

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire 3MPL

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Identification et modélisation de complexes du titane dans des sols-gels photosensibles

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Nicolas ROUSSEAU

Le 16 octobre 2013, devant le jury ci-dessous

Président M. Bernard HUMBERT, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs M. Marc FOURMIGUE, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
M. Alain MOISSETTE, Professeur, Université de Lille 1
Examineurs M. Maciej LORENC, Chargé de recherche, Université de Rennes 1
M. Chris EWELS, Chargé de recherche, Université de Nantes
Mme Mireille RICHARD-PLOUET, Chargée de recherche, Université de Nantes
M. Luc BROHAN, Chargé de recherche, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Luc BROHAN

Co-directrice : Mme Mireille RICHARD-PLOUET

Co-encadrant : M. Bernard HUMBERT

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire 3MPL

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Identification et modélisation de complexes du titane dans des sols-gels photosensibles

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Nicolas ROUSSEAU

Le 16 octobre 2013, devant le jury ci-dessous

Président M. Bernard HUMBERT, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs M. Marc FOURMIGUE, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
M. Alain MOISSETTE, Professeur, Université de Lille 1
Examineurs M. Maciej LORENC, Chargé de recherche, Université de Rennes 1
M. Chris EWELS, Chargé de recherche, Université de Nantes
Mme Mireille RICHARD-PLOUET, Chargée de recherche, Université de Nantes
M. Luc BROHAN, Chargé de recherche, Université de Nantes

Directeur de thèse : M. Luc BROHAN

Co-directrice : Mme Mireille RICHARD-PLOUET

Co-encadrant : M. Bernard HUMBERT

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire représentent trois années de travail, dans une ambiance de travail si agréable qu'au crépuscule de celles-ci, elles me semblent n'avoir duré que quelques mois. Pour cela, je tiens donc tout particulièrement à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Luc Brohan, dont les compétences, les conseils, et l'inépuisable culture scientifique ont permis de guider ce travail jusqu'à l'élaboration de ce manuscrit.

Celui-ci doit également beaucoup à Madame Mireille Richard-Plouet, co-directrice de cette thèse, dont le calme, la bonne humeur, le pragmatisme et le management subtil en font le parfait complément de Luc pour l'encadrement de jeunes chercheurs novices !

Enfin, pour compléter cette « dream team », un grand merci à Monsieur Bernard Humbert, co-encadrant de cette thèse (et antérieurement responsable de mon stage de Master 2), pour sa compétence, son imagination et son inextinguible curiosité scientifique, particulièrement inspirantes.

Je tiens évidemment à remercier les membres de mon jury de thèse, en commençant par les deux rapporteurs, Messieurs Marc Fourmigué, directeur de recherche à l'université de Rennes, et Alain Moissette, professeur à l'université de Lille, pour avoir accepté de juger, avec bienveillance, ces travaux.

Je remercie également Messieurs Maciej Lorenc, chargé de recherche à l'université de Rennes et Chris Ewels, chargé de recherche à l'université de Nantes, pour avoir accepté de faire partie du jury, et pour leur témoigner le plaisir de les avoir cotoyés, plus ou moins longuement, au cours de ces travaux.

De façon plus globale, un grand merci à tous les membres de l'équipe CESES avec lesquels j'ai pu collaborer et échanger, notamment les doctorants : Billy (alias Vincent : merci pour le very bad trip californien !...), Ali le pacha, Chon the boss, Arek, Sabine, Romain, Madec et la petite dernière Solène ; les post-docs : Jean-Marc, "Michael" Moustafa et "Zlatan" Djakaou ; et enfin les petits stagiaires : Léonardinho, Alexandre, Willy, Amaury et Jean-Marie. Un merci particulier à l'inénarrable Gildas, qui a contribué de près à ces travaux. Sa personnalité très... personnelle a apporté un brin de folie (et quelques décibels...) à l'équipe, et même au labo tout entier ! Sans son apport, ce manuscrit n'aurait sans doute pas été si épais...

En vrac, quelques remerciements appuyés à Karine Triballier, pour sa bonne humeur en salle de chimie, à Marie-Paule Besland, qui a singulièrement suivi mon cursus presque du début

à la fin et à différents niveaux (maître de stage puis professeur puis directrice d'équipe !), aux permanents ainsi qu'aux collègues du bâtiment de Physique...

Je n'oublie évidemment pas mes camarades de promo ou assimilés, les docteurs Alex, Fred, Simon, Jean-Jo, Philipp et les futurs docteurs de l'an prochain, Amand, Arnaud, Léo, Cédric, ainsi que les camarades qui ont quitté le labo depuis quelques temps déjà, les meilleurs partant toujours les premiers : Victor, Karim (qui ont tous deux co-encadré mes premiers stages de recherche), Romain, Elodie, Tilak... Je leur souhaite le meilleur pour la suite, dans la recherche ou ailleurs...

Avant de conclure, je tiens à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres de l'IMN, des chercheurs aux administratifs, au réseau Perle II, coordonné avec dynamisme et bonne humeur par Nathalie Barreau, ainsi qu'aux collaborateurs extérieurs qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de cette thèse, tels Philippe Jehan du CRMPO de Rennes, Hélène Rogniaux de l'INRA Nantes, Virginie Sylvestre du CEISAM... Chacun à leur échelle, ils ont participé à la réussite de cette thèse.

Enfin, je remercie mes amis, au premier rang desquels Sophie et Yohann, fidèles depuis près de quinze ans (!), et ma famille, pour laquelle j'ai l'espoir que ce manuscrit éclaircira quelque peu les tenants et aboutissants de mon travail. Je pourrais désormais les orienter vers la lecture de ces deux cents et quelques pages pour répondre à la question rituelle « Mais qu'est-ce que tu fais, concrètement ? », sans avoir besoin de me lancer dans longues et laborieuses explications !

Je m'excuse auprès de ceux que j'aurais pu oublier ou qui n'auront pas trouvé leur nom explicitement cité ici, mais j'ai consacré beaucoup d'énergie à la rédaction du présent manuscrit, et ma mémoire en reste probablement affectée !...

Sommaire général :

Introduction générale.....1

Chapitre I :

Contexte de l'étude, rappels théoriques et applications du titane, du complexe à l'oxyde.....5

Chapitre II :

Synthèse, propriétés et caractérisation des sols TiDMF....59

Chapitre III :

Caractérisation du sol TiDMF peroxydé.....109

Chapitre IV :

Caractérisation du sol TiDMF réduit.....149

Conclusion générale.....189

Annexes.....193

Introduction générale

Malgré la raréfaction des ressources fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), la consommation énergétique à l'échelle mondiale ne cesse de croître, avec l'augmentation globale de la population et l'essor de nouvelles puissances industrielles telles la Chine ou l'Inde. Parallèlement, les conséquences environnementales néfastes de cet état de fait font qu'il apparaît urgent d'augmenter la part des énergies renouvelables dans la consommation intérieure brute d'énergie. Parmi celles-ci, l'énergie solaire reste à l'heure actuelle largement minoritaire, malgré la quantité d'énergie lumineuse considérable reçue chaque année par la planète. Son développement à grande échelle passe par une réduction du coût des systèmes. A court terme, cela passe par des améliorations morphologiques sur les technologies existantes, afin de maximiser la collecte des photons solaires. A plus long terme, de nouveaux matériaux capables de convertir plus efficacement l'énergie solaire devront être développés, tout en maîtrisant les coûts. La question du stockage de l'énergie, du fait du déphasage entre consommation et ensoleillement, est un autre volet indissociable de ce défi majeur du XXI^{ème} siècle.

L'équipe « Conversion et Stockage de l'Energie Solaire » (CESES) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes a développé et breveté des nanomatériaux sous forme de sol-gel de titane, qui possèdent des caractéristiques photoélectrochimiques originales, et qui doivent permettre le développement de cellules solaires de III^{ème} génération et d'une photobatterie. L'engouement de la communauté scientifique autour du titane est intense depuis quelques années, à travers les nombreuses applications de TiO₂ dans des thématiques environnementales d'actualité : la pollution à travers la photocatalyse (purification de l'air, traitement des eaux, matériaux autonettoyants) et celle des énergies renouvelables en raison de ses propriétés photoélectrochimiques (cellules solaires, photo-électrolyse de l'eau). Le dénominateur commun à toutes ces applications de TiO₂ est sa photo-activité, qui constitue sans aucun doute sa propriété la plus attractive.

Les études menées précédemment au laboratoire par H. Sutrisno, A. Rouet et T. Cottineau au cours de leurs thèses de doctorat ont permis d'obtenir des sols, des gels ou des solides dont la dimensionnalité des réseaux Ti-O est bien déterminée : îlots 0D, fils 1D, feuillets 2D ou réseaux 3D. Ces matériaux ont été obtenus grâce à des synthèses par chimie douce qui ont permis de contrôler la polycondensation du précurseur TiOCl₂.1,4HCl.7H₂O. En particulier, la dispersion de TiOCl₂.1,4HCl.7H₂O dans du N,N-diméthylformamide (DMF) conduit à la formation de sols et gels qui résultent d'une double hydrolyse. L'hydrolyse acide

du DMF, en chlorure de diméthylammonium et acide méthanoïque, s'accompagne d'une hydrolyse du précurseur qui polycondense en raison de l'augmentation du pH. Par un contrôle précis de la concentration, du temps de réaction et du traitement thermique, il est possible de maîtriser la taille et la structure des nanomatériaux. Dès lors que l'une des dimensions du réseau d'oxyde de titane atteint le nanomètre, les propriétés photo-électrochimiques peuvent être exacerbées.

Ainsi, le comportement, sous excitation UV, des complexes du titane (sols et gels) diffère de celui des matériaux TiO_2 habituels. Sous illumination UV, les sols et les gels sont photosensibles et restent colorés, en ambiance contrôlée. Initialement transparents, ils se colorent en rouge ou bleu en fonction du potentiel Redox environnant. Ainsi les sols/gels réduit ou oxydé, possèdent une forte complémentarité spectrale susceptible d'améliorer la capture du spectre d'émission du soleil sur un large domaine : UV-Visible-Proche IR. Les processus Redox photo-induits à l'interface nanoparticule/électrolyte impose un éclatement des niveaux électroniques, dont certains glissent dans le gap pour former des bandes intermédiaires, à l'origine de l'absorption dans le visible. L'intensité des pics d'absorption augmente avec l'illumination et la position des pics dépend étroitement de la structure des nanoparticules dans les sols ou gels. Cette propriété est intimement liée aux dimensions nanométriques des particules, à leur structure et à la composition chimique des ligands. La compréhension des processus Redox à l'interface nanoparticules/adsorbat est nécessaire afin d'optimiser la composition/structure des sols-gels aux applications visées.

Les objectifs de ce travail de thèse consistent à proposer une formulation des différents complexes moléculaires du titane dans les sols, avant et après illumination UV, d'identifier leurs géométries (par des calculs DFT de relaxation structurale) et de modéliser leurs structures électroniques. Celles-ci peuvent être significativement modifiées par l'évolution du champ de ligands des atomes de titane. Cette étape est nécessaire afin de valider le concept de bande intermédiaire et de proposer *in fine* des mécanismes Redox photo-induits.

Le présent manuscrit s'ouvre sur un chapitre bibliographique, présentant brièvement la situation énergétique mondiale et recensant les principales technologies photovoltaïques, leurs performances, réelles ou attendues, ainsi que leur stade de maturation. Le caractère évolutif de la morphologie des sols-gels TiDMF, évoluant de complexes moléculaires en solution à une structure de gel, nécessite quelques rappels sur les procédés de synthèse sol-gel, les complexes

moléculaires et la photoactivité de TiO_2 . Tous ces aspects seront présentés dans la deuxième partie du chapitre I.

Le deuxième chapitre présente dans un premier temps un état de l'art des connaissances acquises au laboratoire sur la structure des sols et gels TiDMF, ainsi que les processus de double hydrolyse qui la gouverne. Dans un second temps, ces acquis sont complétés par des caractérisations réalisées au cours de cette thèse, par spectrométrie de masse, ayant permis de préciser la formulation des complexes de titane dans des sols à un stade précoce de vieillissement, non illuminés.

Les troisième et quatrième chapitre détaillent les caractérisations optiques (absorption UV-visible), vibrationnelles (spectroscopie Raman) et structurales (spectrométrie de masse) ayant conduit à formuler les complexes du titane dans des sols TiDMF illuminés sous UV, en atmosphère oxydante et réductrice respectivement. La confrontation de leurs structures électroniques calculées par calcul DFT avec les résultats expérimentaux a été discutée.

Chapitre I :

*Contexte de l'étude, rappels
théoriques et applications du titane, du
complexe à l'oxyde*

Sommaire :

INTRODUCTION	7
I.1 CONTEXTE DE L'ETUDE : LE PHOTOVOLTAÏQUE	8
I.1.1 PLACE DU PV DANS LE DOMAINE DE L'ENERGIE.....	8
I.1.2 CELLULES SOLAIRES DITES DE I ^{ERE} GENERATION.....	9
I.1.3 CELLULES SOLAIRES DE II ^{EME} GENERATION.....	11
I.1.3.1 Cellules à silicium amorphe (a-Si).....	12
I.1.3.2 Cellules Cadmium-Tellure (CdTe).....	12
I.1.3.3 Cellules Cuivre-Indium(-Gallium)-Sélénium (CIS / CIGS).....	12
I.1.3.4 Cellules solaires à colorants.....	13
I.1.3.5 Cellules solaires organiques.....	14
I.1.4 CELLULES SOLAIRES DE III ^{EME} GENERATION	14
I.1.4.1 Cellules tandem.....	15
I.1.4.2 Cellules à modulation de spectre : Up et Down Converter.....	17
I.1.4.3 Cellules solaires à « Quantum Dots » (QDs).....	18
I.1.4.4 Cellules solaires à « porteurs chaud » (Hot-carrier solar cell).....	19
I.1.4.5 Cellules solaires à Bande(s) Intermédiaire(s).....	20
I.1.5 CELLULE SOLAIRE DE III ^{EME} GENERATION DEVELOPEE A L'IMN	21
I.2 LES OXYDES DE TITANE	22
I.2.1 VARIETES CRISTALLINES DE TiO ₂	23
I.2.2 SYNTHESE ET CONDENSATION DES OXYDES DE TITANE EN SOLUTION	25
I.2.2.1 Synthèse d'oxydes de titane par procédé sol-gel.....	25
I.2.2.1.1 Réactions de condensation en milieu aqueux.....	26
I.2.2.1.2 Influence de la complexation sur la condensation.....	28
I.2.2.1.3 Réactions de condensation en milieu non aqueux.....	28
I.2.3 COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION	30
I.2.3.1 Description théorique des complexes de métaux transition	30
I.2.3.2 Théorie de la liaison de valence :	31
I.2.3.3 Théorie du champ cristallin	31
I.2.3.3.1 Champ cristallin octaédrique	32
I.2.3.3.2 Champ cristallin tétraédrique	34
I.2.3.4 Théorie du champ des ligands.....	36
I.2.3.5 Complexes du titane.....	40
I.2.4 PROPRIETES ET APPLICATIONS DES OXYDES DE TITANE	42
I.2.4.1 Propriétés optiques de TiO ₂	42
I.2.4.2 Structure électronique de TiO ₂	42
I.2.4.3 Photoactivité des oxydes de titane	44
I.2.4.3.1 La photocatalyse hétérogène.....	45
I.2.4.3.2 La photohydrophilicité.....	47
I.2.4.3.3 La photoélectrolyse de l'eau	49
CONCLUSION	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52

Introduction

L'âge industriel dans lequel nous vivons, dont la production d'énergie est principalement basée sur l'extraction d'énergies fossiles (pétrole, gaz...) ou minérales (uranium...), semble atteindre aujourd'hui ses limites, de par la limitation des ressources naturelles et la prise de conscience de l'impact des activités industrielles sur la température terrestre via les émissions de gaz à effet de serre (en particulier le dioxyde de carbone CO₂). Il apparaît indispensable de se tourner vers de nouvelles sources d'énergie, plus « vertes », et renouvelables, c'est-à-dire des énergies dont les ressources se renouvellent au moins aussi vite qu'elles sont consommées.

