Synthèse</i>		
<i>A3</i>	anatase	sphère	5	TiCl ₄	pH 2	60°C
<i>A2</i>	anatase	sphère	8	TiCl ₄	pH 5	60°C
<i>TiOS6</i>	anatase	plaquette	10	TiCl ₄	HCl – Na ₂ SO ₄	95°C
<i>F64</i>	anatase	bâtonnet	30 x 5	TiCl ₃	pH 6	60°C
<i>M22</i>	brookite	sphère	5	Ti(3)/Ti(4)	pH	
<i>B12</i>	brookite	plaquette	9	TiCl ₄	HCl 3M	95°C
<i>M27</i>	brookite	plaquette	15	Ti(3)/Ti(4)	HCl 3M	95°C
<i>B21</i>	brookite	plaquette	30 x 20	TiCl ₄	HCl 3M	120 °C
<i>F4</i>	brookite	plaquette	30 x 15	TiCl ₃	pH 1	60°C
<i>F48</i>	brookite	bâtonnet	100 x 20	TiCl ₃	pH 1	95°C
<i>F52</i>	rutile	sphère	5	TiCl ₃	pH	
<i>F47</i>	rutile	plaquette	5	TiCl ₃	pH 3,5	60°C
<i>Na10</i>	rutile	plaquette	20	TiCl ₄	HCl-NaNO ₃	95°C
<i>F31</i>	rutile	bâtonnet	30 x 5	TiCl ₃	pH	25°C
<i>X5c</i>	rutile	aiguille	30 x 5	TiCl ₄	HBr 5M	95°C
<i>Ru7</i>	rutile	bâtonnet	100 x 15	TiCl ₄	HCl 1M	95°C

Sommaire

Introduction générale	11
------------------------------	----

Chapitre 1 : Généralités, propriétés et méthodes de synthèse des oxydes de titane	15
--	----

1. Origine et caractéristiques de TiO_2

- a) Origine naturelle du dioxyde de titane
- b) Données thermodynamiques et structurales
- c) Propriétés optiques
- d) Propriétés électroniques

2. Les applications de TiO_2

- a) Applications du dioxyde de titane
- b) Influence de la nature des particules sur les propriétés, l'état nanométrique

3. Précipitation de nanoparticules d'oxydes de titane: les voies de synthèse en solution

- a) L'eau et les cations en solution aqueuse
- b) La condensation des ions en solution
- c) Les étapes de la précipitation
- d) Influence de la complexation sur la condensation
- e) L'interface oxyde solution

4. Références bibliographiques

Chapitre 2 : Thermohydrolyse de solutions aqueuses de Ti(IV). Influence de la température et de la nature des ions présents dans le milieu sur la formation des oxydes de titane	31
---	----

1. Rappels bibliographiques

2. Thermohydrolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu HCl : notre base de travail

- a) Précipitation de $TiCl_4$ en milieu peu acide $pH > 1$: obtention de la phase anatase
- b) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HCl : synthèse des variétés rutil et brookite

3. Influence de quelques paramètres sur la thermohydrolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu HCl

- a) Rôle de la complexation, ajout de K_2SO_4 , $NaCl$, $NaNO_3$
- b) Rôle de la nature du précurseur $TiO(SO_4)$
- c) Influence de la température de thermohydrolyse sur la nature des phases obtenues
- d) Conclusion

4. Thermohydrolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu HNO_3

- a) Hydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HNO_3 peu acide
- b) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HNO_3 acide : obtention des phases anatase, brookite et rutile
- c) Influence de la température de thermohydrolyse

5. Autres milieux de thermohydrolyse

- a) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HBr
- b) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu H_2SO_4

6. Conclusion

7. Références Bibliographiques

Chapitre 3 : Influence de la température, de l'acidité et des phénomènes d'oxydation sur l'hydrolyse de $TiCl_3$ en milieu aqueux

74

1. Comportement de $TiCl_3$ en milieu aqueux

- a) Rappels bibliographiques
- b) Etude de l'hydroxylation de $TiCl_3$ en milieu aqueux
- c) Influence de l'oxydation par l'air atmosphérique
- d) Conclusion

2. Thermohydrolyse de solutions de $TiCl_3$ en milieu HCl

2.1. Milieu fortement acide

2.2. Milieux moins acides : $0,5 < pH < 6,5$

- a) Hydrolyse de $TiCl_3$ à température à $60^\circ C$: influence du pH de synthèse
- b) Hydrolyse de $TiCl_3$ à température ambiante
- c) Hydrolyse de $TiCl_3$ à $95^\circ C$
- d) Conclusion

4. Co-hydrolyse de $Ti(IV)$ et $Ti(III)$

- a) Co-hydrolyse de $Ti(III)$ et $Ti(IV)$ en milieu acide (HCl)
- b) Co-hydrolyse de $Ti(III)$ et $Ti(IV)$ équimolaire en milieu aqueux
- c) Influence des proportions $Ti(IV)/Ti(III)$
- d) Conclusion

5. Conclusion

6. Références bibliographiques

Chapitre 4 : Caractérisations optiques et électrochimiques de différents polymorphes de TiO₂

104

1. *Rappels*

- a) Les semi-conducteurs
- b) Electrode Semi-Conductrice au contact d'une solution
- c) Production d'une réaction à une Electrode Semi-Conductrice à l'obscurité

2. *Détermination de la largeur de bande interdite de nanoparticules de TiO₂*

- a) Mesures d'absorption
- b) Fluorescence induite par laser

3. *Formation de films de TiO₂*

4. *Voltammétrie cyclique*

- a) Bibliographie
- b) Voltammogrammes
- c) Spectroélectrochimie
- d) Etude de quelques paramètres
- e) Conclusion

5. *Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique*

- a) Milieu aqueux
- b) Modélisation par un circuit RLC
- c) Capacités différentielles totales
- d) Influence de différents paramètres

6. *Conclusion*

7. *Références bibliographiques*

Chapitre 5 : Etude de films de particules de TiO₂ sensibilisées

148

1. *La pile solaire*

- a) Description
- b) Les processus

2. *Adsorption du colorant*

- a) Bibliographie
- b) Etude de l'adsorption

3. *Photosensibilisation, étude des phototensions développées*

- a) Bibliographie
- b) Partie expérimentale
- c) Mesure du V_{oc} en fonction de [I₂] et mesure de la réversibilité
- d) Influence de différents paramètres

4. Conclusion

5. Références bibliographiques

Conclusion générale	173
----------------------------	-----

Annexes	175
<i>Annexe 1. Techniques expérimentales</i>	175
<i>Annexe 2. Caractéristiques physico-chimiques de surface des particules</i>	177
<i>Annexe 3. Diffraction des rayons X</i>	205
<i>Annexe 4. Dosage de Ti(IV) en solution</i>	209
<i>Annexe 5. Diffusion quasi-élastique de la lumière</i>	211
<i>Annexe 6. Détermination du gap</i>	213
<i>Annexe 7. Méthodes électrochimiques</i>	215

Introduction générale

L'union européenne a pour objectif, d'ici à 2010, de produire 22 % de son électricité à partir de sources d'énergie renouvelables. Actuellement, sur les 14 % d'"électricité verte" produits dans l'Union, 12 % sont fournis par l'hydroélectricité. Actuellement, seuls l'éolien et la biomasse peuvent, en termes de tarifs, rivaliser avec le gaz, le charbon ou le nucléaire. L'association de protection de la nature WWF doute que l'objectif des 22 % puisse être atteint à la date prévue. Elle a donc demandé début mars à l'UE de tenter d'atteindre 25 % en 2020

¹. En France la part combinée des énergies solaires et éoliennes ne représente que 0,7% de la production nationale en électricité contre 75,8% pour le nucléaire. L'énergie photovoltaïque reste coûteuse à l'heure actuelle, son développement est faible et dépend fortement de la volonté des pays.

La pile solaire de type Grätzel constitue une nouvelle génération de capteur solaire, qui combine différents constituants : un semi-conducteur sous forme de nanoparticules (généralement TiO_2), un colorant, un couple redox et un électrolyte². Le mode de fonctionnement d'un tel système est calqué sur le modèle d'une feuille et de la photosynthèse. Le colorant, adsorbé sur un semi-conducteur sert à collecter la lumière pour permettre la création d'un courant lié à l'illumination du système. Cette cellule solaire commence à être commercialisée et offre la possibilité de voir s'abaisser les coûts de production des cellules classiques au silicium qui doivent être de très haute pureté. Les piles solaires peuvent être utilisées sous forme de vitre, par exemple, et leur caractère bifacial leur permet de collecter la lumière provenant de tous les angles d'incidence et ainsi de fonctionner sous lumière diffuse et donc dans des régions moins ensoleillées. Des modules flexibles ont été également mis au point ouvrant de nouvelles possibilités³.

Notre contribution provient directement des compétences du laboratoire spécialisé dans la synthèse de matériaux. Nous avons donc voulu réaliser une étude concernant plus particulièrement un des aspects de la pile solaire : les nanoparticules de TiO_2 . Au laboratoire, nous travaillons depuis de nombreuses années sur la synthèse d'oxydes métalliques. Ils forment une vaste classe de matériaux en raison de leurs propriétés physiques très variées. L'intérêt se porte particulièrement sur des particules de petites tailles, car à l'échelle nanométrique, des propriétés spécifiques liés à la faible dimension des domaines organisés sont observées. Par exemple, des études sur les nanoparticules d'oxydes de fer ont montré des propriétés magnétiques particulières.

Nous avons donc réalisé la synthèse des différents polymorphes de TiO_2 puis nous avons étudié leurs propriétés électroniques. Le contrôle de la taille et de la morphologie de (nano-)particules d'oxydes formées par précipitation en solution aqueuse fait depuis longtemps l'objet de très nombreux travaux et des techniques variées sont utilisées à cette fin. Certaines consistent à décorréler les étapes cinétiques de nucléation et de croissance dans le phénomène de précipitation. Les travaux réalisés par le groupe d'Egon Matijevic illustrent parfaitement la technique qui consiste à contrôler la concentration du précurseur en solution par la formation d'une phase solide transitoire ou de complexes de stabilité variable. Ces techniques entraînent cependant un certain nombre de difficultés : il peut être difficile de récupérer une quantité importante de matière et les particules obtenues sont en général de taille micrométrique. D'autres méthodes sont fondées sur l'idée de limiter l'espace offert à la croissance des particules. La synthèse est alors le plus souvent conduite en milieu multiphasé : le réacteur peut être constitué par des micelles ou des vésicules formées dans des émulsions ou des microémulsions, dans des résines échangeuses d'ions. La taille du réacteur est imposée par « construction » (taille des micelles, réticulation de la résine). La synthèse peut aussi être

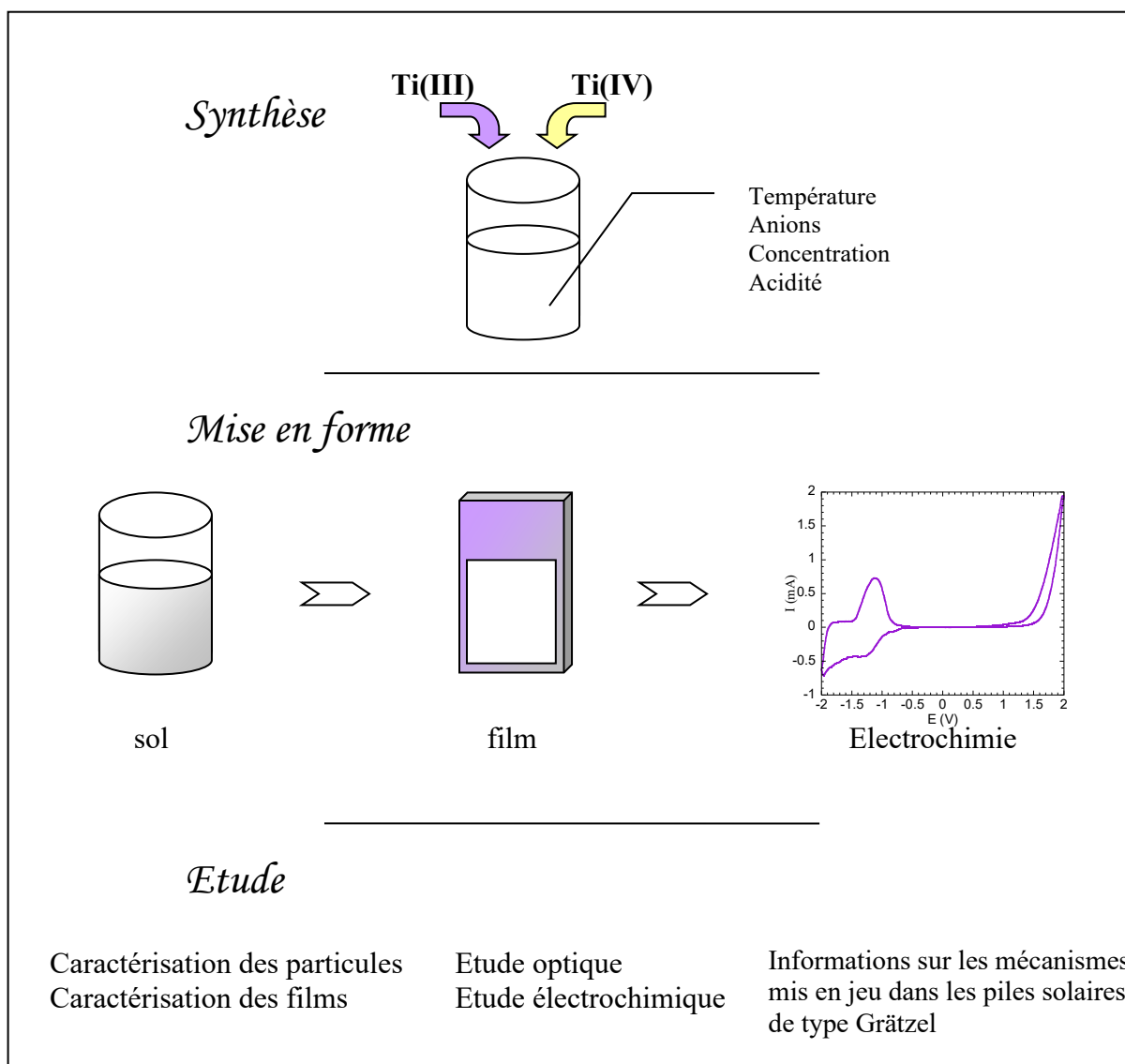
effectuée en milieu homogène mais visqueux (gels, solutions de polymères) : l'abaissement de la vitesse de diffusion des précurseurs limite par conséquent la taille des objets. La présence de ligands, polymères ou agents surfactants entraîne des problèmes de contamination et peut rendre la récupération du solide ultradivisé très délicate.

La méthode que nous avons utilisée pour la production de poudres de TiO_2 est la précipitation ou co-précipitation de cations métalliques en solution aqueuse. La chimie des solutions offre, en effet, des possibilités considérables de manipulation chimique pour réaliser des combinaisons variées permettant la synthèse de solides de structure, composition, et morphologie très différentes. C'est aussi une chimie douce, effectuée à température inférieure à 100°C , qui permet d'obtenir des phases métastables.

Au cours de cette étude, nous voulions réaliser un travail d'ajustement des conditions de synthèse (nature du milieu, acidité, présence d'ions en solution, température...) afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes intervenant au cours de la synthèse de nanoparticules de TiO_2 ; notre but étant de pouvoir obtenir un grand nombre d'échantillons présentant des caractéristiques bien définies. La synthèse récente, au laboratoire, de brookite nanométrique et la connaissance de procédés de synthèse de rutile et d'anatase nous ont permis d'envisager une étude comparative plus large des différents polymorphes de TiO_2 afin d'obtenir des nanoparticules de phase cristalline, de taille et/ou de morphologie différentes. Usuellement, un précurseur de Ti(IV) est utilisé, et la littérature abonde sur la synthèse de TiO_2 avec un tel précurseur. Nous avons donc essayé de clarifier et de généraliser l'influence des conditions de synthèse sur la précipitation de Ti(IV) dans l'eau. Nous avons également envisagé la synthèse de TiO_2 par précipitation d'un précurseur de type Ti(III) , ce qui nous permettait de regarder l'influence de l'oxydation. L'intérêt d'un tel précurseur nous a paru évident, car la littérature est très pauvre sur l'hydrolyse d'un tel cation, et ceci permettait d'ouvrir un nouveau champ d'étude sur la synthèse de TiO_2 .

Un deuxième point important de notre travail était de réaliser une étude optique et électrochimique comparative des différents échantillons, ce travail étant préliminaire à une étude de pile solaire. Nous avons voulu étudier le comportement électrochimique du TiO_2 seul car il y a encore des incertitudes de ce point de vue. Pour réaliser une telle étude, il a fallu mettre en forme le TiO_2 , nous avons donc réalisé des dépôts de couches minces à partir de sol sur des substrats conducteurs afin de nous rapprocher le plus possible des conditions d'une pile.

Enfin, nous avons initié une étude des piles solaires. Nous nous sommes focalisés, en fait, sur la demi pile $\text{FTO/TiO}_2/\text{colorant/I}_2/\text{I}^-$ dans l'acétonitrile, nous avons effectué des mesures de phototension afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant (comme les recombinaisons, par exemple) et afin de comparer les performances de nos différents échantillons. Nous avons pour but de comprendre pourquoi l'anatase est la phase la plus utilisée pour de telles applications et de comprendre quel est le paramètre critique pour obtenir un bon rendement de pile. Est-ce un problème de structure cristalline, de phase ou de morphologie ?



1 Article paru dans l'édition du Monde du 26.03.04

2 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737

«A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films»

3 D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta, H. Minoura, *Journal of Photochem. and Photobiol. A*, 2004, **164(1-3)**, 159

«Hydrothermal preparation of porous nano-crystalline TiO₂ electrodes for flexible solar cells»

Chapitre 1 : Généralités, propriétés et méthodes de synthèse des oxydes de titane

Le dioxyde de titane existe sous différents polymorphes, qui sont l'anatase, la brookite et le rutile, la phase thermodynamiquement stable. Chaque polymorphe est employé pour des applications spécifiques en fonction de ses propriétés. De plus, la taille des particules semble aussi être un paramètre important sur la nature des propriétés. Le champ d'application est très vaste et va de l'utilisation de TiO_2 dans les cosmétiques, les papiers jusqu'aux piles photovoltaïques et les vitres auto-nettoyantes, ce matériau est d'un grand intérêt économique.

Dans ce chapitre, nous donnons des informations sur l'origine et les caractéristiques des différentes phases de TiO_2 . Différents champs d'application de TiO_2 sont exposés et nous présentons la synthèse de ce type d'oxyde par la précipitation de cations métalliques en milieu aqueux, thème qui constitue l'axe de la thèse.

1. Origines et caractéristiques de TiO_2

a) Origine naturelle du dioxyde de titane

1

La teneur de l'écorce terrestre en titane est de 0,44%. Dans les minerais, le titane est le plus souvent associé au fer sous forme d'oxydes mixtes, il s'agit essentiellement de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud. Le principal d'entre eux est l'ilménite, (TiO_2 , FeO , Fe_2O_3) dont la teneur en TiO_2 est de 30 à 70%. D'autres sources, plus rares, sont le rutile (teneur 93-95%), le leucoxène (ilménite altérée, teneur > 90%), l'anatase (teneur de 30 à 40%) ou les perovskites (CaTiO_3). La production annuelle est de 3,5 millions de tonnes. Deux procédés industriels de transformation des minerais sont utilisés : le procédé au sulfate² et le procédé au chlore³. Les principaux producteurs sont l'Australie, le Canada, l'Afrique du Sud et la Norvège.

b) Données thermodynamiques et structurales⁴

• Les différents polymorphes de TiO_2

Le Tableau 1 donne les valeurs des enthalpies et entropies de formation du rutile, de la brookite et de l'anatase. La phase rutile est la phase thermodynamiquement stable.

	$\Delta_f H^\circ(298,15\text{K}) \text{ .kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ(298,15\text{K}) \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Rutile	-944,50 ± 0,96	50,37 ± 0,21
Brookite	-941,00	
Anatase	-939,27 ± 1,26	49,95 ± 0,42

Tableau 1 : Données thermodynamiques de formation des différentes phases de TiO_2 ⁴

Le chauffage d'anatase ou de brookite à $T > 623 \text{ K}$ provoque la transformation en rutile⁵. A 971 K, l'enthalpie de la transformation anatase → brookite est de $-3,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et celle de

la transformation anatase \rightarrow rutile est de $-0,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces valeurs ont été déterminées pour des objets macroscopiques⁶. Des travaux ont montré que la transformation dépend de la taille des objets car les énergies des trois polymorphes sont proches et peuvent être inversées lorsque leur énergie de surface varie. Ainsi, l'anatase est la phase thermodynamiquement stable pour des particules de taille inférieure à 11 nm, la brookite entre 11 et 35 nm, et le rutile pour des tailles supérieures à 35 nm⁷. La transformation de particules d'anatase de 5 nm enrobées de silice en rutile s'effectue aux alentours de 1100 K car les particules ne sont plus en contact et la coalescence s'effectue plus difficilement⁸.

• Propriétés structurales

Les trois polymorphes de TiO_2 ont des structures différentes, nous avons regroupé les données cristallographiques dans le **Tableau 2**.

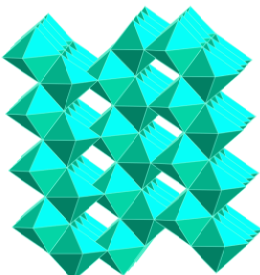
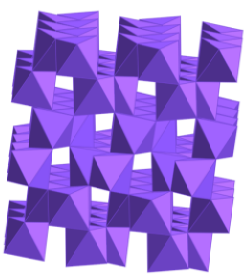
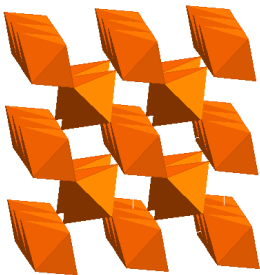
	Anatase	Brookite	Rutile
Système cristallographique	tétragonal	orthorombique	tétragonal
Groupe d'espace	$I4_1/amd$	Pcab	$P4_2/mnm$
a (Å)	3,7852	9,1819	4,5933
b (Å)	-	4,4558	-
c (Å)	9,5139	5,1429	2,9592
Z (molécules/maille)	4	8	2
Distances Ti-O (Å)	2 à 1,937	2 à 1,993 1 à 1,865	2 à 1,946
	4 à 1,964	1 à 1,919 1 à 1,945 1 à 2,040	4 à 1,984
Coordinance de Ti	6	6	6
Densité	3,830	4,170	4,240
Représentation			

Tableau 2 : Données cristallographiques sur les différents polymorphes de TiO_2

L'anatase cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $I4_1/amd$)⁹. La structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 liés par les arêtes.

La brookite cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pcab)¹⁰. Sa structure peut être décrite à partir de chaînes d'octaèdres en zigzag où les groupements TiO_6 sont liés par les arêtes. Ces chaînes forment des plans dans les directions x et z en partageant des arêtes. La connexion entre ces plans se fait selon la direction y par la mise en commun de sommets.

Le rutile cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $P4_2/mmm$)⁹. La structure peut se décrire comme un enchaînement linéaire selon la direction z d'octaèdres TiO_6 mettant en commun des arêtes. La connexion entre ces chaînes se fait par la mise en commun de sommets dans les deux directions x et y.

La brookite possède une structure plus distordue que l'anatase ou que le rutile, elle ne possède que deux liaisons Ti-O de longueurs identiques. Ces dissimilitudes peuvent impliquer des différences de réactivité au niveau de la surface des particules, ainsi qu'au niveau redox du à cet environnement différent. De même, le rutile possède une structure plus compacte que les deux autres, ce qui peut également entraîner des modifications de réactivité.

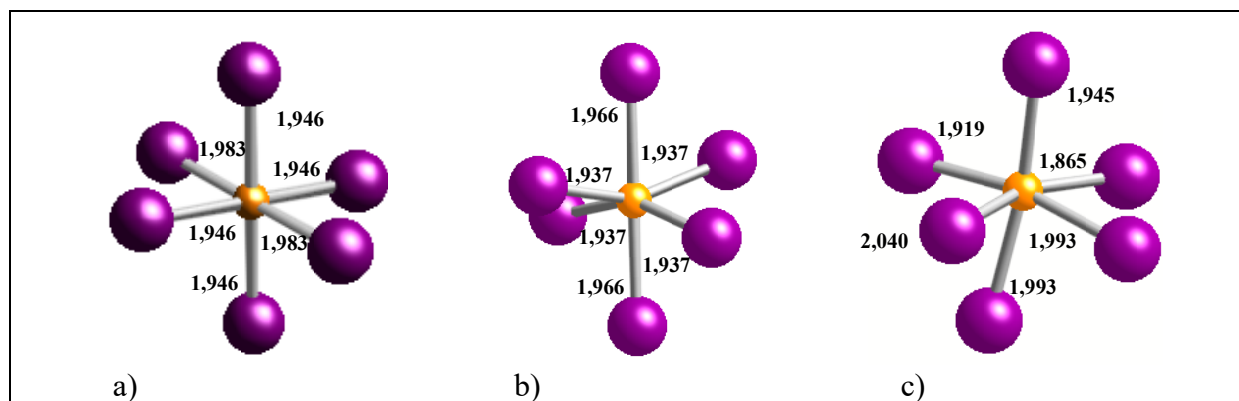


Figure 1 : Polyèdres de coordination du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c), distances en Å

c) Propriétés optiques

• Les indices de réfraction

Le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé des trois phases de TiO_2 . Du fait de son grand pouvoir couvrant, il est largement utilisé dans les peintures, **Tableau 3**.

	rutile	anatase	Brookite
Indice de réfraction	2,61 à 2,89	2,48 à 2,56	2,58 à 2,70

Tableau 3 : Indices de réfraction des différents polymorphes de TiO_2 ⁴

• Les couleurs

TiO_2 est le prototype du blanc, les nanoparticules ont l'aspect d'une poudre blanche. Le dioxyde de titane existe aussi à l'état naturel sous forme de cristaux. Le rutile se présente le plus souvent sous forme de cristaux allongés de couleur rouge, d'où il tire son nom. L'anatase se rencontre souvent sous la forme de cristaux bipyramidaux de couleur noire. La couleur de la brookite peut aller du noir au rouge. Le **Tableau 4** présente des photographies des différents cristaux naturels d'anatase, de brookite et de rutile.

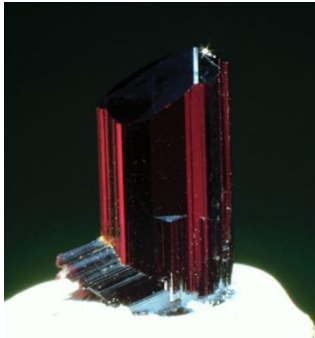





Rutile	cristal naturel	rouge, brun	Du latin, rutilus – rouge
			
Anatase	cristal naturel	brun, jaune, bleu métal	Du grec, anatisis - élongation Syn : Octahedrite
			
Brookite	cristal naturel	brun, jaune, rouge, noir	Nommée d'après le minéralogiste anglais, Henry James Brooke (1771-1857), un minéralogiste londonien
			

Tableau 4 : Cristaux naturels de rutile, d'anatase et de brookite

d) Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur, il peut donc être caractérisé par une largeur de bande interdite. Peu d'études expérimentales ont été réalisées surtout sur des particules nanométriques. La phase brookite n'a jamais été caractérisée avant ce travail. Le rutile est un semi-conducteur de type direct alors que l'anatase est de type indirect, pour la brookite il persiste une incertitude quant à sa nature. Ces propriétés sont développées plus en détail dans le chapitre 4.

	Rutile	Anatase	Brookite
Matériau massif	3 eV ¹¹	3,2 eV ¹²	-
Particules nanométriques	3 eV ¹³	3,2-3,4 eV ^{14, 15}	3,4 eV ¹⁶

Tableau 5 : Valeurs des largeurs de bande interdite pour les différentes phases de TiO₂

2. *Les applications de TiO₂*

Dans cette deuxième partie, nous avons voulu donner un aperçu des différentes applications de TiO₂ dans la vie courante. En effet, le dioxyde de titane a des propriétés très variées et est un matériau aux nombreuses applications.

a) Applications du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane trouve à l'heure actuelle un très grand nombre d'applications dans des domaines très variés : pigmentaire, photocatalyse, photovoltaïque... Pour chaque utilisation, une taille spécifique des particules est nécessaire pour avoir les meilleurs résultats, des matériaux massifs, micrométriques ou nanométriques peuvent être utilisés.

Nous dressons ici une liste d'applications de TiO₂ avec quelques exemples commerciaux.

● Pigment ¹⁷

95% de la fabrication du TiO₂ concerne son utilisation comme pigment blanc. Le rutile est obtenu brut avec une taille de grain de l'ordre de 0,2 µm. En effet, il s'agit du meilleur pigment blanc, son indice de réfraction est très supérieur à celui d'autres composés comme l'anatase, le diamant, ZnS, ZnO ou NaCl. De plus, il présente un coefficient de diffusion élevé dans le spectre de la lumière visible, 96% de la lumière incidente est réfléchi. En France, le rutile est utilisé à 58% dans les peintures, 15% dans les plastiques, 14% dans les papiers et 13% dans les céramiques. TiO₂ représente 75% de la production mondiale de pigments minéraux synthétiques, devant les oxydes de fer, le noir de carbone et le jaune de chrome. Dans les papiers, TiO₂ est utilisé comme agent opacifiant (15 à 20% de la masse du papier). Il peut servir à déceler un faux en peinture, l'utilisation de rutile révèle qu'une peinture a été réalisée après 1920.

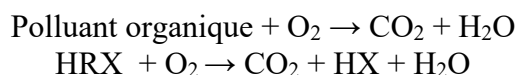
Le TiO₂ (rutile) est aussi utilisé dans les écrans solaires comme cosmétique^{18, 19} et comme filtre anti-UV²⁰. Il a aussi été incorporé dans le bitume de routes dans des tunnels, car il permet de donner une chaussée claire permettant un meilleur éclairage.

TiO₂ n'est pas toxique et il est donc utilisé comme excipient en pharmacie, et principalement comme opacifiant dans la fabrication des enveloppes des capsules et des comprimés. Il entre aussi dans la composition des pommades²¹.

● Photocatalyse²²

Les propriétés de photocatalyse de TiO₂ ont été découvertes assez récemment. Les premières études concernaient l'aspect photoélectrochimique du TiO₂, et certaines découvertes, comme la décomposition de l'eau sans l'application d'un courant²³ ont permis d'ouvrir la voie aux études de photocatalyse. TiO₂ est proche d'un catalyseur photochimique idéal, il est peu cher, il est chimiquement stable, les trous photogénérés sont très oxydants, et les électrons photogénérés sont suffisamment réducteurs pour produire O₂⁻, H₂O₂ ou le radical •OH à partir de O₂ et H₂O. La dégradation de molécules organiques conduit à terme à leur décomposition en CO₂ et H₂O.

Pour les hydrocarbures ou les composés organiques halogénés, on peut représenter simplement le processus de catalyse sous irradiation :



Les domaines d'applications sont larges et sont répertoriés dans le **Tableau 6**.

Propriété	Catégorie	Application
Auto-nettoyage ²⁴	Matériaux pour les bâtiments	Tuiles, composant de salles de bains et de cuisine, surface en plastique, pierre de construction, rideau, vitre
	Lampes	Dépôt sur les lampes dans les tunnels, les lampes fluorescentes
	Matériaux pour les routes	Mur de tunnels, panneaux signalétiques, réflecteurs
	Autres	Vêtements d'hôpitaux, uniformes, tente
Purification de l'air ²⁵	Intérieur	Purificateur d'air
Purification de l'eau ²⁶	Eau consommable	Eau de rivière, lac, eau stockée
	Autres	Eau industrielle, bassin de poissons, eau de drainage
Activité anti-tumorale ^{27, 28}	Thérapie pour le cancer	Instrument endoscopique
Stérilisation ²⁹	Hôpital	Carrelage, mur des salles d'opération, uniformes
	Autres	Toilettes publiques, salles de bains

Tableau 6 : Applications de TiO₂ pour la photocatalyse

De très nombreuses publications existent sur ce sujet, des revues complètes et intéressantes sont à consulter pour plus de détails^{22, 30}.

- Systemes electrochromes

Le TiO₂ est aussi utilisé comme matériau d'électrode pour des systèmes électrochromes³¹,³² et photoélectrochromes³³. Le principe de fonctionnement est le suivant : une monocouche moléculaire est adsorbée sur du TiO₂ nanocristallin. L'électrochromophore, une molécule possédant différentes couleurs en fonction de l'état d'oxydation, doit être choisie pour que son potentiel redox se situe au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur à l'interface solide-liquide, ce qui permet un processus réversible. Sous l'application d'un potentiel, on va pouvoir permettre l'obscurcissement d'une vitre. Par exemple, des molécules de type viologène (N-N'-disubstitué-4,4'-bipyridium) sont incolores quand elles sont oxydées alors que le radical cation est bleu, violet ou vert en fonction des substituants³².

- Photovoltaïque

Le TiO₂ trouve une application dans le photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel³⁴ du nom de son inventeur. Ce thème étant un des axes d'intérêt de cette thèse, il sera développé en détail au chapitre 5.

- Autres applications

TiO₂ peut également servir comme revêtement pour la protection contre la corrosion. Il a un rôle biocompatible pour les implants osseux. Des études existent sur son utilisation comme nanomatériaux dans les batteries au lithium. Il sert aussi de capteur (sa conductivité change en fonction de l'adsorption de molécules)^{35, 36, 37}.

b) Influence de la nature des particules sur les propriétés, l'état nanométrique

Les propriétés de TiO₂ et ainsi ses applications dépendent de la structure cristalline, mais aussi de la taille des particules et/ou de leur morphologie. Par exemple, le rutile est utilisé en tant que pigment car il possède l'indice de réfraction le plus élevé, de plus il est utilisé avec une taille bien particulière de l'ordre de 200 nm, pour une meilleure diffusion de la lumière et donc un meilleur pouvoir couvrant. Pour le papier et les plastiques, une taille de 180 nm, et pour les revêtements la taille est de 230 nm³⁸.

Pour les applications catalytiques, l'influence de la taille des particules sur les propriétés a été associée initialement à l'augmentation des sites de surface avec la diminution de la taille³⁹. En 1984, *Tsai et al* montraient que la décomposition de CO augmentait lorsque le rayon des particules diminuait⁴⁰. Il a été montré plus tard qu'il y avait en fait une taille optimale pour la dégradation de molécules, par exemple *Wang et al* ont montré qu'une taille de 10 nm était la plus adéquate pour la photodégradation du chloroforme^{41, 42}. Il s'agit en fait d'un compromis entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électrons-trous. D'autres exemples existent, avec la dégradation du propan-2-ol, pour lequel une taille de 7 nm est avancée⁴³. *Tomkiewicz* a réalisé une revue sur l'influence de la taille des particules en photocatalyse⁴⁴.

Pour des applications photovoltaïques, c'est la phase anatase qui est couramment employée avec une taille de 20 nm. L'influence de la taille ou de la morphologie des particules a été peu étudiée. Des particules de petite taille possèdent de nombreux défauts, ce qui joue sur la cristallinité et donc sur l'injection et le transport des électrons dans le film, puisque ceux-ci peuvent se retrouver capturés par les défauts. Ces défauts peuvent aussi affecter les contacts

électriques entre les particules. *Benkö et al* ont montré que l'injection des électrons était meilleure avec des particules de 14 nm que de 4 nm⁴⁵. *Nakade et al* ont relevé un phénomène similaire, avec une meilleure diffusion des électrons lorsque la taille des particules d'anatase augmente de 14 à 32 nm⁴⁶. Peu d'études ont été menées sur l'influence de la morphologie des particules, *Kambe et al* ont réalisée une étude avec des échantillons de différentes structures et morphologies⁴⁷. Ils ont montré que le coefficient de diffusion des électrons est meilleur pour l'anatase de 12 nm ($D = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que pour le rutile de 27 nm ($D = 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) mais ces échantillons n'avaient pas la même taille et semblent alors difficilement comparables. L'influence de la morphologie n'a pas été rapportée.

3. Précipitation de nanoparticules d'oxydes de titane : les voies de synthèse en solution ⁴⁸

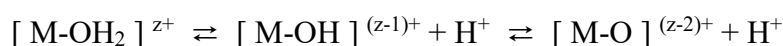
La préparation des oxydes de titane a été relativement bien étudiée, il existe de nombreuses voies de synthèses chimiques et physiques (*cf* chapitre 2). Les voies de synthèse en solution permettent un contrôle fin de la nature des particules formées et plus particulièrement la chimie sol-gel. En effet, les synthèses hydrothermales permettent d'obtenir des objets de taille micrométrique mais dans des conditions beaucoup plus drastiques (pression et température relativement élevées). En revanche, la synthèse par chimie douce est parfaitement adaptée à la formation de particules de taille nanométrique dans des conditions simples. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés exclusivement à la précipitation de nanoparticules d'oxydes de titane à partir de précurseurs métalliques en milieu aqueux.

Les procédés sol-gel sont des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs en solution à température ambiante. Les précurseurs sont soit des alcoxydes métalliques $M(\text{OR})_n$, soit des sels de métaux. La polymérisation de tels précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel d'oxyde. Nous développerons plus en détail ce procédé en milieu aqueux dans le paragraphe suivant.

a) L'eau et les cations en solution aqueuse

Un sel métallique dissout dans l'eau forme des complexes hydratés $[M(\text{OH}_2)_6]^{z+}$, ceci est dû à la forte polarité de la molécule d'eau ($\mu = 1,84 \text{ D}$) et à son caractère dissociant ($\epsilon = 78,5$).

L'espèce $[M(\text{OH}_2)_6]^{z+}$ est un complexe dans lequel l'effet donneur σ du ligand aquo est d'autant plus important que le cation M^{z+} est polarisant, c'est à dire qu'il est chargé et que son rayon ionique est petit. La liaison O-H est alors plus faible et l'atome d'hydrogène est rendu plus acide. Ces complexes en solution aqueuse possèdent un caractère d'autant plus acide que la charge du cation augmente et que sa taille diminue. Des équilibres entre les différentes formes s'établissent en solution :



Par déprotonations successives, on passe d'un ligand aquo à un ligand hydroxo puis à un ligand oxo.

Ces équilibres dépendent du pouvoir polarisant du cation et de l'acidité du milieu, **Figure 2.**

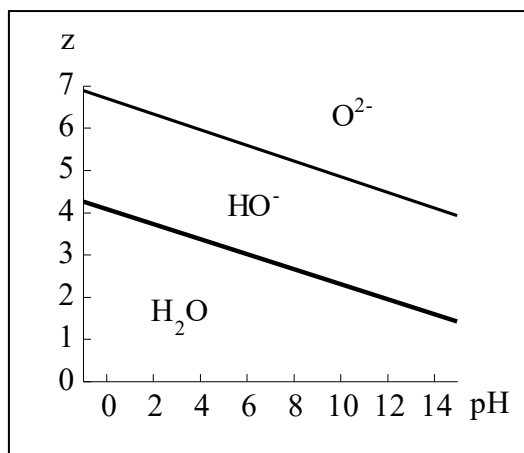


Figure 2 : Nature du ligand en fonction de la charge formelle z du cation et du pH du milieu

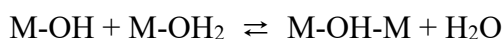
On remarque que plus le cation est polarisant ou plus le pH est élevé, plus les équilibres sont déplacés vers la forme oxo, donc pour des cations de charge peu élevée $z < 4$, il peut y avoir coexistence des ligands aquo et hydroxo, tandis que les ligands oxo ne se rencontrent qu'avec des cations fortement polarisants ($z > 4$) et peuvent coexister avec des ligands hydroxo. Dans le cas du titane, la forte polarisation des molécules d'eau par l'ion Ti^{4+} dans les complexes $[Ti(OH_2)_6]^{4+}$ provoque l'hydroxylation, c'est à dire l'apparition de groupements hydroxo dans la sphère de coordination, dès les milieux très acides.

b) La condensation des ions en solution

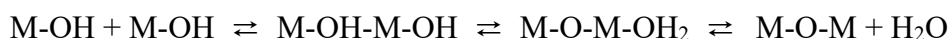
Les cations hydroxylés sont instables en solution à l'état de monomères et donnent lieu à des réactions de condensation. La polycondensation des cations en solution peut être considérée comme l'analogue en chimie inorganique de la polymérisation organique.

Pour initier la condensation, il faut réaliser l'hydroxylation des complexes. Du fait du caractère électrophile du centre métallique et du pouvoir nucléophile du ligand hydroxo, les monomères vont pouvoir se condenser par formation de ponts oxygénés entre les cations selon deux types de réaction.

- ✖ La condensation entre complexes aquo-hydroxo s'effectue par des mécanismes d'olation. Il y a formation d'un pont hydroxo.



- ✖ La condensation entre complexes hydroxo-oxo s'effectue par des mécanismes d'oxolation. Cette réaction implique le transfert intramoléculaire d'un proton.



L'eau éliminée préexiste dans la sphère de coordination des cations sous forme de ligands OH donc la vitesse de la réaction d'oxolation est liée à l'acidité du milieu, ainsi la réaction peut être catalysée.

Tant qu'il existe des complexes chargés, la condensation est toujours limitée à la formation de polycations (pour $z \leq 4$). Mais lorsque le pH de la solution permet l'existence de complexes de charge nulle, la condensation n'est pas limitée et conduit à la formation d'un solide.

-Les conditions hydrothermales

L'élévation de température permet de faire intervenir l'eau comme réactif d'hydrolyse mais aussi d'accélérer la cinétique de certaines réactions.

Les conditions hydrothermales (processus géologique) avec $T > 100^\circ\text{C}$ et $P > 1\text{bar}$ permettent d'influencer les propriétés du solvant, la constante diélectrique de l'eau et la viscosité s'abaissent avec l'augmentation de température (diminution de son pouvoir dissociant). La force des acides et des bases est modifiée, la constante d'autoprotolyse de l'eau augmente qui renforce le caractère acide de l'eau. En conséquence, ces conditions vont permettre l'obtention de structures particulières.

-Le milieu alcoolique

Les alcoxydes de métaux de transition sont très réactifs. En effet, ces métaux ont une faible électronégativité et il existe souvent une insaturation de coordinence du métal dans le composé $\text{Ti}(\text{OR})_z$. Ils sont donc facilement hydrolysables, et les cinétiques de réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides, ce qui conduit à la formation de précipités de type $\text{MO}_x(\text{OR})_y(\text{OH})_z$. Il est donc nécessaire de contrôler la réactivité de l'alcoxyde. On peut contrôler le pH du milieu d'hydrolyse ou utiliser des d'agents complexants polydentates permettant de substituer une partie des ligands $-\text{OR}$, ils sont moins hydrolysables et permettent d'augmenter la coordinence du métal. Des micelles inverses sont aussi employées. La nature du groupement $-\text{OR}$ joue aussi un rôle important, sa nature va imposer un effet stérique qui va entraîner des frustrations de coordinence et donc des réactivités différenciées.

c) Les étapes de la précipitation

Le solide formé peut être cristallin ou non organisé et se présenter sous forme de particules de taille variable dans le domaine nanométrique ou submicronique. Si les réactions sont rapides, ou si des espèces intermédiaires cinétiquement inertes sont formées, le solide est souvent amorphe. La cinétique de précipitation régit en général l'état structural et la morphologie des particules.

La précipitation comporte quatre étapes principales qui conduisent à la formation du solide selon le modèle de La Mer⁴⁹, **Figure 3**.

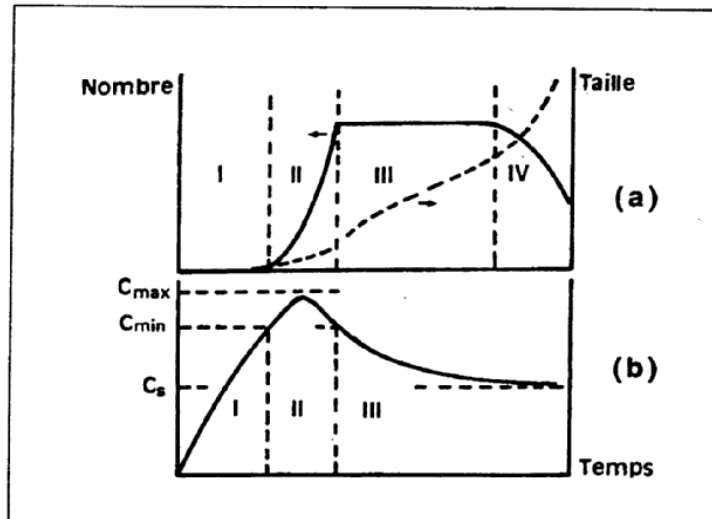
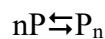


Figure 3 : Variation (a) du nombre et de la taille des particules (b) en fonction de la concentration en précurseur au cours de la précipitation. C_s est la solubilité du solide d'après Jolivet (48)

* La première étape consiste en la formation du précurseur de charge nulle, sa concentration varie avec le temps (**zone 1**), il s'agit de l'étape d'induction.

* La germination correspond à la formation de petites entités (les germes) par condensation entre précurseurs quand la concentration dépasse une valeur C_{min} (**zone 2**). Ce processus est explosif et la concentration du précurseur diminue brusquement, on peut ainsi bloquer la formation ultérieure de germes (si $C < C_{min}$).

Si on considère la formation de germes P_n à partir de n précurseurs P :



La variation d'enthalpie libre de formation de germes comprend un terme dû à la différence de potentiel chimique de P dans la solution et le solide, et un terme définissant l'énergie nécessaire à la création de la surface d'un germe.

$$\Delta G = n(\mu_s - \mu_L) + A\gamma$$

γ est la tension interfaciale et A l'aire de la surface du solide.

Si on assimile activités et concentrations et qu'on définit $S = C_L / C_s$ le rapport de sursaturation de la solution, on a alors $\mu_s - \mu_L = -kT \ln S$. Le rayon r de germes sphériques formés à partir de n précurseurs de volume V est $r = (3nV/4\pi)^{1/3}$. La surface du germe est $A = n^{2/3}(36\pi V^2)^{1/3}$, alors l'enthalpie s'écrit :

$$\Delta G = -nkT \ln S + n^{2/3} (36\pi V^2)^{1/3} \gamma$$

Le premier terme est en général négatif (car $S > 1$) alors que le second terme est positif ($\gamma > 0$). L'enthalpie libre de formation des germes passe alors par un maximum, ce qui correspond à la formation d'un complexe activé dans l'état de transition d'une réaction chimique.

Le rayon du germe critique est donné par l'équation de Gibbs-Kelvin, les germes critiques sont en équilibre instable avec la solution, un faible changement de leur taille conduit à leur redissolution ou leur croissance.

$$r^* = \left(\frac{3n^*V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2V\gamma}{kT\ln S}$$

✘ La croissance des germes procède par incorporation de précurseurs par des réactions d'olation et d'oxolation tant que la concentration reste supérieure à la solubilité du solide (**zone 3**). On peut jouer sur les deux étapes précédentes pour réguler la répartition en taille des particules. La taille moyenne des particules finales dépend du nombre de germes et de la quantité de matière disponible au cours de la synthèse, mais la largeur de la distribution de taille est reliée au mécanisme de la croissance des germes. L'étape cinétique limitant la vitesse de croissance peut être la diffusion du précurseur (lorsque la réaction d'incorporation est très rapide) ou une réaction de surface préalable à l'incorporation (formation de particules bidimensionnelles).

✘ La dernière étape (**zone 4**) est l'étape de vieillissement qui peut s'effectuer sur une échelle de temps importante et qui permet au système d'accéder à un état stable thermodynamiquement. Ce phénomène peut conduire à l'augmentation de la taille des particules par mûrissement d'Ostwald. Les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses. Le moteur de cette réaction est la diminution de l'énergie interfaciale, la solubilité locale des petites particules étant plus importante que celle des plus grosses.

On peut avoir aussi des changements de morphologie. La sphère est la géométrie la plus favorisée car elle minimise le rapport surface sur volume et l'enthalpie libre de nucléation. Les petites particules de beaucoup de solides sont souvent sphéroïdales, mais au cours de la croissance l'anisotropie se développe fréquemment à cause de contingences structurales ou chimiques. La croissance peut s'effectuer préférentiellement selon certains axes ou plans cristallographiques en raison de la réactivité chimique des groupes de surface sur lesquels se fixent les précurseurs.

Enfin il peut y avoir cristallisation d'une phase amorphe ou un changement de phase cristalline suivant deux types de mécanismes, dissolution cristallisation ou réarrangement in situ (les phases métastables sont obtenues en premier lieu). La formation d'une phase métastable peut être mise à profit pour la synthèse de particules de taille homogène car elle permet le découplage des étapes de nucléation et de croissance en abaissant la concentration en précurseur de charge nulle.

L'agrégation de particules primaires contribue aussi à l'abaissement de l'énergie de surface, les zones voisines des points de contact des particules (rayons de courbure négatif) ont une solubilité plus faible que les zones à rayons de courbure positif. Les zones de contact se combrent jusqu'à ce que la différence de solubilité s'atténue.

d) Influence de la complexation sur la condensation

Il arrive fréquemment que certains des ligands (aquo, hydroxo ou oxo) puissent être remplacés par des molécules ou des anions présents en solution, la réactivité des complexes peut alors s'en trouver fortement modifiée et influencer sur la condensation. L'action de ces complexants est très variée et peut intervenir à divers stades de la précipitation.

-Des anions ou des molécules possédant des atomes donneurs sont en concurrence avec des ligands aquo, hydroxo ou oxo pour constituer la sphère de coordination des cations en solution.

-Des molécules ou des anions polydentates pouvant former des chélates. Le cation se retrouve masqué aux réactifs et devient quasi insensible aux variations de pH, par exemple, ce qui permet d'éviter la précipitation.

-Des anions présents en partie dans la sphère de coordination, l'hydrolyse et la condensation ont alors lieu et on observe la formation de sels basiques, l'anion fait partie de la structure du solide.

Dans certaines conditions, la complexation des cations n'est que temporaire dans une des étapes de l'hydrolyse ou de la condensation. On peut observer une interaction électrostatique ou un effet stérique, formation de paires d'ions ou une structuration partielle du solvant.

- Orientation du type structural

Certains anions sont capables d'imposer la structure d'oxydes ou d'oxyhydroxydes sans être présents dans le solide final. Par exemple les ions chlorure, bien que faiblement complexants du fer, permettent toutefois la formation de β -FeOOH (akaganéite), alors qu'en milieu ClO_4^- et NO_3^- on observe la formation de α -FeOOH (goethite) ou α -Fe₂O₃ (hématite)⁴⁸.

De la même façon, la thermohydrolyse de solution de TiCl₄ en présence de sulfate conduit à la formation de la phase anatase, alors qu'en milieu perchlorique c'est la phase thermodynamiquement stable, le rutile, qui est obtenue. En milieu chlorure, bromure, voir même nitrate il est possible de synthétiser la phase brookite (*cf* chapitre 2).

- Contrôle de la morphologie

Les travaux de E. Matijevic ont montré le rôle des anions sur la morphologie de particules d'hématite. La thermohydrolyse de solutions acides de Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- ou en présence de triéthanolamine permet la formation de particules aux morphologies variées. L'anisotropie des particules est d'autant plus marquée que le pouvoir complexant de l'anion est important, Figure 4.

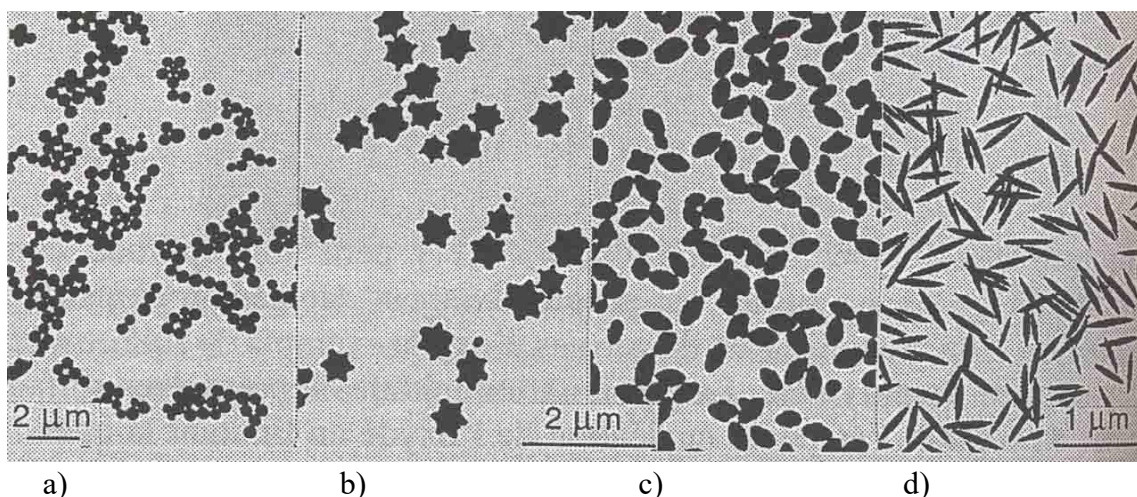


Figure 4 : Particules de α -Fe₂O₃ formées par thermohydrolyse de Fe(III) en présence de a) Cl^- , b) ClO_4^- , c) NO_3^- , d) H_2PO_4^- selon Matijevic (⁵⁰)

e) L'interface oxyde solution

Les particules d'oxyde formées par précipitation à partir des solutions sont en général de taille colloïdale (10 à 100 Å). La grande surface spécifique d'un tel matériau, de l'ordre de la centaine de m²/g explique que le comportement des particules soit très largement dominé par les caractéristiques physico-chimiques de leur surface.

La surface des oxydes est électriquement chargée et fortement hydratée. La charge provient des propriétés acido-basiques de groupements hydroxylés appartenant aux derniers précurseurs incorporés et des équilibres de protonation-déprotonation mis en jeu. Le Point de Charge Nulle (PCN) permet de caractériser la surface des particules d'oxyde, il s'agit du pH pour lequel la charge de surface est nulle. De manière générale, on assimile le PCN avec le Point IsoElectrique (PIE), pH pour lequel la charge portée par les groupements négatifs est égale à celle portée par les groupements positifs, voir Annexe 1.

La force ionique influe notablement sur la charge de surface. Pour une même valeur de pH, la charge de surface augmente quand la force ionique du milieu croît. L'adsorption de l'électrolyte en surface des particules permet d'écranter les sites entre groupes de surface et un nombre plus important de site peut alors se charger. La force ionique est mise à profit pour la détermination expérimentale du PCN de l'oxyde car elle n'a alors aucune influence. Dans le cas d'adsorption spécifique de l'électrolyte, le PCN du matériau est modifié.

Ces points seront abordés en détail dans l'Annexe 2.

4. *Références bibliographiques*

1 <http://www.sfc.fr>

2 W. B. Allan, L. G. Bousquet, Brevet US 2182420, 1939

«Titanium dioxide»

3 D. S. Bull, *Paint & Resin*, 1982, **52(1)**, 15

«Titanium dioxide pigments by the chloride process»

4 G. V. Samsonov, *the oxide handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982

5 H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 3481

«Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights of TiO₂ »

6 T. Mitsuhashi, O. J. Kleppa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979, **62**, 356

«Transformation enthalpies of the titanium dioxide polymorphs»

7 H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8(9)**, 2073

«Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania »

8 A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chaneac, F. Villain, E. Tronc, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13(4)**, 877

«Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites.

Characterization by Raman spectroscopy»

9 J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3639

«Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295K»

10 W. H. Baur, *Acta Cryst.*, 1961, **14**, 214

«Atomic distances and bond angles in brookite, TiO₂ »

11 F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 646

«Properties of rutile»

-
- 12 H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmidt, F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**, 2042
«Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films»
- 13 T. Toyoda, I. Tsubasa, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74(1)**, 782
«Apparent bandgap energies of mixed TiO₂ nanocrystals with anatase and rutile structured characterized with photoacoustic spectroscopy»
- 14 K. Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, *Mat. Chem. Phys.*, 2002, **78**, 239
«Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles»
- 15 W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1091
« Effects of Metal-Ion Dopants on the Photocatalytic Reactivity of Quantum-Sized TiO₂ Particles »
- 16 M. Koelsch, S. Cassaignon, J.-F. Guillemoles, J.-P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 2002, **403-404**, 312
«Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method »
- 17 M. Reisch, *Chemical & Engineering News*, 5 novembre 2001
«Paints & coatings»
- 18 H. S. Redgrove, *Perfumery and Essential Oil Record*, 1929, **20**, 408
«Titanium dioxide and its cosmetical uses»
- 19 A. Sakai, *Fragrance Journal*, 2003, **31(4)**, 81
«Titanium dioxide for cosmetics»
- 20 M. Toritsuka, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 1990, 8
«Cosmetics containing titanium oxide as UV-shielding agent »
- 21 <http://www.gazettelabo.tm.fr/2002archives/pratic/1998/26interchimie.htm>
- 22 A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C*, 2000, **1**, 1
«Titanium dioxide photocatalysis»
- 23 A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37
«Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode»
- 24 T. Rao, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Encyclopedia of electrochemistry*, 2003, **6**, 536
«Applications of TiO₂ photocatalysis»
- 25 H. Seibu, T. Sato, T. Sugiyama, Y. Yoshii, S. Tojo, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 2001, 8
«Photocatalyst-containing coating compositions, air filters, forced air recirculation systems and method for air cleaning and air filter recycling»
- 26 A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **22(6)**, 417
«Water purification by semiconductor photocatalysis»
- 27 R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 1268
«Photokilling of malignant cells with ultrafine titanium dioxide powder»
- 28 D. M. Blake, P.-C. Maness, Z. Huang, E. J. Wolfrum, J. Huang, W. A. Jacoby, *Separation and Purification Methods*, 1999, **28(1)**, 1
«Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells»
- 29 T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, T. Komine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1988, **54**, 1330
«Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders»
- 30 A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **108**, 1
«An overview of semiconductor photocatalysis»
- 31 C. L. Bird, A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, 1981, **10**, 49
«Electrochemistry of viologens »
- 32 P. Bonhôte, E. Cogniat, F. Campus, L. Walder, M. Grätzel, *Displays*, 1999, **20**, 137
«Nanocrystalline electrochromic displays »
- 33 P. Bonhôte, J. E. Moser, R. Humphrey-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1324
«Long-Lived Photoinduced Charge Separation and Redox-Type Photochromism on Mesoporous Oxide Films Sensitized by Molecular Dyads »
- 34 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737
«A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films»

-
- 35 P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwieroth, Z. Linag, P. Gourma, M. Mills, S. Akbar, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4412
«Interaction of Carbon Monoxide with Anatase Surfaces at High Temperatures: Optimization of a Carbon Monoxide Sensor»
- 36 Y. Xu, K. Yao, X. Zhou, Q. Cao, *Sens. Actuators B*, 1993, **13-14**, 492
«Platinum-titania oxygen sensors and their sensing mechanisms»
- 37 C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *Sensors Actuators B*, 2000, **68**, 189
«Thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications»
- 38 <http://www.kemira.com/indchemicals/>
- 39 R. Gutfraind, M. Sheintuch, D. Avnir, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 6100
«Fractal and multifractal analysis of the sensitivity of catalytic reactions to catalyst structure»
- 40 S. C. Tsai, Y. W. Chung, *J. Catal.*, 1984, **86**, 231
«Effects of particle size on photoassisted water-gas shift reaction over Pt/TiO₂»
- 41 C. C. Wang, Z. Zhang, J. Y. Ying, *Nanostruct. Mater.*, 1997, **9**, 583
«Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania»
- 42 Z. Zhung, C. C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10871
«Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts»
- 43 S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim, W. I. Lee, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3326
«Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films»
- 44 M. Tomkiewicz, *Catal. Today*, 2000, **58**, 115
«Scaling properties in photocatalysis»
- 45 G. Benkö, B. Skårman R. Wallenberg, A. Hagfeld, W. Sundström, A. P. Yantsev, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 1370
«Particle size and crystallinity dependent electron injection in fluorescein 27 sensitized TiO₂ films»
- 46 S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8607
«Influence of TiO₂ nanoparticles size on electron diffusion and recombination in dye sensitized TiO₂ solar cells»
- 47 S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 723
«Effects of crystal structure, size, shape and surface structural differences on photo-induced electron transport in TiO₂ mesoporous electrodes»
- 48 J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Intereditions/CNRS Editions, Paris, 1994
- 49 V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4847
«Theory, production, and mechanism of formation of monodispersed hydrosols»
- 50 E. Matijevic, P. Scheiner, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **63**, 509
«Ferric hydrous oxide sols. III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of iron(III) chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions»

Chapitre 2 : Thermohydrolyse de solutions aqueuses de Ti(IV). Influence de la température et de la nature des ions présents dans le milieu sur la formation des oxydes de titane.

Chaque polymorphe de TiO₂ possède plusieurs voies de synthèse avec en général une voie prédominante. Nous allons donner un rapide aperçu de différentes méthodes permettant de synthétiser chacun d'entre eux, puis nous présenterons la formation de TiO₂ à partir de précurseurs de Ti(IV). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au rôle des anions présents dans le milieu réactionnel sur la précipitation du Ti(IV) et à l'effet de la température sur les produits des synthèses réalisées. Nous avons observé que l'ajustement précis de ces paramètres permettait le contrôle des caractéristiques des nanoparticules de TiO₂.

1. *Rappels bibliographiques*

Les composés solubles de Ti(IV) sont les plus utilisés pour la précipitation de TiO₂. De façon classique, l'anatase et le rutile sont les phases les plus communément synthétisées à partir de précurseurs inorganiques (TiCl₄, TiOCl₂ ou TiOSO₄) ou métallo-organiques (Ti(OiPr)₄, Ti(OiBu)₄...).

- Les voies de synthèse de la phase thermodynamique rutile : la synthèse hydrothermale

Les méthodes de synthèse de la phase rutile sont peu variées. Il est essentiellement préparé par voie hydrothermale (température et pression relativement élevées). En effet, le rutile est la phase thermodynamique et sa formation nécessite des conditions « dures », c'est-à-dire des milieux acides, des températures élevées et/ou des temps de vieillissement longs. Ces synthèses hydrothermales consistent au chauffage entre 140 et 1200°C de précurseurs TiCl₄ ou Ti(OiPr)₄ en milieu aqueux ou organique (alcoolique) en présence d'autres réactifs (acides, complexants, sels...) ¹⁻⁶. Les particules obtenues sont généralement allongées (taille de l'ordre de 100 nm). L'ajout de « mineraliseurs » (NaCl, NH₄Cl, SnCl₄) est souvent employé pour diminuer la taille des particules de rutile ^{7, 8}. Quelques travaux reportent l'hydrolyse du Ti(IV) en milieu aqueux à des températures inférieures à 100°C, encore une fois des objets anisotropes sont obtenus ⁹⁻¹¹.

Ref	Méthode	Mode opératoire			Commentaires
		précurseur	milieu	Température(°C)	
Hollitt ¹ 1991	Synthèse hydrothermale	Minerai de titane	réducteur	600-1200	rutile
Haba ² 1987	Synthèse hydrothermale	TiCl ₄	(NH ₄) ₂ (SO ₄)	1000	rutile
Wang ³ 1999	Synthèse hydrothermale	Ti(iPr) ₄	Eau/Ti = 3-170 HNO ₃ (1M)	240 (1-4j)	rutile
Aruna ⁴ 2000	Synthèse hydrothermale	Ti(iPr) ₄	Isopropanol ; HNO ₃ pH 0,5	250°C (26h)	Rutile pur (20nm) si agitation dans l'autoclave

Yin ⁵ 2001	Synthèse hydrothermale	TiCl ₄	Eau Na ₂ CO ₃ (2,1M) Acide citrique ; HNO ₃	150-220	Baguettes de rutile (9-73 nm)
Wu ⁶ 2001	Synthèse hydrothermale	TiCl ₄ (20-60g/L)	KOH pH 12-14	140-180 (6-10h)	Fibres de rutile
Cheng ⁷ 1995	Synthèse hydrothermale	TiCl ₄	KOH (pH 1-8) Mineralizer : NH ₄ Cl (4M), NaCl (4M), SnCl ₄ (1M)	85-120 (1-4h)	La présence de mineraliseur conduit au rutile et à la diminution de la taille
Wu ⁸ 2002	Synthèse hydrothermale	Ti(iBu) ₄	Eau; HCl ; HNO ₃ ; H ₂ SO ₄ ; CH ₃ COOH Mineraliseur: NaCl (3M)	220 (10-72h)	Rutile promu par la présence de NaCl
Li ⁹ 2002	hydrolyse	TiCl ₄ + TiO ₂ rutile	eau	20-95 (0,5 à 9j)	Rutile si >2j (7 à 20 nm)
Yin ¹⁰ 2002	hydrolyse	Ti(iPr) ₄	Eau, HCl (Ti/HCl = 0,25)	25-220 (4-48h)	Baguettes de rutile (> 30 nm) si 25°C et 48h
Seo ¹¹ 2001	hydrolyse	TiOCl ₂	HCl ou eau NH ₄ OH (5M)	60 (24h)	HCl 2M, rutile (50-70 nm)
Wu ¹² 1999	Micro-emulsion et hydrothermale	Ti(iBu) ₄	Triton X-100 ; n-hexanol ;cyclohexane ;HCl/HNO ₃ (0,5 à 2M)	120-200 (12-144h)	Baguettes de rutile si 2M et <12h
Li ¹³ 2002	Plasma (spray) thermique	TiC	Aérosol		Sphères de rutile micrométriques

Tableau 7 : Bibliographie de la synthèse du rutile : quelques exemples

● Les voies de synthèse de la phase métastable anatase : des méthodes variées

Les voies de synthèse de l'anatase sont nombreuses et variées en raison de sa métastabilité. La méthode industrielle de production de l'anatase est le « procédé sulfate »¹⁴, en effet ces anions sont promoteurs de cette structure. Dans la littérature, quelques synthèses hydrothermales sont répertoriées¹⁵⁻¹⁹, mais l'hydrolyse des précurseurs classiques de Ti(IV) dans des conditions douces est la méthode la plus fréquemment utilisée, parfois en passant par l'intermédiaire d'un gel²⁰⁻²⁹. Au laboratoire, la synthèse d'anatase a été conduite à partir de l'hydrolyse de TiCl₄, la taille des particules pouvant être fixée par le pH du milieu de synthèse²⁶. Quelques travaux reportent d'autres voies de synthèse de l'anatase³⁰⁻³⁴.

Ref	Méthode	Mode opératoire			Commentaires
		précurseur	milieu	Température(°C)	
Yamamoto ¹⁵ 1988	Synthèse hydrothermale	TiCl ₄ (2kg)	NH ₄ OH (2,2 kg)	160 (4h)	Anatase < 50 nm
Ichinose ¹⁶ 1996	Synthèse hydrothermale	Acide titanique	H ₂ O ₂	250	Anatase < 20 nm
Qi ¹⁷ 2002	Synthèse hydrothermale	gel	eau	220-1200	Anatase mésoporeuse sans template

Rammal ¹⁸ 2002	Synthèse hydrothermale	Ti(OiPr) ₄ Ti ₆ O ₆ (OiPr) ₆ (PAA) ₆	Acide phényl acétique NMe ₄ OH	200	Anatase dont la taille diminue si Ti/NMe ₄ augmente
Hayashi ¹⁹ 2002	Synthèse hydrothermale Conditions supercritiques	Ti(iPr) ₄	eau	100-200 (2 à 24h)	Anatase mésoporeuse
Doucet ²⁰ 1967	Hydrolyse	TiCl ₃	Eau pH 3	Reflux (24h)	Anatase
Deelman ²¹ 1979	Hydrolyse	Gel TiO ₂	eau	20-25	Anatase
Sato ²² 1987	Hydrolyse	Ti(SO ₄) ₂	NH ₃ H ₂ O ₂	95	Anatase (9,7 nm)
Iwasaki ²³ 1998	Hydrolyse	TiOSO ₄	Eau	Reflux	Anatase
Sugimoto ²⁴ 2002	Hydrolyse	Ti(OH) ₄ gel	NaClO ₄ (pH 1-12)	100 (30 min)	Anatase (à pH 2 le précurseur est Ti(OH) ₃ ⁺)
Uekawa ²⁵ 2003	Hydrolyse	Ti(iPr) ₄	H ₂ O ₂ polyol	95 (24h)	Anatase si beaucoup de groupes OH et si la concentration en polyols augmente
Pottier ²⁶ 2003	hydrolyse	TiCl ₄	eau NaOH	60 (24h)	2<pH<6, anatase (5-10 nm)
Ayllon ²⁷ 2001	Hydrolyse Irradiation aux ultrasons	Ti(OiPr)	HF NH ₄ F Ethanol eau	60	Anatase Ti(IV) est fortement complexé par F ⁻
Yu ²⁸ 2001	Hydrolyse et ultrasons	Ti(iPr) ₄	Eau Eau : EtOH (1 :1)	-	Anatase
Guo ²⁹ 2003	Hydrolyse et ultrasons	Ti(iPr) ₄	Eau EtOH	90 (3h)	Anatase (3 x 7 nm)
Trentler ³⁰ 1999	Méthode non-hydrolytique	TiCl ₄ Ti(iPr) ₄ Tetra éthyl ortho titanate	Oxyde de trioctylphosphine heptadecane	300 (sous N ₂) 5 min	Anatase < 10 nm
Oyama ³¹ 1996	Phase vapeur Laser CO ₂	TiCl ₄	H ₂ /O ₂ = 1	-	Anatase (100-200 nm)
Kagohashi ³² 2001	Oxydation en phase vapeur	TiCl ₄	Ti/O = 1/(1-30)	700-850	Anatase 0,1 µm
Xu ³³ 2003	Pyrolyse	Na ₂ TiO ₃	HCl	-	Bâtonnets d'anatase [010]
Tran ³⁴ 2003	Catalyse électrochimique	-	EtOH	-	Anatase (20-50 nm)

Tableau 8 : Bibliographie de la synthèse de l'anatase : quelques exemples

• Les voies de synthèse de la phase métastable brookite : la synthèse hydrothermale

La phase brookite reste, encore à l'heure actuelle une phase exotique, surtout dans le domaine nanométrique. En effet, les voies de synthèse les plus courantes sont les voies hydrothermales mais celles-ci conduisent essentiellement à des particules de taille micrométrique³⁵⁻⁴¹. Récemment, au laboratoire, de la brookite nanométrique a été synthétisée par thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu aqueux pour une concentration donnée en HCl ⁴⁵. C'est le rapport molaire Cl/Ti qui semble déterminant pour la formation de la phase brookite. En conclusion, très peu de travaux ont permis la synthèse de brookite pure.

Ref	Méthode	Mode opératoire			Commentaires
		précurseur	milieu	Température(°C)	
Keesmann ³⁵ 1966	Synthèse hydrothermale	TiO_2 amorphe	$NaOH$	600 (1000 atm) 75-1500 h	Brookite, mais pas si KOH
Berry ³⁶ 1972	Synthèse hydrothermale	$K_2TiF_6 + TiO_2$	$NaCl$	600	Fibres de brookite $d=0,025$ mm
Schwarzman ³⁷ 1974	Synthèse hydrothermale	$Ti(Me_2CH O)_4$	eau, NaF	100-300 (1500-5000 atm)	Brookite 0,01 mm
Mitsuhashi ³⁸ 1978	Synthèse hydrothermale	$TiCl_4$	$CaCl_2$ solution	220-560 (1Kbar)	Brookite pour 18-25% Ca^{2+} , effet stabilisant
Oota ³⁹ 1979	Oxydation hydrothermale	Ti métal	NaF solution	200-500	Brookite, TiH_2 , TiO
Nagase ⁴⁰ 1999	Synthèse hydrothermale	TiO_2 amorphe	Sels de sodium	110-200	Formation de la brookite à partir de titanate de sodium par relargage de Na^+ et H^+ accompagné de l'oxydation du Ti
Koyanagi ⁴¹ 2000	Synthèse hydrothermale	acide ortho titanique	H_2O_2 , bases organiques ou NH_3 pH 8-14	120-350	
Zheng ^{42, 43} 2000	Synthèse hydrothermale	$TiCl_4$, $Ti(SO_4)_2$	-	-	Brookite 150 nm
Kominami ⁴⁴ 2000	Synthèse hydrothermale	$TiO(acac)_2$	Laurate de sodium et éthylène glycol	300	Brookite 14 x 67 nm
Pottier ⁴⁵ 2001	Hydrolyse	$TiCl_4$	HCl (1M à 5M)	95	Plaquettes de brookite (5 nm)
Lee ^{46, 47} 2002	Hydrolyse	$TiCl_4$, $TiOCl_2$	HCl (1M à 5M)	-	Brookite (9,5 et 12 nm)
Wakamatsu ⁴⁸ 2001	Agitation mécanique	TiO_2 anatase	-	-	Brookite

Tableau 9 : Bibliographie de la synthèse de la brookite

2. Thermohydrolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu HCl : notre base de travail

Nous regardons ici, les travaux d'A. Pottier réalisés au laboratoire. Ses résultats ont été notre base de travail lors de cette thèse. Elle a effectué la précipitation de particules d'anatase de taille contrôlée en milieu aqueux. De plus, elle a conduit la thermohydrolyse de solutions de $TiCl_4$ en milieu acide qui a permis la synthèse de nanoparticules de TiO_2 de phase brookite.

a) Précipitation de $TiCl_4$ en milieu peu acide $pH > 1$: obtention de la phase anatase^{49, 50}

Protocole : 9 mL de $TiCl_4$ sont introduits dans 100 mL d'une solution de HCl (3 mol.L^{-1}). Environ 30 mL de soude (3 mol.L^{-1}) sont introduits avec 50 mL de la solution précédente dans 350 mL d'eau distillée ($Ti = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH est ensuite ajusté avec une solution de soude (1 mol.L^{-1}).

Dans les conditions où le pH est supérieur à 1, l'hydroxylation du titane est immédiate et la précipitation est quasi-instantanée, **Figure 5**. Cependant, la cristallisation du solide n'a pas lieu car le phénomène est trop rapide et une phase amorphe est obtenue. Le précipité amorphe peut évoluer vers l'oxyde avec le temps ou par chauffage.

- A $pH < 2$, le chauffage à $60^\circ C$ d'une suspension conduit à la formation d'un mélange d'anatase et de rutile.

- A $2 < pH < 6$, de l'anatase est obtenue majoritairement après 24h à $60^\circ C$

- A $pH > 6$, le solide formé immédiatement semble être un précurseur de titanate, car la calcination vers $600^\circ C$ conduit à l'espèce $Na_2Ti_6O_{13}$.

Cette différence de comportement peut s'expliquer par une différence de solubilité en fonction du pH. Pour des pH inférieurs à 2, la présence de complexes solubles permet des phénomènes de dissolution cristallisation qui mènent à la formation de la phase thermodynamique. En revanche, au-dessus de pH 2, la solubilité du titane étant faible, le complexe $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ est majoritaire en solution, l'évolution du système par transport de matière via la solution est prohibée, **Figure 5**. La formation de l'anatase à partir d'une phase amorphe doit se produire par un phénomène de déshydratation cristallisation. Des expériences d'Analyse ThermoGravimétrique ont montré que ce produit initial est du type $TiO_2 \cdot 1,7 \pm 0,2 H_2O$. L'obtention de l'anatase est favorisée car c'est la phase dont la nucléation est la plus facile (la tension interfaciale est la plus faible des trois polymorphes, cf chapitre 1).

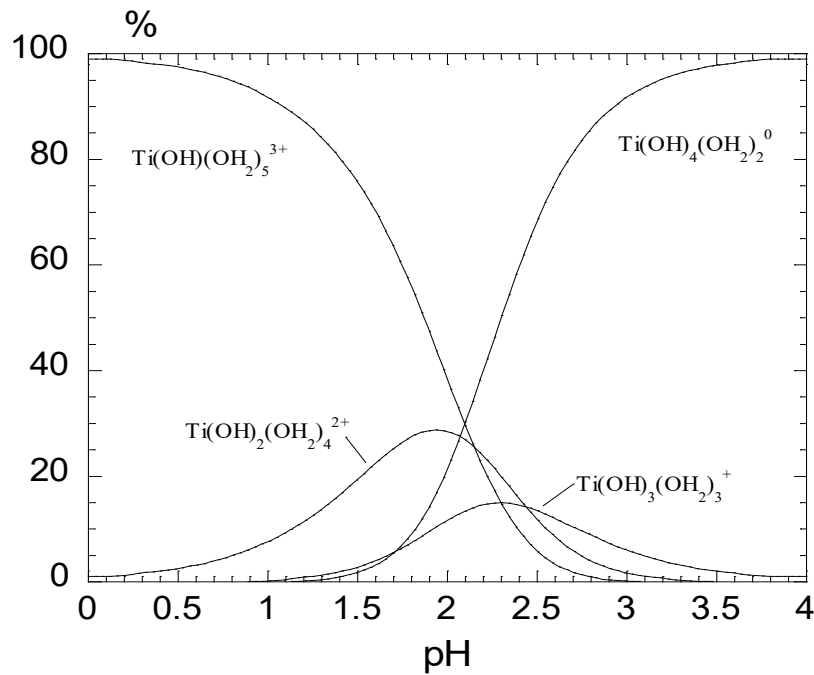


Figure 5 : Distribution des complexes de Ti(IV) en fonction du pH d'après ()

• Contrôle de la taille des particules d'anatase (pH, force ionique) ^{49, 50}

Il est apparu que le contrôle du pH de synthèse permettait un contrôle de la taille des particules d'anatase obtenues, **Figure 6**. Des observations similaires ont été reportées pour d'autres composés que TiO₂, tels que la Magnétite (Fe₃O₄) ⁵¹ ou la boehmite (γ-AlOOH) ⁵².

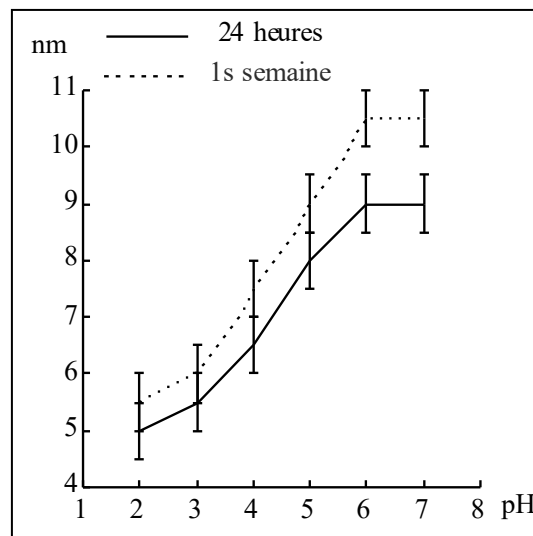


Figure 6 : Variation de la taille des particules d'anatase en fonction du pH de synthèse pour un vieillissement à 60°C de 24h ou 7 jours

Les résultats indiquent que la taille des particules d'anatase dépend très nettement du pH de précipitation du titane. La taille des particules est la plus élevée lorsque la précipitation a lieu au PCN du matériau (~6) et elle diminue de façon très sensible lorsque le pH du milieu s'éloigne du PCN. La situation est analogue à celle observée dans le cas de la magnétite⁵¹, et la variation de la taille des particules d'anatase peut être directement corrélée à la variation de la densité de charge de surface des particules^{49, 50}.

A la différence de la magnétite, la cristallisation de l'anatase est un événement postérieur à la formation des particules. La cristallisation n'entraîne pas de changement de taille des particules, et doit donc résulter d'une transformation in-situ. Leur caractère amorphe au moment de leur formation n'empêche cependant pas l'existence d'une densité de charge de surface qui doit probablement être du même ordre de grandeur que celle de l'anatase.

Comme dans le cas de la magnétite, il existe un pH critique ($\text{pH} \approx 3$) en deçà duquel l'évolution des particules en suspension est insignifiante, et qui correspond sensiblement au pH à partir duquel la charge de surface maximale est atteinte. Si les particules sont vieilles en suspension à $\text{pH} > 3$, on observe l'augmentation de la taille des particules. L'évolution est cependant assez limitée, sans doute pour des raisons cinétiques. Il est donc vraisemblable que la variation de la taille des particules et l'absence de mûrissement résultent de l'abaissement de la tension interfaciale solide-solution provoqué par l'acquisition de la charge de surface. Les effets sont similaires quoique de moindre importance avec TiO_2 qu'avec la magnétite car la densité de charge de surface est moins grande.

b) Thermohydrolyse de TiCl_4 en milieu HCl : synthèse des variétés rutile et brookite

En milieu fortement acide $[\text{H}^+] \geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, le titane en solution se trouve sous la forme de complexes mono et dihydroxylés, **Figure 5**. Le chauffage de telles solutions permet d'accroître le taux d'hydroxylation et engendre l'acidification du milieu :



On peut donc parvenir à la formation du solide. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que l'hydroxylation du titane est lente et s'effectue donc de façon homogène. Les étapes de nucléation et de croissance du solide peuvent être cinétiquement découplées.

• Thermohydrolyse de TiCl_4 en milieu acide : deux exemples (HCl, HClO_4)^{49, 53}

Protocole : Des solutions comprenant $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl ou HClO_4 d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 95°C pendant 24h, 7j ou un mois.

La thermohydrolyse à 95 °C en milieu acide de TiCl_4 dans des milieux tels que HCl (milieu complexant) et HClO_4 (milieu non complexant) conduit à la précipitation d'un mélange des phases anatase, brookite et rutile au bout de 24h. La formation de la phase anatase est statistiquement favorisée dans les milieux de plus faibles acidités, le rutile se forme dans des proportions plus faibles.

- En milieu HClO_4 ⁴⁹, après un mois, le rutile est obtenu sur tout le domaine d'acidité étudié (entre 1 et 5 mol.L^{-1}). Les particules présentent des morphologies différentes selon les conditions de synthèse. On constate que lorsque le rutile est formé quasi-quantitativement dès le début de la thermolyse (HClO_4 5 mol.L^{-1}), le vieillissement n'entraîne pas de modification notable de la morphologie des particules, sinon un léger grossissement. Bien que l'acidité du milieu soit élevée, la solubilité de l'oxyde de titane est très faible (environ 10 fois plus faible qu'en milieu HCl 5 mol.L^{-1}) et le phénomène de dissolution-cristallisation n'intervient pas de façon notable. En revanche, en milieu $\text{HClO}_4 \leq 4 \text{ mol.L}^{-1}$, 50% du titane précipitent initialement sous forme de brookite et d'anatase. Ces phases étant instables dans ces conditions, la

transformation en rutile doit vraisemblablement s'effectuer par dissolution-cristallisation en entraînant la croissance très anisotrope des particules de rutile préexistantes.

- En milieu HCl^{49, 53}, après un vieillissement d'un mois, deux phases majoritaires sont obtenues : le rutile et la brookite. La brookite est obtenue de façon majoritaire dans un domaine d'acidité compris entre 2 et 5 mol.L⁻¹, tandis que de part et d'autre de ce domaine, la phase rutile est prédominante. La synthèse de la phase brookite, métastable, nécessite des conditions de milieu très particulières, en effet la présence d'ions chlorures et plus particulièrement le rapport Cl/Ti semblent déterminants pour sa formation.

• Le rapport Cl/Ti, rôle des ions chlorure sur la formation de la brookite^{49, 53}

Le rôle des ions chlorure peut être plus clairement mis en évidence par l'étude de la répartition du titane sous forme brookite, rutile et sous forme soluble en fonction du rapport Cl_{total}/Ti après 24 heures, 1 semaine et un mois de thermolyse à 95°C dans tous les mélanges étudiés (1 mol.L⁻¹ ≤ [HCl] ≤ 5 mol.L⁻¹ ; 0,05 mol.L⁻¹ ≤ [Ti⁴⁺] ≤ 0,4 mol.L⁻¹ ; 0 ≤ [NaCl] ≤ 3 mol.L⁻¹). Les diagrammes de la Figure 7 montrent que le domaine optimal de formation de la brookite (proportion ≥ 50%) correspond approximativement à un rapport Cl_{total}/Ti compris entre 17 et 35, c'est-à-dire à un domaine de concentration en ions chlorure de 2,5 à 4,5 mol.L⁻¹. Dans la zone d'acidité considérée (1 mol.L⁻¹ ≤ HCl ≤ 5 mol.L⁻¹), la valeur de l'acidité elle-même, dans la limite d'une certaine solubilité, ne semble pas jouer de rôle déterminant car les variations reportées sur la Figure 7-a ne dépendent pas des diverses combinaisons HCl+NaCl correspondant à une même valeur du rapport Cl_{total}/Ti.

*Nabivanets et Kudritskaya*⁵⁴ ont étudié la formation des complexes chlorohydroxo du titane en milieu acide ([H⁺] = 0,2 mol.L⁻¹), à force ionique élevée. Ces auteurs caractérisent la série des complexes dihydroxo [Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺, [Ti(OH)₂Cl(OH₂)₃]⁺ (β₁ = 3,55), [Ti(OH)₂Cl₂(OH₂)₂]⁰ (β₂ = 0,40), [Ti(OH)₂Cl₃OH₂]⁻ (β₃ = 0,094) et [Ti(OH)₂Cl₄]²⁻ (β₄ = 0,083) dont les domaines de prédominance correspondent à des concentrations croissantes en chlorure, Figure 7-b. De tels complexes doivent exister dans nos conditions de thermolyse et on observe que le domaine de concentration optimale en chlorure pour la formation de la brookite coïncide avec celui où le complexe de charge nulle [Ti(OH)₂Cl₂(OH₂)₂]⁰ prédomine en solution diluée, ce qui suggère fortement que ce complexe est le précurseur de la variété brookite de TiO₂, Figure 7-b.

Un schéma réactionnel très simple permet de rendre compte de la formation de la brookite à partir du précurseur moléculaire [Ti(OH)₂Cl₂(OH₂)₂]⁰ (**Figure 8**). La coexistence de ligands hydroxo et aquo dans la sphère de coordination du titane permet la condensation du complexe par olation, conduisant à des dimères et à des chaînons avec liaison d'octaèdres par des arêtes et dans lesquels les ligands Cl⁻, plus difficiles à substituer que les ligands aquo, sont encore présents. Toutes les molécules d'eau étant éliminées dans les chaînons, leur condensation ultérieure peut procéder par oxolation avec élimination de HCl et formation de ponts μ₃-oxo entre octaèdres partageant des arêtes (motifs ab et abc, **Figure 8**). Le partage ultérieur de sommets entre ces motifs permet l'élimination de la totalité des ions chlorure présents dans le complexe précurseur et l'édification de la structure brookite.

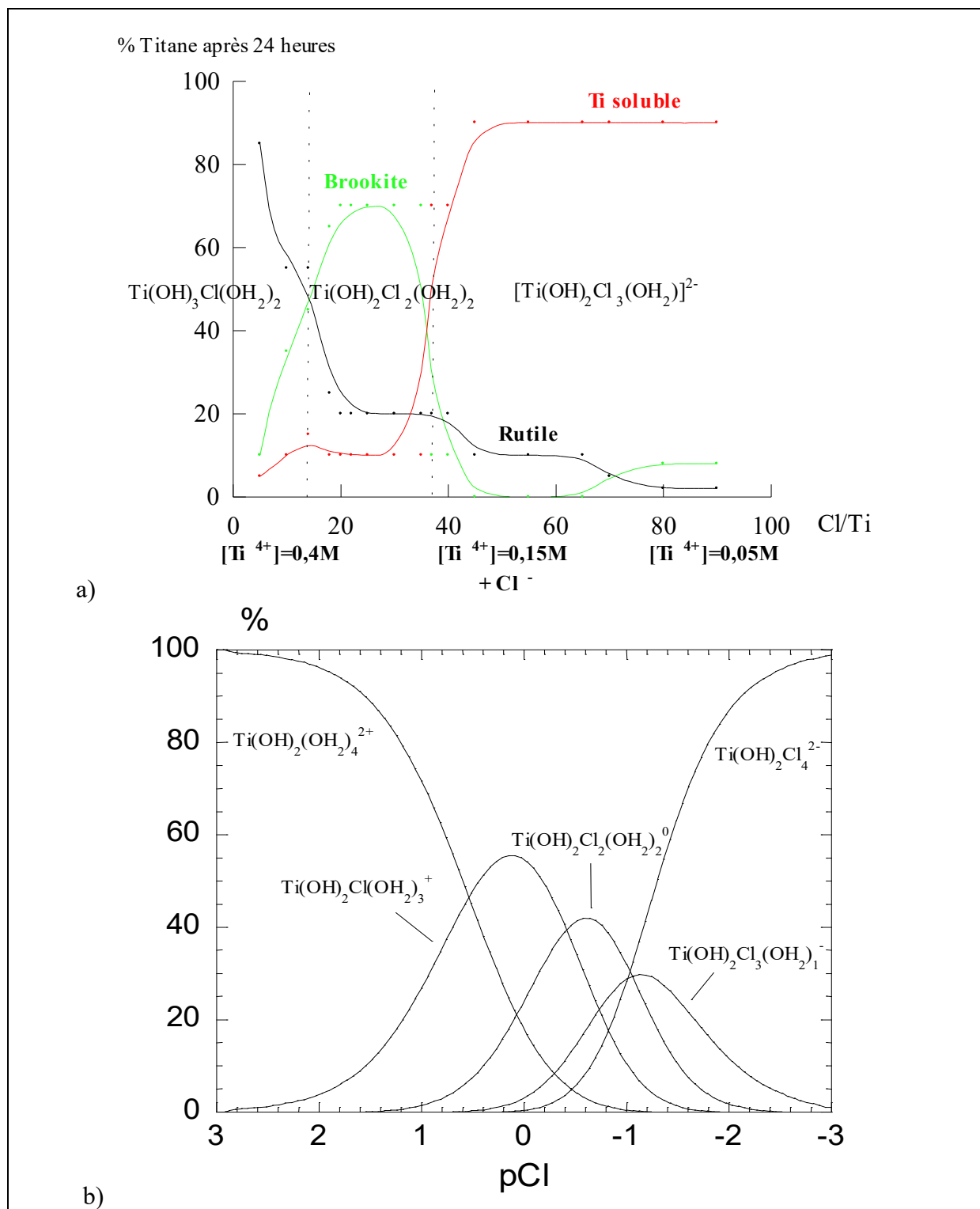


Figure 7 : Distribution des formes solubles et solides (brookite et rutile) du titane en fonction du rapport Cl_{total}/Ti après 24 heures de thermolyse à 95°C de $TiCl_4$ en milieu HCl avec ou sans NaCl ajouté d'après Pottier (49, 53) (a). Variation de la distribution des complexes solubles du titane en fonction de la concentration en Cl d'après Nabivanets (54) (b)

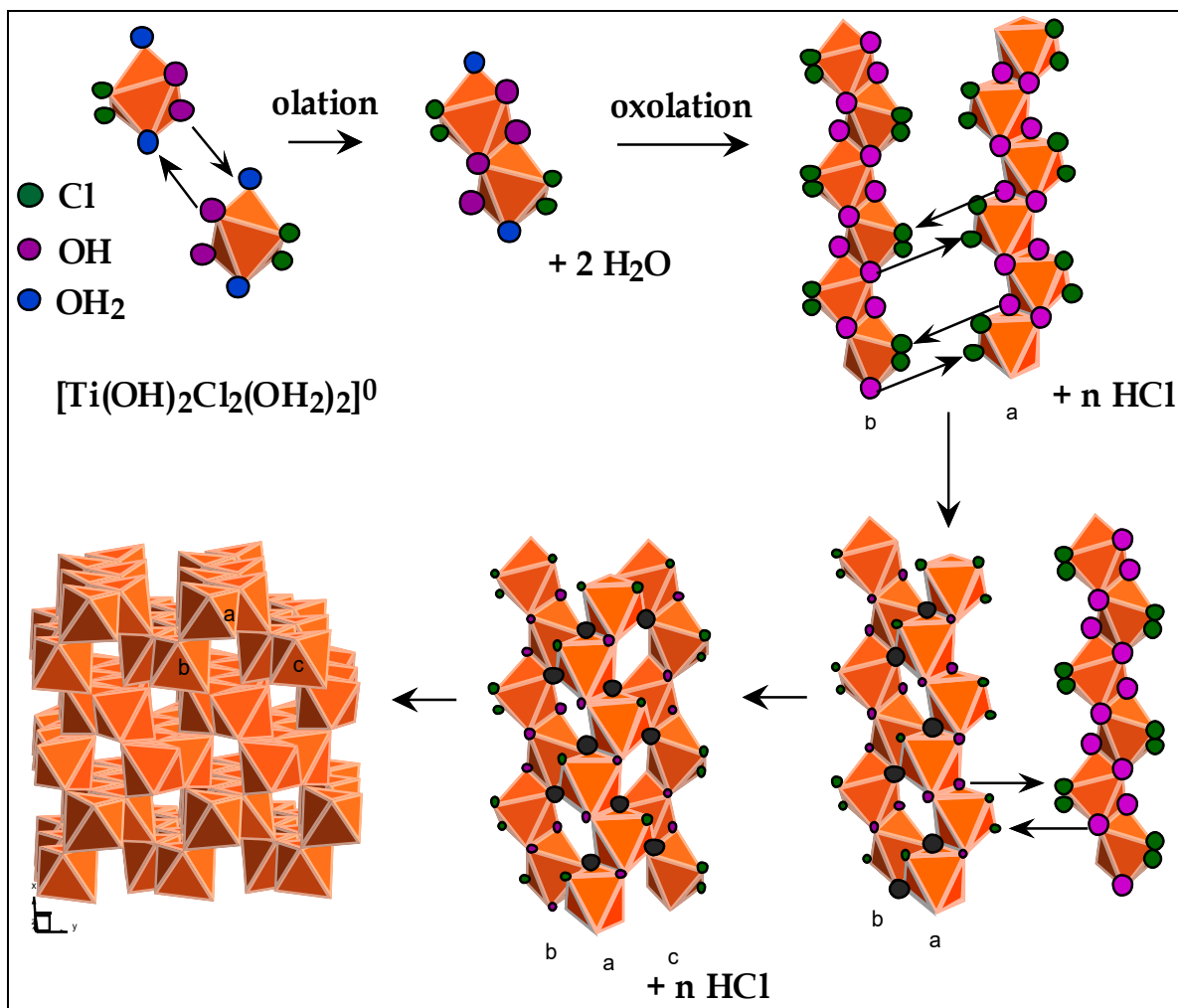


Figure 8 : Schéma réactionnel possible de formation de la variété brookite de TiO₂ à partir du précurseur $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ d'après (45)

3. Influence de quelques paramètres sur la thermohydrolyse de solutions de TiCl₄ en milieu HCl

a) Rôle de la complexation, ajout de K₂SO₄, NaCl, NaNO₃

Il a été montré dans le paragraphe précédent que les ions chlorure avaient un rôle déterminant sur la formation de la brookite, nous avons voulu regarder l'influence d'autres anions et à différentes acidités afin de mieux appréhender leurs rôles au cœur de la synthèse.