L'énergie solaire apparaît à ce titre comme particulièrement intéressante. Il est en effet la principale source des différentes formes d'énergies renouvelables : son rayonnement est le vecteur de transport de l'énergie utilisable (directement ou indirectement) lors de la photosynthèse, du cycle de l'eau (qui permet l'hydroélectricité), ainsi que pour l'énergie des vagues (énergie houlomotrice), la différence de température entre les eaux superficielles et les eaux profondes des océans (énergie thermique des mers). Cette énergie solaire, alliée à la rotation de la terre, est à l'origine des vents (énergie éolienne) et des courants marins (énergie hydrolienne).

Les calculs montrent que la terre, située à environ 150 millions de kilomètres du soleil, reçoit de sa part un rayonnement d'une puissance moyenne de 1368 W/m². En considérant les différentes sources de pertes (énergie réfléchie et absorbée par l'atmosphère, les nuages...) et en considérant la terre comme une sphère, la puissance moyenne atteignant effectivement la surface terrestre est de l'ordre de 198 W/m². En un an, 885 millions de térawatt-heure (TWh) atteignent la surface terrestre, ce qui représente 6200 fois la consommation humaine d'énergie primaire en 2008 [1]. Les principaux freins à l'exploitation d'une telle ressource sont à l'heure actuelle le développement de dispositifs photovoltaïques à haut rendement de conversion et faibles coûts, afin de rendre l'énergie photovoltaïque économiquement compétitive vis-à-vis de l'énergie électrique produite par les centrales thermiques (fossiles/nucléaires), ainsi que le problème de son stockage, afin de pallier au déphasage entre la consommation et l'intermittence de l'ensoleillement.

Au sein de l'équipe CESES de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) est développé un concept de cellule solaire dite de III^{ème} génération, visant à dépasser les rendements de conversion ces cellules solaires de I^{ère} et II^{ème} générations actuellement sur le marché, limités thermodynamiquement à 32% [2]. La couche absorbante de cette cellule est un matériau sol-gel à base de titane (noté TiDMF), synthétisé au laboratoire, capable d'optimiser sa

gamme spectrale d'absorption à celle du spectre solaire par introduction d'une bande intermédiaire dans le gap du sol-gel, consécutive à des réactions redox photo-induites à la surface des particules de titane.

Dans ce chapitre, sera brièvement introduit le contexte de ce travail, ainsi qu'un inventaire global des technologies photovoltaïques existantes et en développement. Dans un second temps, un rappel sur les oxydes de titane ainsi que sur leurs propriétés photo-induites particulières, à rapprocher des propriétés de l'absorbeur TiDMF, sera donné. Enfin, l'étude du matériau TiDMF nous a conduit à nous intéresser aux complexes de métaux de transition, dont quelques rappels théoriques et exemples d'utilisations industrielles, appliqués aux complexes du titane, seront donnés à la fin de ce chapitre.

I.1 Contexte de l'étude : le photovoltaïque

I.1.1 Place du PV dans le domaine de l'énergie

La conversion directe de l'énergie solaire par effet photovoltaïque est une technologie relativement simple à concevoir et installer, mais reste une des technologies les plus chères. Ses avantages sont cependant, son caractère peu polluant et ses faibles besoins en maintenance.

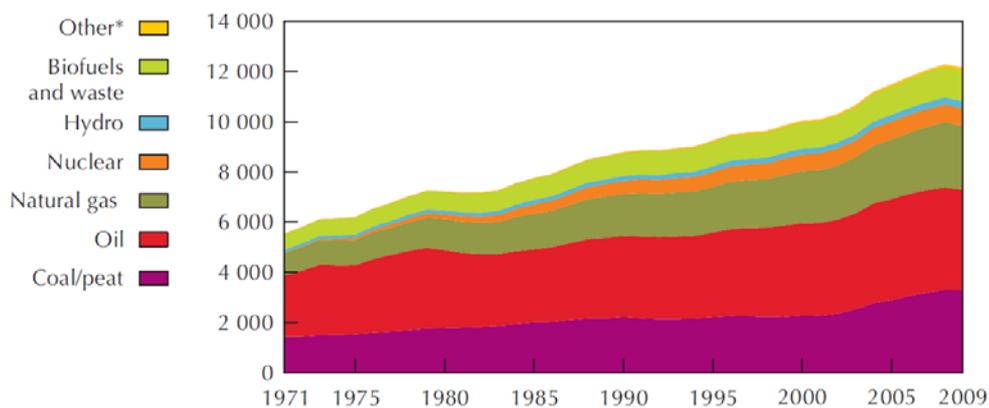


Figure I-1 : Evolution de la production d'énergie mondiale [1]

Il apparaît qu'à l'heure actuelle, la consommation d'énergie à l'échelle mondiale provient essentiellement des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz...). La fraction d'énergie provenant de ressources renouvelables (géothermie, solaire, éolien...) est encore faible (Figure I-1), autour de 13% [1]. Si l'on regarde de plus près les ressources dites

« renouvelables » d'électricité (Figure I-2), il apparaît même que l'apport du solaire est faible comparativement à l'éolien, la biomasse et la géothermie.

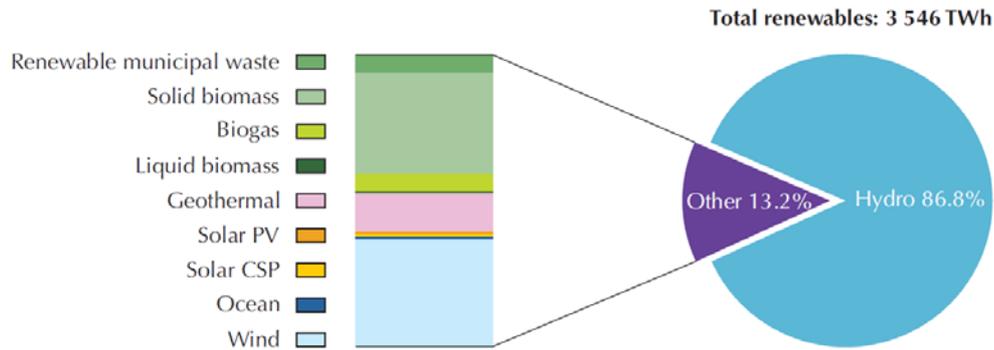


Figure I-2 : Ressources renouvelables pour la production d'électricité mondiale en 2007 [1]

Ce rapport de force entre les différentes ressources renouvelables d'électricité est probablement amené à évoluer dans les prochaines années. Ainsi dès 2010, la filière photovoltaïque est devenue en Europe la première filière électrique renouvelable en termes de puissance nouvellement installée [2].

De nombreuses technologies de cellules solaires existent à l'heure actuelle, à des stades de développement plus ou moins avancés. Chaque technologie présente des avantages et des inconvénients, mais sans combiner à la fois haut rendement de conversion et faibles coûts de production, du moins pour les deux premières générations de cellules solaires (filiales silicium et couches minces). Les cellules solaires dites de troisième génération concernent des concepts susceptibles de présenter un compromis haut rendement / faible coût, qui permettront à l'avenir de faire de la filière solaire un vecteur d'énergie majeur. Les différentes filiales et technologies de cellules solaires sont décrites dans les paragraphes suivants. Une table recensant les rendements de conversion maximum certifiés pour chaque technologie est présenté en Annexe.

I.1.2 Cellules solaires dites de I^{ère} génération

La première génération de dispositifs photovoltaïques est basée sur des structures cristallines de silicium. Les cellules sont formées par la jonction d'un semi-conducteur de type p (déficient en électrons), avec un semi-conducteur de type n (excédentaire en électrons). Il se crée ainsi à l'interface une courbure des niveaux d'énergie, que l'on appelle jonction p-n. Au sein de cette jonction p-n s'établit une zone de charge d'espace par

accumulation de charges positives en périphérie de la zone n et de charges négatives en bord de la zone p. Il en résulte un champ électrique provenant de la migration des électrons de la zone n vers les trous de la zone p (Figure I-3a).

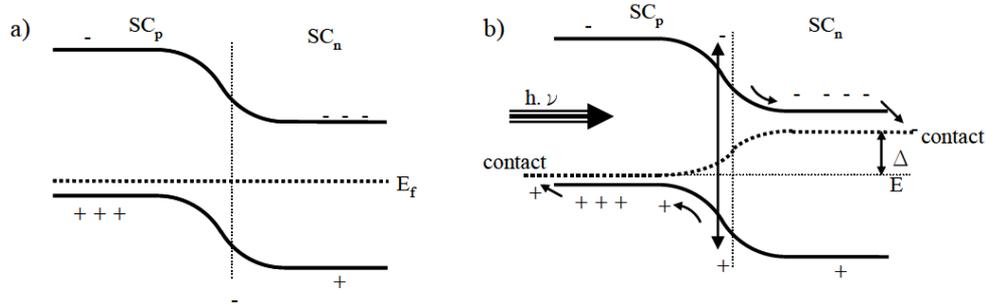


Figure I-3 : Schéma de principe d'une cellule photovoltaïque monogap : (a) dans l'obscurité; (b) sous illumination

Lors de l'absorption d'un photon, l'électron excité et le « trou » généré sont séparés au travers de cette jonction pour se stabiliser et sont chacun collectés par une électrode avant que la recombinaison ne puisse avoir lieu (Figure I-3b).

Au sein d'un semi-conducteur monogap, différents processus de pertes énergétiques peuvent avoir lieu. Les photons avec une énergie trop faible, inférieure à celle du gap, ne permettent pas de générer une paire électron-trou. Les photons ayant une énergie trop grande vont générer des paires électron-trou, mais la thermalisation des porteurs va entraîner un échauffement de l'échantillon qui va nuire aux performances du dispositif (Figure I-4.1). Une fois créées, les paires électron-trou peuvent se recombiner, ce qui induit une diminution du photo-courant (Figure I-4.4). Enfin, des pertes ohmiques au niveau de la jonction p-n (Figure I-4.2) et des contacts externes (Figure I-4.3) sont susceptibles de diminuer les performances de la cellule.

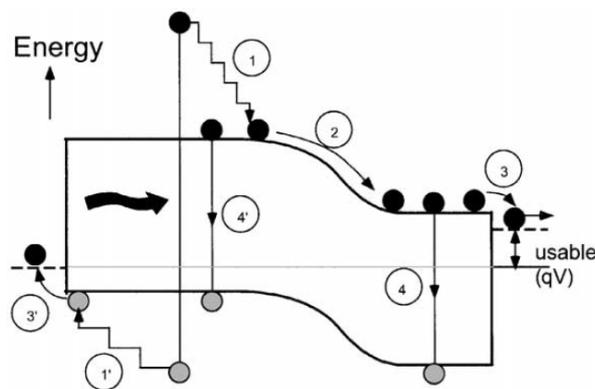


Figure I-4 : Pertes énergétiques dans la cellule : (1) thermalisation des photons d'énergie $h\nu > E_g$; (2) chute ohmique à la jonction du SC; (3) chute ohmique aux contacts; (4) recombinaison des porteurs [3]

La première cellule solaire à base de silicium a été développée en 1954, avec un rendement de 6% [4]. Malgré l'ancienneté de cette technologie, elle n'est pas obsolète et est toujours en développement. Elle profite à plein du développement de l'industrie microélectronique dans l'élaboration de « wafers » de silicium. Actuellement, le rendement énergétique maximum atteint 25% en laboratoire et 21% dans le commerce pour des cellules à base de silicium mono-cristallin, valeur proche de la limite théorique de conversion, dite de Queisser-Schokley, pour un semi-conducteur monogap qui est d'environ 32% [5]. Cette technologie basée sur le silicium mono-cristallin représente encore aujourd'hui environ 80% du marché photovoltaïque et restera probablement leader jusqu'à ce qu'une technologie plus efficace et moins onéreuse soit développée.

La technologie des cellules solaires à silicium poly-cristallin, bien que présentant des rendements légèrement inférieurs à la filière mono-cristalline (17%), permet de réduire les coûts de production et de diminuer l'impact des défauts de contamination ou de structure cristalline sur les performances de la cellule.

Au cumul, la filière silicium cristallin (mono et poly) représente environ 95% des modules PV installés. Cependant, le coût de production encore trop élevé limite leur emploi pour la production d'électricité à grande échelle.

I.1.3 Cellules solaires de II^{ème} génération

La nécessité de réduire les coûts de production, et par conséquent le coût des modules, est la principale raison derrière la volonté de développer des cellules solaires en couche mince, dites de deuxième génération. Alors que les cellules solaires cristallines sont constituées de couches semi-conductrices épaisses de l'ordre de 100 à 200 μm , les cellules en couche mince sont créées par dépôt d'une fine couche (1-2 μm) de matériau directement pulvérisée sur des substrats. L'avantage de cette technologie est qu'elle permet de limiter la quantité de matière utilisée, et de s'affranchir des étapes de purification du silicium qui entraînent des coûts élevés en énergie. Cela, ajouté au coût généralement moindre des matériaux utilisés, permet de limiter drastiquement les coûts de production. Cette technologie, par la variété de substrats considérés, autorise également la production de module PV souples.

Cependant, la principale limitation reste la durée de vie de ces cellules comparativement au silicium (25 à 30 ans).

Plusieurs catégories de cellules se partagent la majorité du marché des cellules solaires en couches minces : les cellules à silicium amorphe, les cellules Cadmium-Tellure (CdTe), les

cellules Cuivre-Indium(-Gallium)-Disélénium (CIS / CIGS), les cellules à colorant et les cellules organiques.

1.1.3.1 Cellules à silicium amorphe (a-Si)

Le silicium amorphe (a-Si) est l'une des premières technologies de couche mince développée [6]. Contrairement au silicium cristallin, les atomes de silicium sont ici ordonnés de façon aléatoire. Ce « désordre » a des conséquences majeures sur les propriétés électroniques du matériau, tel l'élargissement du gap (1,7 eV) par rapport au silicium cristallin (1,1 eV). Cet élargissement du gap permet l'absorption d'une plus grande part du domaine visible du spectre solaire, au détriment de l'absorption dans l'infrarouge, et d'ainsi mieux correspondre au spectre d'émission solaire. Ce type de cellule présente actuellement un rendement proche de 12% en laboratoire, mais se dégrade à la lumière solaire et se stabilise entre 4 et 8%. Cette réduction est due à l'effet Staebler-Wronski qui cause un changement dans les propriétés du silicium amorphe hydrogéné [7].

1.1.3.2 Cellules Cadmium-Tellure (CdTe)

Le Cadmium-tellure a depuis longtemps été reconnu pour présenter un gap et un haut coefficient d'absorption directe idéaux pour des applications photovoltaïques. Des cellules présentant des rendements supérieurs à 15% [8] en laboratoire et 9% [9] sous forme de module ont été démontrées. Par rapport aux autres technologies de couches minces, CdTe est plus facile à déposer et plus adapté à une production à grande échelle. Cependant, la toxicité reconnue du cadmium et la disponibilité du tellure (qui pourrait engendrer une hausse des coûts de production) sont les deux freins principaux au développement de cette filière.

1.1.3.3 Cellules Cuivre-Indium(-Gallium)-Sélénium (CIS / CIGS)

Ce type de cellule est constitué d'un empilement de couches contenant différents semi-conducteurs des groupes I, III et VI de la classification périodique. Cela leur confère un haut coefficient d'absorption. De plus, la présence de sélénium permet une meilleure homogénéité et de diminuer les sites de recombinaison dans le film, donc d'améliorer le rendement. La filière CIGS présente le meilleur rendement de conversion de la technologie des couches minces, avec 20% [10] en laboratoire et 13% sur des modules de grande surface. Le challenge

pour cette technologie est l'adaptation du process à la production industrielle à grande échelle. De plus, une pénurie probable de l'indium (consommation pour les écrans plats), est également un obstacle majeur au développement futur de cette filière.

1.1.3.4 Cellules solaires à colorants

Les cellules à colorants (communément appelées cellules de Grätzel) ont été développées au début des années 90 par M. Grätzel [11,12]. Elles sont basées sur la sensibilisation d'un SC à grand gap par des molécules de colorant (*dye*) autorisant un transfert de charge entre la molécule de colorant et le SC. L'électron photo-généré chemine à travers le SC vers l'électrode supérieure, créant ainsi une différence de potentiel avec l'électrode inférieure, tandis que l'électrolyte compense la perte de cet électron (Figure I-5a).