● Ajout de NaCl

Nous avons regardé quel était l'effet de l'ajout d'une quantité importante de NaCl dans le milieu réactionnel sur la nature des phases obtenues.

Protocole : Des solutions comprenant TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaCl = 4 mol.L⁻¹ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L⁻¹ ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 95°C.

Après 24h, peu de solide est récupéré dans les flacons, nous obtenons essentiellement du sel. Après 7 jours à 95°C, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) indique la formation majoritaire de brookite pour des acidités comprises entre 2 et 3 mol.L⁻¹, avec environ 20% de rutile, voir Annexe 3. Pour des acidités supérieures ou égales à 4 mol.L⁻¹, du rutile pur est obtenu, **Figure 9**.

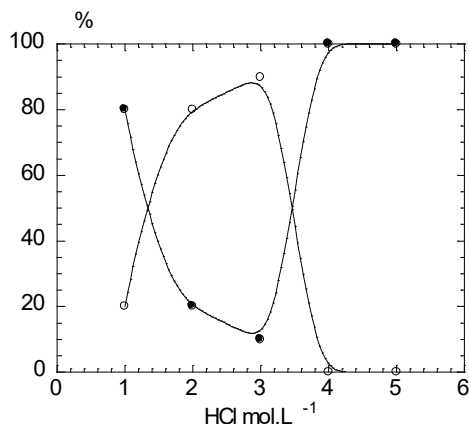


Figure 9 : Proportions relatives des phases de TiO₂ (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaCl = 4 mol.L⁻¹) après 7 jours de thermolyse à 95°C pour différentes acidités, ○ brookite, ● rutile

Ces résultats sont peu différents de ceux obtenus par A. Pottier ⁴⁵ lorsqu'il n'y a pas de NaCl. On peut remarquer cependant que le domaine d'existence de la brookite se trouve restreint et décalé vers des acidités plus faibles (*cf* paragraphe 2-b). Le rapport Cl/Ti est ici compris entre 40 et 47 au lieu d'être entre 17 et 35 lorsqu'il n'y a pas de sel rajouté. On observe également un changement pour les acidités les plus fortes. On augmente la solubilité et on favorise les complexes trichlorés du titane, le rutile est alors favorisé.

● Ajout de NaNO₃

Les anions nitrates sont connus pour être de mauvais complexants du titane (IV). Cependant l'ajout d'une grande quantité de NaNO₃ peut peut-être avoir des conséquences non négligeables sur les conditions de précipitation du titane (IV), puisque la réaction s'effectue alors à force ionique importante.

Protocole : Des solutions comprenant TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaNO₃ = 4 mol.L⁻¹ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L⁻¹ ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été placées à 95°C.

Au bout de 24h à 95°C, seul du sel est obtenu. Après une semaine, un mélange de rutile et de brookite est obtenu. Après un mois, on observe exclusivement du rutile sur tout le domaine exploré (**Figure 10-1 et 6-2**). On constate une évolution des largeurs de raies avec l'acidité du milieu, **Tableau 10**. Plus l'acidité augmente et plus les particules sont de petite taille, **Figure 10-3 à 6-6**.

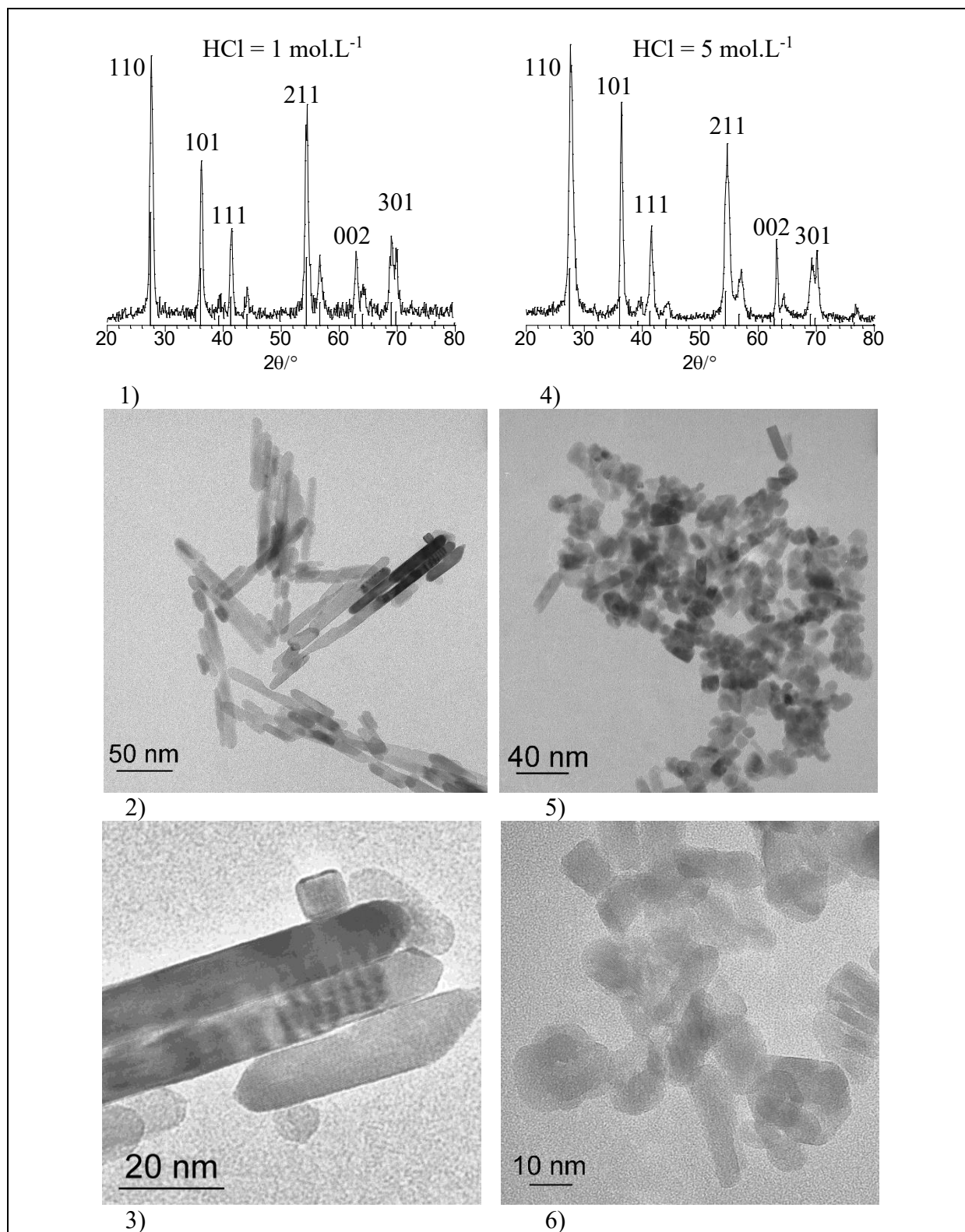


Figure 10 : Diagrammes de DRX des particules de rutile obtenues avec $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{NaNO}_3 = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ après 1 mois de thermolyse à 95°C (1) pour $\text{HCl} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et (4) pour $\text{HCl} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$; Clichés de MET des particules obtenues (2) et (3) pour $\text{HCl} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et (5) et (6) pour $\text{HCl} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$

HCl (mol.L ⁻¹)	1	2	3	4	5
[110] w(°)	0,56	0,68	0,74	0,74	0,74
[110] d(nm)	16,0	13,2	12,1	12,1	11,9

Tableau 10 : Largeurs à mi-hauteur (w) de la raie 110 et tailles (d) des particules de rutile, obtenues en présence de TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaNO₃ = 4 mol.L⁻¹, évaluées à partir de w

Les clichés de MET indiquent la présence de particules allongées en forme de baguettes, il s'agit d'une morphologie classique du rutile. Pour 1 mol.L⁻¹, la taille est de l'ordre de 100 x 10 nm. Cependant, nous avons observé que la taille des particules n'est pas homogène et certaines particules sont plus petites (10 x 10 nm), **Figure 10-2** et 6-3. En milieu plus acide (5 mol.L⁻¹), les particules ont une forme plus difficile à définir, elles sont plus isotropes, le diamètre est de l'ordre de 20 nm, **Figure 10-5** et 6-6.

Des résultats analogues ont déjà été observés en milieu HClO₄. En milieu nitrate, la précipitation est certainement plus rapide et la solubilité du titane fortement abaissée par rapport au milieu HCl seul. Au bout de quelques jours, on a formation d'un mélange de brookite et de rutile pour des concentrations en acide de 1 et 2 mol.L⁻¹. Dans ces milieux moins acides, la formation de la phase rutile doit procéder par dissolution-cristallisation des particules métastables, permettant la croissance de bâtonnets. En revanche, pour des acidités plus importantes, la précipitation du rutile s'effectue directement et la faible solubilité du titane dans ces conditions ne permet pas la croissance des particules, de plus la force ionique importante peut écranter la surface et avoir un effet bloquant sur la croissance, ce phénomène a été décrit par *Cheng et al*⁷.

- Ajout de Na₂SO₄⁴⁹

Les ions sulfate sont classiquement utilisés pour l'obtention de la phase anatase⁵⁵. En effet, l'ajout de 4 mol.L⁻¹ de sulfate de sodium à une solution de TiCl₄ conduit à la formation exclusive de l'anatase sur tout le domaine d'acidité exploré.

Protocole : Des solutions comprenant TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaSO₄ = 4 mol.L⁻¹ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L⁻¹ ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 95°C.

*Nabivanets et al*⁵⁶ ont étudié la formation des complexes sulfatohydroxo du titane en milieu acide ([H⁺] = 0,1 mol.L⁻¹ à 8 mol.L⁻¹). Ces auteurs caractérisent deux complexes [TiO(SO₄)]⁰ et [TiO(SO₄)₂]²⁻ (qui sont équivalents à [Ti(OH)₂(SO₄)(OH₂)₂]⁰ et [Ti(SO₄)₂(OH₂)₂]²⁻) dont les domaines de prédominance couvrent quasiment toute la gamme d'acidité, **Figure 11**.

Le complexe de charge nulle [Ti(OH)₂(SO₄)(OH₂)₂]⁰ peut être un précurseur de l'anatase. La **Figure 12** présente un mécanisme réactionnel possible de formation de cette phase. La coexistence de ligands aquo et hydroxo dans la sphère de coordination du titane permet la condensation du complexe par olation, conduisant à des dimères. Ces dimères possèdent des ponts μ₂-OH et des ligands aquo. Ils peuvent se condenser par olation pour former des chaînons où les octaèdres, liés par des arêtes, forment des ponts μ₃-OH. A ce stade, la condensation ultérieure du solide doit procéder par élimination des ligands bidentates SO₄²⁻. La connexion des chaînons dans les trois directions cristallographiques permet de former des ponts μ₃-O et de construire la structure anatase.

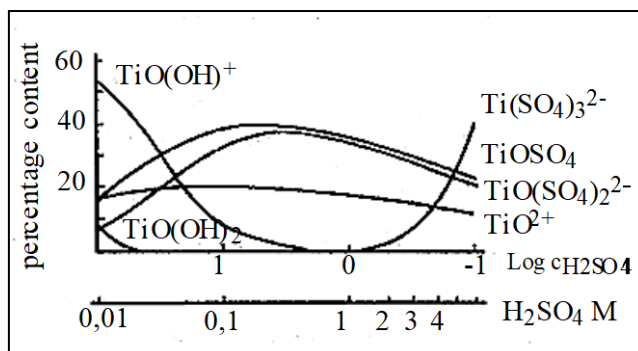


Figure 11 : Complexes du titane (IV) en milieu H₂SO₄ d'après (56)

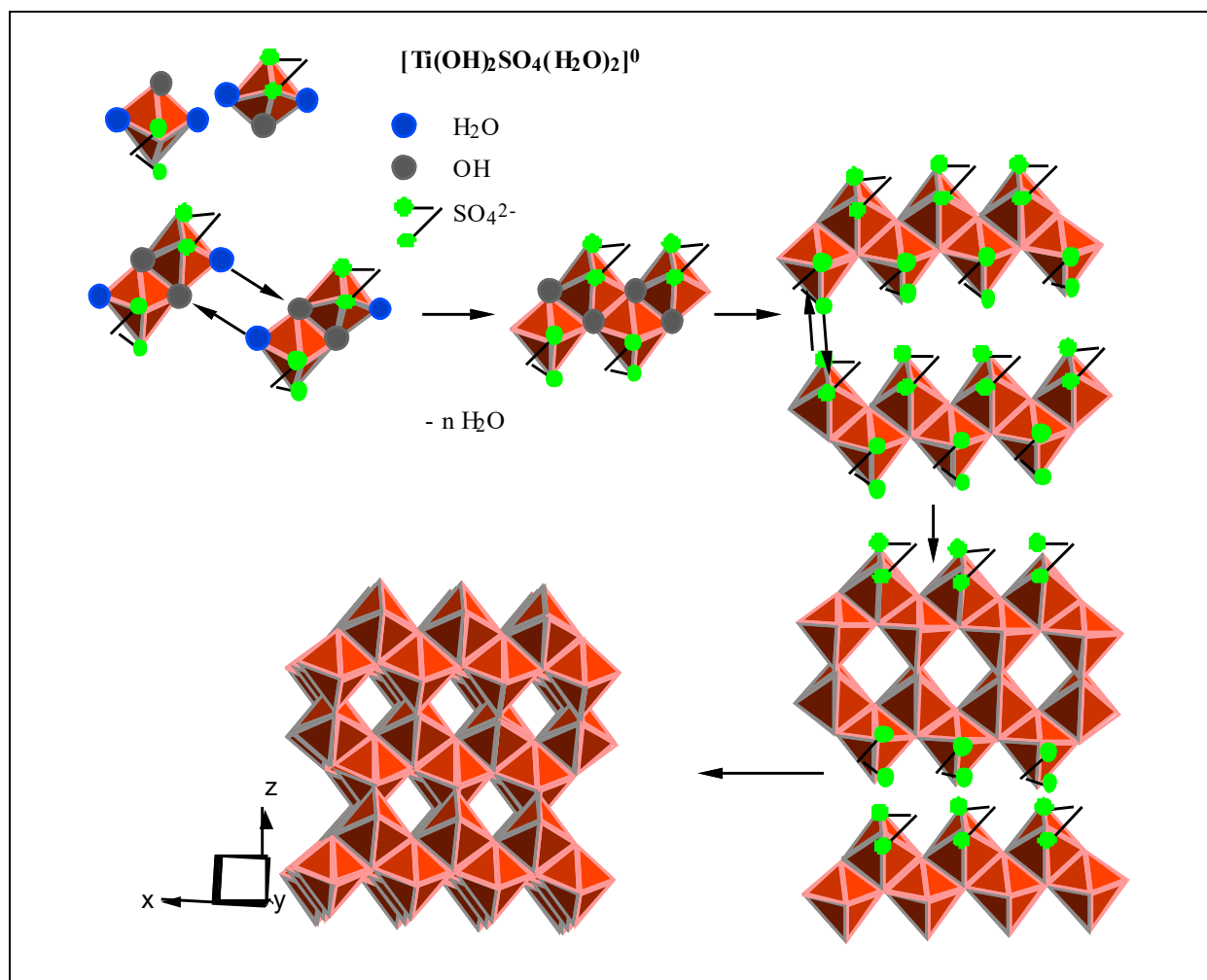


Figure 12 : Schéma réactionnel possible pour la formation de l'anatase à partir de $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_2]^0$ selon (49)

● Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu que l'ajout de sels dans le milieu réactionnel peut considérablement modifier la précipitation du titane. Ces modifications peuvent avoir plusieurs causes. Un des effets les plus importants concerne la formation de complexes précurseurs de charge nulle comprenant un ou plusieurs anions dans leur sphère de coordination pour des concentrations données en sels. Nous avons observé que ces complexes sont des précurseurs spécifiques et que leur condensation mène à la formation d'une phase cristalline donnée avec parfois une morphologie spécifique. Par exemple, en milieu chlorure, il est possible de former

la phase brookite dans un domaine d'acidité, et donc de solubilité, où le rutile est généralement obtenu. De plus, la présence d'ions chlorure génère la formation d'une phase rutile avec des faces cristallines exposées peu communes. La présence d'ions sulfate dans le milieu réactionnel implique la précipitation de la phase anatase en milieu acide, car la précipitation s'effectue par l'intermédiaire d'un complexe de charge nulle spécifique : $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)_2]^0$. Un autre effet remarqué est l'influence de la force ionique et de la solubilité sur la précipitation. Nous avons vu qu'en ajoutant des ions nitrate dans un milieu HCl, nous modifions la précipitation de Ti(IV) avec la formation de petites particules de rutile aux plus fortes acidités. La grande quantité d'ions en solution a certainement un effet bloquant la croissance des particules en écrantant la surface.

b) Rôle de la nature du précurseur : $\text{TiO}(\text{SO}_4)$

Nous avons voulu regarder l'influence de la nature du précurseur sur la nature des phases obtenues. En effet, la présence de sulfate peut permettre la formation préférentielle de la phase anatase (cf paragraphe 2-c).

Protocole : 4,8 g de TiOSO_4 (Fluka $M=159,94 \text{ g.mol}^{-1}$) sont introduits dans 200 mL de HCl de différentes concentrations variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ($\text{Ti(IV)} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). Les mélanges sont ensuite étuvés à 95°C.

Lors de l'ajout du précurseur, la solution devient opaque d'un blanc laiteux. Au bout de quelques minutes à 95°C, les solutions deviennent translucides.

Des prélèvements sont effectués au bout de 24h. Après séchage, nous n'obtenons pas de poudre mais un gel opaque blanc. Pour l'expérience menée à 1 mol.L^{-1} , de la poudre est obtenue, après séchage du gel. Il s'agit d'anatase mais après quelques heures la poudre se réhydrate et prend la consistance d'une pâte blanche.

Des prélèvements sont ensuite effectués au bout de 14 jours. Les produits sont alors lavés et centrifugés un grand nombre de fois et séchés sous atmosphère d'azote. Une poudre blanche est alors obtenue. Nous pouvons observer que l'anatase est obtenue pure pour les milieux les moins acides (1 mol.L^{-1}) alors que le rutile est pur pour les milieux les plus acides (5 mol.L^{-1}), **Figure 13**.

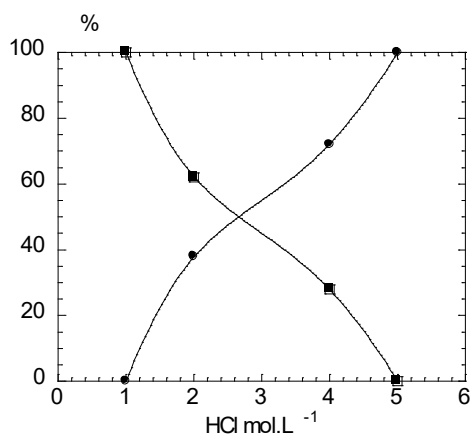


Figure 13 : Proportions relatives des phases de TiO_2 obtenues après 14 jours de thermolyse à 95°C pour différentes acidités ($\text{TiOSO}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$), ■ anatase, ● rutile

Les clichés de MET montrent que l'anatase synthétisée est sous forme de particules isotropes avec une taille moyenne de 10 nm. Les particules observées présentent une

morphologie en plaquette, **Figure 14-2**. Les plans exposés sont des plans 101 classiquement observés pour l'anatase. Les particules de rutile se présentent sous forme de baguettes très agrégées, **Figure 14-3**.

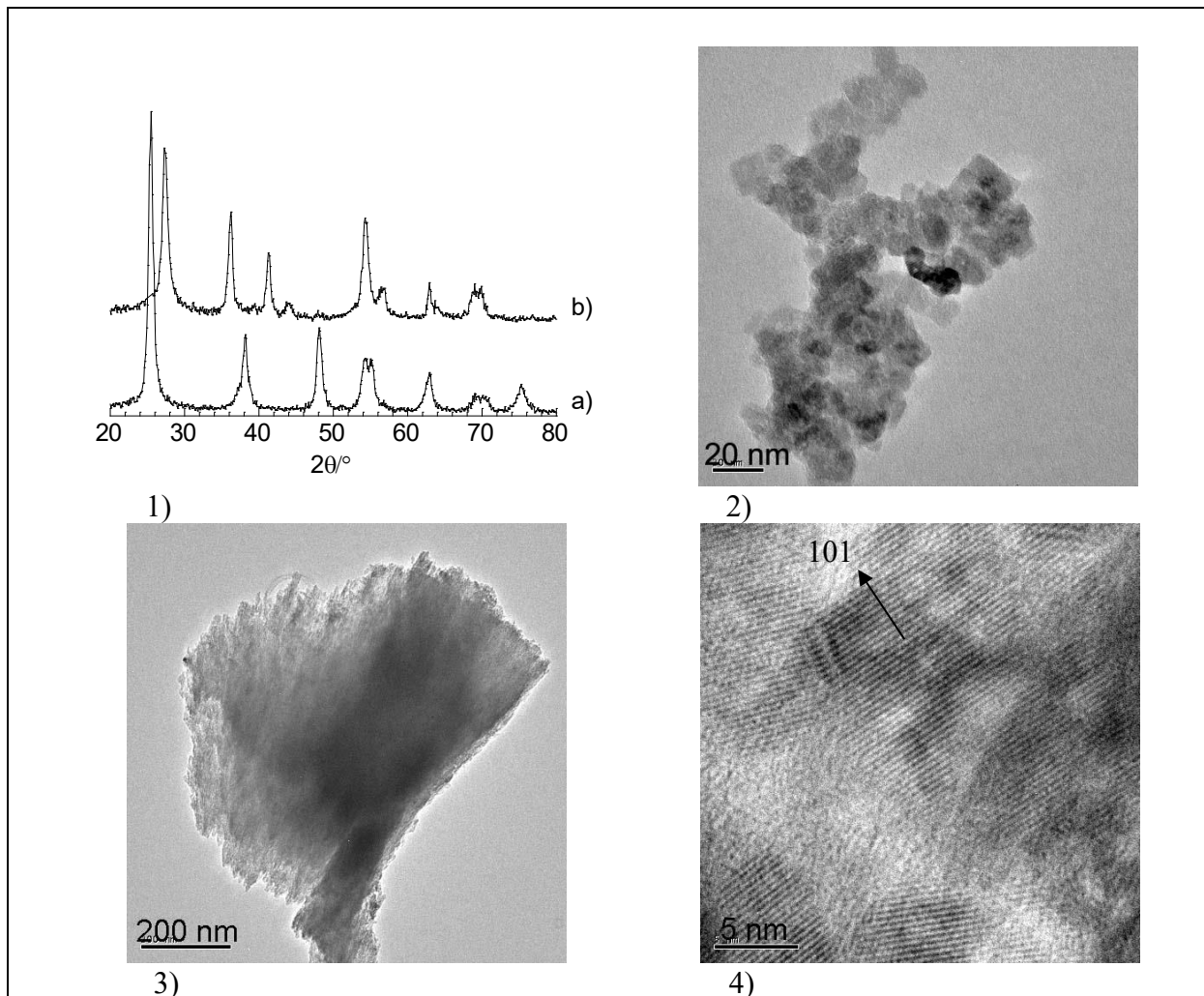


Figure 14 : Diagrammes de DRX des particules obtenues avec $\text{TiOSO}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 14 jours de thermolyse à 95°C (1a) pour $\text{HCl} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (anatase) et (1b) pour $\text{HCl} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ (rutile) ; Clichés de MET des particules obtenues (2) et (4) pour $\text{HCl} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (anatase) et (3) pour $\text{HCl} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ (rutile)

La formation de la phase anatase en présence de sulfate est un résultat classiquement observé dans la littérature, le précurseur de charge nulle dans ce domaine d'acidité est de la forme $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{0,56}$. Dans notre cas l'anatase n'est obtenue pure que dans un milieu faiblement acide (1 mol.L^{-1}). Par contre, lorsque l'acidité augmente, la quantité d'ions chlorure en solution devient prépondérante et la solubilité augmente fortement. La présence de complexes chlorés du titane en solution va favoriser la précipitation de la phase thermodynamique le rutile. L'existence de complexes mixtes sulfate/chlorure peut peut-être expliquer le fait que la brookite ne se forme pas.

La nature du précurseur peut jouer un rôle sur la précipitation de Ti(IV). L'utilisation de TiOSO_4 permet un apport d'ions sulfate dans la solution, et comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ceux-ci permettent la formation d'un précurseur de charge nulle spécifique conduisant à la précipitation de la phase anatase, la formation de cette phase étant normalement défavorisée en milieu acide.

c) Influence de la température de thermolyse sur la nature des phases obtenues

La valeur de l'acidité joue un rôle important sur la solubilité du titane en solution. De même, nous avons voulu voir quel était le rôle de la température de thermolyse sur les phases synthétisées. Les particules d'anatase peuvent être obtenues dans des conditions douces en température. En revanche, le rutile est le plus souvent obtenu en milieu acide et sous des températures élevées (**Tableau 7**).

● Thermohydrolyse de solution de $TiCl_4$ en milieu HCl à 60°C

-Influence de l'acidité du milieu

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl d'acidité variant de 0,5 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 60°C.

Des expériences ont été menées à différentes concentrations en acide, de 0,5 mol.L^{-1} à 5 mol.L^{-1} . De plus fortes acidités n'ont pas été regardées en raison de la très grande solubilité du titane dans ces conditions ($Ti(IV)_{\text{soluble}} > 35\%$ pour $[HCl] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24 h). La **Figure 15**-a donne les proportions des phases de TiO_2 formées ainsi que la solubilité après 24 h en fonction de la concentration en acide chlorhydrique. Après 24 h, un bon rendement n'est obtenu que pour des concentrations d'acide comprises entre 0,5 mol.L^{-1} et 2 mol.L^{-1} . Pour des concentrations supérieures, la quantité de poudre récupérée est insuffisante pour pouvoir être analysée. Deux domaines sont identifiés sur la **Figure 15**. Lorsque $[HCl] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, un mélange des différentes phases de TiO_2 est obtenu avec 60% d'anatase, 35% de rutile et un peu de brookite.

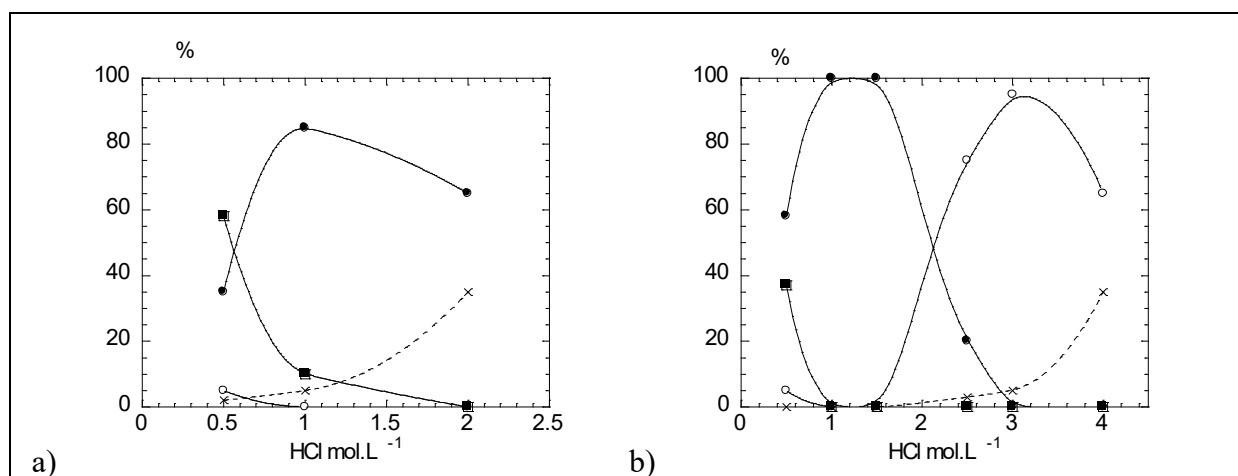


Figure 15 : Proportions relatives des phases de TiO_2 par rapport au titane introduit initialement et solubilité du titane ($TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) après 24 h (a) et 7 jours (b) de thermolyse à 60°C, ■ anatase, ○ brookite, ● rutile et X espèces solubles du titane

Pour une concentration de $[HCl] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, seule la phase rutile est obtenue avec un rendement de 70 % environ. Les particules obtenues se trouvent sous forme de petits bâtonnets avec une assez grande dispersité, **Figure 16**, leur taille variant de quelques nm à plusieurs centaines de nm.

Dans ces conditions d'acidité et de température, la solubilité de $Ti(IV)$ est importante et favorise une précipitation lente qui permet la formation de la phase rutile et sa croissance.

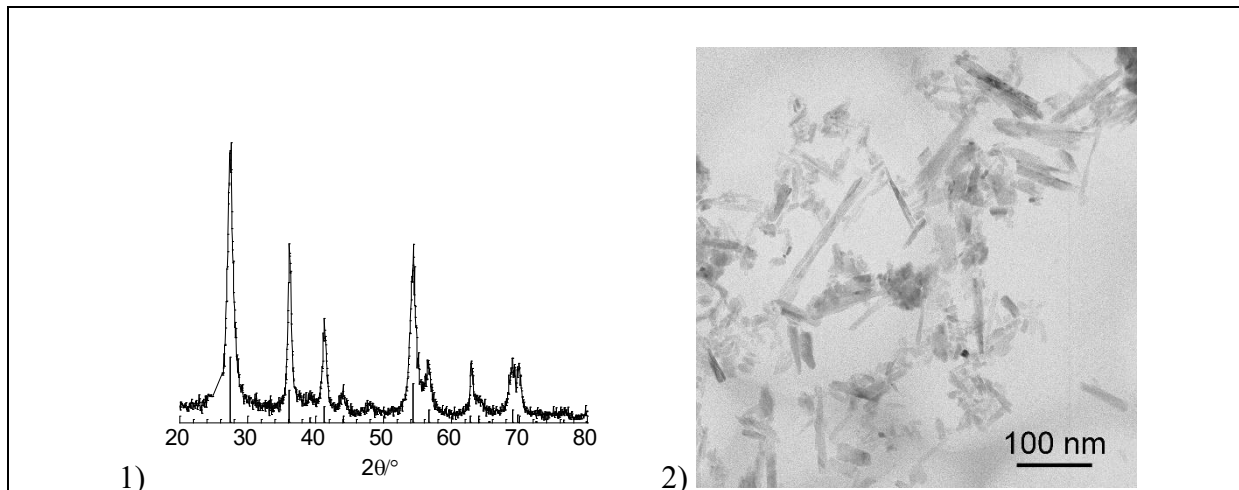


Figure 16 : Diagramme de DRX (1) et cliché de MET (2) de particules de rutile obtenues pour $\text{HCl} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h de thermolyse à 60°C

- Influence du vieillissement

Après 7 jours de thermolyse, deux domaines sont visibles sur la **Figure 15-b**. Entre $0,5$ et 2 mol.L^{-1} , le rutile représente 100% du solide et est obtenu avec un rendement de 100%. Entre 3 et 4 mol.L^{-1} , la brookite représente 100% du TiO_2 qui a précipité.

Pour une acidité de 1 mol.L^{-1} , les clichés de MET montrent des particules de rutile sous forme de bâtonnets d'une longueur de l'ordre de 100 nm et une largeur de 10 nm, **Figure 17-1** et 13-2. Les particules présentent des caractéristiques classiques pour du rutile. Le bout est en forme de pointe de crayon, et le cliché de microscopie en haute résolution permet une indexation classique des faces, **Figure 17-3**.

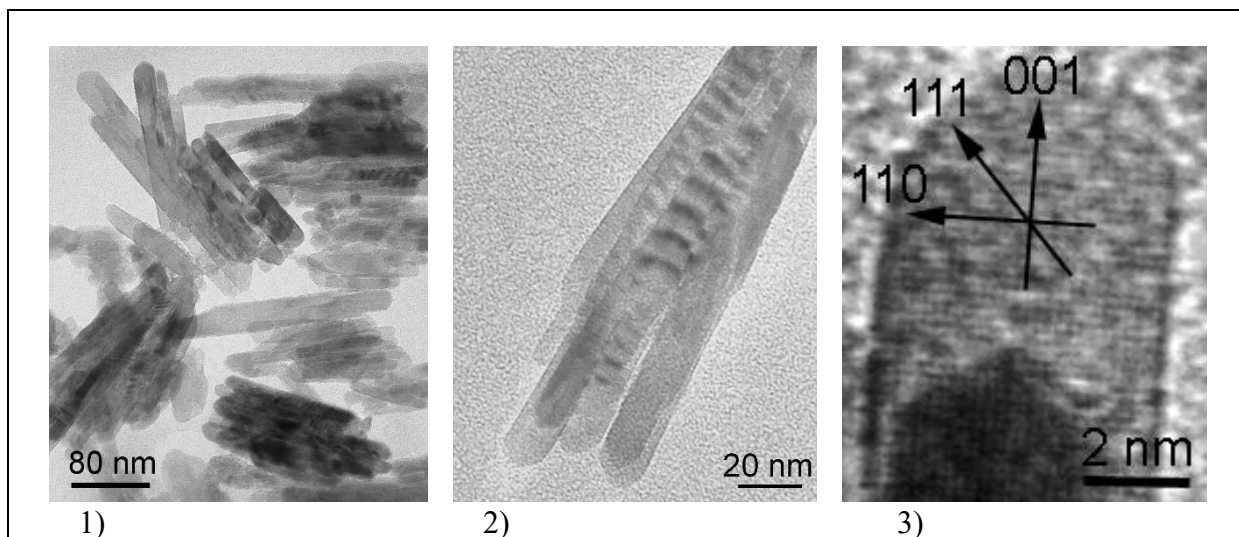


Figure 17 : Clichés de MET de particules de rutile obtenues pour $\text{HCl} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après chauffage à 60°C pendant 7 jours

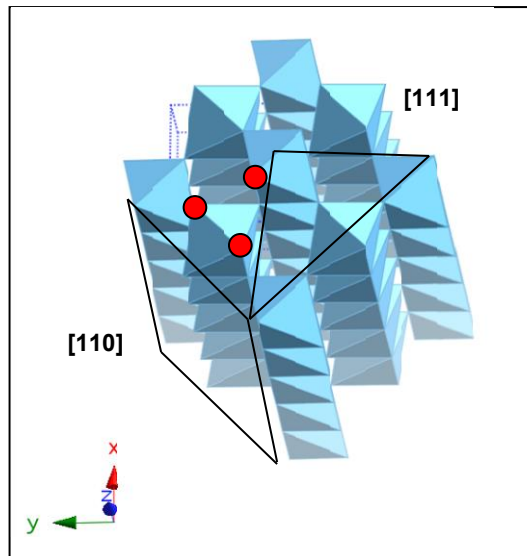


Figure 18 : Schéma représentant les octaèdres d'une particule de rutile ; les orientations des faces sont données ; les points rouges représentent les oxygènes permettant « l'accrochage » d'un complexe de Ti(IV) et donc la croissance du bâtonnet par la face 111

La morphologie des particules de rutile avec un développement important des faces 110 indique un mécanisme de croissance particulier. Les faces 111 semblent participer de manière prépondérante à la croissance de la particule, **Figure 18**. Ce sont les faces les plus favorables pour la croissance de la particule.

Après 7 jours, nous remarquons également la formation de la phase brookite pure avec un rendement de 95% pour une acidité de 3 mol.L⁻¹. Les particules obtenues présentent une morphologie plutôt sphérique et se trouvent sous forme d'agrégats de 60 nm environ, **Figure 19**.

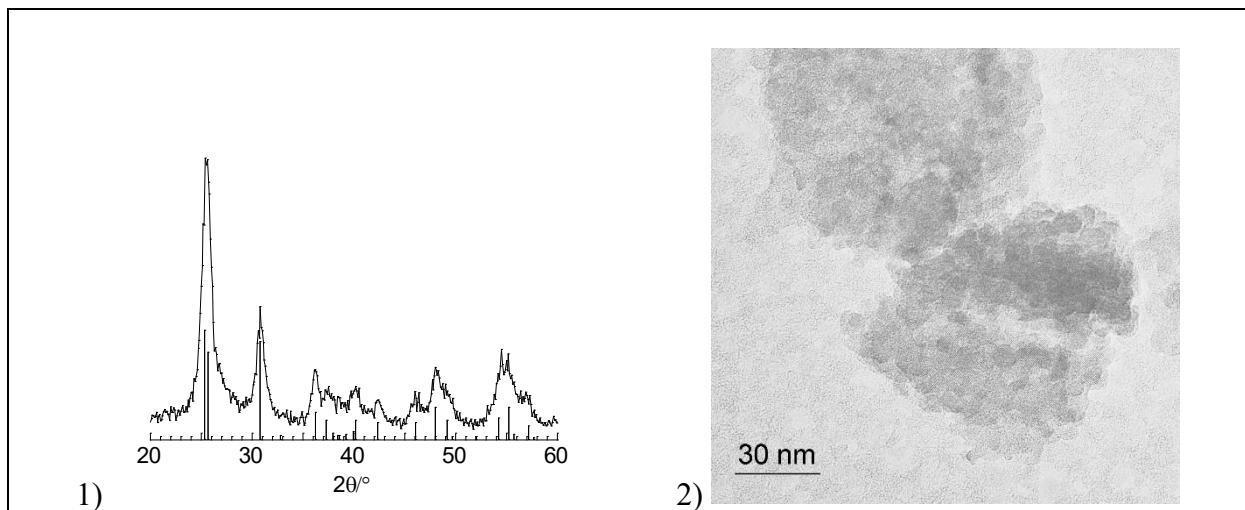


Figure 19 : Diagramme de DRX (1) et Cliché de MET (2) de particules de brookite obtenues pour HCl = 3 mol.L⁻¹ et TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ après 7 jours à 60 °C

La formation de la brookite résulte de la présence d'ions chlorure dans le milieu, on observe que les phases obtenues sont pures. Il semble qu'à 60°C les réactions conduisant au rutile ou à la brookite soient mieux décorrélées. Les précurseurs de chacune des phases vont se former dans un domaine bien spécifique et la forte solubilité va permettre aux équilibres de complexation d'avoir lieu et d'être complètement déplacés vers la formation soit de Ti(OH)₄ soit de [Ti(OH)₂Cl₂(OH₂)₂]⁰, ce qui va conduire à la formation de phases pures, de rutile et de

brookite respectivement. Encore une fois la solubilité et donc le temps de réaction jouent un rôle très important.

- Influence de la concentration

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 60°C.

L'augmentation de la concentration en titane n'a que peu d'influence sur la répartition des phases obtenues. En effet, après 24 h du rutile pur est obtenu, alors qu'après 7 jours un domaine où la brookite est obtenue pure est visible, **Figure 20**. Les rendements sont en revanche moins bons, en effet la solubilité est plus importante dans ces conditions. La précipitation de Ti(IV) est plus lente que pour une concentration inférieure, il faut donc attendre un temps plus long pour que la précipitation soit totale.

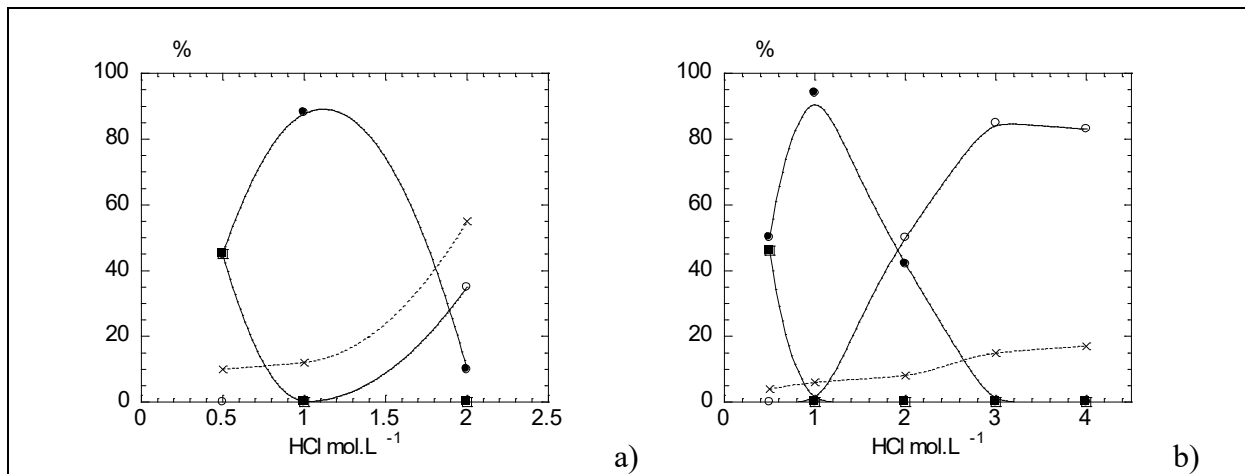


Figure 20 : Proportions relatives des phases de TiO_2 par rapport au titane introduit initialement et solubilité du titane ($TiCl_4 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) après 24 h (a) et 7 jours (b) de thermolyse à 60°C, ■ anatase, ○ brookite, ● rutile et x espèces solubles du titane

- Influence de l'ajout de sel

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $NaCl = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 60°C.

L'ajout d'une quantité importante de NaCl (4 mol.L^{-1}) modifie de façon significative la solubilité du titane. En effet, après 24 h à 60 °C, les espèces solubles représentent plus de 60 % du titane introduit pour $HCl \geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, **Figure 21**. Pour des valeurs de concentration en acide de 0,5 et 2 mol.L^{-1} , la phase rutile est obtenue pure.

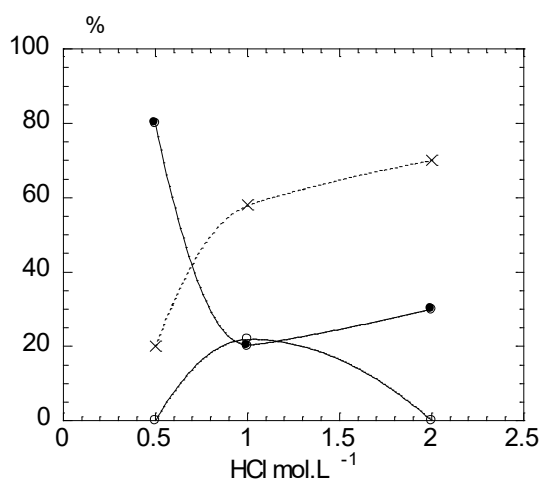


Figure 21 : Proportions relatives des phases de TiO₂ par rapport au titane introduit initialement et solubilité du titane (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et NaCl = 4 mol.L⁻¹) après 24 h à 60°C, ○ brookite, ● rutile et x espèces solubles du titane

Les particules obtenues pour HCl = 2 mol.L⁻¹ présentent une morphologie originale, **Figure 22**. En effet, le diagramme de DRX présente des raies avec des intensités relatives différentes de celles trouvées dans la littérature ou de celles obtenues pour les bâtonnets évoqués dans une partie précédente. Nous observons une diminution de l'intensité de la raie 110 au profit de la raie 002, **Figure 22-1**. Les clichés de MET montrent des particules allongées et fines sous forme d'aiguilles ainsi que quelques particules plus petites. Les observations à haute résolution indiquent que la face principale de ces aiguilles est la direction 001 (d = 0,29 nm), **Figure 22-4**.

L'ensemble de ces observations indique donc un phénomène de croissance particulier des aiguilles de rutile. Dans le milieu de formation de ce rutile, des complexes chlorés existent en solution tel que le complexe de charge nul [Ti(OH)Cl₃(OH₂)₂]⁰ (Cl/Ti = 40) qui peut se condenser et conduire à la formation du rutile selon le mécanisme proposé **Figure 23** et ainsi permettre l'obtention d'une morphologie particulière.

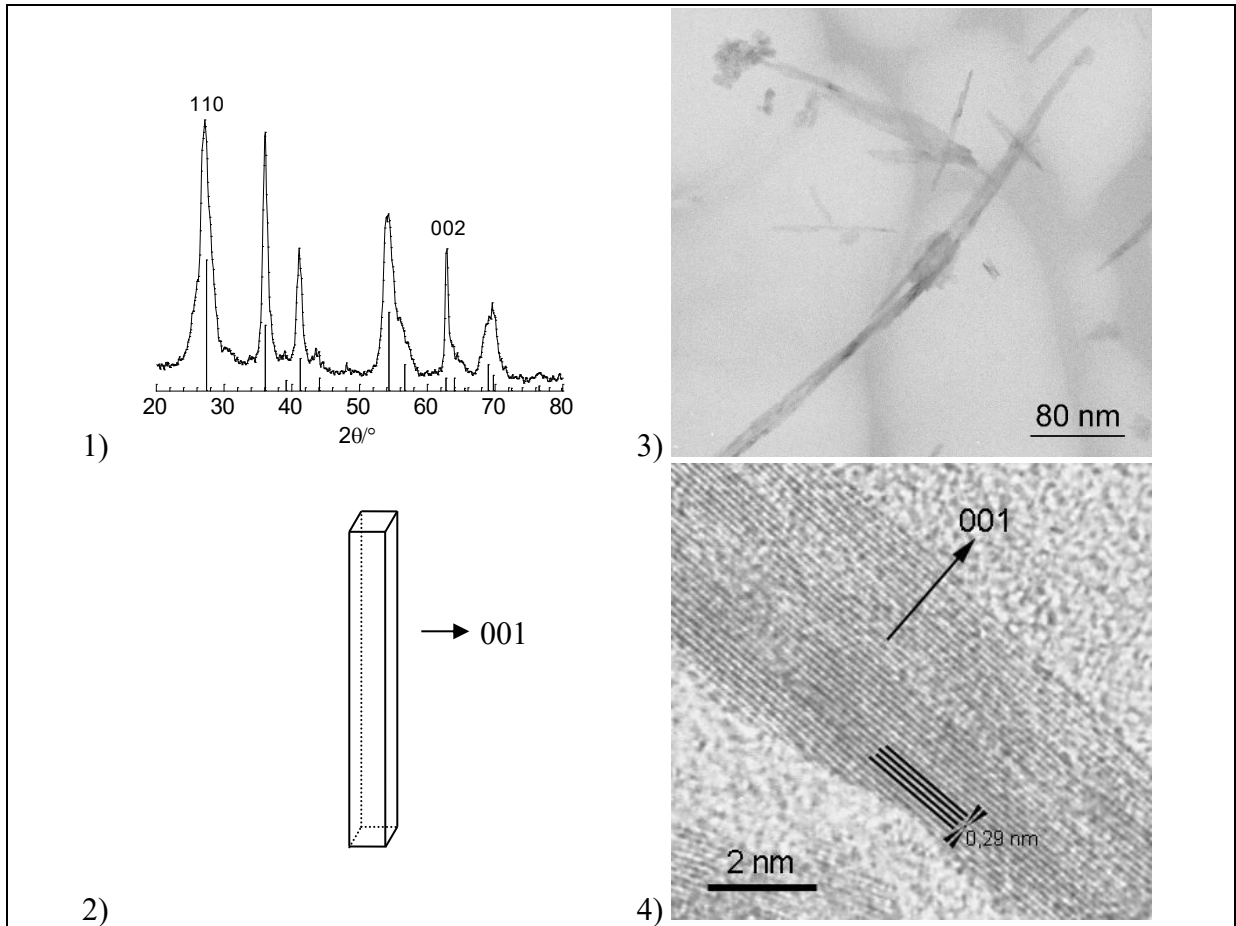


Figure 22 : Diagramme de DRX du solide obtenu (rutile) pour $\text{NaCl} = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{HCl} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C (1) ; Schéma d'une particule de rutile (2) ; Clichés de MET des particules de rutile (3) et (4)

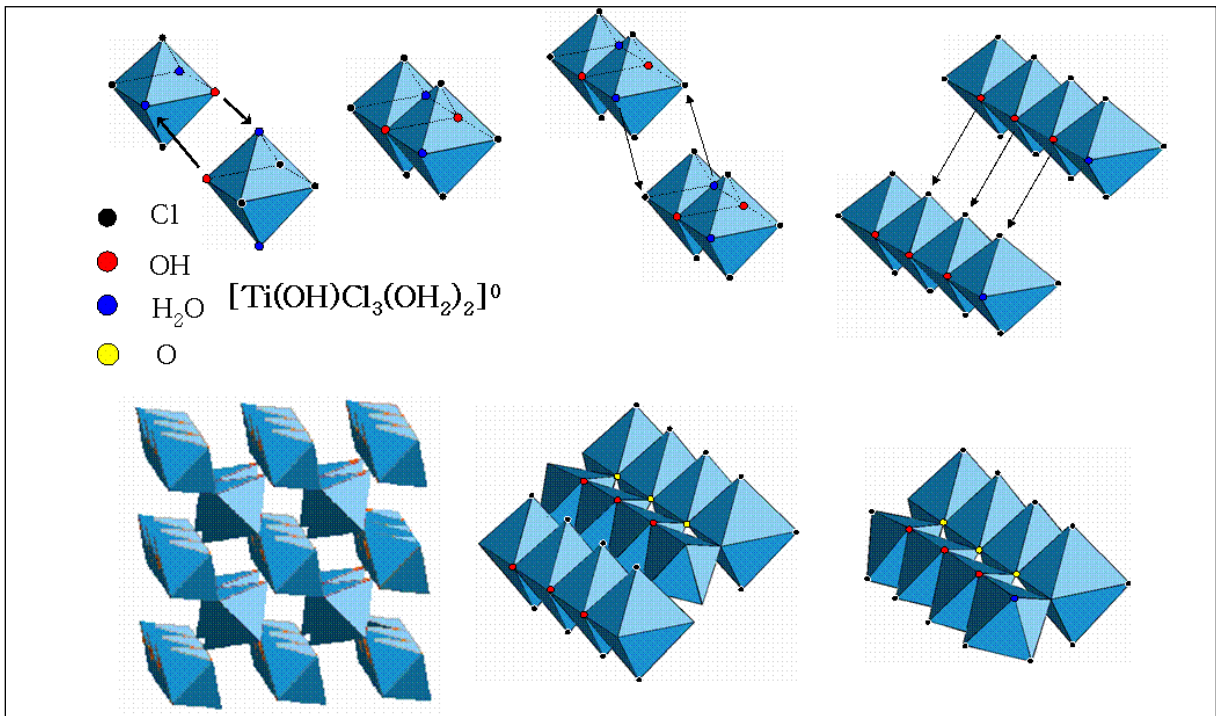


Figure 23 : Schéma réactionnel possible de formation du rutile à partir du précurseur $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2]^0$

- Influence de l'agitation

Nous avons regardé quelle était l'influence de l'agitation de la solution pendant la thermolyse sur la nature des solides obtenus. Nous nous sommes placés à 60 °C.

Protocole : Des solutions contenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl d'acidité variant de 0,5 à 2 mol.L^{-1} ont été réalisées et placées sous agitation dans un flacon en verre. Celui-ci est placé au bain marie et la température est maintenue à 60°C.

Après 24h, un solide est obtenu pour $HCl = 0,5, 1$ et 2 mol.L^{-1} . D'après la DRX, du rutile pur est obtenu pour toutes ces acidités. Les clichés de MET montrent des agrégats sphériques d'une taille de l'ordre d'un micromètre, **Figure 24**. Ces agrégats sont composés de particules allongées. Il semble probable que l'effet de l'agitation soit faible, elle n'a d'influence que sur l'état d'agrégation des particules. Elle permet aussi une homogénéisation de la solution et donc l'obtention exclusive de rutile, et non plus un mélange des trois phases.

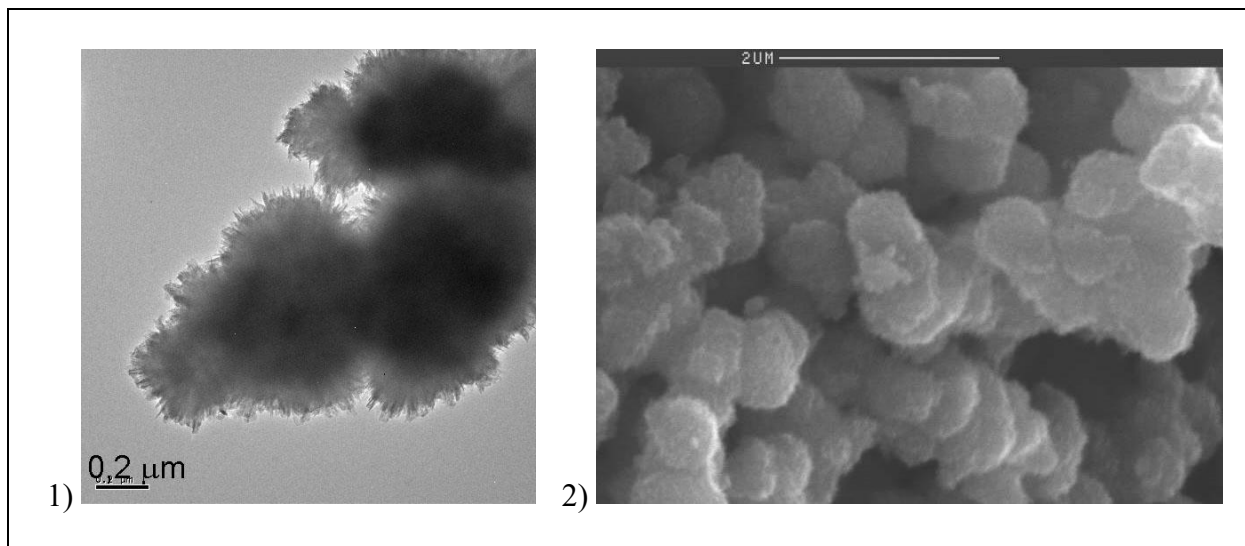


Figure 24 : Clichés de MET (1) et de MEB (2) des particules de rutile obtenues pour $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu $HCl = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ à 60°C et sous agitation après 24h

Ces résultats sont intéressants, cependant, il persiste un doute sur la similitude entre une telle étude et celles réalisées dans une étuve, la répartition de la chaleur pouvant être différente.

• Thermohydrolyse de $TiCl_4$ à 120°C

Afin de mieux appréhender l'effet de la température, nous avons réalisé des expériences à une température plus élevée.

Protocole : Des solutions contenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HCl d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à 120°C.

Après 24 heures de thermolyse à 120°C, on constate la précipitation d'un solide pour chacune des synthèses effectuées. La présence de titane soluble dans les solutions augmente quand la concentration en acide chlorhydrique augmente, Figure 25.

L'anatase n'est observée majoritairement (83%) qu'en milieu HCl 1 mol.L⁻¹. La taille des particules formées est de l'ordre de 10 nm. Quand la concentration en acide augmente, la brookite devient majoritaire. On atteint un maximum en milieu HCl 3 mol.L⁻¹. La Figure 25 montre des particules en forme de losange qui ont tendance à s'agréger. Sur les photographies de MET des plaquettes de 32 nm x 23 nm formant un angle de 79° sont observées. Ces particules forment des agrégats de 120 nm environ.

Pour la synthèse en milieu HCl 5 mol.L⁻¹, il reste 85% de titane en solution. Le solide formé est constitué de 70% de rutile et de 30% de brookite.

Les résultats obtenus sont quasiment identiques à ceux obtenus à 95°C. On observe un domaine classique de prédominance de la brookite pour un rapport molaire 17 < Cl/Ti < 31. Une différence notable concerne la taille des particules de brookite qui sont deux à trois fois plus grosses, mais avec une morphologie et une orientation cristalline similaires, ceci étant certainement dû à la température plus importante qui favorise les phénomènes de croissance.

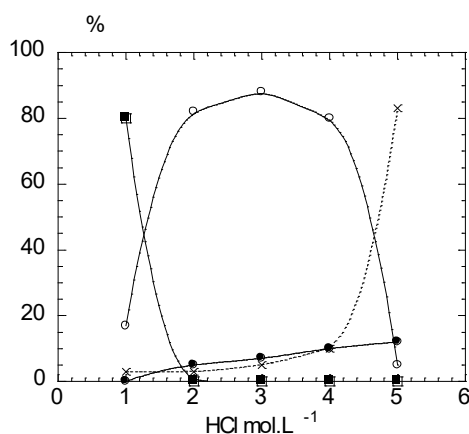


Figure 25 : Proportions relatives des phases de TiO₂ par rapport au titane introduit initialement et solubilité du titane (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹) après 24 h de thermolyse à 120°C, ■ pour l'anatase, ● pour le rutile, ○ pour la brookite et x pour les espèces solubles du titane

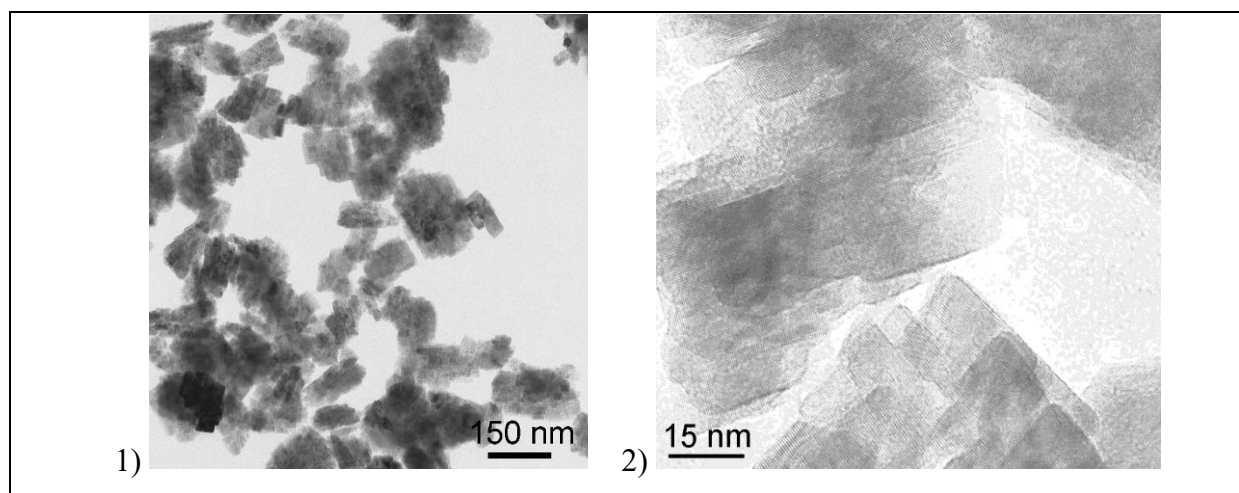


Figure 26 : Clichés de MET des particules de brookite obtenues (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹ et HCl = 3 mol.L⁻¹) après 24 h de thermolyse à 120°C

d) Conclusion

Nous avons confirmé le rôle déterminant des ions chlorure sur la précipitation de TiO_2 en milieu aqueux, ceux-ci permettent la formation d'une phase peu commune : la brookite. Les ions chlorure peuvent entrer dans la sphère de coordination de complexe de charge nulle de Ti(IV) . La concentration en anions ainsi que la température jouent aussi un rôle important sur la structure et la morphologie des particules car ils peuvent orienter la condensation en ayant une influence sur la nature du précurseur de charge nulle par exemple. La température de thermohydrolyse permet un contrôle morphologique des particules de brookite, des sphères et des plaquettes de 9 nm sont obtenues à respectivement 60°C et 95°C , alors qu'à 120°C des plaquettes plus grosses sont obtenues. De plus, nous observons un effet de la température sur les rendements des phases pures, car lorsque la température est abaissée du rutile ou de la brookite sont obtenues lorsque l'acidité est ajustée. L'agitation de la solution au cours du chauffage permet d'homogénéiser la solution et ainsi des mélanges de phases sont évités, cependant l'agitation entraîne aussi l'agrégation des particules en multipliant les chocs.

4. *Thermohydrolyse de solutions de TiCl_4 en milieu HNO_3*

Les ions nitrates ont une réputation d'ions faiblement complexants. Cette propriété nous laisse envisager la possibilité de regarder essentiellement l'influence de l'acidité et le comportement du titane dans un milieu peu complexant. Peu de références portent sur la synthèse d'oxyde de titane en milieu nitrique. *Aruna et al*⁵⁷ ont rapporté la formation de rutile à partir de l'hydrolyse d'isopropoxide de titane dans l'acide nitrique, de même *Kozuka et al*⁵⁸ ont synthétisé des particules d'anatase sphériques à partir de l'hydrolyse de $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ dans HNO_3 . Quant à *Bekkerman*⁵⁹, il a reporté la synthèse des phases anatase et rutile essentiellement à partir du précurseur TiCl_4 . Nous nous sommes donc intéressés à ce milieu peu utilisé pour l'obtention de TiO_2 .

a) Hydrolyse de TiCl_4 en milieu HNO_3 peu acide

Dans un premier temps, nous avons regardé l'influence de ce milieu sur la précipitation de TiCl_4 dans une gamme de pH comprise entre 1 et 6.

Protocole : 9 mL de TiCl_4 sont introduit dans 100 mL d'une solution de HNO_3 (3 mol.L^{-1}). Environ 30 mL de soude (3 mol.L^{-1}) sont introduits avec 50 mL de la solution précédente dans 350 mL d'eau distillée ($\text{Ti} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH est ensuite ajusté avec une solution de soude (1 mol.L^{-1}).

Des résultats similaires à ceux observés en milieu HCl sont obtenus en milieu acide nitrique. Un mélange d'anatase et de brookite est obtenu en proportion équivalente (70-30) de celle obtenue en milieu HCl , comme nous le montre la diffraction des rayons X (**Figure 27-1**). Les particules obtenues présentent une morphologie classique de forme sphéroïdale (**Figure 27-2**) et les tailles sont comparables à celles obtenues en milieu HCl et une variation de la taille des particules avec le pH est également observée.

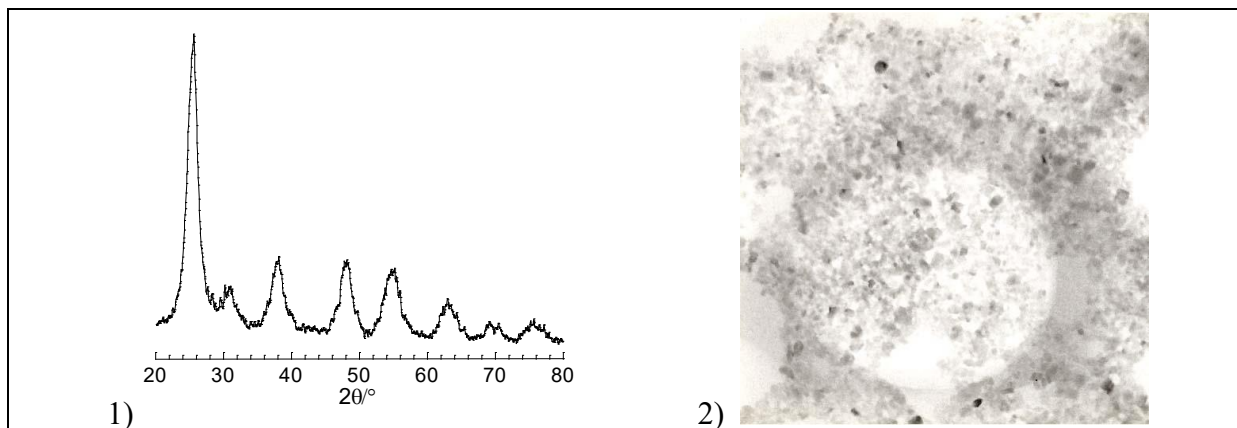


Figure 27 : Diagramme de diffraction des rayons X (1) et cliché de MET (2) du mélange obtenu (anatase et brookite) pour $Ti=0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 2 en milieu HNO_3

Le peu de changement observé par rapport au milieu HCl s'explique certainement par la nature peu complexante des ions nitrates vis-à-vis du titane. De plus les nitrates sont ici en très faible quantité rapportée au nombre de chlorure apporté par le $TiCl_4$.

b) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HNO_3 acide : obtention des phases anatase, brookite et rutile

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'hydrolyse de $TiCl_4$ en milieu nitrique avec une acidité comprise entre 1 mol.L^{-1} et 5 mol.L^{-1} .

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HNO_3 d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à $95^\circ C$.

• **Influence de l'acidité : obtention des phases anatase et brookite**

Des solutions ont été réalisées à différentes concentrations en milieu très acide. Les solides obtenus après la thermohydrolyse de $TiCl_4$ pendant 24 h sont des mélanges des différentes phases de TiO_2 , anatase, brookite et rutile. De plus, il faut noter que la solubilité du titane est très différente de celle mesurée en milieu HCl. Après 24 h de thermolyse de $TiCl_4$ à $95^\circ C$ en milieu HNO_3 , la solubilité est très faible sur tout le domaine de concentration exploré (entre 1 et 5 mol.L^{-1}). Pour le milieu HCl, la solubilité est assez faible entre $1 < [HCl] < 4 \text{ mol.L}^{-1}$, puis augmente fortement pour $[HCl] > 4 \text{ mol.L}^{-1}$. Près de 80% de Ti(IV) reste soluble pour $HCl = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, **Figure 28**. La nature peu complexante des ions nitrates vis-à-vis du titane est certainement responsable de ce phénomène. Ces différences de solubilité impliquent donc des différences de comportement du titane dans ces deux milieux.

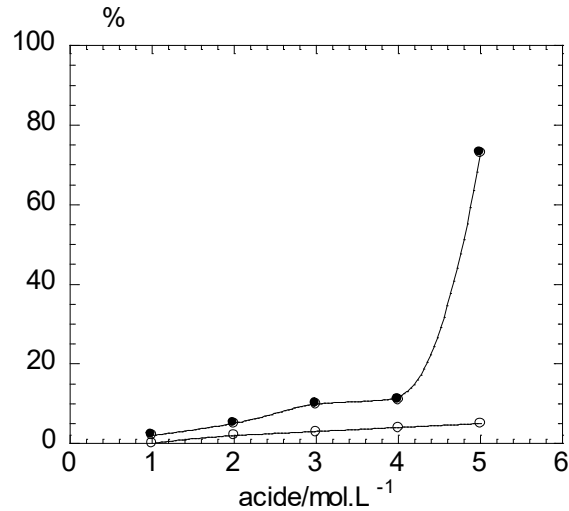


Figure 28 : Fraction des espèces solubles du titane après 24h de thermolyse de TiCl_4 à 95°C , (○) pour HNO_3 , (●) pour HCl

La **Figure 29** présente les proportions relatives des phases de TiO_2 obtenues en fonction de la concentration en acide nitrique. Après un vieillissement de 24 h, les résultats peuvent être séparés en deux parties, dans lesquelles on voit clairement la prépondérance d'une des phases de l'oxyde de titane. Le premier domaine correspond à des concentrations d'acide nitrique comprises entre $0,5$ et 2 mol.L^{-1} et le deuxième à des concentrations comprises entre 2 et 5 mol.L^{-1} .

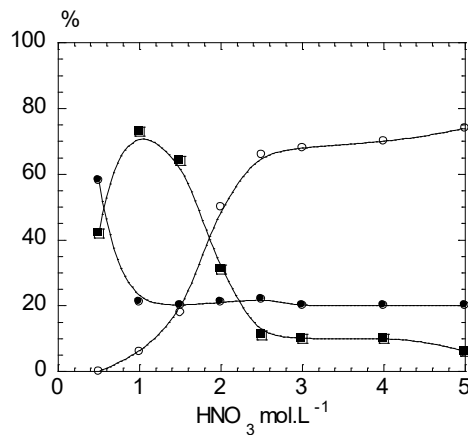


Figure 29 : Proportions relatives des phases de TiO_2 ($\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) après 24 h à 95°C . (■) anatase, (○) brookite et (●) rutile

Entre $0,5 < \text{HNO}_3 < 2 \text{ mol.L}^{-1}$, la phase la plus métastable, l'anatase, est la phase prépondérante. Par exemple pour $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, La phase anatase représente 70% de l'ensemble des phases de TiO_2 présentes. Les 30% restants sont un mélange de brookite et majoritairement de rutile, **Figure 30-1**. Le mélange initialement obtenu est composé de particules montrant une morphologie assez similaire, plutôt sphérique. Les particules obtenues sont agrégées en paquet d'une cinquantaine de nanomètres, **Figure 30-3**.

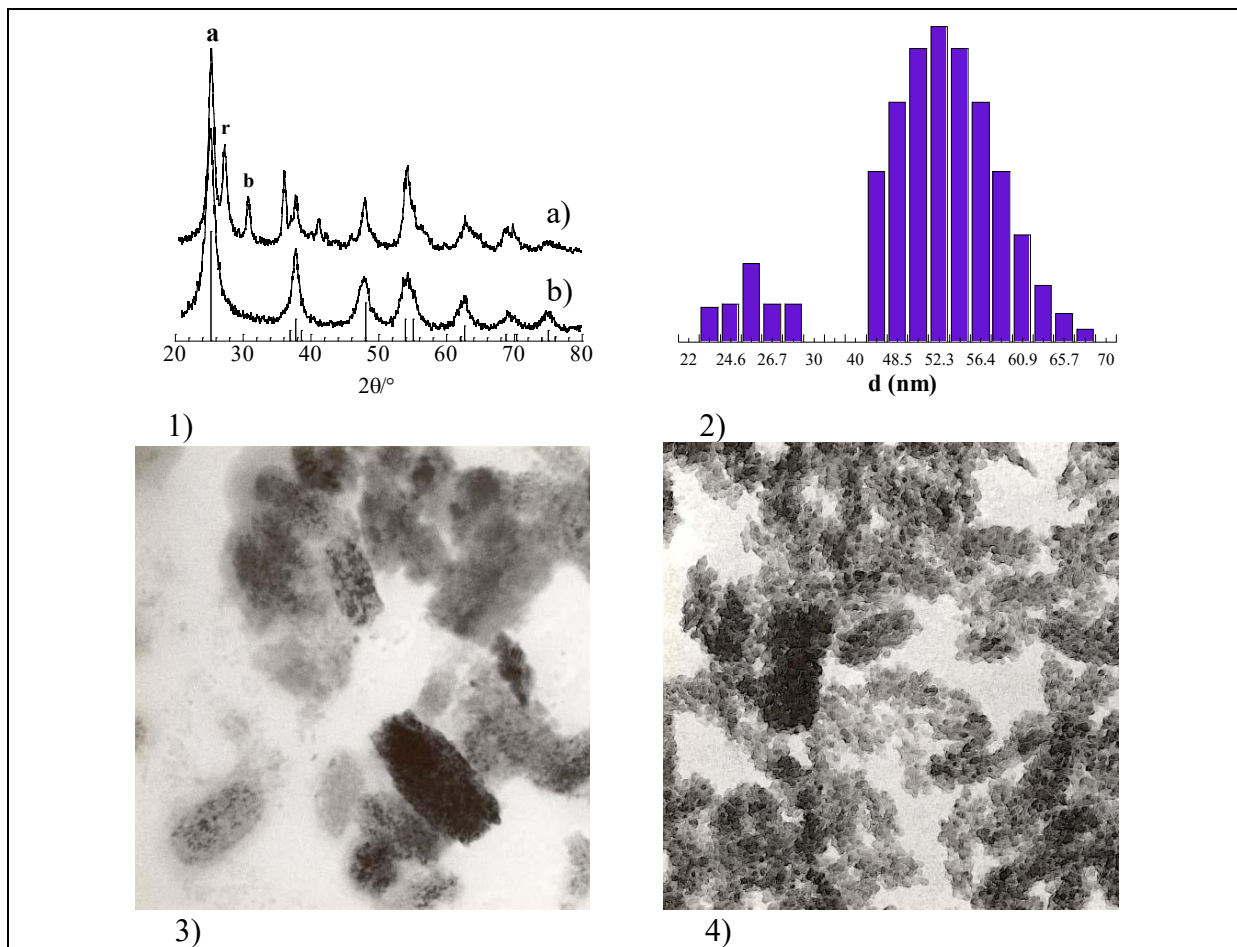


Figure 30 : Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange initial (1a) et d'anatase pure (1b) obtenue après peptisation (a pour l'anatase, b pour la brookite et r pour le rutile), DQEL des particules d'anatase obtenues après peptisation (2), clichés de microscopie électronique en transmission des particules du mélange initial (3) et après peptisation (4) (pour $Ti = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $HNO_3 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 95°C)

Après un lavage réalisé en milieu HNO_3 3 mol.L^{-1} , les particules sont dispersées en milieu HNO_3 à pH 2. Une partie du solide se retrouve au fond du récipient et le surnageant est blanc. La diffraction des RX montre que le surnageant est composé exclusivement d'anatase, **Figure 30-1**. Une peptisation sélective a été réalisée, celle-ci est rendue possible certainement par la plus grande taille des particules de rutile par rapport à celles de l'anatase. Le cliché de microscopie montre que l'anatase obtenue se trouve sous forme de particules sphéroïdales avec une taille moyenne de 5 nm. Les particules sont agrégées en paquets de 55 nm environ, comme le montre la mesure de Diffusion Quasi-Elastique de la lumière (DQEL), **Figure 30-2**.

L'anatase, la phase la moins stable, est obtenue majoritairement. Statistiquement, cette phase est bien plus susceptible de se former que la phase rutile. En effet, si on considère la formation du dimère $[Ti_2(OH)_8(OH_2)_2]^0$ (2 octaèdres liés par une arête) à partir du précurseur de charge nulle initial $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$, la probabilité de croissance de l'embryon conduisant à des chaînons coudés (anatase) est bien supérieure à la croissance de chaînons rectilignes (rutile), **Figure 31** ⁶⁰. Dans ces conditions de faible acidité et donc de faible solubilité, le phénomène de dissolution-cristallisation est lent et donc le rutile (la phase thermodynamiquement stable) ne se forme qu'en faible quantité au bout de 24 h ; la phase anatase est une phase transitoire qui est stabilisée dans ces conditions.

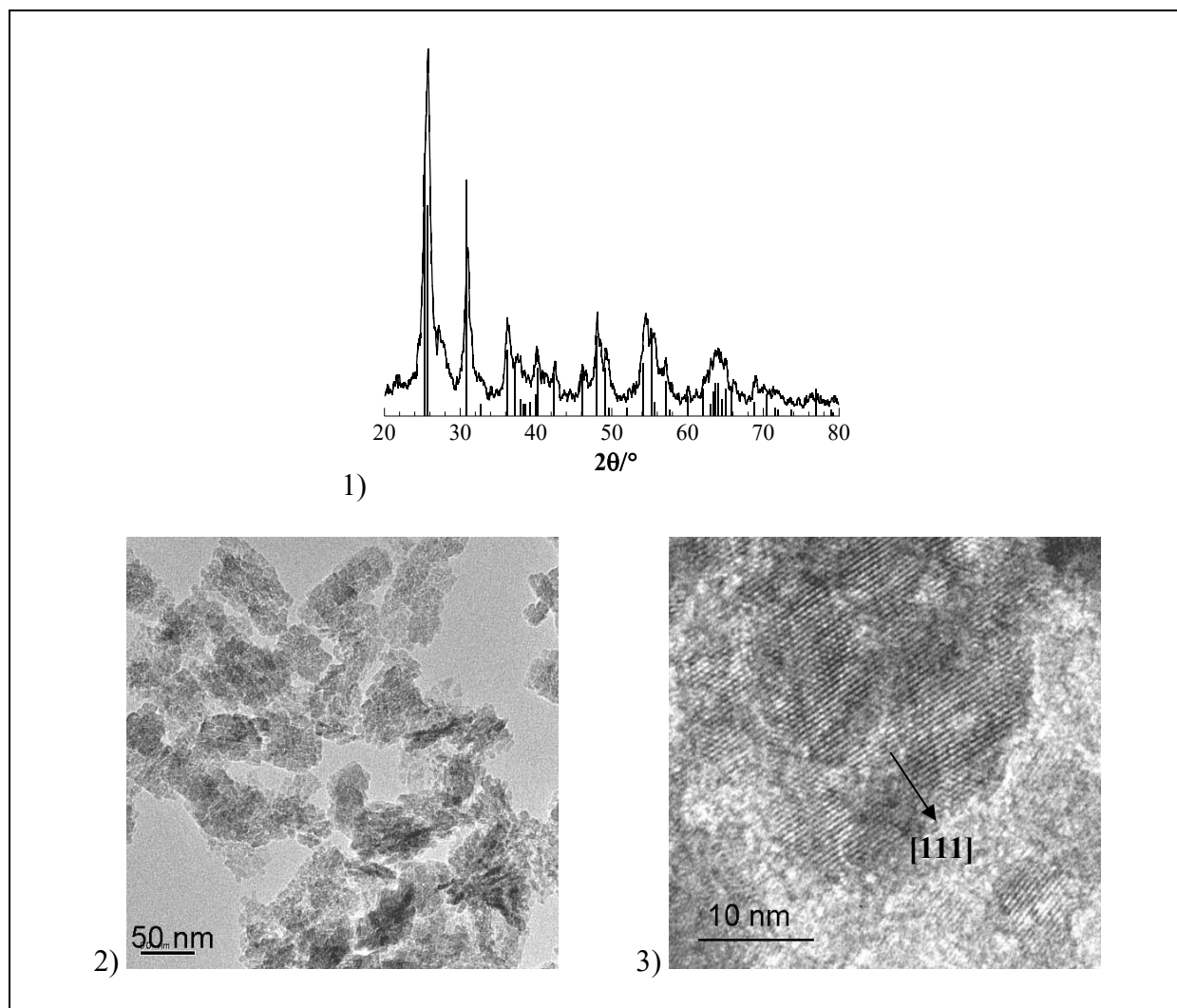


Figure 32 : Diagramme de diffraction de rayons X du mélange obtenu (brookite, rutile) pour $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ avec $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 95°C (1) ; Clichés de microscopie en transmission des particules de brookite obtenues (2) et (3)

La brookite est obtenue dans un large domaine d'acidité entre 2 et 5 mol.L^{-1} . En milieu HCl, la brookite était présente majoritairement entre 2 et 4 mol.L^{-1} , puis le rutile était la phase majoritaire pour $\text{HCl} > 4 \text{ mol.L}^{-1}$. Sur ce même domaine d'acidité en milieu perchlorate, ions non complexants, seule la phase rutile est obtenue. Il semble donc que dans ces milieux concentrés en ions nitrate, l'action de ces ions soit non négligeable, la brookite est mieux stabilisée dans ce milieu. Le rôle des complexes chlorohydroxo du titane a été mentionné pour expliquer la formation de la brookite⁴⁵. Un comportement similaire des ions nitrates pourrait être envisagé. Pourtant, des études ayant porté sur les complexes de titane en milieu nitrate n'ont pas clairement montré leur existence, et donc leur possible rôle de précurseurs de la phase brookite. *Nabivanets* a montré l'existence de complexes cationiques du titane, sans les identifier, pour une acidité allant jusqu'à $\text{HNO}_3 = 11 \text{ mol.L}^{-1}$ ⁶¹. *Golub* a isolé le composé $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ alors qu'il regardait la solubilité d'un hydroxyde de titane dans l'acide nitrique⁶². Il semble donc possible d'envisager la formation d'un complexe cationique contenant des nitrates dans sa sphère de coordination du type $[\text{Ti}(\text{OH})_a(\text{NO}_3)_b(\text{OH}_2)_{6-a-b}]^{(4-a-b)+}$. Puis lorsque la température augmente une hydrolyse peut avoir lieu et un complexe de charge nulle pourrait se former : $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_2]^0$. Ces complexes pourraient alors se condenser pour former la phase brookite de manière similaire au chemin réactionnel établi en milieu chlorhydrique,

Figure 8. Il ne nous a pas été possible de montrer l'existence de tels complexes de titane en milieu nitrique. En revanche, de tels complexes existent pour des espèces telles que le zirconium (IV)⁶³, le cérium (IV)⁶⁴, le sélénium (IV)⁶⁵ et le tellure (IV)⁶⁶. Pour le titane on peut donc supposer l'existence de complexes avec les nitrates.

• Influence du vieillissement : obtention des phases rutile et brookite

Le vieillissement des solutions à 95°C a été étudié. Nous avons vu qu'après 24h, deux phases étaient présentes en majorité : l'anatase et la brookite. Après une thermolyse d'une semaine, nous pouvons observer des changements. La **Figure 33** présente les proportions relatives des phases de TiO₂ obtenues en fonction de la concentration en acide nitrique pour une thermolyse de 7 jours. Nous observons à nouveau l'existence de deux domaines distincts. Dans un premier domaine, nous pouvons remarquer que l'anatase n'est plus la phase prédominante, mais que le rutile est maintenant présent entre 0,5 et 1,5 mol.L⁻¹. Dans un deuxième domaine, entre 2 et 5 mol.L⁻¹, la brookite est toujours présente.

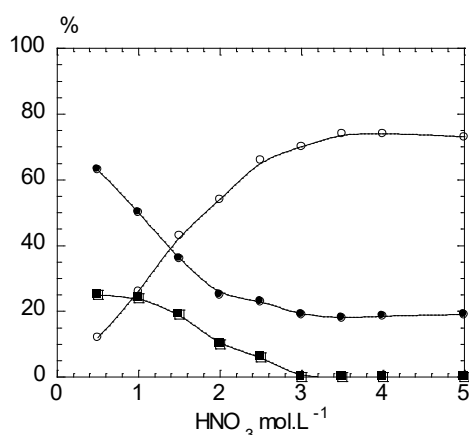


Figure 33 : Proportions relatives des phases de TiO₂ (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹) après 7 jours à 95°C, (■) anatase, (○) brookite et (●) rutile

Dans un premier domaine, nous observons la présence de rutile en tant que phase majoritaire, entre 0,5 et 1,5 mol.L⁻¹ en HNO₃. L'anatase ne représente plus que 25 % du solide environ. Sur les clichés de microscopie, nous pouvons voir qu'il y a un mélange de particules avec des morphologies bien distinctes, Figure 34-3. Les particules les plus allongées ont été identifiées comme des particules de rutile. Les plus petites particules sont composées d'un mélange des trois phases anatase, brookite et rutile. La majorité des particules de rutile se présentent sous forme de bâtonnet de 150 nm de longueur sur 15 nm de largeur. Cette morphologie est une morphologie classiquement obtenue dans d'autres milieux (HCl, HClO₄). Des plans [110] (d = 0,32 nm) sont observés dans la longueur de la particule et des plans [001] (d = 0,29 nm) dans la largeur. Les particules obtenues sont pointues en forme de crayons, les faces de la pyramide sont des plans [111] (d = 0,22 nm). Quant à la face exposée, il s'agit d'une face [1-10], Figure 34-3. La Figure 34-2 représente le schéma d'une particule de rutile.

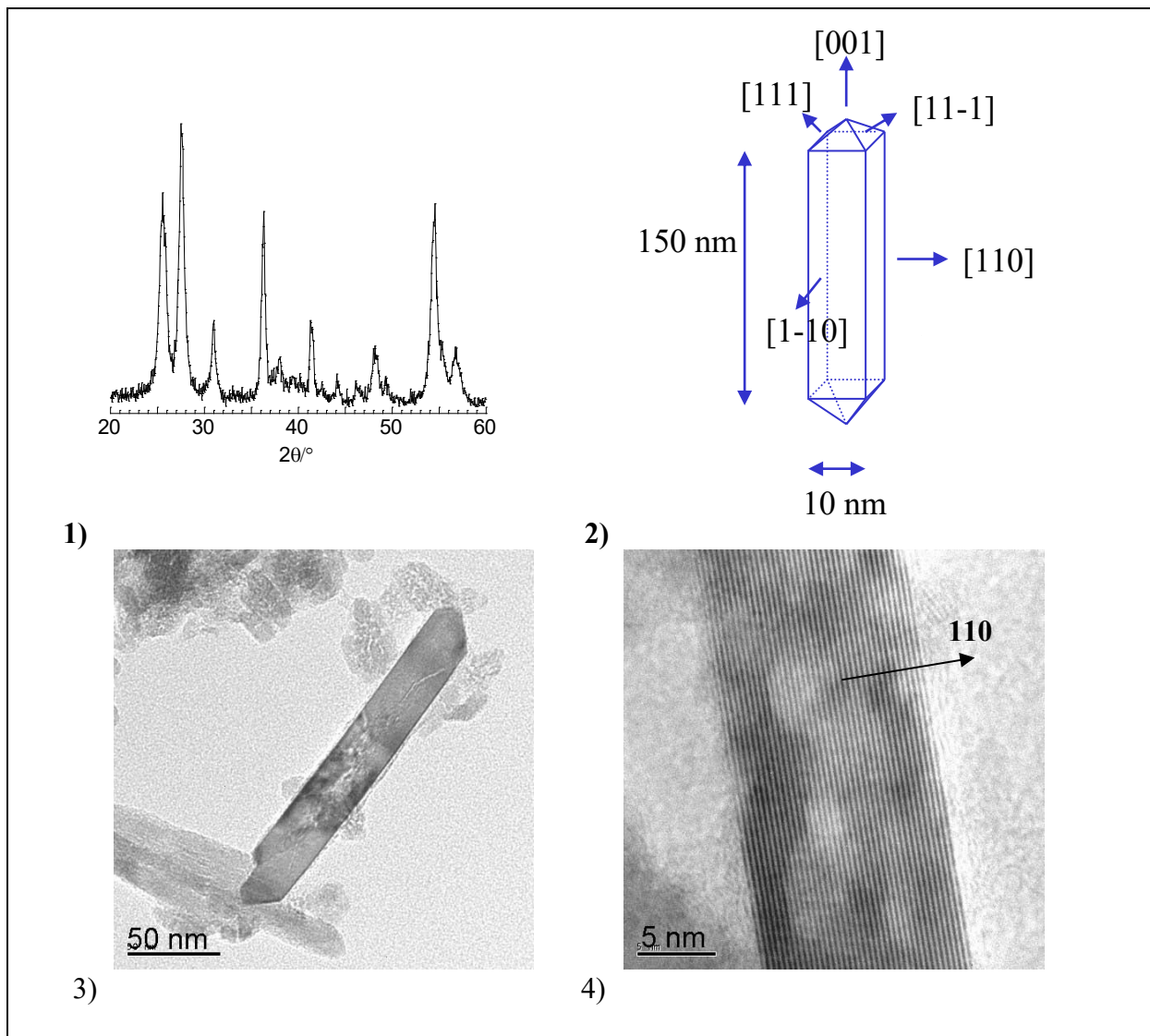


Figure 34 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange obtenu (rutile, brookite et anatase) ($Ti = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, $HNO_3 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) après 7 jours à 95°C (1) ; Schéma d'une particule de rutile, plans des faces exposées (2) ; Clichés de MET de la poudre obtenue (3) et (4)

Ainsi, après un vieillissement de 7 jours, aux plus basses acidités, la proportion de rutile a augmenté. Deux phénomènes différents ont lieu, un changement de structure cristalline ainsi qu'un changement de morphologie. Dans les premiers temps de la thermolyse, c'est l'anatase qui précipite, mais il s'agit d'une phase métastable et transitoire et en raison de sa solubilité, elle est sensible au vieillissement qui conduit à la formation de la phase thermodynamiquement stable, soit par agrégation de petites particules, soit par dissolution-cristallisation, Figure 31. Cette dernière possibilité semble plus probable en raison de la taille importante des particules et de leur régularité.

Dans l'intervalle d'acidité compris entre $1,5$ et 5 mol.L^{-1} , la phase brookite est toujours prédominante après une semaine de thermolyse à 95°C . La phase anatase n'est plus présente dans le mélange, et la proportion de rutile n'a pas beaucoup varié. Les particules de brookite n'ont pas évolué du point de vue de leur taille et de leur morphologie.

Des particules en forme de losange sont observées, et seulement de faibles variations de taille sont notées, **Tableau 11**. En milieu très acide $[\text{HNO}_3] > 4 \text{ mol.L}^{-1}$, la brookite est toujours très majoritairement présente. Il s'agit là d'une différence majeure observée en milieu HNO_3 par rapport au milieu HCl où le rutile devenait la phase prédominante au bout d'une semaine. Si on se rapporte à la solubilité du titane pour une acidité de 5 mol.L^{-1} , on s'aperçoit qu'en milieu HNO_3 il y a 5 % du titane en solution alors qu'il en reste 80 % en milieu HCl , après 24h, **Figure 28**. La formation du rutile procède par un mécanisme de dissolution cristallisation par l'intermédiaire des espèces en solution du type $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_3(\text{OH}_2)_2]^0$, (cf milieu HCl). Dans le cas de l'acide nitrique, des espèces similaires, du type $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_2]^0$ sont peu nombreuses en solution et ne permettent pas au rutile de se former au bout d'une thermolyse de 7 jours. Une thermolyse plus longue permettrait peut-être à ce phénomène de se produire. Si la brookite ne subit pas de réelle évolution, en revanche l'anatase a disparu du mélange. La plus grande solubilité de cette phase explique certainement son évolution vers les phases les plus stables.

- Variation de la taille des particules de brookite

Les particules de brookite ont été synthétisées dans différentes conditions d'acidité. L'évolution des tailles des particules a été relevée. La diffraction des rayons X effectuée entre 2,5 et 5 mol.L^{-1} de HNO_3 a montré que la taille des particules de brookite décroît faiblement lorsque l'acidité du milieu augmente quel que soit le temps de vieillissement, ce phénomène est confirmé par l'analyse des clichés de MET. De plus une faible augmentation de la taille des particules est relevée au cours du vieillissement. Celle-ci est certainement liée à la disparition des particules d'anatase qui ont contribué au mûrissement de la brookite.

$[\text{HNO}_3] \text{ mol.L}^{-1}$	2	2,5	3	3,5	4	5
d (nm) 24h	10,5	10,2	10,8	-	10,5	9,4
d (nm) 7 jours	11,2	10,9	11,5	11,2	10,2	9,7

Tableau 11 : Diamètres moyens des particules de brookite calculés à partir des largeurs de raies de diffraction des rayons X à différentes acidités

- Conclusion

L'utilisation de l'acide nitrique comme milieu réactionnel nous montre encore une fois l'importance du rôle des anions présents dans le milieu de synthèse. Les ions nitrate considérés comme des espèces peu complexantes de Ti(IV) se révèlent être des promoteurs de la phase brookite de la même façon que les ions chlorure. De plus, la brookite est obtenue sur un domaine d'acidité plus large et aux acidités les plus fortes, ce phénomène étant du à la faible solubilité du titane dans ces conditions. Nous n'observons pas d'évolution vers une phase rutile comme c'est le cas en milieu HCl . Dans ce milieu, nous avons pu observer également la formation de la phase anatase qui peut être obtenue pure après traitement.

c) Influence de la température de thermohydrolyse

● Thermohydrolyse de solution de $TiCl_4$ en milieu HNO_3 à $60^\circ C$

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HNO_3 d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à $60^\circ C$.

A $60^\circ C$, nous pouvons observer des changements par rapport aux résultats obtenus à $95^\circ C$ mais des similitudes sont observées avec le milieu HCl à même température. En effet, du rutile pur est obtenu pour des concentrations en acide de 1,5 et 2 mol.L^{-1} , **Figure 35**. Comme en milieu HCl , la diminution de la température s'accompagne d'un ralentissement de la précipitation avec comme conséquence, l'obtention directe du rutile.

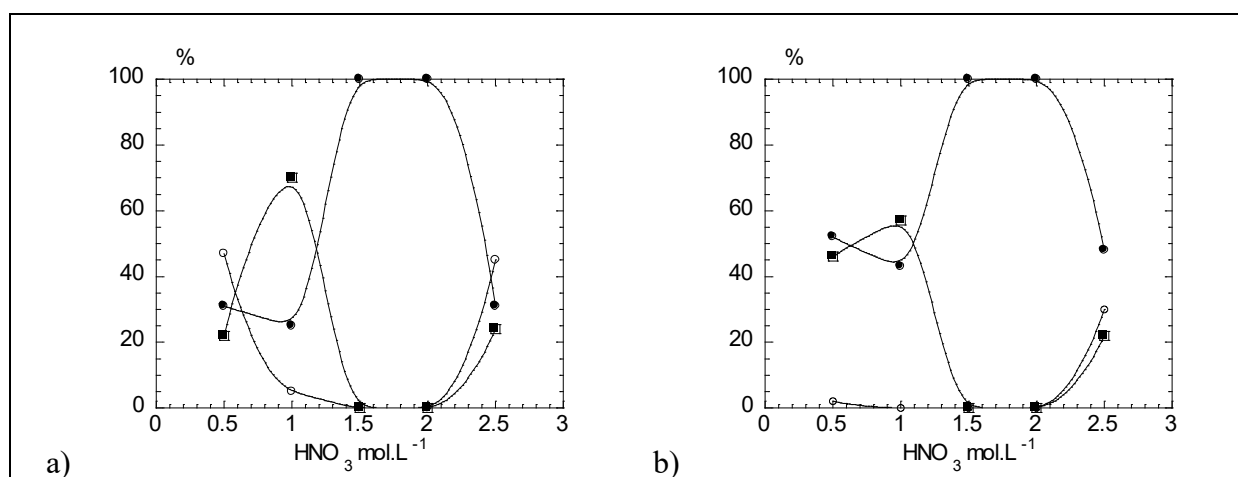


Figure 35 : Proportions des différentes phases de TiO_2 ($TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) après 24h (a) et 7 jours (b) à $60^\circ C$ pour différentes acidités, (■) pour l'anatase, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

5. Autres milieux de thermohydrolyse

Après avoir observé de nombreuses différences mais aussi des similitudes de résultats entre les milieux HCl et HNO_3 , nous nous sommes intéressés à d'autres milieux de réaction afin de faire intervenir de nouveaux paramètres et d'interpréter au mieux l'importance de la nature des anions présents lors de la synthèse.

a) Thermohydrolyse de $TiCl_4$ en milieu HBr

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au milieu HBr afin de pouvoir comparer au milieu HCl , le risque étant de voir intervenir des phénomènes rédox au cours de la synthèse.

Protocole : Des solutions comprenant $TiCl_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu HBr d'acidité variant de 1 à 5 mol.L^{-1} ont été réalisées. Celles-ci ont ensuite été étuvées à $95^\circ C$.

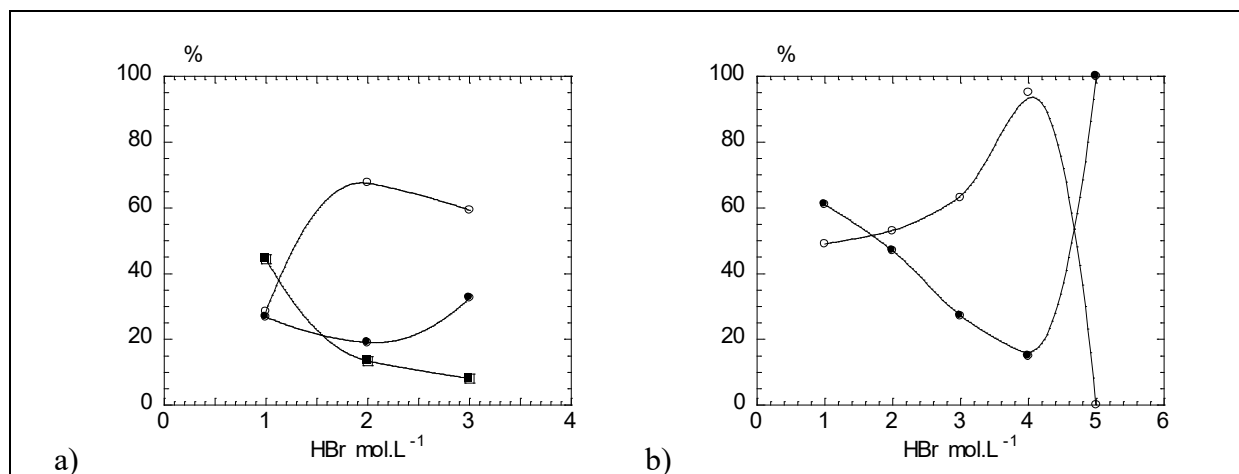


Figure 36 : Proportions des différentes phases de TiO₂ (TiCl₄ = 0,15 mol.L⁻¹) après 24h (a) et 7 jours (b) à 95°C, (■) anatase, (○) brookite et (●) rutile

Après 24h à 95°C, la précipitation n'a pas lieu pour des acidités supérieures à 4 mol.L⁻¹. Au-dessous de 4 mol.L⁻¹, l'analyse des diagrammes de DRX indique la formation préférentielle de la phase brookite après 24h et 7 jours à 95°C, **Figure 36-a** et **32-b**.

Nous pouvons observer la formation d'un mélange de rutile et de brookite pour HBr = 1 mol.L⁻¹. Sur les clichés de MET, nous observons la présence de deux types de morphologies, de longues baguettes (300 nm) et des agrégats de plus petites particules sont présents. L'étude du cliché de haute résolution a permis l'identification des bâtonnets comme appartenant à la phase rutile à partir des distances inter réticulaires ($d = 0,32$ nm pour 110), **Figure 37-a** et **33-b**.

Pour une acidité intermédiaire HBr = 4 mol.L⁻¹, nous remarquons que la brookite est la phase principalement obtenue. Elle se présente sous la forme de petites plaquettes agrégées de 5 à 10 nm.

Enfin pour HBr = 5 mol.L⁻¹, du rutile pur est obtenu sous forme de petites baguettes fines d'une longueur de 50 nm environ.

Les résultats obtenus en milieu HBr sont proches de ceux obtenus en milieu HCl dans les mêmes conditions. Cependant on peut noter une différence au niveau de la morphologie des particules de brookite qui sont mieux définies, de plus pour les plus fortes acidités, le rutile est obtenu rapidement (1 semaine contre 1 mois). Br⁻ semble avoir un rôle similaire à celui de Cl⁻. Cependant, il faudrait réaliser une mesure de solubilité afin de conclure sur la vitesse de précipitation.

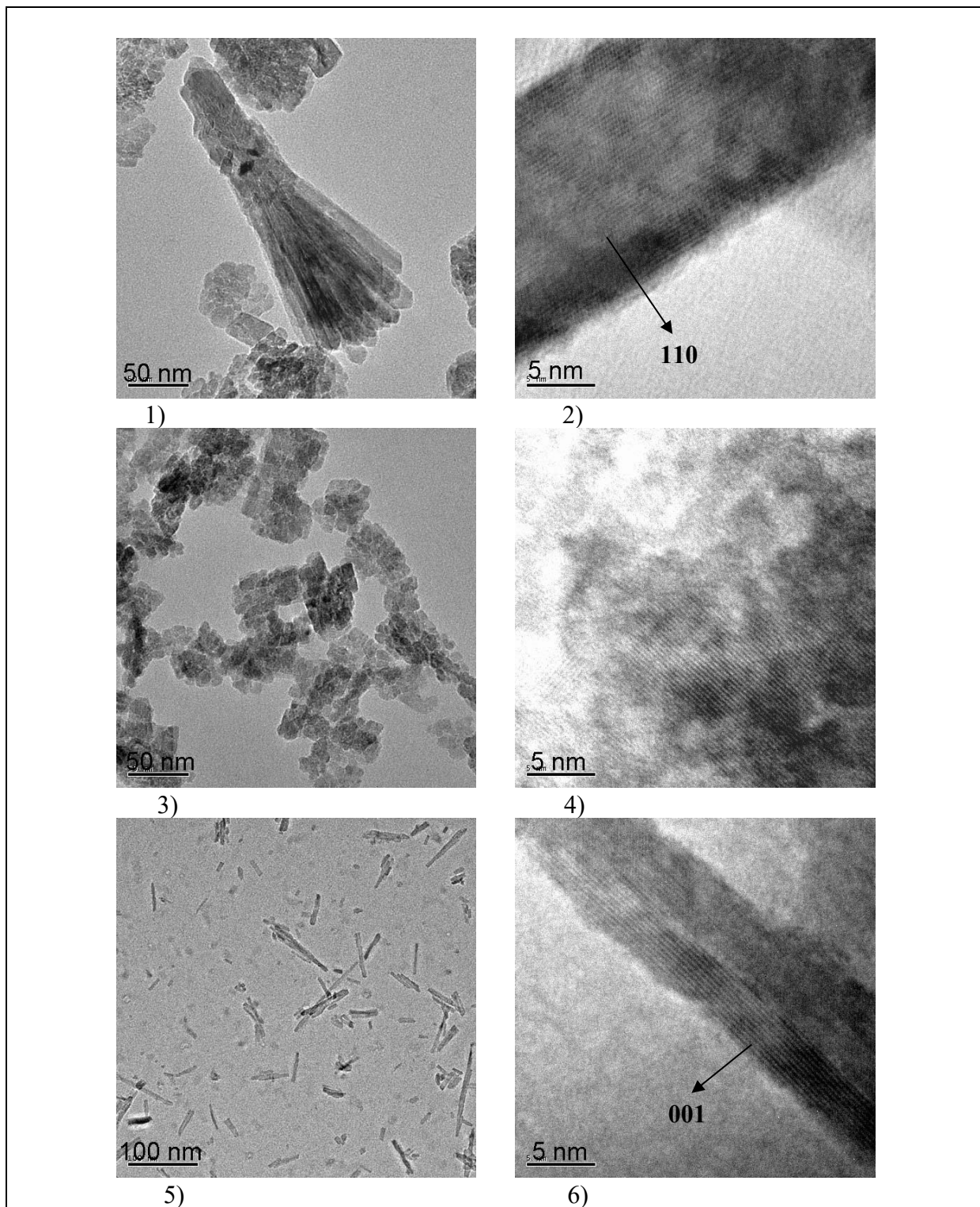


Figure 37 : Clichés de MET des particules obtenues pour $\text{TiCl}_4 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 7 jours à 95°C dans $\text{HBr} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (1) et (2) ; dans $\text{HBr} = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ (3) et (4) ; dans $\text{HBr} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ (5) et (6)

b) Thermohydrolyse de TiCl_4 en milieu H_2SO_4

Protocole : $TiCl_4$ pur est ajouté à une solution de H_2SO_4 de concentration comprise entre 1 et 5 mol.L⁻¹. Une concentration de 0,15 mol.L⁻¹ en titane est obtenue. Puis les solutions sont placées à l'étuve à 95°C.

Après 24 h, un précipité blanc est obtenu pour des acidités allant de 1 à 3 mol.L⁻¹, il s'agit en fait d'un gel. Après un mois à 95°C, aucun précipité n'est obtenu pour des acidités de 4 et 5 mol.L⁻¹. Les poudres obtenues pour les faibles acidités présentent la structure anatase et les clichés de MET montrent des particules sphériques, **Figure 38**.

Là encore, les ions sulfates sont des promoteurs de la phase anatase, mais à forte acidité la solubilité est trop importante pour permettre la précipitation.

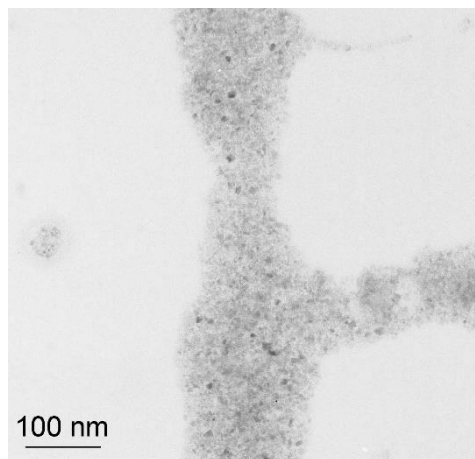
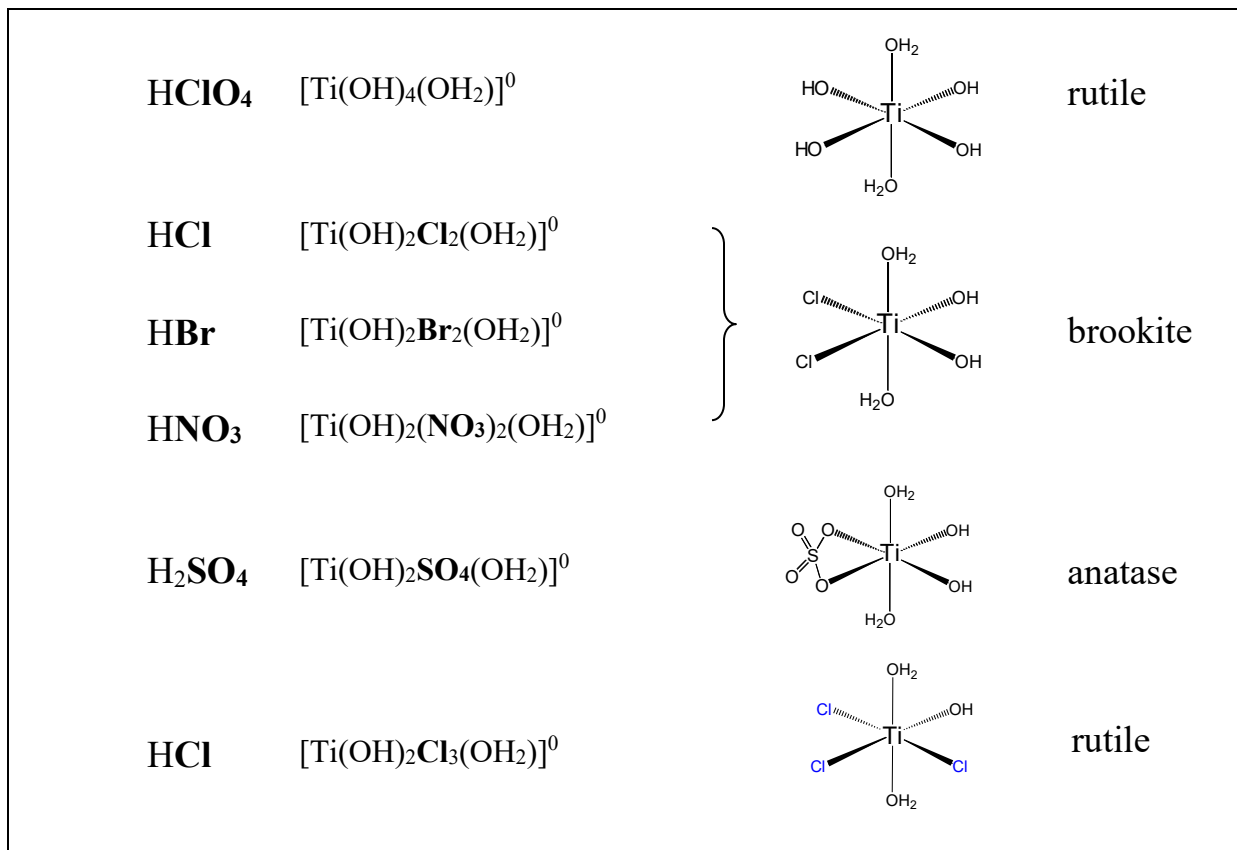


Figure 38 : Cliché de microscopie électronique en transmission de la poudre obtenue pour $HNO_3=1\text{mol.L}^{-1}$ après 7 jours de thermolyse à 95°C

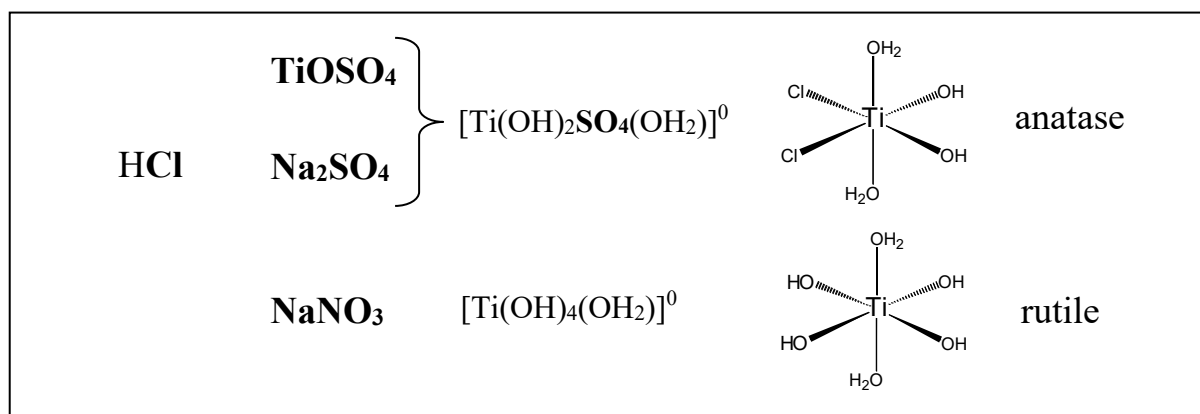
6. Conclusion

La précipitation de Ti(IV) est très riche et permet la formation des polymorphes anatase, brookite et rutile de TiO_2 . Un contrôle structural et morphologique peut être exercé sur les particules par l'intermédiaire d'un contrôle précis des conditions de synthèse (nature des anions, température, acidité).

Nous avons pu montrer que la présence d'anions, provenant de l'acide utilisé, dans le milieu de synthèse permettait la formation d'un précurseur de charge nulle spécifique conduisant de manière sélective à un polymorphe précis de TiO_2 . Dans un milieu non complexant, par exemple $HClO_4$, du rutile est obtenu provenant certainement de la précipitation du complexe $[Ti(OH)_4(OH_2)]^0$. Par contre dans d'autres milieux, HCl , HBr ou HNO_3 de la brookite est obtenue résultant sans doute de la condensation d'un complexe de type $[Ti(OH)_2X_2(OH_2)]^0$. En milieu chlorure, pour des concentrations plus importantes, un complexe trichloré peut exister et sa condensation conduit à la formation de rutile sous forme d'aiguilles. Enfin, dans un milieu sulfate, un complexe contenant un ion sulfate et formant un chélate est obtenu et conduit à la formation de la phase anatase.



L'ajout d'anions dans le milieu réactionnel sous forme de sel ou de précurseur de titane montre des modifications de réactivité, par exemple dans le milieu HCl que nous avons étudié. La présence de sulfate conduit toujours à la formation de la phase anatase quel que soit son mode d'ajout, TiOSO_4 , Na_2SO_4 ou H_2SO_4 . L'ajout d'un ion peu complexant joue surtout un rôle sur la solubilité du titane et sur la force ionique du milieu.



Nous avons également observé un effet de la température sur les temps de réactions ; ces réactions se trouvent accélérées lorsque la température est plus élevée. A de plus faibles températures, on observe une solubilité plus élevée du titane qui conduit à un ralentissement des réactions avec pour conséquence d'obtenir des phases pures.

Précurseur		Acide		Sels		Thermolyse		TiO ₂		
Nature	Conc. (M)	Nature	Conc. (M)	Nature	Conc. (M)	Température (°C)	Durée	Phases	Morphologie	Taille (nm)
TiCl ₄	0,15	HCl	1	-	-	95	1 mois	rutile	bâtonnets	100 x 25
			3	-	-	95	48 h	brookite	plaquettes	9
			5	-	-	95	1 mois	rutile	aiguilles	300 x 20
TiCl ₄	0,15	HCl	2	-	-	60	24 h	rutile	bâtonnets	50 x 10
			2	-	-	60	7 j	rutile	bâtonnets	100 x 15
			3	-	-	60	7 j	brookite	sphères	9
TiCl ₄	0,15	HCl	0,5	NaCl	4	60	24 h	rutile	?	?
			2		4	60	24 h	rutile	aiguilles	100 x 10
TiCl ₄	0,3	HCl	1	-	-	60	24 h			50 x 10
			1	-	-	60	7 j	rutile	bâtonnets	100 x 15
			3	-	-	60	7 j	brookite	plaquettes	10
TiCl ₄	0,15	HCl	1	-	-	120	24 h	rutile		?
			3	-	-	120	24 h	brookite	plaquettes	30 x 20
TiCl ₄	0,15	HCl	1	NaCl	4	95	1 mois	rutile	?	?
			3		4	95	1 mois	brookite	?	?
			5		4	95	1 mois	rutile	?	?
TiCl ₄	0,15	HCl	1	NaNO ₃	4	95	1 mois	rutile	bâtonnets	100 x 10
			5		4	95	1 mois	rutile	sphères	10
TiCl ₄	0,15	HCl	1	Na ₂ SO ₄	1	95		anatase	?	?
			5		1	95		anatase	?	?
TiOSO ₄	0,15	HCl	1	-	-	95	7 j	anatase	carrés	10
			5	-	-	95	7 j	rutile	bâtonnets	?
TiCl ₄	0,15	HNO ₃	1	-	-	95	24 h	anatase	sphères	5
			1	-	-	95	7 j	rutile	bâtonnets	200 x 15
			3	-	-	95	24 h	brookite	plaquettes	10
			3	-	-	95	7 j	brookite	plaquettes	10
			5	-	-	95	24 h	brookite	plaquettes	10
			5	-	-	95	7 j	brookite	plaquettes	10
TiCl ₄	0,15	HNO ₃	1	-	-	60	24 h	anatase	?	?
			2	-	-	60	24 h	rutile	?	?
			2	-	-	60	7 j	rutile	?	?
TiCl ₄	0,15	HClO ₄	1	-	-	95	1 mois	rutile	bâtonnets	100 x 8
			3	-	-	95	1 mois	rutile	?	?
			5	-	-	95	1 mois	rutile	sphères	8
TiCl ₄	0,15	HBr	1	-	-	95	7 j	rutile	bâtonnets	100 x 20
			3	-	-	95	7 j	brookite	plaquettes	10
			5	-	-	95	7 j	rutile	aiguilles	30 x 5
TiCl ₄	0,15	H ₂ SO ₄	1	-	-	95	7 j	anatase	sphères	5

Tableau 12 : Tableau récapitulatif de la thermohydrolyse du titane (IV) en milieu aqueux

7. Références Bibliographiques

- 1 M. J. Hollitt, I. E. Grey, B. A. O'Brien, Patent WO 9113180 1991-AU69, 1991
« *Production of synthetic rutile* »
- 2 H. Haba, Patent JP 62292699 1986-135401, 1987
« *Synthesis of rutile crystal by a floating-zone process involving heating in oxygen* »
- 3 C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3113
« *Sol gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals*»
- 4 S.T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2388
« *Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers* »
- 5 H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1694
« *Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂*»
- 6 M. Wu, A. Chen, W. Zhou, R. Xu, Guisuan Yan Xuebao, 2001, 29(6), 587
« *Synthesis of titania whiskers by hydrothermal crystallizing process* »
- 7 H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 663
« *Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase*»
- 8 M. Wu, G. Lin, D. Chen, G. Wang, D. He, S. Feng, R. Xu, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1974
« *Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide*»
- 9 Y. Li, Y. Fan, Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1387
« *A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄*»
- 10 S. Yin, H. Hasegawa, T. Sato, *Chem. Lett.*, 2002, 564
« *Phase compositional and morphological control of titania nanoparticles via low temperature dissolution reprecipitation process in liquid media*»
- 11 D. S. Seo, J. K. Lee, H. Kim, *J. Cryst. Growth*, 2001, **223**, 298
« *Synthesis of TiO₂ nanocrystalline powder by aging at low temperature*»
- 12 M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, *Langmuir*, 1999, **15**, 8822
« *Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis and characterization of nanosize rutile and anatase particles*»
- 13 Y. L. Li, T. Ishigaki, *Thin Solid Films*, 2002, 407(1-2), 79
« *Synthesis and structural characterisation of titanium oxides and composites by thermal plasma oxidation of titanium carbide* »
- 14 W. B. Allan, L. G. Bousquet, Brevet US 2182420, 1939
« *Titanium dioxide*»
- 15 S. Yamamoto, H. Nishikura, Y. Terao, 1988, Patent JP 63017221
« *Crystalline titania sol and its manufacture*»
- 16 H. Ichinose, M. Terasaki, H. Katsuki, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1996, **104**, 715
« *Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo titanate acid solution*»
- 17 L. Qi, Y. Wang, J. Ma, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21(16)**, 1301
« *Synthesis of mesoporous TiO₂ (anatase) in the absence of template*»
- 18 A. Rammal, F. Brisach, M. Henry, *Comptes rendus chimie*, 2002, **5(1)**, 59
« *Hydrothermal synthesis of TiO₂ anatase nanocrystals using hexaprismatic-shaped oxo-carboxylate complexes*»
- 19 H. Hayashi, K. Torii, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12(12)**, 3671
« *Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions*»
- 20 S. Doucet, *Bull. Soc. Miner. Crist.*, 1967, **90(1)**, 111
« *Low temperature synthesis of Wolframite, Cassiterite and Anatase*»

-
- 21 J. C. Deelman, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, 1979, **6**, 253
«Low temperature synthesis of anatase (TiO₂)»
- 22 G. Sato, S. Yusaku, H. Tsutomu, H. Hiraoka, 1987, JP 62283817
«Preparation of highly dispersed stable titania sol»
- 23 M. Iwasaki, M. Hara, S. Ito, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17(20)**, 1769
«Facile synthesis of nanocrystalline powder»
- 24 T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2002, **252**, 339
«Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method »
- 25 N. Uekawa, M; Suzuki, T. Ohmiya, F. Mori, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *J. Mater. Res.*, 2003, **18(4)**, 797
«Synthesis of rutile and anatase TiO₂ nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols»
- 26 A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13(4)**, 877
«Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy »
- 27 J. A. Ayllon, A. M. Peiro, L. Saadoun, E. Vigil, X. Domenech, J. Peral, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10(8)**, 1911
«Preparation of anatase powders from fluorine-complexed titanium(IV) aqueous solution using microwave irradiation»
- 28 B. C. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Zhang, *Chem. Comm.*, 2001, **19**, 1942
«Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation»
- 29 W. Guo, Z. Lin, X. Wan, G. Song, *Microelectronic Eng.*, 2003, **66(1-4)**, 95
«Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO₂ by hydrolysis of titanium alkoxides»
- 30 T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121(7)**, 1613
«Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions »
- 31 T. Oyama, Y. Imura, K. Takeushi, T. Ishii, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15(7)**, 594
«Synthesis of rutile and anatase TiO₂ fine particles with a TEA-CO₂ laser»
- 32 W. Kagohashi, M. Kono, M. Azuma, 2001 Patent JP 2001287997
«Low-cost manufacture of large and pure anatase-rich titania single crystals for photocatalysts »
- 33 C. Xu, Y. Zhan, K. Hong, G. Wang, *Solid State Comm.*, 2003, **126(10)**, 545
«Growth and mechanism of titania nanowires»
- 34 T. Tran, *Tap Chi Hoa Hoc*, 2003, **41(1)**, 125
«Electrochemically catalyzed sol-gel process synthesis and characterizations of TiO₂ anatase»
- 35 I. Keesmann, *Zeit. Anorg. All. Chem.*, 1966, **346(1-2)**, 30
«The hydrothermal synthesis of brookite »
- 36 K. L. Berry, Patent US 3338677 19640917, 1972
« Brookite fibers »
- 37 E. Scharzmann, K. H. Ognibeni, *Zeit. Fuer Naturforschung*, 1974, **29(5-6)**, 435
« Hydrothermal synthesis of brookite TiO₂ »
- 38 T. Mistuhashi, M. Watanabe, *Minerological Journal*, 1978, **9(4)**, 236
« Brookite formation from precipitates containing calcium ions »
- 39 T. Oota, I. Yamai, H. Hajime, *Yogio Kyokaiishi*, 1979, **87(10)**, 512
« Hydrothermal synthesis of brookite from various titanium compounds and its formation mechanism »
- 40 T. Nagase, T. Ebina, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, M. Chatterjee, *Chem. Lett.*, 1999, **(9)**, 911

-
- « *Hydrothermal synthesis of brookite* »
41 T. Koyanagi, M. Komatsu, Patent JP 2000335919 1999-148423, 2000
« *Manufacture of fine titanium oxide particle containing brookite crystal* »
42 Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, *J. Am. Cer. Soc.*, 2000, **83(10)**, 2634
« *Hydrothermal preparation of nanosized brookite* »
43 Y. Zheng, E. Shi, S. Cui, W. Li, X. Hu, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, **19(16)**, 1445
« *Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites* »
44 H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10(5)**, 1151
« *Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media* »
45 A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11(4)**, 1116
« *Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermohydrolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media* »
46 J. H. Lee, Y. S. Yang, *Kongop Hwahak*, 2003, **14(1)**, 103
« *Synthesis of nanosized brookite-type titanium dioxide powder by hydrolysis of TiCl₄ in aqueous hydrochloric acid used as reaction medium* »
47 J. H. Lee, Y. S. Yang, *Han'guk Chaelyo Hakhoechi*, 2002, **12(12)**, 947
« *Synthesis of nanosized brookite-type titanium dioxide powder from TiOCl₂ solution by homogeneous precipitation reaction* »
48 T. Wakamatsu, T. Fujiwara, K. N. Ishiwara, P. H. Shingu, *Funtai oyobi Funmatsu Yakin*, 2001, **48(10)**, 950
« *Formation of brookite-type TiO₂ titania by mechanical alloying* »
49 A. Pottier, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 1999, Précipitation de cations métalliques en solution aqueuse. Influence de l'acidité sur les caractéristiques des particules d'oxyde,
50A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 2003,
« *Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy* »
51 L. Vayssières, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1998, **205**, 205
52 C. Froidefond, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2001
« *Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxyhydr)oxydes d'aluminium* »
53 A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, 1999, **12**, 1253
« *Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media* »
54 B. I. Nabivanets, L. N. Kudritskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1967, **7(2)**, 789
« *Determination of the composition and dissociation constants of titanyl chloro complexes* »
55 W. B. Allan, L. G. Bousquet, Brevet US 2182420, 1939
« *Titanium dioxide* »
56 A. K. Babko, E. A. Mazurenko, B. I. Nabivanets, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1969, **14(8)**, 1091
« *The sulphato-complexes of titanium (IV)* »
57 S. T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2388
« *Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers* »
58 H. Kozuka, Y. Takahashi, G. Zhao, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 2000, **358(1-2)**, 172
« *Preparation and photoelectrochemical properties of porous thin films composed of submicron TiO₂ particles* »
59 L. I. Bekkerman, I. P. Dobrovol'skii, A. A. Ivakin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1976, **21**, 223
« *Effect of the composition of titanium (IV) solutions and conditions of precipitation on the structure of the solid phase* »
60 J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Ed., 1994, 100
61 B. I. Nabivanets, *Zh. Neorg. Khim.*, 1972, **7(2)**, 412

-
- 62 A. M. Golub, A. F. Tishchenko, I. F. Kokot, A. M. Kalinichenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 1971, **34(6)**, 533
«Dissolution of titanium hydroxide in nitric acid»
- 63 B. I. Nabivanets, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1961, **6, 5**, 586
«Electromigration of zirconium ions in perchloric, hydrochloric, and nitric acids»
- 64 I. A. Lebedev, B. F. Myasoedov, V. Y. Frenkel, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1973, **18(12)**, 1716
«Spectrophotometric investigation of complex formation by cerium (IV) in aqueous nitric acid»
- 65 E. N. Oganessian, E. E. Kapantsyan, R. A. Sarkisyan, B. I. Nabivanets, G. G. Babayan, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1985, **30(7)**, 1070
«Nitrate complexes of selenium (IV) in solution»
- 66 E. N. Oganessian, E. Kapantsyan, B. I. Nabivanets, G. G. Babayan, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1982, **27(8)**, 1124
«Nitrato-complexes of tellurium (IV) in solution»

Chapitre 3 : Influence de la température, de l'acidité et des phénomènes d'oxydation sur l'hydrolyse de TiCl_3 en milieu aqueux

L'examen de la littérature montre que TiCl_3 n'a été jusqu'à présent que très peu utilisé comme précurseur pour l'obtention des oxydes de titane. Des exemples récents concernent la synthèse électrochimique de film de TiO_2 . Dans le but de trouver de nouvelles morphologies de particules de TiO_2 et nous trouvant devant un champ jusqu'ici peu exploré auparavant, il nous a paru intéressant de nous pencher sur l'hydrolyse du Ti(III) en solution aqueuse. Les premiers tests ont consisté en l'exploration des effets de l'acidité en milieu HCl afin de pouvoir comparer les résultats précédemment obtenus en hydrolysant TiCl_4 ¹. Ces expériences vont nous permettre de mettre en évidence l'effet de l'oxydation combinée aux étapes classiques de précipitation, sur la structure, la morphologie et la taille des particules de TiO_2 .

Dans cette partie, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'hydrolyse de TiCl_3 en milieu aqueux en fonction de l'acidité et de la température. Puis, nous avons examiné la co-hydrolyse des cations Ti(III) et Ti(IV).

1. Comportement de TiCl_3 en milieu aqueux

a) Rappels bibliographiques

- Phases stables obtenues à partir de Ti(III)

Dans la littérature, on trouve peu de travaux concernant l'hydrolyse de TiCl_3 en milieu aqueux. *Pecsok et al*² ont reporté l'hydrolyse de TiCl_3 et ont mis en évidence la formation du complexe $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5^{2+}$ dans le tout premier temps de l'hydrolyse quand le pH est inférieur à 3. Ils donnent une constante de formation égale à $K_1=12.71$ à 25°C. *Ookubo et al*^{3, 4} ont effectué la synthèse d'un oxyde de titane hydraté en partant de la précipitation de TiCl_3 en présence d'urée, ils ont montré la formation d'oxydes doubles Ti_6O_{11} et Ti_7O_{13} dans lesquels Ti^{3+} et Ti^{4+} coexistent, l'espèce Ti(III) étant stabilisée par la présence d'urée. Ils ont également synthétisé un mélange de rutile et de brookite. *Ragai et al*⁵ ont montré la formation de gels de TiO_2 par la réaction de TiCl_3 avec l'ammoniac et qui conduisent selon le pH après chauffage à 500°C à la formation de rutile ou d'anatase. De la brookite pure de taille nanométrique (11 nm) a été obtenu par *Othani et al*⁶, à partir d'une solution de TiCl_3 (0,09 mol.L⁻¹) dans HCl (1,5 mol.L⁻¹) dans laquelle un flux d'air est maintenu. La solution est chauffée à 95 °C pendant 20h en présence de CH_3COONa (0,25 mol). Ils ont montré que la façon de chauffer, en une ou plusieurs fois, joue sur les proportions de brookite et de rutile obtenues. Dans toutes ces études l'hydrolyse de TiCl_3 en milieu aqueux se fait avec l'utilisation d'agents aidant la synthèse ; *Pedraza et al*⁷ ont montré que du rutile pur pouvait être obtenu sous forme de bâtonnets d'une longueur de 100 nm environ par oxydation de TiCl_3 par l'air en milieu aqueux. La synthèse électrochimique de TiO_2 est quant à elle assez courante. En effet l'oxydation du titane se trouve contrôlée bien plus facilement dans ces conditions que par oxydation chimique. Cependant seuls des films composés d'anatase ont été obtenus⁸ avec parfois des morphologies contrôlées^{9, 10}. Le Tableau 13 résume les synthèses trouvées dans la littérature à partir de TiCl_3 par différentes méthodes.

Ref	Méthode	Mode opératoire			Commentaires
		précurseur	milieu	température	
Caglioti ¹¹ 1932	Synthèse hydrothermale	TiCl ₃ Ti(SO ₄) ₃		390°C (3h)	Rutile Anatase
Borchardt ¹² 1972	Synthèse hydrothermale	TiCl ₃	NaCl, KCl + 4%TiO ₂ rutile	890-1100°C	Fibres de rutile
Ragai ⁵ 1984	Synthèse hydrothermale	TiCl ₃	NH ₃ ou carbonate d'ammonium	500°C	pH 2,3 à 5 : rutile pH 6,2 à 7 : anatase
Chen ¹³ 1998	Synthèse hydrothermale	TiCl ₃		800°C	Rutile (100 nm)
Bokhimi ¹⁴ 2002	Synthèse hydrothermale	TiCl ₃	acide		Aiguilles de rutile
Othani ⁶ 1985	Hydrolyse	TiCl ₃ (0,09M)	HCl (1,5M) + CH ₃ COONa	95°C (20h)	Brookite de 11 nm
Ookubo ^{3, 4, 15} 1989	Hydrolyse	TiCl ₃	urée	Reflux (8h)	Rutile + Brookite 150nm Ti ₆ O ₁₁ + Ti ₇ O ₁₃ (7,7 nm)
Pedraza ⁷ 1999	Hydrolyse	TiCl ₃	H ₂ O	Synthèse RT (60h) Vieillissement 120°C	Rutile
Sun ¹⁶ 2002	Hydrolyse	TiCl ₃	(CH ₃) ₄ NOH		Baguettes de rutile 100-200 nm
Kavan ⁸ 1993	Synthèse électrochimique	TiCl ₃		450°C	Anatase
Zhang ^{9, 10} 2001	Synthèse électrochimique	TiCl ₃	Substrat Au		Film de fils d'anatase de 15 nm de diamètre

Tableau 13 : Rappels bibliographiques concernant la synthèse de TiO₂ par la précipitation de Ti (III)

● Espèces du Ti(III) en milieu aqueux

L'introduction de TiCl₃ (Fluka 15%) (4 mL) dans de l'eau (50 mL) forme une solution violette (pH de l'ordre de 0,5). Le spectre UV-visible de la solution présente un maximum d'absorption pour $\lambda = 498$ nm, ainsi qu'un épaulement centré à $\lambda = 562$ nm, Figure 39. Ce spectre est caractéristique de la présence de Ti(III) en solution et peut être décrit comme suit : le Ti(III) étant 3d¹ nous pouvons observer une transition d-d avec un dédoublement de type Jahn-Teller dynamique de l'état ²E_g du Ti(III) octaédrique. En dessous de pH 1, le Ti(III) est principalement sous forme de complexe aquo Ti(OH)₂6³⁺, tandis qu'entre pH 1 et 3, la présence majoritaire du complexe monohydroxylé Ti(OH)(OH)₂5²⁺ a été mise en évidence par *Pecsok et al*². La constante de formation de ce complexe est K₁=12.71 à 25°C. Lors de l'addition de soude, la solution devient de plus en plus foncée et un solide de couleur noire commence à précipiter (pH > 3). La couleur de la solution passe de violet à noir. Le spectre d'absorption à pH 3 possède

2 pics dont l'un est toujours situé à $\lambda = 498$ nm, et l'autre à $\lambda = 710$ nm, Figure 39. Ce phénomène a été attribué à la formation d'un dimère du Ti(III) avec création d'un pont oxo de formule $Ti_2O(OH_2)_{10}^{4+}$. Cette espèce a été mise en évidence par RPE de solutions de $TiCl_3$ gelées, une étude quantitative a montré qu'il était présent pour 1% à pH 1 et pour 10% à pH 3¹⁷.

La couleur noire observée n'est pas en accord avec la présence d'un complexe mono- ou dimère. Cela semble plutôt indiquer la présence d'une espèce polycationique qui pourrait être mixte car un transfert d'intervalle entre Ti(III) et Ti(IV) serait plus en accord avec la longueur d'onde trouvée.

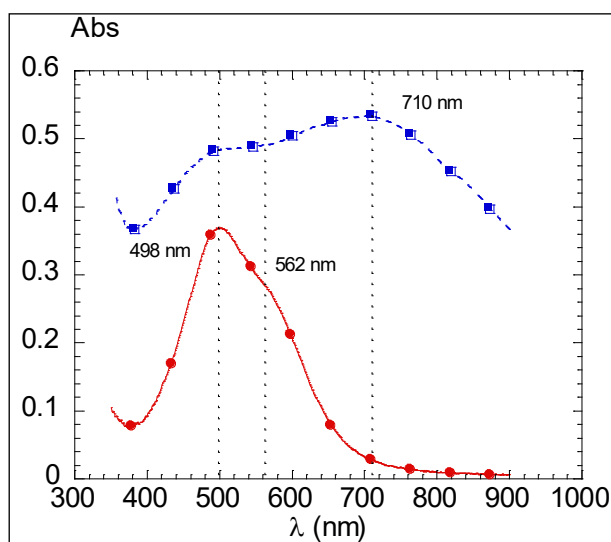


Figure 39 : Spectres d'absorption d'une solution de Ti^{3+} à pH 0,5 (●) et à pH 3 (■)

b) Etude de l'hydroxylation de $TiCl_3$ en milieu aqueux

● Dosage d'une solution de $TiCl_3$ par la soude

Le dosage d'une solution de $TiCl_3$ (15%) ($c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) dans HCl (5-10%) par la soude a été conduit sous atmosphère non contrôlée. La Figure 40 montre la courbe de dosage $pH=f(V)$; on peut discerner deux points équivalents sur cette courbe. Le premier doit correspondre au dosage de l'acide HCl et au début de l'hydroxylation du Ti(III). Le deuxième point équivalent pourrait correspondre à la formation du composé $Ti(OH)_3$. Des dosages ont aussi été réalisés en ajoutant différents sels à la solution de départ (NaCl, Na_2SO_4 ou $NaNO_3$). Pour NaCl et Na_2SO_4 une courbe similaire est obtenue, en revanche lorsque $NaNO_3$ est ajouté il réagit avec la solution qui devient marron dans un premier temps puis blanche, le $Ti(OH)_3$ réduit NO_3^- en NH_3 et forme TiO_2 ¹⁸.

Si on estime qu'au deuxième saut de pH on a la précipitation de $Ti(OH)_3$, on peut calculer, à partir de la concentration en titane, que le premier saut de pH correspond à la consommation de deux OH^- , c'est-à-dire à la formation de l'espèce dihydroxylée de Ti^{3+} : $Ti(OH)_2(OH_2)_4^+$, ou bien à un polycation avec $Ti/OH = 1/2$.

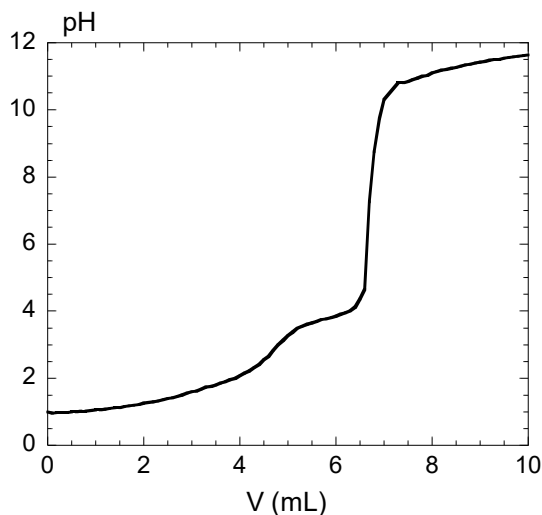


Figure 40 : Courbe de dosage d'une solution de TiCl_3 (15%) dans HCl (5-10%) par une solution de soude

• Voltammétrie cyclique

Protocole : 4 mL de TiCl_3 sont ajoutés à 50 mL d'eau distillée, puis le pH est fixé à 0.5, 1, 1.5, et 2 avec des solutions de soude. Un montage à 3 électrodes est réalisé avec pour référence une électrode au sulfate mercurieux ($ESM = 0,65V/ENH$) et deux électrodes de platine. La vitesse de balayage est fixée à 1V/s.

Les voltammogrammes réalisés sur des solutions de Ti(III) indiquent clairement des variations avec le pH, et donc avec les espèces présentes en solution, Figure 41. On observe la présence d'une vague anodique autour de 1,5-1,6 V pour les pH les plus bas qui doit correspondre à l'oxydation de Ti(III) . Un pic cathodique centré autour de 0,35-0,4 V est observé lorsque le pH augmente, ce qui indique la présence d'espèces électroactives à partir de pH 1. Pour des pH supérieurs à 2, la présence de solide en solution ne permet pas l'obtention de voltammogrammes exploitables.

Cette étude indique la formation d'une espèce stabilisée à partir de pH 1 provenant certainement de la réduction de Ti(IV) , que l'on peut éventuellement corrélérer avec la formation de l'espèce polycondensée noire dont on observe l'oxydation et la réduction.

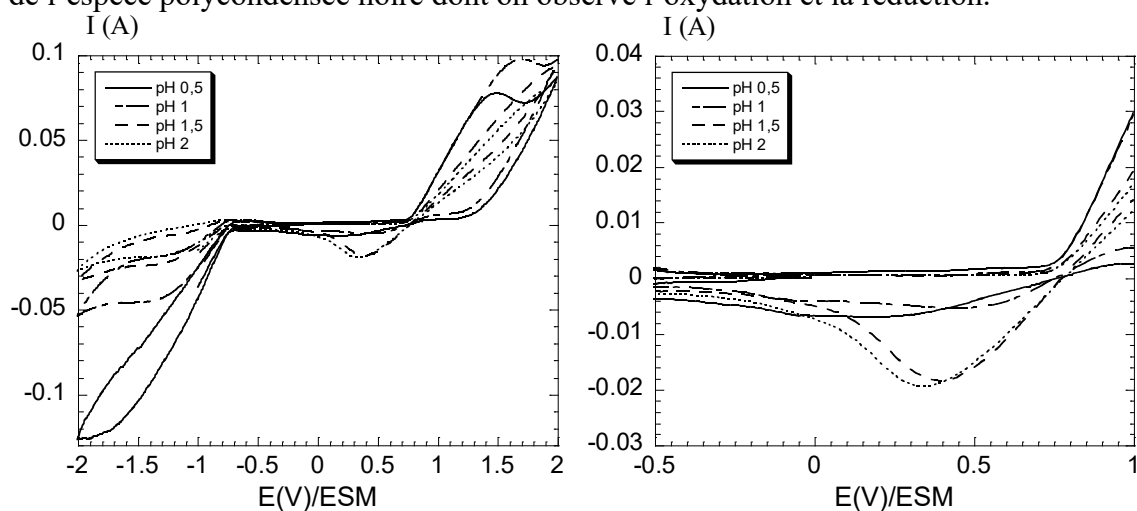


Figure 41 : Voltammogrammes de solutions de TiCl_3 à différents pH avec $v = 1 \text{ V/s}$

- Précipitation de Ti(III)

A partir de pH 3-4, une poudre noire commence à précipiter. Ce solide, instable à l'air, devient blanc après plusieurs heures. La diffraction des rayons X montre que le solide noir est faiblement cristallisé, Figure 42-a. Quelques pics observés semblent appartenir au rutile, mais le diagramme n'a pas pu être totalement interprété. Certains pics principaux des phases de Magnéli ont été identifiés. Après une nuit, la poudre noire devient et la diffraction des RX indique qu'il s'agit de la forme rutile, Figure 42-b.

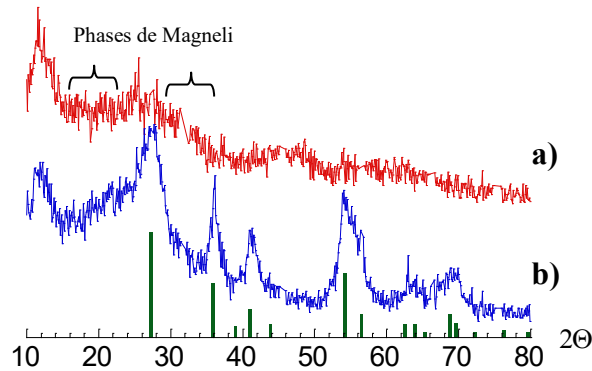


Figure 42 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre noire obtenue à partir de l'hydrolyse de $TiCl_3$ à pH 4 (a) et de la même poudre vieillie 24h à température ambiante (b), les traits verticaux indiquent le diagramme du rutile

Nous avons observé la morphologie des particules obtenues à différents pH (3,5 et 6,5) après séchage à 60 °C du précipité noir initial. Les diagrammes de poudre indiquent une phase amorphe pour les deux pH étudiés, Figure 43-1a et Figure 43-2a. Après 24h à 60°C, les poudres ont été quasi-complètement converties en rutile. (La présence de NaCl est due au fait que les poudres n'ont pas été lavées afin de limiter l'oxydation.) Deux morphologies différentes sont observées : des petites particules isotropes sont obtenues à pH 3,5 alors que des petits bâtonnets sont formés à pH 6,5. Dans les deux cas, puisque la cristallisation a lieu in situ à l'état solide, il semble qu'il existe une morphologie spécifique du solide initial selon le pH.

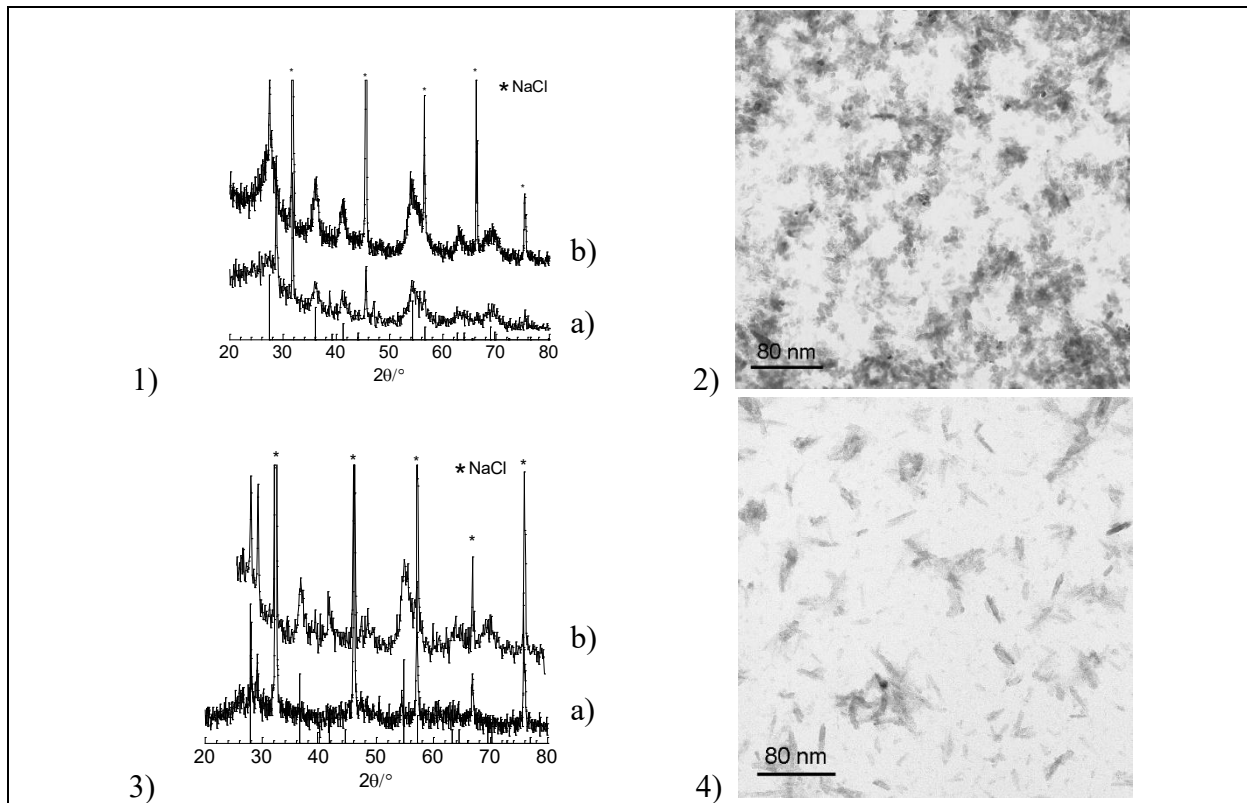


Figure 43 : Diagrammes de DRX et clichés de MET des poudres obtenues à pH 3,5 (1) (2) et 6,5 (3) (4), (a) est mis pour la poudre initiale et (b) après 24h à 60°C

A l'aide des résultats précédents et de ceux de la littérature, nous avons essayé de donner un diagramme qualitatif d'existence des espèces de Ti(III) en fonction du pH, Figure 44.

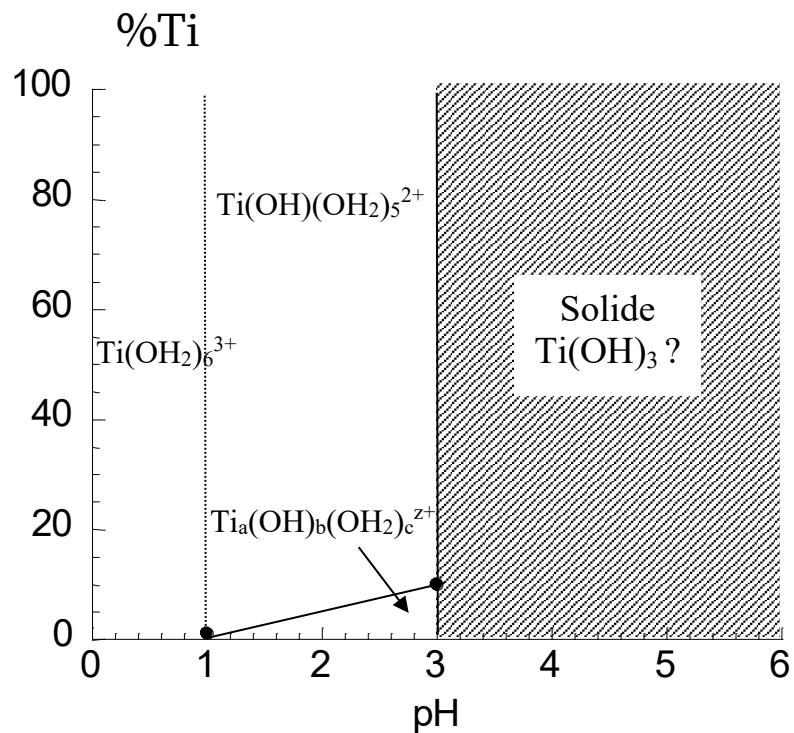


Figure 44 : Répartition possible des espèces de Ti(III) en fonction du pHc) Influence de l'oxydation par l'air atmosphérique

Nous avons observé quel pouvait être l'effet de l'oxygène de l'air sur nos solutions. Pour cela trois expériences ont été menées en parallèle. A une solution de TiCl_3 ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) est ajoutée une quantité donnée de soude afin d'obtenir un pH de 3,1. Puis l'évolution du pH est mesurée en fonction du temps, seule l'atmosphère est modifiée : air, O_2 ou N_2 . La Figure 45 montre bien que plus il y a d'oxygène dans le milieu et plus le pH diminue rapidement, cette chute de valeur peut s'expliquer par l'oxydation du Ti(III) par O_2 en Ti(IV) , $E^\circ = -0,02 \text{ V/ENH}$, et qui entraîne l'acidification de la solution par hydroxylation de Ti(IV) . Sous barbotage d'azote le pH varie à peine.

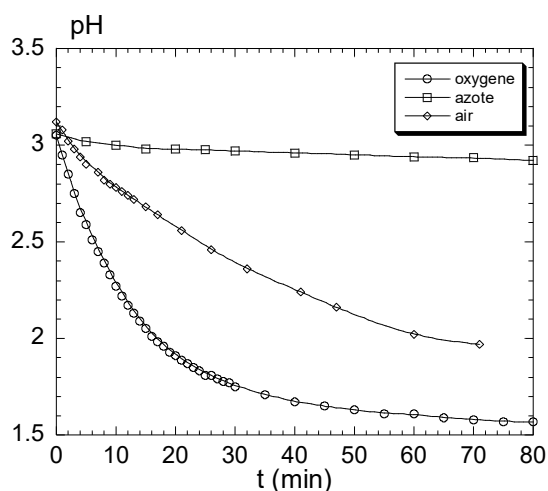


Figure 45 : Evolution du pH en fonction du temps et de l'atmosphère d'une solution de TiCl_3 ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$)

Nous avons aussi regardé l'évolution du pH d'une solution de TiCl_3 ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'eau en fonction du temps et en fonction du pH initial de la solution, Figure 46. Dans le cas où $\text{pH}_{\text{ini}} = 5$, le solide devient blanc après 180 min ce qui signifie que l'oxydation a eu lieu et est terminée, le pH diminue, pour semble-t-il, atteindre un plateau lorsque la précipitation est achevée.

Le pH de la solution diminue, car il y a oxydation de Ti(III) et Ti(IV) et il y a alors hydroxylation de Ti(IV) , ce qui conduit à une acidification du milieu.

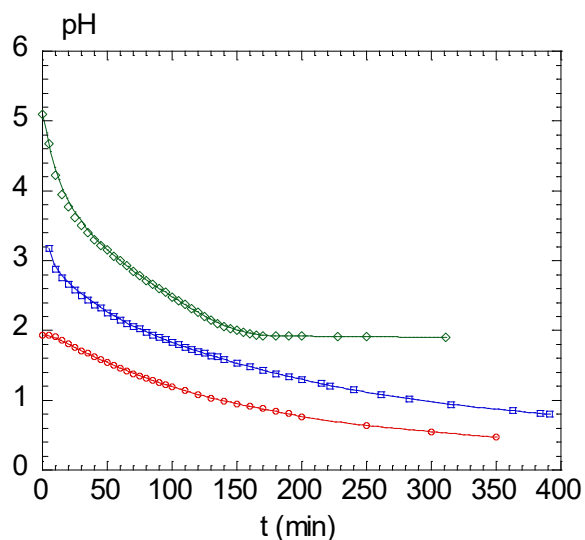


Figure 46 : Evolution du pH d'une solution de $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du pH pour différentes valeurs initiales, 5, 3 et 2.

Les changements de coloration des solutions, avec le pH ou au cours de la réaction, sont explicites ; ils sont présentés sur la Figure 47. Une solution de TiCl_3 , sous atmosphère d'azote, est photographiée à différents moments en fonction de l'ajout de soude. Au départ nous avons une solution violette à pH 1, puis la solution fonce vers pH 2. A partir de pH 3,3 un solide noir précipite et celui-ci est présent jusqu'à pH 11. A partir de pH 11 nous avons laissé la solution évoluer sous atmosphère d'azote et sous agitation. Au bout d'un quart d'heure, le solide a déjà évolué et présente une couleur bleu foncé, un dégagement est observé (H_2), ce qui semble indiquer que l'oxydation de Ti(III) s'effectue avec l'eau. Enfin la couleur bleue s'éclaircit progressivement pour donner, au bout de 150 minutes, un solide parfaitement blanc.

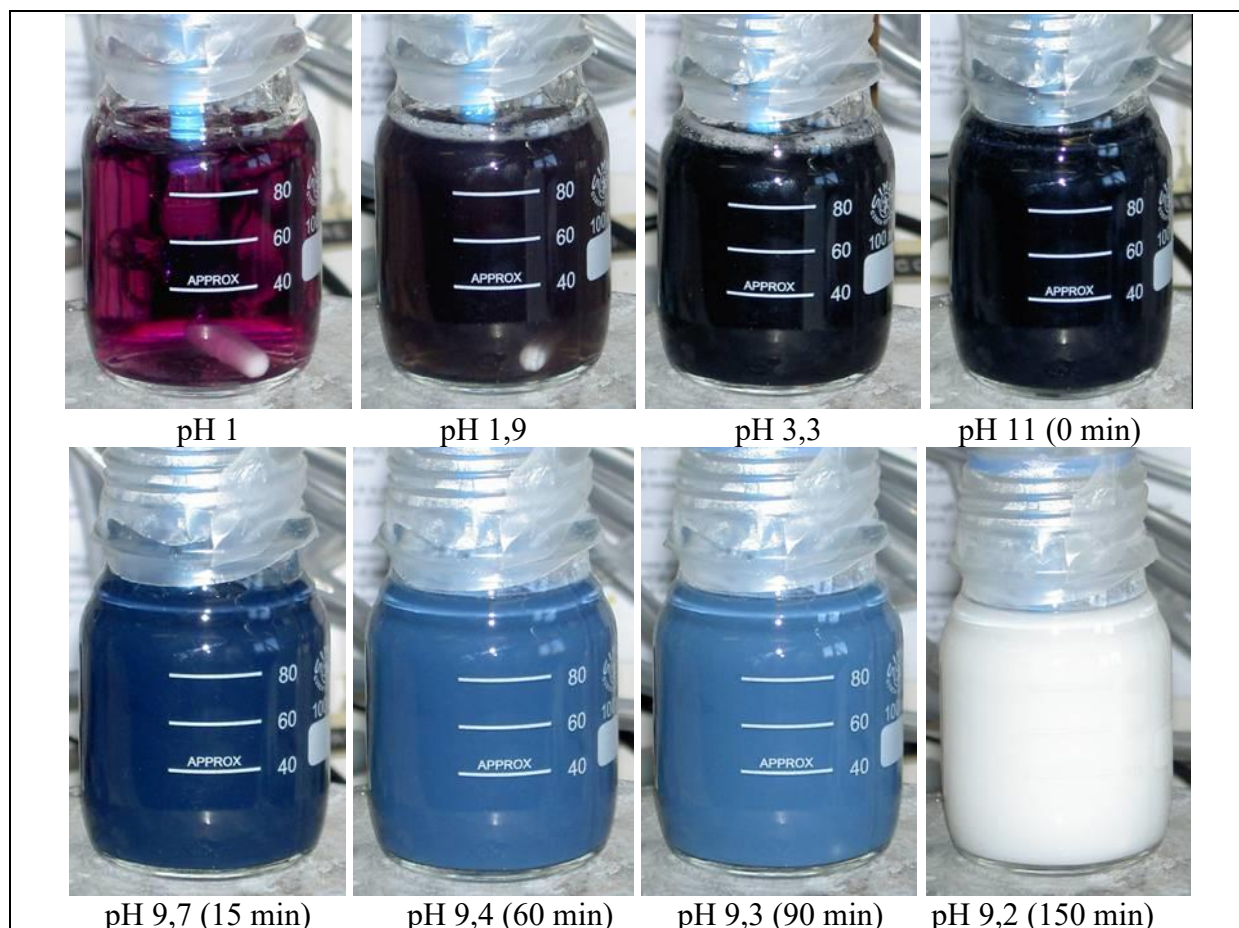


Figure 47 : Evolution d'une solution de TiCl_3 ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'eau sous agitation et sous une atmosphère d'azote à température ambiante. Dans un premier temps le pH est ajusté à 11 puis le pH est relevé en fonction du temps d'agitation

d) Conclusion

Le Ti(III) en solution a un comportement assez différent de Ti(IV) . Il montre une assez grande instabilité vis-à-vis de l'oxydation. Il ne nous a pas été possible d'identifier clairement les espèces de Ti(III) présentes en solution, mais nous avons pu obtenir une vue d'ensemble satisfaisante. Lorsque $\text{pH} < 3$, le Ti(III) est très soluble et existe sous forme de complexes en solution tels que $\text{Ti(OH}_2)_6^{3+}$, $\text{Ti(OH)(OH}_2)_5^{2+}$. Vers pH 2, la couleur de la solution semble indiquer la présence d'une espèce polycationique, pouvant comporter du Ti(IV) . Au-delà de pH 3, Ti(III) devient très peu soluble, un précipité noir apparaît. Il blanchit plus ou moins rapidement selon les conditions (pH, température) et conduit à un solide blanc constitué de

TiO₂. Nous avons vu que le séchage du solide noir initial à l'état solide conduit à la cristallisation et à l'oxydation in-situ en rutile et induit une morphologie spécifique.

2. Thermohydrolyse de solutions de TiCl₃ en milieu HCl

2.1. Milieu fortement acide

Des solutions acides contenant TiCl₃ (0,15 mol.L⁻¹) en milieu HCl ont été étudiées.

Protocole : Une solution de TiCl₃ (Fluka 15%) dans HCl est introduite dans de l'eau déionisée sous agitation. Une solution violette (0,15 mol.L⁻¹) est obtenue à température ambiante en milieu acide entre 1 et 6 mol.L⁻¹. Les solutions sont ensuite placées à 95°C dans une étuve pendant 3 jours. Les solutions sont ensuite centrifugées et lavées avec de l'eau distillée. Les poudres obtenues sont alors séchées sous atmosphère de diazote.

Les expériences réalisées indiquent qu'il faut une température suffisante (95°C) pour que la précipitation ait lieu. En effet, à 60°C, après plusieurs semaines, on n'observe pas la formation de solide. L'observation des solutions au cours de la thermolyse nous a montré que le solide qui précipite est directement blanc et on n'obtient pas une poudre noire intermédiaire.

La Figure 48 montre que l'on obtient majoritairement de la brookite après trois jours à 95°C dans presque tout le domaine considéré (de 1 à 5 mol.L⁻¹). A plus forte acidité, la précipitation n'a pas lieu. Lorsque HCl = 4 mol.L⁻¹, la brookite est obtenue pure. Les particules se présentent sous forme d'agrégats de 100 à 200 nm environ. Ceux-ci sont composés de plaquettes d'une dizaine de nanomètres, Figure 49-2 et 11-3.

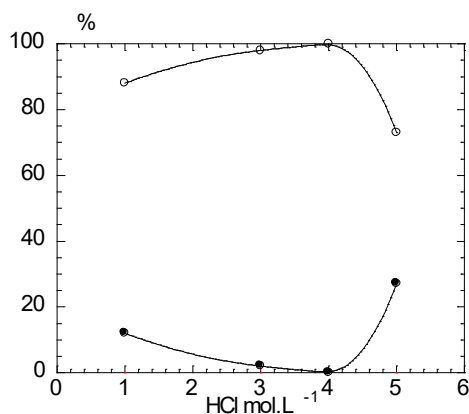


Figure 48 : Diagramme de répartition des phases de TiO₂ (%), avec TiCl₃ = 0,15 mol.L⁻¹ et 3j à 95°C en fonction du pH de synthèse, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

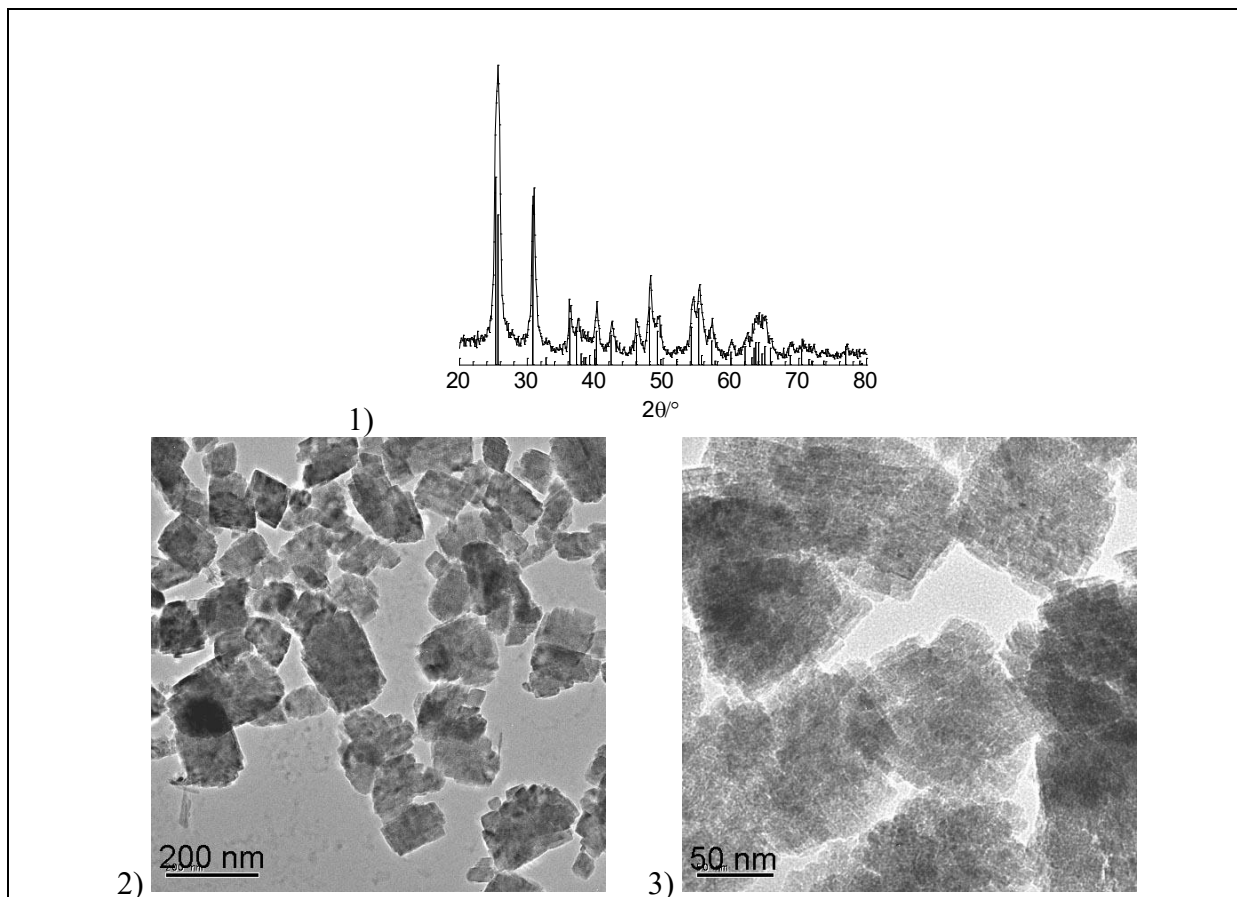


Figure 49 : Diagramme de DRX (1) et clichés de MET (2) et (3) de la brookite obtenue pour $HCl = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ (pour $TiCl_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 7 j à $95^\circ C$)

Dans ce domaine d'acidité, la solubilité du titane à $T < 90^\circ C$ est grande, que se soit sous forme de $Ti(III)$ ou $Ti(IV)$. La thermolyse à $95^\circ C$ entraîne l'hydroxylation et la précipitation de la brookite, ce qui semble indiquer que l'oxydation de $Ti(III)$ en $Ti(IV)$ a lieu en solution. La précipitation s'effectue donc de manière similaire à celle de $TiCl_4$, mais la phase d'oxydation du titane en solution ralentit et régule le phénomène de précipitation, conduisant à une sélectivité dans la cristallinité de la brookite et à une bonne qualité morphologique.

2.2. Milieux moins acides : $0,5 < pH < 6,5$

Nous avons suivi l'évolution de solutions de $TiCl_3$ en fonction de l'acidité du milieu et en fonction de la température de vieillissement. Nous avons obtenu les phases anatase, brookite et rutile dans des conditions très douces et avec parfois des morphologies inattendues.

Protocole : Une solution de $TiCl_3$ (Fluka 15%) dans HCl est introduite dans de l'eau déionisée sous agitation. Une solution violette ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) est obtenue à température ambiante. Le pH du mélange est alors ajusté par la soude entre pH 0,5 et 6,5. Les solutions sont ensuite laissées vieillir à température ambiante, ou à $60^\circ C$ et à $95^\circ C$ dans une étuve pendant 24h à 7j. Les solutions sont ensuite centrifugées et lavées une solution d'acide et de l'eau distillée afin de retirer le sel formé au cours de la réaction. Les poudres obtenues sont alors séchées sous atmosphère de diazote.

a) Hydrolyse de $TiCl_3$ à $60^\circ C$: influence du pH de synthèse

Toutes les phases de TiO_2 peuvent être obtenues dans une gamme d'acidité très restreinte, Figure 50, alors que l'hydrolyse de TiCl_4 conduisait à la seule précipitation de l'anatase. On distingue quatre domaines de prédominance des différentes phases.

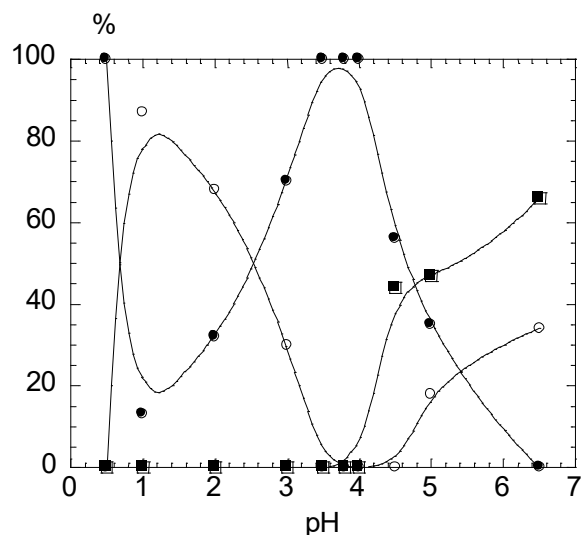


Figure 50 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%), obtenues pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ à 60°C pendant 24h, en fonction du pH de synthèse, (■) pour l'anatase, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

● Hydrolyse à $\text{pH} < 1$

A $\text{pH} = 0,5$, on obtient une poudre bleu clair après 24h de thermolyse. La diffraction des rayons X montre que la phase rutile est majoritaire bien que d'autres pics soient visibles sur le diffractogramme du produit « frais », Figure 51-a. Certains pics indiquent la présence de Ti_2O_3 et d'oxydes doubles de type $[\text{Ti(III)}_2\text{Ti(IV)}_x\text{O}_{(3+2x)}]$ qui sont des phases de Magnéli, par exemple, Ti_3O_5 , Ti_4O_7 ou Ti_7O_{13} . Après 24h d'exposition à l'air, la poudre devient blanche et la diffraction des RX n'indique que la présence du rutile, Figure 51-b.

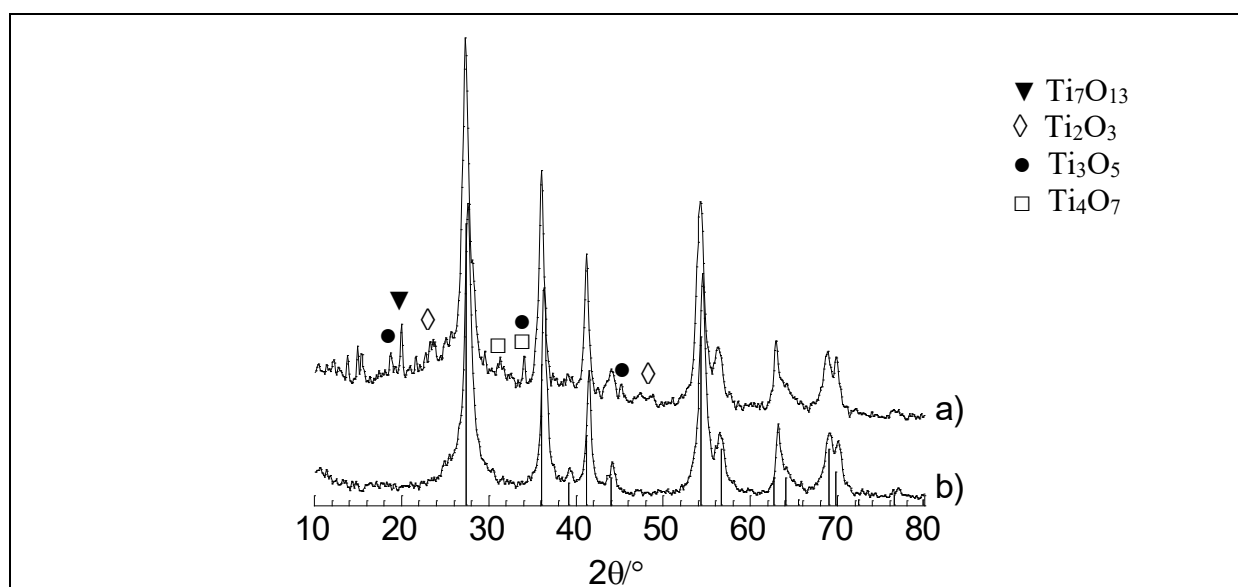


Figure 51 : Diagrammes de diffraction des RX du solide obtenu à $\text{pH} 0,5$ avec $\text{TiCl}_3=0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C (a), et après 24 h d'exposition de la poudre à l'air (b)

Les clichés de microscopie révèlent que deux types de particules sont visibles avec des morphologies et des tailles bien distinctes : de gros bâtonnets agrégés sous forme de boule étoilée (400 nm) et de petites particules sphériques d'environ 3 nm de diamètre, Figure 52.

Encore une fois, l'étape d'oxydation du Ti(III) en solution régule les phénomènes de nucléation et de croissance, par rapport à ce qui est observé à partir de TiCl_4 , où on obtenait des mélanges de différentes phases. Ces conditions semblent aussi favoriser la formation de phases de Magnéli qui sont instables à l'air, mais qui doivent résulter d'une coprécipitation de Ti(III) et Ti(IV) formé au cours de l'oxydation. Ces oxydes doubles sont instables dans nos conditions mais ils peuvent être stabilisés par des complexants, par exemple l'urée^{3,4}.

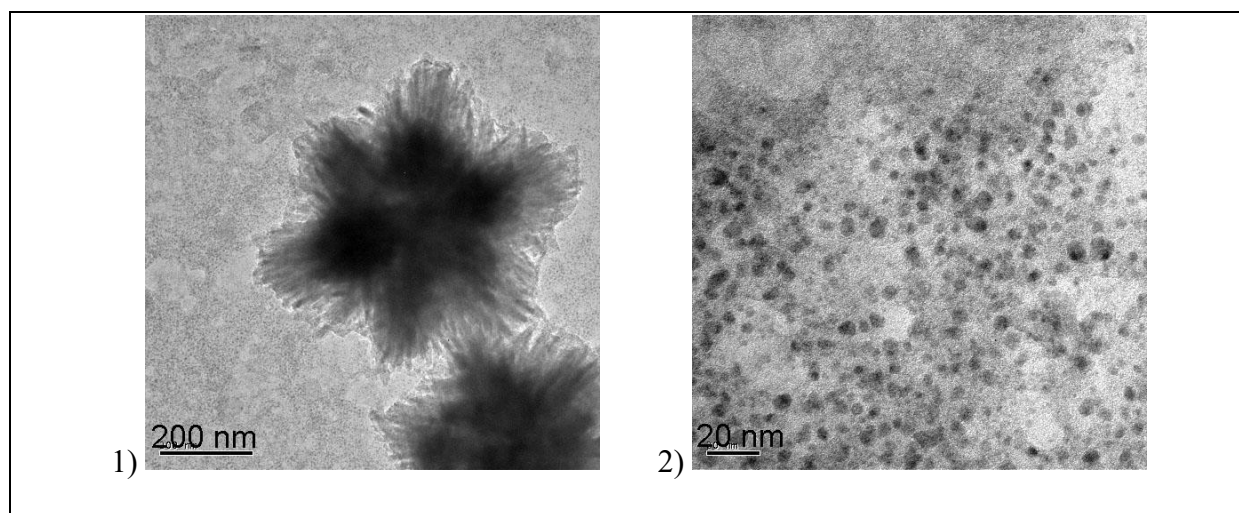


Figure 52 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de rutile obtenues à pH 0,5 (1) et (2) (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

- Hydrolyse à $1 \leq \text{pH} < 2$

Un deuxième domaine est observé lorsque le pH est compris entre 1 et 2. Dans ce domaine, la brookite (70 à 85%) est la phase majoritaire en présence de rutile (15 à 30%), Figure 53-1. Des particules de différentes tailles sont visibles et certaines sont mieux définies que d'autres, Figure 53-3 et 15-4. Nous observons des losanges (brookite), et quelques bâtonnets (rutile). Les particules de brookite présentent une morphologie déjà rencontrée¹⁹. La face basale est un plan [301] qui est quasi-perpendiculaire aux plans [1-1-1] et [11-1] identifiés sur les clichés de microscopie, de plus on peut aussi identifier un plan diagonal [020], Figure 53-5 et 15-6. La majorité des particules ont une taille d'environ 15 nm, les plus grosses pouvant aller jusqu'à 30 nm de côté.

Une étude de la cinétique de la précipitation de ce solide a été réalisée, des prélèvements sont effectués à des temps donnés. Après 50 min à 60°C , on peut observer de petits cristaux en suspension. Au bout de 4h, un solide violet peut être récupéré, l'analyse des diagrammes X indique la présence exclusive de rutile, la couleur provient certainement de l'adsorption de Ti(III) à la surface. Au bout de 7h, on aperçoit la présence de phases de Magnéli et de rutile mais pas encore de brookite. Enfin, entre 7h et 24h de réaction, on observe la formation de la phase brookite, Figure 53-2.

La littérature indique que la brookite est généralement obtenue en présence de stabilisants (Na^+ , Cl^- , urée...). Le Ti(III) ne forme des complexes avec les ions chlorure que pour des

concentrations en Cl^- supérieures à 3 mol.L^{-1} ²³. L'obtention de brookite dans nos conditions apparaît surprenante. Il existe une phase solide de Magnéli de type Ti_3O_5 possédant une structure pseudo-brookite^{20, 21}, mais il semble peu probable le mécanisme procède par son oxydation car elle n'apparaît pas majoritaire sur les diagrammes de rayons X et lors de son apparition on n'observe pas de brookite. De plus, on observe un grand nombre d'autres phases. Il semble que la formation de la brookite implique des complexes mixtes Ti(IV)/Ti(III) (cf chapitre 3-4).

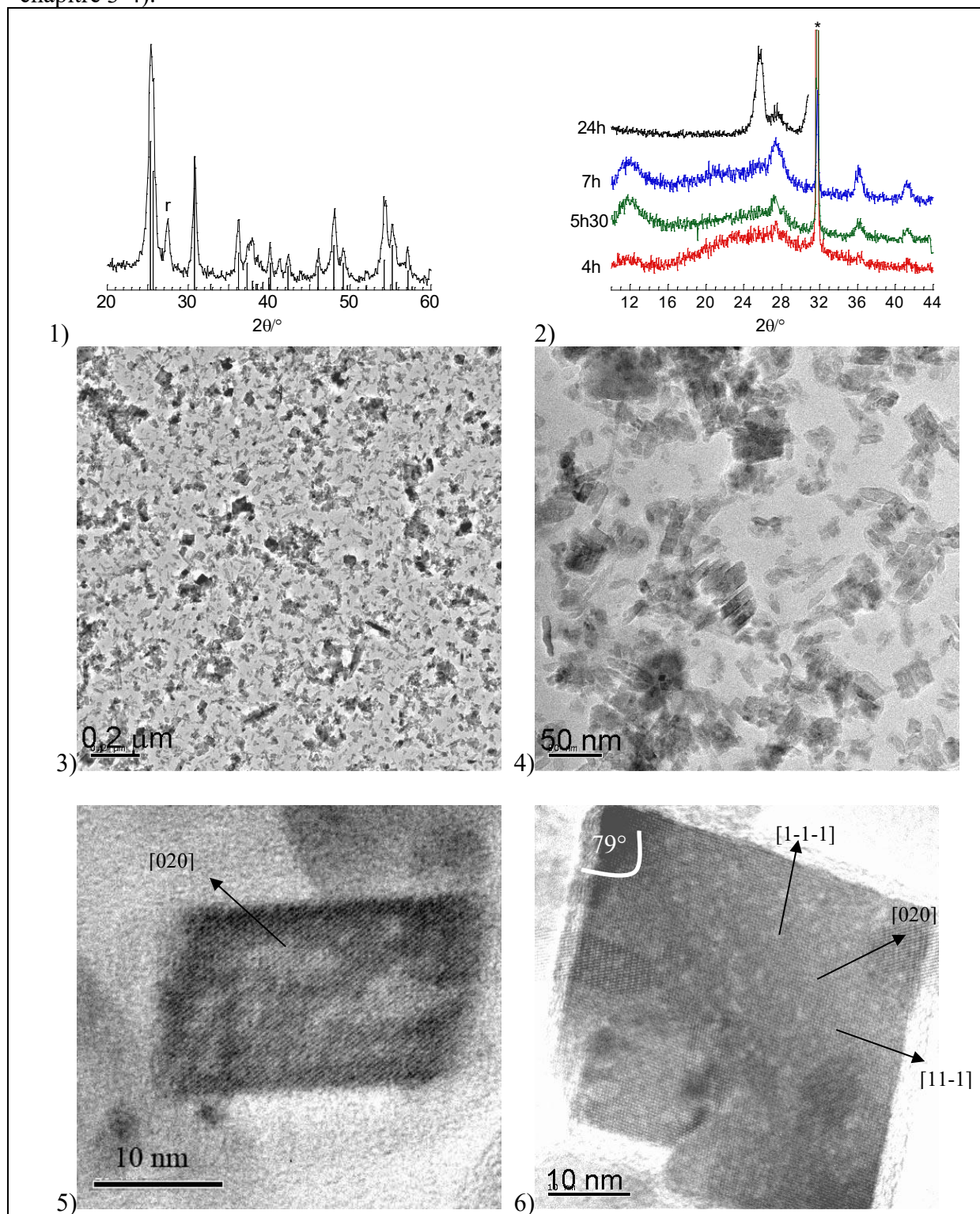


Figure 53 : DRX (1) (2) et Clichés de microscopie en transmission (3) à (6) de particules de brookite obtenues à pH 1 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

- Hydrolyse à $3 \leq \text{pH} < 4,5$

Entre pH 3 et 4,5, le rutile est à nouveau la phase prédominante, il est même obtenu pur autour de pH 4. Pour la phase rutile il s'agit là d'un point important à relever, ce polymorphe de TiO_2 n'étant obtenu qu'en milieu très acide ou à haute température, (*cf* chapitre 2). La diffraction des rayons X montre un diagramme peu habituel avec des raies très larges ayant des intensités comparables, Figure 54. A pH 4, le rutile se trouve sous forme de petites particules ayant néanmoins une morphologie commune (bâtonnets) mais avec une taille assez peu rencontrée de 15×5 nm. Ces particules présentent l'orientation cristallographique classique (plan [110] dans la longueur de la particule), Figure 55-3.

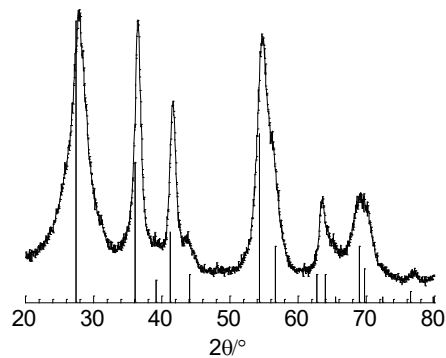
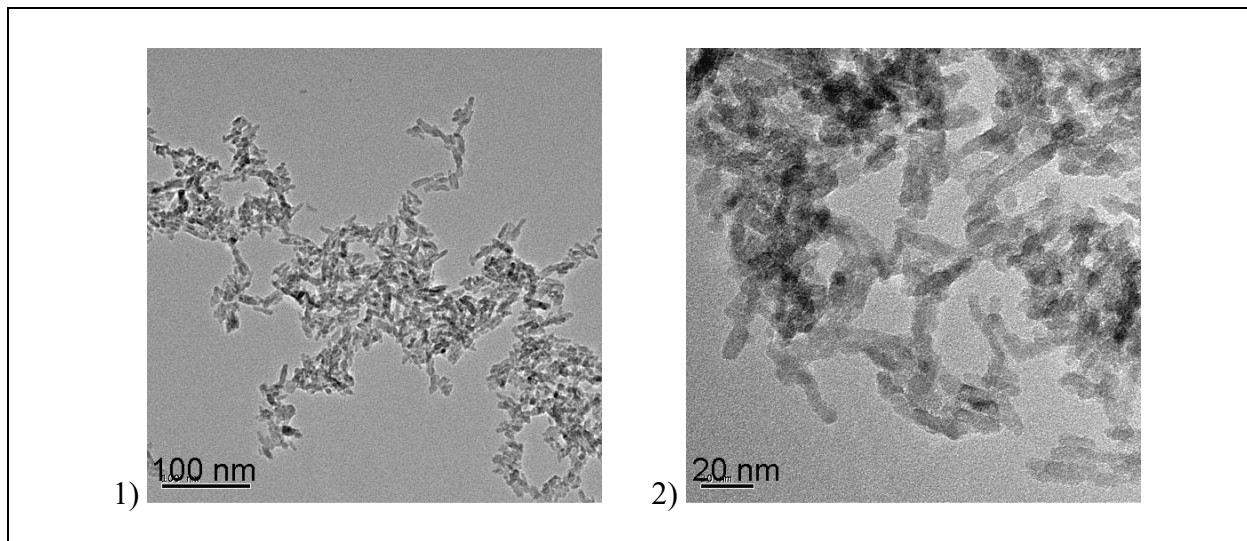


Figure 54 : Diagramme de diffraction des rayons X du rutile obtenu pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4 après 24 h à 60°C



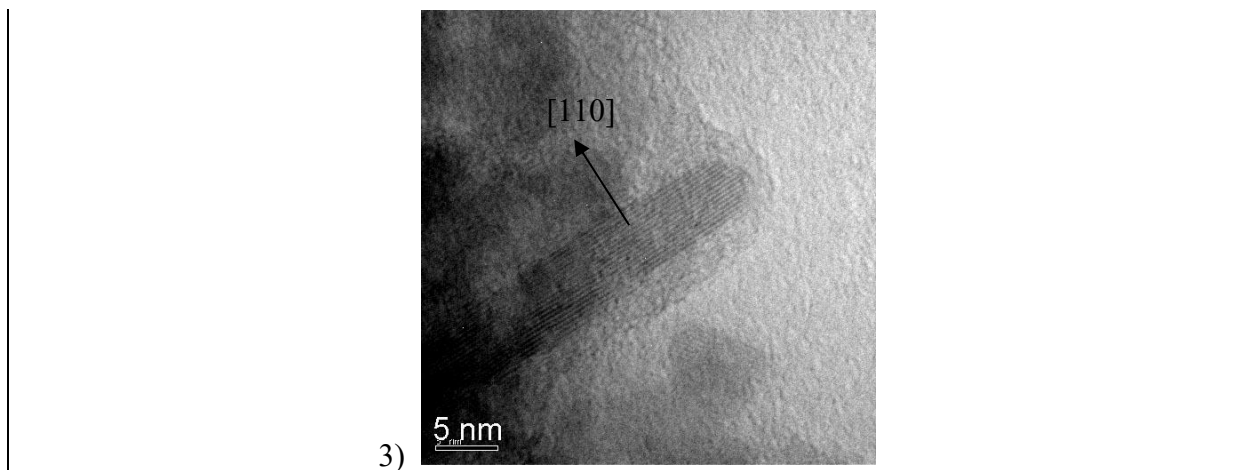


Figure 55 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de rutile obtenues à pH 4 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

Il est à remarquer que dans ce domaine, la morphologie de particules de rutile dépend très étroitement de l'acidité du milieu de thermolyse. La Figure 56 montre de petits carrés de 3 à 5 nm de côté environ. Les particules obtenues à pH 3,5 présentent des faces [110] et [001] de taille identique.