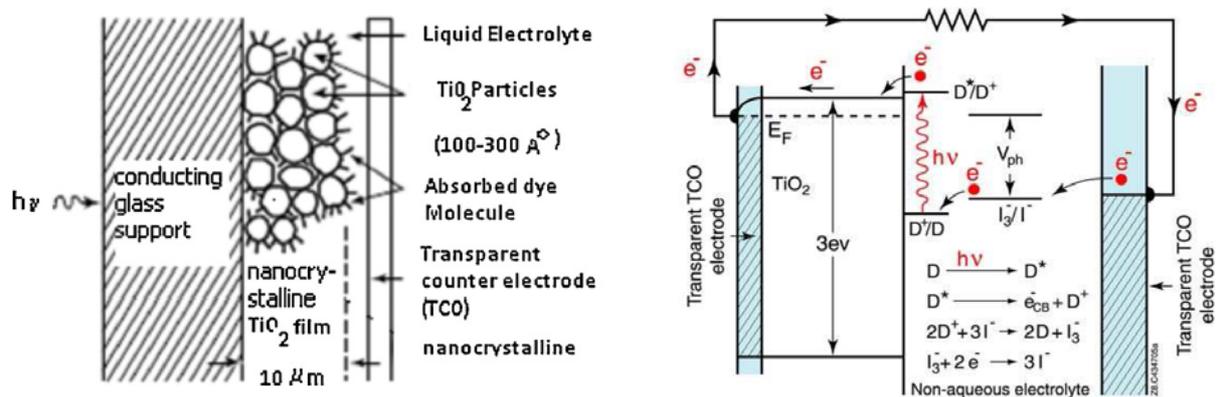


Figure I-5 : Schéma de la structure (a) et du fonctionnement (b) d'une cellule solaire à colorant

La Figure I-5b présente schématiquement le fonctionnement d'une cellule à colorant. Les photons avec une énergie $h\nu$ suffisante sont absorbés par le colorant qui passe de son état stable D , à l'état transitoire D^* . Un électron est alors transféré de la HOMO vers la LUMO du complexe. Cette dernière étant située au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur de type n et s'il n'y a pas eu de recombinaison des porteurs, l'électron peut être transféré jusqu'à l'électrode transparente conductrice via la bande de conduction du semi-conducteur, et le colorant est alors dans un état oxydé D^+ . Après avoir circulé dans le circuit externe, les électrons réduisent un électrolyte impliquant un couple redox choisi en fonction de son potentiel redox, généralement le couple I_3^- / I^- . La présence du réducteur I^- , dans l'environnement du colorant, permet un retour rapide de ce dernier dans son état stable D , empêchant la recombinaison entre l'électron et le trou photo-générés. Ceci est permis par le faible temps de régénération du colorant (0,1 ns) par rapport au temps de recombinaison des

charges (1 ms). Un des points critique pour ce genre de cellule est la réalisation d'un dépôt poreux du semi-conducteur, afin d'augmenter la surface d'échange avec le colorant et ce en gardant une bonne conductivité électronique. Les semi-conducteurs utilisés sont typiquement TiO_2 et ZnO .

Cette technologie présente de faibles coûts de production et une grande flexibilité en matière de matériaux utilisés. Le rendement maximum de ces cellules est de l'ordre de 11%. Cependant, la dégradation causée par la chaleur et les UV est un point particulièrement négatif pour cette technologie. De plus, les électrolytes communément utilisés contiennent des solvants volatils, pouvant poser des problèmes pour l'encapsulation des cellules. Des électrolytes sans solvants, ou des polymères conducteurs de trous utilisés en remplacement de l'électrolyte (afin de s'affranchir des problèmes liés aux liquides) ont été développés, mais les rendements sont encore trop faibles.

1.1.3.5 Cellules solaires organiques

Les cellules organiques sont constituées de polymères conducteurs qui jouent le rôle de donneur d'électrons comme le colorant dans une cellule de Grätzel et assurent la fonction de conducteur de trou. Deux polymères différents peuvent être associés pour la réalisation d'une cellule totalement organique. Les niveaux énergétiques des deux polymères doivent être adaptés pour une séparation efficace des charges : un polymère joue le rôle de donneur d'électron et de conducteur de trous, l'autre d'accepteur et de conducteur d'électrons. Le problème de ces systèmes est principalement lié à l'interface entre les semi-conducteurs et aux propriétés de conduction des polymères qui, étant limitées, ne permettent pas une diffusion optimale des porteurs aux électrodes.

Malgré des rendements relativement faibles de l'ordre de 4-5% maximum à l'heure actuelle au stade industriel, le principal intérêt de ces dispositifs est leur flexibilité mécanique et leur facilité (et donc faible coût) de production.

1.1.4 Cellules solaires de III^{ème} génération

Le groupe des cellules solaires dites de troisième génération comprend toutes les cellules basées sur des concepts physiques visant à dépasser la limite théorique de rendement de conversion des semi-conducteurs monogaps, qui est de 32% selon Queisser-Schokley.

Trois familles d'approches ont été proposées pour augmenter le domaine d'absorption des cellules solaires, dans l'optique d'atteindre cet objectif :

(a) augmenter le nombre de niveaux d'énergie (cellules tandem, cellules à bande intermédiaire...);

(b) générer de multiples excitons à partir d'un photon de haute énergie ou générer une paire de porteurs à partir de l'absorption de multiples photons de faible énergie (cellules à modulation de spectre);

(c) collecter les porteurs de charge de haute énergie avant leur thermalisation (cellules à « porteurs chauds »).

Les stratégies (a) et (b) doivent permettre en théorie d'augmenter le photo-courant, en multipliant les porteurs de charge, et la stratégie (c) d'augmenter la différence de potentiel de la cellule.

1.1.4.1 Cellules tandem

Les cellules tandem sont constituées d'un empilement de jonctions p-n contenues dans des couches de différents matériaux, chaque couche possédant un gap supérieure à la couche qu'elle surmonte. Ainsi le matériau SC possédant le plus grand gap est situé au sommet de la cellule. Un tel arrangement, offre une bonne complémentarité dans l'absorption du spectre solaire. En effet, les photons de haute énergie du spectre arrivant dans chaque sous-cellule étant filtrée par la couche précédente, chacune de celles-ci n'absorbe que des photons d'énergie légèrement supérieure à son gap, limitant la thermalisation dans chaque couche, qui nuit aux performances du dispositif (Figure I-6).

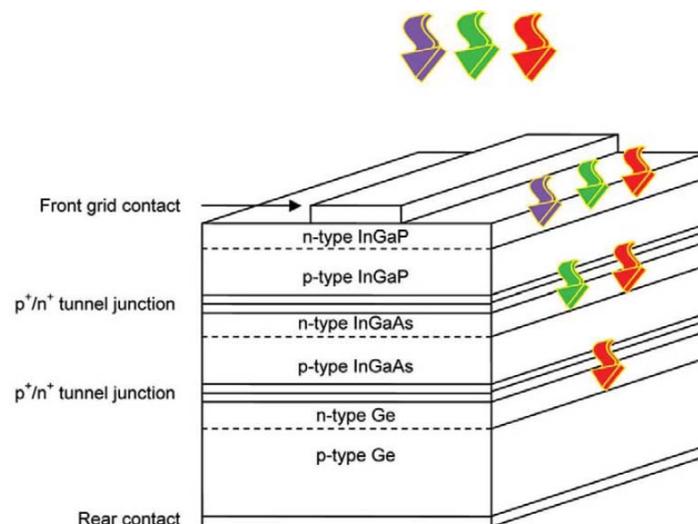


Figure I-6 : Schéma simplifié d'une cellule solaire tandem triple jonctions [13]

Pour extraire la puissance électrique du système, deux configurations existent : l'une ou chaque sous-cellule est considérée indépendante des autres (« en parallèle »), avec deux électrodes pour chaque couche, l'autre où les couches sont montées « en série », avec les deux électrodes disposées à l'avant et à l'arrière de la cellule complète. Si dans des conditions idéales et fixes d'illumination ces deux configurations offrent les mêmes rendements, sous des conditions variables d'illumination plus proches de la réalité, la configuration « parallèle » offre de meilleures performances de par sa meilleure flexibilité, les caractéristiques courant-tension de chaque sous-cellule pouvant être optimisées indépendamment.

Les cellules tandem figurent parmi les dispositifs de troisième génération les plus avancés du point de vue du développement, et existent déjà commercialement. Le rendement de conversion théorique de ces dispositifs dépend du nombre de sous-cellules. Pour un nombre de sous-cellules de 1,2,3,4 et ∞ , le rendement est 31%, 42,5%, 48,6%, 52,5%, et 68,2% respectivement pour une illumination non concentrée, et 40,8%, 55,5%, 63,2%, 67,9% et 86,8% sous illumination concentrée. Ainsi le rendement augmente avec le nombre de sous-cellules [14–16]. Récemment, une cellule triple-jonctions InGaP / GaAs / InGaAs a atteint le rendement de 43,5% [17].

Sur le même principe et pour améliorer le rendement de cellules en couches minces à base de silicium, une approche multi-jonction (double ou triple) de cellule a-Si, où différentes longueurs d'onde du spectre solaire (des courtes vers les longues) peuvent être absorbées. De telles cellules a-Si multi-jonctions atteignent des rendements de l'ordre de 6-7%. Des couches de a-Si sont également utilisées dans des cellules dites multi-jonctions ou micromorphes [18]. Dans cette approche, la cellule est constituée d'un empilement d'une fine couche de a-Si (absorbant les faibles longueurs d'onde du domaine visible), surmontant une ou plusieurs couches de silicium micro-cristallin (absorbant jusque dans l'infrarouge). Un tel empilement peut atteindre des rendements de l'ordre de 8-9% selon la structure de la cellule et l'épaisseur des couches. Des cellules dites tandems, où les couches inférieures sont constituées de mélanges de a-Si avec du germanium (a-Si:Ge) pour diminuer le gap, atteignent des rendements de 13% en laboratoire et 10% en production [19]. Elles présentent l'intérêt de pouvoir être entièrement produites par des méthodes de dépôt chimique (CVD) ou de dépôt physique sous vide, classiquement utilisée pour la synthèse de couches minces.

1.1.4.2 Cellules à modulation de spectre : Up et Down Converter

Le fonctionnement de la plupart des dispositifs est basée sur l'absorption directe du spectre solaire. La principale limitation provient de la nature polychromatique de ce spectre. Potentiellement, la modification du spectre solaire incident peut permettre à une cellule photovoltaïque standard à simple jonction d'atteindre des rendements plus élevés. Ainsi, des dispositifs optiquement couplés à un semi-conducteur mono-gap appelés *Up* et *Down Converter* (noté UC et DC respectivement) permettent la conversion du spectre solaire incident afin de mieux l'adapter au gap du semi-conducteur. Le système doit être capable d'absorber un photon d'énergie au moins deux fois supérieure à celle du gap du semi-conducteur, puis de réémettre deux photons vers la cellule (dispositif DC), ou bien d'absorber au moins deux photons d'énergie inférieure au gap, puis de réémettre un photon de plus haute énergie, supérieure au gap du semi-conducteur (dispositif UC).

Le convertisseur DC est placé devant la cellule standard à simple jonction, afin d'augmenter le photo-courant en convertissant des photons UV en une plus grande quantité de photons visibles (Figure I-7a). Cependant, pour être efficace, un DC doit émettre plus de photons visibles que de photons de haute énergie absorbés, afin que son rendement quantique QE soit supérieur à l'unité. Cet objectif est cependant technologiquement difficile à atteindre, aussi les recherches sont actuellement plus concentrées sur les UC.

Placés à l'arrière d'une cellule standard à simple jonction, un UC peut absorber des photons de faible énergie normalement non-absorbés par le semi-conducteur. Dans cette configuration, le UC ne parasite pas l'absorption du SC, ainsi même des UC de faible efficacité autorise un gain en photo-courant (Figure I-7b).

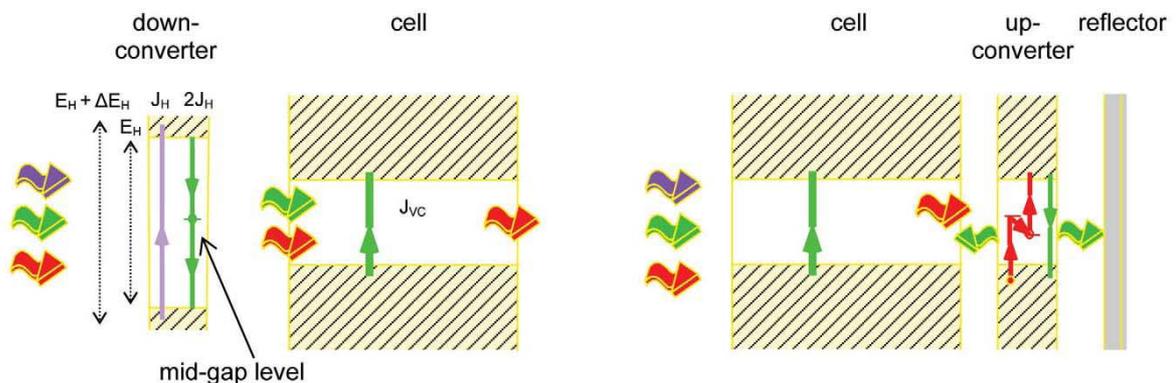


Figure I-7 : Schéma de principe de convertisseurs de spectre : (a) DC devant une cellule simple jonction; (b) UC à l'arrière d'une cellule simple jonction [13]

La limite théorique du rendement de conversion sous un seul soleil pour un système DC (qui impose que le gap du DC soit au moins deux fois supérieur au gap du SC de la cellule) est de 36,7% [20]. Elle est de 48% pour un système UC [21].

1.1.4.3 Cellules solaires à « Quantum Dots » (QDs)

Les porteurs de charge photo-générés par des photons de haute énergie peuvent subir un phénomène d'ionisation par impact, générant un ou plusieurs excitons additionnels, d'énergie proche du gap du matériau. En effet, l'électron promu dans la bande de conduction par l'absorption du photon de haute énergie peut entrer en collision avec un (ou plusieurs) électron(s) du milieu, le(s) portant à un état excité via le transfert d'une partie de son énergie cinétique. L'absorption d'un seul photon génère ainsi un ou plusieurs excitons (Figure I-8). Pour que ce phénomène ait lieu, l'énergie du photon initialement absorbé doit être au moins deux fois supérieure à celle du gap.

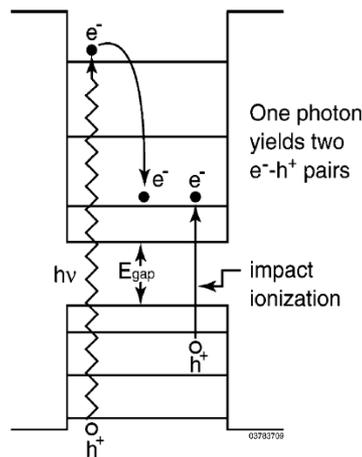


Figure I-8 : Création d'un exciton additionnel à partir de l'absorption d'un photon de haute énergie dans un QDs [22]

Dans un matériau massif, la probabilité de ce phénomène est très faible. Il a cependant été démontré que sa probabilité est beaucoup plus grande dans un QDs [23,24]. Un tel phénomène a entre autres été observé dans des QDs de PbSe, avec un rendement quantique de 300% pour un photon initial d'énergie $E_{hv} = 4E_g$ [25]. Cela signifie que trois excitons ont été créés par photon absorbé pour chaque QDs excité. La limite théorique du rendement de conversion pour des cellules solaires basées sur des QDs est de 66% [22].

Différents concepts de cellules sont développés, selon la configuration des QDs : en matrice 3D ordonnée (avec fort couplage électronique entre les QDs pour augmenter la durée de vie des porteurs), dispersés dans une matrice de semi-conducteurs organiques, ou en

remplacement du colorant dans des cellules de Grätzel (avec l'avantage de pouvoir adapter leurs propriétés optiques en fonction de leur taille). Dans cette dernière configuration, un effet photovoltaïque a été rapporté pour des QDs de différents semi-conducteurs, tels que InP, CdSe, CdS, et PbS [26–30].