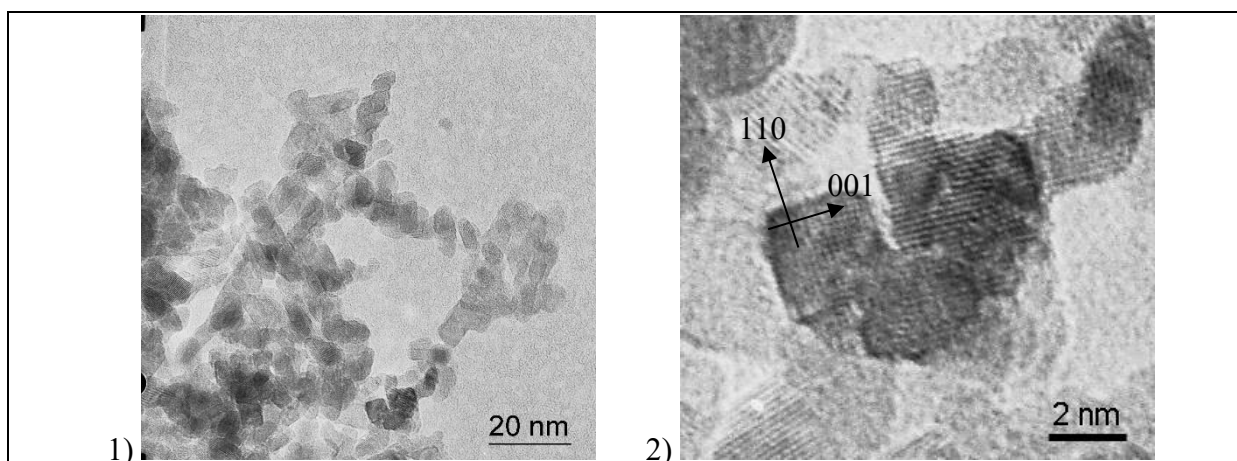


Figure 56 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de rutile obtenues à pH 3,5 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

Les particules de rutile préparées à pH 3,5 (ainsi qu'à pH 4) présentent un diagramme de diffraction des rayons X déformé par rapport au rutile reporté dans la littérature. Les pics de diffraction sont larges, spécialement les pics (h k 0). De plus, la position des pics de diffraction indique clairement une distorsion orthorhombique de la maille quadratique du rutile. Le profil des raies a été ajusté avec le programme FULLPROF. Le petit rutile se trouve dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Pnmm, les nouveaux paramètres de maille sont $a = 4,5701(4) \text{ \AA}$ (**4,594**), $b = 4,6736(6) \text{ \AA}$ (**4,594**) et $c = 2,9390(2) \text{ \AA}$ (**2,958**). Les résultats obtenus avec l'ajustement du diagramme de DRX indique clairement une dilatation de la maille, surtout marquée sur le paramètre b. La maille a clairement perdu son caractère quadratique, la modification de la taille des particules a modifié la structure cristalline du rutile.

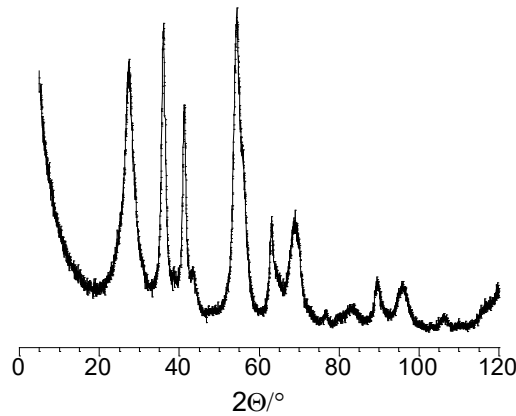


Figure 57 : Diagramme de diffraction des RX de particules de rutile synthétisée pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 3,5 après 24 h à 60°C

La formation de rutile dans ces conditions est surprenante car Ti(III) et Ti(IV) sont peu solubles. Cependant, dans ce cas la synthèse du rutile semble provenir de l'oxydation du ou des composés initiaux. En effet, nous avons vu au chapitre 3-1b que le séchage du précipité initial (pH 3,5) conduit au rutile sous forme de plaquettes, alors qu'à un pH plus élevé, des baguettes sont obtenues. Les phases de Magnéli pouvant être des intermédiaires sont instables vis-à-vis du rutile. La transformation se produit certainement par oxydation à l'état solide.

- Hydrolyse à pH > 5

L'anatase est ici la phase majoritaire (65%) accompagnée de brookite (35%). Au début de l'expérience on voit la solution violet foncé blanchir très rapidement et au bout d'environ 1 heure, un solide blanc est présent dans le mélange. Après vieillissement à 60°C , pendant 24h, le diagramme de diffraction des rayons X du solide récupéré indique la présence d'anatase avec des raies assez fines. Les clichés de microscopie montrent de l'anatase avec une morphologie assez différente de celle obtenue à partir de l'hydrolyse de TiCl_4 conduisant à des particules plutôt sphériques. En effet, on obtient des bâtonnets de 30 nm allongés selon le plan 101, Figure 58-2.

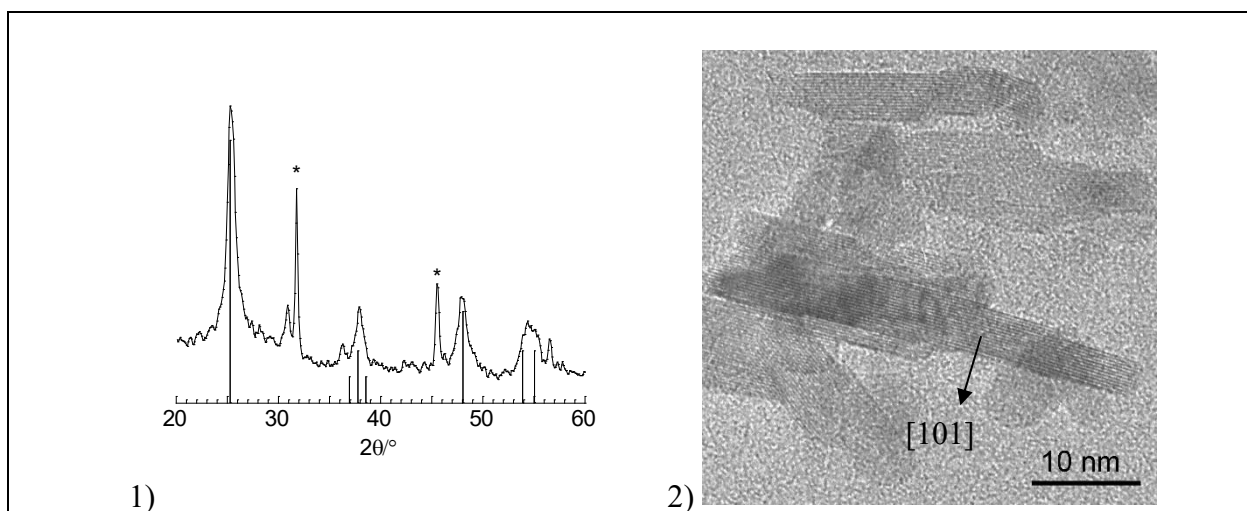


Figure 58 : DRX (1) et Cliché de MET (2) de particules synthétisées à pH 6,5 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

D'après les observations, l'oxydation semble très rapide car le solide blanchit très vite (1h). Le solide initial s'oxyde donc rapidement et doit certainement conduire à la formation de TiO₂ amorphe, puis la cristallisation est rendue possible par le chauffage à 60°C.

● Hydrolyse de TiCl₃ en présence de Na₂SO₄

Protocole : Une solution de TiCl₃ (Fluka 15%) dans HCl est introduite dans de l'eau déionisée sous agitation. Na₂SO₄ est ajouté jusqu'à la saturation. Une solution violette (0,15 mol.L⁻¹) est obtenue à température ambiante. Ensuite le pH du mélange est ajusté avec une solution de soude entre pH 0,5 et 6,5. Les solutions sont ensuite étuvées à 60°C pendant 3 jours.

L'ajout de Na₂SO₄ conduit à l'obtention d'une solution marron noir très foncé quel que soit le pH avec plus ou moins de solide. Après 3j à 60°C, les poudres recueillies sont lavées et l'analyse des diagrammes de RX indique la présence d'anatase sur tout le domaine de pH. Pour les pH les plus élevés (5 et 6), le solide paraît amorphe.

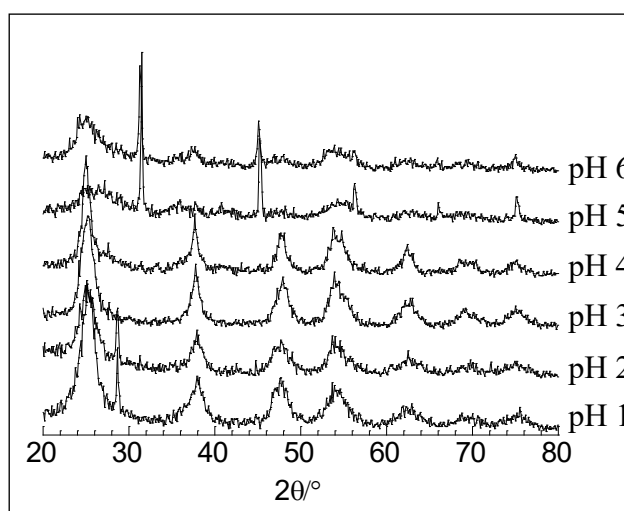


Figure 59 : DRX des particules d'anatase obtenues à différents pH (pour TiCl₃ = 0,15 mol.L⁻¹, Na₂SO₄ saturé, après 3j à 60°C)

De l'anatase est obtenue de façon exclusive sur le domaine de pH étudié. *Nabivanets*²² a montré l'existence de complexes sulfates de Ti(III) : Ti(SO₄)⁺, Ti(SO₄)₂⁻ et Ti(SO₄)₃³⁻ avec respectivement $\beta_1 = 24,3 \pm 3,8$, $\beta_2 = 180 \pm 11$, $\beta_3 = 316 \pm 83$. *Cservenyak*²³ montre que l'oxydation de Ti(III) est plus rapide en présence de sulfate qu'en présence de chlorure. Il indique aussi qu'une espèce spécifique (titane – sulfate) se forme de couleur noir-brun. La formation de l'anatase doit provenir de la condensation d'une espèce spécifique.

b) Hydrolyse de TiCl₃ à température ambiante

Lorsque les solutions sont vieilles à température ambiante, environ 20°C, seule la phase rutile est obtenue sur le domaine de pH étudié (1 < pH < 6), Figure 60-1. La taille des particules diminue jusqu'à pH 3, Figure 60-1. Les solutions formées à pH 1 et 2 blanchissent au bout de 48 h. Les solutions dont le pH initial est 3 ou 4 blanchissent au bout de plusieurs semaines. A pH 7 et 11, le blanchiment se produit en quelques heures et le solide qui précipite est mal cristallisé.

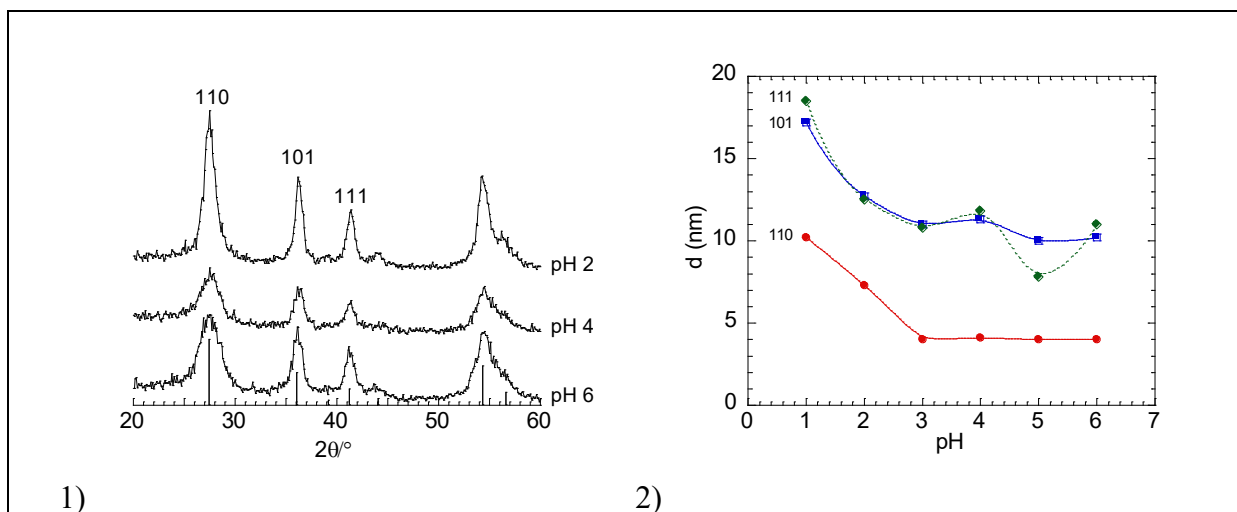


Figure 60 : Diagrammes de diffraction des poudres de rutile obtenues pour différents pH ($\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, 20°C) après 7 jours (1); Evaluation de la taille des particules d après les largeurs des raies 110, 101 et 111 en nm (2)

A $\text{pH} < 3$, la précipitation est lente et conduit au rutile. Les tailles plus importantes s'expliquent par une plus grande solubilité de Ti(III) dans les milieux les plus acides permettant des phénomènes de croissance. Par exemple, Figure 61, des particules bien dispersées de rutile sont obtenues à pH 2 avec une taille de l'ordre de $20 \times 5 \text{ nm}$ et allongées selon les plans [110], alors qu'à pH 6 les particules ont une taille plus petite de l'ordre de $10 \times 5 \text{ nm}$, Figure 62.

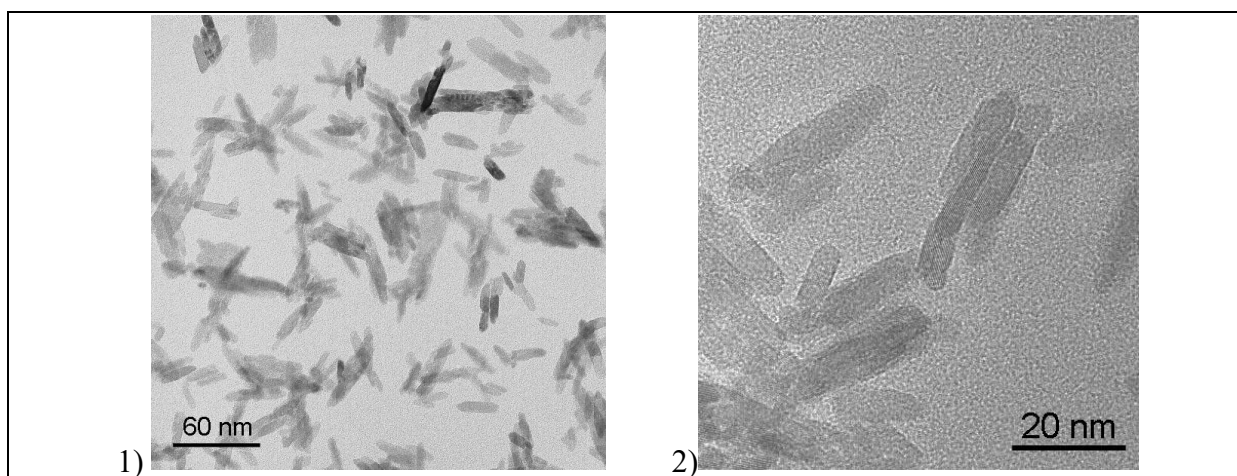


Figure 61 : Clichés de MET des particules de rutile obtenues à pH 2 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, après 7j à 20°C)

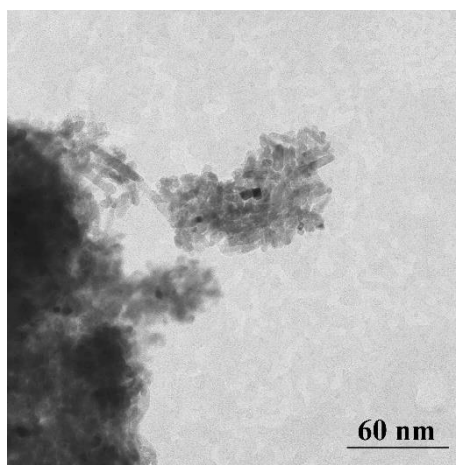


Figure 62 : Cliché de MET des particules de rutile synthétisées pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ après 7 jours à température ambiante à pH 6

La formation de la phase rutile dans des conditions aussi douces est très inhabituelle. La couleur bleue du solide persiste pendant plusieurs semaines en solution, ce qui indique la présence prolongée de Ti(III) dans le solide ou en surface, et donc une oxydation plus lente qu'à 60°C . Le rutile est donc favorisé pour les acidités les plus fortes ($\text{pH} < 3$) et la solubilité est suffisante pour permettre le mûrissement des particules. Le solide s'oxyde et s'organise en rutile, pour donner lieu à des phénomènes de croissance. A $\text{pH} > 3$, la taille des particules est la même sur tout le domaine d'acidité.

c) Hydrolyse de TiCl_3 à 95°C

L'hydrolyse de TiCl_3 menée à 95°C forme essentiellement la brookite à pH 1 et exclusivement du rutile pour $\text{pH} > 3$, Figure 63.

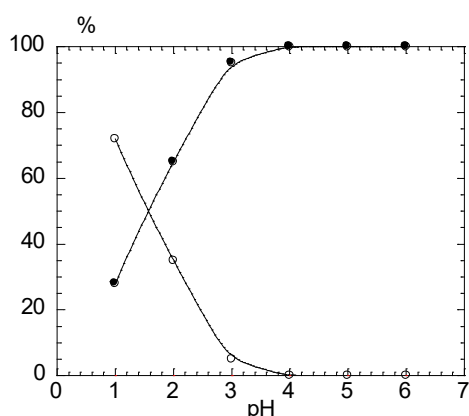


Figure 63 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%), pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et 24h à 95°C en fonction du pH de synthèse, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

A pH 1, la thermolyse de TiCl_3 à 95°C forme la brookite (75%) et du rutile (25%), Figure 64-1. Les particules de brookite se présentent sous forme de baguettes d'une longueur de 100 nm et d'une largeur de 20 nm environ, Figure 64-2 à 4. Lorsque le pH du milieu est supérieur

à 3, on obtient de petits bâtonnets de rutile, dont la taille, de 10 x 5 nm environ, ne dépend pas du pH, Figure 65.

A pH 1, de la brookite anisotrope est obtenue, cette taille et cette morphologie très originale peuvent s'expliquer par un mûrissement des particules permis par la solubilité et la température. Quant au rutile, il semble bien provenir de l'oxydation du précipité originel. Les morphologies étant quasi-semblable à 20°C, 60°C et 95°C. La formation de rutile à pH 6 semble indiquer que la température est suffisante pour permettre la cristallisation en rutile, contrairement à 60°C où l'anatase était obtenue, et qui semble permettre de franchir une barrière d'activation.

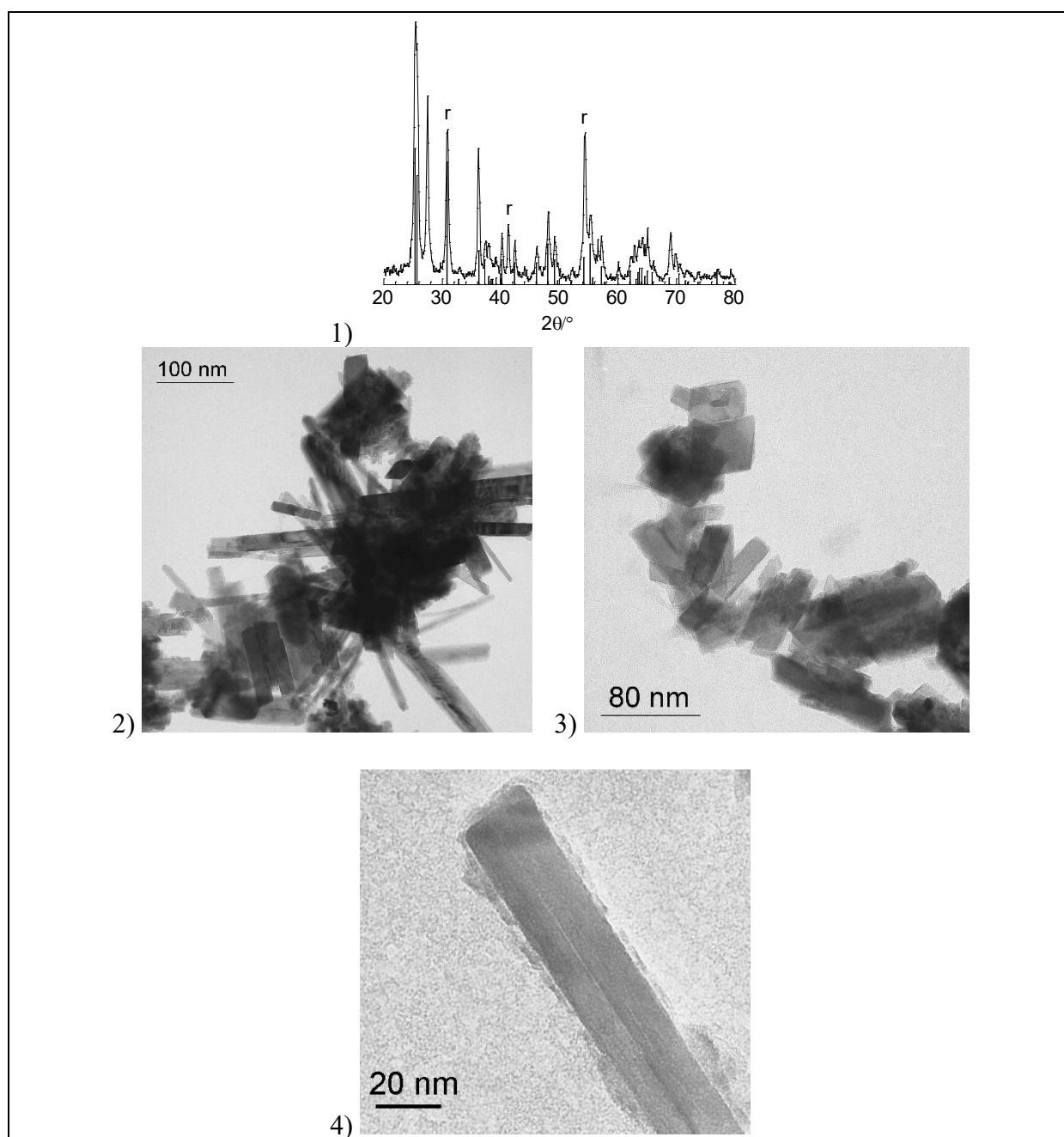


Figure 64 : DRX (1) et Clichés de MET (2) à (3) de particules de brookite synthétisées à pH 1 (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, après 24h à 95°C)

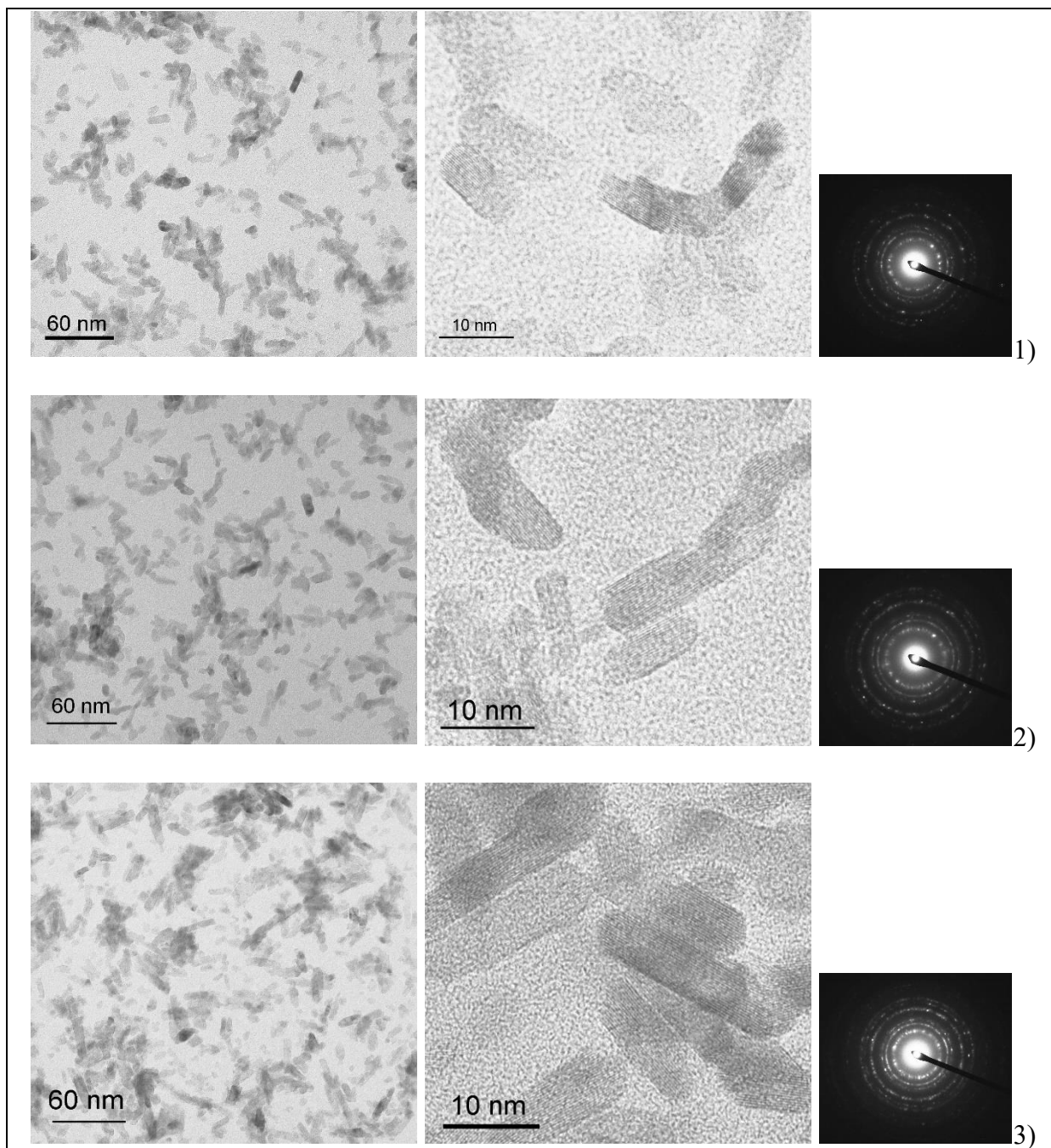


Figure 65 : Clichés de MET et diffraction électronique des particules de rutile synthétisées à différents pH, pH 4 (1), pH 5 (2), pH 6 (3) avec (pour $\text{TiCl}_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, après 24h à 95°C)

d) Conclusion

L'hydrolyse de TiCl_3 à 60°C conduit à différentes formes de TiO_2 . L'ajustement des conditions expérimentales (acidité et température) assure le contrôle structural et morphologique des particules : des bâtonnets de brookite et d'anatase ou des petites plaquettes de rutile.

La Figure 66 présente les principaux résultats obtenus pour l'hydrolyse de TiCl_3 en milieu aqueux. Lorsque $\text{pH} > 3$, des complexes de Ti(III) sont présents en solution, et des espèces

mixtes peuvent se former au cours de l'oxydation de Ti(III) en Ti(IV). Ces conditions semblent favoriser la précipitation de la brookite. Lorsque $\text{pH} < 3$, un solide noir précipite immédiatement. C'est l'oxydation in-situ de ce solide qui conduit à la formation de nanoparticules de rutile dans des conditions aussi douces (P et T faibles).

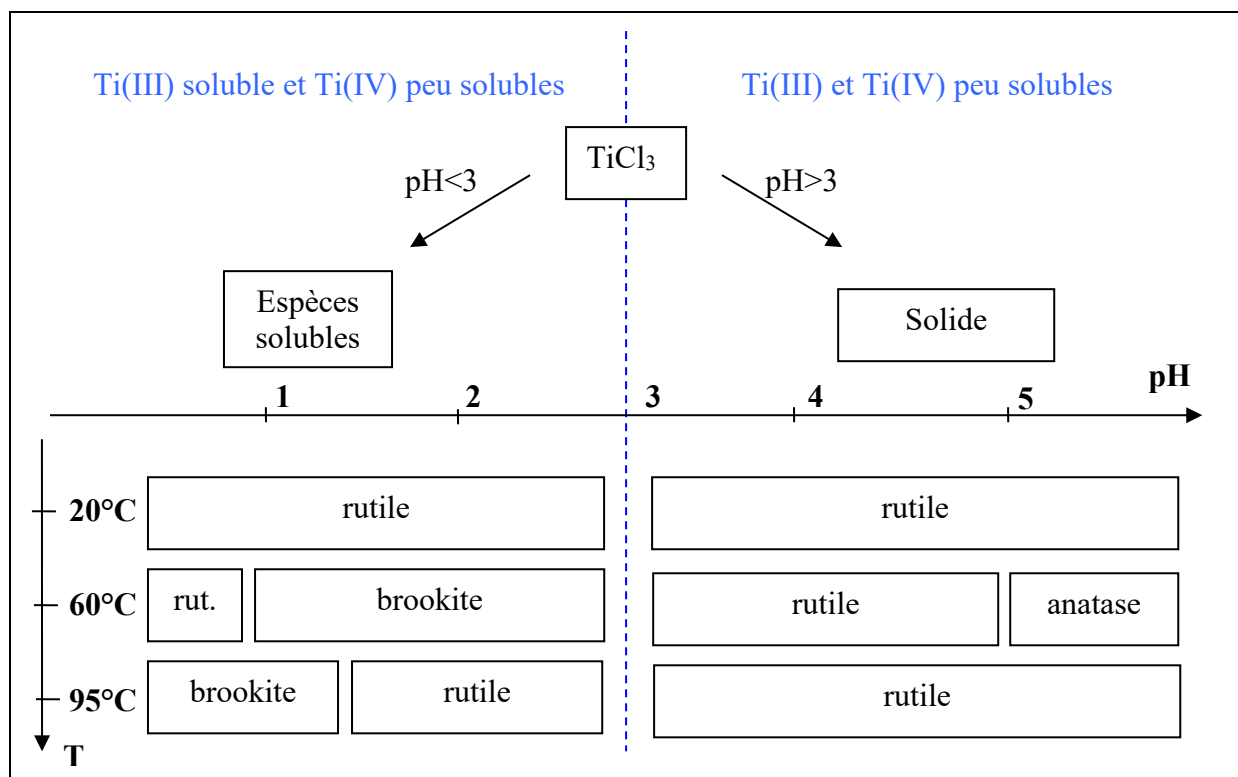


Figure 66 : Récapitulatif des réactions d'hydrolyse de TiCl₃

4. Co-hydrolyse de Ti(IV) et Ti(III)

Nous avons réalisé la co-hydrolyse de Ti(III) et de Ti(IV) afin de mieux appréhender les mécanismes de formation de TiO₂ lorsqu'une étape d'oxydation est mise en jeu. Pour ces synthèses, c'est le précurseur TiOCl₂ qui a été utilisé car sa manipulation est plus simple que celle de TiCl₄.

Nous n'avons trouvé qu'une unique référence concernant la co-précipitation de Ti(IV) et Ti(III). Sun *et al* ont montré la formation de rutile lors de la co-hydrolyse de TiCl₃ et TiCl₄²⁴.

a) Co-hydrolyse de Ti(III) et Ti(IV) en milieu acide (HCl)

Protocole : Des solutions de TiCl₃ (0,1 mol.L⁻¹) (Fluka 15%) dans HCl et de TiOCl₂ (0,1 mol.L⁻¹) (Fluka 30 %) sont introduites dans de l'eau déionisée sous agitation à température ambiante. Une solution violette dont le pH est ajusté avec une solution de soude entre pH 1 et pH 6. Les solutions sont ensuite laissées à température ambiante, à 60°C ou à 95°C dans une étuve pendant 24h ou 7j. Les solutions sont ensuite centrifugées et lavées avec de l'acide et de l'eau distillée afin de retirer le sel formé au cours de la réaction. Les poudres sont alors séchées sous atmosphère de diazote.

La thermohydrolyse de solution de TiOCl_2 et de TiCl_3 , dans des proportions 1/1, en milieu acide chlorhydrique conduit à un diagramme de répartition de phases classique, c'est-à-dire sensiblement le même qu'en partant de TiCl_4 ou de TiCl_3 seuls. On observe un domaine de prédominance de la phase brookite pour $\text{HCl} = 4 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour des acidités de 1 et 5 mol.L^{-1} , on obtient exclusivement du rutile, Figure 67.

Les particules de brookite se présentent sous forme de losanges d'une quinzaine de nanomètres, Figure 68.

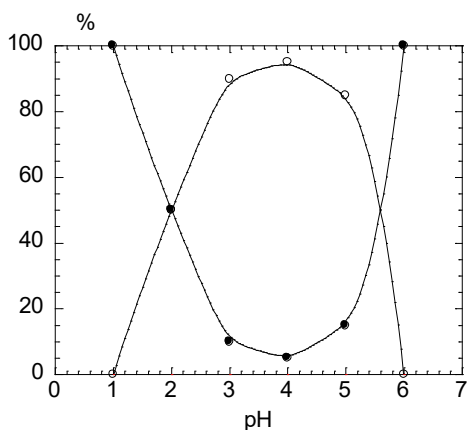


Figure 67 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%) en fonction du pH de synthèse, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

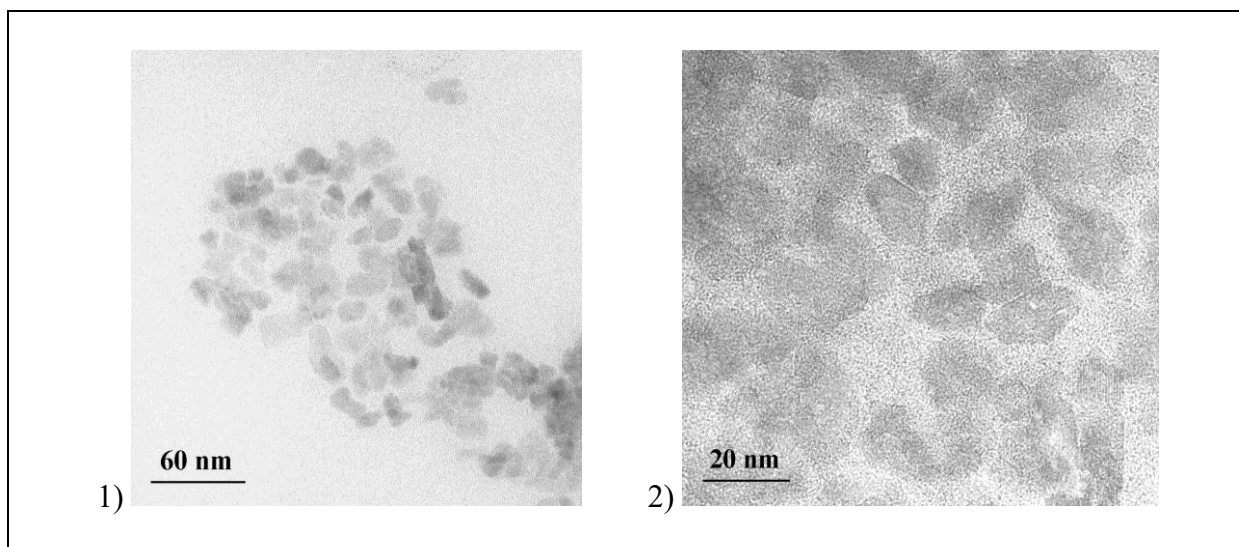


Figure 68 : Clichés de MET (1) et (2) des particules de brookite synthétisées pour $\text{HCl} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ (avec $\text{Ti(III)} = \text{Ti(IV)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 95°C)

b) Co-hydrolyse de Ti(III) et Ti(IV) équimolaire en milieu aqueux

● Co-hydrolyse de Ti(III) et Ti(IV) à température ambiante, influence de l'acidité

Les domaines de prédominance des polymorphes de TiO_2 sont reportés sur la Figure 69. Le rutile est obtenu majoritairement en dessous de pH 2,5. Pour pH 1, les particules se présentent sous la forme de bâtons agrégés d'une cinquantaine de nanomètres de longueur, Figure 70-1. De pH 4 à 5, la brookite est obtenue pure sous forme de particules sphériques de 10 nm environ, Figure 70-2. A partir de pH 6, l'anatase (70%) est la phase majoritaire. Lorsque

des expériences similaires sont réalisées avec TiCl_4 seulement, une phase amorphe est obtenue à température ambiante dans tout le domaine de pH. La présence simultanée de Ti(III) et Ti(IV) favorise la formation de phases cristallisées.

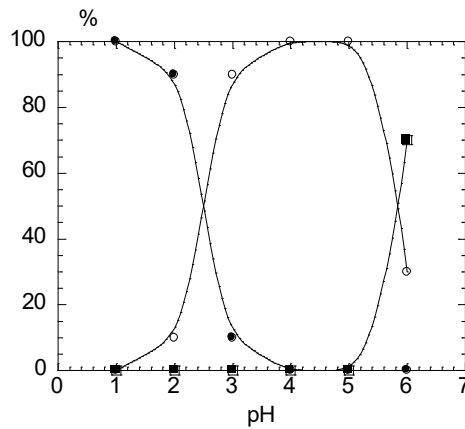


Figure 69 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%) en fonction du pH de synthèse (avec $\text{Ti(III)} = \text{Ti(IV)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante pendant 7j), (■) pour l'anatase, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

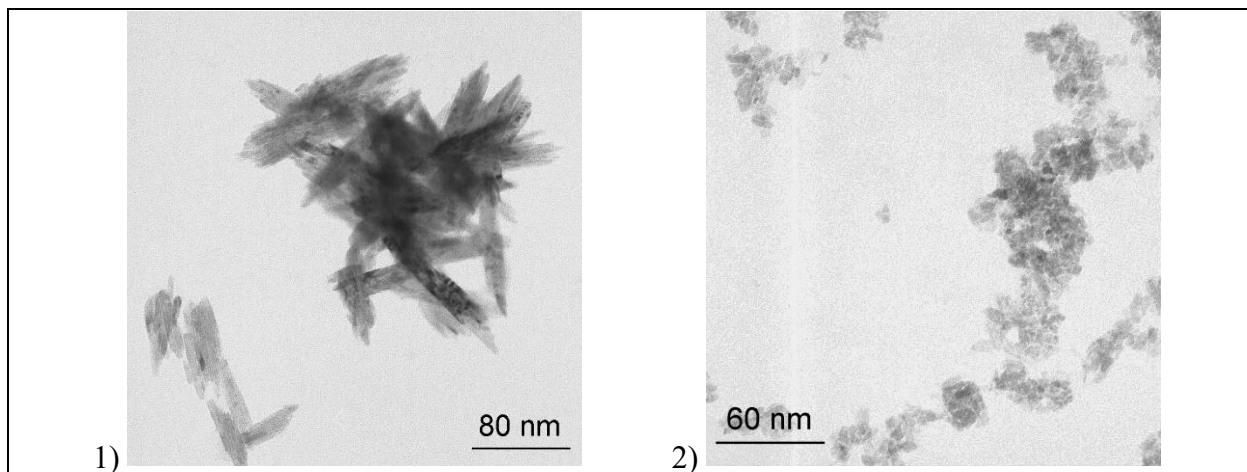


Figure 70 : Clichés de MET des particules de rutile obtenues à pH 1 (1) et de brookite obtenues à pH 5 (2) (avec $\text{Ti(III)} = \text{Ti(IV)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à température ambiante pendant 7j)

- *Co-hydrolyse de Ti(III) et Ti(IV) à 60°C et 95°C , influence de l'acidité*

La Figure 71 indique la répartition de phases après 24h de chauffage à 60°C . La brookite est formée quantitativement à pH supérieurs à 2, tandis que le rutile est majoritaire vers pH 1. Les particules de rutile sont plutôt isotropes et ont une taille moyenne de l'ordre de 10 nm, Figure 72. Les particules de brookite sont isotropes et ont une taille de 5 nm environ, Figure 73. Le changement de température n'entraîne pas de différences significatives.

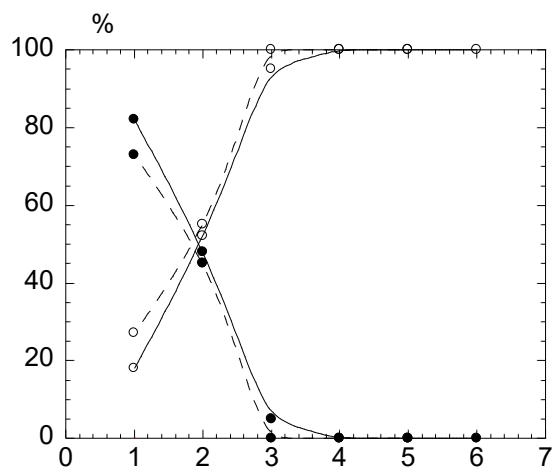


Figure 71 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%) en fonction du pH de synthèse avec $\text{Ti(III)} = \text{Ti(IV)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24 h à 60°C (trait plein) et 95°C (trait pointillé), (○) pour la brookite et (●) pour le rutile

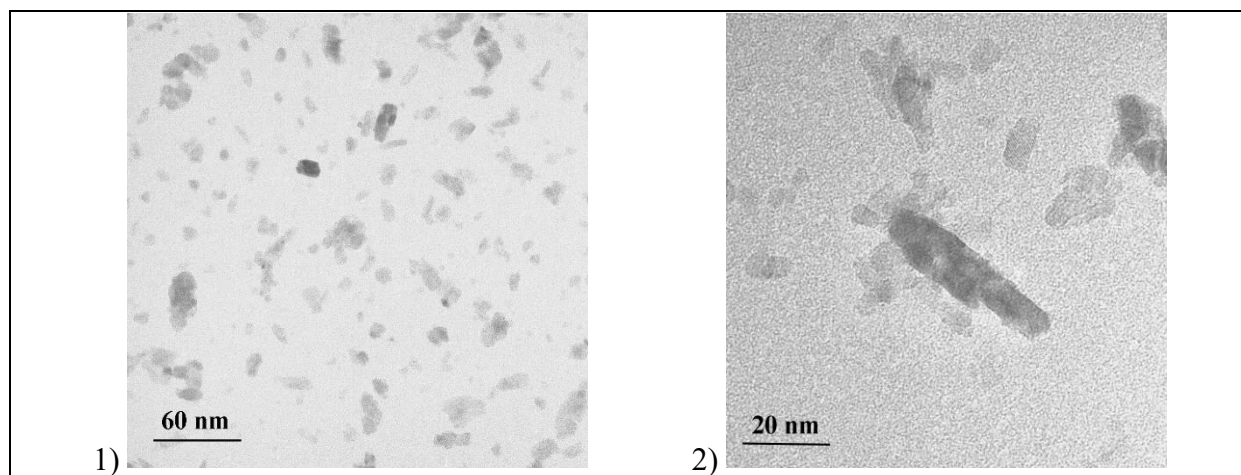


Figure 72 : Clichés de MET des particules de rutile synthétisées à pH 1 (avec $\text{Ti(III)} = \text{Ti(IV)} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 60°C après 24h à 60°C)

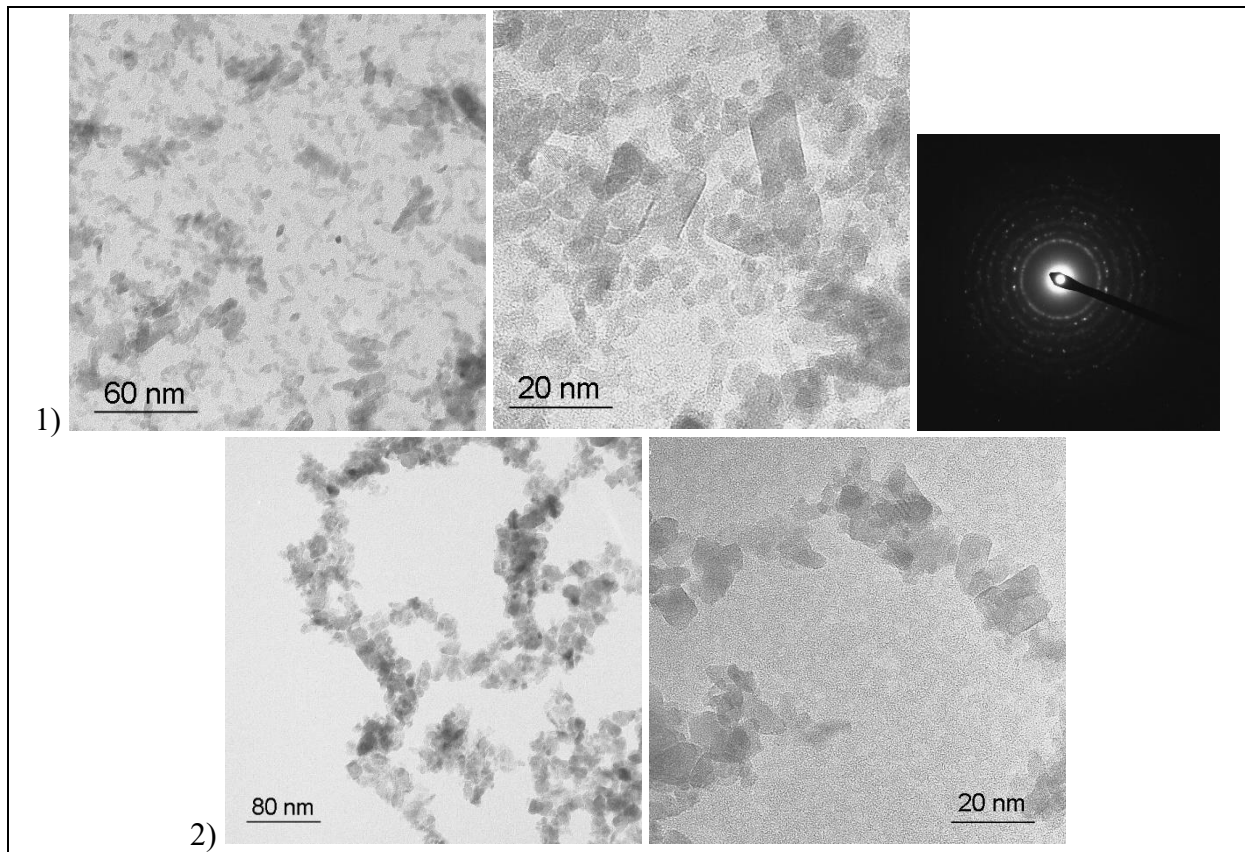


Figure 73 : Clichés de MET de la brookite obtenue pour à pH 3 (1) et à pH 5 (2) (avec $Ti(III) = Ti(IV) = 0,1 mol.L^{-1}$ après 24h à $60^{\circ}C$)

c) Influence des proportions $Ti(IV)/Ti(III)$

Nous avons étudié l'effet des proportions $Ti(IV)/Ti(III)$ sur la nature des phases obtenues.

- $Ti(IV)/Ti(III) = 4 / 1$

Les synthèses ont été réalisées avec $Ti(IV) = 0,1 mol.L^{-1}$ et $Ti(III) = 0,025 mol.L^{-1}$. La répartition des phases est assez similaire à celle obtenue pour des proportions équimolaires, la présence d'un excès de $Ti(IV)$ permettant la formation d'anatase.

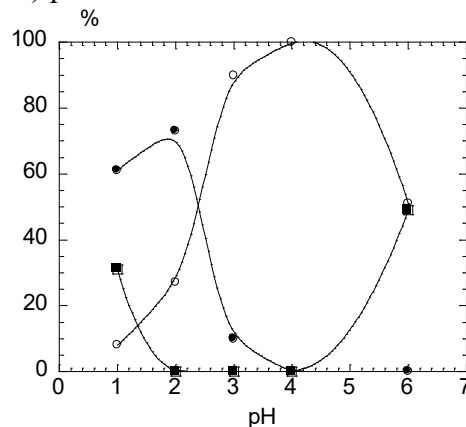


Figure 74 : Diagramme de répartition des phases de TiO_2 (%) en fonction du pH de synthèse, (■) pour l'anatase, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile (avec $Ti(IV) : Ti(III) = 4 : 1$ après 24h à $60^{\circ}C$)

Les particules de rutile obtenues à pH 1 se présentent sous la forme de batonnets de longueur 60 nm, et de largeur 10 nm. Les particules de brookite ont une taille moyenne de l'ordre de 10-20 nm.

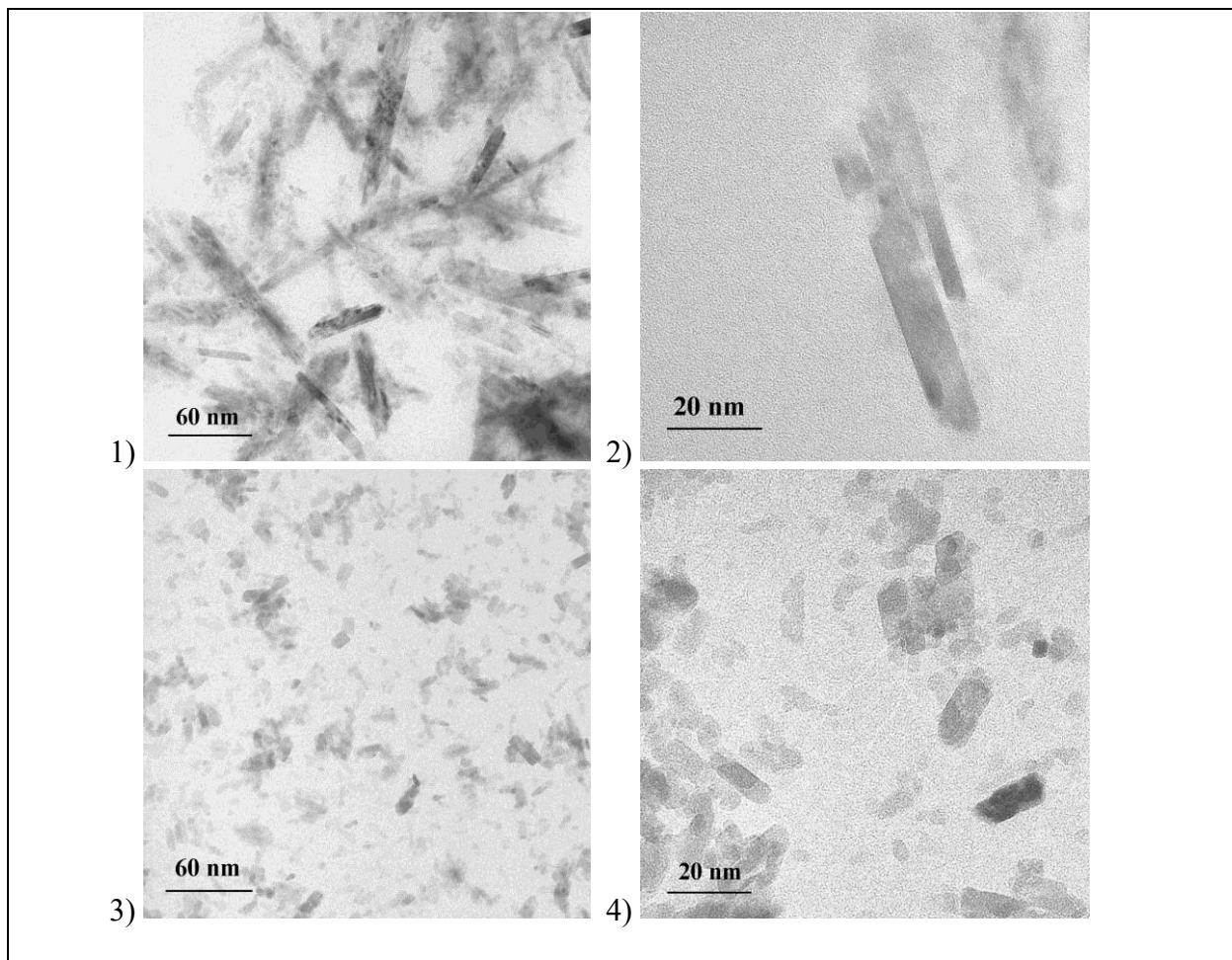


Figure 75 : Clichés de MET des particules de rutile synthétisées à pH 2 (1) et (2) et de rutile formées à pH 4 (3) et (4) (avec $Ti(III) = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ et $Ti(IV) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ après 24h à 60°C)

- $Ti(IV)/Ti(III) = 1 / 4$

Lorsque les proportions sont inversées, le rutile et la brookite sont présents sur l'ensemble du domaine de pH considéré. Il semble que la présence de $Ti(III)$ favorise la formation de la phase rutile. Les particules de brookite synthétisées à pH 6 sont d'une morphologie semblable à celle déjà observée.

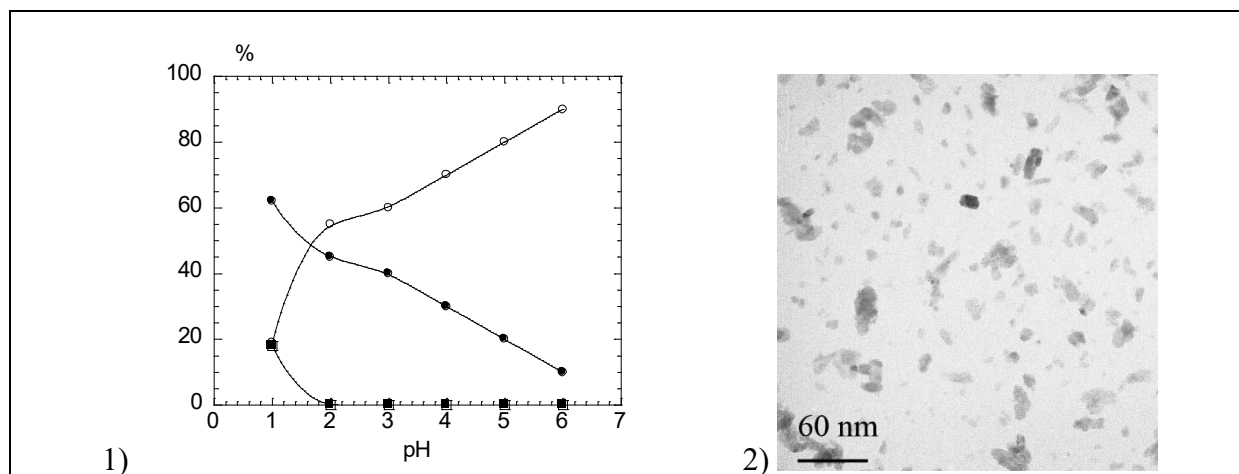


Figure 76 : (1) Diagramme de répartition des phases de TiO₂ (%) en fonction du pH de synthèse, (■) pour l'anatase, (○) pour la brookite et (●) pour le rutile (avec Ti(III) :Ti(IV) = 4 : 1 après 24h à 60°C), et (2) cliché de MET des particules de brookite synthétisées à pH 6

d) Conclusion

Les synthèses réalisées en mélangeant des précurseurs Ti(III) et Ti(IV) a rendu possible la formation de la phase brookite dans des conditions très douces, c'est-à-dire à des pH proches de 7 et surtout avec des températures peu élevées. Cette étude indique une co-hydrolyse des précurseurs, car lorsque seul Ti(IV) est présent dans ce domaine d'acidité, celui-ci conduit à la formation d'une phase non cristallisée à température ambiante, ici nous observons la présence de particules cristallisées et bien définies. La synthèse de brookite peut donc procéder par l'oxydation d'une phase mixte Ti(III)/Ti(IV) spécifique qui précipite immédiatement ou par une précipitation directe. On s'aperçoit d'ailleurs qu'une plus grande quantité de Ti(III) par rapport au Ti(IV) défavorise la précipitation de la brookite et favorise celle du rutile.

5. Conclusion

L'hydrolyse de TiCl₃ est une intéressante voie de synthèse des différentes phases de TiO₂. Cette étude reste préliminaire car le champ d'exploration est vaste et très peu d'études ont été menées dans ce domaine. Ti(III) est instable vis-à-vis de l'oxydation et son hydrolyse conduit à la formation de TiO₂, mélangeant des phénomènes de précipitation et d'oxydation. Un contrôle de l'oxydation n'a pas été possible dans nos conditions d'étude, mais un contrôle de la nature du milieu réactionnel a permis d'obtenir une large gamme d'échantillons présentant des structures, des tailles et des morphologies différentes. Un des résultats les plus importants concerne la synthèse de particules de rutile sous de très petites tailles et avec des morphologies peu rencontrées dans des conditions particulièrement douces, acidité et température faibles. Des morphologies inhabituelles ont été observées pour l'anatase et la brookite. La co-hydrolyse de Ti(III) et Ti(IV) a permis de montrer la synthèse simple de particules de brookite sphériques et leur formation dans des conditions très douces.

Ces résultats semblent indiquer que la synthèse s'effectue selon deux voies principales selon le pH du milieu réactionnel. Une première voie de synthèse concerne la précipitation de TiO₂ dans un domaine où sont présentes des espèces solubles du titane. Ces conditions favorisent principalement la formation de particules de brookite, la présence de Ti(IV) semblant nécessaire pour leur précipitation. Une seconde voie concerne la transformation in-situ (oxydation et cristallisation) d'un solide initial de couleur noire. Cette voie favorise la formation de petites particules de rutile.

Différents échantillons provenant des synthèses réalisées dans les chapitres 2 et 3 sont utilisés dans la suite de ce travail, leurs caractéristiques sont reportées sur la page *mémo*.

Une étude des caractéristiques physico-chimiques de surface des particules est reportée dans l'Annexe 2.

Précurseur		Acide		Ajout de sels		Conditions		TiO ₂		
Nature	Conc. (M)	Nature	pH	Nature	Conc. (M)	Température (°C)	Temps	Phases	Morphologie	Taille (nm)
TiCl ₃	0,15	HCl	1	-	-	25	7 j	rutile	bâtonnets	25 x 5
			3	-	-	25	7 j	rutile	bâtonnets	10 x 5
			6	-	-	25	7 j	rutile	bâtonnets	10 x 5
TiCl ₃	0,15	HCl	0,5	-	-	60	24 h	rutile	bâtonnets	100 x 10
			1	-	-	60	24 h	brookite	plaquettes	30 x 10
			3,5	-	-	60	24 h	rutile	carrés	4
			4	-	-	60	24 h	rutile	bâtonnets	20 x 5
			6,5	-	-	60	24 h	anatase	bâtonnets	30 x 5
TiCl ₃	0,15	HCl	2	Na ₂ SO ₄	4	60	3 j	anatase		
			4		4	60	3 j	anatase		
			6		4	60	3 j	anatase		
TiCl ₃	0,15	HCl	1	-	-	95	24 h	brookite	bâtonnets	100 x 20
			4	-	-	95	24 h	rutile	bâtonnets	10 x 5
			6	-	-	95	24 h	rutile	bâtonnets	10 x 5

Tableau 14 : Récapitulatif de l'hydrolyse de TiCl₃ en milieu aqueux

Précurseur		Acide		Ajout de sels		Conditions		TiO ₂		
Nature	Conc. (M)	Nature	pH	Nature	Conc. (M)	Température (°C)	Temps (j)	Phases	Morphologie	Taille (nm)
TiCl ₃ TiOCl ₂	0,1 0,1	HCl	1	-	-	25	7 j	rutile	bâtonnets	50 x 5
			4	-	-	25	7 j	brookite	sphères	10
			6	-	-	25	7 j	anatase	sphères	10
TiCl ₃ TiOCl ₂	0,1 0,1	HCl	1	-	-	60	24 h	rutile	sphères	10
			4	-	-	60	24 h	brookite	sphères	5
			6	-	-	60	24 h	brookite	sphères	5
TiCl ₃ TiOCl ₂	0,15 0,07	HCl	2	-	-	60	24 h	rutile		
			4	-	-	60	24 h	brookite	sphères	10
TiCl ₃ TiOCl ₂	0,07 0,15	HCl	1	-	-	60	24 h	rutile	bâtonnets	50 x 5
			3	-	-	60	24 h	brookite	sphères	10
			5	-	-	60	24 h	b + ru		
TiCl ₃ TiOCl ₂	0,1 0,1	HCl	1	-	-	95	24 h	rutile		
			4	-	-	95	24 h	brookite		
			6	-	-	95	24 h	brookite		

Tableau 15 : Récapitulatif de la co-hydrolyse de Ti (III) et Ti (IV) en milieu aqueux

6. Références bibliographiques

- ¹ A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13(4)**, 877
« Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy »
- ² R. L. Pecsok, A. N. Fletcher, *Inorg. Chem.*, **1962**, **1**, 155
« Hydrolysis of titanium (III) »
- ³ A. Ookubo, K. Ooi, T. Tomita, *J. Mater. Sci.*, **1989**, **24**, 3599
« New types of hydrous titanium oxides obtained by homogeneous precipitation from (titanium (III) chloride + urea) solutions »
- ⁴ A. Ookubo, E. Kanazaki, K. Ooi, *Langmuir*, **1990**, **6**, 206
« ESR, XRD and DRS studies of paramagnetic Ti³⁺ ions in a colloidal solid of titanium oxide prepared by the hydrolysis of TiCl₃ »
- ⁵ J. Ragai, K. S. W. Sing, *J. Colloid Surf.*, **1984**, **101(2)**, 369
« Pore structures and bulk properties of titania gels prepared from titanous chloride »
- ⁶ B. Othani, J. I. Handa, S. I. Nishimoto, T. Kagiya, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **120(3)**, 292
« Highly active semiconductor photocatalyst: extra-fine crystallite of brookite TiO₂ for redox reaction in aqueous propan-2-ol and/or silver sulphate solution »
- ⁷ F. Pedraza, A. Vasquez, *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, **60(4)**, 445
« Preparation of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃ »
- ⁸ L. Kavan, B. O'Regan, A. Kay, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **346**, 291
« Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃ »
- ⁹ X. Zhang, B. Yao, L. Zhao, C. Liang, L. Zhang, Y. Mao, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148(7)**, G398
« Electrochemical fabrication of single-crystalline anatase TiO₂ nanowires arrays »
- ¹⁰ L. Yei, L. D. Zhang, J. C. Fan, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **338(4,5,6)**, 231
« Fabrication, characterization and raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃ »
- ¹¹ V. Caglioti, *Atti IV Cong. Naz. Chim. Pura Applicata*, **1932-1933**, 420
« The catalytic decomposition of ethyl alcohol on titanium dioxide »
- ¹² H. J. Borchardt, Patent US 3650693, **1972**
« Producing rutile fibers of unusual dimension uniformity »
- ¹³ S. Chen, Y. Shao, D. Tang, *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*, **1998**, **8(2)**, 250
« TiCl₃ oxidation and sintering to prepare nanomaterials »
- ¹⁴ X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza, *J. Solid State Chem.*, **2002**, **169(2)**, 176
« Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature »
- ¹⁵ E. Kanazaki, T. Sakamoto, A. Ookubo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, **88(24)**, 3593
« Solid(state chemistry of thermally induced yellow colouring in synthetic hydrous titanium oxide from TiCl₃ »
- ¹⁶ J. Sun, L. Gao, *Huaxue Xuebo*, **2002**, **60(8)**, 1524
« Preparation of rutile nano titania by direct hydrolysis of TiCl₃ solutions »
- ¹⁷ D. J. Cookson, T. D. Smith, J. R. Dilbrow, *Aust. J. Chem.*, **1975**, **28**, 999
« An electron spin resonance study of the hydrolytic products formed by titanium (III) trichloride in aqueous and mixed aqueous solutions and frozen solutions »
- ¹⁸ J. Schmets, J. van Muylder, M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villais et Cie Editeur, Paris, **1963**
- ¹⁹ A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**, 1116
« Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media »
- ²⁰ *Acta. Cryst.*, **1959**, **12**, 575
- ²¹ J. Mercier, J. J. Since, G. Fourcaudot, J. Dumas, J. Devenys, *J. Cryst. Growth*, **1977**, **42**, 583
« Growth and characterization of titanium suboxide crystals »
- ²² B. I. Nabivanets, E. A. Mazurenko, N. V. Chernaya, V. G. Matyashev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1978**, **23(4)**, 619
« Titanium (III) sulphates complexes in solution »
- ²³ I. Cservenyak, G. H. Kelsall, W. Wang, *Electrochim. Acta*, **1996**, **41(4)**, 563
« Reduction of Ti IV species in aqueous sulphuric and hydrochloric acids I. Titanium speciation »
- ²⁴ J. Sun, L. Gao, Q. H. Zhang, *Wuji Cailiao Xuebao*, **2003**, **18(5)**, 1123
« Synthesis of nanocrystalline rutile titania by co-thermal hydrolysis of TiCl₄ and TiCl₃ solutions »

Chapitre 4 : Caractérisations optiques et électrochimiques de différentes phases de TiO₂

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux propriétés électroniques de TiO₂. Nous avons d'abord rappelé brièvement les caractéristiques des semi-conducteurs et le principe d'une réaction à une électrode semi-conductrice. Nous présentons ensuite les résultats concernant la détermination de la largeur de bande interdite (ou gap) de différentes nanoparticules en les comparant. Nous avons aussi observé le comportement d'électrodes de TiO₂, préparées par dépôt de TiO₂ sur un substrat conducteur. Nous avons réalisé l'étude électrochimique (voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) de nos matériaux. Cette étude a permis de compléter les connaissances actuelles mais aussi de tenter de comprendre l'influence de différents paramètres : structure cristalline, taille ou morphologie des particules sur la réponse électrochimique du matériau.

1. Rappels ^{1,2}

a) Les semi-conducteurs

- Description : densité d'états, niveau de Fermi

Les propriétés électroniques des solides sont décrites par la théorie des bandes. En extrapolant le modèle des orbitales moléculaires, on peut considérer les bandes d'énergie comme un continuum de niveaux dans un domaine d'énergie fini. Les bandes (liantes, antiliantes) sont séparées par des bandes d'énergie interdites (gap). La bande de valence (BV) correspond à la dernière bande occupée alors que la bande de conduction (BC) correspond à la première bande vide. On considère qu'un matériau est un semi-conducteur lorsque l'écart entre ces deux bandes est supérieur à 0,15 eV et inférieur à 3 eV environ, au-delà le matériau est dit isolant.

Chaque bande d'énergie est caractérisée par sa densité d'état $N(E)$ qui représente la distribution des niveaux dans un domaine d'énergie. La probabilité qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron est exprimée par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

(où $k_B = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, E_F l'énergie du niveau de Fermi et T la température)

Le niveau de Fermi (E_F) peut être défini comme le dernier niveau d'énergie électronique peuplé à $T = 0\text{K}$.

- Origine des états en surface

La périodicité du réseau cristallin prend fin à la surface où les atomes sont coordonnés à un plus petit nombre de voisins. Ces atomes possèdent donc des niveaux d'énergie électroniques différents de ceux du sein du cristal.

b) Electrode semi-conductrice (ESC) au contact d'une solution

- Relation entre potentiel d'électrode et énergie électronique

L'équilibre entre une électrode (el) et la solution (sol), correspondant à l'absence de transfert d'électrons à travers l'interface, implique que les électrons sont au même niveau de Fermi. La condition d'équilibre électrochimique peut être formulée ainsi :

$$E_F^{el} = E_F^{redox}$$

L'échelle des potentiels rédox d'un électrolyte se confond au signe près avec l'échelle des énergies de Fermi. Pour les solutions aqueuses, Une variation de 1V correspond à une variation de 1 eV et une relation a été établie pour passer d'une échelle à l'autre ³.

$$E_{F,0}^{redox}/eV = -E/Volt/ENH - 4,3 \quad (2)$$

Les niveaux redox et les niveaux dans le semi-conducteur peuvent être représentés sur un même diagramme, Figure 77.

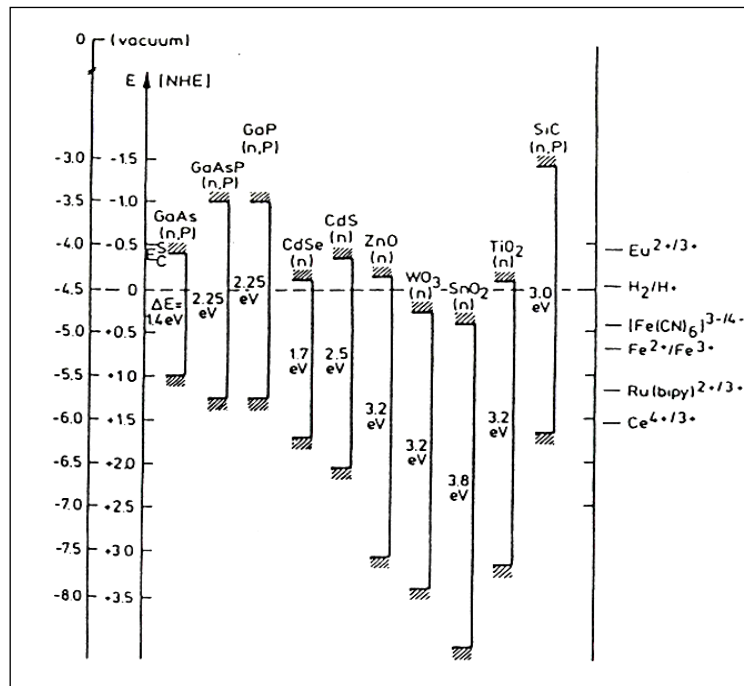


Figure 77 : Position des bandes de différents semi-conducteurs en contact avec une solution aqueuse de pH1 d'après Memming (3)

• Description énergétique de l'électrolyte

On définit des états électroniques dans l'électrolyte rédox de la façon suivante : ce sont des états localisés qui appartiennent aux ions ou molécules du couple rédox. Les espèces oxydées constituent les états vacants et les espèces réduites les états occupés. La variation de charge portée par les espèces rédox lors des échanges électroniques s'accompagne, contrairement au cas des solides, par une modification de l'environnement chimique autour de l'ion (enveloppe de solvation). Cette modification entraîne un échange d'énergie avec le milieu environnant et donc une séparation énergétique entre les niveaux occupés (E°_{red}) et vide (E°_{ox}). Les différences d'énergie avec le niveau rédox sont appelées énergies de réorganisation. Au dédoublement des niveaux, il faut considérer l'effet de l'agitation thermique qui entraîne des fluctuations d'énergie très sensibles en milieu électrolytique. Les distributions d'énergies finales sont des gaussiennes centrées sur les niveaux E°_{ox} et E°_{red} , Figure 78.

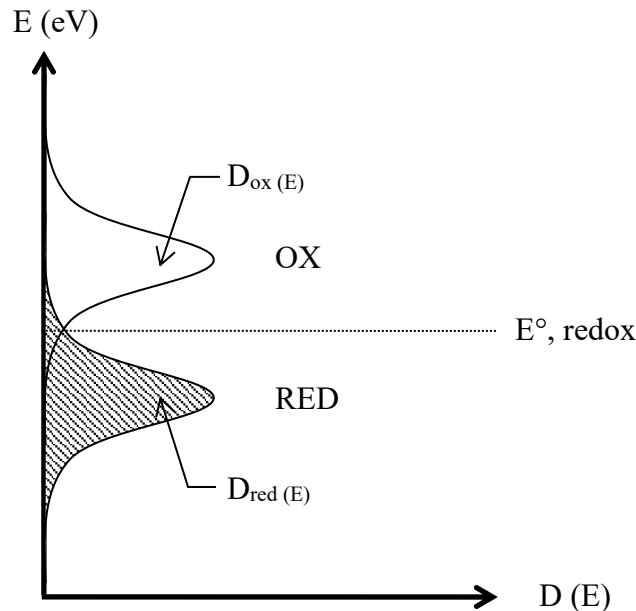


Figure 78 : Description énergétique de l'électrolyte

c) Production d'une réaction à une ESC à l'obscurité

La production d'une réaction électrochimique nécessite l'établissement d'un surpotentiel (surtension) d'électrode η . Ce phénomène se traduit par la mise en jeu d'une différence des niveaux d'énergie électronique (niveau de Fermi E_F) dans l'électrode et la solution. On observe la modification de $-q_e\eta$ du niveau de Fermi dans l'électrode par rapport à celui existant en solution (avec q_e la charge d'un électron). A l'équilibre, $E_F^{el} = E_F^{redox}$, d'où :

$$\Delta E_F^{el/sol} = E_F^{el} - E_F^{redox} = -q_e\eta$$

Un surpotentiel positif ($\eta > 0$) entraîne un transfert d'électron de la phase où le niveau d'énergie électrochimique est le plus élevé à celle où il est le plus bas, c'est-à-dire dans le sens solution \rightarrow électrode, il s'agit donc d'une oxydation et inversement si $\eta < 0$.

Pour un système ESC/solution contenant un couple redox, on peut appliquer un potentiel d'électrode correspondant au surpotentiel η . Le déséquilibre engendré provoque un flux d'électrons d'une phase à l'autre, à condition qu'il existe un état énergétique vacant de même niveau (transfert non radiatif) pour l'électron qui va traverser l'interface.

Le changement du niveau de Fermi du semi-conducteur (SC) n'entraîne pas de changement de niveau d'énergie pour les porteurs de charge transférables (électrons au niveau E_C^{surf} ou des trous au niveau E_V^{surf}). On observe une modification de la courbure de bande d'énergie électronique au voisinage de la surface de l'électrode qui entraîne une modification de la concentration en porteurs de charge transférables. Il en résulte une variation des vitesses de transfert d'électron avec η , Figure 79.

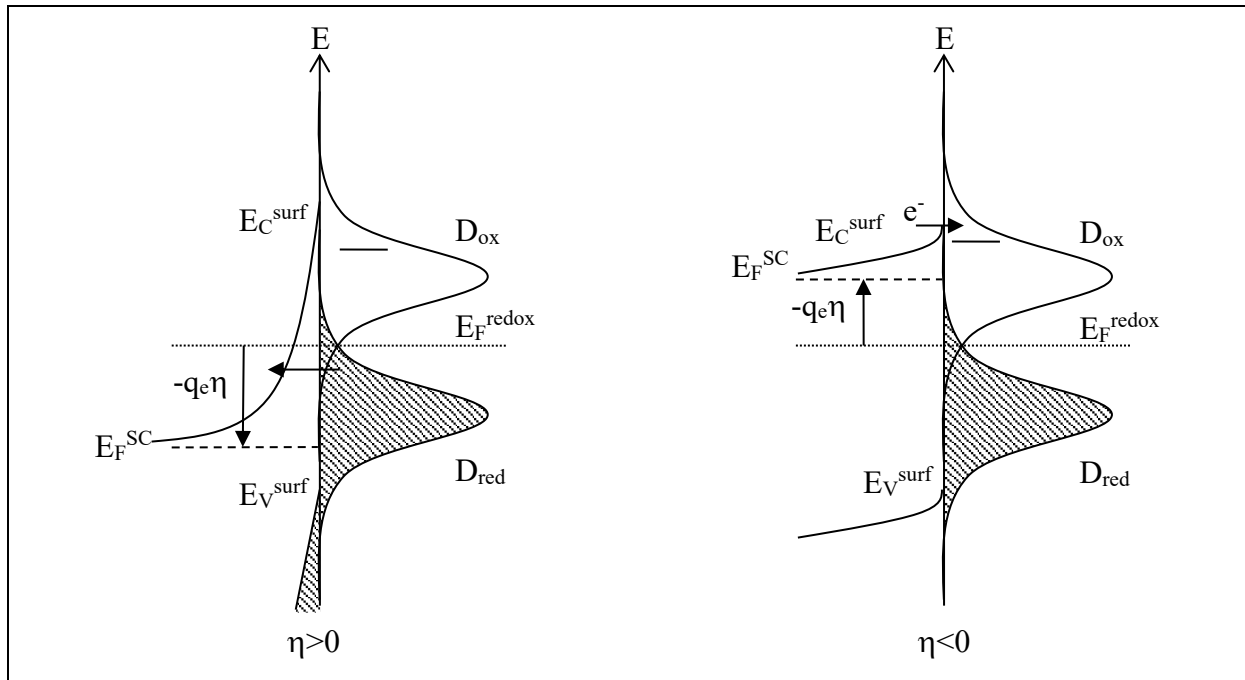


Figure 79 : Oxydation ($\eta > 0$) et réduction ($\eta < 0$) à une électrode de semi-conducteur de type n

2. Détermination de la largeur de bande interdite (gap) de nanoparticules de TiO_2

Nous avons voulu déterminer le gap de différents échantillons afin de les comparer et d'obtenir des informations sur des nanoparticules de brookite et de rutile de petite taille car leur gap n'est pas connu.

Des valeurs comprises entre 3,2 et 3,3 eV sont avancées pour des particules d'anatase de 20-30 nm, des monocristaux et des films^{4, 5, 6, 7}. Quant au rutile une valeur de 3,0 eV a été déterminée pour des monocristaux et des nanoparticules^{8, 9, 10}. Pour la brookite nous n'avons pas trouvé de données concernant des mesures expérimentales. Des chercheurs s'interrogent sur l'effet de confinement, le « blue shift » lié à la diminution de taille des particules. Il a été montré que la diminution de la taille des particules s'accompagne d'un changement de leur structure électronique, ce qui se traduit par des modifications du spectre d'absorption. Certaines études indiquent que ce phénomène ne doit se produire que pour des particules dont la taille est inférieure à 1 nm¹¹.

Il existe différentes approches de modélisation des effets de taille. L'approche moléculaire relie l'approche de type CLOA-OM (Combinaison linéaire d'orbitales atomiques et

moléculaires) au modèle des liaisons fortes en physique du solide. *Burdett*¹² a construit les diagrammes d'énergie d'une molécule linéaire et l'applique à une chaîne moléculaire infinie, assimilée alors à un solide conducteur ou à un semi-conducteur. Cette méthode optimise ses paramètres par rapport à la structure de bande du solide ce qui suppose que le cluster possède la même structure cristalline que le matériau

En 1984, *Brus*¹³ introduit les bases du concept d'approximation de la masse effective. Il considère le microcristal comme un continuum diélectrique possédant des limites sphériques et prend en compte deux charges, un électron et un trou. Leur mouvement, confiné dans le faible volume de la particule dont la surface joue le rôle de barrière de potentiels, est assimilé à celui d'une particule dans une boîte. Il obtient une expression analytique donnant l'énergie du premier état électronique excité en fonction de la taille de la particule¹⁴ :

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0,248 E_{RY}^* \quad (3)$$

(avec \hbar la constante de Planck, R le rayon des particules, E_{RY}^* l'énergie de Rydberg effective

$\frac{e^4}{(2\epsilon^2 \hbar^2 (m_e^{-1} + m_h^{-1}))}$, m_e la masse de l'électron, m_h la masse du trou, ϵ la constante diélectrique, et la charge de l'électron). Le premier terme représente l'énergie de localisation d'une particule dans une boîte, le second terme représente l'énergie de Coulomb et le troisième résulte d'un effet de corrélation spatiale. Une étude s'appuyant sur les résultats de *Brus* indique que les mesures réalisées sur des particules d'anatase de 39 nm et 5-10 nm donne des valeurs de gap de 3,20 eV et 3,36 eV respectivement. Le ΔE_g calculé correspondant à une valeur de 0,1-0,2 eV donne une valeur proche de la valeur expérimentale¹⁵. De nombreuses études rendent compte de la variation de la valeur du gap avec la taille des particules. *Kormann et al*¹⁶ ont employé une approche fondée sur les prédictions théoriques de *Brus*¹³ afin d'estimer un décalage vers le bleu de 0,15 eV pour des particules de TiO₂ de 1,2 nm. *Choi et al*¹⁷ trouvent un décalage de 0,19 eV pour des particules de 2,2 nm. Ils ont montré également que des particules de 2 à 4 nm présentent un gap de 3,44 eV¹⁸. Une étude réalisée par *Sene et al* indique que des particules d'anatase de 5-10 nm ayant un gap de 3,4 eV sont en fait des agrégats de particules plus petites (2 nm)¹⁹. La Figure 80 donne la courbe théorique de Brus pour l'anatase et rappelle les résultats expérimentaux de la littérature.

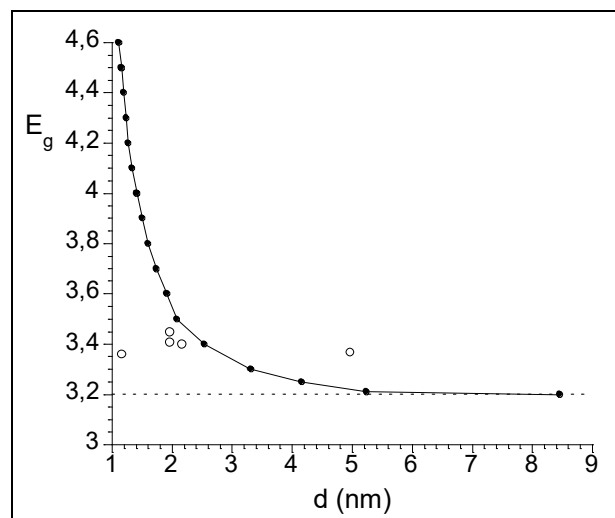


Figure 80 : Courbe théorique basée sur l'approximation de la masse effective (●) d'après Brus (13), et points expérimentaux relevés dans la littérature (○), pour l'anatase

Les structures électroniques de l'anatase^{20,21}, de la brookite et du rutile²² ont été décrites. L'anatase et la brookite sont supposées être des semi-conducteurs de type indirects alors que le rutile est un semi-conducteur direct^{23,24}. La Figure 81 reporte les structures calculées pour les trois phases. Nous pouvons voir que le caractère direct ou indirect n'apparaît pas clairement pour les différentes phases de TiO₂.

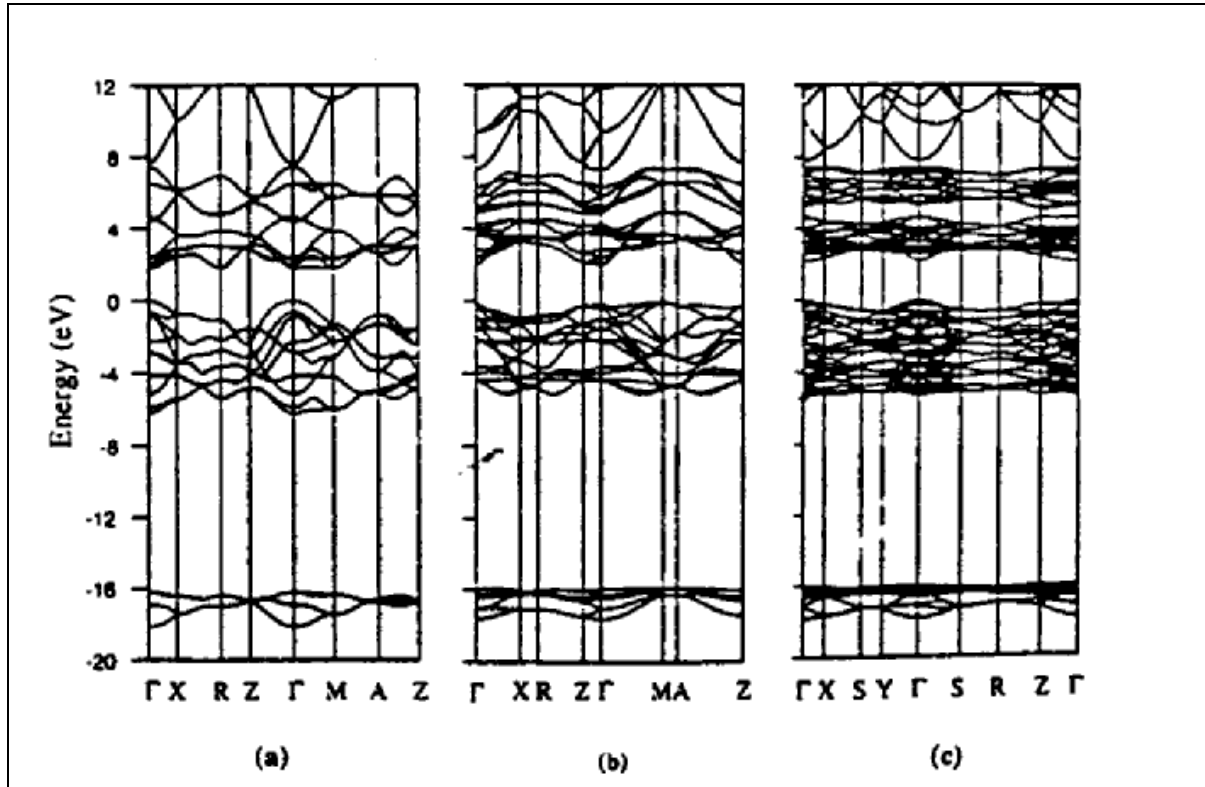


Figure 81 : Structures de bandes calculées, (a) anatase, (b) brookite et (c) rutile, d'après Mo (24)

Pour déterminer le gap de nanoparticules de TiO₂, nous avons réalisé des expériences d'absorption avec des sols stables de particules dans l'eau et dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) dont l'indice de réfraction (1,55) est proche de celui de TiO₂. Quelques mesures de fluorescence induite par laser ont permis de compléter cette étude.

a) Mesures d'absorption

• Diffusion de la lumière

L'eau est un milieu qui possède un indice de réfraction faible par rapport à TiO₂. Il va donc y avoir une grande quantité de la lumière incidente qui va être diffusée par les particules. Il est nécessaire de s'en affranchir pour déterminer correctement la partie de la lumière qui est absorbée et donc le gap.

L'intensité d'une onde diffusée I à une distance r de sa source est proportionnelle au carré de la polarisabilité de la particule et inversement proportionnelle à r^2 et λ^4 .²⁵

$$\frac{I}{I_0} = 24\pi^3 N \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \frac{V^2}{\lambda^4} \quad (4)$$

(où $n = n_1/n_0$ est l'indice relatif)

Si $n_1 = n_0$, $\frac{I}{I_0} = 0$, il n'y a donc pas de diffusion, ce qui implique que pour limiter la diffusion

de la lumière par les particules, il est préférable de se placer dans un milieu ayant un indice de réfraction proche de celui des particules, c'est pourquoi nous avons également travaillé dans le DMSO dont l'indice est proche de celui du TiO_2 .

● Mesures d'absorption ^{26, 27}

-milieu aqueux

La méthode de détermination du gap est donnée dans l'Annexe 6.

Des mesures d'absorption ont été réalisées sur des sols pour différentes dilutions. Les courbes obtenues rendent compte de la diffusion de la lumière par les particules, la dilution des sols apporte une amélioration des courbes. Une correction a alors été apportée en tenant compte d'une diffusion de type Rayleigh (proportionnelle à $1/\lambda^4$) par des particules isotropes.

On constate que plus la dilution est importante plus on observe le comportement classique d'un semi-conducteur, c'est à dire une variation très brutale de l'absorption en fonction de l'énergie, Figure 82-a. Aux grandes longueurs d'onde donc aux faibles énergies, l'excitation de l'électron n'est pas suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Toute l'intensité lumineuse est transmise. Dès que l'énergie est suffisante l'électron passe dans la bande de conduction et la lumière est absorbée très efficacement.

L'intensité totale est la somme de l'intensité transmise, de l'intensité diffusée et de l'intensité absorbée.

$$I_{(\text{incident})} = I_{(\text{diffusée})} + I_{(\text{transmise})} + I_{(\text{absorbée})} \quad (5)$$

La diffusion par des sphères diélectriques est donnée par ²⁸ :

$$I_{\text{diff}} = K/\lambda^4 \quad (6)$$

(avec I_{diff} l'énergie lumineuse diffusée, λ la longueur d'onde, K une constante qui dépend de l'indice de réfraction et qui est proportionnel au volume de la particule et à la concentration des dipôles rayonnants (c'est à dire des particules)).

Il suffit de soustraire la partie diffusée de l'intensité totale mesurée :

$$I_{(\text{absorbée})} = I_t - K/\lambda^4 \quad (7)$$

Le coefficient K est obtenu en traçant $I_t = f(\lambda^{-4})$.

Aux grandes valeurs de λ , c'est à dire en dessous du gap, on observe une droite dont la pente est K , Figure 82-b, et on peut ainsi en déduire une valeur de I_{diff} puis de I_{abs} . Comme on peut l'attendre, le coefficient K varie proportionnellement avec la concentration du sol.