1.1.4.4 Cellules solaires à « porteurs chaud » (Hot-carrier solar cell)

Ce type de cellules repose sur l'absorption de photons de haute énergie, puis sur la collecte des porteurs de charges photo-générés « chauds » avant qu'ils aient la possibilité de thermaliser. Cela implique que le matériau absorbant doit ralentir le phénomène de refroidissement des porteurs (désexcitation par émission de chaleur), causé par interaction phononique dans le milieu, afin que les contacts aient le temps de collecter des électrons et des trous d'énergie encore élevée (« chauds »), permettant d'atteindre des différences de potentiel plus importantes. Cela impose également de développer des contacts « sélectifs », capables de collecter des porteurs dans une gamme d'énergie restreinte (Figure I-9).

Les propriétés théoriques d'un tel dispositif apparaissent particulièrement excitantes, avec un rendement de conversion limite de 66% (sous atmosphère AM 1,5) [31].

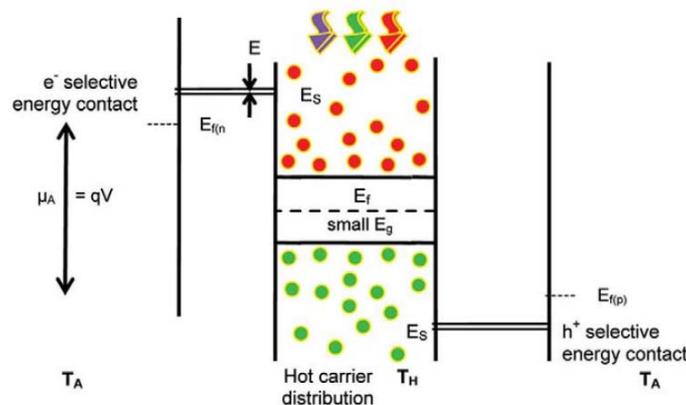


Figure I-9 : Schéma simplifiée d'une cellule solaire à "porteurs chauds"

Le point d'achoppement principal se situe dans le ralentissement de la thermalisation des porteurs. Un tel ralentissement a été observé expérimentalement sous très forte intensité d'illumination via un effet « entonnoir » des phonons, où se confinent les mécanismes de refroidissement. Des composés avec une grande différence de masse entre leurs cations et leurs anions, tels GaN et InN [32], possèdent un gap dans leurs modes phononiques autorisés, qui peut ralentir les mécanismes de refroidissement des porteurs et augmenter l'effet « entonnoir ». Cependant, cette technologie reste encore au stade du développement expérimental.

1.1.4.5 Cellules solaires à Bande(s) Intermédiaire(s)

Dans les cellules à bande intermédiaire, le matériau absorbeur est un semi-conducteur à grand gap associé à un matériau présentant un niveau énergétique intermédiaire [33]. Cette structure originale permet d'absorber la lumière à différentes longueurs d'onde : les photons les plus énergétiques sont absorbés entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), et des photons de plus basse énergie peuvent être absorbés entre la bande de valence et la bande intermédiaire (BI), mais aussi entre la bande intermédiaire et la bande de conduction (Figure I-10) [34]. L'optimisation de l'absorption des photons du spectre solaire devrait permettre d'accroître le rendement de conversion.

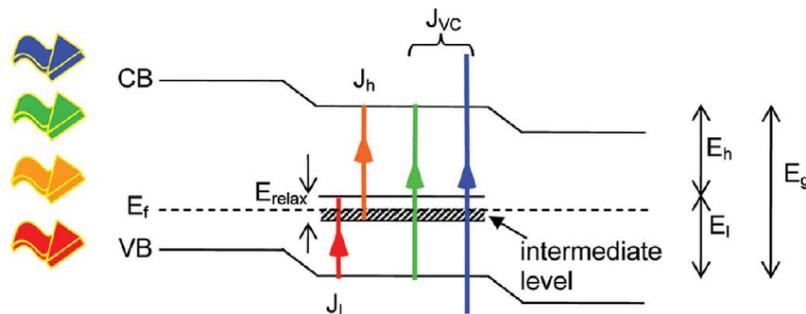


Figure I-10 : Structure de bande d'une cellule à bande intermédiaire partiellement remplie [13]

Pour que cette cellule fonctionne, il faut que la bande intermédiaire soit partiellement remplie. Si la bande est pleine, l'absorption entre la bande de valence et la bande intermédiaire est impossible car celle-ci ne peut plus accepter d'électrons. Si la bande intermédiaire est vide, aucune absorption n'est possible entre elle et la bande de conduction.

Les premiers matériaux à bande intermédiaire envisagés consistaient à insérer dans un semi-conducteur à large gap (type GaAs) des « *quantum dots* » d'un matériau de gap plus réduit (type InAs) [35]. Toutefois, ce type de dispositif est difficile à réaliser à grande échelle et les premiers essais se sont avérés infructueux. Des études théoriques ont été menées pour identifier des matériaux cristallins possédant une bande intermédiaire : des matériaux de type Ga_4P_3M (avec M : élément de transition) ont ainsi été caractérisés [36,37], mais leur synthèse reste un challenge.

Récemment, Wahnou *et al.* ont proposé la synthèse de matériaux possédant une bande intermédiaire dans le gap, en substituant un atome de Ga par un élément de transition tel que Ti, Cr ou V, dans des semi-conducteurs comme GaS, GaP [38,39], des chalcopyrites $CuGaS_2$ [40], ou encore dans des thiospinelles à base d'indium ($MgInS_4$) [41]. Les auteurs ont montré, d'après des calculs *ab initio* par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), que

l'intégration du métal de transition dans le semi-conducteur conduit à la formation d'une bande énergétique isolée contenant des niveaux énergétiques t_{2g} partiellement remplis dans le gap, par rapport au semi-conducteur non substitué. Les matériaux composites obtenus peuvent absorber des photons d'énergie plus basse en comparaison des semi-conducteurs non substitués. Leurs propriétés optiques et électroniques font de ces matériaux des candidats potentiels pour l'élaboration de cellules solaires à bande intermédiaire, et ouvrent ainsi la voie vers une amélioration de leur efficacité.

I.1.5 Cellule solaire de III^{ème} génération développée à l'IMN

La cellule solaire (Figure I-11) en développement à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes s'inspire de la cellule à bande intermédiaire décrite au paragraphe I.1.4.5. Elle comprend des électrodes supérieure et inférieure conductrices et transparentes en $\text{SnO}_2(\text{F})$ ou ITO, un semi-conducteur de type n (TiO_2 nanostructuré), un sol ou un gel photosensible à base d'oxyde de titane en tant qu'absorbeur, un conducteur de type p ($\text{NiO}\dots$) et un contact métallique arrière (Pt). La partie photosensible est un sol ou un gel, préparées dans le N,N-diméthylformamide (DMF) comportant des nanoparticules à base d'oxyde de titane et noté TiDMF [42–46]. Ce gel possède un niveau intermédiaire dans le gap après illumination UV, et peut ainsi générer plus de paires électrons-trous, en absorbant une plus large gamme de longueurs d'onde. Les propriétés d'absorption des sols et gels TiDMF seront discutées dans les chapitres III et IV.

Les électrons photo-générés dans le gel sont collectés par l'intermédiaire d'une couche d'oxyde de titane (semi-conducteur de type n) nanostructurée (sous forme de nanofils par exemple) et poreuse afin d'optimiser sa surface d'interface avec le gel. Afin d'éviter les courts-circuits par contact du gel avec l'électrode en verre, il est nécessaire de déposer une couche de TiO_2 dense qui puisse conduire les électrons efficacement vers l'anode. Après avoir circulé dans le circuit externe, l'électron est transféré à la cathode de $\text{SnO}_2(\text{F})$ recouverte d'une couche de platine, qui a pour fonction de ré-injecter les électrons vers le gel, et autoriser leur recombinaison avec les trous, stabilisés dans la BV.

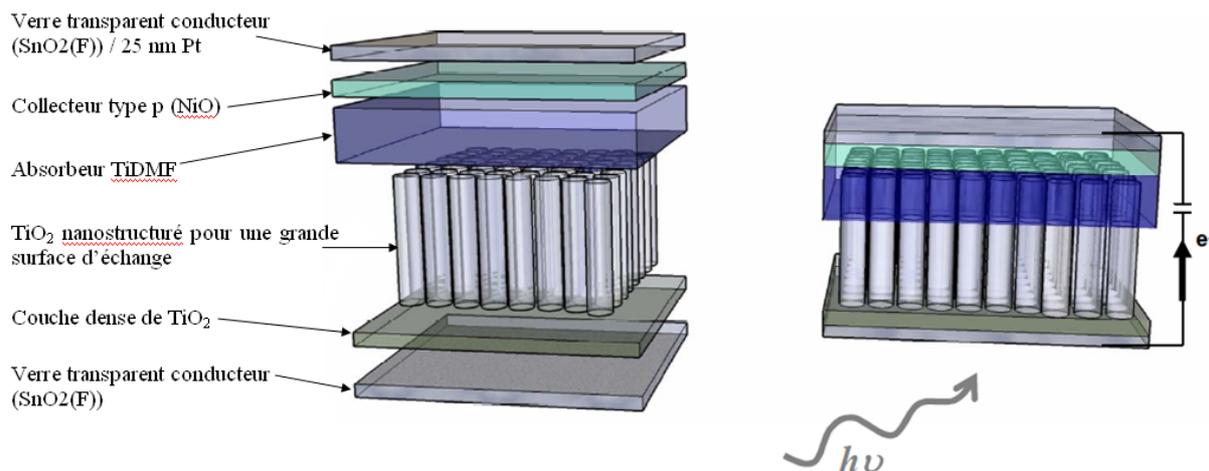


Figure I-11 : Schéma de la cellule photovoltaïque développée par l'équipe CESES à l'IMN

L'oxyde de titane est choisi comme collecteur d'électrons, en raison de ses propriétés électroniques et optiques intéressantes. En effet, au cours de sa thèse, T. Cottineau a montré qu'il possède un niveau de Fermi proche de la bande de conduction (-0,5 eV par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH)) lié à son caractère semi-conducteur de type n. De plus, ce niveau électronique est situé juste au-dessous de la BC du gel [47], l'injection des électrons, photogénérés dans le gel de concentration en titane égale à $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, vers TiO_2 est possible, ainsi que l'a déjà montré T. Cottineau.

Dans ce travail de thèse, l'attention s'est porté sur l'étude de l'absorbteur TiDMF, notamment les phénomènes photo-induits sous illumination UV, responsables de l'apparition de la bande intermédiaire dans le gap. La compréhension de ces mécanismes, à l'interface entre les nanoparticules et le solvant organique dans lequel elles sont dispersées, est cruciale pour l'optimisation des performances de la cellule.

1.2 Les oxydes de titane

Le titane fut découvert en 1791, par le révérend et minéralogiste anglais William Gregor. En analysant des sables de la rivière Helford en Cornouailles (Angleterre), il isola un « sable noir », connu aujourd'hui sous le nom d'Ilménite. Après plusieurs manipulations physico-chimiques sur ce matériau, il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu, qu'il nomma Menachanite en référence à la vallée de Menachan où il pratiquait ses prélèvements. En 1795, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaporth, identifia le même métal inconnu que

Gregor en analysant un minerai de rutile. C'est lui qui lui donnera le nom de « Titane » [48], tiré des Titans de la mythologie grecque.

Le titane est le 9^{ème} élément le plus abondant sur terre (0,44 à 0,6% de la croûte terrestre selon les estimations), et le 4^{ème} métal après le fer, l'aluminium et le magnésium. Il n'est jamais trouvé à l'état de métal dans la nature mais le plus souvent comme composants de minerais de rutile (TiO_2) ou d'ilménite (FeTiO_3), dont les réserves mondiales sont estimées respectivement à 1 milliard de tonnes et à 230 millions de tonnes d'équivalent TiO_2 [49]. Les principaux producteurs d'oxyde de titane sont l'Australie, le Canada, l'Afrique du sud, la Norvège et l'Ukraine, représentant une production annuelle de près de 5 millions de tonnes [50]. Du point de vue industriel, deux procédés de transformation des minerais sont exploités : le procédé au chlore [51] et le procédé au sulfate [50].

Les oxydes de titane cumulent de nombreux avantages qui en font des matériaux de choix dans de nombreuses applications de notre quotidien. Exploitant leurs propriétés physiques, leur faible coût et de leur non-toxicité, on les retrouve notamment comme pigments dans les peintures (59%), charge de plastiques (20%) ou de papiers (13%), ou comme excipients dans les médicaments et cosmétiques (filtres UV). Plus récemment, de nouvelles applications liées à la protection de l'environnement ayant émergé ces dernières années ont provoqué un engouement croissant de la communauté scientifique et industrielle pour les oxydes de titane. La plupart exploitent en effet la photoactivité de TiO_2 , notamment dans les domaines de la photocatalyse hétérogène [52–54] (photooxydation (-réduction) de composés organiques ou inorganiques : purification de l'air, dépollution de l'eau), de la photohydrophilicité (matériaux auto-nettoyants) [55,56], de la photoélectrolyse de l'eau (production d'hydrogène) [57], ou encore des cellules solaires à colorant (cellule de Grätzel) [11,12,59]. Les propriétés Redox de TiO_2 en l'absence d'illumination, dans le cas d'électrode négative de batteries Lithium-ion [59,60], soit encore les modifications de ses propriétés physiques (résistance) en présence d'espèces gazeuses adsorbées (capteur de gaz et sonde lambda des pots d'échappement) [61] sont également exploitées.

I.2.1 Variétés cristallines de TiO_2

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane, adoptant une charpente iono-covalente tridimensionnelle, sont répertoriées : le rutile [62], l'anatase [63], la brookite [64], le $\text{TiO}_2(\text{B})$ [65,66], la hollandite ($\text{TiO}_2(\text{H})$) [67], la ramsdellite ($\text{TiO}_2(\text{R})$) [68], le type $\alpha\text{-PbO}_2$ (ou $\text{TiO}_2\text{-II}$, columbite) [69,70], la baddeleyite de type ZrO_2 ($\text{TiO}_2\text{-III}$) [71], le TiO_2 type OI

[71], le TiO₂ type-OII (cotunnite) [72] et c-TiO₂(CaF₂-like) [73]. Parmi celles-ci, quatre d'entre elles adoptent une structure stable : l'anatase, la brookite, le rutile et TiO₂-II. Dans les sept premières structures, le titane apparaît en coordinence oxygénée octaédrique et la structure des différents TiO₂ ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés par des arêtes et/ou des sommets. Les structures des trois variétés cristallines les plus courantes (rutile, anatase et brookite sont présentées en annexe).

Les autres variétés sont obtenues sous pression. Par exemple, la variété métastable de type baddeleyite est obtenue sous une pression de 28 GPa. Dans cette structure, le titane exerce une coordinence sept comparable à celle du zirconium dans ZrO₂ de symétrie monoclinique.

Les paramètres de maille des différentes variétés de TiO₂ sont répertoriés dans le Tableau I-1 :

Tableau I-1 : Paramètres de maille des différentes variétés allotropiques de TiO₂

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	Système cristallographique	Groupe d'espace
TiO ₂ -rutile	4,594(2)	-	2,9586(2)	-	quadratique	<i>P4₂/mmm</i>
TiO ₂ -anatase	3,785(4)	-	9,514(1)	-	quadratique	<i>I4₁/amd</i>
TiO ₂ -brookite	9,191(4)	5,463(4)	5,157(4)	-	orthorhombique	<i>Pbca</i>
TiO ₂ (B)	12,163(5)	3,735(2)	6,513(2)	107,29(5)	monoclinique	<i>C2/m</i>
TiO ₂ -hollandite	10,182(1)	-	2,966(1)	-	quadratique	<i>I4/m</i>
TiO ₂ -ramsdellite	4,9022(14)	9,4590(12)	2,9583(14)	-	orthorhombique	<i>Pbnm</i>
TiO ₂ type α-PbO ₂	4,531(2)	5,498(1)	4,900(4)	-	orthorhombique	<i>Pbcn</i>
TiO ₂ baddeleyite	4,606(2)	4,986(3)	4,933(3)	99,17(6)	monoclinic	<i>P2₁/C</i>
TiO ₂ type OI	9,046(2)	4,834(1)	4,621(1)	-	orthorhombique	<i>Pbca</i>
TiO ₂ type OII (PbCl ₂ cotunnite)	5,163(2)	2,9898(1)	5,966(2)	-	orthorhombique	<i>Pnma</i>
c-TiO ₂	4,516(1)	-	-	-	cubique	<i>Fm3m</i>

Ces différentes variétés de dioxyde de titane résultent de processus de condensation différents. Les oxydes de titane peuvent être préparés sous forme de sols, gels, poudres, cristaux ou films. Différentes méthodes de synthèse en solution ont été développées, telle la précipitation, la synthèse en autoclave sous pression autogène, la synthèse électrochimique ou

la synthèse sol-gel. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons particulièrement à cette dernière, appliquée aux sols-gels TiDMF synthétisés au laboratoire.

I.2.2 Synthèse et condensation des oxydes de titane en solution

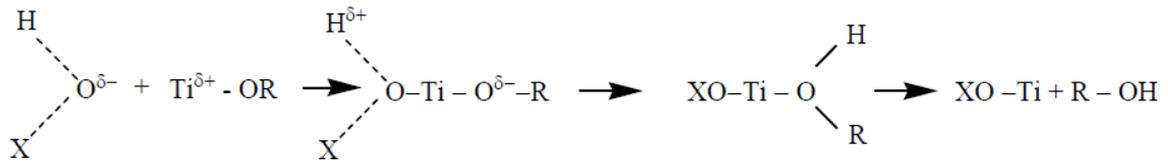
Les structures et propriétés physiques associées aux sols et gels TiDMF synthétisés au laboratoire évoluent en fonction du temps, de la concentration en titane et de la température. Elles s'apparentent à celles des complexes de métaux de transition pour les sols frais ou peu concentrés, puis à celles des matériaux polycondensés pour les sols vieillis/concentrés et les gels.

I.2.2.1 Synthèse d'oxydes de titane par procédé sol-gel

En synthèse sol-gel, l'hydrolyse du précurseur peut être rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères entraînant la formation de petites particules dont la taille ne dépasse pas un nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le sol. Les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus grande et la viscosité du milieu devient alors importante. Ainsi, l'interaction entre les amas solides et le liquide devient forte et il y a formation d'un gel [74].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une large variété d'oxydes de grande pureté sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres, membranes) tout en restant dans un domaine de température proche de la température ambiante (20-150°C). Les études récentes concernent la voie métal-organique et l'utilisation de précurseurs de types alcoxydes. En effet, l'hydrolyse ménagée de $Ti(OR)_4$ en présence d'un « catalyseur » acide (HCl, HNO_3) conduit à des gels monolithiques de TiO_2 [75]. Des gels ou colloïdes de TiO_2 peuvent également être obtenus après une modification chimique du précurseur alcoxyde [76] par l'acide acétique [77], l'acétylacétone [76] ou le peroxyde d'hydrogène [78].

Les réactions d'hydrolyse conduisant à la condensation des nanoparticules en un réseau tridimensionnel cristallisé restent très largement incomprises en raison de leur contrôle cinétique. Dans les procédés sol-gel conventionnels, les vitesses d'hydrolyse du précurseur alcoxyde sont très rapides de sorte que les étapes de nucléation et de croissance ne sont jamais séparées. L'hydrolyse-condensation dépend de l'électronégativité de l'atome métallique et de sa faculté à accroître son nombre de coordinence N lors de l'étape intermédiaire du mécanisme associatif de type SN_2 [79].



La coordinence du cation, qui est étroitement liée à son rayon ionique, conditionne la cinétique d'hydrolyse. Ainsi, la vitesse d'hydrolyse de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ($k_h = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est de cinq ordres de grandeur plus grande que celle de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ($k_h = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le temps de gélification de l'alcoxyde de silicium est de l'ordre de l'heure tandis que celui de l'alcoxyde de titane est de l'ordre de la minute ou de la seconde. Appliqué aux oxydes de titane, le procédé sol-gel conduit à des matériaux amorphes qui ne deviendront cristallisés qu'après traitement thermique.

I.2.2.1.1 Réactions de condensation en milieu aqueux

La condensation d'ions en solution aqueuse forme des entités dans lesquelles des cations, identiques ou différents, sont liés par différents types de ponts oxygénés, HO^- ou O^{2-} . Le passage de l'ion en solution à son incorporation au solide est divisé en trois étapes d'une manière analogue aux mécanismes de la polymérisation organique : initiation, propagation et terminaison. La première étape consiste à créer un ligand hydroxo dans la sphère de coordination du précurseur. Les équilibres d'hydrolyse du cation en solution aqueuse dépendent de ses caractéristiques intrinsèques (charge formelle, taille, nature de l'élément) et peuvent être déplacés en changeant l'acidité du milieu. La Figure I-12 représente un diagramme expérimental qui indique le type de ligand présent selon la charge du cation et le pH du milieu, et qui permet de rendre de compte des modifications apportées à la nature de la sphère de coordination du cation lorsque l'on fait varier le pH du milieu.

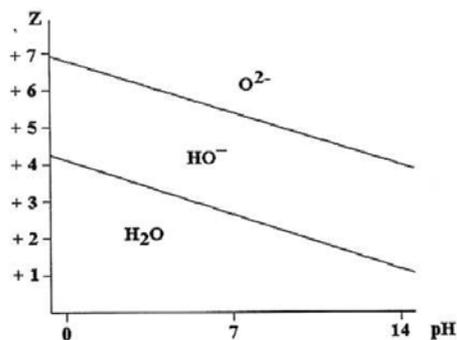
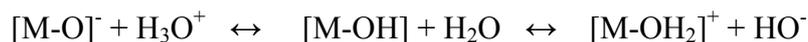


Figure I-12 : Nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle z et le pH du milieu [80]

Dans la zone aquo, toutes les molécules d'eau coordonnées gardent leurs protons. Dans la zone oxo, l'oxygène ne peut pas être protoné. Dans la zone hydroxo, au moins un ligand hydroxo est présent dans la sphère de coordination. Les équilibres entre ces trois zones peuvent être modifiés par l'acidité de la solution. Lorsqu'un acide est ajouté à une espèce oxo ou si une base est introduite sur une forme aquo, ceci entraîne la formulation du ligand hydroxo sur le monomère :



Dès lors qu'une espèce hydroxylée apparaît en solution, la condensation peut intervenir et entraîner la formation de ponts oxygénés entre les cations, c'est la propagation. Deux réactions de substitution nucléophile, respectivement l'olation et l'oxolation sont possibles :

- L'**olation** est un procédé de condensation par formation de ponts hydroxo. Le ligand OH joue le rôle de groupement nucléophile, capable d'attaquer le cation métallique, qui comporte un ligand aquo dans sa sphère de coordination. Ce groupement aquo est éliminé au cours de la réaction et il y a alors formation d'un pont hydroxo entre les deux cations métalliques.



- L'**oxolation** entraîne la formation de ponts oxo entre les cations lorsqu'aucun ligand aquo n'est présent dans la sphère de coordination du cation.



En résumé, la réaction de condensation-substitution implique un donneur de charge, le nucléophile, capable d'attaquer le cation métallique, porteur d'une charge positive et accepteur d'électrons. Donc, un caractère nucléophile suffisant et une accessibilité du cation pour subir cette attaque sont les conditions cruciales à la réalisation de la condensation. De plus, le cation doit aussi posséder un groupe coordonné susceptible d'être éliminé (groupe partant).

La condensation de complexes hydroxylés et électriquement chargés s'arrête toujours à un stade fini, plus ou moins avancé, laissant en solution des espèces discrètes, polycations ou polyanions selon que le complexe monomère est un cation ou un anion. La condensation cesse dès que les conditions qui autorisent la réaction de substitution nucléophile sur le polymère ne sont plus satisfaites. La condensation de complexes électriquement neutres se prolonge par contre indéfiniment jusqu'à la précipitation d'un solide.

I.2.2.1.2 Influence de la complexation sur la condensation

Outre la présence des ligands aquo, hydroxo ou oxo, la sphère de coordination du cation métallique peut contenir des molécules possédant des atomes donneurs 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. Ils peuvent complexer le cation temporairement ou au contraire se retrouver dans la structure du solide.

Des molécules ou des anions polydentates peuvent former des chélates. Dans ce cas, le cation se retrouve masqué aux réactifs et devient quasi insensible aux variations de pH ce qui permet d'éviter la précipitation.

Si les anions n'interviennent qu'au terme du processus de condensation, la complexation s'exerce en surface des particules et joue alors sur la stabilité de la dispersion (sol ou floculat) en modifiant la composition et la structure de la double couche électrique.

En conclusion, la polycondensation des oxydes de titane et leur agrégation peuvent être contrôlées par différents mécanismes :

- La stabilisation stérique qui met en œuvre des polymères ou des surfactants à la surface des nanoparticules
- La stabilisation électrostatique : la charge électrique des nanoparticules peut être manipulée et contrôlée en ajustant le pH de la solution et par un choix judicieux du solvant.



I.2.2.1.3 Réactions de condensation en milieu non aqueux

La synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques en milieux aqueux est complexe à cause de leur réactivité importante et du double rôle de l'eau comme ligand et solvant. Ces limitations peuvent être dépassées par la synthèse dans des solvants organiques [81–83]. La synthèse sol-gel en milieu non aqueux date du XIX^{ème} siècle, au cours duquel des réactions entre des chlorures métalliques et des alcools ont été étudiées [84]. Ebelmen a ainsi découvert que le SiCl_4 forme un gel avec de l'éthanol [85], puis la même transformation de TiCl_4 a été ensuite observée par Demarcay [86]. Pendant les années 1990, les études pour obtenir des gels, des couches minces et des nanoparticules progressent, jusqu'à la découverte en 1999 de

la synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane en milieu nonaqueux, faite par trois groupes indépendants [87–89], qui a beaucoup encouragé la recherche dans ce domaine.

Le problème principal des méthodes sol-gel basées sur l'hydrolyse et la condensation des précurseurs d'oxydes métalliques, en milieux aqueux via des processus hydrolytiques, est le contrôle de la vitesse de la réaction. L'alternative à cette difficulté est d'éviter l'addition de l'eau ou de l'éliminer complètement du système.

Les réactions de condensation des oxydes métalliques sont considérées comme nonhydrolytiques quand le donneur d'oxygène est différent de l'eau. Les réactions de condensation qui n'incluent pas de groupements hydroxyles sont définies comme des réactions strictement nonhydrolytiques ou encore réactions de condensations aprotiques. Cependant, dans certaines réactions de condensation, l'eau peut être produite in situ, ces réactions sont dites non strictement hydrolytiques (nommées aussi réactions de condensation protiques) [90]. Les molécules d'eau peuvent alors jouer le rôle de donneur d'oxygène supplémentaire lors de la formation des oxydes métalliques.

Ces réactions peuvent être effectuées avec différents précurseurs et divers solvants organiques. Souvent, les synthèses en milieu nonaqueux sont effectuées à partir d'un chlorure métallique ou d'un alcoxyde métallique, en présence d'un éther [91], mais aussi avec des acides organiques et des cétones [84]. Cependant, à cause des mécanismes réactionnels complexes et des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu, il n'est pas toujours évident de séparer les réactions en « strictement hydrolytiques » et « non strictement hydrolytiques ».

Les méthodes sol-gel en milieu non aqueux permettent l'obtention de nanoparticules inorganiques, mais aussi de nanostructures hybrides. La combinaison d'une partie organique et d'une partie inorganique peut rendre ces matériaux multifonctionnels, avec une large variété de propriétés et applications, qui dépendent non seulement des composants organiques et inorganiques, mais aussi de l'interface entre les deux phases [92]. Un autre avantage important de la synthèse en milieu nonaqueux concerne la synthèse de nanomatériaux composites à base de plusieurs précurseurs d'oxydes métalliques différents. La réactivité différente des précurseurs en milieu aqueux est à l'origine d'une grande complexité dans la synthèse de matériaux composites de phases pures, ce qui est plus facilement atteint en milieu non aqueux. La synthèse de nanomatériaux composites de BaTiO_3 [93–95], $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [93], PbTiO_3 [96] et SrTiO_3 [97] a ainsi été rapportée en milieu non aqueux.

La voie sol-gel nonhydrolytique s'avère aussi particulièrement adaptée pour le dopage de nanomatériaux comme par exemple du TiO_2 dopé Co, Fe ou Cr [82], [98–103] qui peuvent trouver des applications pour le stockage de l'information.

Tous ces exemples montrent la diversité des nanomatériaux qui peuvent être synthétisés en milieux aqueux et non aqueux, ainsi que la complexité des réactions mises en jeu. Dans la suite de ce manuscrit, seront présentés et étudiés des matériaux à base d'oxyde de titane, dont la synthèse s'effectue par le mélange d'un précurseur d'oxyde de titane avec du N,N-Diméthylformamide (DMF). Ce précurseur (formulation $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) contient de l'eau dans sa structure. Dans ce cas, bien que la synthèse soit initialement effectuée dans un solvant organique, des molécules d'eau sont donc apportées par le précurseur, ce qui permet de penser que la voie de synthèse mise en jeu ici est essentiellement hydrolytique. Toutefois, les processus de condensation des oxydes de titane ainsi synthétisés sont également contrôlés par les réactions impliquant le solvant organique (hydrolyse du DMF en milieu acide), et conduisent à la formation de nanoparticules complexées par les espèces organiques présentes dans le milieu, ou d'un réseau inorganique structuré par ces molécules.

I.2.3 Complexes de métaux de transition

La morphologie des sols TiDMF frais ou dilués s'apparente à celle de complexes moléculaires du titane. Dans ce paragraphe, un rappel théorique sur les complexes de métaux de transition précèdera quelques exemples d'applications industrielles de complexes du titane.

I.2.3.1 Description théorique des complexes de métaux transition

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou ions appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands). Les complexes de métaux de transition, avec leurs sous-niveaux *nd* incomplets, possèdent des propriétés optiques et magnétiques qui dépendront de la nature de la liaison dans le complexe.

Des théories capables de décrire les liaisons dans les composés de coordination, de rationaliser et de prédire leurs propriétés ont été formulées :

- La théorie de la liaison de valence
- La théorie du champ cristallin
- La théorie du champ de ligands

1.2.3.2 Théorie de la liaison de valence :

Dans cette théorie, la formation d'un complexe met en jeu une réaction entre les ligands (qui apportent des doublets électroniques) et le métal ou l'ion métallique (possédant des orbitales vides), qui permet la formation d'une liaison covalente de coordination. Le modèle utilise l'hybridation des orbitales nd , $(n+1)s$, $(n+1)p$, $(n+1)d$ de l'ion de transition pour rendre compte des structures et des propriétés magnétiques observées dans les complexes.

Le type d'orbitale hybride est fonction de la géométrie du complexe (Tableau I-2) :

Tableau I-2 : Hybridation des orbitales en fonction de la géométrie du complexe

Nombre de coordination	Géométrie	Orbitale hybride	Exemples
2	Linéaire	sp (ou ds)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ou $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tétraédrique	sp^3 (ou d^3s)	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	Carré plan	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	octaédrique	d^2sp^3	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Cette théorie rend compte des propriétés magnétiques et de la géométrie mais ne permet pas d'expliquer la couleur des complexes.

1.2.3.3 Théorie du champ cristallin

Cette théorie repose sur une interaction purement électrostatique entre le métal central et les ligands, c'est-à-dire une interaction ionique (atome central = charge positive ; ligand avec doublet libre = charge négative). Il prend en compte la répulsion entre les électrons d du centre métallique et les électrons des ligands, considérés comme des charges ponctuelles. Au départ, les ligands sont éloignés à l'infini de l'ion métallique. Lorsqu'on les rapproche, l'attraction électrostatique assure la stabilité du complexe. Toutefois, les orbitales d du métal sont déstabilisées par la répulsion exercée par les électrons des ligands, mais pas de la même façon en fonction du nombre et de la géométrie des ligands.

De ces hypothèses découlent plusieurs conséquences :

- La structure électronique du complexe dépend de sa géométrie car la position des charges est importante.
- La liaison est purement ionique car il n'y a aucun partage entre les électrons du ligand et ceux du métal.

- Les phénomènes dus principalement au métal sont plus facilement explicables que ceux liés aux ligands. En effet, les ligands sont moins bien décrits que le métal car ils sont traités avec un niveau de théorie inférieur.