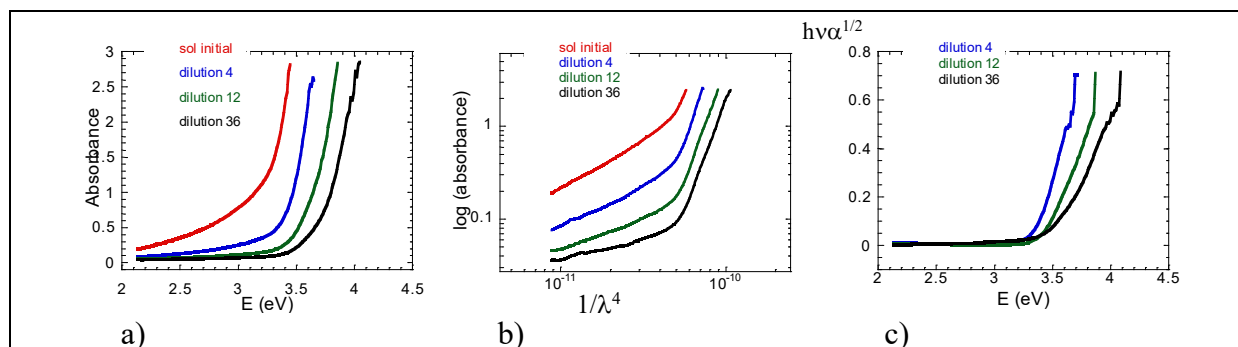


Figure 82 : Absorbance (a), détermination de la diffusion (b) et $(h\nu\alpha)^{1/2} = f(E)$ (c) de particules d'anatase (A2) de diamètre 8 nm

La méthode de détermination du gap est décrite dans l'Annexe 6. Nous avons tracé $(h\nu\alpha)^{1/2}$ en fonction de E, avec α le coefficient d'absorption, ce qui permet d'accéder au gap d'un semi-conducteur indirect, Figure 82-c. Le Tableau 16 donne les valeurs relevées pour quelques échantillons.

	gap
A2	$3,36 \pm 0,05$ eV
A3	$3,32 \pm 0,05$ eV
B12	$3,40 \pm 0,05$ eV

Tableau 16 : Valeurs de gap relevées pour deux échantillons d'anatase et un échantillon de brookite

Par cette méthode, nous avons déterminé des valeurs de gap en accord avec la littérature pour l'anatase, et nous avons donné la première valeur expérimentale de gap pour de la brookite nanométrique (3,4 eV) ²⁷.

Cette technique pose cependant un problème car la plupart de nos échantillons sont composés de particules anisotropes et donc l'évaluation de la diffusion est plus difficile, nous avons donc choisi de réaliser ces mesures dans un autre milieu possédant un indice de réfraction plus proche de celui du TiO₂ et donc ne nécessitant pas ou peu de correction.

- Détermination du gap dans le diméthylsulfoxyde (DMSO)

Nous avons utilisé le solvant DMSO, avec pour objectif la diminution des phénomènes de diffusion. En effet celui-ci possède un indice de réfraction proche de celui du TiO₂. Nous avons donc réalisé des mesures d'absorption. De la poudre est dispersée dans le DMSO et des sols stables sont obtenus.

- Particules de rutile

Des sols de rutile ont été réalisés pour différents échantillons présentant des tailles et/ou des morphologies différentes. Certains sols sont encore blancs malgré le changement de milieu,

nous avons donc dû apporter une légère correction de la diffusion. L'absorption en fonction de la longueur d'onde est reportée sur la Figure 83-a, il s'agit d'un spectre classique pour des particules de TiO₂, comme nous l'observons en milieu aqueux et les courbes ne sont que très peu déformées. La courbe $\alpha^2 = f(E)$ est tracée sur la Figure 83-b, car le gap est supposé direct.

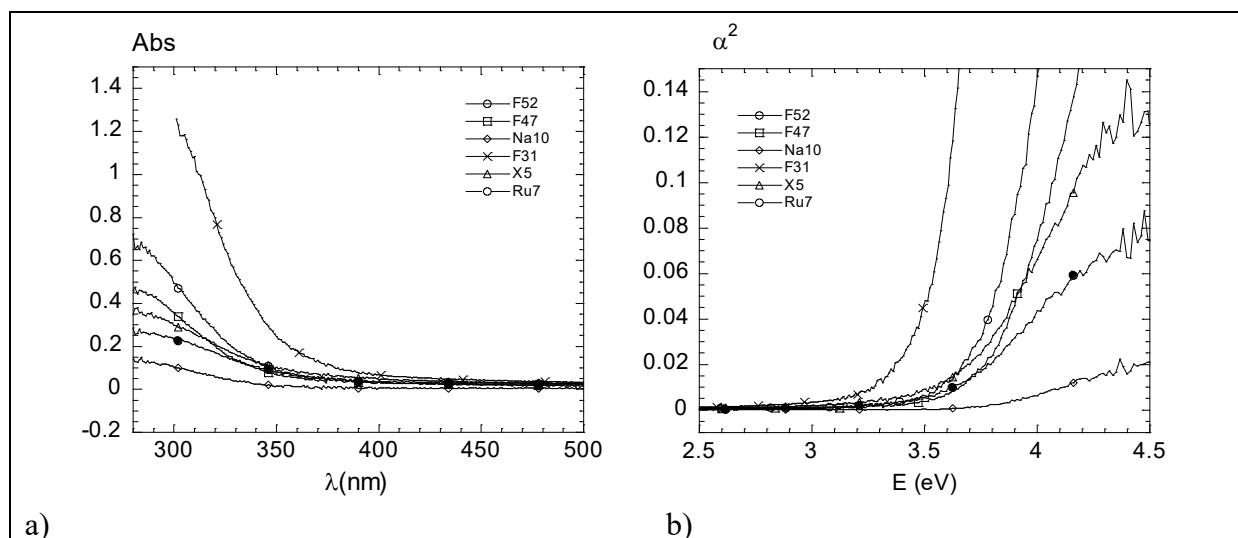


Figure 83 : Spectres d'absorption de différents échantillons de particules de rutile (a); α^2 en fonction de l'énergie (b)

Nom	Morphologie	Taille (nm) et orientation	Seuil d'absorption	Transition directe	Transition indirecte
F52	sphères	< 5 (110)	3,55	3,83	3,42
F47	plaquettes	5 (110)	3,53	3,79	3,36
Na10	sphères	30 (110)	3,56	3,76	3,50
F31	bâtonnets	15 x 5 (110)	3,50	3,68	3,23
X5	aiguilles	50 x 5 (001)	3,31	3,62	3,34
Ru7	bâtonnets	100 x 20 (110)	3,28	3,55	3,45

Tableau 17 : Valeurs du seuil d'absorption (eV), transition directe et transition indirecte de différents échantillons de rutile, taille et face exposée

Les mesures réalisées sur les sols de rutile montrent des différences dans les valeurs de gap obtenues pour les différents échantillons. On observe clairement l'augmentation de l'énergie de la transition directe lorsque la taille des particules diminue. Les transitions indirectes présentent des valeurs plus faibles mais plus aléatoires. Ces valeurs sont très différentes de celles indiquées dans la littérature qui donnent 3,0 eV pour le rutile. L'énergie du seuil d'absorption, déduite du spectre d'absorption, augmente nettement lorsque la taille des particules diminue, Tableau 17.

La nature du gap des particules de rutile semble difficile à déterminer pour nos échantillons et les valeurs sont très élevées. Ceci peut-être s'expliquer par une déformation importante de la maille cristalline, par exemple dans le chapitre 3, nous avons montré que les particules F47 ne possédait pas la structure rutile classique (système quadratique) mais une structure déformée (système orthorhombique) ce qui doit entraîner des modifications de la structure de bande. Il est difficile de donner des valeurs précises mais elles sont comprises entre 3,28 et 3,55 eV.

- Particules de brookite

La Figure 84 représente le spectre d'absorption de différents échantillons de brookite ainsi que les transitions directes. La valeur trouvée pour les particules de brookite est parfaitement en accord avec les valeurs précédemment trouvées en milieu aqueux en absorption. Notre méthode semble donc validée. On constate que pour des petites sphères de 5 nm (M22), la valeur du gap est très grande par rapport aux autres particules.

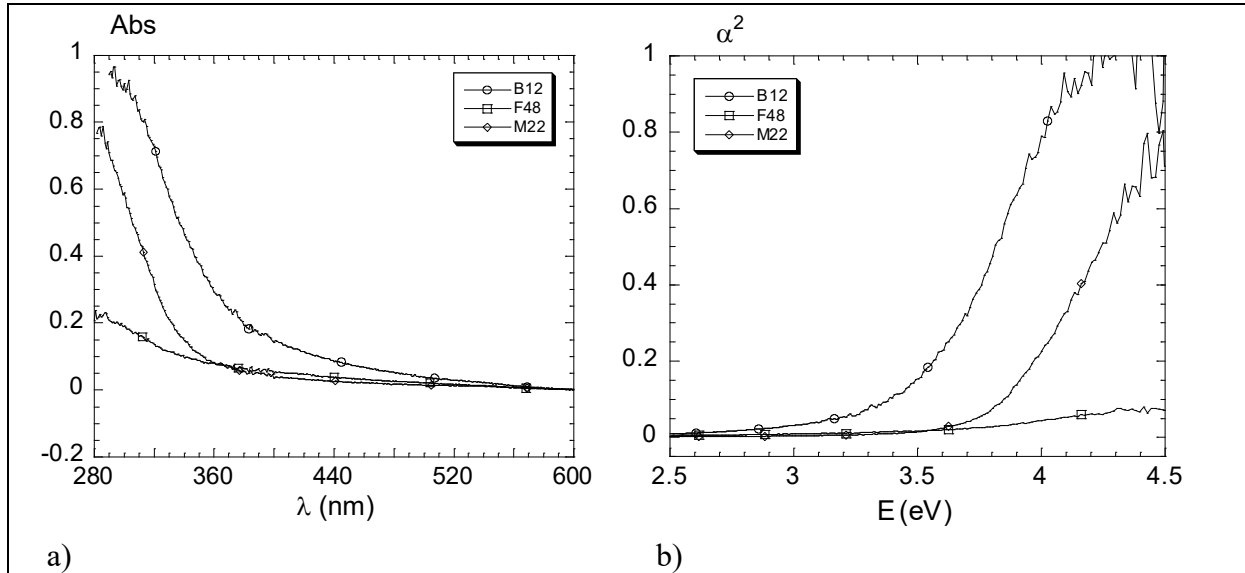


Figure 84 : Spectres d'absorption de différents échantillons de particules de brookite (a) ; α^2 en fonction de l'énergie (b)

Nom	Morphologie	Taille (nm)	Seuil d'absorption	Transition directe	Transition indirecte
M22	sphère	5	3,55	3,80	3,55
B12	Plaquette	9	3,20	3,48	3,25
F48	bâtonnet	100 x 20	3,06	3,43	3,30
B12 _{eau}	Plaquette	9	-	3,40	3,35

Tableau 18 : Valeurs du seuil d'absorption (eV), transitions directe et indirecte de différents échantillons de brookite

- Particules d'anatase

La Figure 85 donne les spectres d'absorption de différents échantillons d'anatase. Les valeurs sont en accord avec les études de la littérature et avec nos précédentes études. De plus, F64 et TiOS6 ont des valeurs très classiques.

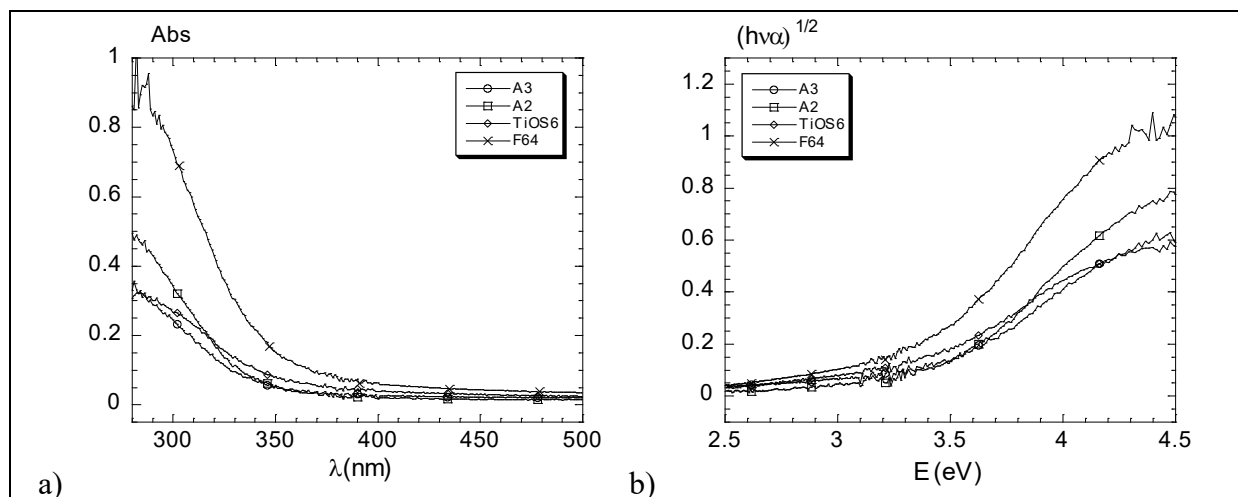


Figure 85 : Spectres d'absorption de différents échantillons de particules d'anatase (a) ; $(h\nu\lambda)^{1/2}$ en fonction de l'énergie (b)

Nom	Morphologie	Taille (nm)	Seuil d'absorption	Transition indirecte
A3	sphère	5	3,51	3,40
A2	sphère	8	3,60	3,40
TiOS6	plaquettes	10	3,35	3,15
F64	baguettes	30 x 5	3,49	3,27
A3 _{eau}	sphère	5	-	3,36
A2 _{eau}	sphère	8	-	3,32

Tableau 19 : Valeurs du seuil d'absorption (eV), transition indirecte de différents échantillons de brookite

b) Fluorescence induite par laser

Le principe est le suivant : un électron du solide est excité d'un niveau électronique fondamental vers un niveau électronique plus élevé en énergie, une perte d'énergie a lieu, l'électron peut retourner dans l'état fondamental par un processus radiatif, il s'agit de l'émission de photon. Quand l'objet de l'étude est un semi-conducteur, l'excitation se fait par absorption de photons d'énergie plus grande que le gap, créant ainsi une paire électron-trou. Ensuite, si la paire se recombine, elle produit une émission appelée fluorescence. Celle-ci résulte de l'émission de photons d'énergie égale ou inférieure à celle des photons d'excitation. Dans le cas d'un semi-conducteur à transition directe, la paire se recombine radiativement avec une grande probabilité car les transitions sont permises. Dans le cas d'un semi-conducteur de type indirect, la recombinaison radiative ne peut se faire que via des transitions assistées par phonons. C'est pourquoi, expérimentalement, il est difficile de les détecter.

La recombinaison radiative électron-trou peut se faire à travers plusieurs mécanismes : la recombinaison directe et celle après capture par des pièges internes ou de surface. Le mécanisme de retour à l'état fondamental est donc déterminé par la structure de bande de l'échantillon et les propriétés physico-chimiques de son environnement.

L'excitation de la fluorescence des particules a été effectuée avec un laser YAG : Nd au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions de Villetaneuse avec la collaboration d'Andrei Kanaev. Il s'agit d'effectuer des excitations à différentes longueurs d'onde afin d'obtenir une réponse et d'encadrer de plus en plus finement la valeur du gap. Pour la brookite (B12), nous avons déterminé un gap compris entre 340 nm (3,6 eV) où il y a

fluorescence et 375 nm (3,3 eV) où on n'observe plus la fluorescence. La fluorescence correspond à une émission de photon, processus qui met plus facilement en évidence les défauts de structure que l'absorption, c'est pourquoi on observe une bande large. Sur la Figure 86-a, on peut voir que la fluorescence débute à 360 nm, le gap semble se situer près de cette valeur soit à 3,4 eV. On observe un pic à 580 nm qui correspond à un pic de diffusion laser (doubleur de fréquence).

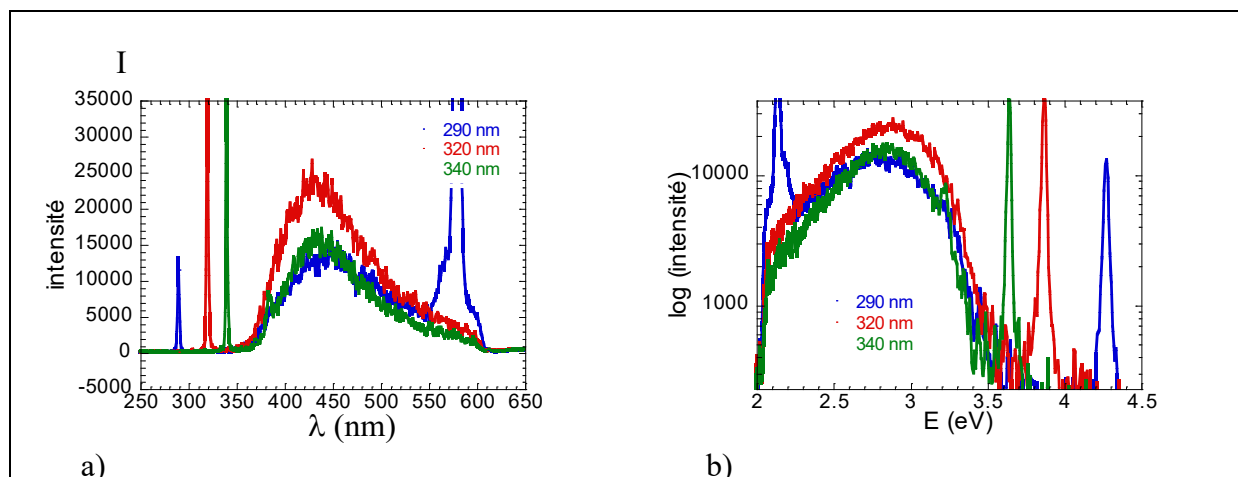


Figure 86 : Excitation de la fluorescence réalisée sur la brookite à trois longueurs d'onde différentes, 290 nm, 320 nm et 340 nm (a) et le $\log(I)$ est tracé en fonction de E (b)

Dans le cas des transitions directes, on s'attend à ne pas observer d'absorption sous le gap, en fait on observe une augmentation exponentielle. Sur la Figure 86-b, la partie exponentielle de l'émission correspond à une distribution d'états dans la bande interdite dont la densité varie comme $\exp(E/E^0)$. La pente E^0 de l'exponentielle peut être corrélée avec le degré de désordre dans le matériau²⁹. La valeur de E^0 varie de quelques centaines de meV dans les matériaux amorphes, de quelques dizaines de meV dans les semi-conducteurs polycristallins à quelques meV pour les monocristaux³⁰. Pour la brookite nanocristalline (B12), l'analyse des spectres donne une valeur de E^0 de 300 meV, donc un degré de désordre cristallin très important. Cette valeur montre qu'il existe des états susceptibles de piéger des porteurs photogénérés et de donner lieu à des recombinaisons radiatives qui sont très profondes dans la bande interdite. Il est très probable que ces états soient pour l'essentiel en surface.

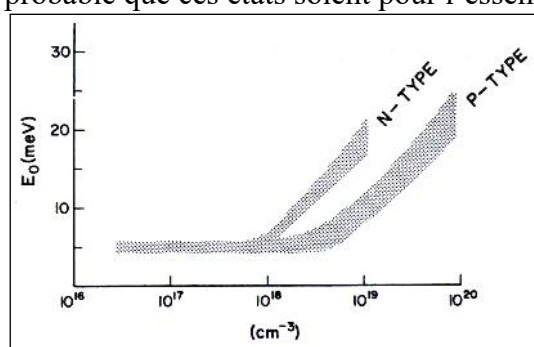


Figure 87 : Variation du paramètre E_0 avec la concentration en porteurs de charge d'après Pankove⁽³¹⁾

L'étude des courbes $\ln(\alpha)$ en fonction de E, obtenue en absorbance pour la brookite nous a permis d'observer une droite sous le gap et d'obtenir des valeurs du paramètre E_0 comprises entre 300 et 400 meV, ce que nous observons en fluorescence. Des valeurs similaires ont été également observées pour les échantillons de rutile et d'anatase.

• Conclusion

Cette étude indique clairement des variations des valeurs des transitions entre les différentes phases anatase, brookite et rutile. Le rutile, dont la littérature reporte le gap le moins élevé est trouvé ici avoir le gap le plus élevé. L'effet de la taille semble donc avoir plus d'influence sur cette phase. Il est difficile de statuer sur la nature directe ou indirecte du gap des nanoparticules de rutile. L'utilisation du DMSO nous a permis d'accéder au seuil d'absorption de différents échantillons de TiO₂. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux trouvés en milieu aqueux. Nous observons que de manière générale, le rutile possède un gap plus grand que l'anatase et la brookite qui ont un gap proche. Nous observons cependant de grandes différences de valeurs entre des particules de taille différentes. *Catalayud et al* ont montré que la compression en volume de 7% de particules d'anatase, pouvant être liée à la diminution de la surface, entraîne une augmentation de 0,1 eV sur la première transition indirecte et de 0,5 eV sur la transition directe ³². Nous avons vu dans le chapitre 3 que la structure des particules de rutile était très déformée pour des tailles de l'ordre de 5 nm et donc la structure de bande peut être modifiée, d'autant plus pour le rutile (structure plus symétrique) que pour les autres phases. Cette diminution de taille explique peut être des valeurs de gap aussi importante.

Cette étude est la première du genre à considérer autant de morphologies et de tailles de particules. Les valeurs obtenues pour certaines particules d'anatase et de brookite ont été établies par plusieurs techniques et sont cohérentes. Cependant, les valeurs obtenues pour les particules de rutile sont particulièrement élevées. Néanmoins, leur comparaison indique clairement une augmentation du gap direct avec la diminution de la taille des particules, les transitions indirectes semblent indépendantes de la variation de taille. Nous avons représenté sur la Figure 88 la courbe de Brus et nos valeurs de gap obtenues pour des particules isotropes. Nous avons choisi de représenter le gap indirect pour l'anatase et la brookite. Pour le rutile le seuil d'absorption a été porté sur le graphe. On observe que contrairement à la littérature, en-dessous de 9 nm, les valeurs expérimentales sont supérieures à celles de la courbe de Brus.

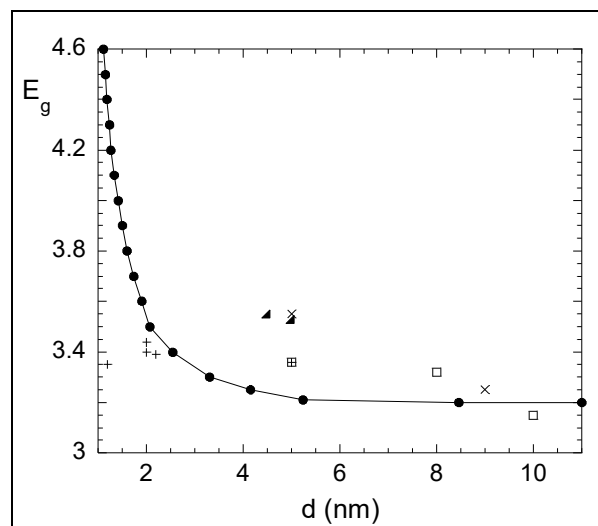


Figure 88 : Courbe de Brus (pour un gap initial de 3,2 eV, pris pour l'anatase) et points expérimentaux obtenus le rutile(▲), l'anatase(□) et la brookite (×), anatase de la littérature (+)

3. Formation de films de TiO_2

Un des buts de notre étude est de réaliser l'étude électrochimique de différents échantillons de TiO_2 et de les comparer. Nous avons choisi de déposer les particules sur un substrat conducteur sous forme de films afin de les étudier. Dans cette partie, nous regardons l'influence des conditions de dépôt.

L'élaboration de films de TiO_2 peut être effectuée selon deux voies principales : les particules sont synthétisées au préalable et sont ensuite déposées à l'aide de différentes techniques (spin-coating, dip-coating, dépôt sur une lame de verre) ou alors les particules sont synthétisées au cours de la formation du film.

Dans cette partie, nous montrons comment sont formés les films utilisés et l'influence de traitements.

Protocole : Une solution contenant 0,04g de TiO_2 dans 5 mL d'eau est réalisée. Celle-ci est placée dans un bain à ultrason pendant une demi-journée. Une goutte est alors déposée sur un substrat conducteur SnO_2 dopé au fluor (FTO, $R = 80 - 100\Omega$, $e = 80 \text{ nm}$) et étalé avec une lame de verre. Le film est alors séché à 60°C pendant 10 min puis recuit à 450°C pendant 30 minutes environ.

- Influence du traitement de surface du substrat

Nous avons regardé l'influence du traitement de surface du substrat avant d'effectuer le dépôt sur la nature de la couche et sur la réponse électrochimique (C-V, EIS). Nous n'avons pas observé de corrélations nettes, et nous n'en rendons pas compte.

Nous avons choisi de montrer la surface des films par microscopie électronique à balayage (MEB), pour chaque traitement. Tous les films ont été réalisés avec la même solution initiale de brookite (B12) dans de l'eau. Plusieurs films ont été traités de la même manière afin de voir la reproductibilité. Le Tableau 20 résume les traitements appliqués aux différentes couches de brookite : lavage, rinçage.

Nous avons observé que le lavage du substrat par du savon, de l'eau ou de l'éthanol n'a que peu d'influence sur le dépôt, en revanche le traitement acide ou basique initial joue un rôle sur la présence ou non de craquelures. Un lavage du substrat par la soude permet d'éviter la présence de craquelures sur le film. Ce phénomène doit être lié à la charge portée par le SnO_2 (charge négative) et par les particules de TiO_2 (charge positive), la mouillabilité est certainement plus grande et on observe moins de craquelures. De plus, quel que soit le traitement, la surface est très rugueuse et uniforme sur de grandes distances.

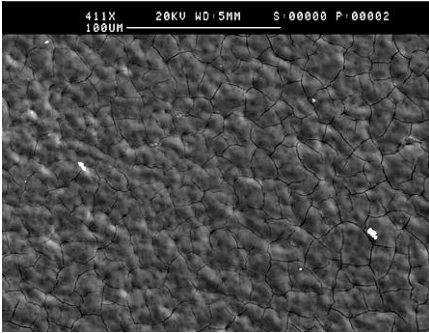
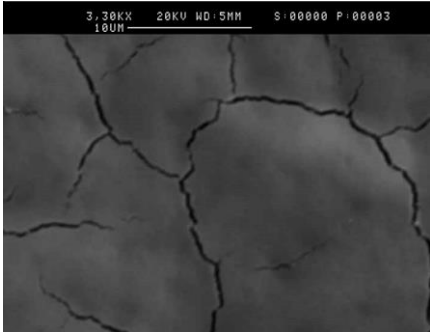
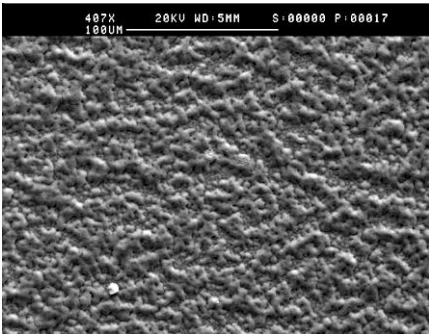
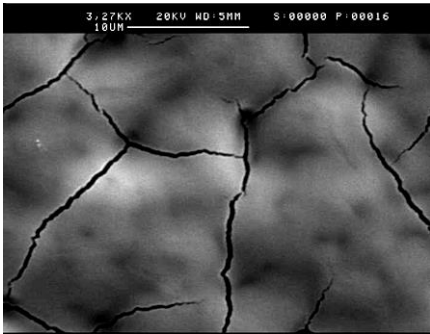
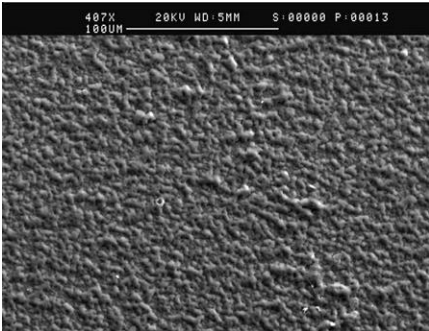
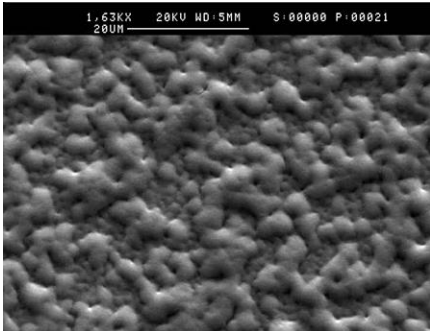
Traitement	Photos	
HCl 3M ultrason 10 min, savon, rinçage eau et éthanol ● 1 couche		
HCl 3M ultrason 10 min ● 1 couche		
NaOH 2M ultrason 10 min ● 1 couche		

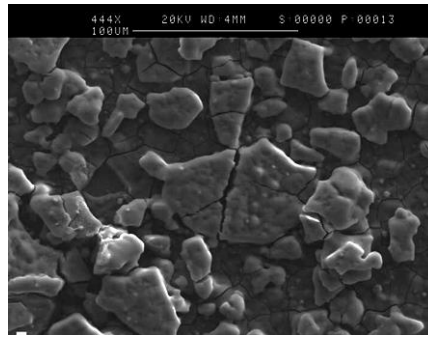
Tableau 20 : Clichés de MEB des couches de brookite B12 réalisées sur des substrats ayant subit des traitements différents

● *Influence de la nature du dépôt*

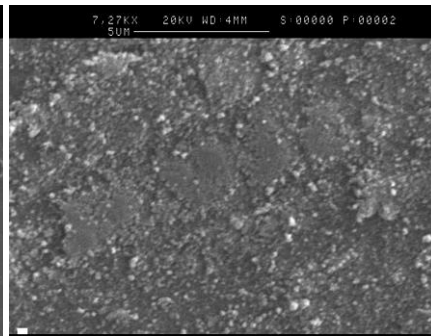
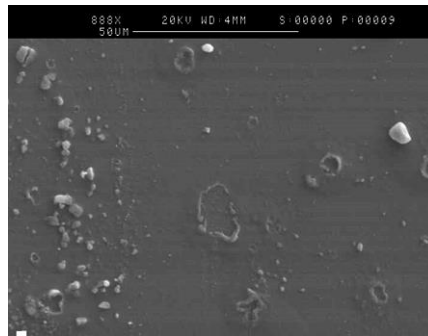
Nous avons regardé quelle était l'influence du solvant utilisé et aussi d'un traitement pré-dépôt par une solution de TiOCl_2 (Fluka 30%) sur les films obtenus. Nous avons également regardé l'influence d'un multi-dépôt.

Le Tableau 21 présente les différents résultats obtenus en fonction des conditions de traitement du substrat.

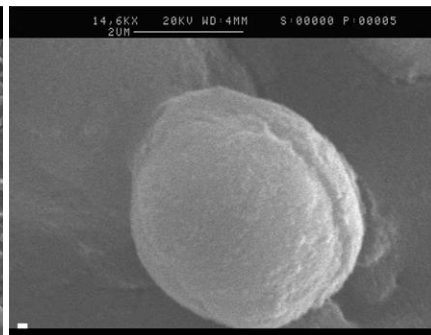
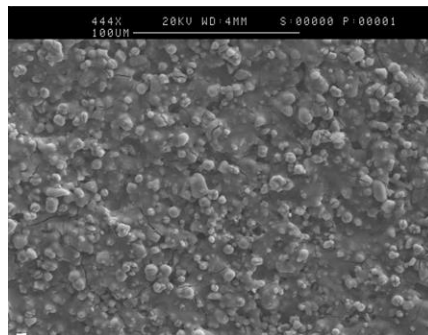
- NaOH 2M
- 5 couches dans l'eau



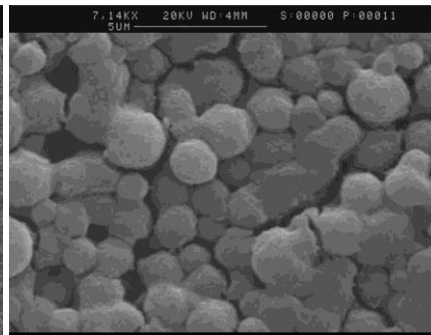
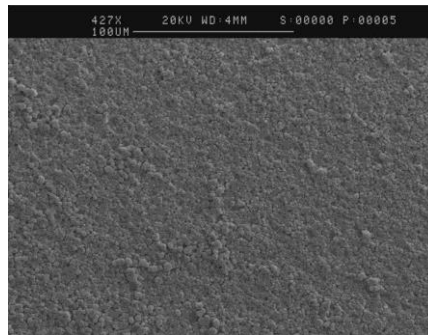
- NaOH 2M
- 1 couche dans l'éthanol



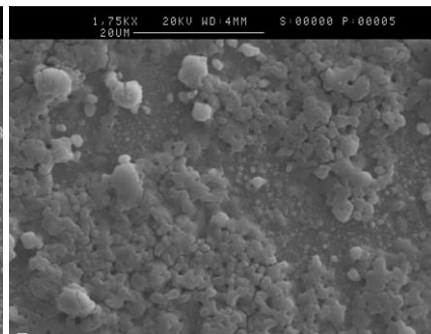
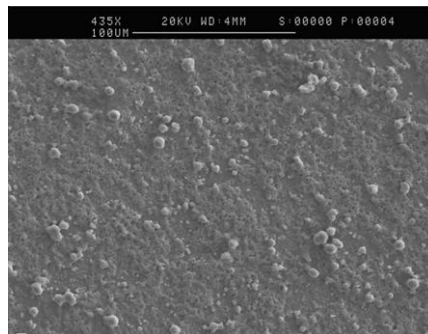
- NaOH 2M
- 5 couches dans l'éthanol



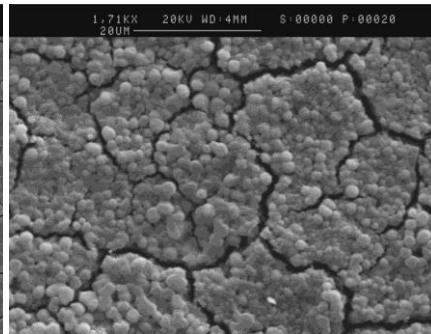
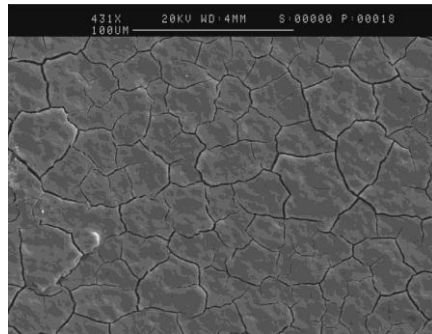
- HCl 3M
- TiOCl₂ dilué (0,5 M)
- 1 couche dans l'eau



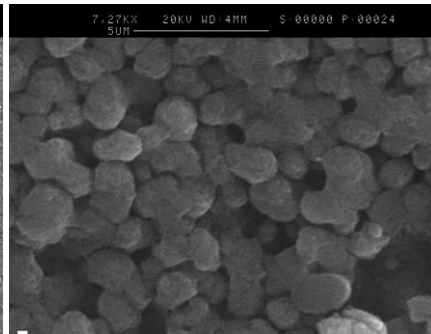
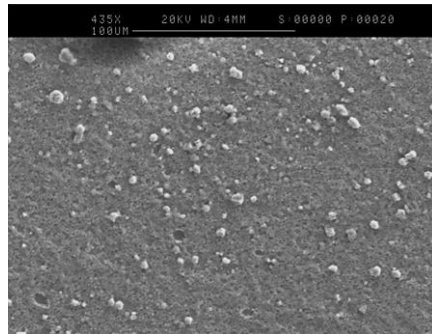
- NaOH 2M
- TiOCl₂ dilué (0,5 M)
- 1 couche dans l'eau



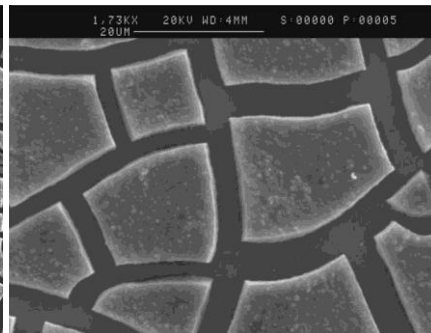
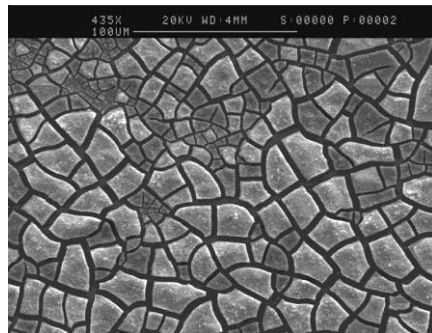
- NaOH 2M
- TiOCl_2 dilué (0,5 M)
- 2 couches dans l'eau



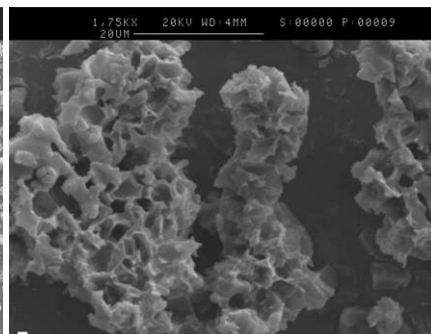
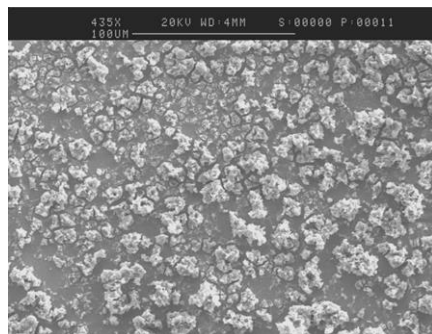
- NaOH 2M
- TiOCl_2 concentré
- 1 couche dans l'eau



- NaOH 2M
- TiOCl_2 concentré mélangé avec les particules
- 1 couche dans l'eau



- NaOH 2M
- TiOCl_2 dilué
- 1 couche dans l'éthanol



- NaOH 2M
- TiOCl_2 concentré
- 1 couche dans l'éthanol

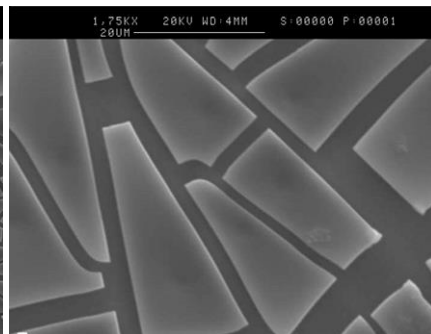
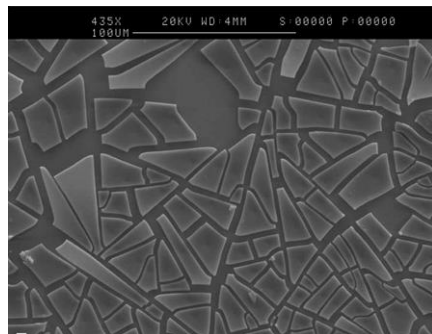


Tableau 21 : Clichés de MEB de films réalisés à partir de brookite B12 en fonction de différents paramètres

De ces clichés nous pouvons tirer plusieurs conclusions. Dans l'eau, lorsque l'on procède à plusieurs dépôts, cela entraîne des fissures dans le film, celles-ci sont sans doute localisées en surface. On remarque aussi que la couche supérieure du dépôt est différente de la première couche, la surface est beaucoup plus rugueuse.

Lorsqu'on utilise un milieu éthanolique, on remarque des films plus lisses à grande échelle, alors qu'à plus fort grandissement on observe de petites boules de 200 nm de diamètre.

L'utilisation d'un traitement avec une solution de TiOCl_2 dans l'eau avant le dépôt entraîne une grande porosité du film avec l'agrégation des particules en boules de 1 à 2 μm , ce qui peut être intéressant si on veut permettre un accès en profondeur du film. Cependant, cela peut aussi permettre un contact entre la solution et le substrat et entraîner un court-circuit vis-à-vis du TiO_2 . Les dépôts réalisés dans l'éthanol présentent des morphologies en éponge ou bien forment un dallage craquelé.

L'étude des dépôts est d'un grand intérêt, de faibles modifications entraînent des morphologies intéressantes et variées. Il est donc possible par de simples traitements acido-basiques ou selon le solvant d'obtenir une morphologie désirée. Pour la suite de notre étude nous avons choisi d'utiliser un traitement du substrat à la soude suivi simplement d'un dépôt d'une goutte de sol aqueux. Cette méthode nous permet d'obtenir une surface uniforme, non craquelée, relativement rugueuse, prévenant les contacts entre la solution et le substrat.

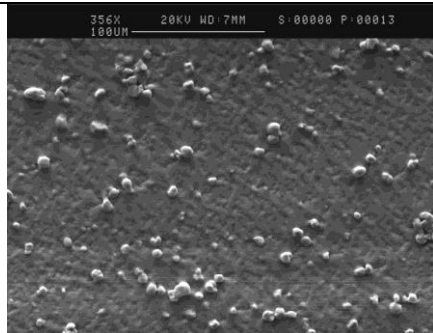
● Microscopie Electronique à Balayage

Différents échantillons ont été étudiés en fonction de la phase et de la morphologie, il s'agit de particules présentant des caractéristiques variées, synthétisées au cours de la thèse, que nous avons choisi d'étudier d'un point de vue électrochimique.

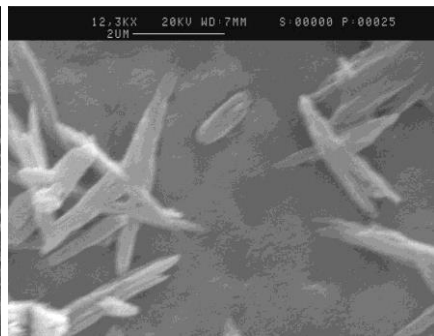
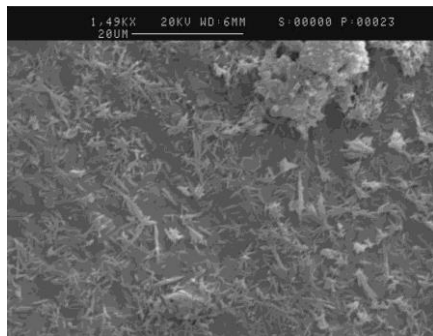
-La surface des films

Nous avons choisi d'effectuer des dépôts dans l'eau (une couche) avec un premier traitement du substrat réalisé avec de la soude 2 mol.L^{-1} . Le Tableau 22 présente les surfaces de différents échantillons de films de rutile, de brookite et d'anatase.

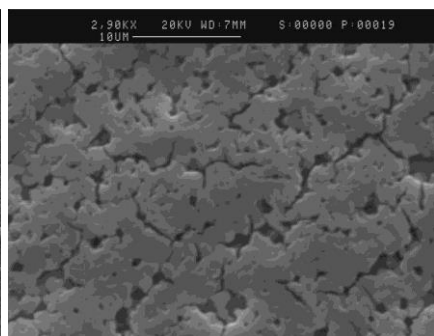
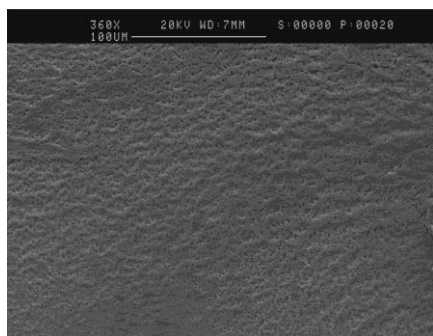
Nom	Photos
M27	



F48



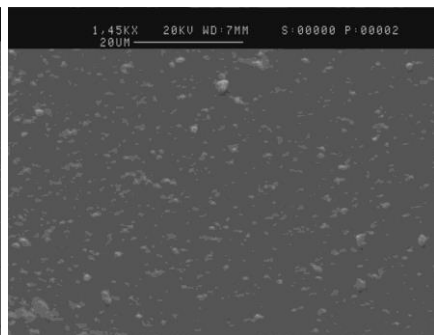
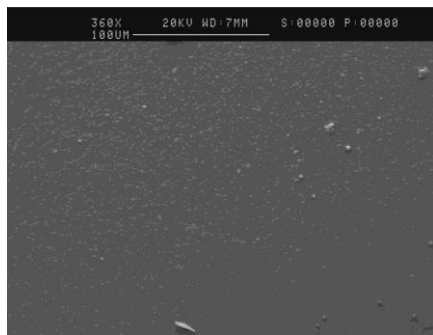
A2



F64



F47



Ru7

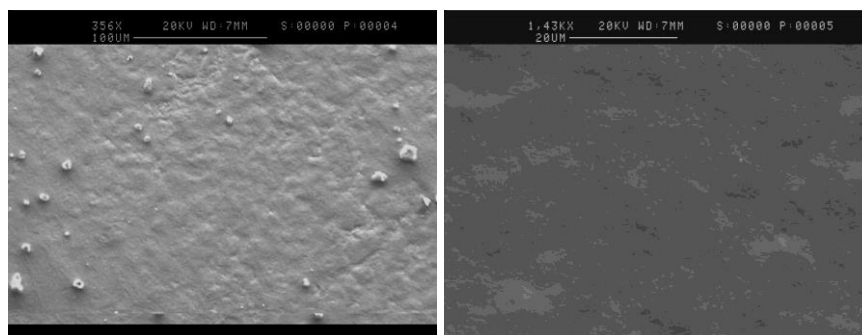


Tableau 22 : Clichés de MEB de différents échantillons

Nous observons de manière générale des surfaces bien définies sur l'ensemble du film. Les surfaces sont relativement rugueuses, mais présentent des différences entre les échantillons. Le film composé de particules de brookite (F48) montre clairement la présence d'amas de bâtonnets, alors que le film de rutile (Ru7), composé de bâtonnets également présente une surface uniforme. Il est difficile à la vue de ces clichés de donner l'allure générale d'un film connaissant la morphologie des particules le composant. La morphologie du film dépend certainement de la nature de la particule primaire, mais plus que de sa morphologie, des phénomènes liés aux interactions de surface (nature de la face, charge) doivent jouer un rôle prépondérant lors de la formation du film.

-L'épaisseur des films

L'épaisseur des films relevée est comprise entre 1 et 2 μm pour les différents échantillons testés, Figure 89. La tranche des films est poreuse, on peut y distinguer des petites boules. Ces mesures ont été également confirmées sur quelques échantillons par profilométrie.

F64 et Ru7

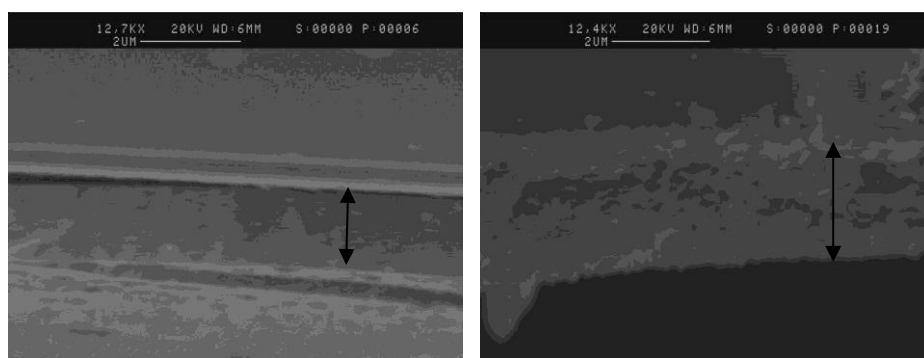


Figure 89 : Clichés de MEB de coupe de films de F64 et Ru7

• Effet du recuit

Des diagrammes de rayons X ont été enregistrés afin de voir si on conserve la structure cristalline et la taille des particules après un recuit à 450°C. Sur la Figure 90, on n'observe pas de modifications de la structure cristalline après un recuit à cette température, de plus la largeur des raies ne change pas, ce qui indique qu'il n'y a pas de variation de la taille des domaines cristallins par rapport à la poudre initiale et donc les propriétés doivent être conservées. Des résultats similaires sont observés pour des particules de rutile et d'anatase.

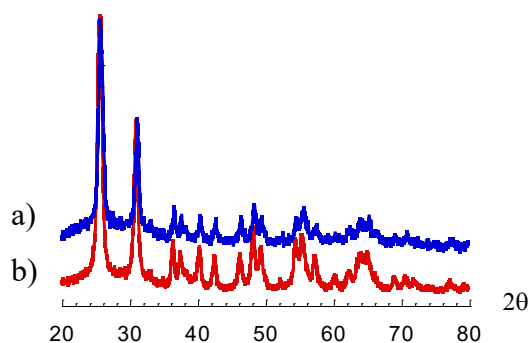


Figure 90 : DRX d'un film de brookite B12 non-recuit (a) et recuit à 450 °C (b)

- Surface BET

Une mesure de surface BET de poudre d'anatase (A2) obtenue en grattant de nombreux films, nous a permis d'obtenir une valeur de 168 m²/g. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour la poudre, il n'y a donc pas de porosité supplémentaire, si on suppose qu'il n'y a pas eu de détérioration du film par le grattage, ni de perte de surface spécifique du au recuit.

4. Voltammétrie cyclique

Dans un premier temps nous avons réalisé une étude électrochimique sur des particules de TiO₂ car la réactivité de film de nanoparticules n'est pas bien documentée. De plus des phases nanométriques comme celles du rutile et de la brookite n'ont jamais été étudiées ni comparées entre elles. La plupart des études concernent l'insertion de lithium.

a) Bibliographie

Dans la littérature, assez peu d'études ont été réalisées sur le comportement électrochimique des différentes phases cristallines de TiO₂. On trouve des références essentiellement sur l'anatase et quelques unes sur le rutile, mais aucune étude n'est reportée sur la brookite. Des études ont été réalisées sur des monocristaux d'anatase et de rutile en milieu aqueux. L'étude d'un monocristal d'anatase par *Kavan et al* indique la présence d'un pic à -1,5V/ESM à pH 0,6 qui pourrait correspondre à la réduction de Ti(IV) en Ti(III)³³. L'étude d'un monocristal de rutile indique la présence de pics similaires pour des potentiels équivalents³⁴.

L'étude de film de nanoparticules d'anatase a montré la présence d'un couple Ti(IV)/Ti(III) avec un pic cathodique à -1,1 V/ESM et un pic anodique à -1 V/ESM, la forte dépendance en pH indiquerait un mécanisme incluant un proton³⁵.

*Boschloo*³⁶ et *Mori*³⁷ ont étudié par voltammétrie cyclique des films d'anatase. Ils ont observé un pic cathodique vers -0,8 V/ESM, attribué à la réduction des Ti⁴⁺ dans les défauts de surface.

Un traitement électrochimique de films de TiO₂ induit des modifications des propriétés physiques (gap, couleur...)³⁸. L'insertion de cations (H⁺, Li⁺, Na⁺) conduit à une coloration bleue du TiO₂. L'insertion de lithium a été traité dans le cas de l'anatase et du rutile^{39, 40, 41}. *Ozhuku et al* ont montré les propriétés électrochromes de l'anatase, phase qui a montré le

meilleur potentiel⁴². Des films poreux d'anatase ont montré une bonne capacité d'insertion de Li^+ mais une moins bonne stabilité vis-à-vis du cyclage, par rapport au rutile⁴³.

b) Voltammogrammes

• Montage expérimental

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes.

- ⓐ Electrode de travail : TiO_2 déposé sur $\text{SnO}_2 : \text{F}$ + eutectique In-Ga + fil de Cu L'électrode de travail est obtenue à partir de la plaque de verre recouverte de SnO_2 dopé au fluor ($e = 80 \text{ nm}$, $R = 80\text{-}100 \ \Omega$) sur lequel une couche mince de TiO_2 est déposée. Un fil de cuivre est fixé sur la partie SnO_2 et le contact ohmique est assuré par un mélange In-Ga. Enfin le tout est recouvert d'un scotch électrolytique ne laissant qu'une surface de $0,196 \text{ cm}^2$ de TiO_2 en contact avec la solution, Figure 91. La technique de dépôt n'est pas suffisamment précise pour obtenir des films parfaitement identiques, les surfaces des films ne seront pas comparables.

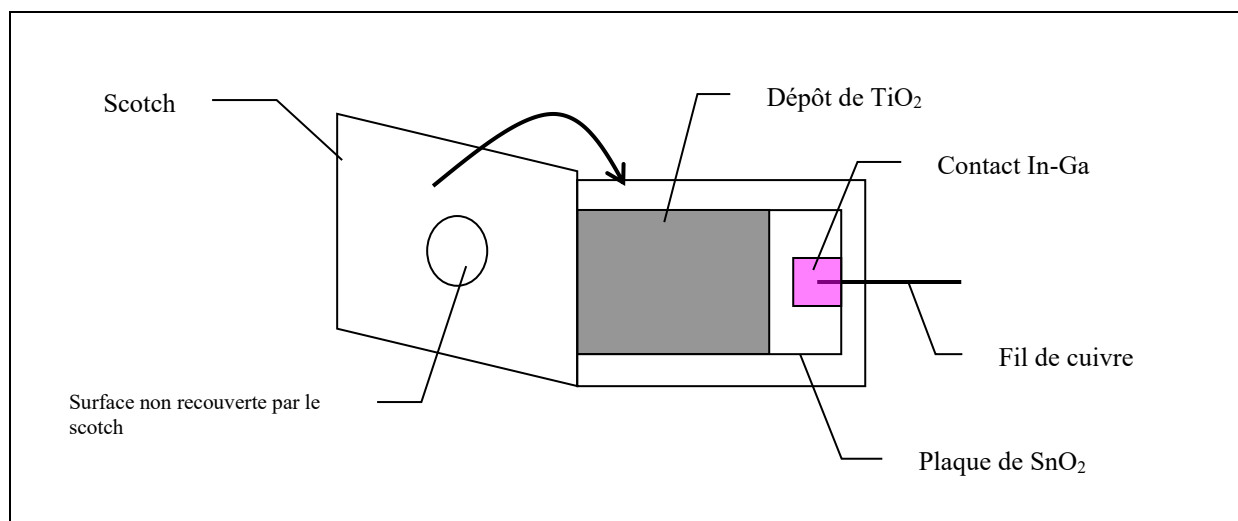


Figure 91 : Schéma de l'électrode travail

- ⓐ Electrode de référence : Electrode au sulfate mercurieux ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ sat.}$) en compartiment séparé. Dans la suite du travail, les valeurs de potentiel sont toutes données par rapport à cette électrode de référence ($E_{\text{ESM}} = 0,658 / \text{ENH}$).
- ⓐ Contre électrode : Fil de platine.
- ⓐ Electrolyte : Des mesures sont réalisées en solution aqueuse entre pH 1 et à pH 11. Le pH acide a été fixé par H_2SO_4 et la force ionique par $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 et le pH basique par un tampon borate ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}/\text{KCl}$). Des mesures ont aussi été réalisées en milieu acétonitrile avec $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KI, NaI ou LiI.

La solution est déoxygénée par balayage continu d'argon dans ou au-dessus de la solution.

- Analyse des voltammogrammes

- Etude du substrat

Le voltammogramme du substrat ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) est présenté sur la Figure 92. On observe un pic cathodique et deux pics anodiques. Le pic cathodique C_{1-2} correspond à la réduction de Sn(IV) en Sn(0) ^{44, 45}. Le pic A_2 situé à $-1,4\text{V}$ correspond à l'oxydation de Sn(0) en Sn(II) et A_1 ($-0,9\text{ V}$) correspond à la formation de Sn(IV) .

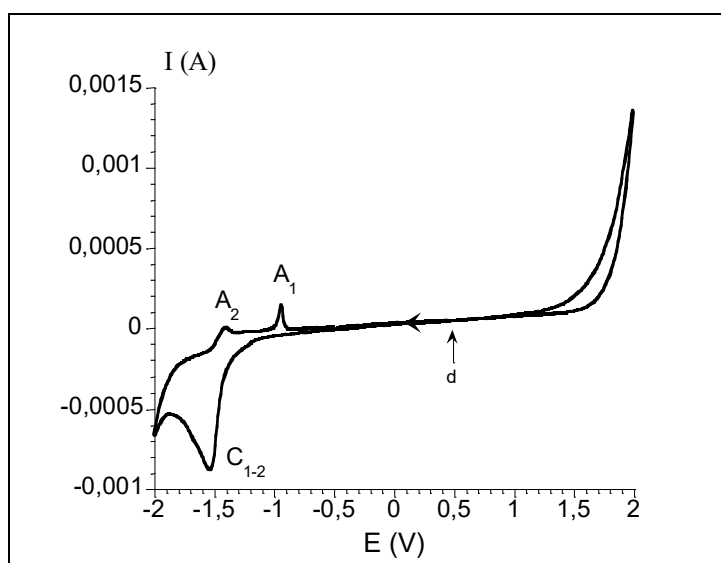


Figure 92 : Voltammogramme du substrat à pH 3 ($v = 100\text{mV/s}$)

- Etude de films de TiO_2

La Figure 93-a présente un voltammogramme obtenu classiquement pour un film de TiO_2 . Ces mesures sont reproductibles et l'allure des courbes est la même quelle que soit la phase analysée. Lors de la réduction du film de TiO_2 , entre $-0,8$ et -2 V , un phénomène intéressant est à noter, nous observons un changement de couleur de la surface exposée du film. Le film passe d'une couleur blanche à une couleur noir intense pour des potentiels inférieurs à -1V . Dès l'arrêt de l'imposition du potentiel, le film redevient blanc.

L'analyse du voltammogramme est la suivante, nous observons un premier pic en réduction C_1 pour $E_{C1} = -0,8\text{V/ESM}$, qui dans la littérature, est attribué à la réduction d'états de surface^{36, 37}. Un second pic cathodique est observé C_2 pour $E_{C2} = -1,3\text{V/ESM}$, il peut correspondre à la réduction du Ti(IV) de TiO_2 , ce phénomène pouvant avoir lieu en surface ou en volume. Une courbe sans limite est ensuite observée vers -2V (C_3) qui correspond à la réduction de l'eau en H_2 , nous pouvons observer un dégazage à l'électrode, le pic anodique A_3 correspondant à la réoxydation. Le pic A_2 centré sur $-1,1\text{V}$ correspond à la réoxydation des Ti(IV) réduits en C_2 , Figure 93-b. Puis nous observons l'oxydation de l'eau en A_0 .

La chute ohmique est faible (100Ω) et n'influe pas sur la position des pics, c'est pourquoi nous avons décidé de ne pas la retirer dans la suite du travail. Cette valeur a été confirmée par spectroscopie d'impédance (Chapitre 4-5).

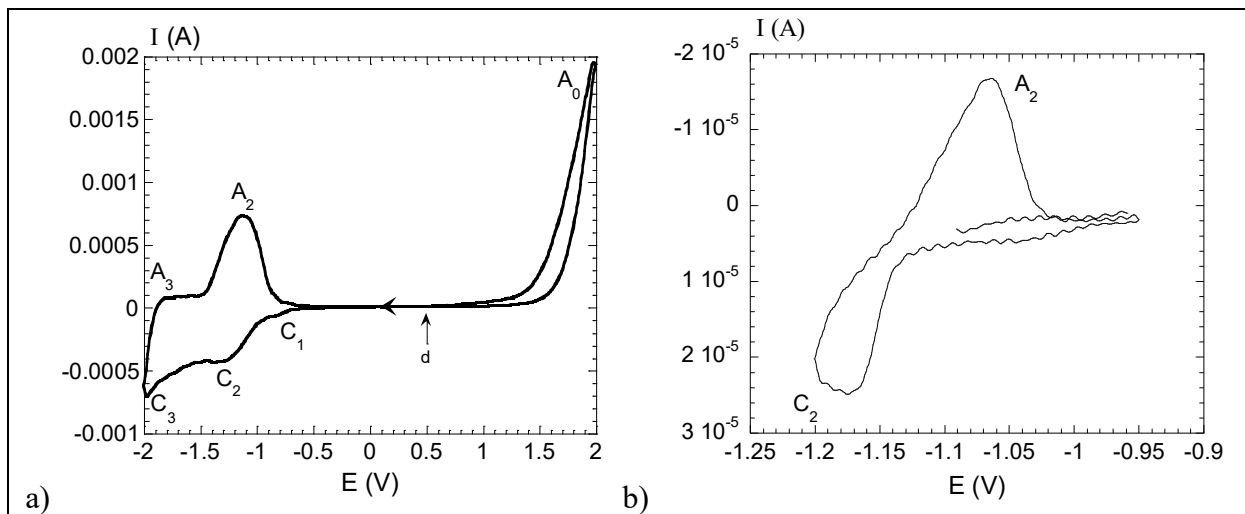


Figure 93 : Voltammogrammes d'un film de TiO₂ (F47, $v = 100 \text{ mV/s}$) (a) et (b)

-Influence de la phase

Nous avons étudié des particules, de morphologie et de taille proche, des trois phases de TiO₂ afin de voir si ce paramètre est déterminant. Les voltammogrammes sont très similaires et présentent les pics caractéristiques de TiO₂. Ces voltammogrammes sont peu différents surtout entre l'anatase et la brookite, pour le rutile on ne sépare pas bien les pics en réoxydation.

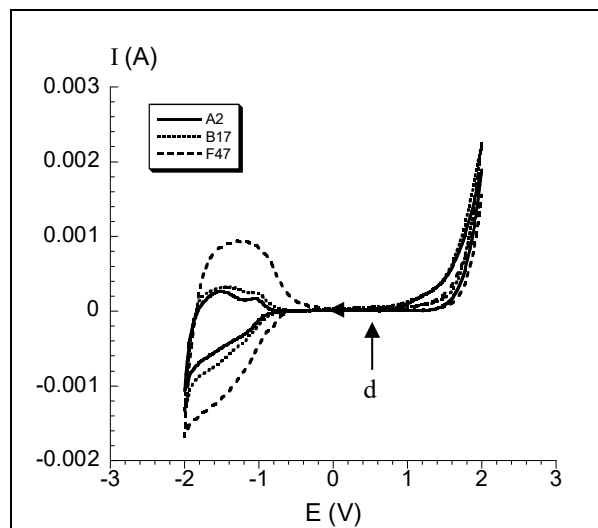


Figure 94 : Voltammogrammes de particules de phases différentes ayant une taille similaire A2, et F47 ($v = 50 \text{ mV/s}$)

- Influence de la taille et de la morphologie

La Figure 95 présente les voltammogrammes d'échantillons de rutile présentant des caractéristiques différentes, plaquettes (F47), petits bâtonnets (F31) et grands bâtonnets (Ru7).

Les voltammogrammes enregistrés sont très proches et ne présentent pas de différences majeures attribuables à des effets de taille ou de morphologie.

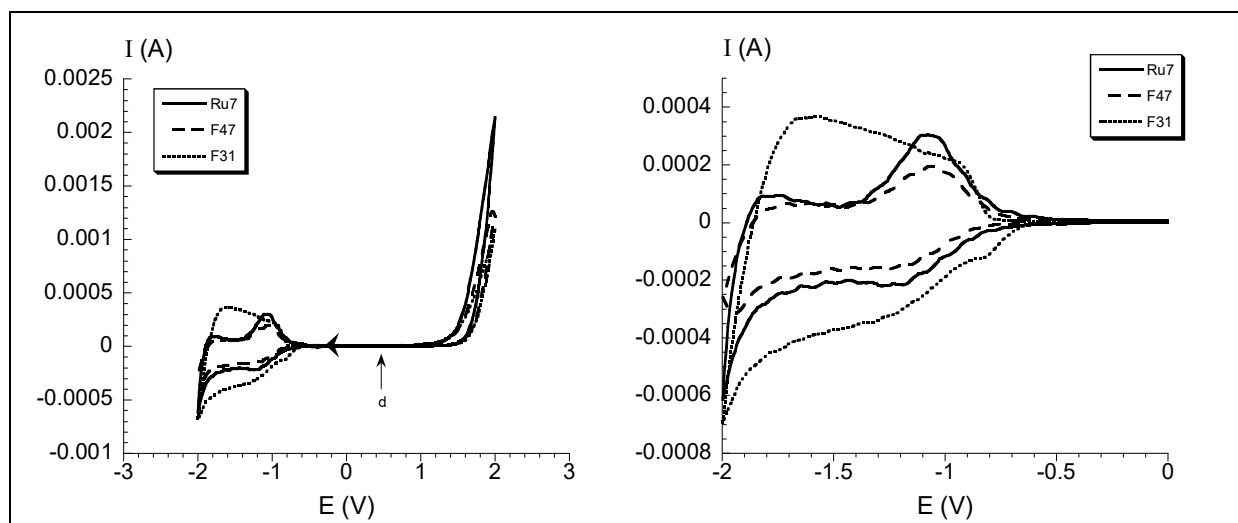


Figure 95 : Voltammogrammes de films de rutile de différentes tailles et morphologies ($v = 100\text{mV/s}$)

L'étude des voltammogrammes ne nous permet pas de différencier les différents échantillons, l'allure générale des courbes se retrouve pour toutes les phases. La fabrication de l'électrode semble être un paramètre plus déterminant que la nature des particules.

L'étude des voltammogrammes réalisée sur des films nous a permis de constater la réduction de TiO_2 et de postuler la réduction de Ti(IV) . Les changements de couleur observés nous permettent d'envisager une étude couplant l'électrochimie et la spectroscopie UV-visible afin de mieux appréhender les phénomènes ayant lieu à l'électrode.

c) Spectroélectrochimie

• Montage et manipulation

Pour réaliser ces expériences de spectroélectrochimie, nous avons dû préparer une cellule spéciale. Il s'agit d'une cuve de spectroscopie de 1 cm en plastique dans laquelle un trou est percé et un film est fixé hermétiquement. Le contact électrique sur le film est effectué avec de la laque d'argent. L'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux fabriquée par nos soins pour pouvoir rentrer dans la cuve.

Nous avons balayé en longueur d'onde alors que le potentiel était fixé (statique) ou bien nous avons fixé la longueur d'onde et nous avons balayé en potentiel (dynamique).

Le montage est un montage classique avec une électrode de référence (ESM), une contre-électrode (fil de Pt) et l'électrode de travail. La solution utilisée est une solution de Na_2SO_4 (0,1M) et le pH est fixé à 3 avec de l'acide sulfurique. Encore une fois, les films réalisés ne sont pas tous identiques en épaisseur car la méthode de dépôt ne permet pas un contrôle rigoureux des caractéristiques du film.

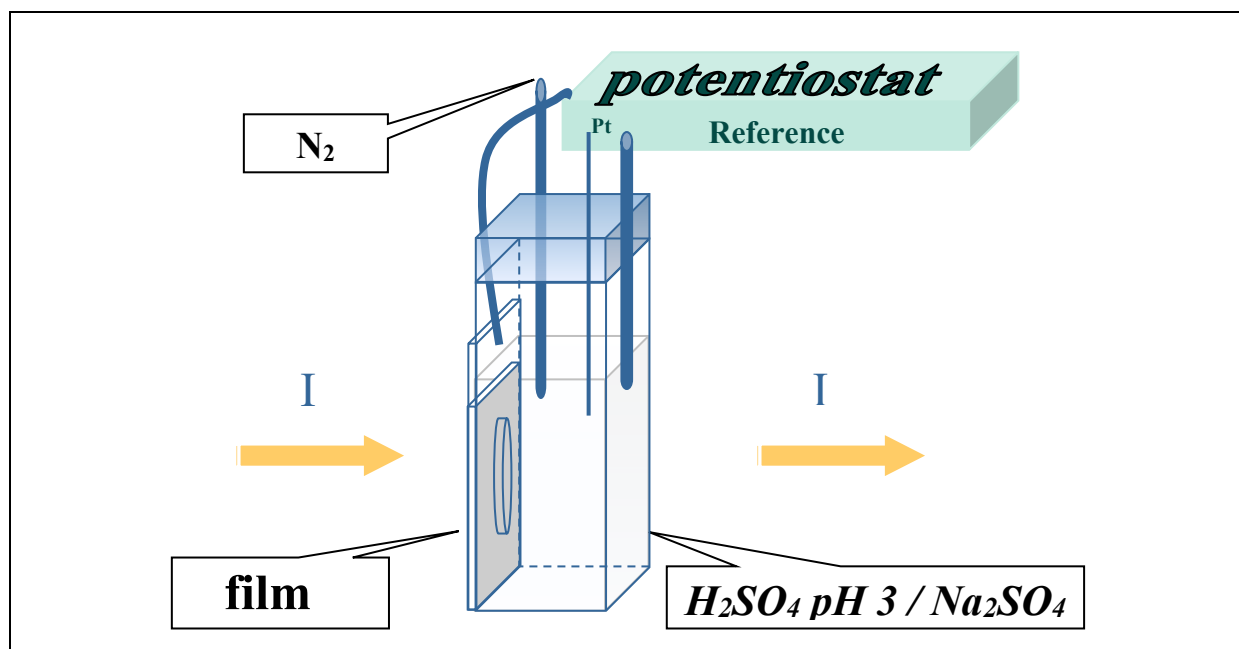


Figure 96 : Schéma de la cuve réalisée pour les expériences de spectroélectrochimie

- Mesures réalisées à longueur d'onde variable et à potentiel fixe (potentio-statique)

-Présence de Ti(III)

Les courbes présentées sur la Figure 97-a-c-e présentent des allures similaires quelles que soient les particules observées. Cependant les courbes ne présentent pas la même amplitude et les potentiels ne sont pas tout à fait équivalents pour des variations similaires.

Les spectres de l'anatase sont qualitativement similaires à ceux rapportés par *Boschloo et Fitzmaurice*^{36,41}. La brookite présente différents pics d'absorbance pour des longueurs d'onde de 900, 550 et 420 nm. Ceux-ci se retrouvent aussi pour l'anatase, alors que le rutile présente surtout un pic large centré autour de 900 nm.

Les mesures réalisées à un potentiel fixe sur des films de TiO₂ indiquent clairement une variation de l'absorbance des films avec le potentiel imposé. L'absorbance augmente lorsque $E < -1V/ESM$ environ. Lorsqu'on représente la variation d'absorbance à des longueurs d'onde fixées en fonction du potentiel, nous observons une augmentation brusque à partir de -1V pour les trois phases jusqu'à un potentiel de -1,5V environ, puis une décroissance et à nouveau une augmentation. Il y a bien un maximum d'absorbance pour une valeur précise du potentiel autour de -1,4V. Celui-ci est plus ou moins accentué en fonction de la longueur d'onde pour les différents échantillons, Figure 97-b-d-f.

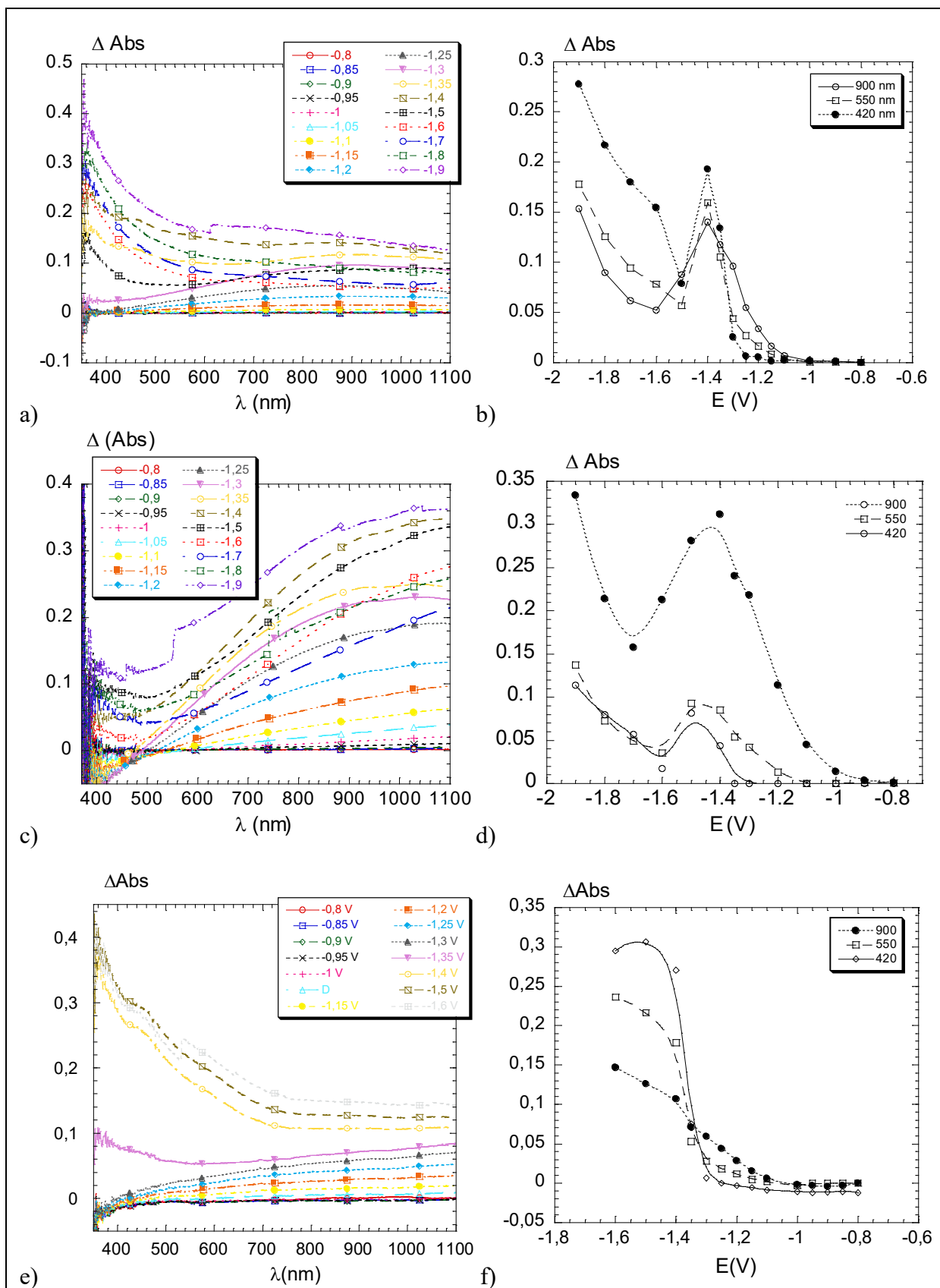


Figure 97 : Spectres d'absorption de films de (a), Ru4 (c) et A2 (e) réalisés entre 1100 et 350 nm à potentiel fixe avec $\Delta \text{Abs} = \text{Abs} - \text{Abs}_{\text{ref}(0\text{V})}$ pour différentes valeurs de potentiel en volt dans l'encadré ; Représentation de ΔAbs en fonction du potentiel pour différentes longueurs d'onde, valeurs tirées des graphes de gauche, (b), Ru4 (d) et A2 (f)

Certains spectres de la brookite (-1,3 et -1,4 V) et de l'anatase (-1,4 et -1,6V) sont très intéressants à étudier. Ils présentent nettement des maxima d'absorbance centrés autour de 900, 550 et 420 nm,

Figure 98. Dans un travail de *Khomenko et al*⁴⁶, sur l'étude de rutile bleu synthétique (contenant Ti^{3+}), le spectre d'absorption de ce matériau révèle la présence différentes bandes. Deux bandes, $\lambda_1 = 412$ nm ($\Delta\lambda_{1/2} = 80$ nm) et $\lambda_2 = 540$ nm ($\Delta\lambda_{1/2} = 150$ nm), ont été assignées à la transition d-d de Ti(III) octaédrique des états ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ (dédoublé par l'effet Jahn Teller). Une bande située à $\lambda_3 = 835$ nm ($\Delta\lambda_{1/2} = 600$ nm) est due au transfert d'intervalence entre Ti(IV) et Ti(III).

Cette étude est en accord avec nos mesures et semble donc indiquer la présence de Ti(III) lors de la réduction d'un film de TiO_2 . On peut donc supposer que lors de la réduction d'un film de TiO_2 , à partir de -1V environ (ce qui correspond sur le voltammogramme au pic C₂) on a bien réduction de Ti(IV) en Ti(III). La deuxième augmentation de l'absorbance vers -1,5V est cohérente avec l'insertion de proton dans la structure, de plus ce phénomène est destructif et entraîne une dégradation de la surface du film.

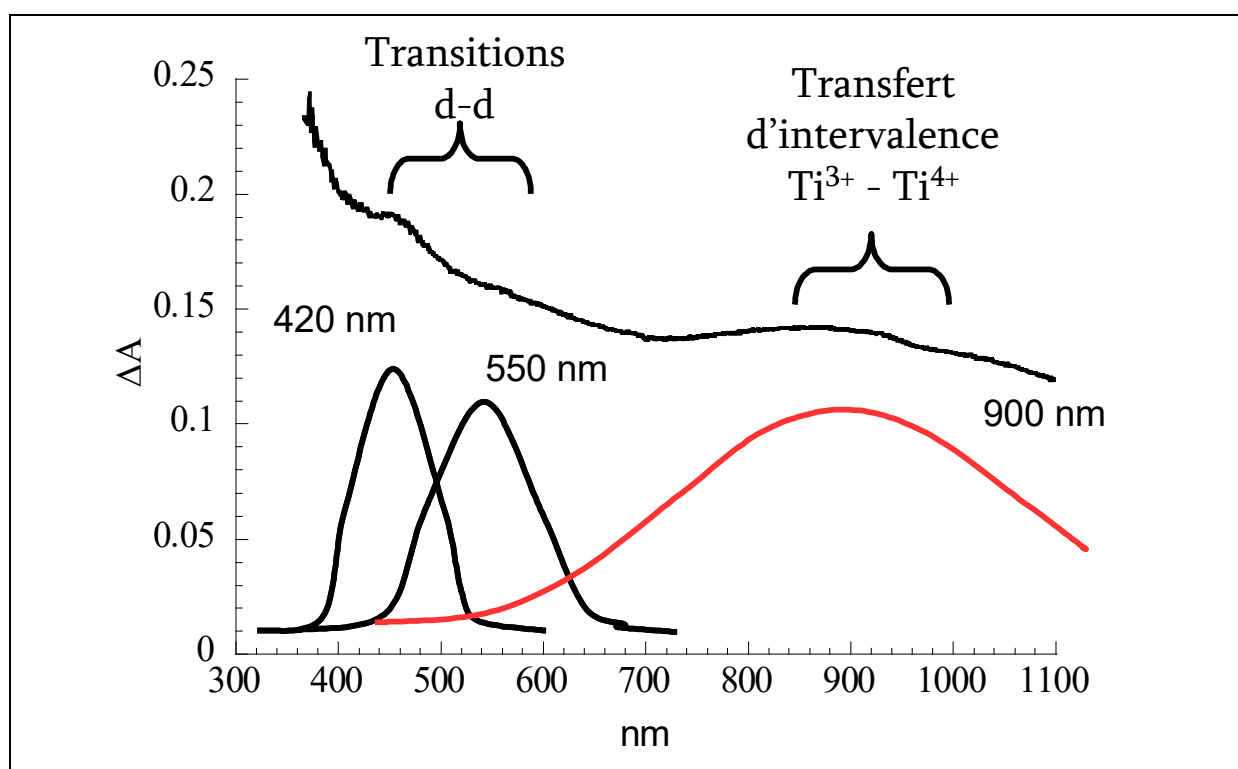


Figure 98 : Spectre d'absorption d'un film de brookite (B12) polarisé à -1,3V/ESM et pics d'absorbance relevé sur cette même courbe

-Influence de l'électrolyte

Des expériences ont été réalisées dans d'autres milieux afin d'éclaircir les mécanismes. Si on reporte l'absorbance d'un film de brookite à 900 nm pour différents potentiels en milieu H_2SO_4 (comme précédemment), en milieu $HClO_4$ puis en milieu H_2SO_4 sous flux de O_2 , on constate de grandes différences, Figure 99. Lorsque l'expérience est réalisée en milieu $HClO_4$, l'absorbance est bien plus faible qu'en milieu sulfate, les ions perchlorates sont bien moins complexants vis-à-vis du titane que les sulfates. De plus, le barbotage d'oxygène lors de la manipulation bloque complètement l'absorbance. Sur tout le domaine de potentiel,

l'absorbance est quasi nulle, ce qui suggère la disparition du Ti(III) responsable des transitions d-d et du transfert de charge. La sensibilité du milieu (complexant ou non) et à la présence de O₂ montre un effet très important sur la surface. Ces observations indiquent vraisemblablement des phénomènes de surface, *ie* que la réduction du Ti(IV) s'effectue en surface et que le Ti(III) est stabilisé par la présence de complexant (sulfate) dans la solution. En l'absence de complexant ou bien en milieu très oxydant, le Ti(III) peut se réoxyder chimiquement très facilement. Cette oxydation est due soit à la présence de O₂ (dissout dans l'eau) soit à l'eau (*cf* Chapitre 3).

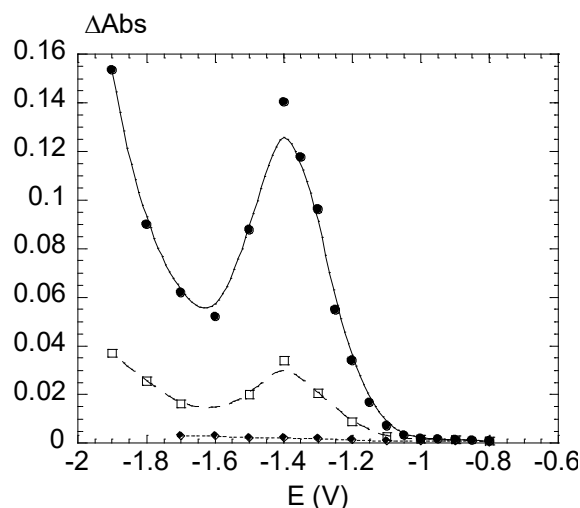


Figure 99 : Variation de l'absorption à 900 nm en fonction du potentiel imposé pour B12, en milieu H₂SO₄ (●), milieu HClO₄ (□), en milieu H₂SO₄ sous O₂ (◆)

• Mesures à longueur d'onde fixe et dynamiques en potentiel

- Influence des caractéristiques des particules

Des mesures dynamiques, à une longueur d'onde donnée, de la variation de l'absorbance lors d'un voltammogramme d'un film de TiO₂ ont été réalisées afin de mieux appréhender la réversibilité des variations, Figure 100. Dans tous les cas, un premier pic est observé suivi d'une croissance abrupte jusqu'à l'inversion du potentiel (trait pointillé). Ce premier pic apparaît très clairement pour la brookite (B12), il n'est pas bien défini pour le rutile (Ru7) et il s'agit d'un épaulement pour l'anatase (A2). La valeur de potentiel du maximum dépend de l'échantillon et correspond au pic cathodique observé sur les voltammogrammes.

Après l'inversion de potentiel à -1,9V/ESM, on observe une décroissance rapide de l'absorbance de façon symétrique pour la brookite et le rutile, alors que pour l'anatase, l'absorbance continue d'augmenter. La décroissance est abrupte et ne présente pas la symétrie du premier pic, elle est large et peu intense, ce qui tend à indiquer que le mécanisme de réoxydation n'est pas le même que celui de la réduction. Il semble que ce phénomène se produise de proche en proche que lors de la réduction celle-ci se produisait de façon ponctuelle et aléatoire à la surface.

Des mesures similaires ont été réalisées aux différentes longueurs d'onde spécifiques, à savoir 900, 550 et 420 nm, Figure 101. A 900 nm, on observe une augmentation de l'absorbance dès -0,8V qui est maximale à un potentiel correspondant à C₂, c'est-à-dire, lors de la réduction de Ti(IV) en T(III). L'absorbance diminue avant une nouvelle augmentation correspondant à l'insertion des protons dans la structure. Ce pic correspond également au remplissage de la bande de conduction. A cette longueur d'onde de 900 nm, l'absorbance est liée uniquement au transfert d'intervalence Ti(III)-Ti(IV), il suffit donc de très peu de Ti(III) pour qu'il y ait

transfert, donc la bande est observée dès le début de la réduction. A 420 nm, l'augmentation de l'absorbance est retardée, il faut attendre $E = -1,1V$ pour voir le début du pic. La transition responsable de l'absorbance est une transition d-d dans les octaèdres de Ti(III), il faut donc certainement une concentration minimale en Ti(III) pour pouvoir détecter les transitions. L'absorbance continue d'augmenter tant que le potentiel n'est pas trop anodique pour ne plus avoir de réduction ($E = -1,1V$). A 550 nm, même si cette absorbance est liée également à une transition d-d, il y certainement superposition de la bande de transition d'intervalence qui est très large.

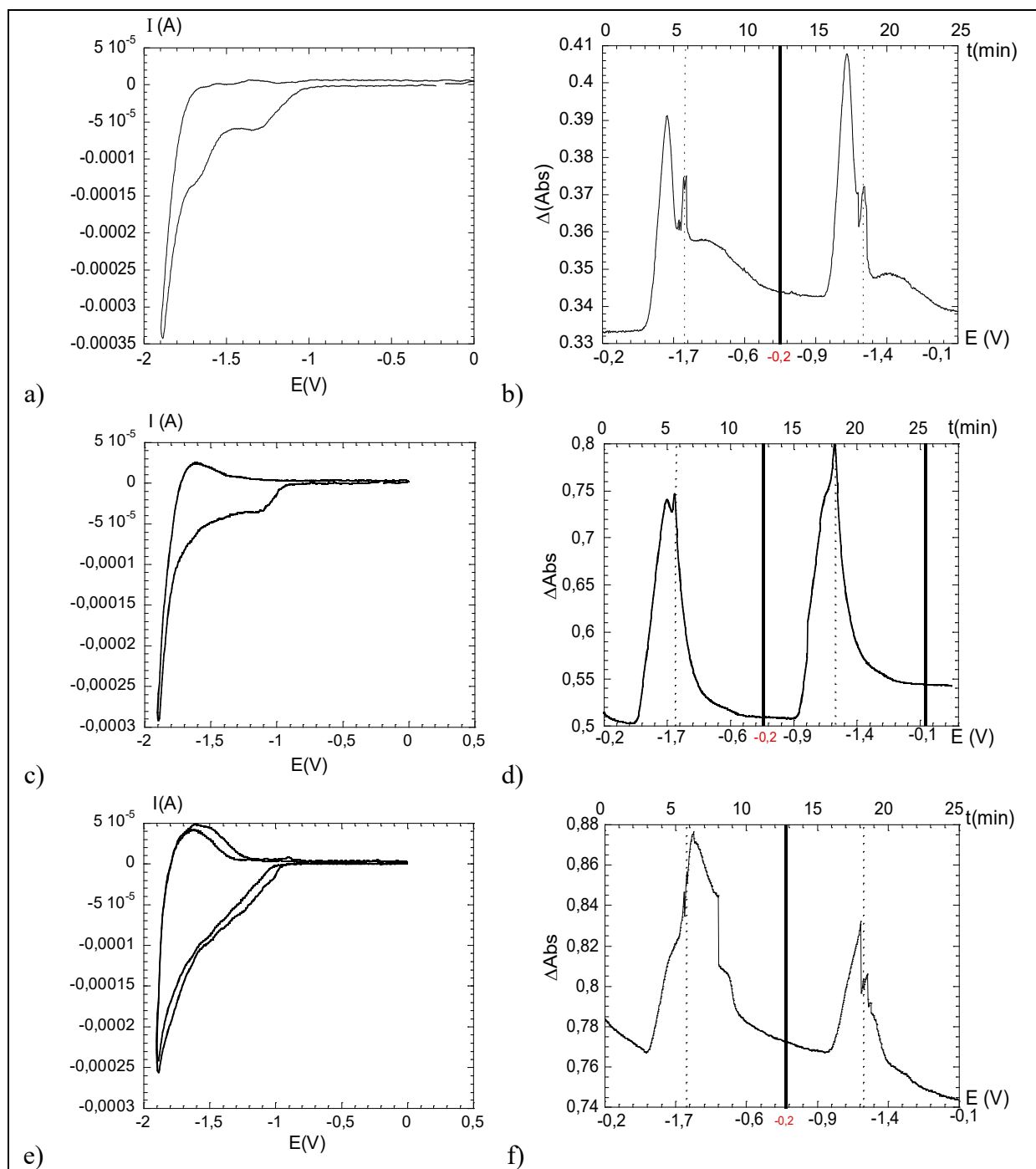


Figure 100 : Voltammogrammes de films de TiO_2 ($v = 5mV/s$) et spectres associés enregistrés en continu à 900 nm, B12 (a) (b), Ru7 (c) (d) et A2 (e) (f), -0,2V est le potentiel de début et de fin de cycle (.), l'inversion de potentiel s'effectue à -2V (||)

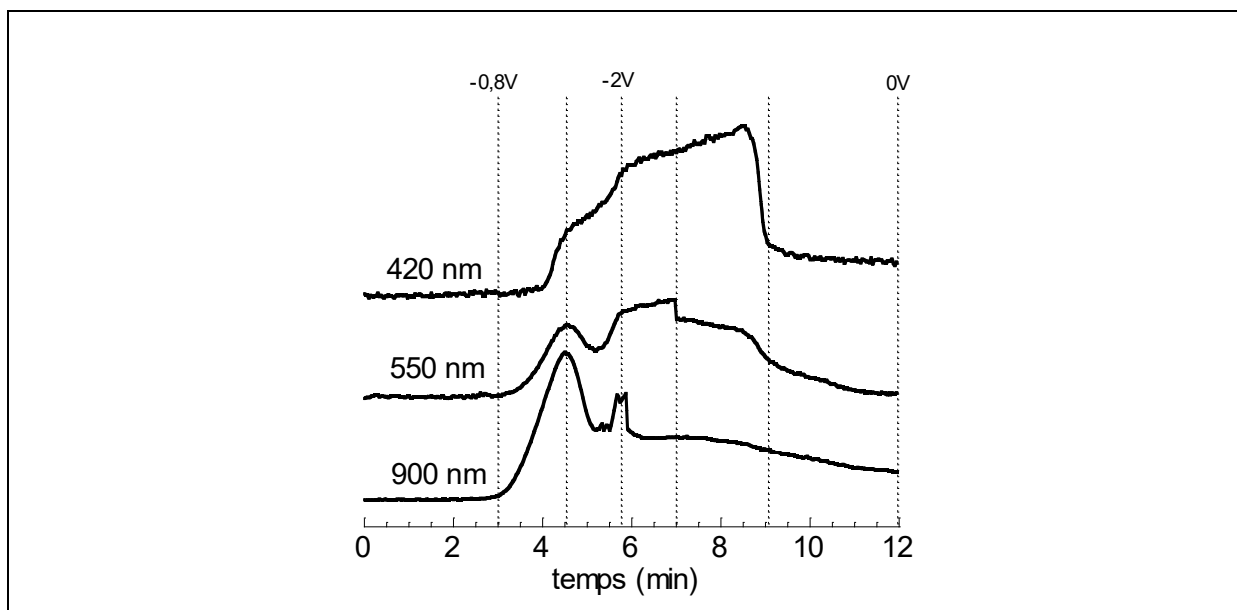


Figure 101 : Spectres d'absorption réalisés sur un film de B12 à différentes longueurs d'onde lors d'un voltammogramme (0V→-2V→0V à 5mV/s)

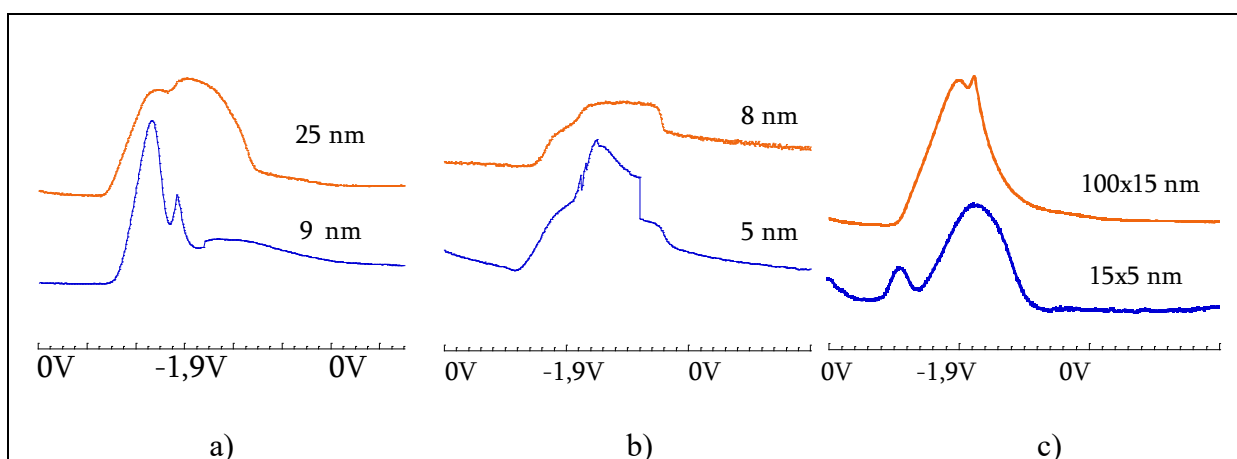


Figure 102 : Spectres réalisés à 900 nm durant un voltammogrammes pour différents échantillons : B12 et B21 (a), A2 et A3 (b), F4 et Ru7 (c)

Sur la Figure 102, nous comparons la réponse enregistrée pour différentes particules. Pour les particules les plus grandes (B21 et Ru7), les deux pics observés en absorbance sont très proches, le premier pic est quasiment un épaulement. En revanche, si les particules sont plus petites, on sépare beaucoup mieux les pics sauf pour l'anatase. Les états de surface impliqués dans la réduction de Ti(IV) en Ti(III) sont bien distincts et plus nombreux en raison du grand rapport surface/volume. D'une phase à l'autre, la brookite semble avoir beaucoup plus d'états de surface car le pic est plus intense que le deuxième (inverse pour le rutile). Si on regarde les liaisons Ti – O de la brookite, elles sont beaucoup plus distordues que les autres phases, Ti(III) est peut être plus stable dans cette structure et la réduction est plus facile.