I.2.3.3.1 Champ cristallin octaédrique

Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales 3d sont dégénérées (de même énergie). Sous l'effet d'un champ électrique sphérique, les orbitales sont déstabilisées d'une quantité ΔE . Si le cation (atome central) est placé au centre d'un environnement octaédrique, les six ligands vont créer un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépendra de l'orientation de celles-ci. Les cinq orbitales d ne sont donc plus équivalentes vis-à-vis des six ligands : il y a levée de dégénérescence.

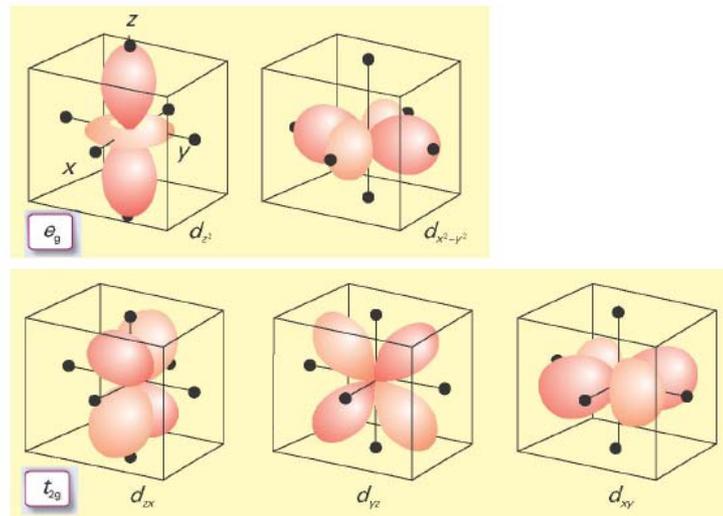


Figure I-13 : Orbitales d d'un complexe en environnement octaédrique

- Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} sont stabilisées, elles pointent entre les ligands (Figure I-13). Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles appartiennent à la représentation irréductible t_{2g} dans le groupe de symétrie O_h .
- Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands (Figure I-13). Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles appartiennent à la représentation irréductible e_g dans le groupe de symétrie O_h .

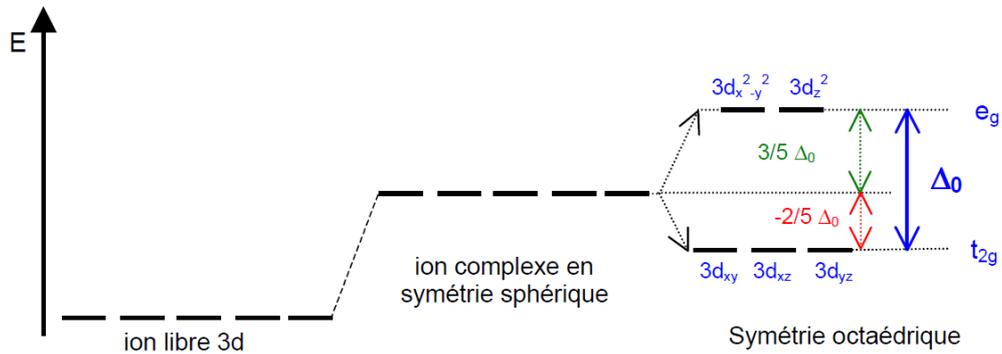


Figure I-14 : Influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des orbitales d d'un complexe en géométrie octaédrique

Δ_0 représente l'éclatement du champ cristallin octaédrique qui, en termes d'énergie, exprime la séparation des niveaux t_{2g} et e_g (Figure I-14).

L'énergie de stabilisation d'un complexe $[ML_n]$ (avec M = métal; L = ligands et n = nombre de ligands) est la différence entre l'énergie du complexe réel et celle d'un complexe hypothétique de même composition mais de symétrie sphérique. Elle est donnée par l'expression :

$$E_{SCC} = \sum n_i E_i + \delta P \quad (E_{SCC} : \text{énergie de stabilisation du champ cristallin})$$

Où n_i est le nombre d'électrons dans l'orbitale d'énergie E_i ; δ est la différence entre les nombres de paires d'électrons d dans le complexe réel et dans le complexe hypothétique; P est l'énergie d'appariement des électrons.

Au-delà de 3 électrons d, deux possibilités se présentent :

- soit l'électron occupe le niveau d'énergie élevée e_g
- soit l'électron s'apparie avec un électron de l'une des orbitales t_{2g}

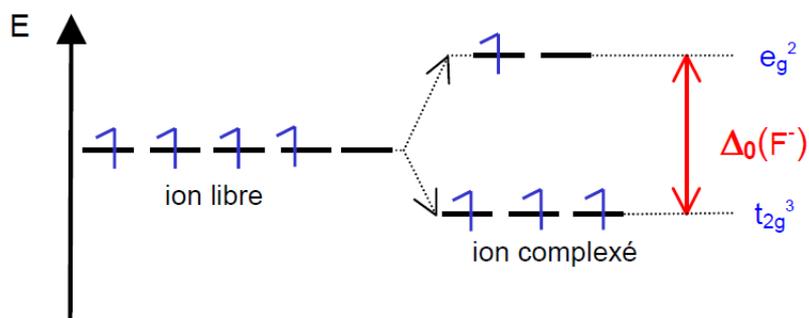


Figure I-15 : Remplissage des orbitales d en configuration champ de ligands faible

Sous l'effet du champ octaédrique faible des ligands (Figure I-15), une levée de dégénérescence des niveaux est observée. Le remplissage électronique se fait en respectant la règle de Hund.

$$E_{\text{SCC}} = 3(-2/5\Delta_0) + 1(3/5 \Delta_0) = -0,6 \Delta_0$$

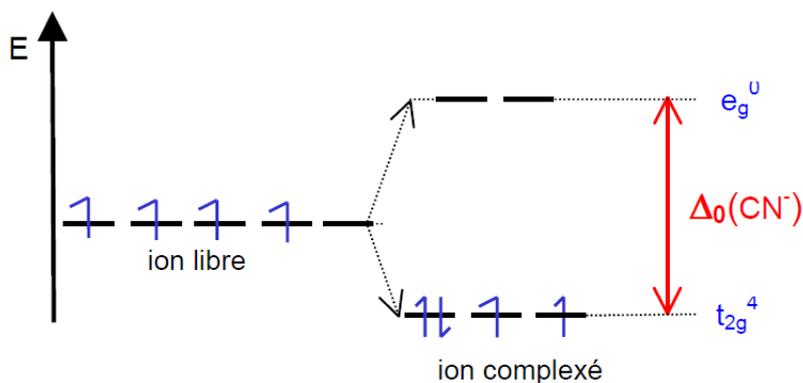


Figure I-16 : Remplissage des orbitales en configuration champ de ligands fort

Sous l'effet du champ octaédrique fort des ligands (Figure I-16), la règle de Hund n'est plus respectée et les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} avant de remplir les orbitales e_g . Ce mode de remplissage est observée quand l'énergie nécessaire pour appairier 2 électrons (P) dans une orbitale est inférieure à Δ_0 . Il y a alors modification des propriétés magnétiques :

$$E_{\text{SCC}} = 4(-2/5 \Delta_0) + 1P = -8/5 \Delta_0 + P = -1,6 \Delta_0 + P$$

La configuration adoptée par le complexe est celle qui possède l'énergie la plus basse, cela dépendra des importances relatives de Δ_0 et P :

- Si $\Delta_0 < P$, on observe la configuration de la Figure I-15 et on parle de **configuration spin élevé** et de **champ faible**.
- Si $\Delta_0 > P$, on observe la configuration de la Figure I-16 et on parle de **configuration spin faible** et de **champ fort**.

I.2.3.3.2 Champ cristallin tétraédrique

En coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . La perte de l'étiquette « g » (= *gerade* en allemand) pour les deux groupes d'orbitales signifie que le complexe n'est plus centrosymétrique. Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du cation, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} , et d_{zx}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e (Figure I-17).

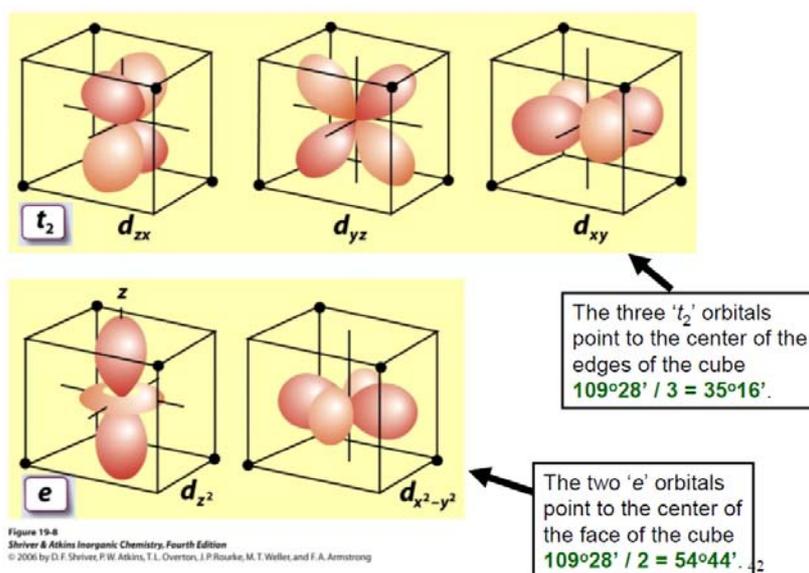


Figure I-17 : Orbitales d d'un métal en environnement tétraédrique

Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique car il n'y a que $2/3$ des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_0$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées. Le passage d'une configuration spin élevée à spin faible est possible pour les éléments d^3 à d^6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

Pour une configuration générale $e^x t_2^y$: $E_{SCC} = x(-3/5\Delta_t) + y(2/5 \Delta_t)$ (Figure I-18)

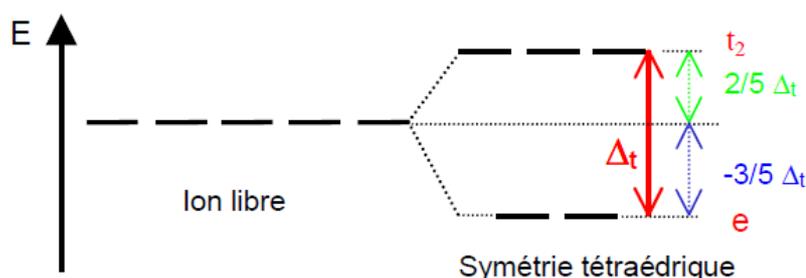


Figure I-18 : Levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie tétraédrique

Plusieurs facteurs influencent l'éclatement du champ cristallin Δ_0 :

- **La nature du ligand** : il existe une série empirique qui permet de classer les ligands par valeurs de Δ_0 croissantes. C'est la série spectrochimique :
 $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-, F^- < O^{2-} < H_2O < NCS^- < \text{pyridine}, NH_3 < \text{enol} < \text{bipyridine} < \text{phenol} < NO_2^- < CN^- < CO$
- **Le degré d'oxydation du métal** : plus le métal est chargé positivement, plus les ligands seront proches. Δ_0 sera donc plus grand car les orbitales e seront encore plus déstabilisées.
- **Nature du cation central** : Δ_0 diminue quand on monte une colonne du tableau périodique et diminue sur une ligne. Les métaux d^4 et d^6 sont donc en général bas spin.
- **La géométrie** : le champ des ligands est plus faible en géométrie tétraédrique qu'octaédrique. Le comportement haut spin est donc généralement observé en géométrie tétraédrique.

Pour conclure sur le modèle du champ cristallin, il apparaît que celui-ci, basé sur une représentation électrostatique (donc ionique) de la liaison Métal-Ligand, permet en général une bonne description des complexes. Cependant, le déséquilibre entre la description du métal et des ligands ne permet que de décrire les propriétés essentiellement dues au métal : le magnétisme et la couleur. A l'inverse, le modèle ne permet pas encore d'expliquer la série spectrochimique, qui est liée à la nature des ligands, ni l'origine de la stabilisation qui fait qu'un complexe est un édifice stable.

C'est la théorie du champ des ligands qui va expliquer ces phénomènes.

1.2.3.4 Théorie du champ des ligands

Dans cette théorie, la description quantique est élargie aux ligands. On considère donc l'interaction entre les orbitales des ligands et celles du métal afin de former le diagramme d'interaction complet. Seules les orbitales de même symétrie vont interagir entre elles. Les orbitales pertinentes pour le complexe se limitent aux orbitales de valence pour le métal, les orbitales de cœur étant trop basses en énergie pour avoir un recouvrement suffisant avec les ligands. Pour ceux-ci, on se limite aux orbitales frontières suffisamment proches en énergie de celles du métal (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1).

Le diagramme d'interaction se construit en étudiant les orbitales du ligand ayant un recouvrement non nul avec le métal.

Dans le cas d'un complexe octaédrique, il y a 9 orbitales de valence pour l'ion métallique (5 orbitales d, 1 orbitale s et 3 orbitales p) : les orbitales nd, (n+1)s et (n+1)p (avec n = 3, 4 ou 5).

- 6 des ces OA (Orbitales Atomiques), $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , s, p_x , p_y , p_z , ont donc leur lobes orientés suivant les axes O_x , O_y , O_z c'est-à-dire dans les directions des liaisons Métal-Ligand et par suite conduiront à des liaisons de type σ .
- 3 de ces OA, d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , sont au contraire orientées pour l'établissement de liaisons π ou bien ne forment pas de liaisons.

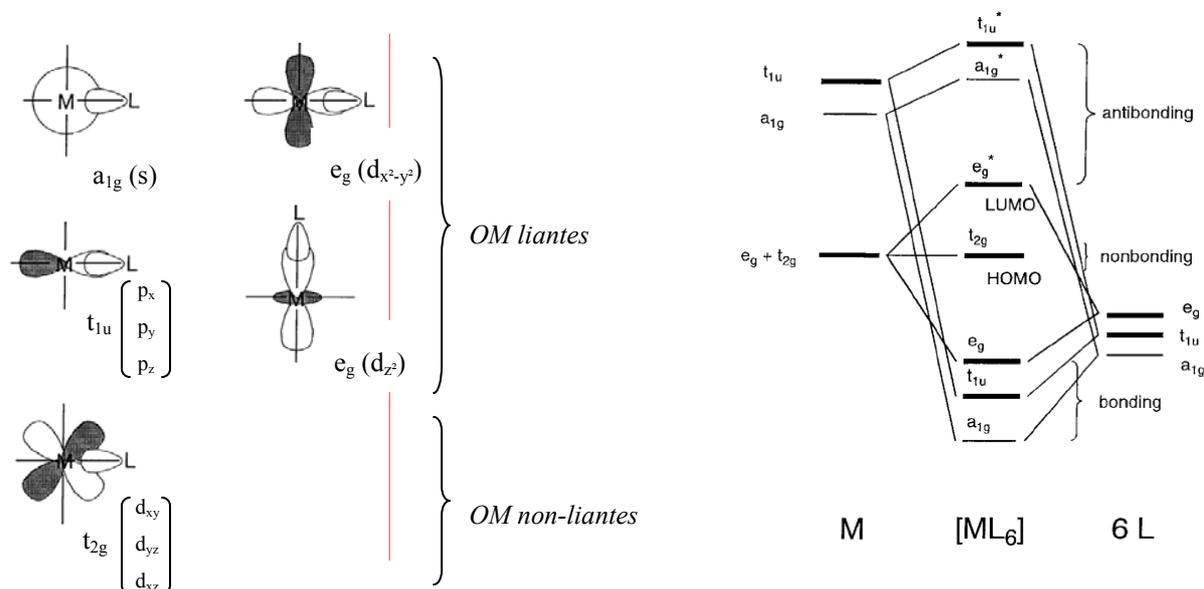


Figure I-19: (a) Orbitales moléculaires (OM) liantes et non-liantes pour un complexe octaédrique; (b) diagramme d'interaction moléculaire pour un complexe octaédrique ML_6

Chacun des 6 ligands doit disposer d'une orbitale de type σ . Ces 6 OA individuelles sont alors combinées linéairement pour obtenir 6 OA hybrides. Par recouvrement de ces 6 OA hybrides avec les 6 OA du cation, on forme les 6 liaisons σ Métal – Ligand. On obtient ainsi les orbitales moléculaires liantes et antiliantes (notées *). Le recouvrement des orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) du métal avec les orbitales de type σ des ligands est quasi-nul : les orbitales hybrides sont alors non liantes. Le diagramme d'interaction (ne prenant en compte que les liaisons σ) est présenté Figure I-19b.

Si le ligand possède des orbitales π , on les combine linéairement pour obtenir des orbitales hybrides pouvant se recouvrir avec les OA π du métal. De même, on obtient des OM liantes et antiliantes de type π .

Il y a généralement trois grands types de ligands suivant les orbitales frontières à considérer : les ligands σ -donneurs, les ligands σ,π -donneurs et les ligands σ -donneurs, π -accepteurs.

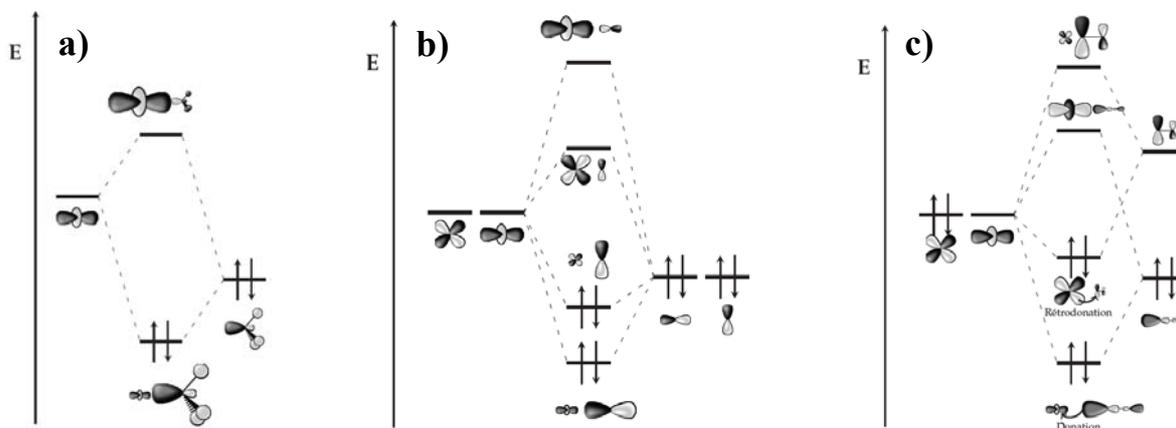


Figure I-20 : Diagrammes d'interaction simplifiés pour : (a) un ligand σ -donneur; (b) un ligand σ,π -donneur; (c) un ligand σ -donneur, π -accepteur

En général, l'orbitale liante est développée sur le ligand, alors que l'orbitale antilienne est développée sur le métal. On parle de ligand σ -donneur car c'est le ligand qui fournit les électrons pour former la liaison σ (Figure I-20a).

Dans certains cas, le recouvrement de type π de la HOMO-1 avec les orbitales du métal est non négligeable. Si seules les orbitales π doublement occupées entrent en compte, on parle de ligands π -donneurs. C'est le cas pour les halogénures : chaque ligand intervient via trois orbitales p avec le métal. Il y a alors un recouvrement σ et deux recouvrements π avec les orbitales du métal. Les orbitales p des halogénures sont en-dessous des orbitales du métal car ils sont plus électronégatifs que les métaux. Ce type de ligand est à la fois σ -donneur et π -donneur (Figure I-20b).

La dernière catégorie de ligand est celle des ligands σ -donneurs, π -accepteurs. Dans ce cas, les orbitales ayant un fort recouvrement avec le métal sont des orbitales π vacantes (comme pour CO et CN^-). Il apparaît un nouveau type d'interaction : le ligand cède des électrons au métal via son orbitale σ , mais récupère via l'orbitale π^* (Figure I-20c).

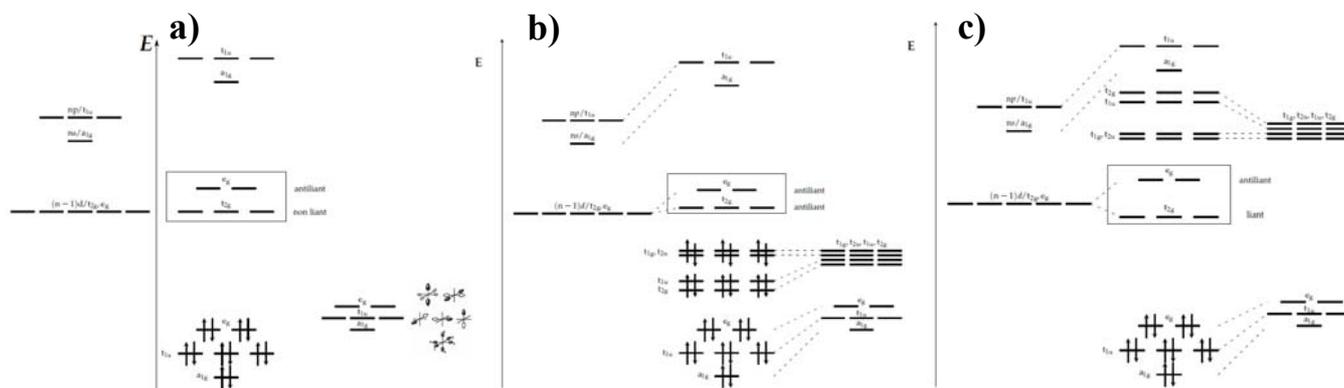


Figure I-21 : Diagrammes d'interaction complets pour des ligands : (a) σ -donneur; (b) σ,π -donneur; (c) σ -donneur, π -accepteur

Dans le cas de ligands σ -donneurs, les orbitales t_{2g} sont purement métalliques, tandis que les orbitales e_g sont légèrement délocalisées sur les ligands. Plus les orbitales des ligands sont hautes en énergie, plus les orbitales e_g sont déstabilisées. On en déduit que plus le ligand est σ -donneur, plus le champ sera fort (Figure I-21a).

Dans le cas de ligands π -donneurs, les orbitales t_{2g} sont antiliantes, le champ cristallin Δ_0 est donc plus faible que pour les ligands σ -donneurs. Le placement relatif des orbitales est important : les orbitales occupées des ligands sont en-dessous du métal. Si ce n'était pas le cas, le ligand serait immédiatement oxydé. L'ordre des halogénures dans la série spectrochimique ($I^- < Br^- < Cl^- < F^-$) trouve alors son explication : plus le ligand est électronégatif, plus ses orbitales p sont basses en énergie. Δ_0 est donc d'autant plus élevé que le ligand est électronégatif (Figure I-21b).

Dans le cas des ligands π -accepteurs, les orbitales occupées sont placées en-dessous du métal, les orbitales π vacantes au-dessus. Si ce n'était pas le cas, on aurait immédiatement une réaction d'oxydo-réduction. Contrairement aux ligands π -donneurs, les orbitales t_{2g} sont liantes, ce qui va augmenter la valeur du champ cristallin Δ_0 (Figure I-21c). Expérimentalement, on trouve bien que les ligands π -accepteurs favorisent les champs forts.

L'augmentation du degré de description des ligands prônée par la théorie du champ des ligands permet de justifier la formation des complexes par la stabilisation des orbitales des ligands, chose que ne pouvait montrer la théorie du champ cristallin.

Par ailleurs, ce modèle permet d'expliquer la série spectrochimique : les ligands σ,π -donneurs favorisent les champs faibles, les ligands σ -donneurs sont intermédiaires, et les ligands σ -donneurs, π -accepteurs favorisent les champs forts.

Enfin, on voit qu'il peut y avoir des transitions métal-ligand ou ligand-métal. Ce sont ces excitations qui sont responsables de la couleur de certains composés (tel MnO_4^-), qui ne possèdent pas d'électron d.

I.2.3.5 Complexes du titane

Le titane est l'un des métaux de transition les plus abondants sur terre et bio-compatible [104]. Il fait partie de la série des métaux de transition 3d, avec quatre électrons de valence et une configuration électronique $3d^2 4s^2$. On trouve principalement le titane dans son état d'oxydation Ti(IV), sa forme la plus stable, obtenue par la perte de ses quatre électrons de valence. L'énergie requise pour arracher ses quatre électrons de valence est si élevée (91,1 eV) que l'on ne retrouve pas l'ion Ti^{4+} dans la nature sous cette forme. Les composés du titane(IV) sont, en général, covalents. Des composés où l'on retrouve le titane sous des formes moins stables, Ti(III) et Ti(II), sont aussi largement documentés. En revanche, les formes Ti(I), Ti(0), Ti(-I) et Ti(-II) sont beaucoup plus rares car très instables [105]. Bien que les complexes de titane existent sous de nombreuses formes, aussi bien en termes de nombre de coordination que de géométrie, comme montré dans le Tableau I-3, le titane se trouve sous deux formes stéréo-chimiques principales, à quatre et six ligands, en géométrie tétraédrique et octaédrique respectivement.

Tableau I-3 : Les trois états d'oxydation les plus courants du titane, avec les nombres de coordination et les géométries correspondants, illustrés par les champs de ligands les plus courants ; Les géométries les plus communes sont en gras [106]

Oxidation State	Coordination number	Geometry*	Examples
Ti^{IV} d^0	4	tetrahedral	TiCl ₄ , Cp ₂ TiCl ₂ , [Cp ₂ Ti(acac)]*
	5	trigonal bipyramidal	TiCl ₅ ⁻ , K ₂ Ti ₂ O ₅
	5	square pyramidal	TiO(porphyrin)
	6	octahedral	Ti(acac) ₂ Cl ₂ , [TiF ₆] ²⁻
	7	ZrF ₇ ³⁻ type	[Ti(O ₂)F ₅] ³⁻
	7	pentagonal bipyramidal	Ti(Me ₂ dtc) ₃ Cl
	8	dodecahedral	Ti (diars) ₂ Cl ₄
Ti^{III} d^1	3	planar	Ti{N(SiMe ₃) ₂ } ₃
	4	tetrahedral	Cp ₂ Ti(acac)
	5	trigonal bipyramidal	TiBr ₃ (NMe) ₃
	6	octahedral	[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [TiF ₆] ³⁻ , TiCl ₃ (THF) ₃
Ti^{II} d^2	4	tetrahedral	Cp ₂ Ti(CO) ₂
	6	octahedral	TiCl ₂ ·(THF) ₄

De nombreuses méthodes de synthèses organiques utilisant des catalyseurs à base de complexes de titane ont été développées. Les complexes de Ti(IV), notamment les complexes Ti-alkyl et Ti-cyclopentadienyl (Cp₂TiCl₂), commencent à être largement utilisés dans l'industrie, notamment dans les processus de catalyse Ziegler-Natta. Le complexe Cp₂TiCl₂,

bien que relativement récent (sa structure a été validée par Troyanov *et al.* en 1992) présente un fort intérêt industriel, notamment de par sa versatilité de ligands (Figure I-22).

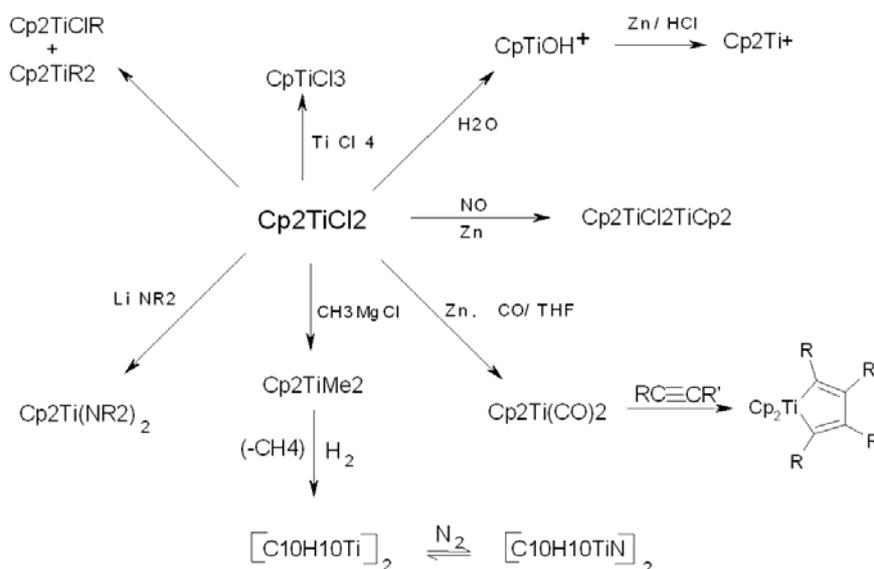


Figure I-22 : Exemples de dérivés du complexe Cp_2TiCl_2 [107]

Parmi les complexes de Ti(III), citons les complexes titanocènes Cp_2TiCl [108, 109]. En effet, il a été montré que ce réactif à simple transfert d'électron (Single-Electron-Transfer : SET) est capable de promouvoir et/ou de catalyser de nombreuses réactions : l'ouverture du radical d'époxydes [110, 111], la cyclisation de radicaux en cascade [112, 113], l'allylation et la propargylation de type Barbier [114, 115], l'addition de type Michael d'aldéhydes à des enals conjugués [116], la réaction de type Reformatsky [117], le couplage de pinacols [118], le transfert de protons de l'eau vers des alcènes et des alcynes [119], des cétones [120, 121], et des radicaux libres [122–124], la formation de cycles de THF [125], et les processus d'ouverture d'époxydes régiodivergent (processus REO) [126].

Il a été montré que des composés Ti(III) chlorés, forment des complexes stables avec de nombreux ligands tels des chlorures, des alcools, des esters, des nitrures, des cétones ou des amines [127]. En solution acide ou neutre, des complexes Ti(III) chlorés préparés à partir de Ti(III)Cl_3 forment préférentiellement des complexes octaédriques, tandis qu'en solution basique, la géométrie tétraédrique est privilégiée [128].

Industriellement, des titanates organiques TYZOR®, développés par DuPont de Nemours et Dorf Ketal, présentent des propriétés intéressantes dans de nombreuses applications : estérification (pour des plastifiants, des acides gras, des résines...), transestérification (polyesters, esters acryliques et des esters carboxyliques variés),

condensation (silicones, polyesters), l'addition (polyuréthane et epoxy), Ziegler-Natta (polyoléfines tels polyéthylène et polypropylène), décomposition de matières organiques ou inorganiques par traitement thermique ou lumineux, liant dans des encres, peintures, couches adhésives...

De manière générale, les complexes organométalliques de titane commencent à connaître un essor industriel important.

I.2.4 Propriétés et applications des oxydes de titane

Au terme du processus de condensation sol-gel, la structure des gels TiDMF synthétisés au laboratoire s'apparente à celle de TiO_2 . Dans ce paragraphe seront présentées les principales applications des oxydes de titane, notamment liées à sa photoactivité.

I.2.4.1 Propriétés optiques de TiO_2

Les différentes variétés de dioxyde de titane présentent un indice de réfraction élevé. La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction très supérieur à celui d'autres composés tels le diamant, ZnS, ZnO ou NaCl (Tableau I-4). Il possède, de plus, un coefficient de diffusion élevé dans le visible : 96% de la lumière incidente est réfléchi. Cette propriété explique le fait que le TiO_2 soit le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie.

Tableau I-4 : Indices de réfraction de différentes variétés de TiO_2 [74] comparés à ceux d'autres composés [75]

	Rutile	Anatase	Brookite	Diamant	ZnS	ZnO	NaCl
Indice de réfraction	2,61 à 2,89	2,48 à 2,56	2,58 à 2,70	2,42	2,37	2,01 à 2,03	1,54

I.2.4.2 Structure électronique de TiO_2

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur. Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p de l'oxygène, tandis que le bas de la bande de conduction est principalement formé des orbitales 3d du titane. La Figure I-23 présente en détail les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase [131]. Les traits pleins représentent les contributions fortes, les traits pointillés les contributions plus faibles.