Ces expériences de spectroélectrochimie nous ont permis de mieux appréhender les phénomènes se produisant lors de la réduction d'un film de TiO₂ qui s'accompagne d'un changement de couleur. Cette étude a montré que la réduction s'effectue principalement en surface et réduit Ti(IV) en Ti(III). Les phases étudiées présentent des réponses variées mais il semble qu'en diminuant la taille on favorise les états de surface. Le rutile étudié est le plus

réversible des trois phases, c'est lui qui présente sans doute les meilleures propriétés électrochromes. La brookite est la phase pour laquelle nous distinguons le mieux les différents phénomènes.

Le Tableau 23 donne les potentiels des pics observés et les réactions leur étant attribuées.

Pic	E_p (V)	Réaction	Réf.
C ₁	-0,8	Réduction des états de surface	36
C ₂	-1,3	Réduction de Ti(IV) de surface	
C ₃	-1,9	Réduction du solvant, insertion de protons	40
A ₀	1,5	Oxydation du solvant	
A ₂	-1,1	Oxydation des Ti(III) de surface	
A ₃	-1,8	Oxydation de H ₂	

Tableau 23 : Principaux résultats obtenus lors d'un voltammogramme de TiO₂ en milieu acide à pH3

d) Etudes de quelques paramètres

• Influence du pH

Nous avons regardé l'influence du pH sur les voltammogrammes, celui-ci a été modifié entre 1 et 11. Nous pouvons remarquer que les voltammogrammes ne présentent pas des intensités comparables, les mesures ont été enregistrées sur des films différents et donc ne présentant pas tout à fait la même surface et ils ne sont donc pas comparables de manière quantitative. Nous observons que l'insertion d'hydrogène se produit à des potentiels plus bas lorsque le pH diminue. En revanche, on n'observe pas de modification importante des autres pics avec le pH même en milieu basique. En revanche, à pH 9 et 11, on n'observe pas de changement de couleur du film, on peut seulement distinguer un pic faible.

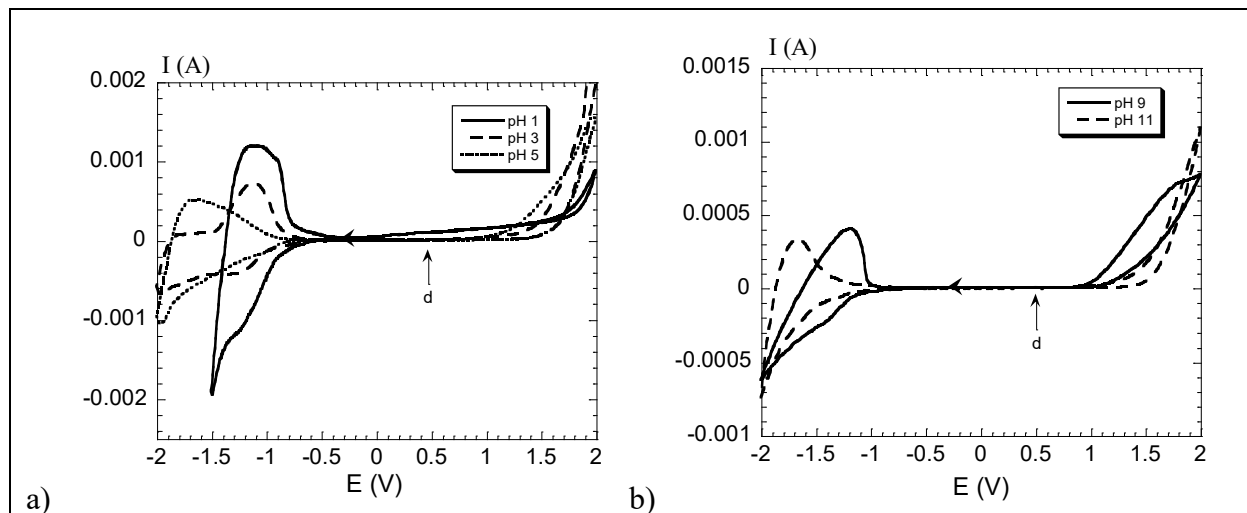


Figure 103 : Voltammogrammes de films de B17 effectués à des pH acides (1, 3, 5) (a) et à des pH basiques (9 et 11) (b) ($v = 100$ mV/s)

• Influence de la vitesse de balayage

Nous avons fait varier la vitesse de balayage (V_b) entre 1 et 100 mV/s. On n'observe pas de changements avec la vitesse de balayage. Des vitesses faibles sont destructives pour le matériau, les films s'émiettent, certainement par insertion d'hydrogène dans le film. La

modification majeure observée avec la vitesse de balayage est la disparition du pic A₂ aux faibles vitesses. Ceci est en adéquation avec ce que l'on observe par spectroélectrochimie, la réoxydation des Ti(III) de surface peut s'effectuer par voie chimique. Si la vitesse de balayage est grande, cette réaction chimique n'a pas le temps de se faire, le pic A₂ est donc visible. En revanche, si V_b est faible, la réaction chimique est très importante, on observe alors la disparition du pic A₂, un pic fin A₄ apparaît vers -0,9 V qui pourrait correspondre à l'oxydation de SnO₂ masqué par A₂ aux grandes V_b.

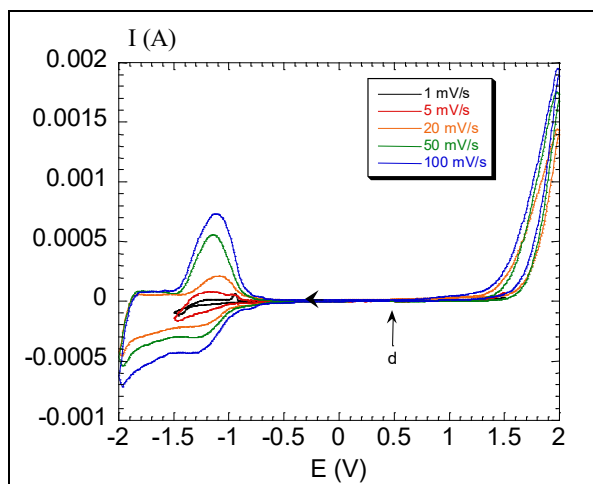


Figure 104 : Voltammogramme de films de B17 effectués à différentes vitesses de balayage

L'étude des voltammogrammes, à faible balayage, nous permet également d'observer le gap des particules de TiO₂ qui correspond à la différence de potentiel entre la réduction et l'oxydation du solvant, les valeurs sont de l'ordre de 3,5 V. La réduction de Ti(IV) commence vers -1 V environ et le mur du solvant intervient vers -1,6 V, celle-ci correspond en fait au remplissage de niveaux sous la bande de conduction et rend compte de la réactivité de ces états. Ces états sont donc présents jusqu'à environ 0,6 V sous la bande de conduction.

e) Conclusion

Ce travail nous a permis d'obtenir plusieurs résultats sur le comportement de TiO₂ dans l'eau en voltammétrie cyclique. Les expériences de spectroélectrochimie ont permis de comprendre des phénomènes ayant lieu lors de la réduction de TiO₂ et lors de sa réoxydation. La réduction induit un changement de couleur du à la formation de Ti(III) en surface du matériau dans un premier temps puis dans le volume de la particule. Le spectre d'absorption enregistré rend compte de la présence de Ti(III) et de son interaction avec Ti(IV).

Lors de voltammogrammes classiques, nous n'avons pas pu différencier le comportement des différentes particules de TiO₂, en revanche la spectroélectrochimie, nous a permis de voir des différences entre les phases et entre des particules de taille différente. Pour les particules les plus petites les phénomènes de réduction sont mieux décorrélés alors que pour les particules les plus grosses les phénomènes sont plutôt confondus.

5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance fait appel à l'application d'une contrainte alternative de potentiel de faible amplitude, la réponse en courant du système est fonction de la fréquence du signal d'excitation. Le principe de cette technique est reporté dans l'annexe 2.

Protocole : un film de TiO_2 est placé dans une solution contenant un sel de sulfate (Na_2SO_4 0,1 M) en milieu acide (H_2SO_4). La référence est une électrode au sulfate mercurieux ($ESM = 0,65$ V/ENH) et la contre-électrode une électrode de platine. Nous avons balayé en fréquence entre 10^{-2} et 10^5 Hz. Le potentiel continu imposé à la solution est compris entre 1V et -1,7V, la valeur du potentiel sinusoïdal est de 20 mV.

a) Milieu aqueux

• *Etude du substrat*

Nous avons réalisés des mesures sur notre substrat qui est une plaque de verre recouverte d'un dépôt de SnO_2 dopé fluor. Le diagramme de Nyquist indique la présence d'une ou deux boucles pour les différents potentiels imposés. Le diagramme de Bode en phase indique un premier maximum autour de 100 Hz jusqu'à un potentiel de 0V. Puis un deuxième maximum apparaît à partir de -0,5V centré sur 1 Hz, puis il régresse à partir de -1,3V. Il y a donc plusieurs phénomènes mis en jeu au cours du balayage de potentiel.

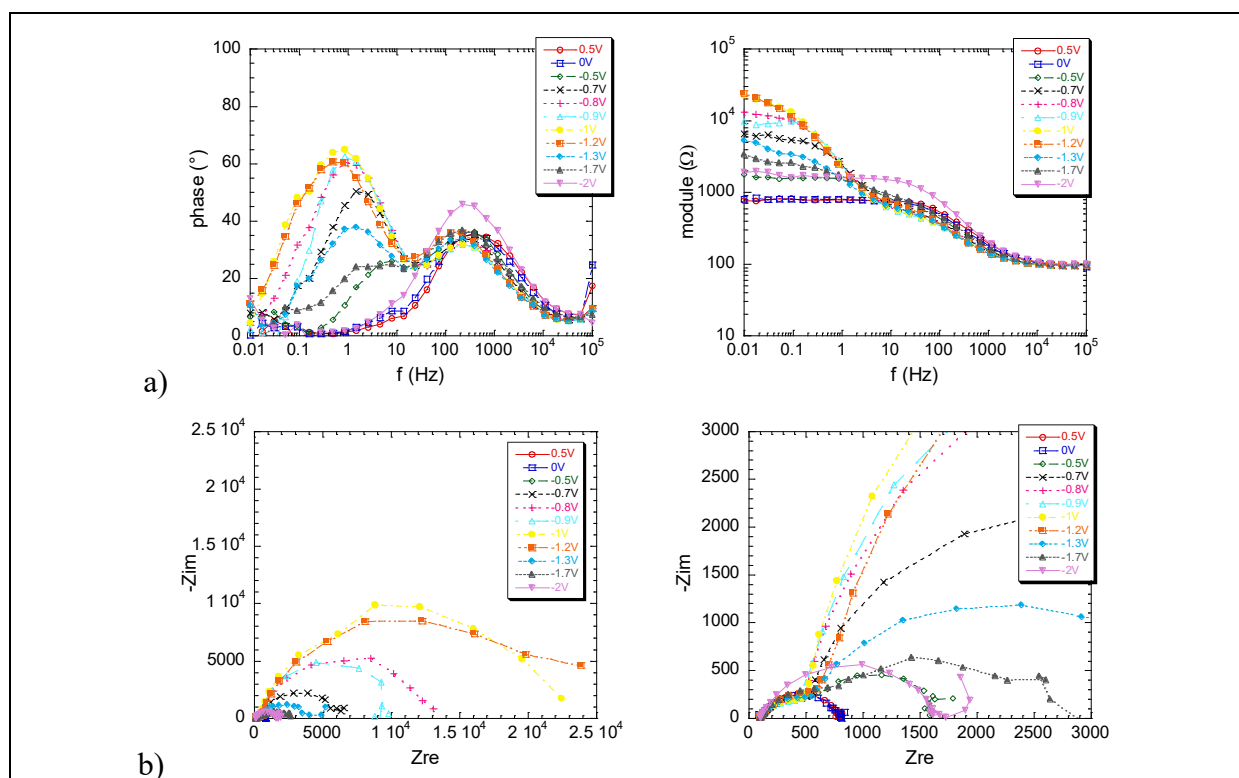


Figure 105 : Diagramme de Bode (a) et représentation de Nyquist (b) des résultats obtenus pour le substrat FTO pour différents potentiels à pH 3

- Etude de TiO₂

Des résultats classiques sont donnés pour une électrode de TiO₂ sur la Figure 106, pour des particules de rutile (F47). Le module présente un plateau autour de 100 Ω (HF), puis un second autour de 10⁴ et 10⁵ Ω (BF). Comme dans le cas de SnO₂ : F, la phase présente un maximum autour de 100 Hz pour les potentiels les plus élevés (de 1 à -0,5 V), puis un second pic apparaît autour de -0,75 V, et pour les potentiels les plus élevés, le maximum de ce second pic est proche de 0,1 Hz. Le diagramme de Nyquist présente une boucle de 1 à -0,5 V, puis on observe un arc de cercle suivi d'un deuxième à partir de -0,75 V.

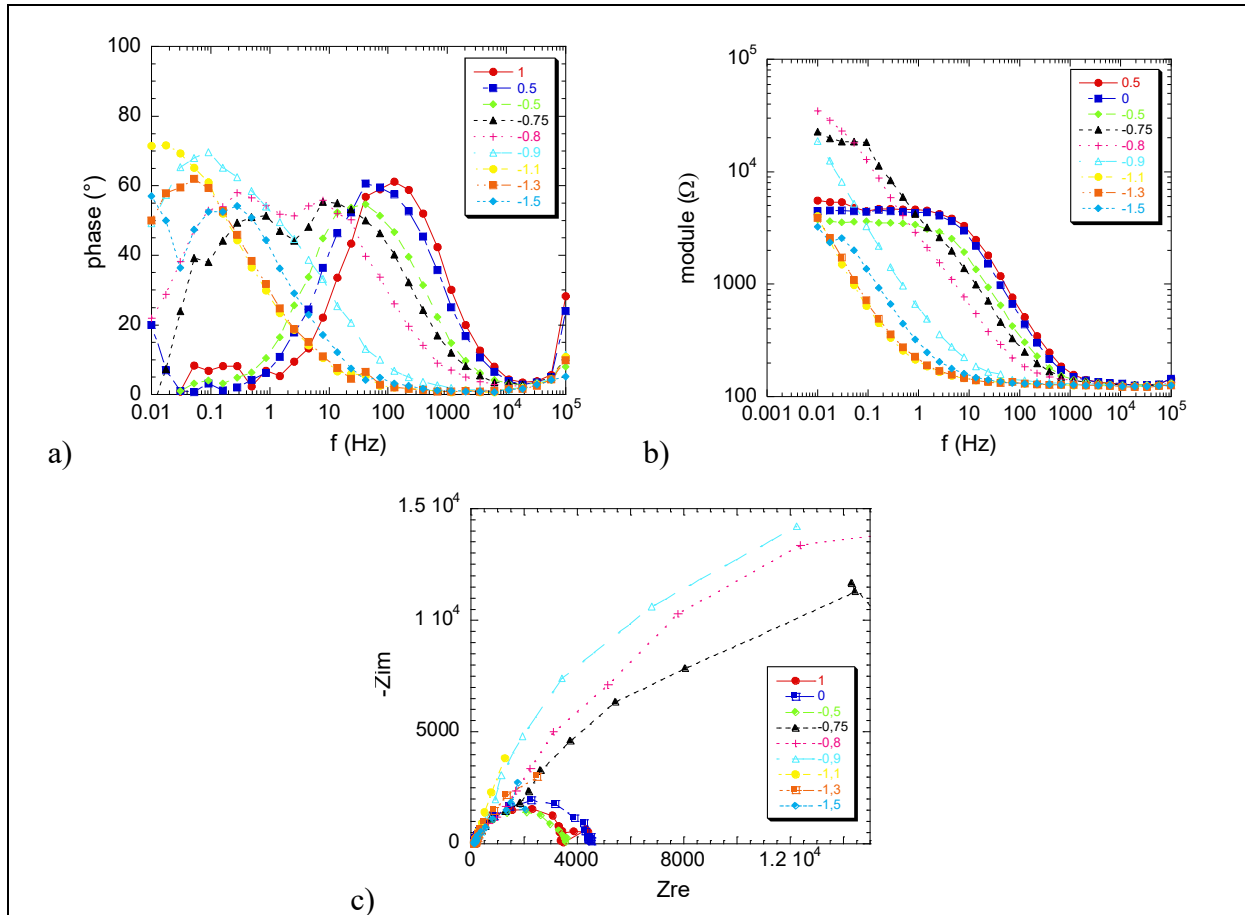


Figure 106 : Représentation de Bode (a) et (b) et de Nyquist (c) pour F47 à pH3, les potentiels sont donnés dans l'encadré

b) Modélisation par un circuit RLC

- Bibliographie

La modélisation des courbes d'impédance par un circuit RLC permet d'accéder aux grandeurs caractérisant le système. Différents modèles ont été proposés dans la littérature.

Si on considère une électrode possédant une surface plate, le circuit équivalent est une connexion d'éléments décrivant la division du signal en trois parties : une dans le bulk (Z_{bulk}), une autre à l'interface liquide/solide (Z_{if}), et enfin une décrivant le saut de potentiel à l'interface électrolyte/contact métallique (R_s). L'impédance interfaciale peut décrire plusieurs phénomènes comme la capacité et la résistance de charge d'espace, les effets dus aux états de

surface, la capacité et la résistance de transfert de charge à travers la couche de Helmholtz, la diffusion des espèces réactives. Z_{if} peut être décrit comme un enchaînement de résistances et de condensateurs, car les différents processus sont localisés, *ie* le flux de porteurs de charge est toujours normal à la surface et la densité de courant est la même en tout point de la surface, Figure 107-a.

Dans le cas d'une électrode poreuse ^{47, 48}, c'est-à-dire que les deux phases sont interconnectées, la structure donne naissance à un courant dans des directions variées. La charge électrique peut se déplacer le long de chaque milieu, suivant la direction x . Les éléments χ_1 et χ_2 décrivent un saut ohmique local à chaque point de transport selon la conductivité et les propriétés de transport. L'élément ζ décrit un changement de la charge électrique à l'interface provenant du courant faradique et de la polarisation à la surface du pore.

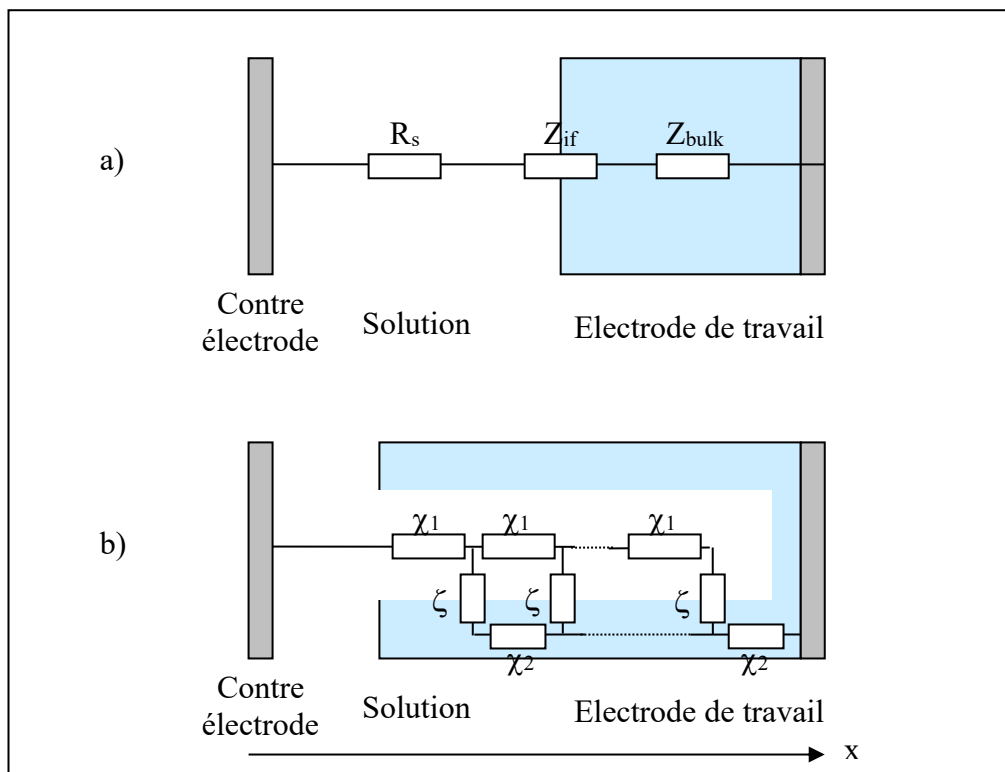


Figure 107 : (a) Schéma d'une électrode compacte avec une surface plate; (b) Schéma d'une électrode poreuse

- Modélisation des courbes

Dans notre cas, un circuit permet de modéliser les courbes obtenues pour le TiO_2 pour tous les potentiels. La modélisation avec des capacités simples n'est pas satisfaisante, il faut donc introduire des CPE, qui en général tiennent compte de la rugosité du matériau par exemple. Le circuit proposé est composé de différents éléments : R_1 qui est la résistance de l'électrolyte, Q_2 peut être attribué à la capacité de double couche et R_2 est lié au transfert de charge. Q_3 et R_3 sont liés à des perturbations du à la réduction car ils n'interviennent qu'à des potentiels inférieurs à $-0,8V$, ils peuvent être liés aux états créés en surface lors de la réduction de $Ti(IV)$ en $Ti(III)$.

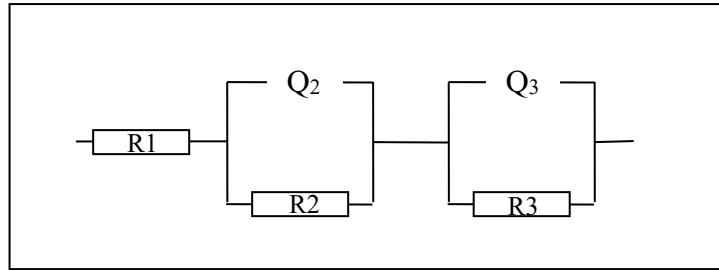


Figure 108 : Circuit équivalent associé au comportement de TiO₂

L'expression d'une CPE est la suivante : $Z_{CPE} = Q = 1/(j\omega C)^n$. On peut donc donner une expression générale de l'impédance :

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + R_2(j\omega C_2)^{n_2}} + \frac{R_3}{1 + R_3(j\omega C_3)^{n_3}}$$

Les courbes expérimentales ont été modélisées à partir du circuit proposé sur la Figure 108. Sur la Figure 109, trois courbes enregistrées à différents potentiels sont présentées et les paramètres ayant servis à la modélisation sont présentés dans le Tableau 24.

Eléments	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	R ₃ (Ω)	C ₂ (F)	n ₂	C ₃ (F)	n ₃
0,5 V	130	4847	-	6,8.10 ⁻⁶	0,86	-	-
-0,8 V	129	1328	39540	1,2.10 ⁻⁴	0,73	1,0.10 ⁻⁴	0,92
-1,3 V	124	360	7311	5,3.10 ⁻³	0,49	2,9.10 ⁻³	0,82

Tableau 24 : Valeurs des éléments ayant servis à la modélisation des courbes d'impédance

Les simulations sont satisfaisantes, le modèle rend bien compte des points expérimentaux. Les valeurs des différents éléments et leurs évolutions en fonction du potentiel sont présentées pour F47 sur la Figure 110. Ces variations rendent compte d'un changement important intervenant vers -0,8 V, ce qui concorde bien avec les observations réalisées en voltammétrie cyclique et en spectroélectrochimie. La résistance R₁ est constante (100 Ω) sur tout le domaine de potentiel et correspond à la résistance de l'électrolyte. La résistance R₂ a une valeur constante (4000 Ω) jusqu'à -0,8 V puis elle diminue de façon importante pour des potentiels plus bas lorsque la réduction a lieu. R₃ prend des valeurs très élevées et ne varie pas. Les CPE ont été tracées en séparant C de n ($Z = 1/(j\omega C)^n$), les valeurs obtenues pour C₂ et C₃ sont quasiment identiques, mais il est nécessaire de faire intervenir ces deux composants pour pouvoir modéliser les courbes correctement. Pour Q₃, la valeur de n reste proche de 1, et donc Q₃ se comporte quasiment comme une capacité pure. Quant à Q₂, la valeur de n est proche de 1 puis décroît rapidement jusqu'à 0,5 lorsque le potentiel devient inférieur à -0,8 V. Les valeurs de CPE sont quasiment identiques, elles doivent être probablement liées au même phénomène électrochimique, une possibilité étant qu'une des CPE rende compte du solide et l'autre de la solution avec intervention de la diffusion.

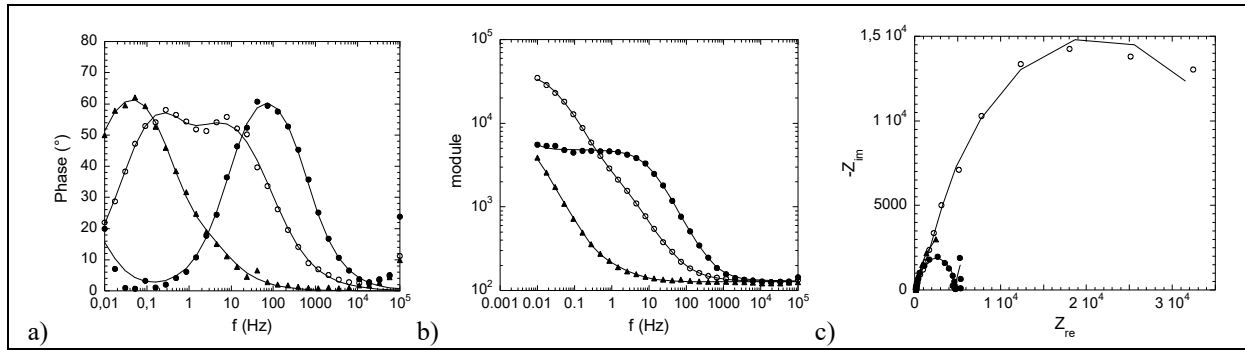


Figure 109 : Points expérimentaux et courbes calculées à partir du modèle, (a) la phase, (b) le module et (c) la représentation de Nyquist, avec (●) 0.5V, (○) -0.8 V et (▲) -1.3 V

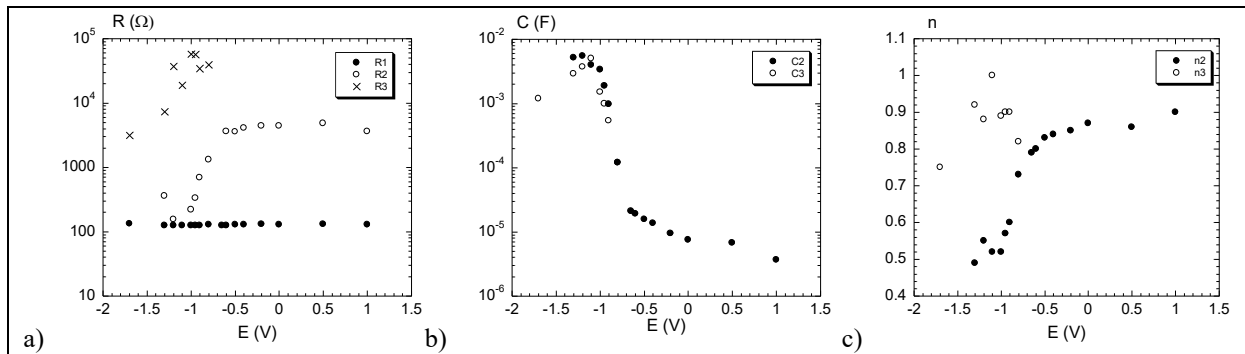


Figure 110 : Valeurs des différents composants du circuit en fonction du potentiel pour F47, (a) pour les résistances, (b) pour les capacités et (c) pour n

c) Capacités différentielles totales

Nous nous sommes intéressés à la détermination de la capacité en fonction du potentiel à partir de la partie imaginaire de l'impédance, celle-ci peut être calculée à hautes fréquences. Les courbes obtenues pour différents échantillons sont présentées sur la Figure 111. Nous pouvons observer un comportement général de l'évolution des courbes pour les différentes phases, nous n'observons pas de différence significative entre les trois polymorphes. Quelle que soit la phase cristalline, nous observons une augmentation brutale de la capacité vers -0,8 V qui correspond au début de la réduction observé en voltammétrie. La capacité du $\text{SnO}_2 : \text{F}$ est similaire à celle enregistrée pour TiO_2 pour des potentiels supérieurs à -0,8 V⁴⁹. Il semble donc que le phénomène limitant peut être attribué au SnO_2 . Cette interprétation suit celle proposé par *Zaban et al*⁵⁰, supposant que lorsque le film est réduit, il devient conducteur et actif électrochimiquement. Initialement, seul le SnO_2 (et TiO_2 proche) participe aux réactions électrochimiques, comme l'atteste le comportement de type Mott-Schottky de la capacité qui donne une concentration en porteur de charge de 10^{21} et un potentiel de bande plate -0,8 V correspondants à celle de SnO_2 .

L'influence de la fréquence a également été étudiée. L'augmentation de la capacité lorsque la fréquence décroît indique que la capacité est liée aux états électroniques de surface et ces espèces réagissent relativement lentement, lorsque la fréquence est trop grande, la réaction électrochimique ne peut pas avoir lieu et la capacité est abaissée.

Comme on peut le voir sur la Figure 111-a, le film semble se dégrader lorsque le potentiel est trop bas, il faut donc se méfier des valeurs observées pour $E < -1,5$ V.

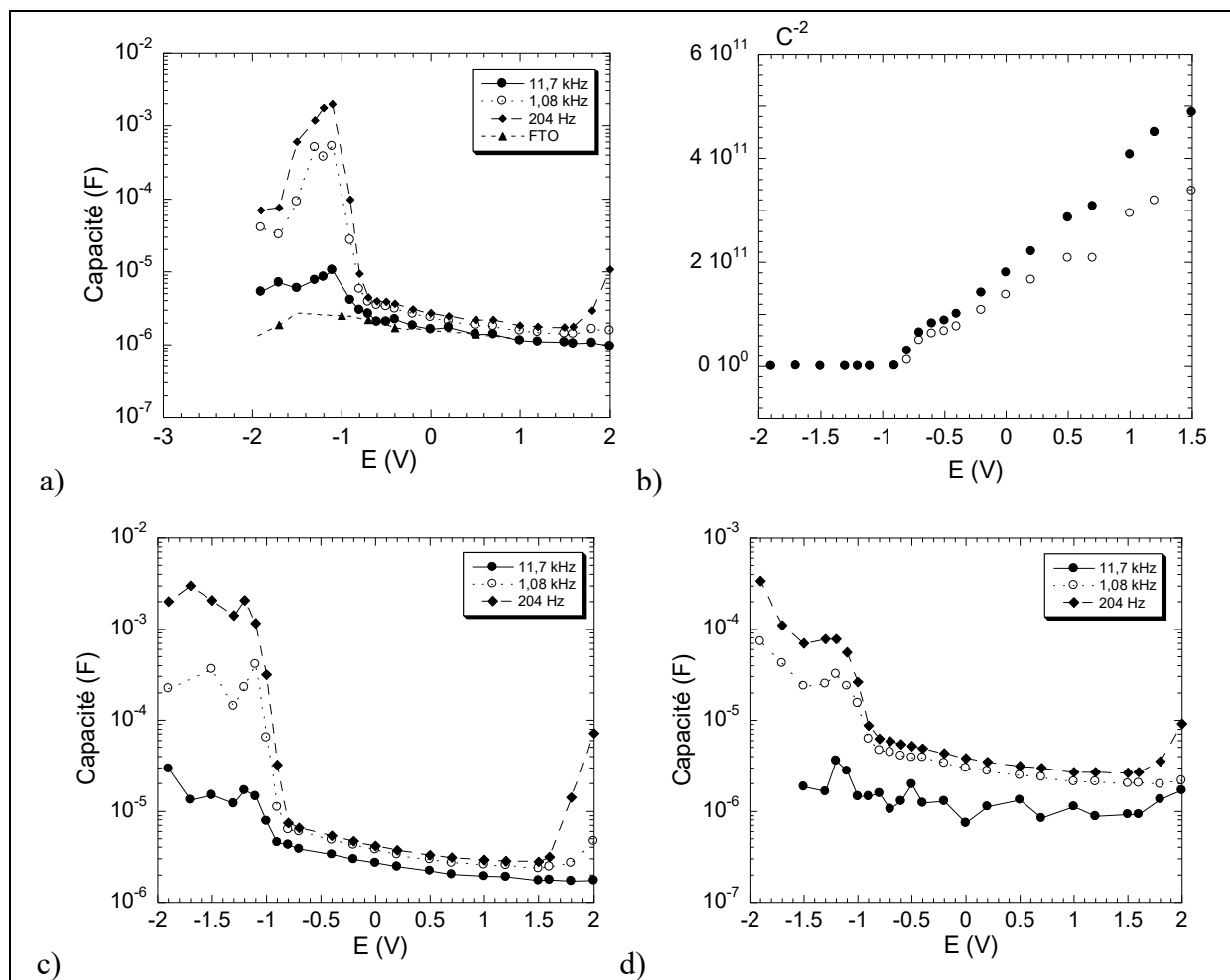


Figure 111 : Capacités en fonction du potentiel imposé pour la brookite (B12) (a), le rutile (Ru7) (c), l'anatase (A3) (d) et courbe Mott-Schottky pour (●) 11,7 kHz et (○) 1 kHz (b)

● Discussion

Les mesures réalisées en impédance et en spectroélectrochimie permettent de mettre en évidence le fait que par l'imposition d'un potentiel cathodique, simultanément, le TiO_2 est rendu conducteur (capacité) et on a la formation de Ti(III) en surface du TiO_2 (courbes UV, cf paragraphe 4-c). Il est donc logique d'imputer à la charge des états de surface le changement de conductivité des films.

Wang et al ont montré qu'on pouvait relier le courant à une distribution d'états⁵¹, car l'imposition d'un potentiel permet de fixer le niveau de Fermi et de le remplir si le temps d'imposition le permet. Dans une vision simplifiée, le courant est représentatif de la distribution d'états sous la BC dans un domaine de potentiel précis, celui ici correspondant à la formation de Ti(III) . Nous avons vu, en fait, que nous avons des phénomènes de réoxydation, certainement de l'adsorption d'ions aux potentiels les plus bas, nous observons aussi la dégradation du film, enfin le comportement de SnO_2 peut être observé. Des courbes reflétant les densités d'états sont données en fonction du potentiel sur la Figure 112, elles ont été calculées à partir des voltammogrammes et des capacités ($D(E) = i/v$ et $D(E) = C/e$, avec i le courant, v la vitesse de balayage, e la charge d'un électron et C la capacité). Les courbes présentent une augmentation du signal entre -0,5 et -1,4 V, mais entre les deux méthodes elles n'ont pas la même forme. On observe bien une augmentation de la densité d'états avec la vitesse de balayage, et avec la diminution de la fréquence : le remplissage des niveaux est sensible à la

vitesse de variation du potentiel, ce qui n'est guère surprenant, surtout concernant les mesures capacitives. Dans ce type de mesures, les états ne sont visibles que si la vitesse de variation du potentiel imposé peut être suivie par le taux d'occupation du centre électronique, ce qui dépend de sa section efficace de capture ainsi que son écart en énergie avec la bande de conduction ou de valence⁵².

Un problème de comparaison de ces films peut être posé car la méthode de dépôt ne permet pas une bonne reproductibilité. Il s'agit d'une première approche qui devra être complétée.

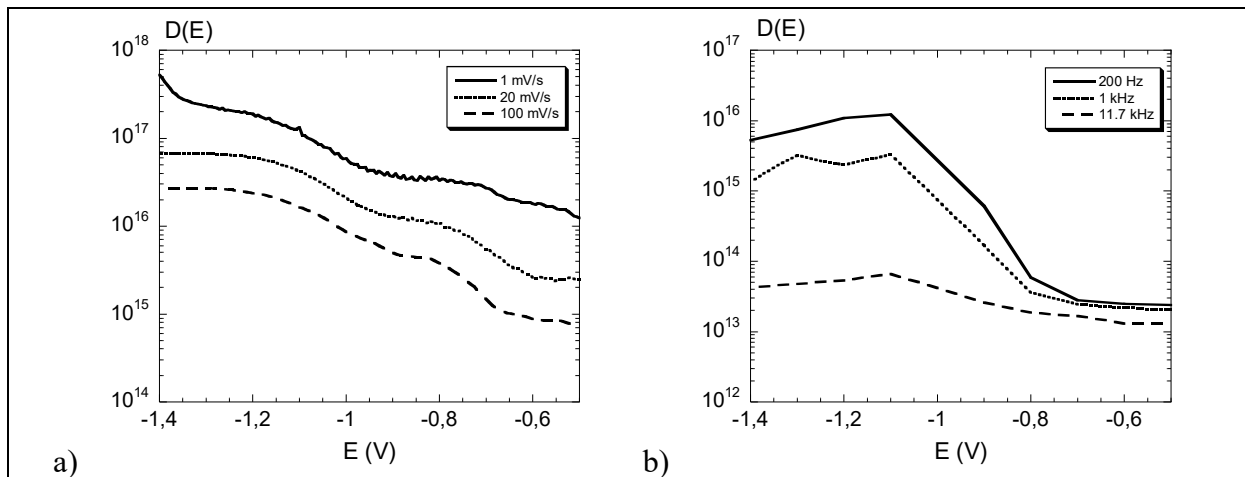


Figure 112 : Densités d'états calculées à partir des voltammogrammes pour différentes vitesses de balayage (a) et des courbes de capacités pour différentes fréquences (b) en fonction du potentiel à pH 3 pour B12

d) Influence de différents paramètres

● Influence du pH

Les expériences réalisées à différents pH sur une électrode de brookite (B12) montrent que des variations sont visibles. La Figure 113 donne les variations des éléments du circuit modèle pour différentes valeurs de pH de 1 à 11. On observe clairement un décalage du potentiel de réduction de Ti(IV) en Ti(III) vers les potentiels les plus bas lorsque le pH augmente.

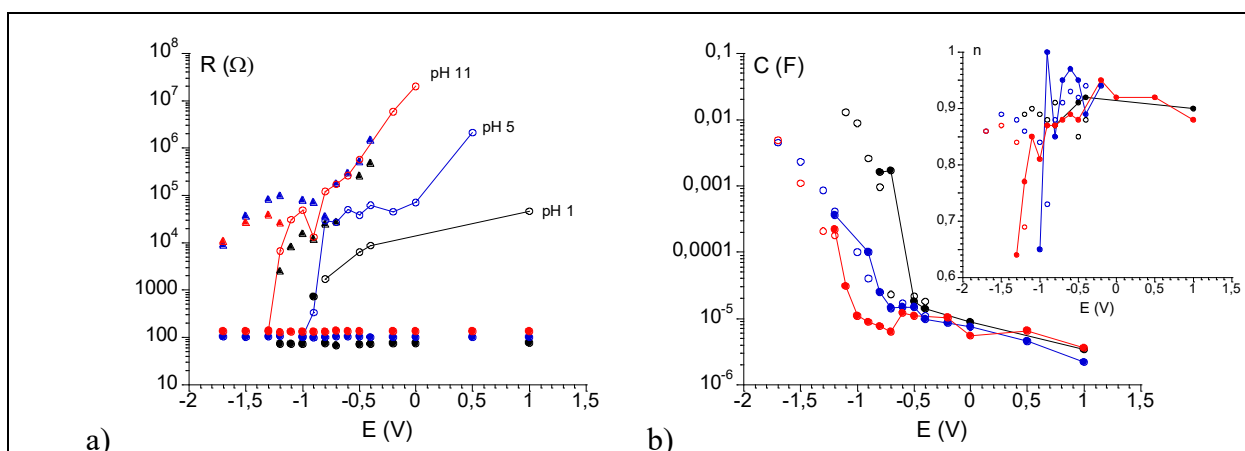


Figure 113 : Modélisation des différents éléments du circuit électrique en fonction du pH de la solution, pH 1, pH 5 et pH 11 pour une électrode de brookite (B12), R les résistances et C les capacités, avec (●) : R₁, (○) : R₂, (▲) : R₃, (●) : C₂, (○) : C₃, (●) : n₂ (○) : n₃

● *Influence de la nature des particules*

Nous avons également regardé l'influence des caractéristiques des particules sur l'impédance. La Figure 114 donne les variations des éléments du circuit modèle pour différents échantillons. Aucune différence majeure n'est observée pour une même phase ou entre les phases, les courbes de modélisation ont la même allure. Le paramètre R1 a une valeur moyenne de 100 Ω . Les CPE obtenues sont quasiment identiques en variation. Seul le paramètre R2 présente des différences, la tendance générale est que la résistance est plus importante pour l'anatase, puis pour la brookite et enfin pour le rutile. De plus pour une même phase on observe également des différences en fonction de la taille et de la morphologie, mais ces différences ne semblent pas liées directement aux caractéristiques des particules.

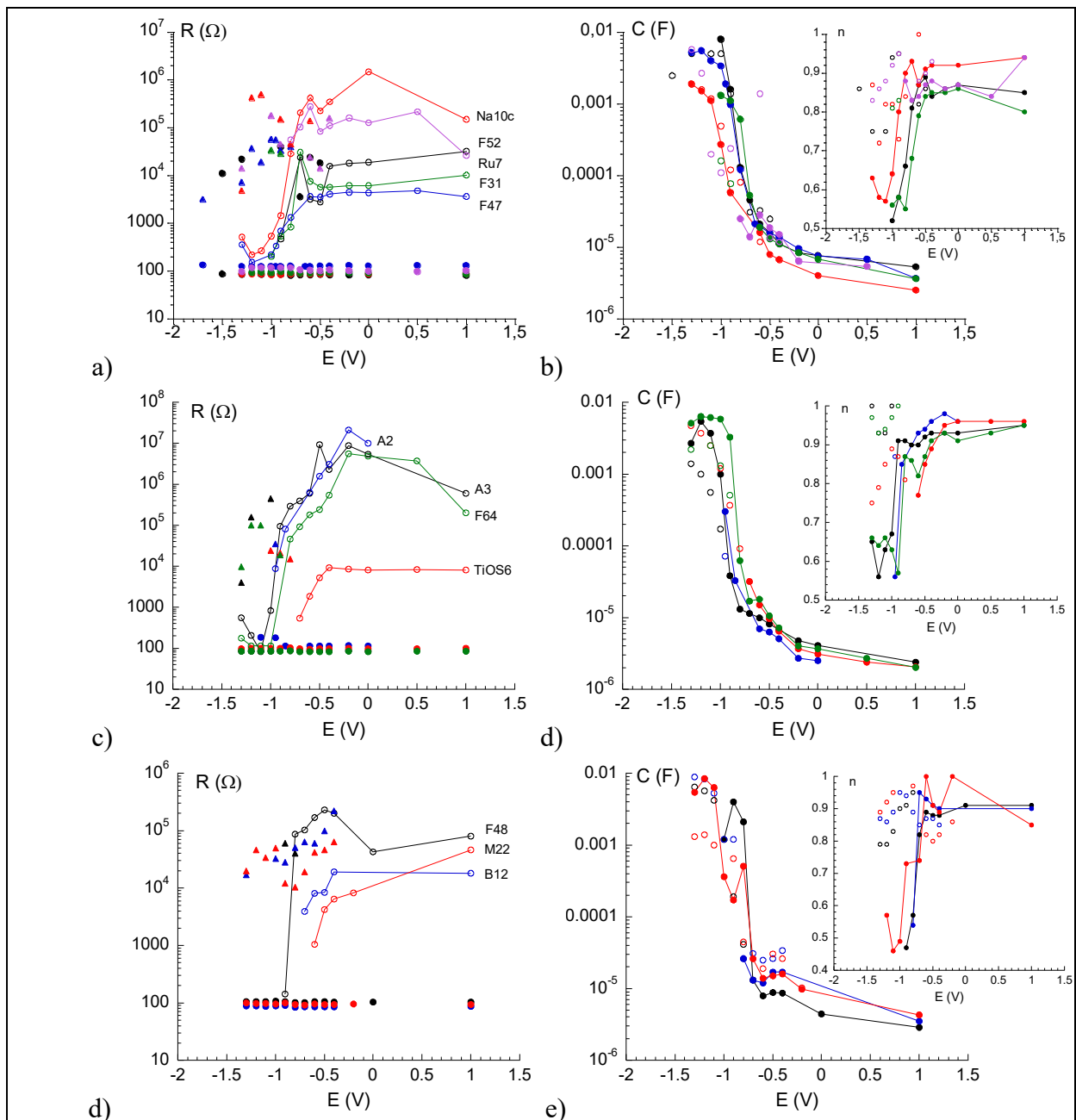


Figure 114 : Modélisation des différents éléments du circuit pour le rutile (a) et (b), l'anatase(c) et (d) et la brookite (e) et (f) avec (●) : R₁, (○) : R₂, (▲) : R₃, (●) : C₂, (○) : C₃, (●) : n₂ (○) : n₃

6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de réaliser une étude optique et électrochimique de TiO_2 de manière générale, mais aussi d'un point de vue structural et dimensionnel. TiO_2 est un matériau très utilisé et très étudié, mais il existe encore de nombreux points d'incertitude sur les données et les mécanismes. C'est pourquoi un des premiers points de notre étude a été d'étudier le gap de nanoparticules de TiO_2 , car il existe de nombreuses études théoriques ou expérimentales sur l'anatase ou sur du rutile massif. Notre grand échantillonnage de particules, nous a permis de réaliser une étude comparative de différentes phases avec des morphologies variées et jamais étudiées, par exemple du rutile de petite taille (< 10 nm) ou encore de la brookite nanométrique. Nous avons pu clairement observer l'augmentation des transitions directes lorsque la taille diminue, les transitions indirectes y sont moins sensibles. Le seuil d'absorption est d'environ 3,4 eV pour l'anatase et la brookite de petite taille, alors que le rutile nanométrique a un seuil d'absorption de l'ordre de 3,5 eV pour les plus petites particules. Ces valeurs sont assez loin des valeurs données dans la littérature, d'ailleurs la structure du rutile semble très sensible aux modifications de taille et est distordue. Ces expériences sont à compléter.

L'étude d'un point de vue électrochimique a requis la formation de film et donc nous avons réalisé l'étude de dépôts et de différents traitements sur la nature des couches obtenues. Nous avons pu remarquer, par exemple, que le lavage des substrats par une solution acide favorisait la formation de craquelures alors que l'utilisation de soude permettait la formation d'un film uniforme. Nous avons également pu observer qu'un prétraitement du substrat par TiOCl_2 permet d'obtenir un film très poreux avec la formation de boules de TiO_2 uniformes. Ces traitements ne sont pas anodins et permettent de contrôler la porosité et la texture du film de TiO_2 de manière très simple.

L'étude des voltammogrammes couplée à une étude en spectroscopie UV-visible nous a permis de mieux comprendre les phénomènes intervenant au cours de la réduction d'un film de TiO_2 . Nous avons pu observer la réduction de Ti(IV) de surface en Ti(III) qui s'accompagne d'un changement de couleur du film de blanc à noir. Nous avons également pu observer une réponse spécifique en fonction de la taille des particules. Les mesures d'impédance ont permis de modéliser convenablement les courbes avec un circuit équivalent et nous ont permis de décorrélérer les phénomènes liés à SnO_2 de ceux liés à TiO_2 .

L'étude des voltammogrammes nous permet également d'observer le gap des particules de TiO_2 qui correspond à la différence de potentiel entre la réduction et l'oxydation du solvant, les valeurs sont de l'ordre de 3,5 V. La réduction de Ti(IV) correspond en fait au remplissage de niveaux sous la bande de conduction et rend compte de la réactivité de ces états. Ces états sont donc présents jusqu'à environ 0,6 V sous la bande de conduction. Lors de l'application du potentiel on observe un décalage du niveau de Fermi par rapport au couple redox en solution, ce décalage peut avoir plusieurs origines : il peut s'agir du décalage du niveau de Fermi sans que la BC ou la BV ne bougent ou bien il peut s'agir du décalage des bandes et du niveau de Fermi lié à l'adsorption d'ions à la surface de TiO_2 qui accompagnerait la réduction du Ti(IV) en Ti(III). Ces modifications peuvent également être liées à la formation d'une phase présente en surface lors de la réduction, car très peu de différences sont observées entre les différents échantillons. Nous avons vu que l'interface entre le TiO_2 et l'eau se modifiait avec le potentiel.

7. Références bibliographiques

- ¹ B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, tome 2, Masson, Paris, 1993
- ² S. R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, N.Y., 1980
- ³ R. Memming, *Electrochim. Acta*, 1980, **25**, 77
«Solar energy conversion by photoelectrochemical processes»
- ⁴ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmidt, F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**; 2042
«Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films»
- ⁵ H. Tang, M. Berger, P. E. Schmidt, F. Lévy, G. Burri, *Solid State Commun.*, 1993, **87**, 847
«Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals»
- ⁶ G. K. Boschloo, A. Goosens, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 1311
«Photoelectrochemical study of thin anatase TiO₂ films prepared by metallorganic chemical vapor deposition»
- ⁷ T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **200**, 21
«Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films »
- ⁸ F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 646
«Properties of rutile (titanium dioxide) »
- ⁹ K. Vos, *J. Phys. C*, 1977, **10**, 3917
«Reflectance and electroreflectance of titanium dioxide single crystals. II. Assignment to electronic energy levels»
- ¹⁰ D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **156**, 200
«On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films»
- ¹¹ S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **162-163**, 565
«Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles : does it exist ? »
- ¹² K. J. Burdett, *Prog. Solid St. Chem.*, 1984, **15**, 173
- ¹³ L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 2555
«Electronic spectroscopy of semiconductor clusters»
- ¹⁴ Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 525
«Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties»
- ¹⁵ K. Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, *Mat. Chem. Phys.*, 2002, **78**, 239
«Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles»
- ¹⁶ C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffman, *Env. Sci. Tech.*, 1991, **25(3)**, 494
«Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions»
- ¹⁷ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13669
«The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics»
- ¹⁸ W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1091
«Effect of doped metal ions on the photocatalytic reactivity of TiO₂ quantum particles»
- ¹⁹ J. J. Sene, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 2003, **107**, 1597
«Fundamental photoelectrocatalytic and electrophoretic mobility studies of TiO₂ and V-doped TiO₂ thin-film electrode materials»
- ²⁰ R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 2000, **61(11)**, 7459
«Electronic and optical properties of anatase TiO₂»
- ²¹ M. Catalayud, P. Mori-Sanchez, A. Beltran, A. Martin Pendas, E. Francisco, J. Andres, J. M. Recio, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 1
«Quantum mechanical analysis of the equation of state of anatase TiO₂»
- ²² K. M. Glassford, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B*, 1992, **45(7)**, 3874
«Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure»
- ²³ S. D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 19
«Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite»
- ²⁴ N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16646
«Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? »
- ²⁵ D. H. Everett, *Basic principles of colloid science*, Royal society of chemistry, 1988, p100
- ²⁶ M. Koelsch, Rapport de DEA, 2001
- ²⁷ M. Koelsch, S. Cassaignon, J.-F. Guillemoles, J.-P. Jolivet, *Thin Solid Films*, 2002, **403-404**, 312

- «Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method»
- ²⁸ A. F. Jenkins, *Fundamental Formulas of Physics*; ed D. H. Menzel, 1960, 409
- ²⁹ J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Prentice-Hall, 1971
- ³⁰ J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Lussou, K. Fezzaa, F. Boisivon, J. Vedel, D. Lincot *J. Appl. Phys.*, 1996, **79(9)**, 7293
- «One step electrodeposition of CuInSe₂: improved structural, electronic, and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure»
- ³¹ J. I. Pankove, *Phys. Rev. A*, 1965, **140**, 2059
- «Absorption edge of impure gallium arsenide»
- ³² M. Catalayud, P. Mori-Sanchez, A. Beltran, A. Martin Pendas, E. Francisco, J. Andres, J. Recio, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 184114
- «Quantum-mechanical analysis of the equation of state of anatase TiO₂»
- ³³ H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 566, 73
- «Charge transfer reductive doping of single crystal TiO₂ anatase»
- ³⁴ B. Parkinson, F. Decker, J. F. Juliao, M. Abramovich, H. C. Chagas, *Electrochim. Acta*, 1980, **25(5)**, 521
- «The reduction of molecular oxygen at single crystal rutile electrodes»
- ³⁵ F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, O. R. Camara, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, **146**, 175
- «Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrate»
- ³⁶ G. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2228
- «Spectroelectrochemical Investigation of Surface States in Nanostructured TiO₂ Electrodes»
- ³⁷ Y. Nakato, H. Akanuma, Y. Magari, S. Yae, J. I. Shimizu, H. Mori ; *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 4934
- «Photoluminescence from a Bulk Defect near the Surface of an n-TiO₂ (Rutile) Electrode in Relation to an Intermediate of Photooxidation Reaction of Water»
- ³⁸ M. Weber, L.C. Schumacher, M. J. Digram, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129(9)**, 2022
- «Effect of hydrogen on the dielectric and photoelectrochemical properties of sputtered titanium dioxide films»
- ³⁹ D. S. Ginley, M. L. Knotek, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, **126(12)**, 2163
- «Hydrogen in titanium dioxide photoanodes»
- ⁴⁰ P. Clechet, C. Martelet, R. Olier, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130(8)**, 1795
- «Direct hydrogen profile determination in titanium dioxide after electrochemical treatment»
- ⁴¹ G. K. Boschloo, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7860
- «Electron Accumulation in Nanostructured TiO₂ (Anatase) Electrodes»
- ⁴² T. Ozhuko, T. Hirai, *Electrochim. Acta*, 1982, **27**, 1263
- «An electrochromic display based on titanium dioxide»
- ⁴³ L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143(2)**, 394
- «Nanocrystalline TiO₂ (Anatase) Electrodes: surface morphology, adsorption, and electrochemical properties»
- ⁴⁴ M. Metikos-Hukovic, S. Omanovic, A. Jukic, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 977
- «Impedance spectroscopy of semiconducting films on tin electrodes»
- ⁴⁵ B. Canava, D. Lincot, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**, 711
- «Nucleation effects on structural and optical properties of electrodeposited zinc oxide on tin oxide»
- ⁴⁶ V. M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Minerals*, 1998, **25**, 338
- «Electronic absorption by Ti³⁺ ions and electron delocalization in synthetic blue rutile»
- ⁴⁷ I. D. Raistrick, *Electrochim. Acta*, 1990, **35(10)**, 1579
- «Impedance studies of porous electrodes»
- ⁴⁸ J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2287
- «Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO₂ nanoporous in aqueous solution»
- ⁴⁹ M. Koelsch, S. Cassaignon, C. Ta Thanh Minh, J.-F. Guillemoles, J.-P. Jolivet, *Thin solid Films*, 2004, **451-452**, 86
- «Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium»
- ⁵⁰ A. Zaban, A. Meier, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 7985
- «Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes»
- ⁵¹ H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeld, S. E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2529
- «Electrochemical investigation of traps in a nanostructured TiO₂ film»
- ⁵² R. Herberholtz, M. Igalson, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83(1)**, 318
- «Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy»

Chapitre 5 : Etude de films de nanoparticules de TiO₂ sensibilisées

Ce chapitre est une étude préliminaire concernant la sensibilisation par un colorant des différents échantillons de TiO₂ que nous avons pu synthétiser au cours de nos travaux. Dans une première partie, nous rappelons le principe ainsi que les processus intervenant lors du fonctionnement des piles solaires à colorant. Nous avons ensuite caractérisé l'adsorption du colorant sur nos particules, enfin des tests de photosensibilisation ont été réalisés afin d'observer et de comparer le comportement de chaque film.

1. La pile solaire à colorant

a) Description

Les cellules photoélectrochimiques pour la conversion solaire de l'électricité sont intensivement étudiées depuis les années 70. Les travaux de *Gerischer*¹, *Tsubomura*² et *Honda*³ préfigurent de tels dispositifs. Mais c'est en 1990, que *B. O'Regan* et *M. Grätzel* définissent les bases des piles solaires à colorant ou cellules solaires sensibilisées à base de TiO₂⁴. La différence principale de telles cellules solaires par rapport à des systèmes photovoltaïques classiques est que l'absorption de la lumière et le transport des porteurs de charge sont réalisés par des fonctions séparées.

Ces dispositifs sont constitués d'un semi-conducteur (SC), d'un colorant adsorbé sur ce SC, d'un couple redox présents dans la solution, d'un solvant et d'une contre-électrode.

• Mode de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée est illustré par la Figure 115, nous la désignerons ultérieurement par l'abréviation DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Dans le cas de SC de type n comme TiO₂, le courant est généré lorsqu'un photon est absorbé par une molécule de colorant qui permet alors l'injection d'un électron dans la bande de conduction du SC. Le colorant est ensuite régénéré par un transfert d'électron d'un couple redox qui va être réduit à la contre-électrode. La phototension générée (ΔV) est alors la différence entre le niveau de Fermi du SC sous illumination et le potentiel de Nernst du couple redox en solution.

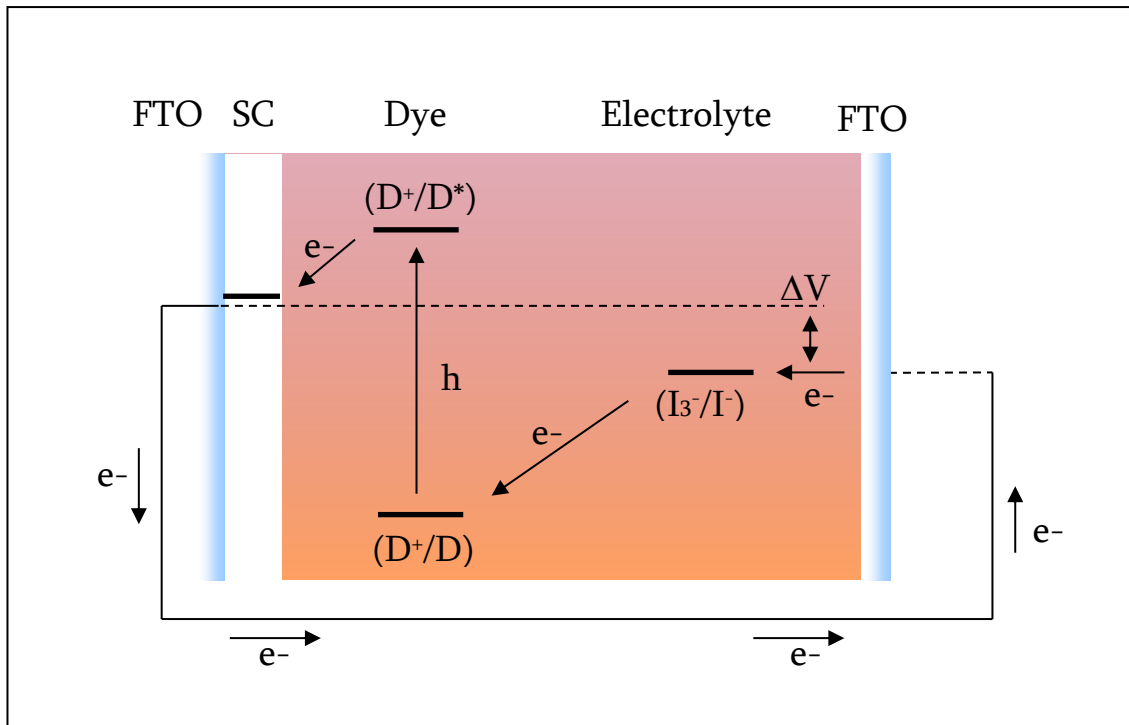


Figure 115 : Représentation schématique d'une pile solaire à colorant, avec FTO le substrat SnO₂ dopé fluor, SC le semi-conducteur, Dye le colorant (D), I₃⁻/I⁻ le couple redox

- Le choix des constituants

Le choix du SC s'est porté de façon générale sur le TiO₂. Il s'agit d'un matériau peu cher, transparent dans le visible, absorbant dans l'UV, et non toxique. Lors du fonctionnement de la pile sous éclairage, le rendement va dépendre du taux d'injection des électrons et donc de l'absorption des photons. Une monocouche de dye étant adsorbée à la surface, un matériau nanocristallin poreux en permet une absorption considérablement accrue par rapport à un matériau massif en raison de sa très grande surface. Pour un film nanocristallin de TiO₂ sensibilisé, l'absorption de la lumière est proche de 100%. TiO₂ possède une forte activité catalytique sous la lumière naturelle qui peut permettre une dégradation accrue des composants de la cellule, c'est pourquoi d'autres semi-conducteurs ont été testés mais la conversion est moins bonne, SnO₂⁵, Nb₂O₅⁶ et ZnO⁷.

Le choix du colorant est l'un des aspects importants de la pile, en effet celui-ci doit avoir une longue durée de vie (10⁸ cycles, 20 ans au moins). Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir des complexes de ruthénium ou d'osmium comprenant au moins un ligand 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridyl, le groupement carboxylate permettant l'adsorption du complexe à la surface du TiO₂. Il permet aussi d'établir un recouvrement entre les orbitales π* du complexe et les orbitales 3d du titane permettant ainsi l'injection des électrons. De plus le colorant doit posséder un spectre d'absorption étendu afin de collecter au mieux la lumière, il doit idéalement absorber à partir de 920 nm. Le niveau excité doit être proche du bas de la bande de conduction (BC) du semi-conducteur afin d'éviter des pertes lors du transfert de l'électron. De plus, son potentiel redox doit être suffisamment haut pour pouvoir être régénéré par l'électrolyte.

Le choix du couple redox revêt également un caractère important, en effet celui-ci doit posséder plusieurs avantages. Il doit permettre la réduction du colorant mais en laissant à celui-ci le temps de transférer son électron au SC, il doit également être inerte vis-à-vis de TiO₂. Le couple I₃⁻/I⁻ est adapté pour ce système⁸.

- Avantage et intérêt

L'intérêt d'un tel système par rapport à des systèmes classiquement utilisés comme les capteurs solaires au silicium est multiple. Ces piles solaires sont moins sensibles à des variations de température ou d'ensoleillement, pour le Si on observe une perte de 0,5% par °C. Sous un éclairage 1000 fois inférieur, la DSSC observe une diminution de 20-30% de la tension alors que pour la cellule au Si la tension est diminuée par 3⁹. La perspective de coûts plus faibles ou de cellules flexibles font partie de l'intérêt de cette cellule.

b) Les processus

• Les différents processus intervenant au cours du fonctionnement de la pile

-injection des électrons

Il est généralement accepté que cette réaction interfaciale est un des processus chimiques les plus rapides, intervenant dans le domaine de temps de la femtoseconde¹⁰. Il n'y a pas encore d'explication à un phénomène aussi rapide.

-diffusion des électrons dans le SC

Un premier modèle a suggéré que les électrons diffusaient dans le réseau de particules¹¹, mais le transport est complexe et fait intervenir des phénomènes de piégeage, mais ces phénomènes restent encore l'objet de nombreux débats et questions.

-réduction du colorant

La réduction du colorant par I⁻ est déterminante pour la génération et donc pour la durée de vie du colorant. Pour le colorant N3 (cis-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II)), des expériences ont montré que la régénération du colorant se produisait dans un temps de l'ordre de 10 ns, c'est-à-dire 10⁸ fois plus rapide que la durée de vie de l'état excité.

-transfert de l'électron à la contre électrode

Le transfert de l'électron à l'oxydant s'effectue dans un temps de l'ordre de 10 ms.

• Les processus limitants : les réactions de recombinaison

L'électron injecté dans la bande de conduction (BC) du SC peut se recombiner avec le colorant oxydé. La cinétique de recombinaison suit une loi de temps multiexponentielle de l'ordre de la microseconde à la milliseconde. Les raisons d'une cinétique aussi lente peuvent s'expliquer par un faible couplage entre l'électron et le centre Ru(III) ou bien par le piégeage des électrons injectés.

L'électron injecté peut aussi se recombiner avec l'électrolyte présent dans le milieu. En effet, à cause de l'absence de trou dans le semi-conducteur, les recombinaisons peuvent se produire entre les e⁻ et les trous de I₃⁻. Comme on a une surface très grande, cela peut nuire de façon importante au rendement. Afin de limiter certaines réactions retour, des dépôts peuvent être réalisés sur le film de TiO₂. Par exemple on peut trouver des films réalisés avec NiO¹², Al₂O₃¹³, MgO¹⁴, CeO₂ ou encore Y₂O₃¹⁵, on trouve également l'incorporation d'espaces¹⁶ ou de polymères¹⁷ afin de passiver l'interface.

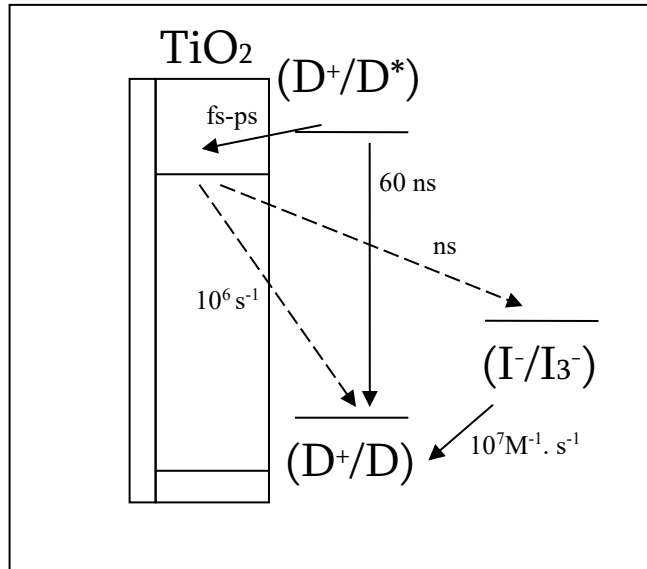


Figure 116 : Schéma de l'interface $\text{TiO}_2/\text{N}_3/\text{electrolyte}$ d'après Hagfeld (18), Alebbi (19), Bauer (20) et Rabani (21)

- Le rendement

Différents termes sont utilisés afin de qualifier les caractéristiques et les performances d'une DSSC. Deux grandeurs vont être mesurées, le photocourant i_{ph} et la phototension V_{oc} .

-IPCE, rendement de conversion d'un photon incident en courant monochromatique :

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240 \cdot i_{ph}}{\lambda \cdot I}$$

-fill factor: c'est une mesure de l'augmentation de la recombinaison (baisse du photocourant) avec l'augmentation de la phototension, avec V_{opt} et I_{opt} la phototension et le photocourant maximum :

$$ff = \frac{V_{opt} \cdot I_{opt}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

-Le rendement de la cellule photovoltaïque peut être calculée simplement à partir de la densité de photocourant (i_{ph}), le potentiel de circuit ouvert (V_{oc}), le fill factor (ff) et l'intensité de la lumière incidente (I).

$$\eta = \frac{i_{ph} \times V_{oc} \times ff}{I}$$

Actuellement, le meilleur rendement d'une pile solaire à colorant tourne autour de 11%²². Ces piles sont essentiellement constituées de particules d'anatase ayant une taille de l'ordre de 20 nm. Récemment, une pile à base de brookite a été testée et présente un rendement encourageant de 4,1%²³. Des piles à base de ZnO et d'éosine présentent des rendements de 4,5%²⁴.

- Effet de la nature des particules

-effet de la structure cristalline

Peu d'études comparatives ont été réalisées sur l'influence de la nature de la phase. On considère de manière générale que le rutile est moins efficace que l'anatase.

Une étude a plus particulièrement retenue notre attention²⁵. La détermination du coefficient de diffusion apparent des électrons (D) a été réalisée sur des films non sensibilisés. Les mesures de D ont montré que celui-ci était d'un ordre de grandeur inférieur pour le rutile ($D = 0,1-0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que pour l'anatase ($D = 2,0-4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), cependant les particules de rutile (27 nm) étaient deux fois plus grandes que celle d'anatase (12 nm). Une autre étude comparative a été réalisée donnant aussi des résultats bien meilleurs pour l'anatase que pour le rutile²⁶.

-effet de la cristallinité, la taille et la morphologie

La présence de phase amorphe permet une amélioration de D, ce qui est attribué à la formation de trous entre les particules, en revanche la morphologie semble peu importante²⁵.

L'ajout de TiCl_4 sur un film de rutile puis le recuit à 450°C a permis d'augmenter D par 5 en abaissant considérablement les recombinaisons. Ce traitement semble permettre une croissance épitaxiale de couches de rutile qui permet de connecter les particules²⁷.

L'ajout de grosses particules (300-400 nm) à ces films permet d'accroître la diffusion du film et l'augmentation de l'absorption dans la partie rouge du spectre, ce qui accroît l'injection ($\lambda > 600 \text{ nm}$)²⁸.

On peut noter que des effets ont été remarqués en fonction de la phase ou de la taille des particules, mais ceux-ci n'ont pas été clairement expliqués.

2. Adsorption du colorant

a) Bibliographie

• Les différentes familles

Le colorant est un des acteurs principaux de la pile solaire et il doit posséder des caractéristiques bien précises, comme un spectre d'absorption large, une durée de vie longue et permettre l'injection des électrons. La famille des complexes bipyridine de ruthénium ou d'osmium est la plus utilisée actuellement^{29,30}, mais de nombreux autres colorants sont testés.

Un travail de recherche important est effectué sur les complexes de ruthénium afin de trouver les meilleurs ligands possibles. Un des composés de référence est le colorant N3 à base de ligands bipyridines et qui reste encore un des meilleurs colorants à l'heure actuelle. Récemment, son association avec un cation guanidinium a permis une meilleure adsorption de N3 en monocouche compacte en permettant une diminution des répulsions coulombiennes latérales³¹. Un autre des colorants les plus efficaces fait partie de cette famille de complexes de ruthénium : le « black dye », il s'agit d'un colorant dont l'absorption couvre le visible jusqu'à 910 nm ³². De nombreux ligands peuvent venir substituer un des groupes bipyridine, par exemple des ligands acridinedione ou naphthyridine³³. Récemment de bons résultats ont été obtenus avec des colorants entièrement organiques, la coumarine et des polyènes^{34,35}. Des colorants ou des mélange de type cyanine et merocyanine sont potentiellement intéressants³⁶.

Le Tableau 25 donne les caractéristiques de colorants qui ont été testés dans le cadre de pile solaire à colorant à base de TiO_2 .

auteur	dye	$E(\text{Ru}^{3+/2+})$	$E^*(\text{Ru}^{3+/2+})$	i_{ph} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^2$)	V_{oc} (V)	ff (%)	IPCE	η (%)
Sayama ³⁶	Cyanine			2-9.9	0.39-0.59	55-66		0,6-2,6
	Merocyanine			3,1-5,6	0,32-0,42	59-66		0,6-1,5
-Complexes de ruthénium ³⁷	Ru(dcbpy)₂(NCS)₂	1,53	-0,32	15,1	0,52	10,8	80-85	
	Ru(dcpq) ₂ (NCS) ₂	1,54	-0,42	13,1			55	
	Ru(dcbiq) ₂ (NCS) ₂	1,6	0,08	0,8			5	
	Ru(dcbpy) ₂ (qdt) ₂	1,52	-0,42	11,1			45	
	Ru(dcbpy) ₂ (ecda) ₂	1,14	-0,46	5,4			30	
	Ru(dcbpy) ₂ (bdt) ₂	0,98	-0,48	2,1			7	
	Ru(dcphen) ₂ (NCS) ₂	1,52	-0,32	12,5			75	
	Ru(dcphen)(phen)(NCS) ₂	1,57	-0,42	8,8			30	
	Ru(mcphen) ₂ (NCS) ₂	1,44	-0,52	6,1			42	
	Ru(mcphen)(phen)(NCS) ₂	1,38	-0,62	4,5			7	
	Ru(dcbpy) ₂ (acac)	1,33	-0,44	13,2			52	
	Ru(tctpy)(NCS) ₃	1,34	-0,27	17,9			75	
	Ru(tctpy)(tfac)(NCS)	1,38	-0,27	18			70	
Renouard ³⁸	Ru(L)(SCN) ₂ L = 4',4''- diethoxycarbonyl- 2,2':6',2'':6'',2'''- quaterpyridine			18	0,65	65	75	
Anandan ³⁹	Ru(dcbpy) ₂ L, L=acridinedione			2,55-13,4	0,32-0,68	70-85		0,58- 7,74
	L ₂ = naphthyridine			1,8-4,5	0,23-0,80	69-80		0,29- 2,38

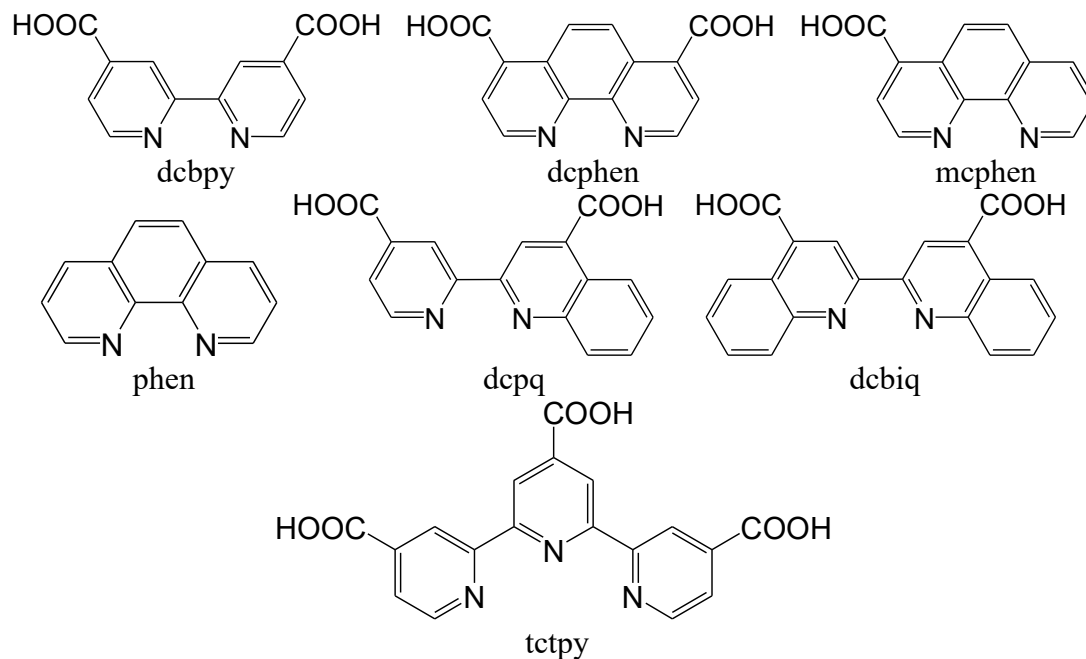


Tableau 25 : Exemples de molécules utilisées pour la sensibilisation du SC avec les potentiels des couples associés, le photocourant i_{ph} , la phototension V_{oc} , le facteur de remplissage ff, le IPCE et le rendement η . Les formules des ligands et leurs abréviations sont données sous le tableau

b) Etude de l'adsorption

Nous avons réalisé la sensibilisation des films de TiO_2 à l'aide d'un complexe de ruthénium, le cis-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)ruthénium(II) ou N3, Figure 118. Il s'agit du colorant classiquement utilisé découvert en 1993⁴⁰. Ce complexe possède des maxima d'absorption à 500 et 372 nm avec des coefficients d'extinction molaires de $1,3 \cdot 10^4$ et $1,33 \cdot 10^4$ respectivement. Ce complexe émet à 750 nm avec un temps de vie de 60 ns⁴¹.

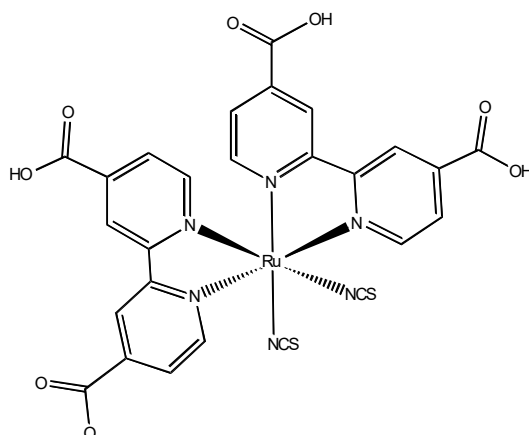


Figure 117 : Molécule de cis-dithiocyanatobis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)ruthénium(II) ($\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2$, (N3))

Protocole : Dans 10 mL d'éthanol, on ajoute 18 mg de N3, la solution est plongée dans un bain à ultrason pendant 30 minutes. Un film de TiO_2 est recuit pendant 30 minutes à 450°C , puis est plongé dans la solution encore chaud. Le film est conservé ainsi pendant 24h à 280K.

• Spectrométrie UV-visible

Des mesures ont été réalisées avec pour objectif de réaliser un étalonnage de solutions de colorant pour le dosage. Un autre objectif étant de vérifier qualitativement et quantitativement l'adsorption du colorant sur les différents films de TiO_2 .

Le spectre d'absorption de N3 dans l'eau présente 3 bandes distinctes. Une bande intense dans l'UV est présente à 310 nm qui correspond à une transition $\pi-\pi^*$ du ligand⁴². Les deux autres bandes, 372 et 500 nm, proviennent du transfert de charge métal-ligand correspondant aux transitions des orbitales t_{2g} du métal à l'orbitale π^* du ligand⁴³, Figure 118. De manière générale, on utilise un diagramme d'énergie simplifié du complexe de ruthénium basé sur celui de complexes hexacyano du fer⁴⁴. Bien que ces complexes n'aient pas strictement une symétrie octaédrique, (C_2 pour N3), cela entraîne qu'il n'est pas strictement correct de considérer les orbitales t_{2g} , mais c'est une bonne approximation.

Des mesures ont été réalisées à différents pH entre 2 et 13, mais nous n'avons pas observé de différences importantes tant au niveau des longueurs d'onde que des intensités, Figure 118-a.

L'étalonnage a été réalisé sur les 3 bandes principales du colorant N3 pour avoir plus de précision lors du dosage à pH 12, Figure 118-b.

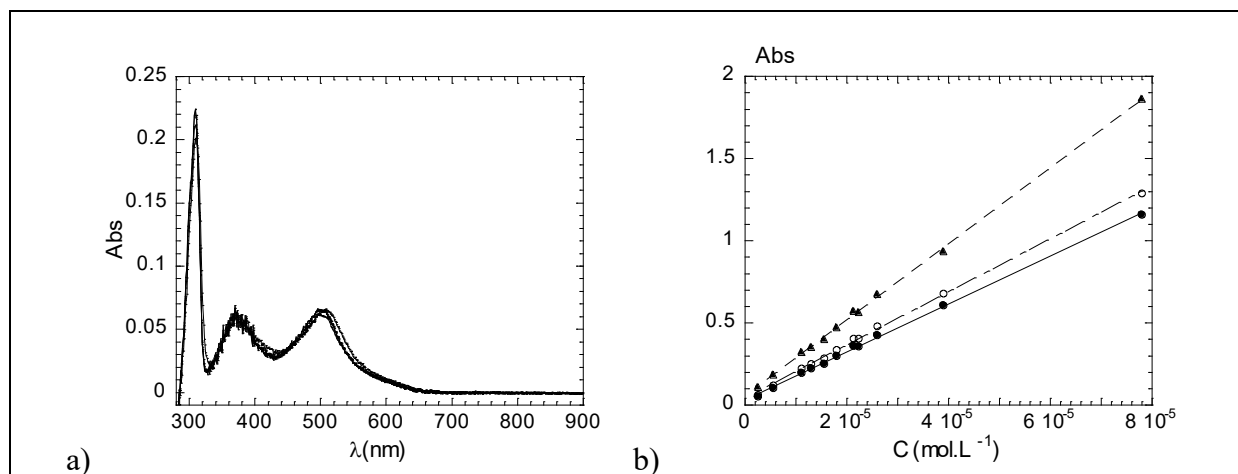


Figure 118 : Influence du pH sur le spectre d'absorption de N3 (a), Courbes d'étalonnage de solutions de N3 dans l'eau à pH 12 aux différentes longueurs d'ondes, (●) 500, (○) 370, (▲) 310 nm (b)

$$(●) y = 3,109.10^{-3} + 1,457.10^4 x, R = 0.999$$

$$(○) y = 4,044.10^{-3} + 1,618.10^4 x, R = 0.999$$

$$(▲) y = 5,702.10^{-3} + 2,311.10^4 x, R = 0.999$$

Le dosage du colorant adsorbé est effectué comme suit : un film de TiO₂ avec le colorant adsorbé est plongé dans un volume connu d'une solution de soude à pH 12, le colorant se désorbe totalement. La solution de colorant est ensuite dosée par spectrométrie UV-visible à 500, 370 et 300 nm. Le Tableau 26 reporte des données observées sur l'adsorption du colorant sur différents échantillons de films de TiO₂. Nous pouvons observer que la quantité de colorant adsorbé sur nos échantillons est quasiment la même pour tous. Si on prend, par exemple l'échantillon B12, nous avons vu au chapitre 4 qu'en grattant un film nous obtenons la même surface BET que pour la poudre. Ayant mesuré la masse approximative d'un film (B12) : 3.10^{-4} g, nous obtenons une surface exposée de 330 cm². De plus, si nous partons du volume du film : $S \times l = 1,32.10^{-4}$ cm³, généralement une porosité de 50% est avancée⁴⁵, connaissant la densité nous obtenons une masse de $2,75.10^{-4}$ g et donc une surface exposée de 300 cm². Les deux méthodes de mesures sont en accord.

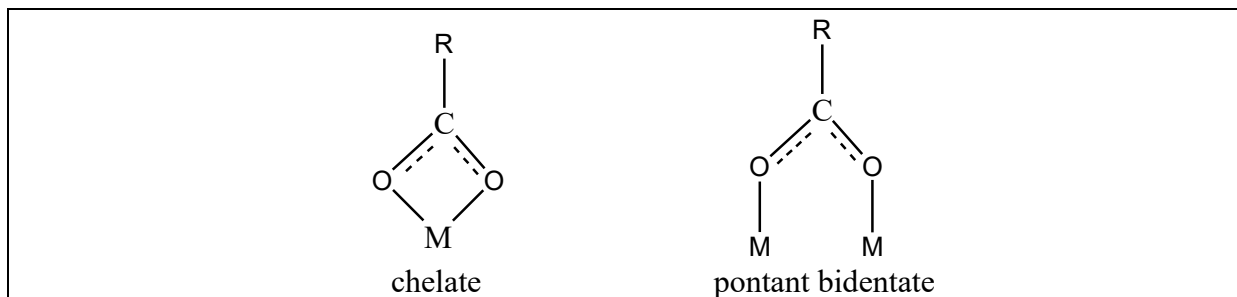
Echantillon	B12	F48	A2	F64	F47	Ru7
N (mol) dye	$1,37.10^{-8}$	$1,01.10^{-8}$	$1,32.10^{-8}$	$1,28.10^{-8}$	$1,23.10^{-8}$	$1,64.10^{-8}$
Sgéo (cm ²)	1,32	1,54	1,33	1,42	1,41	1,52
e (μm)	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Sbet (m ² /g)	110	40	180	195	200	120
S _{exposée} (cm ²)	300	120	460	530	590	380
C (mol/cm ²)	$4,56.10^{-11}$	$8,40.10^{-11}$	$2,87.10^{-11}$	$2,41.10^{-11}$	$2,08.10^{-11}$	$4,31.10^{-11}$

Tableau 26 : Quantité de N3 adsorbé et surface exposée des films pour différents échantillons

Les surfaces exposées des films sont de 100 à 400 fois plus grande que les surfaces géométriques. La quantité de colorant adsorbée semble être proche pour les différents échantillons testés ce qui nous permet de comparer les films directement. D'après *Shklover et al*⁴⁶, la surface occupée par une molécule correspond à 1,5 nm², ce qui correspond à une occupation de la surface de 40% environ pour B12.

- Modes d'absorption

Plusieurs modes d'accrochement du colorant sont possibles. Il semble tout de même que le mode d'absorption fasse intervenir 2 carboxylates de chacun des 2 groupes bipyridiles différents, mais il y a encore 2 possibilités d'accrochage du groupe COO : ^{47, 48}



Les colorants utilisés sont en général des acides, ils perdent des protons lors de l'adsorption et ceux-ci vont s'adsorber ou s'intercaler ^{49, 50}.

Dans cette partie, nous avons réalisé l'étude de l'adsorption du colorant sur les films de TiO₂. Nous avons observé également que les quantités adsorbées sur les différentes surfaces sont sensiblement les mêmes.

3. Photosensibilisation, étude des phototensions développées

a) Bibliographie

Après adsorption du colorant, les films d'oxydes de titane ont été testés dans différentes conditions dans le but de mesurer le potentiel de circuit ouvert (V_{oc}) sous éclairage. Le milieu de référence des piles solaires reste l'acétonitrile (AN). Le milieu d'étude doit être composé d'un solvant et d'un couple redox soluble dans le milieu, classiquement le couple I₃⁻/I⁻ est utilisé. La nature des espèces redox, des contre-cations ou du solvant sont des paramètres importants à prendre en compte sur les performances des DSSC, au même titre que le colorant ou le TiO₂.

Quand le SC TiO₂ est illuminé, le niveau de Fermi de la contre-électrode et le potentiel redox de l'électrolyte restent constants car il n'y a pas de changement de composition de l'électrolyte. En revanche, le niveau de Fermi du SC change significativement produisant une phototension de circuit ouvert (V_{oc}), celui-ci reflète les variations de l'interface SC/électrolyte⁴⁵.

- Influence du cation

Des études ont montré que le V_{oc} augmente avec la taille du contre-cation des ions iodures, Figure 119. Ceci indique que la présence de cations affecte l'énergétique de l'interface. Pour des électrodes nanoporeuses de TiO₂, lorsque les électrons s'accumulent dans la bande de conduction, des cations s'adsorbent à la surface ou s'intercalent dans le TiO₂ pour compenser la charge, ce qui conduit à différents potentiels de la bande de conduction, les décalant positivement avec la diminution de la taille du cation. Pour Li⁺ et Na⁺, l'intercalation peut se produire alors que pour K⁺, Rb⁺ et Cs⁺ seule leur adsorption à la surface du TiO₂ est possible ⁵¹.

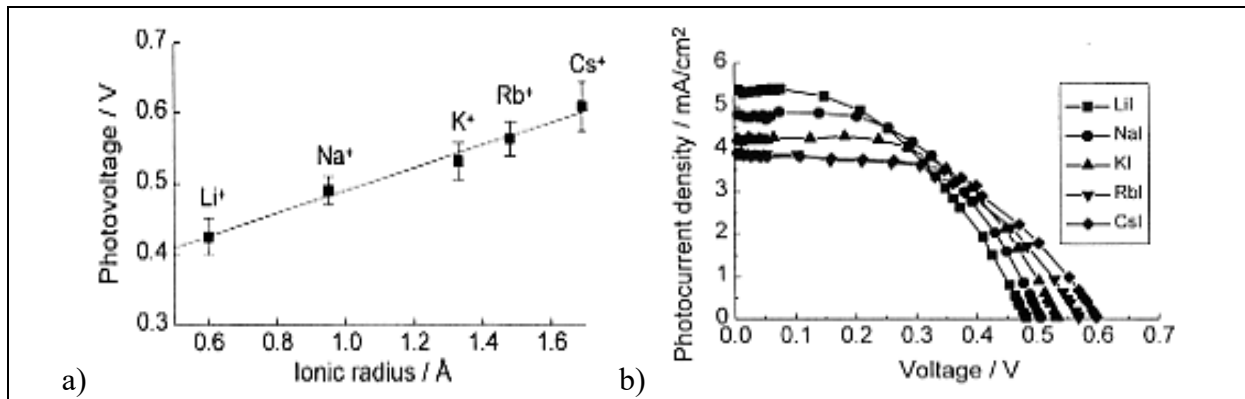


Figure 119 : Influence de la nature du cation sur le V_{oc} d'une cellule solaire (a) ; Courbes intensité-potential d'une cellule solaire (b) d'après Liu ⁽⁵¹⁾ (avec I_2 10 mM et I^- 100 mM dans l'acétonitrile)

D'autres cations ont été utilisés tels que Pr_4NI ou Bu_4NI qui ont donné de bons résultats sur la valeur du V_{oc} ⁵². Des mesures conduites par voltammétrie cyclique ont permis la détermination du niveau d'énergie de la bande de conduction de TiO_2 dans un milieu LiI (-0,3V/ENH) ou Pr_4NI (-0,7V/ENH).

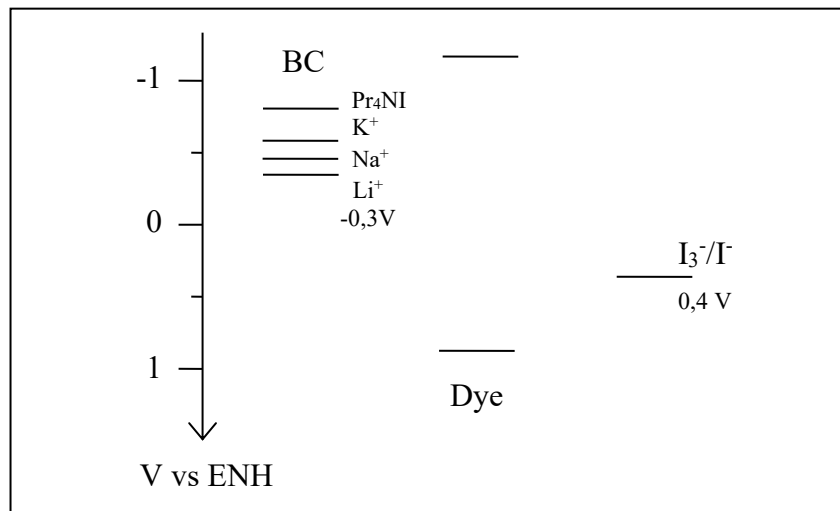


Figure 120 : Diagramme d'énergie d'une cellule solaire de TiO_2 sensibilisée par un colorant d'après Hara ⁽⁵²⁾

• Influence du solvant

Le solvant de référence des DSSC est l'acétonitrile car il est stable, peu visqueux, il a une grande conductivité ionique et il est inerte vis-à-vis du TiO_2 ou du colorant. Cependant, des valeurs intéressantes de V_{oc} ont pu être obtenues dans d'autres milieux tels que le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou dans des milieux alcooliques (éthanol ou méthanol). Les valeurs de V_{oc} obtenues sont plus grandes (DMSO) que dans l'acétonitrile. Le niveau de la BC doit subir un abaissement d'énergie dû à ces solvants. Un point négatif consiste en la désorption partielle du colorant après mesure ce qui les rend donc inutilisables à long terme ⁵².

Des électrolytes solides sont à l'étude afin de renforcer la stabilité des piles solaires comme par exemple des polymères (poly(3,4-éthylène-dioxythiophène), $\eta = 0,5\%$) ⁵³, des matériaux amorphes, des gels ($\eta = 5,9\%$) ⁵⁴ ou des sels fondus ($(Bu_2MeS)I : AgI : I_2$, $\eta = 3,1\%$) ⁵⁵. Pour l'instant, des problèmes se posent au niveau des contacts électroniques et de la recombinaison des charges qui est importante.

- Autres paramètres

Le traitement des films par différents acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) révèle des différences importantes au niveau de la réponse en phototension, en fonction de sa nature et/ou de sa concentration. Il s'agit d'effet de surface avec l'adsorption de contre-ions (SO₄⁻, PO₄³⁻) ou en favorisant l'adsorption des colorants⁵⁶.

La dépendance du photocourant et de la phototension à la température a été montrée par *Sebastian et al*⁵⁷. I_{ph} augmente avec la température lorsque celle-ci est supérieure à la température ambiante. Le V_{oc} augmente lorsque la température diminue et est inférieure à la température ambiante. La cause de cette dépendance proviendrait de la limitation de la diffusion du mécanisme de conduction.

b) Partie expérimentale

Le montage suivant a été réalisé afin de mesurer le potentiel de circuit ouvert (V_{oc}). Dans une cuve en verre, on place un film sensibilisé, une électrode de référence (ESM) et une contre-électrode (Pt), Figure 121. Le film est alors éclairé par une lampe dans le visible, et le V_{oc} est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de Platine, E_{Pt} est proportionnel au rapport I₃⁻/I⁻ dans la solution.

$$E_{Pt} = E^{\circ} + \frac{kT}{2q} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

Une photodiode au silicium permet de vérifier la constance du flux qui traverse la cuve. Les expériences ont été réalisées soit en milieu aqueux, soit en milieu organique (acétonitrile, diméthylsulfoxyde ou éthanol) sous un flux d'argon.

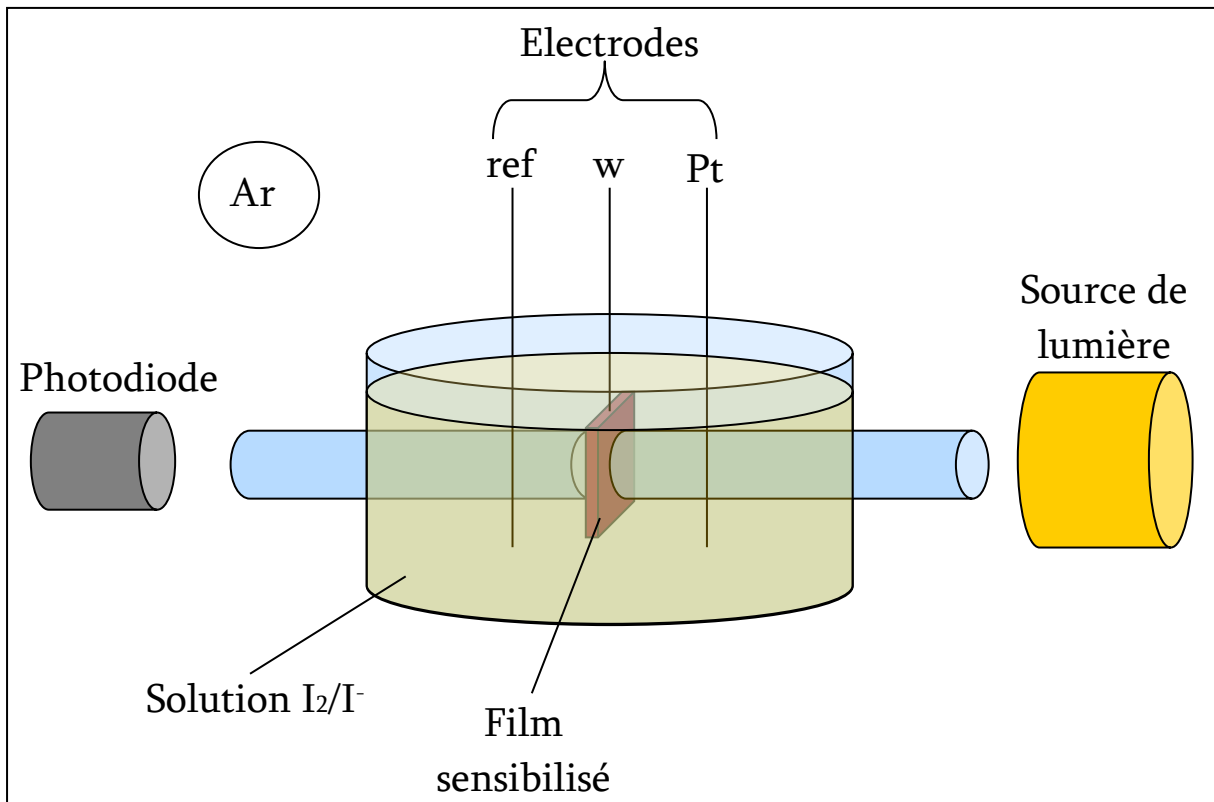


Figure 121 : Schéma du montage réalisé pour la détermination du Voc

• Calibration

- Flux

Dans un premier temps nous avons réalisé l'étalonnage de la lampe et des solutions utilisées, la Figure 122 donne le potentiel de la photodiode en fonction de $\ln(1/d^2)$, grandeur proportionnelle au flux.

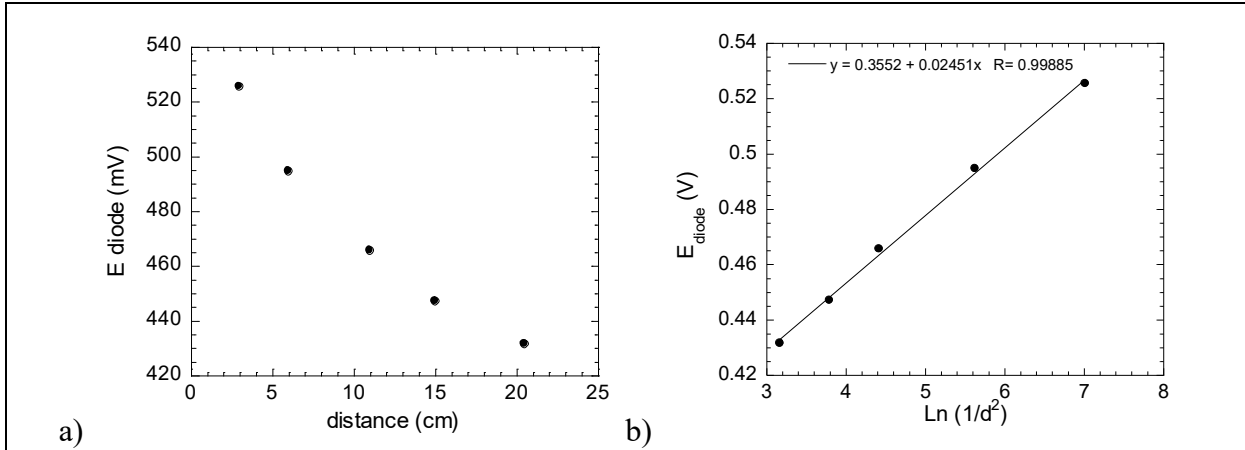


Figure 122 : Potentiel de la photodiode de silicium en fonction de la distance de la source lumineuse en cm (a) et Potentiel en fonction de $\ln(1/d^2)$, avec d en mètre

Le potentiel de la diode peut être exprimé de la façon suivante : $E_d = \frac{AkT}{q} \ln \frac{\phi}{j_0}$ ⁵⁸, le paramètre A est déterminé sur la courbe 9-b, a bien une valeur de 0,95 pour une valeur attendue de 1.

- Potentiel de l'électrode de platine en fonction de la concentration en iode

La Figure 123 permet de rendre compte de la quantité de I_2 ajoutée en fonction du potentiel de l'électrode de Platine dans nos conditions d'étude. On observe bien une droite lorsqu'on trace $\log([I_2])$ en fonction de E, la pente de cette droite est 0,03 V.

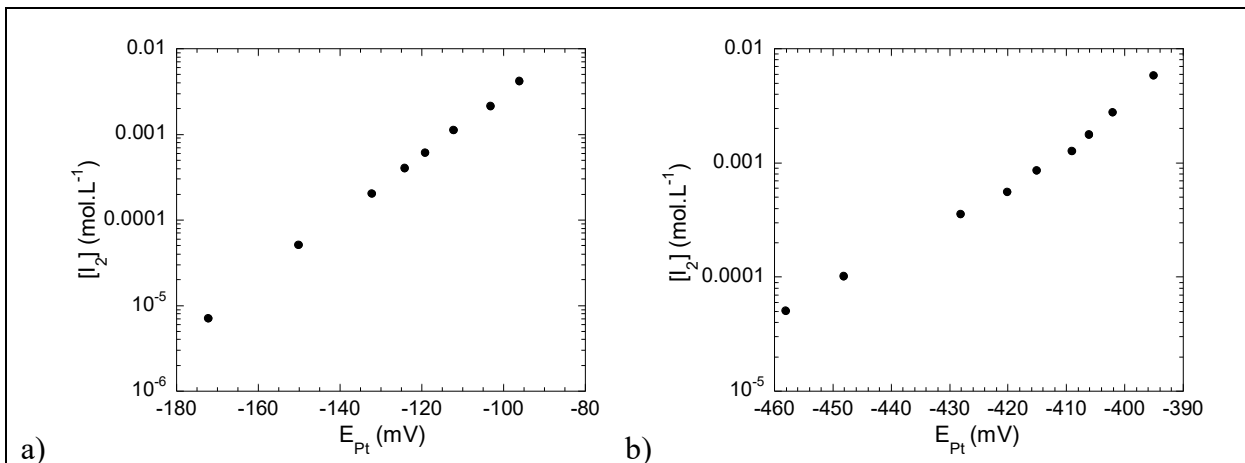


Figure 123 : Calibration de la concentration en iode dans le milieu par rapport au potentiel de platine (a) dans l'eau, (b) dans l'acétonitrile

c) Mesure du V_{oc} en fonction de $[I_2]$ et mesure de la réversibilité

Dans la littérature, différentes hypothèses sont données sur les facteurs influençant la phototension (V_{oc}). Deux modèles ont été proposés, l'un postule qu'une forte valeur du rapport $[I_3^-]/[I^-]$ tend à accroître le champ électrique interfacial et donc à augmenter la phototension⁵⁹. Le deuxième postule qu'une valeur faible de ce rapport augmente la différence entre E_{redox} et la HOMO du dye qui permet une augmentation du V_{oc} ⁶⁰. D'un autre point de vue, on peut aussi postuler que la phototension est essentiellement limitée par la recombinaison des électrons injectés dans le TiO_2 avec le cation dye (D^+) ou avec l'iode, de plus la régénération du cation dépend de la concentration en I^- . Ce modèle tient compte d'une préférence pour un faible rapport $[I_3^-]/[I^-]$ pour un meilleur V_{oc} . L'expression du potentiel tenant compte de la concentration en iode est le suivant :

$$E_{Pt} = E^\circ + \frac{kT}{2q} \ln \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \quad (8)$$

Les mesures dans l'eau ont été réalisées à pH 1, afin de limiter la désorption du colorant, ce qui explique les faibles valeurs de V_{oc} obtenues. Les courbes présentent toutes la même allure, nous observons un plateau aux faibles concentrations en iode (zone 1), puis nous observons une décroissance du V_{oc} lorsque la concentration en iode augmente (zone 2). De fortes concentrations en iode semblent défavorables au V_{oc} .

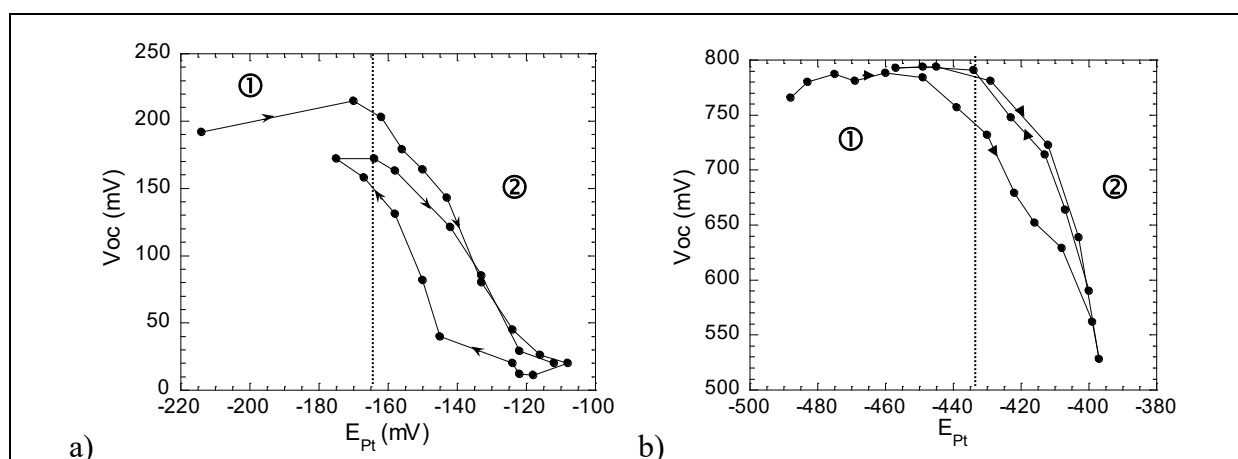


Figure 124 : V_{oc} d'anatase (A2) en fonction de la concentration en I_3^- en milieu H_2SO_4 à pH 1 (a), V_{oc} d'un film d'anatase (A2) en fonction de la concentration en iode en milieu acétonitrile, et mesure de la réversibilité (b)

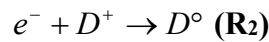
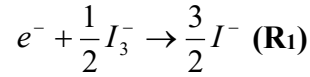
Les courbes forment une hystérèse et le système n'est pas parfaitement réversible, le retour à des concentrations en iode faibles est décalé vers des V_{oc} plus faibles, Figure 124-a. En revanche, à partir d'un certain seuil, le V_{oc} retrouve sa valeur d'origine et lors du rajout de I_2 (2^{ème} cycle), la courbe est quasiment identique à la première fois. Ces observations indiquent bien la réversibilité du système vis-à-vis de I_3^- , mais il y a une certaine latence lors du retour, peut être dû au piégeage de molécules de I_3^- dans les pores du film.

La réversibilité a aussi été explorée en milieu acétonitrile. Celle-ci est bien meilleure qu'en milieu aqueux, Figure 124-b. L'hystérèse est beaucoup moins large que dans l'eau. Au cours du premier cycle, le V_{oc} est ici plus grand lors du retour qu'à l'aller. Les valeurs se superposent ensuite parfaitement dès le second cycle.

• Discussion, modélisation des courbes

Les courbes expérimentales indiquent clairement que pour des faibles concentrations en I_3^- un palier est observé, puis le V_{oc} décroît fortement avec de plus fortes concentrations. Un fort rapport $[I_3^-]/[I^-]$ est donc néfaste à la phototension.

La phototension de la cellule est celle pour laquelle le courant d'injection est égal au courant de recombinaison $J_{inj} = J_{rec}$. La génération des porteurs est proportionnelle au flux de photon : $J_{inj} = K\Phi$. Le courant de recombinaison peut procéder selon deux voies :



avec K_1 et K_2 les constantes cinétiques respectives des réactions (R1) et (R2). Le courant de recombinaison peut être exprimé comme suit :

$$J_{rec} = K_1 n [I_3^-]^m + K_2 n [D^+] \quad (9)$$

avec n la concentration en électron dans TiO_2 et m l'ordre de la réaction. A partir de la distribution de Fermi, n peut être obtenu :

$$n = N_c^0 \exp\left(\frac{(E_{fn} - E_c)}{kT}\right) = N_c^0 \exp\left(\frac{(E_{fn} - E_{redox} + E_{redox} - E_c^0 + E_c^0 - E_c)}{kT}\right) \quad (10)$$

avec N_c^0 la densité d'état dans la bande de conduction et E_c sa position (E_c^0 est la position dans le noir), E_{fn} est le quasi niveau de Fermi des électrons dans le TiO_2 dans le noir. Par définition $qV_{oc} = E_{fn} - E_{redox}$, k la constante de Boltzmann et T la température, de plus nous formons l'hypothèse que le déplacement de la bande de conduction sous illumination est proportionnel au V_{oc} :

$$E_c^0 - E_c = \left(\frac{1}{A} - 1\right) qV_{oc} \quad (11)$$

alors l'expression de n peut s'écrire :

$$n = N_c^0 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{AkT}\right) \quad (12)$$

et donc le V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(\frac{K\Phi}{K_1 N_c^0 [I_3^-]^m + K_2 N_c^0 [D^+]}\right) \quad (13)$$

avec A le facteur d'idéalité, q la charge de l'électron, cette expression montre qu'à faible concentration en I_2 , le V_{oc} est indépendant de la concentration alors qu'à partir d'une certaine valeur, le V_{oc} décroît de façon logarithmique avec la concentration en iode.

Une deuxième hypothèse pourrait être que l'augmentation de E_f se fait à position de bandes constantes, mais en chargeant une densité exponentielle d'états⁶¹.

En première approximation, nous faisons la supposition que $[D^+]$ ne varie pas avec le flux, que cette concentration est régulée par la réaction avec I^- et que la concentration en électron dans le TiO_2 est toujours la même.

• Influence du pH

Les mesures de V_{oc} ont été réalisées sur des films de A2 dans l'eau mais pour différents pH, Figure 125. Les mesures sont réalisées avec NaI ou LiI 0,1 mol.L⁻¹. On observe très nettement une valeur optimale du pH autour de 3 pour le colorant N3, pour laquelle le V_{oc} est maximum. Pour des pH supérieurs à 3, on observe une nette diminution qui est en fait liée à la désorption du colorant entraînant une diminution du V_{oc} . Pour des pH inférieurs à 3, la diminution du V_{oc} semble linéaire, on a une droite V_{oc} (mV) = 52,23 pH + 342,75 R = 0,995 lorsque NaI est utilisé. Une pente très proche est obtenue si on utilise LiI au lieu de NaI. Ceci montre que les variations de V_{oc} observées sont bien liées à l'adsorption (ou désorption) de protons et non pas à celle de Na⁺ ou Li⁺, la différence entre ces deux cations est masquée en milieu aqueux.

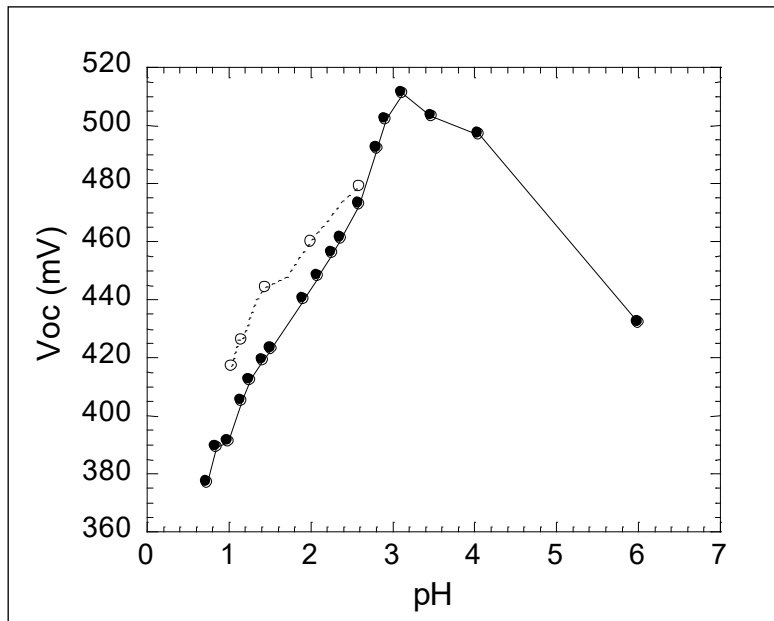


Figure 125 : Voc d'un film sensibilisé de A2 en fonction du pH dans l'eau, (●) KI, (○) LiI, les mesures sont relevées au bout de 5 min d'éclairement

Avec le pH, il y a modification de la surface de l'oxyde, avec adsorption ou désorption de H⁺, ce qui va induire une charge positive ou négative à la surface du solide dépendante du pH (cf. Annexe 1). Par exemple, lorsque le pH augmente, des oxygènes de surface faiblement coordonnés vont donner des sites forts de Lewis (ils donnent facilement leurs électrons). Sur un diagramme d'énergie, ils ont un niveau plus négatif qu'un oxygène coordonné, ils donnent un électron ou capturent un trou plus facilement. L'énergie de la bande de conduction est donc abaissée.

Dans cette étude le potentiel redox reste constant puisque les concentrations en iode et en iodure sont fixées. Dans le cas de la mesure $V_{oc} = f(E_{Pt})$, c'est le potentiel redox (E_{redox}) qui augmente avec la concentration en iode, tandis que la bande de conduction ne voit pas son énergie varier. On constate que le V_{oc} diminue lorsque que E_{redox} augmente. Il semble donc qu'il n'est pas possible d'expliquer ces variations opposées de V_{oc} par le fait que cette valeur est déterminée par la différence $E_{BC} - E_{redox}$, comme cela est proposé dans certains modèles⁶². Cela veut donc dire que l'énergétique du système sous illumination est différente et plus compliquée que dans le noir. Il semble que les niveaux du colorant interviennent dans la mesure du V_{oc} , ils se décalent par rapport à E_{BC} et/ou E_{redox} sous éclairnement.

● Influence du flux

Afin de mieux caractériser les phénomènes de recombinaison, c'est-à-dire en déterminant les différents paramètres, nous avons réalisé des mesures de V_{oc} en fonction du flux en modifiant la distance à la lampe, le flux étant proportionnel à $1/d^2$. Nous avons réalisé des expériences en deux points, sur le plateau (zone 1) là où les recombinaisons avec le colorant sont prédominantes, et dans la pente (zone 2) là où les recombinaisons avec l'iode sont prédominantes en fonction de la concentration en iode. En traçant le V_{oc} en fonction de $\ln(1/d^2)$, nous obtenons une droite dans les deux cas, Figure 126. La pente des droites nous donne accès au paramètre A (facteur d'idéalité). Les pentes relevées sont quasiment semblables et nous donne une valeur de $A = 1,8$. Cette valeur unique semble indiquer que A est indépendant de l'accepteur d'électrons, c'est à dire du mécanisme de recombinaison. Pour les électrons il s'agit sans doute des mêmes états initiaux (TiO_2) et finaux (I_3^-). Cette valeur indique sans doute que dans les deux cas la recombinaison s'effectue avec l'iode et que lorsque nous sommes sur le plateau (zone 1), la réaction entre I^- et D^+ induit une concentration en I_3^- constante sur ce domaine, ce qui entraîne un V_{oc} constant.

Nous pouvons également remarquer que les droites sont parallèles avec un écart constant de 60 mV.

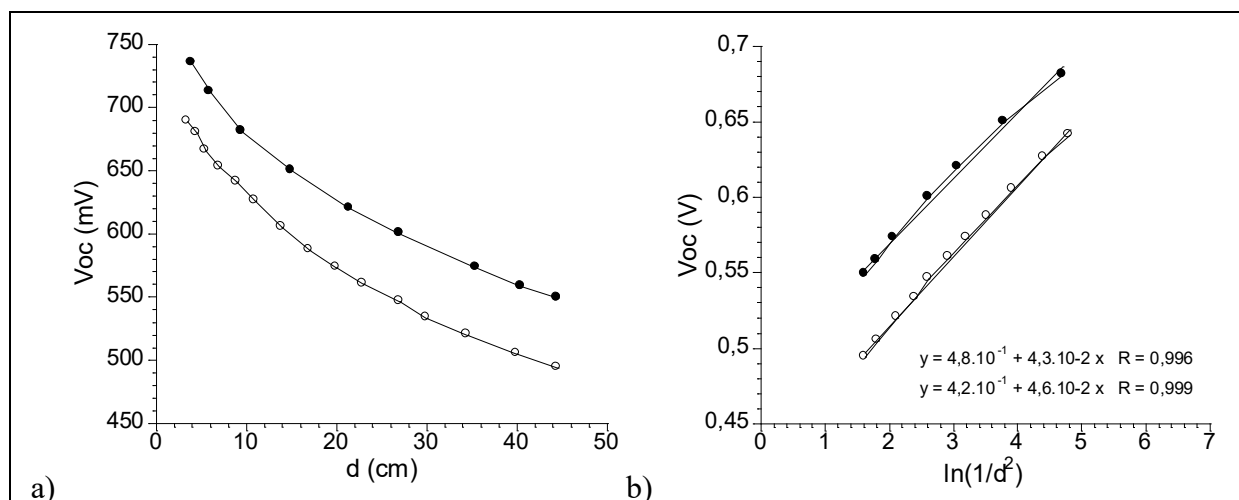


Figure 126 : Influence de la distance de la lampe sur le V_{oc} de rutile (F52) en milieu acétonitrile (a) et V_{oc} en fonction de $\ln(1/d^2)$ (b), avec (●) les valeurs prises sur le plateau ($E_{Pt} = -440$ mV) et (○) dans la pente ($E = -397$ mV)

● Influence de la température

Nous avons regardé quelle était l'influence de la variation de température sur le V_{oc} . La Figure 127 présente cette variation en fonction de la température en nous plaçant soit à faible $[I_3^-]$ (plateau) soit à forte $[I_3^-]$ (pente). Une première observation est que le V_{oc} diminue quand la température augmente ce qui est en accord avec la littérature⁵⁷. Les pentes observées sont différentes dans ces deux cas et la température n'a pas la même influence sur le V_{oc} selon la concentration en iode.

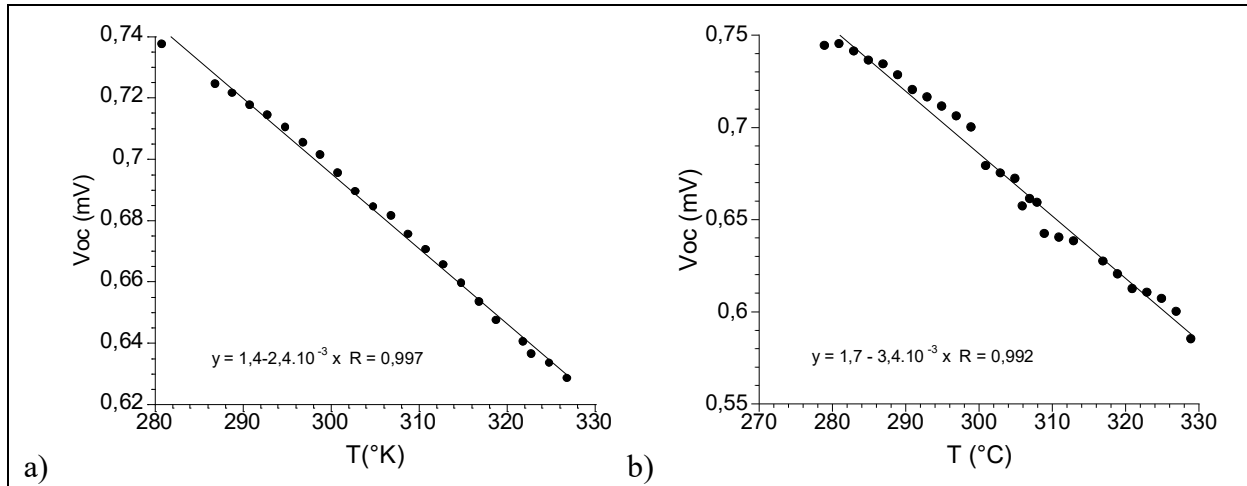


Figure 127 : Variation du V_{oc} en fonction de la température en milieu acétonitrile (a) sur le plateau et (b) dans la pente

De ces courbes, nous pouvons tirer quelques informations. Si on exprime $K_n = k_n^0 \exp(-E_a/kT)$, (avec k_n^0 la constante cinétique et E_a l'énergie d'activation) et en prenant une expression simplifié du V_{oc} en fonction de la concentration en iode :

- sur le plateau les recombinaisons avec I_2 sont négligées:

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \frac{K\Phi}{k_2^0 \exp\left(-\frac{E_a^{D^+}}{kT}\right) N_c^0 [D^+]} \quad (14)$$

$$V_{oc} = \left(\frac{Ak}{q} \ln \frac{K\Phi}{k_2^0 N_c^0 [D^+]} \right) T + \frac{A.E_a^{D^+}}{q} \quad (15)$$

donc l'ordonnée à l'origine nous donne accès à l'énergie d'activation : $E_a^{D^+} = 0,95 \text{ V}$

- sur la pente les recombinaisons avec D^+ sont négligées:

$$V_{oc} = \left(\frac{Ak}{q} \ln \frac{K\Phi}{k_1^0 N_c^0 [I_3^-]^m} \right) T + \frac{A.E_a^{I_3^-}}{q} \quad (16)$$

donc l'ordonnée à l'origine nous donne accès à l'énergie d'activation : $E_a^{I_3^-} = 0,8 \text{ V}$

Puisque sur le plateau, les recombinaisons sont principalement dues au colorant, l'énergie d'activation $E_a^{D^+}$ peut correspondre à la différence d'énergie entre la HOMO du colorant et les états de surface du TiO_2 situés sous le gap (*cf* chapitre 4) comme nous l'avons vu précédemment. Ces états de surface se situent 0,6 V en dessous de la bande de conduction. Dans la pente, les recombinaisons sont fonctions de la concentration en iode, $E_a^{I_3^-}$ peut correspondre à la différence entre les états de surface et le potentiel redox du couple I_3^-/I^- . Il est donc possible de placer les différents niveaux d'énergie les uns par rapport aux autres du système TiO_2 /colorant/électrolyte sous illumination sachant que le gap est de 3,4 eV environ et la différence entre la LUMO et la HOMO du colorant est de l'ordre de 1,8 eV, nous pouvons donner une représentation énergétique de l'interface dans l'acétonitrile, Figure 128.

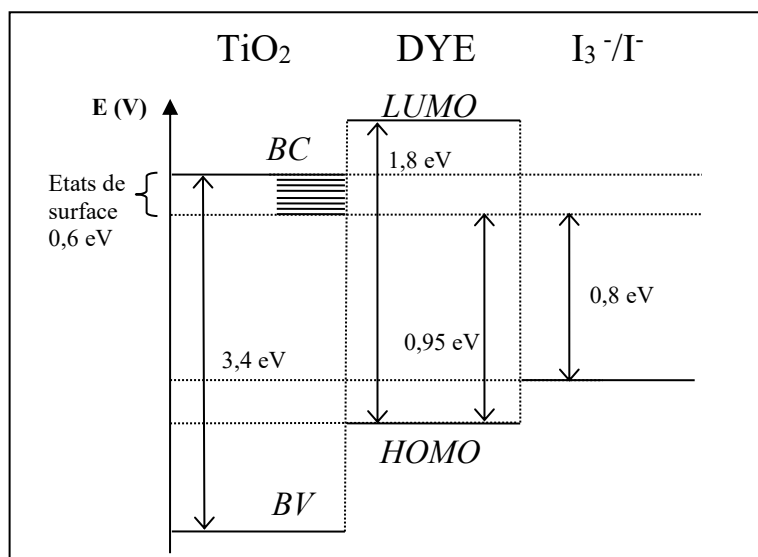


Figure 128 : Représentation énergétique relative de l'interface d'une DSSC sous éclairage dans l'acétonitrile

- Ordre de la réaction

Nous avons voulu déterminer l'ordre de la réaction de recombinaison avec $[I_2]$. Si on se place à forte concentration en iode on peut écrire :

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \left(\ln \frac{K\Phi}{K_1 N_c} - m \ln [I_3^-] \right) \quad (17)$$

donc on trace $V_{oc} = \ln [I_3^-]$ dans le domaine où les recombinaisons liées à l'iode sont majoritaires, c'est-à-dire là où le V_{oc} décroît et nous relevons une valeur moyenne de 2. Cette valeur a déjà été avancée dans la littérature ⁶³.

d) Influence de différents paramètres

- Influence de la phase ou des mélanges de phase

- V_{oc} , influence de la phase, de la taille et de la morphologie des particules

La Figure 129 donne les variations de V_{oc} en fonction de la concentration en iode pour différents échantillons de TiO_2 .

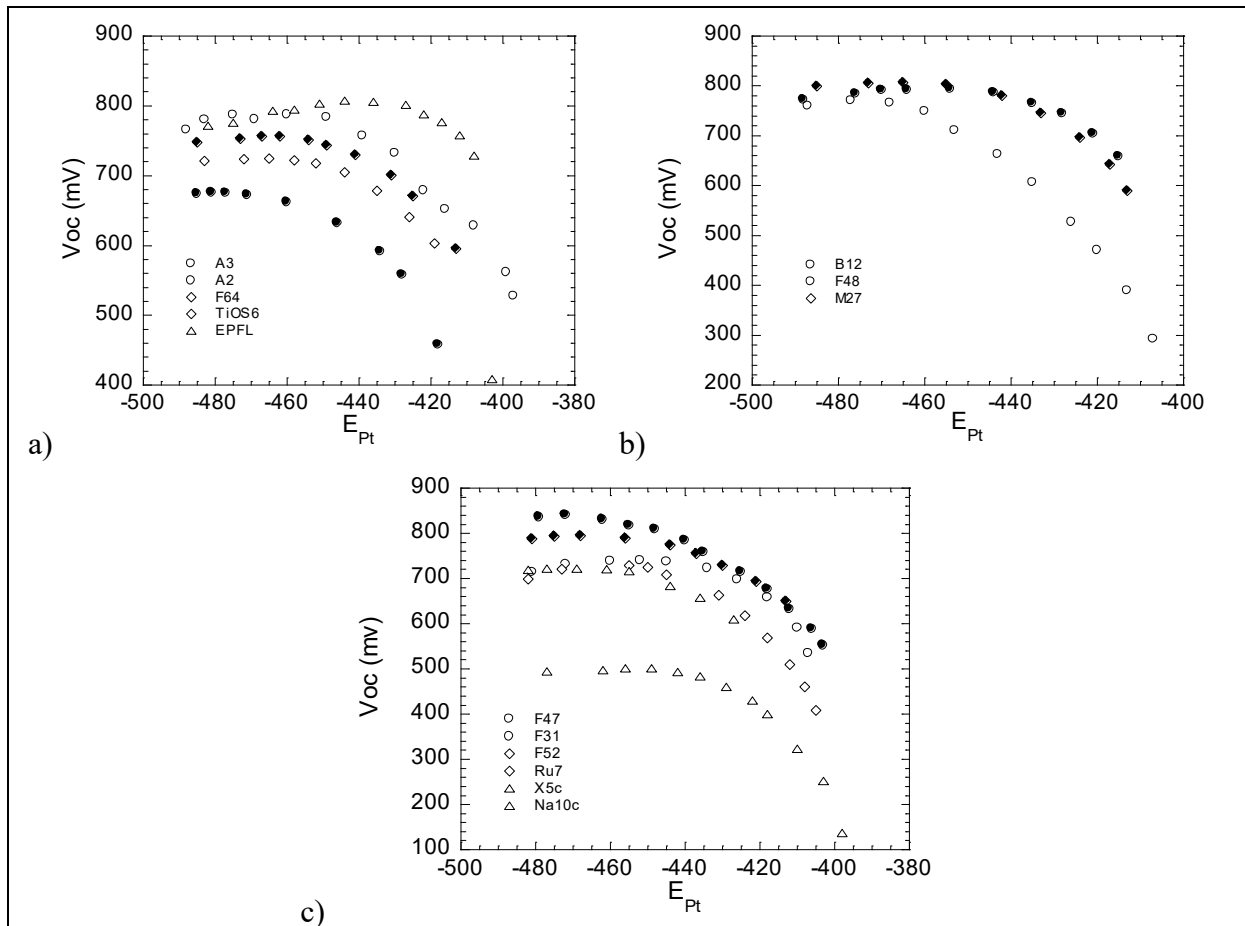


Figure 129 : V_{oc} mesuré en fonction de la concentration en iode (a) pour l'anatase (b) pour la brookite et (c) pour le rutile pour différents échantillons en milieu cétonitrile

- Anatase :

Pour des particules sphériques A2 et A3, le V_{oc} est abaissé pour de trop petites tailles (5 nm), ce qui est sans doute dû à un taux de recombinaison plus élevé. La morphologie ne semble pas être un paramètre critique car les particules F64 donnent un V_{oc} très proche de A2 alors que ce sont des bâtonnets, Figure 129-a. Bien que les particules TiOS6 aient une taille proche de A2, elles donnent un V_{oc} bien plus bas, certainement dû à un effet de surface, car ces particules ont été synthétisées en milieu sulfate concentré. Le meilleur V_{oc} est enregistré pour l'anatase est de 790 mV (A2).

- Brookite :

Pour les films de brookite, on n'observe pas de différence entre B12 et M27 qui sont composés de particules quasi-identiques mais qui sont agrégées dans le cas de B12. Pour F48, composé de particules beaucoup plus allongées et plus grandes, le V_{oc} max est identique. On observe cependant une décroissance beaucoup plus tôt, les recombinaisons avec l'iode interviennent plus tôt, Figure 129-b. Le meilleur V_{oc} enregistré pour la brookite est de 800 mV (B17).

-Rutile :

Pour les particules de rutile, on peut observer des différences importantes en fonction de la morphologie. Des particules de taille semblable F47 (plaquettes) et F52 (sphères) présentent un V_{oc} similaire. Pour les bâtonnets, F31, Ru7 et X5c, un V_{oc} plus faible est mesuré mais aucune différence marquante n'est visible. De façon analogue à TiOS6, les particules synthétisées en

milieu concentré en nitrate (Na10c) ne sont pas adéquates pour des dispositifs photovoltaïques car le V_{oc} est beaucoup plus bas. Le meilleur V_{oc} enregistré pour le rutile est de 840 mV (F47).

- Influence de la phase :

La première constatation est que quelle que soit la phase, anatase, brookite ou rutile, le V_{oc} est quasiment le même. L'anatase ne semble pas meilleure que les autres phases cristallines. Pour des particules sphéroïdales A2, F52, M27 on a: $V_{oc} Ru > V_{oc} Bro > V_{oc} An$. Alors que pour des morphologies baguettes Ru7 et F48, on a $V_{oc} Bro > V_{oc} Ru$ et pour F31 et F64 on a $V_{oc} An > V_{oc} Ru$. Il n'y a donc pas de règle à tirer quand à une phase meilleure que l'autre. Cependant, les morphologies bâtonnets semblent être à éviter. En revanche, le rutile et la brookite semblent tout à fait compétitifs. Nous constatons qu'il s'agit plus d'un problème de taille et de morphologie que de phase. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons F47 et F52.

Ces résultats sont très intéressants, cependant le V_{oc} ne permet pas de juger du rendement d'une pile, il faudrait des expériences complémentaires avec des mesures de photocourant.

- V_{oc} de mélanges de phases

Des mélanges de phases (1:1 en masse) ont été réalisés afin de voir l'influence sur le V_{oc} , Figure 130.

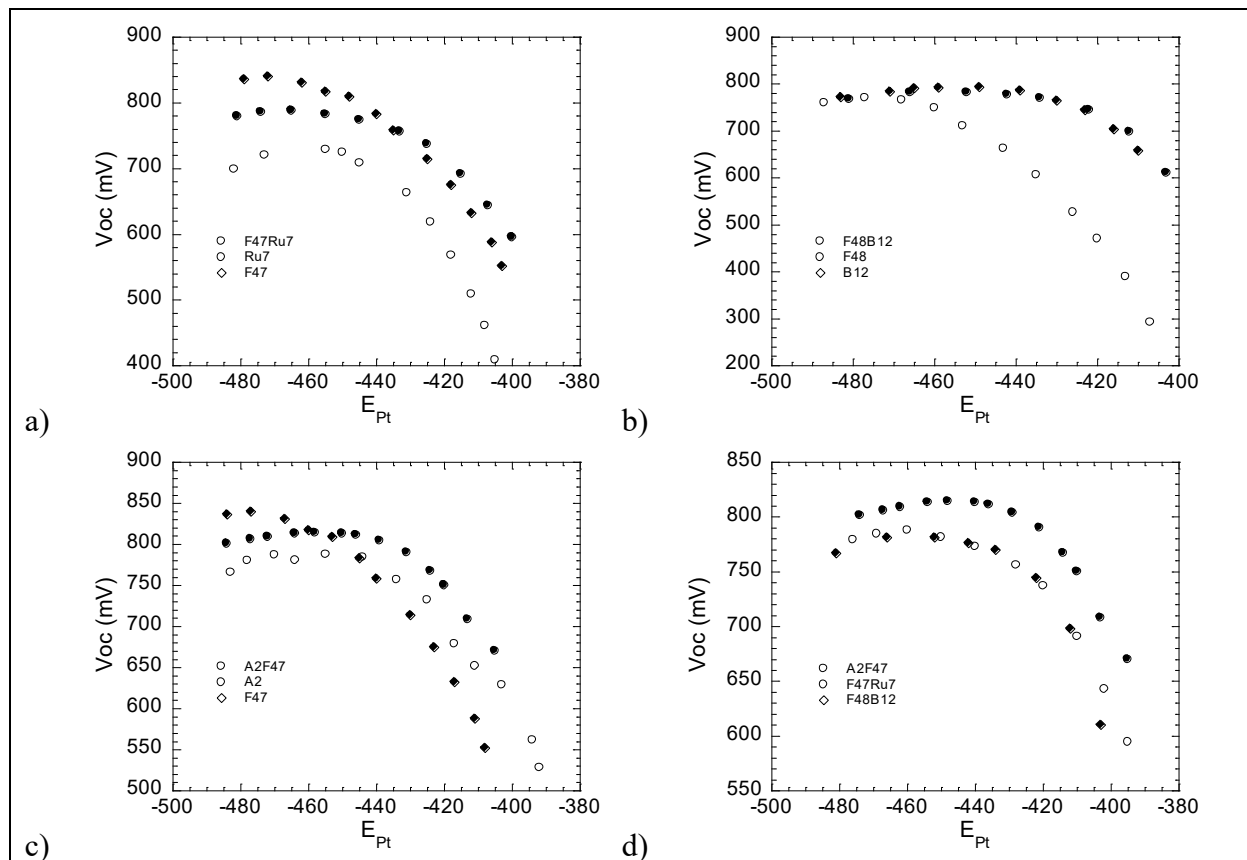


Figure 130 : V_{oc} de films composés de mélange de différents échantillons en fonction de la concentration en iode en milieu acétonitrile

Le V_{oc} du mélange A2F47 est meilleur que A2 et plus stable (vis-à-vis de I_3^-) que F47, c'est aussi le cas pour F47Ru7. Pour la brookite, le mélange de F48 et B12 n'améliore pas le V_{oc} , le mélange a exactement la même réponse que B12 seul.

- Influence du cation

Nous avons regardé l'influence du contre cation de l'ion iodure sur la valeur du V_{oc} pour un film de F47. On peut remarquer que des résultats similaires sont obtenus entre KI et NaI ($V_{oc} \text{ max} = 840 \text{ mV}$), alors que pour LiI, le V_{oc} est décalé vers de plus faibles valeurs ($V_{oc} \text{ max} = 680 \text{ mV}$), Figure 131.

La faible différence entre les cations KI et NaI provient peut être de la mauvaise dissociation de KI dans l'acétonitrile. Mais des travaux ont montré que le V_{oc} diminue avec la taille du cation. On observe un décalage entre les deux plateaux de LiI et NaI de 150 mV. Quelques voltammogrammes ont été réalisés en milieu acétonitrile avec des ions iodures et différents contre-cations. Nous observons un décalage des courbes selon le cation présent dans le milieu. Le décalage entre les courbes est d'environ 120 mV entre les cations Li^+ et Na^+ . Ce résultat est dû à l'adsorption des ions à la surface de TiO_2 , qui est plus forte pour des petits cations chargés (Li^+), il peut même s'agir d'intercalation.

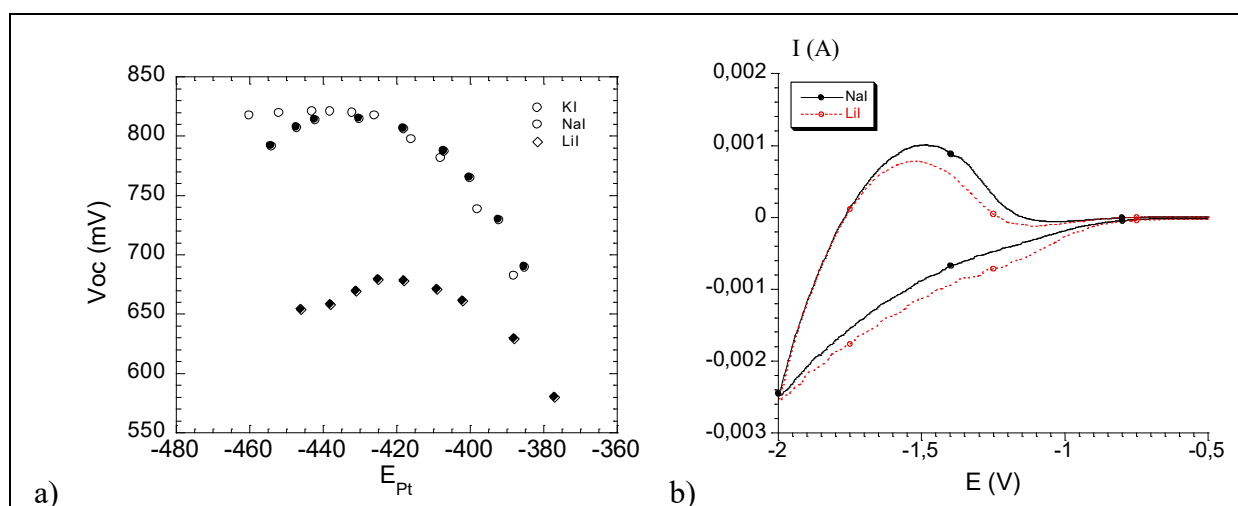


Figure 131 : V_{oc} en fonction de la concentration en iode, pour le rutile (F47) en milieu acétonitrile pour différents cations (a) ; Voltammogrammes réalisés en milieu acétonitrile à 100 mV/s pour différents sels d'iodure

- Influence du colorant

La Figure 132 indique qu'on a un comportement assez similaire en fonction du colorant utilisé. On observe un plateau puis une chute du V_{oc} . Avec l'éosine qui est colorant très différent de N3 on observe une allure identique mais des valeurs plus faibles.

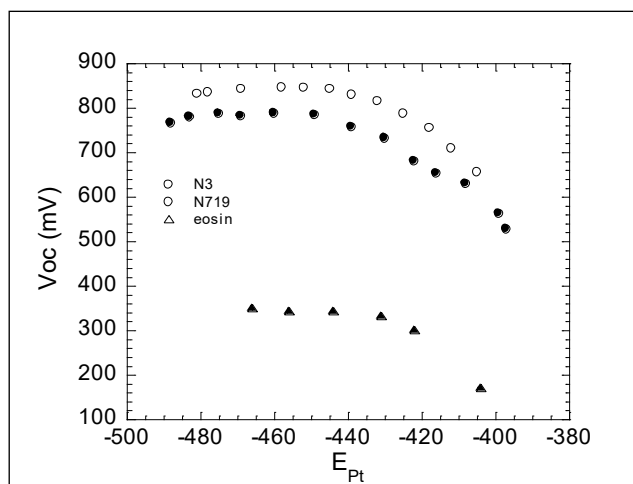


Figure 132 : Voc en fonction de la concentration en iode pour différents colorants, pour A2 en milieu acétonitrile

4. Conclusion

Lors de cette étude nous avons essayé de comparer différents échantillons que nous avons synthétisé, ceux-ci possédant des caractéristiques bien précises. Nous avons montré que la quantité de colorant adsorbé à la surface des particules est sensiblement la même pour tous les échantillons ce qui nous permet de les comparer directement.

Nous avons montré que le V_{oc} dépend de la concentration en iode présent dans le milieu. Lorsque le rapport $[I_3^-]/[I^-]$ est faible le V_{oc} reste constant, lorsqu'il est grand le V_{oc} diminue. Cette diminution est due aux recombinaisons entre l'électron injecté dans le semi-conducteur et l'iode, celle-ci sont néfastes et nuisent au rendement de la pile. Nous avons donné une expression du V_{oc} en fonction de la concentration en iode et en colorant dans le milieu. Il semble que recombinaisons aient lieu uniquement avec l'iode et que dans la zone 1, la concentration en iode est fixée par la réaction avec le cation D^+ . Nous avons montré que sous éclaircissement, le V_{oc} est différent de $E_{BC}-E_{redox}$ et les niveaux d'énergie du colorant doivent intervenir. Nous avons proposé une représentation schématique de l'interface.

Nous avons également comparé le V_{oc} en fonction de la phase, de la taille ou de la morphologie des particules. Nous avons observé que la phase cristalline ne joue pas un rôle déterminant sur la valeur du V_{oc} , et l'anatase qui est généralement la phase préférée donne une valeur identique à celle de la brookite et inférieure au rutile. Nous avons également observé un rôle lié à la taille des particules, nous observons que de grosses particules ou de trop petites particules ne sont pas adaptées pour obtenir un bon V_{oc} . La morphologie semble aussi avoir un rôle, une morphologie anisotrope semble défavoriser le V . Des mélanges de particules ont aussi été réalisés, nous avons vu que le mélange pouvait combiner la réponse des deux échantillons parents, ce qui peut présenter certains avantages.

Cette étude reste cependant incomplète car il faudrait réaliser des mesures de photocourants et le montage de véritables piles pour pouvoir comparer idéalement ces échantillons.

5. Références bibliographiques

- ¹ H. Gerischer, M. E. Michel Beyerle, F. Rebenrost, H. Tributsch, *Electrochim. Acta*, **1968**, **13**(6), 1509
«Sensitization of charge injection into semiconductors with large bandgap»
- ² H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **1976**, **261**, 402
«Dye sensitized zinc oxide : aqueous electrolyte : platinum photocell»
- ³ K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, **1972**, **238**, 37
«Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode»
- ⁴ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, **353**, 737
«A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films»
- ⁵ D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, A. Gedanken, *Langmuir*, **2002**, **18**, 4160
« Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide »
- ⁶ K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 3825
«Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb₂O₅ Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye»
- ⁷ K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, A. Hagfeld, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2002**, **73**, 51
«A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes »
- ⁸ J. S. Salafsky, W. H. Lubberhuizen, E. van Fassen, R. E. Schropp, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 766
«Charge dynamics following dye photoinjection into a TiO₂ nanocrystalline network »
- ⁹ <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/solarcellE.html>
- ¹⁰ J. B. Ashbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 3110
«Femtosecond IR study of excited-state relaxation and electron injection, dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in solution and on nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ thin films »
- ¹¹ S. Södergren, A. Hagfeld, J. Olsson, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 5552
«Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells»
- ¹² J. Bandara, C. M. Divarathne, S. D. Nanayakkara, *Solar Energy Mater. Solar cells*, **2004**, **81**, 429
«Fabrication of n-p junction electrodes made of n-type NiO for control of charge recombination in dye sensitized solar cells»
- ¹³ E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, *Chem. Comm.*, **2002**, 1464
«Slow charge recombination in dye-sensitized solar cells (DSSC) using Al₂O₃coated nanoporous TiO₂ films »
- ¹⁴ R. Tennakone, J. Bandara, P. K. M. Bandanarayake, G. R. A. Kumara, A. Konno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, **40**, L732
«Enhanced efficiency of a dye-sensitized solar cell made from MgO-coated nanocrystalline SnO₂»
- ¹⁵ A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **2002**, **14**, 2930
«Dye-Sensitized Core-Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide»
- ¹⁶ R. Argazzi, C. A. Bignozzi, T. A. Heimer, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 2
«Remote Interfacial Electron Transfer from Supramolecular Sensitizers»
- ¹⁷ B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**, 1422
«Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces»
- ¹⁸ A. Hagfeld, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 49
«Ligth-induced redox reactions in nanocrystalline systems»
- ¹⁹ M. Alebbi, C. A. Bignozzi, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 7577
«The limiting role of iodide oxidation in cis-Os(dcb)₂(CN)₂/TiO₂ photoelectrochemical cells»
- ²⁰ C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeld, *J. Phys. Chem. B*, en ligne
«Interfacial electron-transfer dynamics in Ru(tcterpy)(NCS)₃-sensitized TiO₂ nanocrystalline solar cells»
- ²¹ J. Rabani, K. Ushida, K. Yamashita, J. Stark, S. Gershuni, A. Kira, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 3136
«Electron injection, charge recombination, and energy migration in surface-modified TiO₂ nanocrystallite layers. A laser photolysis study»
- ²² M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, **164**, 3
«Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells»
- ²³ K. J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin, S. Ito, S. Yanagida, *Chem. Lett.*, **2002**, **9**, 872
«Dye-sensitized solar cells using brookite nanoparticle TiO₂ films as electrodes»
- ²⁴ S. S. Kim, J. H. Yum, Y. E. Sung, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2003**, **79**(4), 495
«Improved performance of a dye-sensitized solar cell using a TiO₂/ZnO/Eosin Y electrode»
- ²⁵ S. Kambe, S. Nakade, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**, 723

«Effects of crystal structure, size, shape and surface structural differences on photo-induced electron transport in TiO₂ mesoporous electrodes»

²⁶ N.-G. Park, J. Van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 8989

«Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells »

²⁷ V. D. Hildebrand, H. Fuess, G. Pfaff, P. Reyndens, *J. Phys. Chem.*, **1996**, **194**, 139

²⁸ C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **80(12)**, 3157

«Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications»

²⁹ G. Sauv , M. E. Cass, G. Coia, S. J. Doig, I. Lauerma , K. E. Pomykal, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 6821

«Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes»

³⁰ D. Kuciauskas, M. S. Freund, H. B. Gray, J. R. Winkler, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**, 392

«Electron transfer dynamics in nanocrystalline titanium dioxide solar cells sensitized with ruthenium or osmium polypyridyl complexes»

³¹ M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2003**, **4**, 145

«Dye-sensitized solar cells»

³² M. K. Nazeeruddin, P. P cy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123(8)**, 1613

«Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline TiO₂-Based Solar Cells»

³³ S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, V. Raghukumar, V. T. Ramakrishnan, *Solar Energy Mater. Solar cells*, **2004**, **81**, 419

«Synthesis and characterization of naphthyridine and acridinedione ligands coordinated ruthenium (II) complexes and their applications in dye-sensitized solar cells »

³⁴ K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Chem. Comm.*, **2001**, 569

«A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%»

³⁵ K. Hara, M. Kurashigo, Y. Dan-oh, C. Kasasa, Y. Ohga, A. Shinpo, , S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *New J. Chem.*, **2003**, **27**, 783

³⁶ K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpo, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Solar Energy Mater. Solar cells*, **2003**, **80**, 47

«Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with cyanine and merocyanine organic dyes»

³⁷ A. Islam, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Photochem., Photobiol. A: Chem.*, **2003**, **158**, 131

«Molecular design of ruthenium (II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO₂ solar cells»

³⁸ T. Renouard, R. A. Fallahpour, K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **2002**, **41**, 367

«Novel ruthenium sensitizers containing functionalized hybrid tetradentate ligands: synthesis, characterization, and INDO/S analysis»

³⁹ S. Anandan, J. Madhavan, P. Maruthamuthu, V. Raghukumar, V. T. Ramakrishnan, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2004**, **81**, 419

«Synthesis and characterization of naphthyridine and acridinedione ligands coordinated ruthenium (II) complexes and their applications in dye-sensitized solar cells »

⁴⁰ M. K. Nazeeruddin, P. P chy, T. Renouard, R. Humphry-Baker, E. M ller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 6382

⁴¹ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. M ller, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 6382

«Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X = Cl, Br, I, CN, and SCN) on nanocrystalline TiO₂ electrodes»

⁴² M. L. Stone, G. A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, **79**, 169

«Charge transfer luminescence from ruthenium(II) complexes containing tridentate ligands»

⁴³ T. Shimidzu, T. Iyoda, K. Izaki, *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**, 642

⁴⁴ G. M. Bryant, J. E. Fergusson, H. K. Powell, *Aust. J. Chem.*, **1971**, **24**, 257

«Charge transfer and intraligand electronic spectra of bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium»

⁴⁵ D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, I. Riess, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**, 2053

«Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells »

⁴⁶ V. Shklover, Y. E. Ovchinnikov, L. S. Braginsky, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2533

«Structure of organic/inorganic interface in assembled materials comprising molecular components. Crystal structure of the sensitizer bis[(4-4'-carboxy-2,2'-bipyridine)(thiocyanato)]ruthenium(II)»

⁴⁷ M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**, 8981

«Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell»

⁴⁸ A. Fillinger, B. A. Parkinson, *J. Electrochem. Chem.*, **1999**, **146(12)**, 4559

«The adsorption behavior of a ruthenium-based sensitizing dye to nanocrystalline TiO₂. Coverage effects on the external and internal sensitization quantum yields»

⁴⁹ M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**, 8981

«Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell»

⁵⁰ A. Zaban, S. Ferrere, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 452

«Relative Energetics at the Semiconductor/Sensitizing Dye/Electrolyte Interface»

⁵¹ Y. Liu, A. Hagfeld, X. R. Xiao, S-E. Lindquist, *Solar Energy Mat. Solar Cell*, **1998**, **55**, 267

«Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell»

⁵² K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Solar Energy Mat. Solar Cell*, **2001**, **70(2)**, 151

«Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells »

⁵³ Y. Saito, N. Fukuri, R. Senadeera, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Electrochem. Comm.*, **2004**, **6**, 71

«Solid state dye sensitized solar cells using in situ polymerized PEDOTs as hole conductor»

⁵⁴ W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**, 12809

«Quasi-solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells: effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine »

⁵⁵ H. Paulsson, M. Berggrund, E. Svantesson, A. Hagfeld, L. Kloo, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2004**

«Molten and solid metal-iodide-doped trialkylsulphonium iodides and polyiodides as electrolytes in dye-sensitized nanocrystalline solar cells »

⁵⁶ S. Hao, J. Wu, L. Fan, Y. Huang, J. Lin, Y. Wei, *Solar Energy*, **2004**

«The influence of acid treatment of TiO₂ porous film electrode on photoelectric performance of dye-sensitized solar cell »

⁵⁷ P. J. Sebastian, A. Olea, J. Campos, J. A. Toledo, S. A. Gamboa, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2004**, **81**, 349

«Temperature dependence and the oscillatory behaviour of the opto-electronic properties of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell »

⁵⁸ H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, Paris, **1998**

⁵⁹ K. Schwarzburg, F. Willig, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 5743

⁶⁰ G. Smestad, Thèse de doctorat, EPFL, Lausanne

⁶¹ I. Montanari, J. Nelson, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**, 12203

«Iodide electron transfer kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ films»

⁶² J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B*, en ligne

«Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulaten mesoporous dye-sensitized solar cells»

⁶³ S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**, 2576

«Charge recombination in Dye-Sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells »

Conclusion générale

L'objectif premier de ce travail était de réaliser une étude comparative électrochimique de particules de TiO₂ possédant des caractéristiques structurales et morphologiques parfaitement définies. Un travail important de synthèse était nécessaire afin d'obtenir des échantillons comparables entre eux, car il existe peu de référence sur la synthèse de particules de rutile et de brookite nanométriques. Nous avons choisi de réaliser ces synthèses en milieu aqueux en partant de précurseurs inorganiques, car il s'agit d'un domaine de compétence de notre équipe et qui présente l'avantage d'utiliser un solvant « propre ». Une autre partie du travail concernait la comparaison, d'un point de vue électrochimique et d'un point de vue photovoltaïque, des particules précédemment synthétisées. Nous avons choisi des particules présentant des caractéristiques morphologiques et dimensionnelles les plus proches possibles mais présentant des structures cristallines différentes, afin de pouvoir comparer les effets des différents paramètres.

De nombreux résultats ont été obtenus lors de ce travail sur les différents points abordés. Nous avons pu affiner notre compréhension de la précipitation de Ti(IV) en solution et des différents phénomènes intervenant au cours de la synthèse. L'acidité du milieu gouverne la nature de la sphère de coordination du cation et permet la formation de complexes hydroxylés de charge nulle qui, si leur concentration est suffisante, se condensent par ololation et/ou oxolation et forment le solide. Nous avons montré que la complexation du titane par des anions présents dans le milieu, très étroitement lié à l'acidité du milieu permettait la formation de complexes précurseurs de charge nulle spécifiques pouvant conduire à la stabilisation de la brookite (Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻) ou de l'anatase (SO₄²⁻). Nous avons mis aussi en évidence le rôle de la température de thermohydrolyse sur la précipitation de Ti(IV) dans l'eau, qui lorsqu'elle est abaissée entraîne un ralentissement de la condensation et permet plus facilement d'obtenir des phases pures plutôt que des mélanges de phases.

Des résultats très intéressants ont également été obtenus à partir de l'hydrolyse de précurseur de Ti(III). La synthèse de TiO₂ dans ces conditions procède en deux étapes qui peuvent être dissociées ou simultanées, elle nécessite une étape de condensation et une étape d'oxydation, et nous avons observé qu'elles pouvaient intervenir dans des ordres différents. Encore une fois, nous avons pu juger de l'importance de l'acidité du milieu et de la température sur la précipitation. En fonction de ces différents paramètres, nous avons obtenu de l'anatase, de la brookite ou du rutile dans des conditions particulièrement douces, tant en acidité qu'en température, ce qui est en soit un résultat très important car la plupart de ces particules sont normalement obtenues dans des conditions très acides et à de hautes températures. De plus, le rutile est obtenu sous forme de petites particules, jusqu'à 5 nm de diamètre, alors qu'il n'est obtenu généralement que sous la forme de grosses particules.

Un contrôle structural et morphologique peut être assuré par un contrôle soigneux de conditions synthèses. L'ajustement de l'acidité, de la température ou des anions présents nous a permis d'obtenir une large gamme d'échantillons différents présentant des caractéristiques précises de taille, de morphologie et de structure. Cette étude nous a permis d'obtenir des particules ayant des caractéristiques différentes (structure cristalline, taille ou morphologie) pouvant être étudiées.

Les mesures optiques réalisées sur les échantillons de TiO₂ ont permis une première comparaison entre les particules et nous ont donné accès à des informations comme la valeur du gap ou la présence de niveaux sous le gap. Nous avons observé que les transitions de type

direct augmentaient avec la diminution de la taille des particules. Nous avons également donné une valeur approchée du gap de la brookite (3,4 eV) et du rutile (3,5 eV) de petite taille.

Des expériences de spectroélectrochimie ont permis de mettre en évidence les phénomènes se produisant lors de la réduction d'un film de TiO_2 . Le changement de couleur observé, passage du blanc au noir, se produit lorsque $E < -1 \text{ V/ESM}$, ce potentiel correspondant à la réduction de Ti(IV) en Ti(III) à la surface du film. Ce sont les transitions d-d et d'intervalence liées à la présence de Ti(III) qui donnent cette couleur au film.

Les voltammogrammes indiquent également que des états électroniques sont situés jusqu'à 0,6 eV sous la bande de conduction et nous avons pu donner un profil de la densité d'états. La spectroscopie d'impédance électrochimique a montré qu'en fait on observait le comportement du substrat pour des potentiels supérieurs à -0,8V, puis seulement le comportement de TiO_2 . Un circuit RLC acceptable a pu être donné afin de modéliser les données obtenues, cependant l'interprétation reste ardue et très peu de différences sont observées entre les différents échantillons.

Nous avons montré que le V_{oc} dépend de la concentration en iode présent dans le milieu et plus particulièrement du rapport $[\text{I}_3^-]/[\text{I}^-]$. Lorsque celui-ci est faible le V_{oc} reste constant, lorsqu'il est grand le V_{oc} diminue. Cette diminution est due aux recombinaisons entre l'électron injecté dans le semi-conducteur et l'iode, celle-ci sont néfastes et nuisent au rendement de la pile. Nous avons donné une expression du V_{oc} en fonction de la concentration en iode et en colorant dans le milieu. Il semble que recombinaisons aient lieu uniquement avec l'iode, la concentration en iode étant fixée par la réaction avec le cation D^+ . Nous avons observé que sous éclairage, le V_{oc} est différent de $E_{BC} - E_{redox}$ et que les niveaux d'énergie du colorant doivent intervenir. Nous avons proposé une représentation schématique de l'interface lors du fonctionnement de la pile.

Nous avons également remarqué que le V_{oc} est influencé par différents paramètres (température, flux, ions, nature du TiO_2). Nous avons observé que la phase cristalline ne joue pas un rôle déterminant sur la valeur du V_{oc} , et l'anatase qui est généralement la phase préférée donne une valeur identique à celle de la brookite et inférieure au rutile. Nous avons également observé un rôle lié à la taille des particules, nous observons que de grosses particules ou de trop petites particules ne sont pas adaptées pour obtenir un bon V_{oc} . La morphologie semble aussi avoir un rôle, des particules anisotropes semblent défavoriser le V_{oc} .

De cette étude nous avons pu retirer de nombreux points positifs, de nombreux échantillons ont été synthétisés présentant des caractéristiques variées au niveau structural, morphologique et dimensionnel. De plus, il semble que des matériaux tels que le rutile ou la brookite sont potentiellement intéressants pour des applications photovoltaïques au même titre sinon mieux que l'anatase. Nous avons montré que la structure cristalline n'est pas un paramètre clé, alors que la taille et la morphologie semblent plus déterminantes.

ANNEXE 1. Techniques expérimentales

a) Spectrométrie UV-Visible

Nous avons effectué nos mesures sur un spectromètre UVIKON XS BIO-TEK, nous avons balayé de 190 nm à 1100 nm à une vitesse de 200 nm/min.

b) Diffusion quasi élastique de la lumière – Zétamétrie

Les mesures ont été réalisées sur un appareil ZetaPlus de Brookhaven Instrument Corporation.

c) Microscopie électronique en transmission

Les clichés ont été réalisés sur un appareil JEOL 100CX II et sur un Philips CM20/STEM opérant à 200kV. Les échantillons sont préparés par évaporation d'une solution diluée d'un sol sur une grille de cuivre.

d) Microscopie électronique en balayage

Nous avons réalisée nos mesures sur un microscope Cambrige Stereoscan 120. Les échantillons sont réalisés à partir de couches minces ou de poudre puis ils sont métallisés.

e) Spectroscopie Infra-Rouge

Les mesures sont réalisées sur un spectrophotomètre Nicolet 550 à transformée de Fourier dans la gamme spectrale 400-4000 cm^{-1} . Les échantillons sont réalisés à partir de poudres dispersées dans du KBr.

f) Voltammétrie cyclique et impédance

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat EG&G 263A, les mesures d'impédance ont été réalisées avec un appareil Solartron SI 1260, les mesures ont été enregistrées grâce au logiciel Powersuite de Princeton Applied Research.

g) Mesures BET

Les mesures de surfaces spécifiques sont réalisées sur un appareil ASAP 2010 (Micromeritics) à 77K, avec de l'azote. Les poudres sont dégazées à 95°C à une pression de 2 μm de mercure pendant 24h.

h) Fluorescence induite par laser

Les mesures ont été réalisées au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions de Villetaneuse. Les échantillons sont excités par un laser YAG : Nd, le faisceau laser est canalisé jusqu'au porte-échantillon enfermé dans une chambre noire. Les spectres ont été enregistrés à 25°C par une caméra CCD couplée à un monochromateur Cromex 250 nm.

i) ATG

Les mesures sont réalisées sur un appareil Netch STA 409. Les échantillons sont placés dans un creuset en alumine et chauffés entre 20 °C et 1000° C avec une vitesse de 5 °C par minute sous flux d'argon.

j) DRX

Les diagrammes de poudres ont été réalisés sur un diffractomètre Philips PW 1830 opérant en réflexion avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre et équipé d'un monochromateur arrière en graphite.

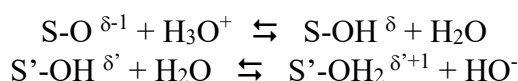
ANNEXE 2. Caractéristiques physico-chimiques de surface des particules de TiO_2

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques physico-chimiques de surface des particules de différents échantillons de TiO_2 . En effet, la surface des particules revêt un rôle bien particulier dans le domaine nanométrique, car elle va gouverner un grand nombre de propriétés. Les caractérisations de surface passent par l'analyse et la détermination de groupements de surface des particules. La détermination du point de charge nulle (PCN) est importante car il s'agit d'une donnée importante pour la stabilité des dispersions et pour l'évaluation des charges de surface. Une modélisation simple de la surface a pu être ainsi réalisée.

1. L'interface oxyde solution

a) Origine de la charge électrique de surface

La charge des particules d'oxyde résulte de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxylés qui forment une monocouche plus ou moins complète à leur surface. Lorsque des particules d'oxyde sont précipitées en solution, les groupes hydroxylés de surface sont présents car ils proviennent de la sphère de coordination des derniers cations incorporés sous forme de complexes de charge nulle. Les groupes de surface (S-OH) s'ionisent au contact de l'eau.



Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles selon l'oxyde et confèrent à la surface un caractère basique, acide ou neutre respectivement. Les groupes de surface peuvent être mono-, di- ou tricoordinés selon la structure du solide et le type des faces cristallines des particules. La distribution de charge n'est donc en général pas homogène en signe et en densité.

La densité superficielle globale de charge nette σ_0 est définie par :

$$\sigma_0 = (F/A)((\delta'-1)[S'-OH_2^{\delta'-1}] + \delta'[S'-OH^{\delta'}]) + \delta[S-OH^{\delta}] + (\delta-1)[S-O^{\delta-1}] \quad (18)$$

A est l'aire totale des particules ($m^2.L^{-1}$), F la constante de Faraday, σ_0 est une quantité mesurable par titrage potentiométrique. La charge de surface dépend du pH et de la force ionique de la solution. On peut alors définir le point de charge nulle (PCN), comme étant la valeur du pH pour laquelle σ_0 s'annule. Lorsque $pH < PCN$, la charge est positive, alors que si $pH > PCN$, elle est négative.

b) La double couche ^{1,2}• Description

L'interface solide-solution se comporte comme un condensateur. Le solide porte une charge q_M et la solution une charge q_S et donc $q_M = -q_S$. La charge du solide (métal ou semi-conducteur) q_M représente un défaut ou un excès d'électron (pour un métal $< 0,01$ nm), Figure 133. La charge en solution est constituée soit d'un excès de cation soit d'anion au voisinage de la surface. Cette zone de l'interface solide-solution où existent des espèces chargées et des dipôles orientés est appelée *double couche électrochimique*.

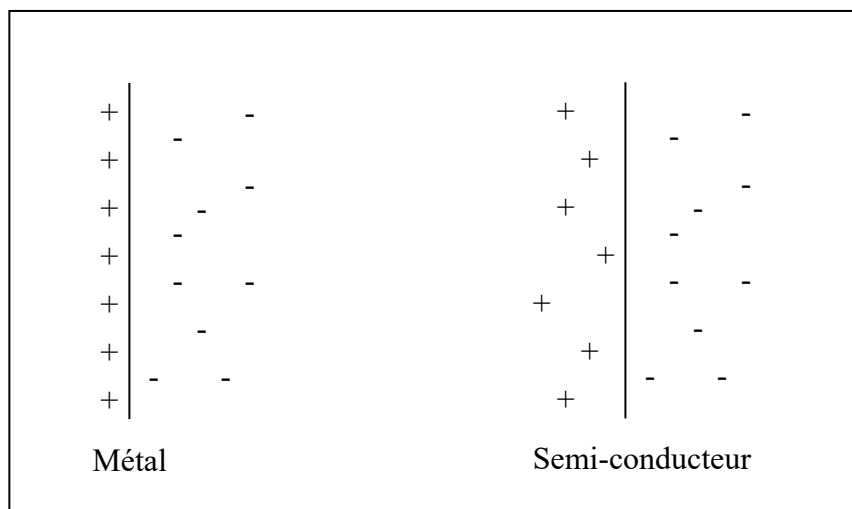


Figure 133 : Représentation de l'interface métal/solution et semi-conducteur/solution

En fait, la partie située dans la solution est composée de plusieurs couches. La première couche, la plus proche de la surface, est appelée couche interne, elle contient des molécules de solvant et des espèces spécifiquement adsorbées, elle est aussi appelée *couche compacte*, *couche de Helmholtz* ou *couche de Stern*. Le plan interne de Helmholtz (PIH) est le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés. Les ions solvatés non spécifiquement adsorbés sont situés dans le plan externe de Helmholtz (PEH). De plus, en raison de l'agitation thermique, les ions non spécifiquement adsorbés sont situés dans une région tridimensionnelle appelée la *couche diffuse*. L'épaisseur de la couche diffuse dépend de la concentration ionique de la solution, typiquement pour $C > 10^{-2}$ mol.L⁻¹ l'épaisseur est inférieure à 30 nm, Figure 134.

¹ R. H. Everett, *Basic Principles of colloid science*, 1994, RSC

² P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1997

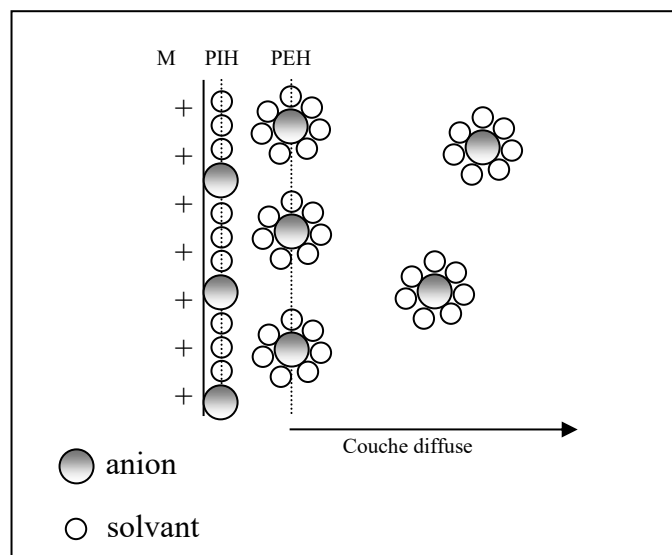


Figure 134 : Schéma représentant la double couche

● Modèles structuraux de la double couche³

De nombreux modèles ont été développés décrivant le comportement électrostatique de l'interface. D'après la relation de Poisson, toute charge développe un potentiel électrostatique, et c'est la variation de ce potentiel lorsqu'on s'éloigne de la surface qui diffère suivant les descriptions de l'interface, Figure 135.

-Modèle à capacité constante⁴

Il s'agit du modèle le plus simple, la zone interfaciale est décrite par deux plans parallèles, le potentiel décroît linéairement entre ces deux plans.

-Modèle de la double couche

On considère que la charge de surface est compensée par des anions ou des cations de l'électrolyte qui constituent la couche diffuse. La couche de Stern, considérée vide d'ions est caractérisée par une capacité différentielle C_s .

-Modèle de Stern

Ce modèle introduit un plan supplémentaire (localisation de l'adsorption de contre-ions) par rapport au modèle à capacité constante qui traduit la limite de décroissance linéaire du potentiel, ensuite le potentiel est constant dans le reste de la couche de Stern.

-Modèle de la triple couche^{5,6}

³ R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1995

⁴ J. Lützenkirchen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 247, 8

« The constant capacitance model and variable ionic strength : an evaluation of possible applications and applicability »

⁵ K. F. Hayes, G. Redden, W. Ela, J. O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, 142, 448

« Surface complexation models: an evaluation of model parameter estimation using FITQEL and oxide mineral titration data »

⁶ W. Rudzinski, R. Charmas, *Langmuir*, 1997, 13, 483

« Calorimetric effects and temperature dependence of simple ions adsorption at oxide-electrolyte interface: a theoretical analysis based on the triple-layer complexation mode »

Dans ce modèle on considère que la charge de surface est partiellement écrantée vis-à-vis de la solution par la présence de contre-ions dans la couche de Stern.

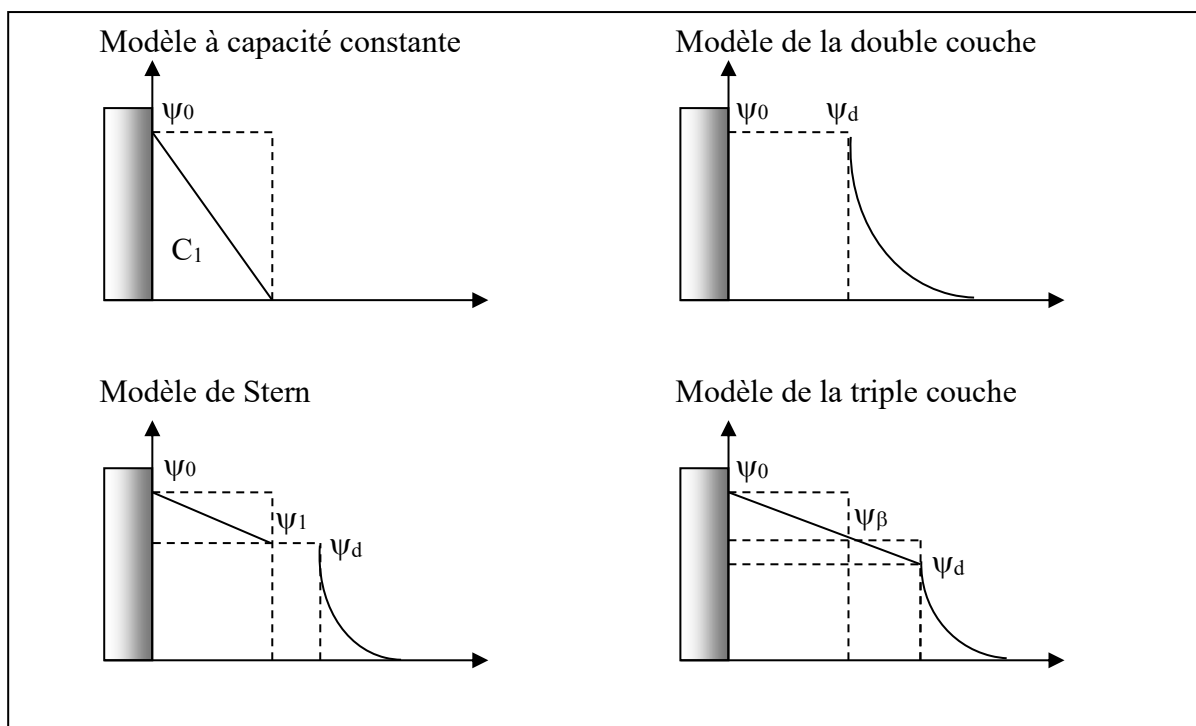


Figure 135 : Différents modèles de la double couche d'après Hunter (3)

c) Le Point de Charge Nulle (PCN)

Le Point de Charge Nulle (PCN) permet de caractériser la surface des particules d'oxyde, il s'agit du pH pour lequel la charge de surface est nulle. De manière générale, on assimile le PCN avec le Point IsoÉlectrique (PIE), pH pour lequel la charge portée par les groupements négatifs est égale à celle portée par les groupements positifs.

Les résultats publiés dans la littérature sont parfois très différents, mais de façon générale un PCN compris entre 5 et 6,5 est observé pour les phases rutile et anatase. Il semble aussi que le PCN de l'anatase est légèrement supérieur à celui du rutile⁷. Ces différences sont attribuées à la présence d'impuretés ou à des effets de surface, par exemple de complexation⁸.

Une table regroupant tous les PCN établis pour différents oxydes depuis 1966 a été dressée par Kosmulski⁹.

⁷M. Kosmulski, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 2002, **99**, 255

« The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase »

⁸G. D. Parfitt, *Pure Appl. Chem.*, 1976, **48**, 415

« Surface chemistry of oxides »

⁹M. Kosmulski, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2002, **253**, 77

« The pH-dependent surface charging and the points of zero charge »

2. Détermination du potentiel zêta (ζ)

a) Principe de l'électrophorèse

L'électrophorèse consiste à déplacer des particules électriquement chargées sous l'influence d'un champ électrique appliqué au mouvement de particules par rapport à un liquide stationnaire. Les mesures donnent permettent d'évaluer une quantité connue sous le nom de potentiel zêta (ζ). Il est impossible de remonter à la charge de la particule car c'est l'unité particule/double couche que l'on considère. Cette méthode n'est donc pas valable pour mesurer la charge de surface de particules, en revanche elle reste extrêmement utile et pratique pour déterminer le PIE des particules.

Le potentiel zêta est reporté en fonction du pH, il est positif lorsque la charge de surface est positive et négatif lorsqu'elle est négative, il s'annule lorsque la charge de surface est nulle ($\text{pH} = \text{PIE}$).

• Description, formule

De part leur charge de surface, les particules se déplacent dans un champ électrique E. Ce phénomène est appelé électrophorèse. Les particules se déplacent avec une vitesse moyenne V_s vers l'électrode de charge opposée. Pour des champs faibles, la vitesse est proportionnelle au champ électrique :

$$V_s = \mu_e E \quad (19)$$

μ_e mobilité électrophorétique, E le champ électrique (V.cm^{-1}), V_s la vitesse ($\mu\text{m.s}^{-1}$). Une mobilité positive indique une surface chargée positivement.

Le liquide adjacent de la particule se déplace avec la même vitesse que la surface. La distance entre la surface qui se déplace et le fluide qui reste immobile n'est pas connu mais la frontière est appelée surface de cisaillement. Le potentiel zêta est défini comme étant le potentiel à la surface de cisaillement, il doit se situer au niveau du potentiel de Stern Ψ_δ et inférieur au potentiel de la surface Ψ_0 .

• Calcul du potentiel zêta²

La relation entre μ_e et ζ dépend du modèle choisi. Les distances dans la double couche sont considérées grandes ou petites par rapport à la distance de Debye (κ^{-1}). Il s'agit de la distance au bout de laquelle la perturbation due à la présence d'un ion est négligeable. Pour un solvant donné si la concentration augmente, l'épaisseur de la double couche diminue et la probabilité pour que les particules flocculent augmente. Le potentiel autour d'une particule sphérique à de faibles potentiels s'exprime ainsi² :

$$\Psi = \frac{q}{4\pi\epsilon r} \exp(-\kappa r) \quad (20)$$

avec r le rayon, $\kappa = \left(\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon k_B T} \sum_i z_i^2 M_i \right)^{\frac{1}{2}}$, ϵ la permittivité du solvant, z_i la charge de la particule, M_i la concentration des particules, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_A le nombre d'Avogadro, et e la charge de l'électron.

Si $r = R_s$, on a alors : $\Psi_{R_s} = \zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R_s} \exp(-\kappa R_s)$ avec R_s le rayon de la particule.

$$\text{Si } \kappa \text{ est petit, on a : } \zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R_s} \frac{1}{\exp(\kappa R_s)} \approx \frac{q}{4\pi\epsilon R_s} \frac{1}{(1 + \kappa R_s)}$$

(21)

$$\text{On peut alors écrire : } \zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R_s} \frac{\kappa^{-1}}{R_s + \kappa^{-1}} = \frac{q}{4\pi\epsilon R_s} - \frac{q}{4\pi\epsilon (R_s + \kappa^{-1})}$$

(22)

Ce dernier résultat est intéressant et peut être interprété comme la somme de deux potentiels : un provenant de la charge q d'une surface de rayon R_s et un second provenant d'une charge $-q$ d'une sphère de rayon $R_s + \kappa^{-1}$. Il s'agit du potentiel net entre deux sphères concentriques portant une charge égale mais de signes opposés et différant de κ^{-1} en rayon. Cette situation correspond à un condensateur sphérique et concentrique. On voit que la double couche se comporte comme un condensateur avec une épaisseur de κ^{-1} .

Pour calculer le potentiel zêta, on peut écrire : $\mu_e = C \frac{e\zeta}{\eta}$ avec C une constante qui dépend de la valeur de κR_s et η la viscosité du liquide. Il existe deux modèles différents pour décrire la mobilité électrophorétique:

- Limite de Hückel

$$\kappa R_s < 0,1$$

Pour de faibles valeurs, on va pouvoir écrire : $\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon R_s}$, en combinant avec l'équation

(2), on obtient la relation suivante pour le potentiel zêta :

$$\mu_e = \frac{2e\zeta}{3\eta} \tag{23}$$

- Limite de Smoluchowski

$$\kappa R_s > 100$$

Pour cette expression, on considère que l'épaisseur de la double couche est négligeable devant le rayon de courbure de la surface ($R > \kappa^{-1}$), ce qui revient à travailler avec une concentration relativement élevée d'électrolyte ou avec une surface relativement plate. On obtient alors la relation suivante :

$$\mu_e = \frac{e\zeta}{\eta} \tag{24}$$

Pour des colloïdes dans l'eau, la limite de Hückel n'est jamais satisfaite et jamais complètement pour Smoluchowski ($r = 10$ à 100 Å). Dans le cas de Hückel, la condition impose de sévères restrictions dans l'eau, car pour $R_s = 10^{-8}$ m, la concentration correspondante est de l'ordre de 10^{-5} mol.L⁻¹ pour un électrolyte 1:1. La Figure 136 donne le domaine d'application des différentes limites.

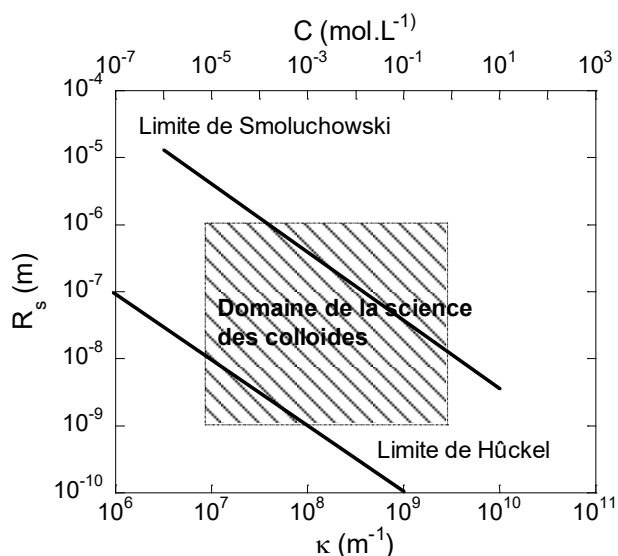


Figure 136 : Domaine de la science des colloïdes et limites de Hückel et Smoluchovski d'après Overbeek⁽¹⁰⁾

b) Dispositif expérimental de mesure

Les particules dans un liquide ont une charge de surface. Si un champ électrique est appliqué, elles vont se déplacer vers le pôle positif ou négatif selon leur charge. De plus, la vitesse de ces particules est proportionnelle à la charge.

Le système utilisé est composé d'un laser dont le faisceau traverse la cellule où se trouvent deux électrodes qui imposent le champ électrique, Figure 137. La lumière diffusée par les particules se trouve décalée (effet Doppler) car les particules sont en mouvement, il est alors possible de mesurer la vitesse. Le logiciel de traitement utilise le modèle de Smoluchovski, voir Annexe 5.

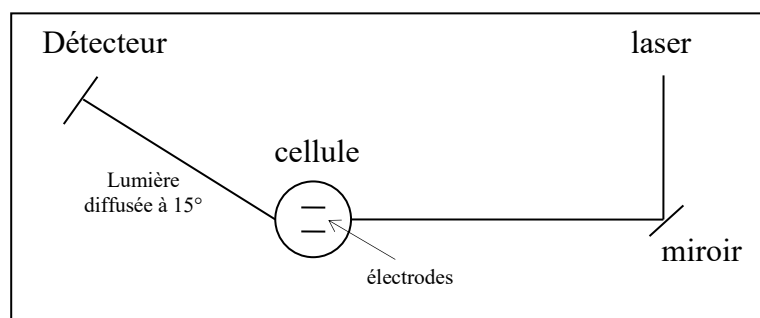


Figure 137 : Schéma de l'appareillage utilisé pour la détermination du potentiel zêta

¹⁰ J. T. G. Overbeek, *Advance of colloid science*, vol. 3, Wiley, New York, 1950

c) Détermination expérimentale du potentiel zêta et du PCN

Protocole : Des sols de TiO_2 sont réalisés dans l'eau à différents pH. Une masse connue de TiO_2 (0,04g) est ajoutée à 25 mL d'eau distillée, puis cette solution mère est passée aux ultrasons pendant 3h. 1 mL de cette solution est ensuite ajoutée à 10 mL d'eau distillée et le pH est alors ajusté avec des solutions d'acide ou de soude. Les solution sont ensuite placées dans une cuve à ultrasons pendant plusieurs heures (4-5h,) le pH est remesuré et ajusté si nécessaire.

Le potentiel zêta est positif à bas pH (là où l'adsorption de H^+ se produit) puis négatif à pH élevé (la surface se déprotonne). La Figure 138 présente les résultats obtenus pour différents échantillons de TiO_2 , nous avons observé des particules isotropes et anisotropes de chaque phase cristalline. Les courbes de potentiel zêta présentent un plateau à bas pH autour de 20 mV qui indique une saturation de la charge de la surface due à la protonation maximale des groupes de surface. Puis le potentiel décroît lorsque le pH augmente pour atteindre un second plateau à haut pH avec une valeur de l'ordre de -30 mV. Cette dissymétrie provient de la charge de surface, car les groupes conférant la charge positive et la charge négative ne sont pas les mêmes et leur densité peut être différente. De plus l'écrantage dû aux ions présents dans la solution va être différent avec le pH.

Les courbes obtenues pour les différents échantillons sont très similaires et les plateaux de potentiels sont obtenus pour des valeurs quasi-identiques. La seule différence entre les courbes c'est le pH obtenu à 0 V. Pour une même phase les résultats sont assez similaires, nous observons un PIE de 5 pour l'anatase, de 5,5 pour la brookite et de 6,4 à 7,2 pour les particules de rutile en fonction de la taille. Les valeurs obtenues pour l'anatase semblent assez faibles par rapport à celles de la littérature.

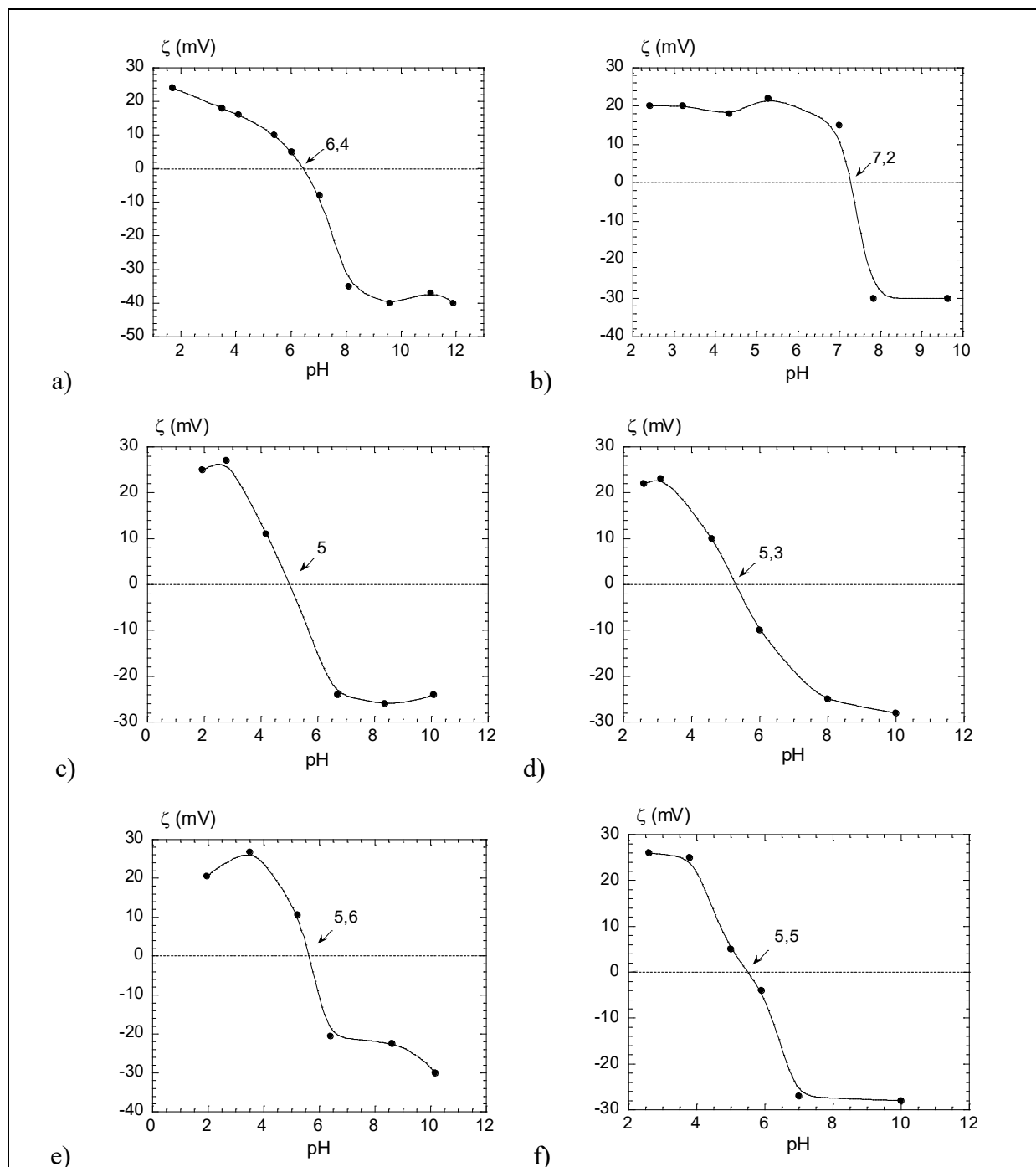


Figure 138 : Potentiel zêta en fonction du pH de différents sols de TiO_2 , (a) pour F47 (rutile 5 nm), (b) pour Ru7 (bâtonnets rutile), (c) pour A3 (anatase 5 nm), (d) pour F64 (bâtonnets anatase), (e) pour B12 (plaquettes brookite) et (f) pour F48 (bâtonnets brookite)

Cette technique est très intéressante, elle permet de rendre compte de l'évolution de la charge de surface même s'il n'est pas possible de la quantifier et elle permet un accès facile au PIE. Nous avons pu également observer que les courbes sont peu différentes entre elles.

3. Titrages acido-basiques

a) Principe

L'analyse des courbes de titrage des sols permet d'évaluer la variation de la charge nette σ_0 en fonction de l'acidité du milieu, le PCN et la densité de charge maximale σ_{\max} . Cette analyse donne les quantités d'ions hydroxyle (ou protons) consommés après addition de quantités connues de base (ou acide) dans la suspension.

b) Détermination du PCN

- Principe

Les courbes $V_{\text{base}} = f(\text{pH})$ sont enregistrées à diverses concentrations en électrolyte. Elles doivent présenter un point de concours unique qui correspond à l'absence d'effet de l'électrolyte sur l'écrantage de la charge de surface, il s'agit de l'effet de sel nul. Ce point matérialise le PCN de l'oxyde et permet de déterminer et de fixer l'origine de l'échelle de variation de la densité de charge σ_0 .

La réalisation expérimentale n'est cependant pas évidente, les solutions à titrer doivent être équilibrées pendant plusieurs heures avant d'ajouter le titrant.

Protocole : Des sols dilués de TiO_2 (0,01 g/L) sont réalisés avec des forces ioniques différentes. Une solution de soude ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est réalisée avec de l'eau préalablement dégazée (N_2 et chauffage). 10 mL de sol (pH~2) sont ajoutés à 15 mL d'eau et à une quantité connue de NaNO_3 , le mélange est équilibré pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que le pH se stabilise. Enfin le dosage est réalisé par la soude (débit 5 mL/h).

- Mesures

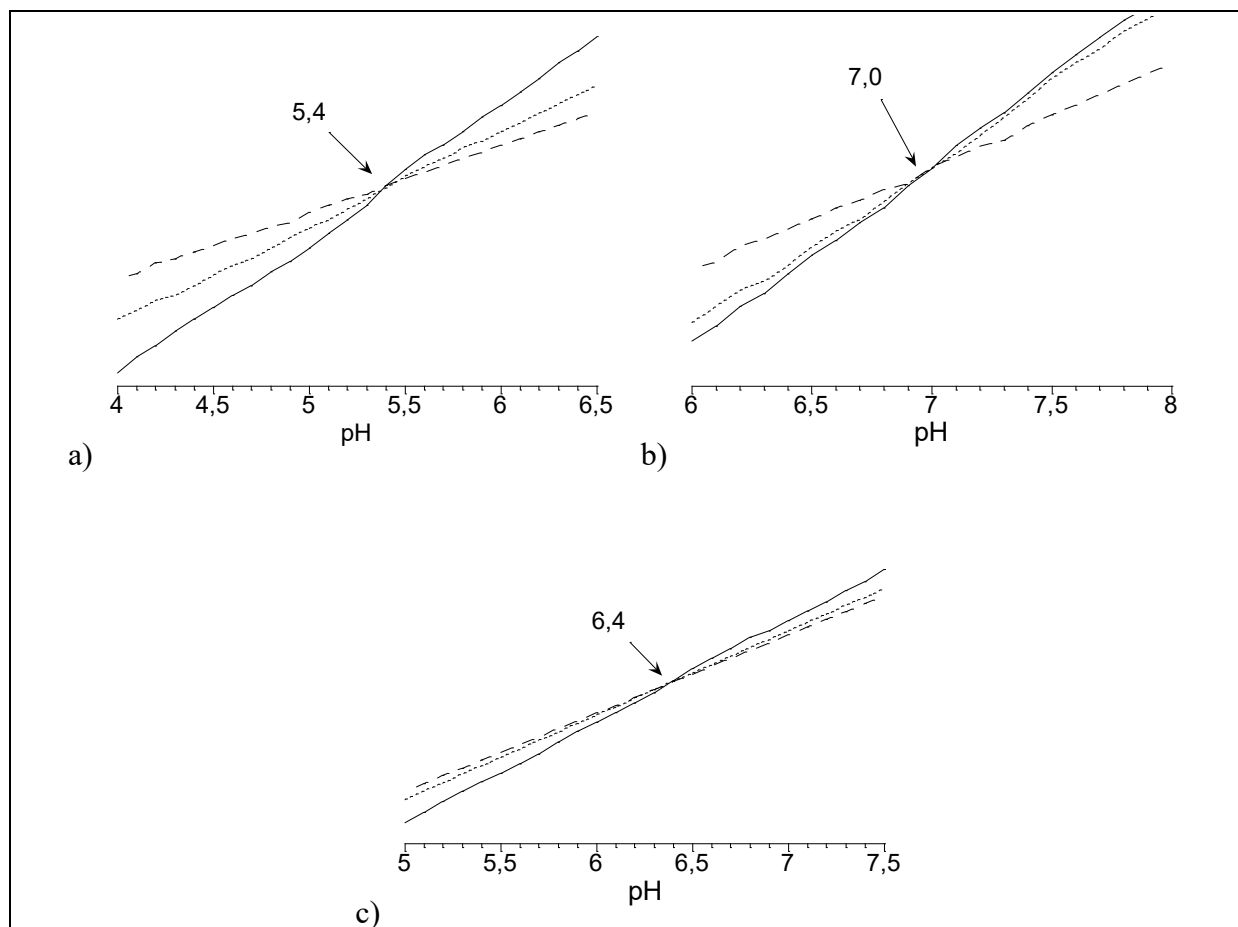


Figure 139 : Titrages de sols de particules d'anatase A2 (a), de rutile Ru7 (b) et de brookite B12 (c), avec NaNO_3 (mol.L^{-1}) = 10^{-3} (—), 5.10^{-2} (---), 10^{-2} (- -)

Les mesures sont cohérentes avec les manipulations de zétamétrie. Les PCN mesurés sont différents pour les trois phases, ce qui veut dire que les propriétés de surface sont bien distinctes d'une phase à l'autre.

c) Densité de charge de surface

- Principe

La charge de surface est évaluée à partir des courbes $V_{\text{base}} = f(\text{pH})$ corrigées de la fonction de formation¹¹. La relation suivante permet d'évaluer les charges de surface des particules en fonction du pH :

$$\sigma = \frac{[\text{base}](V_{\text{base}} - v)F}{A} \quad (25)$$

¹¹ L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet, *J. Coll. Interface Sci.*, 1998, 205, 205

«Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles»

avec A la surface des particules en m^2 évaluée par mesure d'adsorption/désorption d'azote, F la constante de Faraday ($95600 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_{base} le volume de base versé pour doser V_s mL de la suspension de nanoparticules et v le volume de base versé pour doser le même volume V_s mL d'eau. La valeur $(V_{\text{base}}-v)$ permet d'extraire la contribution des protons libres au processus de charge de surface.

Protocole : Une suspension de TiO_2 est réalisée (0,04 g) dans 25 mL d'eau. On laisse la solution s'équilibrer pendant plusieurs heures, puis on réalise le titrage par la soude (0,1M). On dose dans un second temps un volume équivalent d'eau par la soude.

- Détermination des surfaces spécifiques

Les mesures de surface spécifique sont réalisées par adsorption/désorption d'azote à 77K, (cf Annexe 5). Les poudres sont dégazées à 95°C à une pression de $2 \mu\text{m}$ de mercure pendant 24h. Les résultats sont donnés dans le Tableau 27.

Echantillons	F47	Ru7	A2	A3	F64	B12	F48
phases	rutile	rutile	anatase	anatase	anatase	brookite	brookite
Tailles (nm)	5	100x15	5	8	30x10	5	100x15
Surface ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	200	125	180	210	200	115	40

Tableau 27 : Surfaces spécifiques mesurées par BET pour différents échantillons de TiO_2

Les surfaces obtenues sont caractéristiques de ce type de matériaux, entre 100 et $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et les plus petites particules présentent les surfaces les plus élevées de façon générale, on constate que l'échantillon F47 possède une très grande surface par rapport à de plus grandes particules de rutile (Ru7). La brookite présente une surface plus petite ce qui est peut-être dû à un état d'agrégation des poudres plus important.

- Mesures

Les charges de surface de différents échantillons d'anatase, de brookite et de rutile sont présentées sur la Figure 140. Les charges de surface maximales (positives et négatives) sont assez similaires pour toutes les phases mais les courbes sont loin d'être symétriques. La charge maximale atteint une valeur de $0,2 \text{ C}/\text{m}^2$. Ce phénomène est dû aux répulsions électrostatiques qui vont empêcher tous les groupements de surface de se charger.

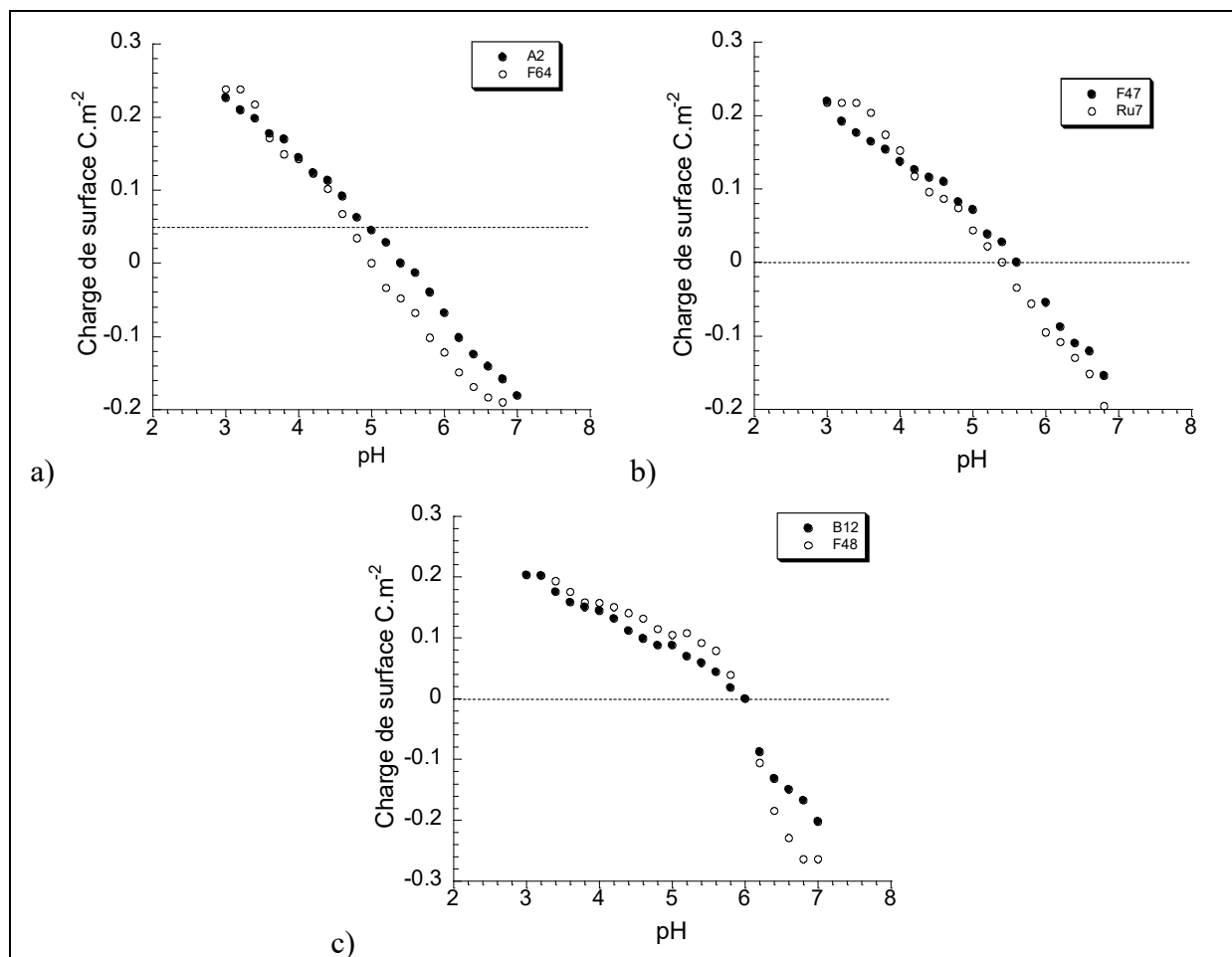


Figure 140 : Charges de surface de particules de d'anatase (a), de rutile (b), de brookite (c)

d) Conclusion

Les différentes méthodes utilisées donnent des valeurs assez similaires de PCN pour les différentes particules, celles-ci sont regroupées dans le Tableau 28. Avec nos résultats, nous observons que c'est l'anatase qui possède le PCN le plus faible, puis la brookite et enfin le rutile qui montre le PCN le plus élevé.

Phase	A2	F64	F47	Ru7	B12	F48
Zétamétrie	5,0	5,3	6,4	7,2	5,6	5,5
Dosage acido-basique	5,4	-	-	7,2	6,4	-
Charge de surface	5,4	5,1	5,6	5,5	5,9	6,0

Tableau 28 : PCN de particules de TiO_2 pour différentes méthodes de détermination

Ces différences proviennent certainement de la nature des faces exposées des particules, c'est pourquoi nous avons réalisé une étude théorique et une modélisation de la charge de surface dans le chapitre suivant.

4. Modélisation des caractéristiques acido-basiques de surface des oxydes : Modélisation MUSIC

a) Le modèle MUSIC (MULTi Sites Complexation)^{12, 13}

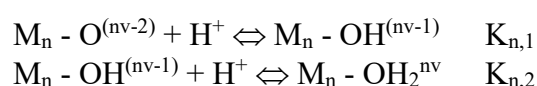
Au sein d'un solide ionique, les ions ont tendance à s'entourer d'ions de charge opposée de manière à neutraliser localement leur charge. Pauling définit la valence formelle de liaison $v = z / N$ où z représente la charge du cation et N le nombre de coordination, comme étant le degré de compensation de charge rapporté à une liaison cation-anion : la somme des valences de liaison est égale à la charge du cation¹⁴. Ce principe de compensation locale de la charge n'est plus respecté en surface du solide car il manque aux anions environ la moitié de leurs voisins cationiques. Ils conservent ainsi une charge partielle non compensée qui contribue à la création de la charge de surface.

Dans le cas des oxydes, la charge partielle résiduelle des atomes d'oxygène de surface leur confère un caractère basique plus ou moins prononcé et ces atomes mettent en jeu des équilibres de protonation :



Les constantes de protonation des atomes d'oxygène de surface dépendent des caractéristiques des cations auxquels ils sont liés (taille, charge formelle) et de leur mode de coordination (atomes terminaux, ponts μ_2 ou μ_3). Il n'existe pas de méthodes expérimentales permettant de mesurer ces constantes, mais elles peuvent être évaluées plus ou moins précisément à partir de modèles. Le modèle MUSIC, que nous avons choisi d'utiliser, est un modèle simple qui donne cependant des résultats satisfaisants.

La première version du modèle MUSIC¹², que nous noterons MUSIC 1 par la suite, est fondée sur les interactions électrostatiques au sein des groupes de surface¹⁵ (interactions métal-proton et oxygène-proton). A partir de la valence formelle de liaison v de Pauling et du nombre n de cations liés à l'atome d'oxygène, la charge partielle formelle des groupes de surface peut être calculée facilement et on considère les équilibres de protonation :



La variation d'enthalpie libre de ces réactions peut se décomposer en terme "chimique" ΔG°_{ch} et un terme d'interaction électrostatique ΔG°_{el} :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{ch} + \Delta G^{\circ}_{el}$$

¹² T. Hiemstra, W. H. van Riemsdijk, G. H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, **133(1)**, 91

«Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants»

¹³ T. Hiemstra, P. Venema, W. H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **184**, 680

«Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle»

¹⁴ L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, **51**, 1010

«The principles determining the structure of complex ionic crystals»

¹⁵ R. H. Yoon, T. Salman, G. J. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, **70(3)**, 483

«Predicting points of zero charge of oxides and hydroxides»

La contribution électrostatique ΔG°_{el} est estimée en calculant l'interaction répulsive métal-proton et l'interaction attractive oxygène-proton (Figure 141) :

$$\Delta G^{\circ}_{el} = \frac{Z_H Z_{O(H)} Ne^2}{4\pi\epsilon_1 r} + \frac{nZ_H v Ne^2}{4\pi\epsilon_2 L}$$

avec $Z_H = 1$, $Z_O = -2$ et $Z_{OH} = -1$

r : distance oxygène-proton

L : distance métal-proton

n : nombre de cations métalliques liés à l'atome d'oxygène

v : valence formelle de liaison de Pauling

ϵ_1 et ϵ_2 : constantes diélectriques locales.

On aboutit ainsi à l'expression :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{ch} + \frac{Z_H Z_{O(H)} Ne^2}{4\pi\epsilon_1 r} + \frac{nZ_H v Ne^2}{4\pi\epsilon_2 L} = -RT \ln K$$

$$\text{soit : } \log K = A - B n \frac{v}{L}$$

où A et B sont des constantes :

$$A = \frac{\Delta G^{\circ}_{ch}}{2,3RT} + \frac{Z_H Z_{O(H)} Ne^2}{2,3RT 4\pi\epsilon_1 r} \quad \text{et} \quad B = \frac{Z_H Ne^2}{2,3RT 4\pi\epsilon_2}$$

Les valeurs de A et B ne peuvent pas être calculées *a priori*. Elles sont évaluées par analogie avec le comportement acido-basique des complexes monomères oxo et hydroxo en solution pour lesquelles les constantes de protonation successives K^m sont connues. Celles ci suivent, pour de nombreux éléments, le même type de loi linéaire :

$$\log K^m = A' - Bn \frac{v}{L}$$

La constante A' diffère de A car le terme « chimique » doit être différent, mais on peut admettre que la constante B est la même. Celle ci est donnée par la pente des droites $\log K^m = f(v/L)$. A partir des données expérimentales relatives aux groupes monocoordinés de surface de la gibbsite $Al(OH)_3$, les auteurs ont « calé » la constante A pour l'équilibre $K_{1,2}$. En admettant que les constantes $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ sont séparés de 13,8 unités de pH comme dans le cas du monomère en solution, il vient :

$$\log K_{n,1} = 33,97 - 52,7n \frac{v}{L}$$

$$\log K_{n,2} = 20,17 - 52,7n \frac{v}{L}$$

Cette première version du modèle donne des résultats satisfaisants et permet de décrire le comportement global des groupes de surface à partir de la coordination des atomes d'oxygène.

Une version plus récente du modèle MUSIC¹³, notée MUSIC 2, a été développée en introduisant :

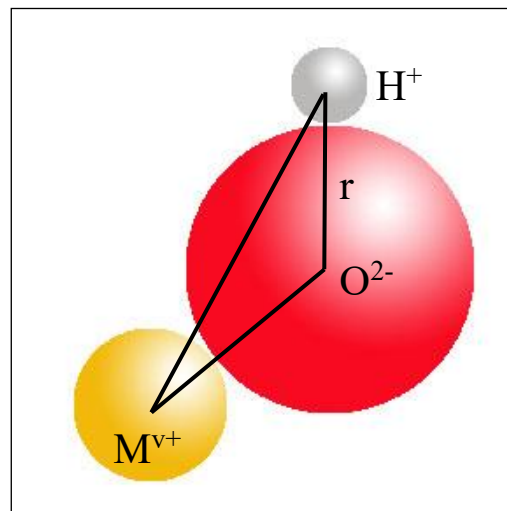


Figure 141 : Géométrie d'un groupe de surface

1) la notion de valence effective de liaison qui permet de tenir compte des détails structuraux des groupes de surface en faisant intervenir la longueur de liaison métal-oxygène. La valence effective de liaison peut être exprimée de diverses façons ^{16, 17} et les auteurs ont choisi la relation :

$$s_{Me} = \exp\left(\frac{r_0 - r}{B}\right)$$

où r est la longueur de la liaison dont on évalue la valence, r_0 et B sont des paramètres empiriques ¹⁷: r_0 est une distance caractéristique de chaque élément qui est obtenue par l'analyse des données structurales de nombreux oxydes de cet élément en considérant que la somme des valences effectives de liaison Σs_j autour de l'atome d'oxygène est égale à la valence V de l'oxygène. La valeur de r_0 est ¹⁷ : 1,815 pour Ti(IV) ; B est une constante d'ajustement qui vaut 0,37Å.

Plus la longueur de la liaison métal-oxygène est faible, plus la valence effective de la liaison est importante, c'est à dire plus le métal participe à la compensation de charge de l'atome d'oxygène.

2) l'intervention des liaisons hydrogène données ou acceptées par les groupes de surface qui peut permettre de rendre compte de l'effet de solvation de ces groupes. En effet, la surface d'un oxyde, mise au contact avec une solution aqueuse, va non seulement développer une charge via les équilibres de protonation présentés plus haut mais aussi développer des liaisons hydrogène avec les molécules de solvant. On peut estimer les transferts de charge par l'intermédiaire des liaisons hydrogène existant entre les molécules d'eau au sein du solvant : la valence d'une liaison oxygène-proton vaut 0,8 et celle d'une liaison hydrogène 0,2 ^{17, 18}. Ainsi, la charge de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau qui est liée par deux liaisons oxygène-proton et par deux liaisons hydrogène est complètement neutralisée.

Une situation possible est schématisée sur la Figure 10 : l'atome d'oxygène de la surface est coordonné à deux cations avec des longueurs de liaisons métal-oxygène différentes (deux valences effectives de liaison : s_1 et s_2), un proton est coordonné à l'atome d'oxygène (valence de 0,8), une liaison hydrogène s'est établie entre une molécule d'eau et l'atome d'oxygène (valence de 0,2).

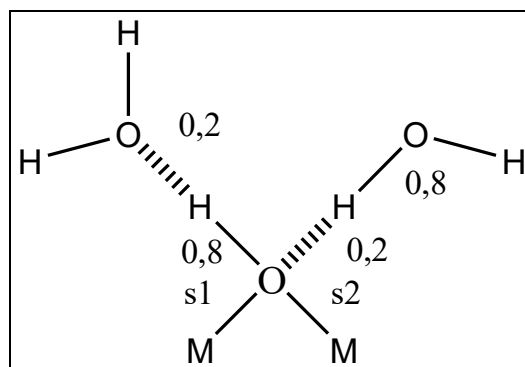


Figure 142 : Valence de liaison d'un groupe de surface

La relation donnant la somme des valences de liaison autour d'un atome d'oxygène de surface s'écrit :

$$\Sigma s_j = \Sigma s_{Me} + m s_H + n (1-s_H)$$

¹⁶ I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1973, **A29**, 266

«Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides»

¹⁷ I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.*, 1985, **B41**, 244

«Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database»

¹⁸ I. D. Brown, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 786

«Geometry of O-H...O hydrogen bonds»

où s_{Me} est la valence de la liaison métal-oxygène, s_H la valence de la liaison oxygène-proton (= 0,8), m le nombre de liaisons oxygène-proton, $(1-s_H)$ la valence de la liaison hydrogène (= 0,2), n le nombre de liaisons hydrogène. La charge résiduelle de l'atome d'oxygène vaut ainsi $\sum s_j + V \neq 0$ (avec $V = -2$ pour l'atome d'oxygène).

La constante intrinsèque de protonation $\log K$ est alors reliée à la charge résiduelle sur l'atome d'oxygène par la relation :

$$\log K = -A (\sum s_j + V)$$

où la constante d'ajustement A est obtenue par analogie avec les monomères oxo et hydroxo en solution et vaut 19,8.

Le nombre total de protons liés à l'atome d'oxygène de surface (soit $m+n$) prend les valeurs suivantes : 2 pour les groupes monocoordinés, 1 ou 2 pour les groupes dicoordinés, 1 pour les groupes tricoordinés (en raison de l'encombrement stérique). La valeur de $m+n$ pour les groupes dicoordinés ne découle pas de simples considérations structurales et elle doit être considérée comme un paramètre ajustable du modèle. Pour TiO_2 (anatase, brookite ou rutile) nous avons pris $m+n = 2$, ce qui revient à admettre la possibilité de groupes dicoordinés doublement protonés. En effet, ce choix $m+n = 2$ permet d'obtenir un bon accord entre les caractéristiques acido-basiques expérimentales de surface de TiO_2 décrites dans ce chapitre avec celles qui découlent du modèle MUSIC.

Comme nous l'avons vu plus haut, la charge résiduelle portée par l'atome d'oxygène vaut $\sum s_j + V$ et l'évaluation de la charge totale du groupe de surface doit tenir compte de la charge transférée par liaison hydrogène (au bénéfice ou au dépend du groupe considéré). Par exemple, pour une forme μ_1-OH_2 qui donne 2 liaisons hydrogène vers des molécules de solvant, la charge transférée est de $2 \times 0,2$ soit 0,4 et la charge totale effective portée par la forme μ_1-OH_2 vaut alors $\sum s_j + V + 0,4$. Cette évaluation de la charge du groupe de surface tient compte de la charge portée par les molécules d'eau de solvatation (charge acquise par liaisons hydrogène). Le Tableau 29 indique pour chaque forme des groupes de surface la valeur de la charge transférée dont il faut tenir compte pour le calcul de sa charge totale.

μ_1-OH_2	0,4	μ_2-OH	0	μ_3-OH	0,2
μ_1-OH	0	μ_2-O	-0,4	μ_3-O	-0,2
μ_1-O	-0,4				

Tableau 29 : Charge transférée par liaison hydrogène en fonction de la forme du groupe de surface. $m+n = 2$ pour les groupes de surface dicoordinés

Nous avons utilisé la seconde version du modèle pour caractériser les surfaces des oxydes de titane considérés. Les données du modèle sont confrontées aux résultats expérimentaux (valeur du point de charge nulle et variation de la charge de surface avec le pH). Les valeurs obtenues avec le modèle MUSIC doivent être prises comme des estimations car elles se basent sur des hypothèses simples :

- dans la première version, seules les interactions électrostatiques au sein du groupe de surface sont considérées ; de plus, l'évaluation précise de la distance métal-proton L est difficile.
- dans la seconde version, les valences effectives associées aux groupes de surface ne tiennent pas compte des phénomènes de relaxation de surface puisqu'elles sont calculées à partir de longueurs de liaison existant au sein du solide ; le choix du paramètre $m+n$ ne semble pas reposer sur une réalité physique mais permet d'ajuster les résultats des calculs.

Malgré certaines réserves, le modèle MUSIC est un outil simple et pratique qui donne des résultats satisfaisants et qui permet de raisonner valablement sur le comportement acido-basique des groupes de surface.

b) Modélisation• Le rutile

Le rutile possède deux types de liaisons Ti-O, des liaisons courtes (notées c = 1,946 Å) et des liaisons longues (notées l = 1,984 Å) auxquelles correspondent des valences effectives de liaison encadrant la valence formelle de Pauling ($v = 0,66$) (Tableau 30). La somme des valences effectives autour d'un atome de titane est égale à la charge 4 du cation (4 liaisons courtes et 2 liaisons longues par octaèdre).

liaison	longueurs (Å)	valence effective de liaison
c	1,946	0,69
l	1,984	0,62

Tableau 30 : Longueurs et valences effectives de liaison pour le rutile

Lors de notre étude, nous avons pu synthétiser différents échantillons de rutile, les principales faces exposées que nous avons pu rencontrer sont les faces 101 et 111. Parfois la face 001 peut également être une face exposée.

Nous présentons les différents groupes de surface pour chaque face, ainsi que leur charge et leur densité.

- **Face 110 du rutile**

Cette face est, dans la plupart des cas, la face prépondérante des particules de rutile et c'est elle qui va gouverner les propriétés de surface. Pour déterminer les $\log K_n$ et la charge des différents groupes de surface, il faut lister les différents types de groupes de surface ainsi que le type de liaison.

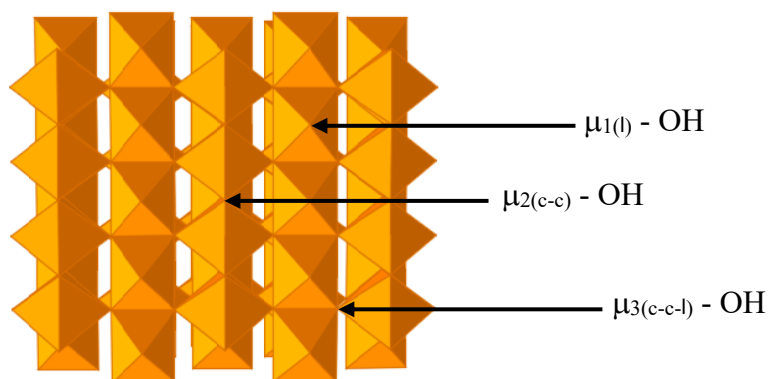


Figure 143 : Face (110) du rutile

Le Tableau 31 donne les valeurs des $\log K_n$ et la charge obtenue pour chaque groupe.

Groupe	Liaisons	Densité (nm ⁻²)	LogK _{n,1} (oxo)	LogK _{n,2} (hydroxo)	Charge de la forme		
					μ _n -OH ₂	μ _n -OH	μ _n -O
μ ₁ -OH	1	5,2	19,1	7,3	0,63	-0,37	
μ ₂ -OH	c-c	5,2	3,9	-8		0,40	-0,60
μ ₃ -OH	c-c-1	10,4	-4,7	-			0,037

Tableau 31 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (110) du rutile

Il est alors possible de représenter la charge de surface de la face 110 ainsi que la répartition des différentes formes de groupes de surface par densité de surface, Figure 144.

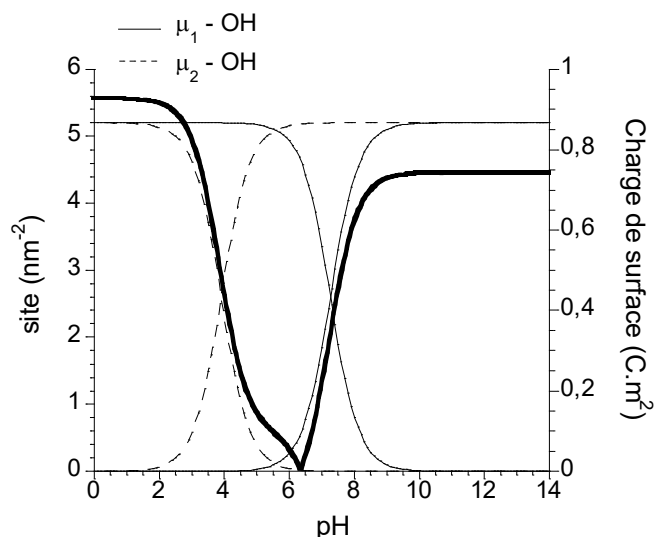


Figure 144 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (110) du rutile

Nous observons que la charge maximale est inférieure à 1 C.m⁻², et la charge est dissymétrique de part et d'autre du PCN.

Nous avons ensuite procédé de même pour les autres faces du rutile.

- Face 001 du rutile

Cette face peut parfois être rencontrée comme la principale face exposée du rutile (X5c).

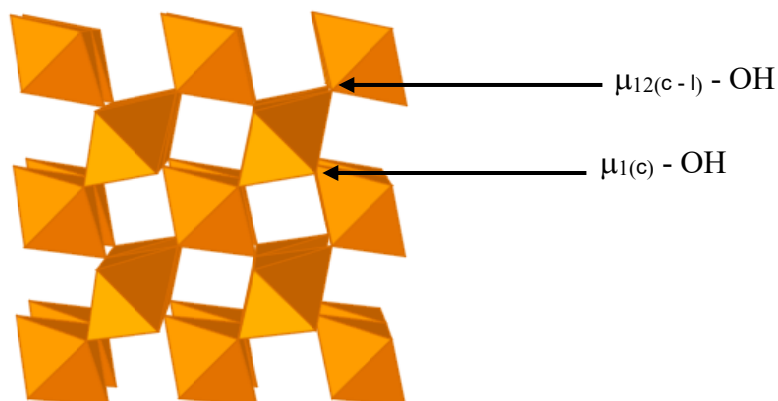


Figure 145 : Face (001) du rutile

Groupe	Liaisons	Densité (nm ⁻²)	LogK _{n,1} (oxo)	LogK _{n,2} (hydroxo)	Charge de la forme		
					$\mu_n - OH_2$	$\mu_n - OH$	$\mu_n - O$
$\mu_1 - OH$	c	9	17,8	5,2	0,70	-0,298	
$\mu_2 - OH$	c-l	9	5,9	-6,6		0,35	-0,66

Tableau 32 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (001) du rutile

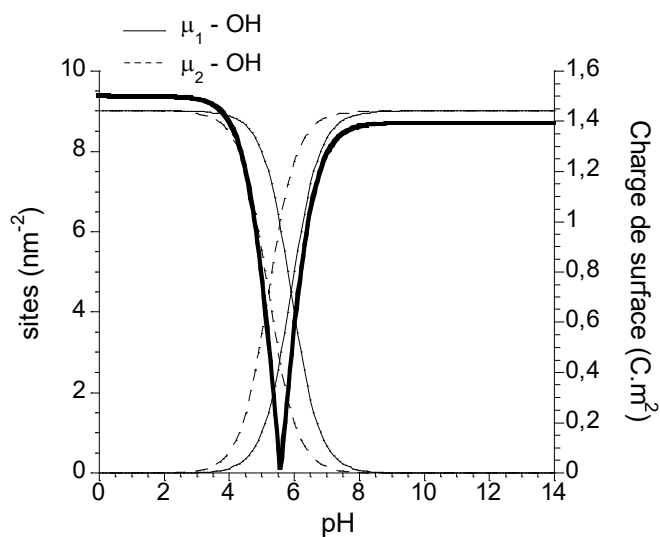


Figure 146 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (001) du rutile

La charge observée est assez symétrique de part et d'autre du PCN, et la charge maximale observée est de l'ordre de 1,4 C.m⁻².

- Face 111 du rutile

La face 111 semble participer activement à la croissance des bâtonnets de rutile (cf. chapitre 2).

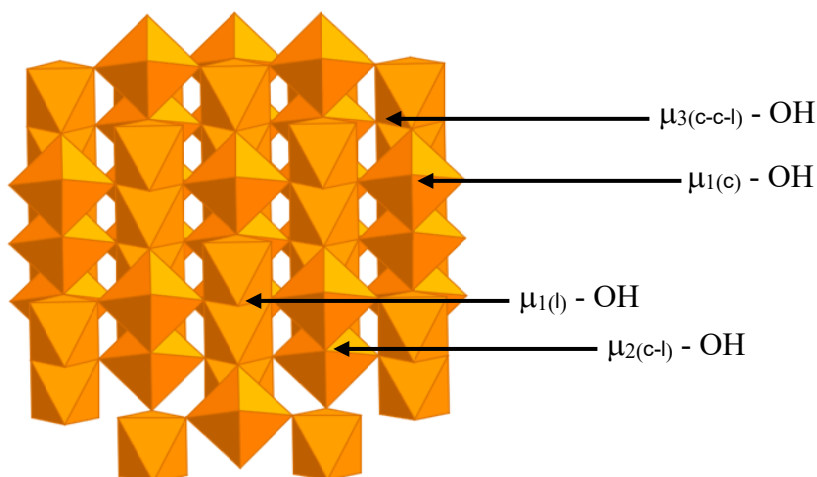


Tableau 33 : Face (111) du rutile

Groupe	Liaisons	Densité (nm ⁻²)	LogK _{n,1} (oxo)	LogK _{n,2} (hydroxo)	Charge de la forme		
					μ_n-OH_2	μ_n-OH	μ_n-O
μ_1-OH	c	6	17,8	5,9	0,70	-0,30	
μ_1-OH	l	6	19,1	7,2	0,63	-0,36	
μ_2-OH	l - c	3	5,2	-6,7		0,34	-0,66
μ_3-OH	c-c-l	8	-4,7	-			0,039

Tableau 34 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (111) du rutile

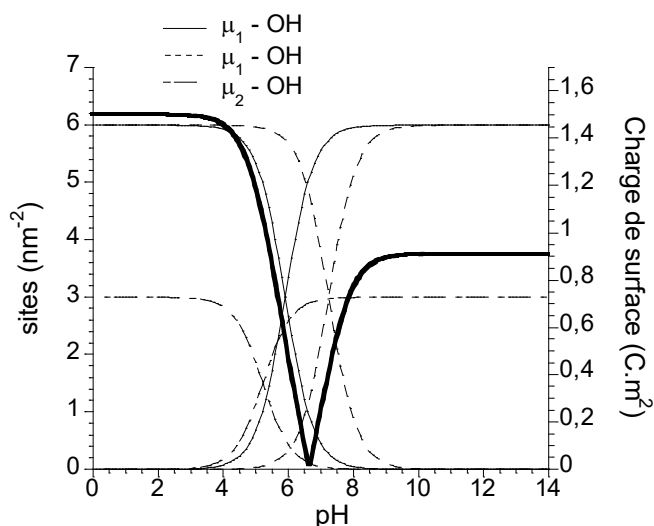


Figure 147 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (111) de la brookite

La charge est très dissymétrique par rapport au PCN, et la charge maximale est de l'ordre de 1,4 C.m².

- Conclusion

face	110	001	111
PCN	6,4	5,6	6,7

Tableau 35 : PCN modélisés pour différentes faces du rutile

Les résultats obtenus indiquent un PCN de l'ordre de 6,4, si on prend le PCN de la face 110 qui est la plus exposée, cette valeur est relativement proche des valeurs expérimentales, la modélisation et les expériences sont en bon accord. Nous constatons que la face la moins chargée est la face 110 qui correspond classiquement à la face qui croît le plus pour le rutile. Le système cherche à minimiser l'énergie de surface et donc les faces les moins chargées vont croître le plus.

• *La brookite*

La brookite possède des liaisons Ti-O courtes (notées $c = 1,865 \text{ \AA}$, $c' = 1,919 \text{ \AA}$ et $c'' = 1,945 \text{ \AA}$) et des liaisons longues (notées $l = 1,993 \text{ \AA}$ et $l' = 2,04 \text{ \AA}$) auxquelles correspondent des valences effectives de liaison situées de part et d'autre de la valence formelle de Pauling ($v=0,66$) (Tableau 36). La somme des valences effectives autour d'un atome de titane est égale à la charge 4 du cation (4 liaisons courtes et 2 liaisons longues par octaèdre).

liaison	longueurs (\AA)	valence effective de liaison
c	1,865	0,86
c'	1,919	0,74
c''	1,945	0,69
l	1,993	0,62
l'	2,040	0,55

Tableau 36 : Longueurs et valences effectives de liaison pour la brookite

Les principales faces exposées de la brookite sont les faces 301 et 111.

- Face 111 de la brookite

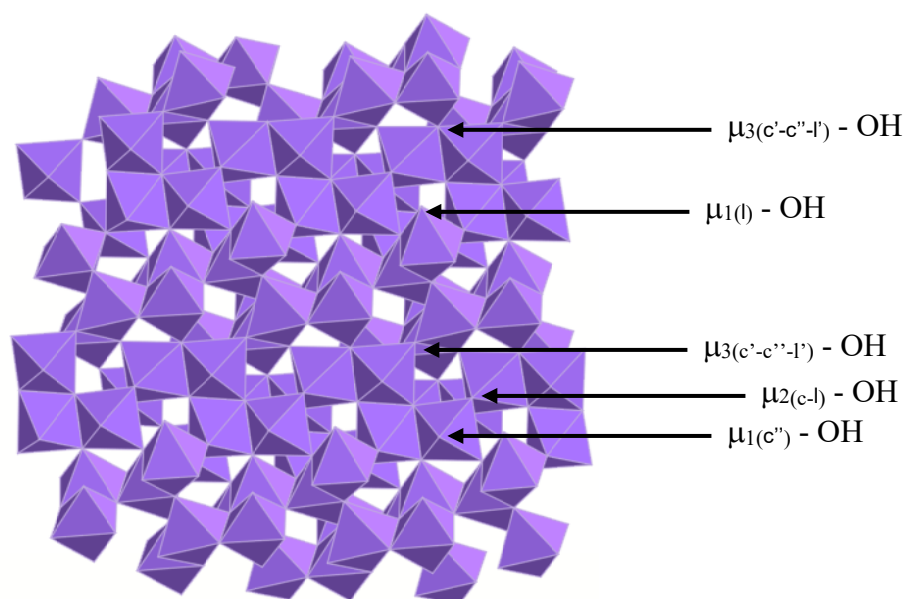


Figure 148 : Face 111 de la brookite

Groupe	Liaisons	Densité (nm ⁻²)	LogK _{n,1} (oxo)	LogK _{n,2} (hydroxo)	Charge de la forme		
					μ _n -OH ₂	μ _n -OH	μ _n -O
μ ₁ -OH	l	2,3	19,4	7,6	0,62	-0,38	
μ ₁ -OH	c''	2,3	17,7	5,9	0,70	-0,30	
μ ₂ -OH	c-l	1,1	2,1	-9,7		0,49	-0,50
μ ₃ -OH	c'-c''-l'	1,1	-4,0	-			0,03
μ ₃ -OH	c'-c''-l'	1,1	-4,0	-			0,03

Tableau 37 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (111) de la brookite

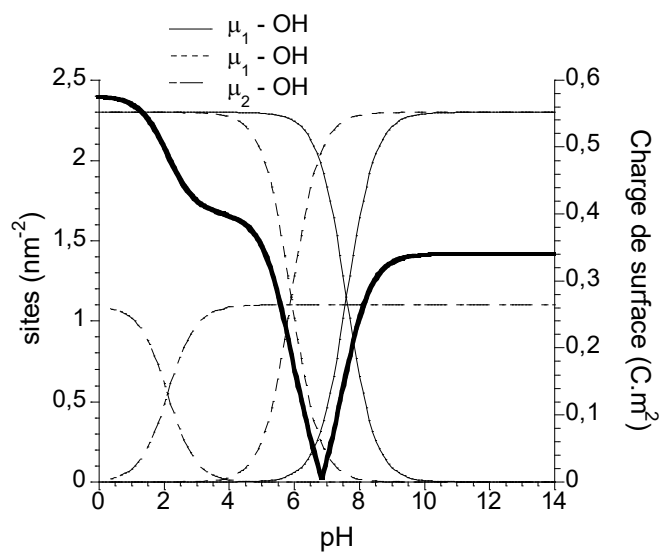


Figure 149 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (111) de la brookite

La charge de surface est très dissymétrique par rapport au PCN, et les valeurs maximales sont assez faibles ($C < 0,6 \text{ C.m}^{-2}$).

-Face 301 de la brookite

La face 301 est la face exposée des plaquettes de brookite.

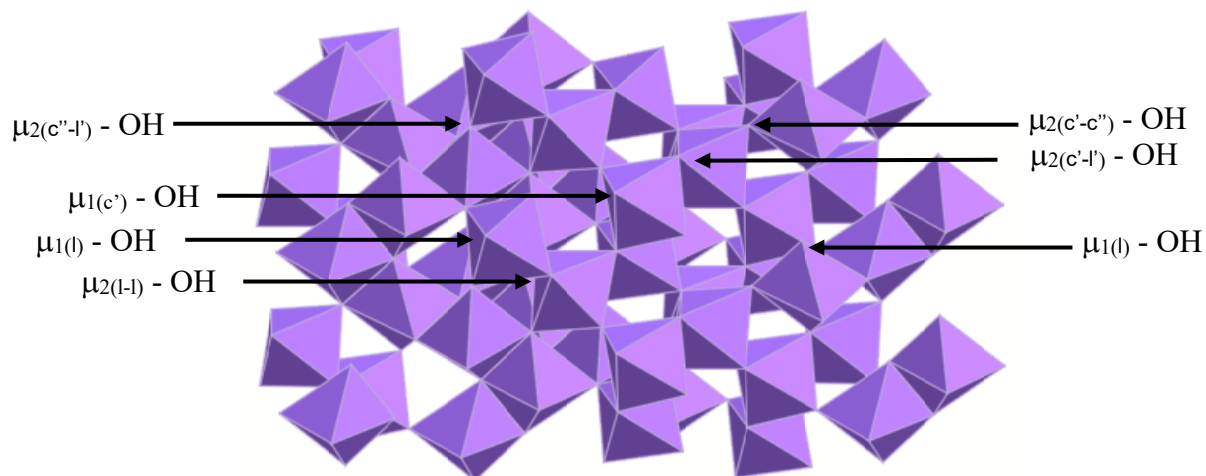


Figure 150 : Face 301 de la brookite

Groupe	Liaisons	Densité (nm^{-2})	Log $K_{n,1}$ (oxo)	Log $K_{n,2}$ (hydroxo)	Charge de la forme		
					$\mu_n\text{-OH}_2$	$\mu_n\text{-OH}$	$\mu_n\text{-O}$
$\mu_1\text{-OH}$	c'	2	16,7	4,8	0,75	-0,24	
$\mu_1\text{-OH}$	l	2	19,4	7,5	0,62	-0,38	
$\mu_2\text{-OH}$	c''-l'	2	6,9	-4,9		0,25	-0,75
$\mu_2\text{-OH}$	c'-c''	2	2,8	-9,1		0,46	-0,54
$\mu_2\text{-OH}$	c'-l'	2	5,9	-5,9		0,30	-0,70
$\mu_2\text{-OH}$	l-l	2	7,2	-4,7		0,23	-0,76

Tableau 38 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (301) de la brookite

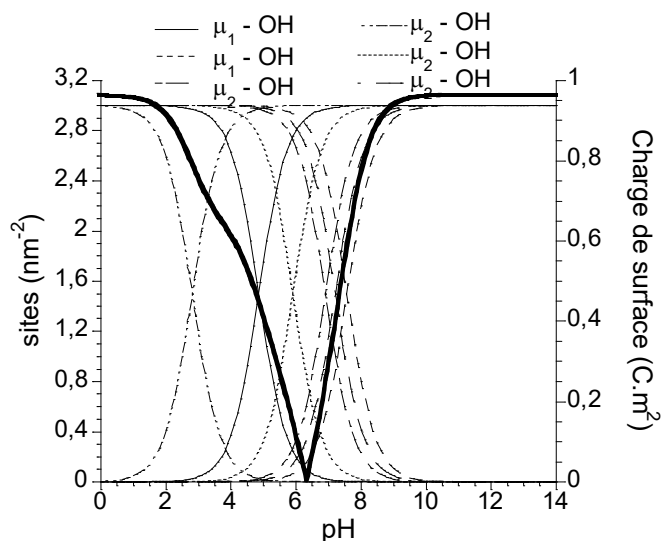


Figure 151 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (301) de la brookite

La charge est assez symétrique et la charge maximale est de l'ordre de 0,9 C.m⁻².

- Conclusion

face	301	111
PCN	6,9	6,4

Tableau 39 : PCN modélisés pour différentes faces de la brookite

Les valeurs expérimentales sont un peu inférieures à celles modélisées mais reste du même ordre.

Pour la face 301 la charge est plus grande que pour la 111 ? et pourtant croissance ?

• *L'anatase*

L'anatase possède des liaisons Ti-O courtes (notées c = 1,937 Å) et des liaisons longues (notées l = 1,964 Å) (Tableau 37). Le paramètre R₀ a été ajusté à 1,795 Å pour que la somme des valences effectives autour d'un atome de titane soit égale à la charge 4 du cation (4 liaisons courtes et 2 liaisons longues par octaèdre).

liaison	longueurs (Å)	valence effective de liaison
c	1,937	0,68
l	1,964	0,63

Tableau 40 : Longueurs et valences effectives de liaison pour l'anatase

La face basale de l'anatase n'est pas connue, en revanche la face 101 est présente pour tous les échantillons que nous avons observés et semble donc en être une face prépondérante.

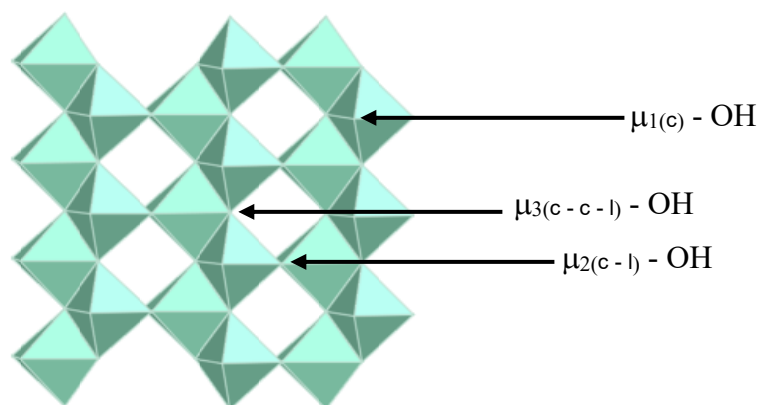
-Face 101 de l'anatase

Figure 152 : Face 101 de l'anatase

Groupe	Liaisons	Densité (nm^{-2})	Log $K_{n,1}$ (oxo)	Log $K_{n,2}$ (hydroxo)	Charge de la forme		
					$\mu_n - OH_2$	$\mu_n - OH$	$\mu_n - O$
$\mu_1 - OH$	c	2,3	18,2	6,3	0,681	0,32	
$\mu_2 - OH$	c-l	2,3	5,6	-6,2		0,32	-0,68
$\mu_3 - OH$	c-c-l	2,3	-3,9	-			-0,04

Tableau 41 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (101) de l'anatase

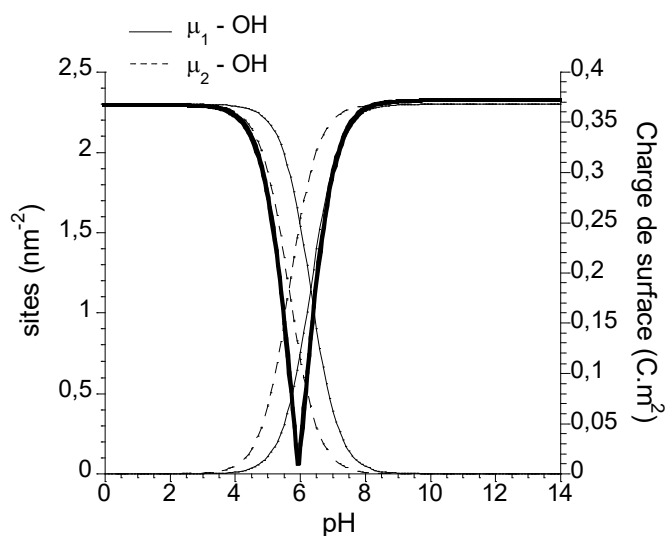
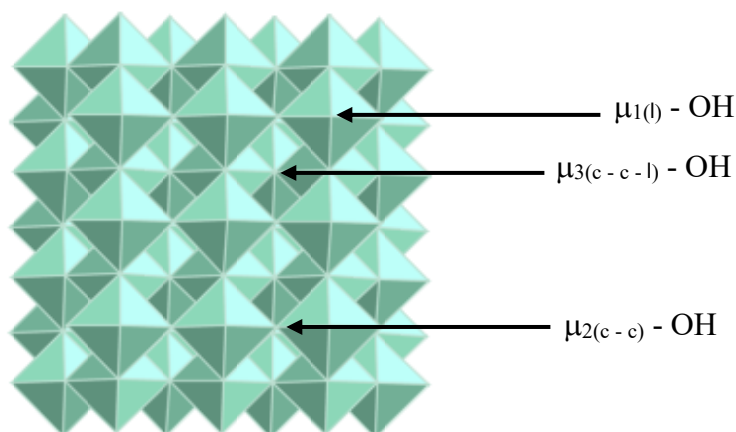
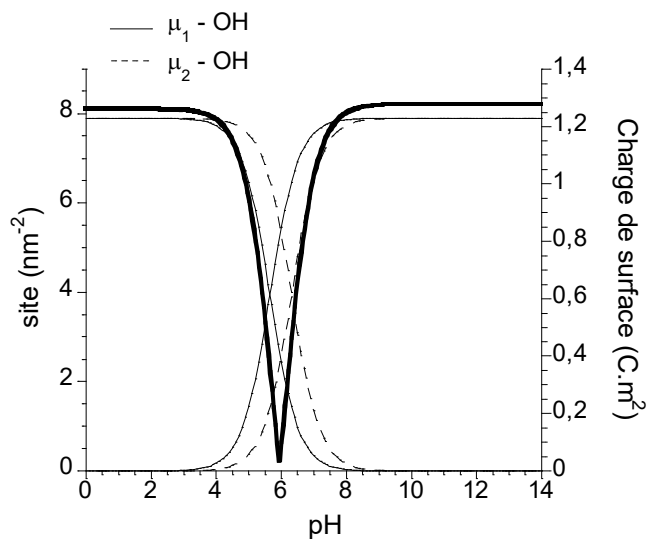


Figure 153 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (101) de l'anatase

Cette face possède une charge maximale très faible, ce qui explique sans doute sa prépondérance dans les faces de l'anatase.

-Face 001 de l'anatase**Figure 154 : face 001 de l'anatase**

Groupe	Liaisons	Densité (nm ⁻²)	LogK _{n,1} (oxo)	LogK _{n,2} (hydroxo)	Charge de la forme		
					$\mu_n - OH_2$	$\mu_n - OH$	$\mu_n - O$
$\mu_1 - OH$	c	7,9	18,2	6,3	0,68	-0,32	
$\mu_2 - OH$	c-l	7,9	5,6	-6,2		0,32	-0,68
$\mu_3 - OH$	c-c-l	7,9	-3,87	-			-0,04

Tableau 42 : Constantes intrinsèques de protonation et charge des différentes formes des groupes de surface pour la face (001) de l'anatase**Figure 155 : Répartition des formes des groupes de surface et charge de surface en fonction du pH pour la face (001) de l'anatase**

La charge maximale est de l'ordre de 1,2 C.m⁻², et la charge est symétrique par rapport au PCN.

- Conclusion

face	101	001
PCN	6,0	6,0

Tableau 43 : PCN modélisés pour différentes faces de l'anatase

La modélisation donne un PCN de 6 pour l'anatase, ce qui est plus faible que pour les autres phases et est en accord avec la partie expérimentale.

• *Discussion*

Les courbes de charge de surface théorique suivent l'allure des courbes expérimentales mais avec des valeurs bien supérieures $\sigma_{\max} > 1 \text{ C.m}^{-2}$. Cette différence provient du calcul de la charge théorique car nous supposons que tous les sites de surface peuvent se charger sans tenir compte des répulsions électrostatiques. Or, les courbes de titrages se déplacent avec la variation de la force ionique en raison de l'écrantage électrostatique entre groupes chargés de surface, cet effet va dépendre de la nature de l'électrolyte.

La dissymétrie des courbes par rapport au PCN a plusieurs origines. La charge positive et la charge négative de la surface sont conférées par des groupes de surface différents : leur densité et leurs propriétés acido-basiques ne sont en général pas les mêmes. L'écrantage électrostatique est effectué par des cations lorsque $\text{pH} > \text{PCN}$ et par des anions lorsque $\text{pH} < \text{PCN}$ et les caractéristiques de ces ions ne sont pas les mêmes.

5. Conclusion

Dans cette partie nous avons vu plusieurs méthodes de caractérisations des propriétés de surface des particules, ce qui nous a permis de les comparer. La détermination du PCN a été effectuée et nous avons observé que la détermination du potentiel zêta est une méthode simple à mettre en application et que les valeurs obtenues sont fiables. Les titrages acido-basiques restent le seul moyen d'accéder à la charge de surface des particules, mais même si le principe est simple, la mise en œuvre expérimentale est difficile. Nous avons vu que c'est l'anatase qui présente le PCN le plus faible, autour de 5,5, ensuite la brookite, autour de 6,5 puis le rutile autour de 7.

Les modélisations réalisées sur différentes faces sont en accord avec les résultats expérimentaux. Le modèle MUSIC, d'utilisation conviviale et permet d'obtenir une bonne approche des résultats expérimentaux.

L'anatase, la brookite et le rutile sont de structures cristallines différentes, mais dans le cas de nanoparticules, la surface joue un rôle très important qui va gouverner un grand nombre de propriétés. Dans ce chapitre nous avons voulu caractériser au mieux la surface, car c'est elle qui doit jouer un rôle prépondérant dans l'activité du TiO_2 .

ANNEXE 3. Diffraction des rayons X

1. Détermination des proportions respectives d'anatase, de brookite et de rutile¹⁹

La proportion des différentes variétés cristallographiques de TiO₂ formées par thermhydrolyse de solutions acides de TiCl₄ est déterminée par étalonnage interne à partir de mélanges de quantités connues de nanoparticules d'anatase, de rutile et de brookite.

- Le rutile est obtenu par thermolyse de TiCl₄ ([Ti⁴⁺] = 0,15 mol.L⁻¹) en milieu HClO₄ 5 mol.L⁻¹.
- La brookite (80%) et le rutile (20%) sont obtenus par thermolyse de TiCl₄ ([Ti⁴⁺] = 0,15 mol.L⁻¹) en milieu HCl 3 mol.L⁻¹. La brookite est séparée du rutile selon la méthode décrite au chapitre IV.
- L'anatase est formé par thermolyse de TiCl₄ ([Ti⁴⁺] = 0,15 mol.L⁻¹) en milieu HCl 1 mol.L⁻¹ en présence de Na₂SO₄ 1 mol.L⁻¹.

Les poudres sont étudiées au moyen d'un diffractomètre Philips PW1830 opérant en réflexion avec le rayonnement K_α du cuivre (K_{α1} = 1,5406 Å, K_{α2} = 1,54439 Å, rapport d'intensité K_{α1}/K_{α2} = 0,514) et équipé d'un monochromateur arrière en graphite. Les acquisitions sont, en général, faites pour des valeurs de 2Θ comprises entre 5° et 80° avec des pas de 0,05°. Le traitement des diagrammes est effectué sur le logiciel diffract-AT version 3.3. Les simulations des pics expérimentaux utilisent la fonction pseudo-Voigt comme fonction de profil et tiennent compte de la présence de la raie K_{α2}. Nous obtenons ainsi pour chaque pic du diagramme la position en 2Θ et la largeur expérimentale à mi-hauteur.

Les raies 110 du rutile, 211 de la brookite et 101 de l'anatase ont été choisies pour la comparaison. L'aire de la raie 101 de l'anatase est obtenue après soustraction de l'aire des raies 210 et 111 de la brookite situées aux mêmes valeurs de 2Θ.

Les Figure 156, 25 et 26 présentent le résultat des étalonnages. En abscisse est reporté le rapport des pourcentages des variétés de TiO₂ et en ordonnée, le rapport des aires calculées.

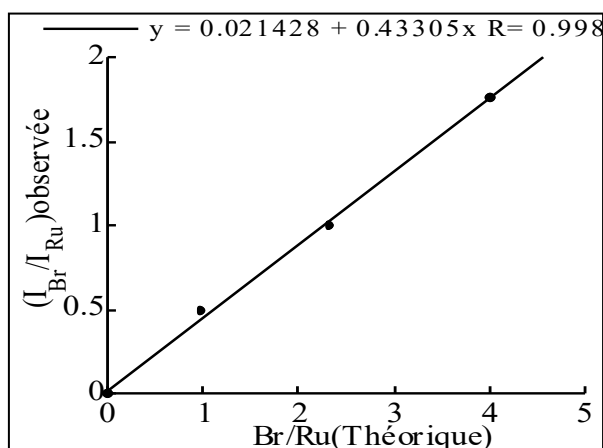


Figure 156 : Rapport des aires des pics de diffraction 110 pour le rutile et 121 pour la brookite

¹⁹ A. Pottier, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 1999

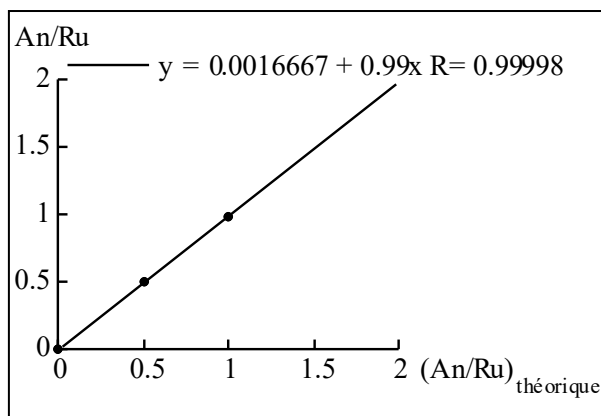


Figure 157 : Rapport des aires des pics de diffraction 101 pour l'anatase et 110 pour le rutile

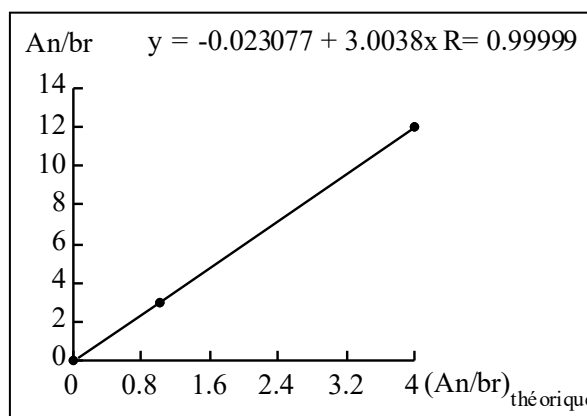


Figure 158 : Rapport des aires des pics de diffraction 101 pour l'anatase et 121 pour la brookite

Des résultats similaires (5% d'erreur) sont obtenus si l'étalonnage est effectué à partir de particules d'anatase commerciale, de brookite synthétisée par voie hydrothermale et de rutile obtenue par calcination à 1000°C de nanoparticules d'anatase précipitées à $\text{pH} \leq 5$. Ces courbes nous permettent, connaissant les aires des pics de diffraction des différentes variétés de TiO_2 d'estimer leur pourcentage respectif dans nos échantillons.

2. Détermination de la taille des particules à partir de l'élargissement des raies

Si on suppose que l'élargissement des raies de diffraction n'est dû qu'à un effet de taille des domaines cristallins (absence de désordre), nous pouvons obtenir des informations sur la taille et la morphologie des cristallites à partir des largeurs de raie expérimentale. Pour cela, il faut tout d'abord corriger la largeur expérimentale de l'élargissement instrumental dû au caractère non purement chromatique de la radiation et à la dispersion angulaire non nulle du faisceau. Trois corrections sont possibles ²⁰:

$$\begin{aligned} b_{corr}^2 &= b_{exp}^2 - b_{inst}^2 && \text{correction de Gauss} \\ b_{corr} &= b_{exp} - b_{inst} && \text{correction de Cauchy} \\ b_{corr} &= b_{exp} - \frac{b_{inst}^2}{b_{exp}} && \text{correction empirique} \end{aligned}$$

avec b_{corr} comme largeur de raie corrigée, b_{exp} comme largeur expérimentale, b_{inst} comme largeur instrumentale. Nous avons systématiquement appliqué dans nos calculs la première correction. La taille apparente ε_{hkl} du cristallite est obtenue par la formule de Scherrer ^{21, 22}:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{0,9.\lambda}{b_{corr} \cos\Theta}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, b_{corr} la largeur de raie corrigée (en radians), Θ l'angle de Bragg de la raie hkl . La taille apparente correspond à la taille du cristallite dans une direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl ^{21, 23}. La taille vraie p du cristallite, racine cubique du volume du cristallite ²², est donnée par :

$$p = K\varepsilon$$

où K est un nombre sans dimension, proche de 1 qui dépend de la définition de la largeur de raie (largeur à mi hauteur, largeur intégrale...), de la forme du cristallite et de la distribution en taille des cristallites ²². Pour une particule sphéroïdale, K prend la valeur 0,9 ²¹. Pour des particules monocristallines de formes différentes, le calcul des constantes K devient très complexe. Chaque famille de plans hkl possède sa propre valeur de K . Il existe des abaques pour des systèmes cristallins simples (cubique en particulier). Pour contourner ce problème, nous avons calculé des tailles apparentes de particules pour les phases cristallines étudiées. Ces tailles ont été systématiquement comparées aux tailles réelles de particules observées en microscopie électronique en transmission.

²⁰ T. Ekström, C. Chatfield, W. Wruss, M. Maly-Schreiber, *J. Mater. Sci.*, **1985**, **20**, 1266

²¹ *The Kynoch Press. Birmingham*, 1968

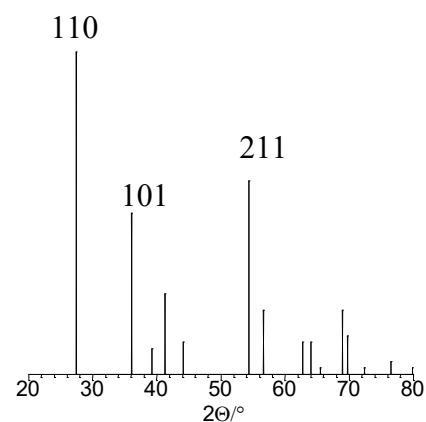
²² J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **1978**, **11**, 102-103

²³ U. Schwertmann, *Soil colloids and their associations in aggregates* (ed De Boodt, Hayes and Herbillon), Plenum Press. New-York, 1990

3. Positions des raies de diffraction

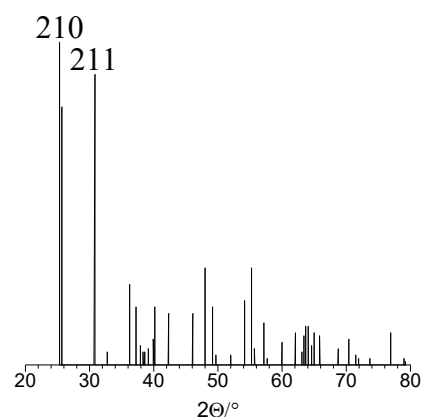
- Le rutile ²⁴

$2\theta/^\circ$	d (Å)	I	h	k	l
27,447	3,247	100	1	1	0
36,086	2,487	50	1	0	1
39,188	2,297	8	2	0	0
41,226	2,188	25	1	1	1
44,052	2,054	10	2	1	0
54,323	1,687	60	2	1	1
56,642	1,627	20	2	2	0
62,742	1,479	10	0	0	2
64,040	1453	10	3	1	0
69,010	1,359	20	3	0	1
69,790	1,346	12	1	1	2



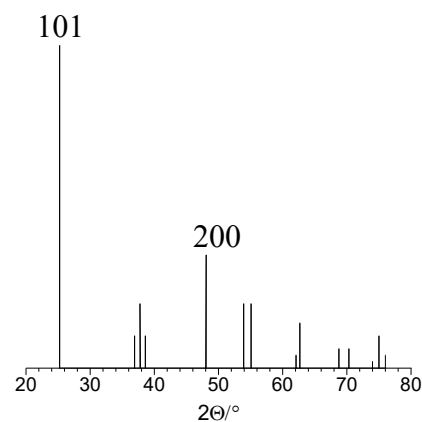
- La brookite ²⁵

$2\theta/^\circ$	d (Å)	I	h	k	l
25,361	3,509	100	2	1	0
25,713	3,462	79	1	1	1
30,832	2,898	95	2	1	1
36,285	2,474	24	1	0	2
37,328	2,407	17	0	2	1
40,201	2,241	15	2	0	2
42,373	2,131	14	2	2	1
46,109	1,967	19	3	0	2
48,066	1,891	29	3	2	1
49,208	1,850	19	3	1	2
54,276	1,688	20	2	3	0
55,280	1,660	29	4	2	1



- L'anatase ²⁶

$2\theta/^\circ$	d (Å)	I	h	k	l
25,281	3.509	100	1	0	1
36,947	2.426	10	1	0	3
37,801	2.375	20	0	0	4
38,576	2.328	10	1	1	2
48,050	1.888	35	2	0	0
53,891	1.697	20	1	0	5
55,062	1.663	20	2	1	1
62,690	1.478	14	2	0	4
75,032	1.262	10	2	1	5



²⁴ Ref JCPDS 21-1276

²⁵ Ref JCPDS 76-1934

²⁶ Ref JCPDS 21-1272

ANNEXE 4. Dosage de Ti en solution

Le principe du dosage repose sur la complexation de Ti^{4+} en solution par H_2O_2 ^{27, 28}. La solution contenant le cation est diluée pour se placer dans un domaine de concentration en Ti^{4+} compris entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. 1 ml de la solution de Ti^{4+} est additionné à 3 ml d'une solution d' H_2O_2 (10% en volume). Le complexe coloré $[Ti(O_2)(OH)(H_2O)]^+$ formé est stable indéfiniment. Le dosage s'effectue par spectrométrie UV-visible. Les mesures sont réalisées sur un spectromètre Uvikon 940 avec une vitesse de balayage de 200 nm / min entre 300 et 900 nm. La référence utilisée est constituée de 1 ml d'acide de même nature que celui contenant le Ti(IV), additionné à 3 ml d' H_2O_2 (10% en volume).

La droite d'étalonnage est réalisée avec des solutions de $Ti(O^iBu)_4$ ou $TiCl_4$ de concentration comprise entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ diluées dans $HClO_4$ 3 mol.L⁻¹ (Figure 159). Nous avons vérifié que ni la nature de l'acide (HCl, $HClO_4$ ou H_2SO_4), ni sa concentration ($[H^+] \leq 5$ mol.L⁻¹) n'influe sur le résultat du dosage.

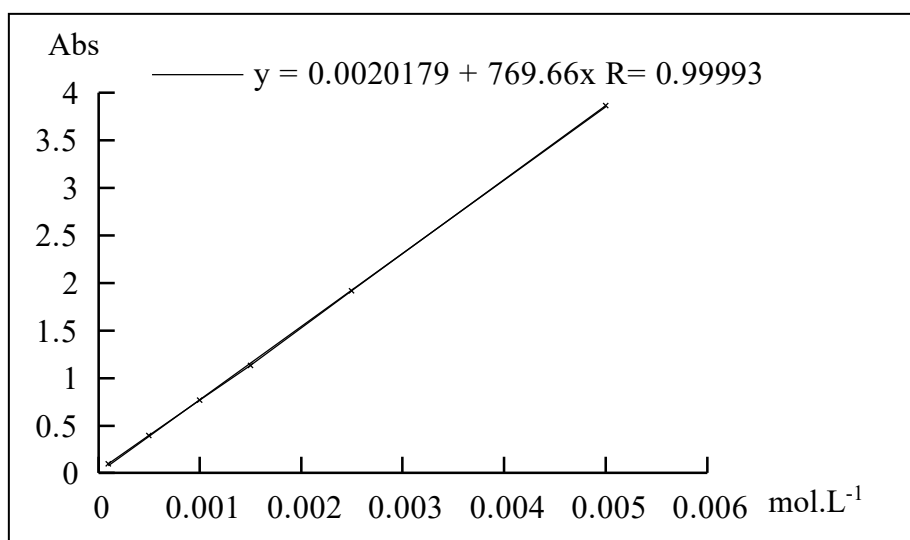


Figure 159 : Courbe d'étalonnage à 410 nm pour le dosage des ions Ti^{4+} en solution

²⁷ G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, Masson et C^{ie} ed., 1961

²⁸ A. Weissler, *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 17, 695

ANNEXE 5. Diffusion quasi-élastique de la lumière

1. Principe

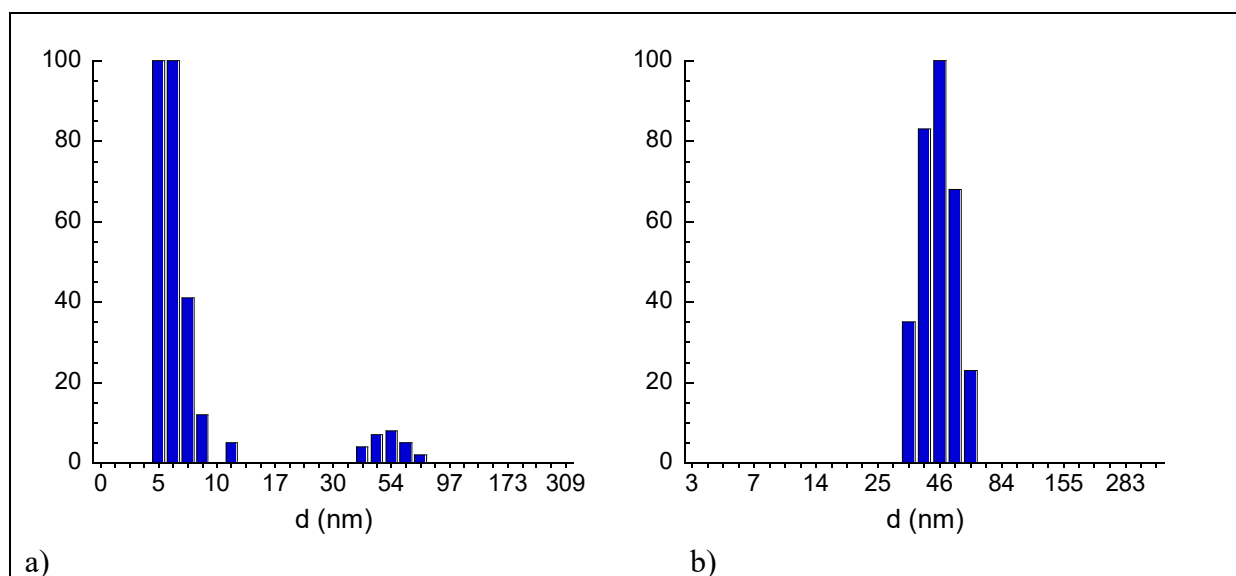
La diffusion de la lumière par une dispersion de particules résulte de l'interaction élastique entre le rayonnement incident et les particules qui réémettent dans l'espace une lumière de même fréquence. Les dipôles électriques induits par l'interaction rayonnement matière oscillent à la fréquence du champ incident et se comportent comme des sources.

Le mouvement brownien des particules dans la solution entraîne, par effet Doppler, un spectre de fréquences centré sur la fréquence incidente, d'où le nom de diffusion quasi-élastique de la lumière ou de spectroscopie de corrélation de photons. La taille de particules obtenue est le diamètre hydrodynamique de la sphère équivalente, *ie* celle de l'objet assimilé à une sphère incluant sa couronne de solvatation qui fait partie de l'entité en mouvement dans le milieu.

2. Caractérisation de sols

Cette méthode nous permet de connaître l'état d'agrégation des particules en solution, celle-ci est efficace dans le cadre de l'observation de particules sphériques, c'est pourquoi nous nous sommes limités à l'observation de quelques échantillons.

La Figure 160 présente les résultats obtenus pour des sols stables d'anatase (A2 et A3) et de brookite (B12) à pH 2. Les détails des caractéristiques des particules sont donnés sur la page *mémo*. On constate que pour les petites particules d'anatase (A3), la taille hydrodynamique est très proche de la taille déterminée par RX et MET (5 nm). Il semble donc que les particules sont bien dispersées en solution. Par contre, pour A2 et B12, les tailles hydrodynamiques sont beaucoup plus importantes, 46 nm et 78 nm respectivement au lieu de 8 et 9 nm. Les particules sont donc agrégées en milieu aqueux, pour la brookite on observait déjà ce phénomène sur les clichés de microscopie avec une taille d'agrégats très similaire (*cf* chapitre 2).



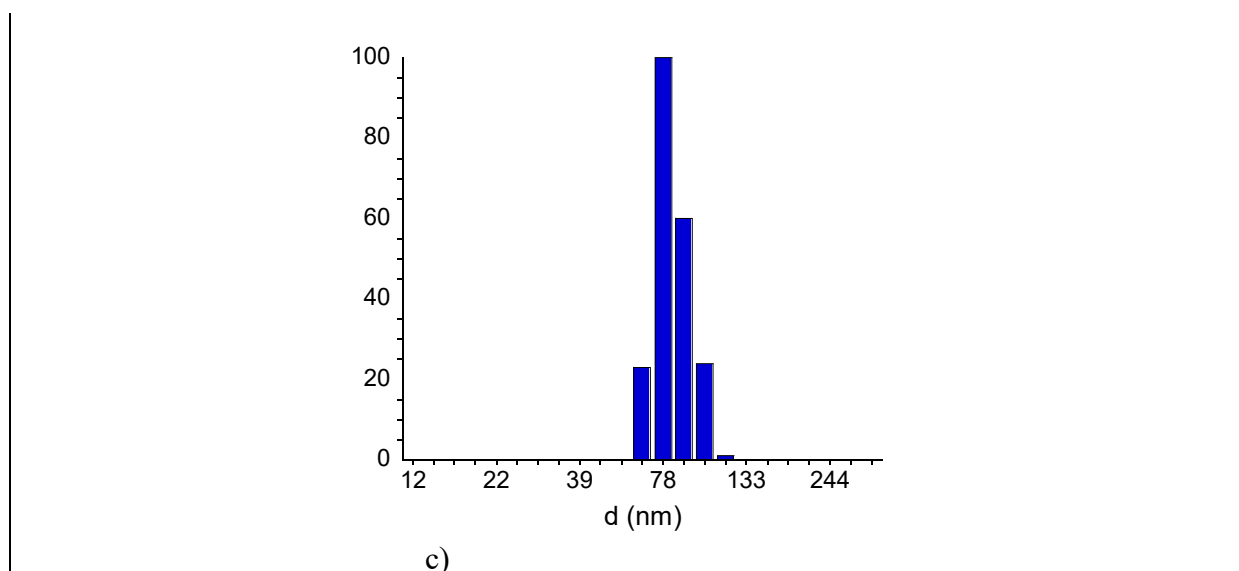


Figure 160 : Répartition des tailles de particules en solution aqueuse à pH 2 A3 (a), A2 (b) et B12 (c) par DQEL

Cette méthode nous permet de voir l'état d'agrégation des particules dans les sols, elle est aussi en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes, elle permet d'observer les particules en solution.

ANNEXE 6. Détermination du gap

Cette méthode permet de déterminer la structure de bande d'un semi-conducteur. Un photon d'énergie connue excite un électron de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, ceci permet la détermination du gap. Cependant il existe des règles de sélection, ce n'est donc pas une méthode directe.

Deux types de transitions peuvent être observées : directe et indirecte, Figure 161.

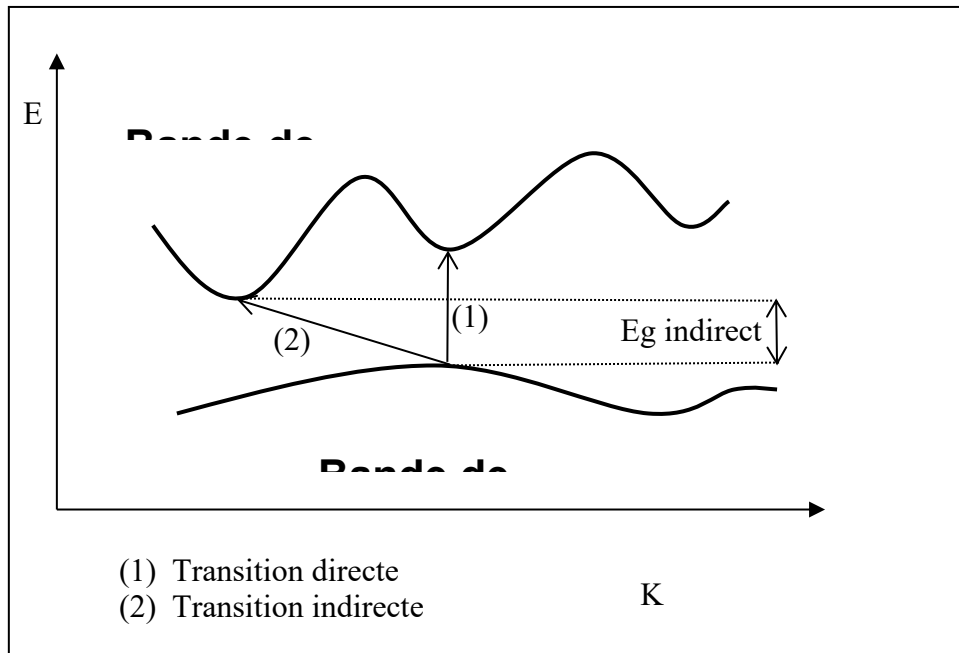


Figure 161 : Transitions entre bande de valence et bande de conduction

L'intensité d'une onde lumineuse I traversant un solide varie avec la distance de pénétration x suivant une loi exponentielle :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x}$$

Où I_0 est l'intensité du faisceau incident et α le coefficient d'absorption qui peut s'écrire :

$$\alpha = \text{Log}(A\rho/lc)$$

Où A est l'absorbance de l'échantillon, ρ la densité de TiO_2 , c la concentration en particules et l le chemin optique parcouru par le faisceau dans l'échantillon. Le coefficient d'absorption peut aussi s'exprimer en fonction de E_g .

a) Transitions directes

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad h\nu > E_g$$

$$\alpha = 0 \quad h\nu < E_g$$

avec α : coefficient d'absorption.

E_g : seuil d'absorption d'un semi-conducteur.

Graphiquement, pour connaître la valeur du gap, il faut tracer $\alpha^2 = f(h\nu)$.

b) Transitions indirectes

$$\alpha = (h\nu - E_p - E_g)^2 \quad h\nu > E_g$$

$$\alpha = 0 \quad h\nu < E_g - E_p$$

E_p : l'énergie de phonon

Graphiquement, pour connaître la valeur du gap, il faut tracer $(h\nu\alpha)^{1/2} = f(h\nu)$.

ANNEXE 7. Méthodes électrochimiques : La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance fait appel à une contrainte alternative (sinusoïdale) de faible amplitude, la réponse étant un courant alternatif de même amplitude mais déphasé par rapport au potentiel d'une valeur φ .

1. Principe de fonctionnement^{29, 30}

Le principe de la technique est le suivant : à un potentiel constant E_i , on surimpose un signal sinusoïdal de faible amplitude ΔE et de fréquence variable. Le signal appliqué peut donc être exprimé sous la forme : $E(t) = E_i + \Delta E \sin \omega t$. La réponse du système est un courant sinusoïdal surimposé à un courant continu faradique I_f de même fréquence, d'amplitude ΔI et déphasé par rapport au potentiel. La réponse en courant est de la forme : $I(t) = I_f + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$. A une perturbation sinusoïdale ΔE vont correspondre des valeurs de ΔI et φ qui sont directement liées au mécanisme de transfert de charge à l'interface. Ce mécanisme peut faire intervenir les variations de concentration (à l'interface), la diffusion vers ou à partir de l'interface et la concentration des espèces adsorbées.

On pourra avoir facilement accès à l'impédance puisqu'elle représente le rapport $Z = \Delta E / \Delta I$. Pour une fréquence très grande, le temps de la perturbation est extrêmement court. La réponse obtenue sera caractéristique des étapes du mécanisme les plus rapides. A très hautes fréquences, par exemple, on caractérisera essentiellement le transfert de charge et la capacité de double couche alors qu'aux basses fréquences interviendront surtout les étapes lentes telles que la diffusion. Un autre paramètre dont l'importance est capitale est le potentiel imposé E_i car on caractérise par spectroscopie d'impédance les étapes réactionnelles intervenant à ce potentiel³⁰.

Le flux de porteurs est toujours normal à la surface et on fait l'hypothèse que la densité de courant est la même à n'importe quel point de la surface et est due aux réactions électrochimiques. La charge électrique est parallèle à la surface³¹. Dans les systèmes nanoporeux, elle n'est pas nécessairement répartie uniformément³¹.

A l'interface électrode/électrolyte, le passage du courant peut s'effectuer suivant deux voies parallèles :

- La production d'une réaction électrochimique par transfert d'électrons à travers l'interface, donnant naissance au courant faradique (courant d'électrolyse) I_f .

- La variation de charge interfaciale, donnant naissance au courant capacitif I_{capa} .

²⁹ J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, Wiley, New-York, 1987

³⁰ B. Trémillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, Masson, Paris, 1993

³¹ J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2287

A ce dernier correspond une impédance $Z_C = -i/\omega C_d$, tandis qu'au processus électrochimique correspond l'impédance faradique Z_F . Pour l'ensemble des phénomènes ayant lieu à l'interface, on a :

$$\frac{1}{Z_{\text{interface}}} = \frac{1}{Z_F} + i\omega C_d$$

Pour l'ensemble d'une cellule électrochimique il faut ajouter à l'impédance de l'interface (électrode étudiée) la résistance interne de la cellule R_e (en série), due principalement à l'électrolyte.

Le schéma équivalent au dispositif de la cellule électrochimique (schéma de Randles) est représenté comme suit :

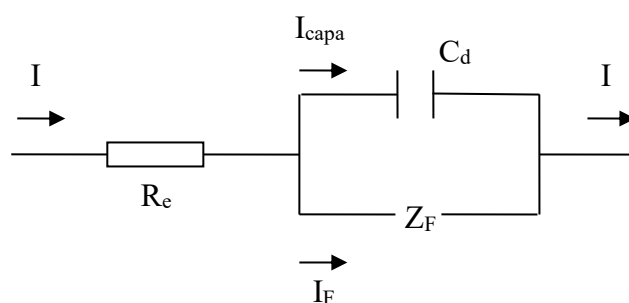


Figure 162 : Schéma électrique équivalent à un système électrochimique, avec C_d la capacité différentielle de double couche, Z_F impédance faradique

L'impédance totale Z a pour expression générale :

$$Z = R_e + \frac{Z_F}{1 + i\omega C_d Z_F}$$

2. Modes de représentation ³²

Il existe différentes représentations ; l'impédance étant un nombre complexe $Z = Z_r + iZ_i$, on peut tracer :

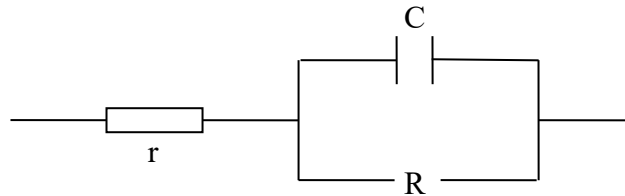
- $-Z_i = f(Z_r)$: il s'agit de la représentation de Nyquist ou diagramme d'impédance dans le plan complexe.
- $|Z| = (Z_i^2 + Z_r^2)^{1/2}$: $|Z|$ étant le module de Z .

³² C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J. L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Pug, Grenoble, 1994

- $\varphi = \arctan(-Z_i/Z_r)$: φ étant le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$, $\varphi = 0$ pour une résistance pure.

Les deux dernières représentations sont appelées diagramme de Bode.

Prenons l'exemple de du circuit suivant :



Son impédance totale s'écrit : $Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - i \left[\frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = Z' - iZ''$ où $\tau = RC$ est la

constante de temps du circuit parallèle. En éliminant $\omega\tau$ des parties réelles et imaginaires de

$Z(\omega)$, on aboutit à : $[(Z' - r) - \frac{R}{2}]^2 + (Z'')^2 = (\frac{R}{2})^2$ qui est l'équation d'un cercle de rayon $R/2$

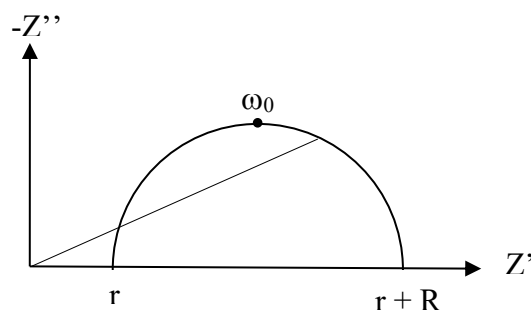
centré sur $(r + R/2)$ sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à r lorsque $\omega \rightarrow \infty$. Le

maximum d'amplitude de Z'' est tel que $Z'' = R/2$ et il est atteint pour $\omega_0\tau = \omega_0RC = 1$. La

détermination de la pulsation caractéristique ω_0 au sommet du demi-cercle permet de calculer

la capacité C_0 du circuit : $C_0 = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2\pi f_0 R}$ avec $\omega_0 = 2\pi f_0$ (f_0 est la fréquence caractéristique

de relaxation).



On constate parfois un déphasage, souvent induit par la rugosité du matériau utilisé, on peut alors introduire un élément appelé CPE à la place de la capacité, avec $Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega C)^n}$ ³³,

³⁴.

³³ A. Le-Méhauté, G. Crepy, *Solid States Ionics*, 1983, **9-10**, 17

³⁴ A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **397(1-2)**, 27