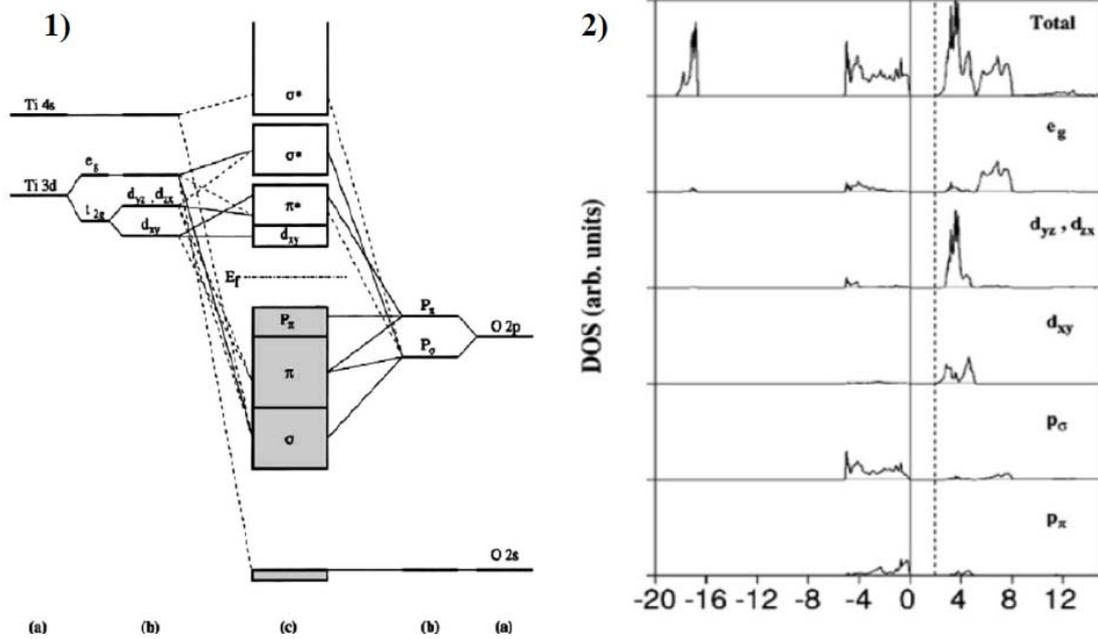


Figure I-23 : 1) Diagramme d'énergie de TiO₂ anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatement des niveaux sous le champ cristallin, (c) structure de bande;
2) structure calculée : densités d'états totales et décomposées de Ti E_g , Ti T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), $O_{p\sigma}$ et $O_{p\pi}$ [131]

La largeur de la bande interdite peut varier par effet de taille quantique [132]. Dans le cas d'un matériau massif, le cristal est considéré comme infini. Quand la taille des particules devient inférieure à quelques dizaines de nanomètres, cette hypothèse n'est plus valide, car le nombre d'atomes constitutifs des cristallites est insuffisant. La densité d'états électroniques du réseau présente alors une discrétisation des niveaux se traduisant par une diminution de la largeur des différentes bandes avec une situation intermédiaire entre un matériau massif et une molécule (Figure I-24).

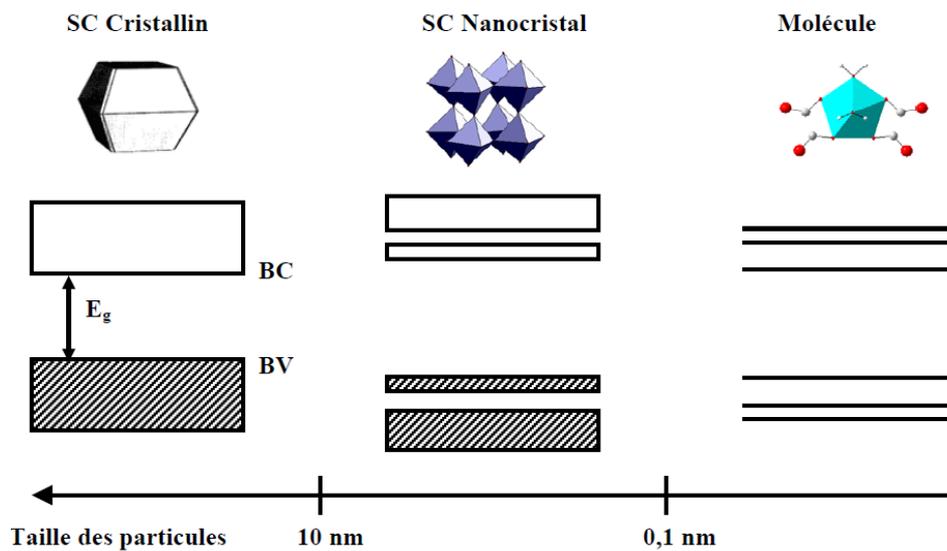


Figure I-24 : Effet de taille quantique sur la structure électronique d'un Semi-Conducteur

La diminution de la taille des particules d'oxyde a également d'autres conséquences [133], liées à l'accroissement du rapport surface/volume : une discrétisation des bandes d'absorption, un accroissement des propriétés photo-redox pour les électrons et les trous, un accroissement de l'absorption des excitons à température ambiante ainsi que des propriétés optiques non linéaires.

Tableau I-5 : Valeurs de bande interdite pour différentes variétés de TiO₂

	Rutile	Anatase	Brookite
Matériau massif	3 eV [134]	3,2 eV [135]	-
Particules nanométriques	3 eV [136] (10-40 nm)	3,2 - 3,4 eV [53, 137] (≤ 10 nm)	3,4 eV [52] (~10nm)

Les propriétés électroniques de TiO₂ sont exacerbées dès lors que le rapport surface/volume croît et donc que les particules atteignent des dimensions nanométriques. Ce phénomène est à l'origine de nombreuses applications, en particulier celles liées à la photoactivité des oxydes de titane.

1.2.4.3 Photoactivité des oxydes de titane

La photoactivité exploite les processus photo-induits dans les semi-conducteurs sous l'application d'un champ électromagnétique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle du gap induit la création d'une paire électron-trou. Les charges photogénérées sont alors séparées et peuvent être collectées directement pour générer de l'électricité dans des dispositifs photovoltaïques, ou bien participer à des réactions photo-catalytiques. Un nouveau phénomène a été récemment découvert appelé superhydrophilicité photoinduite : sous irradiation UV, la surface des oxydes de titane devient hydrophile [56]. Ces différents champs d'application sont résumés sur la Figure I-25 :

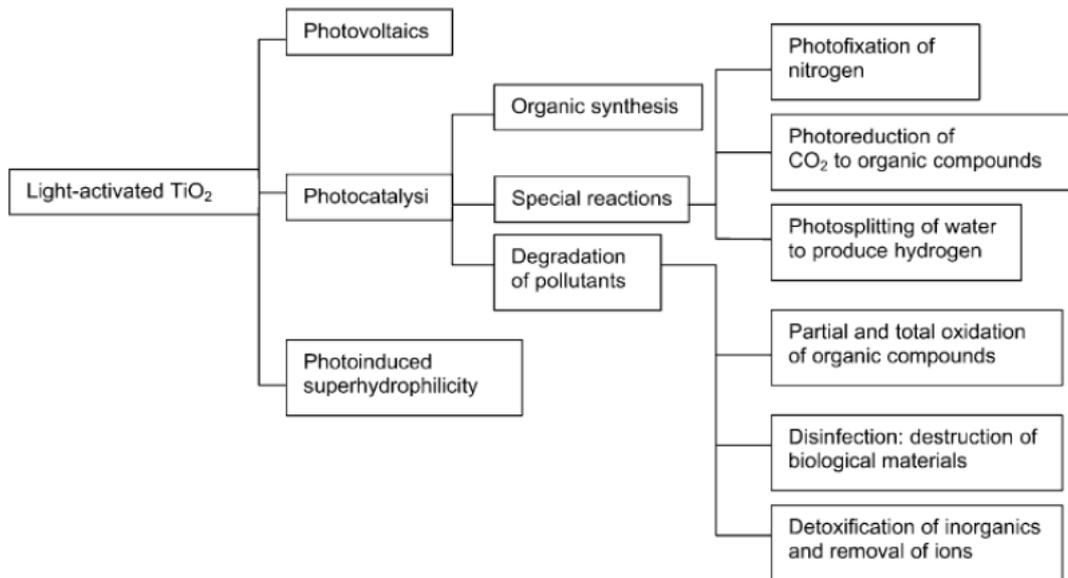


Figure I-25 : Applications des propriétés photo-induites des oxydes de titane

I.2.4.3.1 La photocatalyse hétérogène

Ce procédé présente l'avantage d'oxyder la quasi-totalité des composés organiques, dont les polluants, jusqu'à leur décomposition complète en CO_2 et H_2O . Le mécanisme global de la photocatalyse en présence d'un semi-conducteur au contact d'une phase fluide est schématisé Figure I-26.

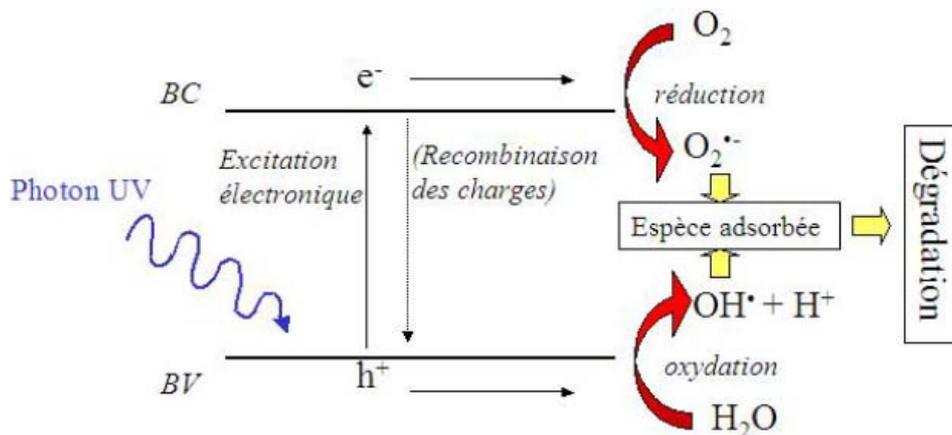
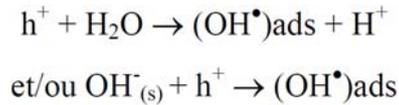


Figure I-26 : Principe de la photocatalyse hétérogène en présence d'eau (liquide ou vapeur)

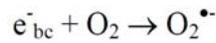
Après la migration des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) vers la surface du grain de catalyseur et leur adsorption sur la surface, la réaction photocatalytique proprement dite peut avoir lieu. Le semi-conducteur solide absorbe des photons, ce qui génère des paires électron-trou. Des transferts de charge ont alors lieu entre le catalyseur et les espèces

adsorbées (ionosorption, formation de radicaux,...). Les produits de réaction sont alors désorbés et migrent de la surface du grain vers la phase fluide.

Suivant que l'on se trouve en milieu aqueux (ou air humide) ou sous air sec, deux mécanismes peuvent être différenciés. En atmosphère aqueuse, le trou photogénéré est piégé par les groupements hydroxyles à la surface de l'oxyde, créant des radicaux OH^\bullet adsorbés connus pour leur fort pouvoir oxydant [138]. Ce sont ces radicaux qui dégradent ensuite l'espèce adsorbée :

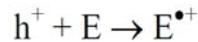


L'oxygène est, quant à lui, réduit par les électrons suivant la réaction :



Cette réaction limite la recombinaison des charges. En effet, en l'absence d'accepteurs ou de donneurs d'électrons appropriés, la recombinaison h^+/e^- est très rapide, de l'ordre de la picoseconde, et limite la réactivité des espèces. Le radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ participe aussi à la décomposition de l'espèce adsorbée.

Sous air sec, le trou photogénéré oxyde directement l'espèce adsorbée (E) :



L'oxygène, de la même manière que précédemment, est réduit par les électrons. L'activité photocatalytique sous air sec est cependant très inférieure à celle en atmosphère humide, le pouvoir oxydant des radicaux OH^\bullet étant très supérieur à celui des trous photogénérés. L'oxydation des espèces adsorbées à la surface du catalyseur est donc beaucoup plus rapide en milieu aqueux (ou sous air humide).

L'activité photocatalytique peut dépendre de nombreux paramètres : la variété de l'oxyde de titane (les phases anatase [139, 140], et rutile [141, 142] sont communément utilisées), la surface spécifique [139], la cristallinité [143], la taille des particules [144], l'orientation préférentielle des particules [145], le taux d'hydroxylation [146]...

Les domaines d'applications sont vastes et répertoriés dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Applications de la photocatalyse au contact de TiO₂

Fonction	Catégorie	Application
Auto-nettoyage [147, 148]	Matériaux pour les bâtiments	Tuiles, composant de salles de bain et de cuisines, surface en plastique, pierre de construction, rideaux, vitres...
	Matériaux pour les routes	Lampes et murs dans les tunnels, panneaux signalétiques, réflecteur
	Matériaux pour les véhicules	Peintures, phares, rétroviseurs
Purification de l'air [135]	Intérieur	Purificateur d'air
Purification de l'eau [136, 149]	Eau consommable	Eau de rivière, lac, eau stockée
	Autres	Eau industrielle, bassins de poissons, eau de drainage
Activité anti-tumorale [150–153]	Thérapie pour le cancer	Instruments endoscopiques
Stérilisation [154, 155]	Hôpital	Carrelage, murs des salles d'opération, vêtements de travail
	Autres	Toilettes publiques, salles de bain

I.2.4.3.2 La photohydrophilicité

Sous illumination, la surface des oxydes de titane présente la particularité de pouvoir passer d'un caractère hydrophobe à un caractère hydrophile. Les électrons photogénérés par l'irradiation UV ont tendance à réduire les cations Ti(IV) en Ti(III), tandis que les trous oxydent les anions O²⁻ en O₂, créant ainsi des lacunes en oxygène à la surface de l'oxyde. Ces lacunes sont alors comblées par des molécules d'eau, qui se dissocient pour former des groupements hydroxydes en surface (Figure I-27a). Ces groupements facilitent ainsi l'établissement de liaisons hydrogène avec l'oxygène de l'eau adsorbée en surface, rendant la surface hydrophile. Le phénomène est réversible (Figure I-27b), la surface redevenant hydrophobe à l'obscurité [56].

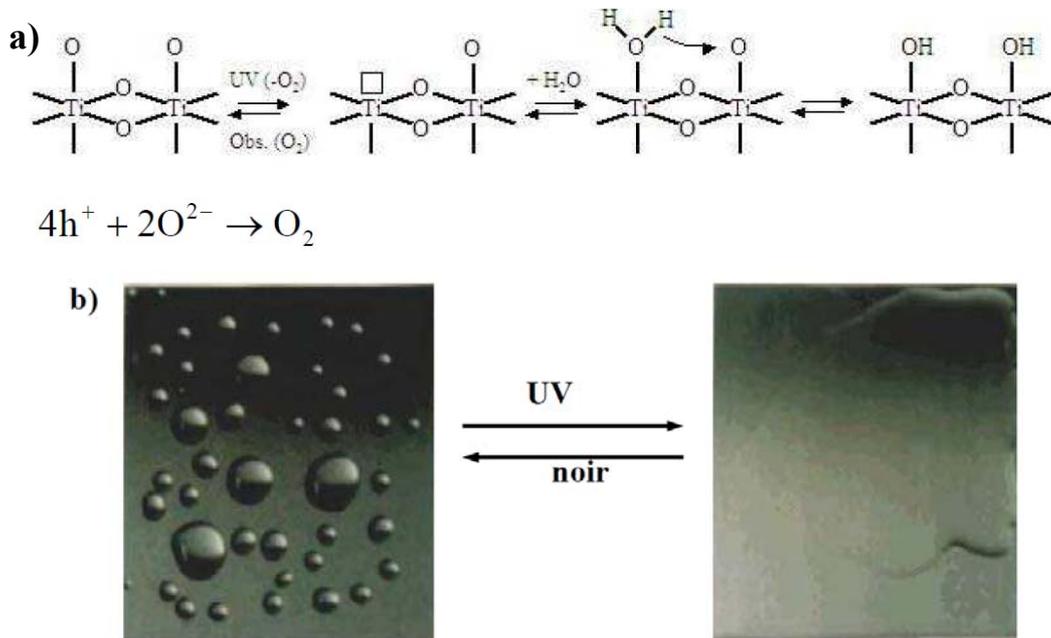


Figure I-27 : a) Mécanismes de l'hydrophilicité photo-induite; b) mouillabilité photo-induite sur une surface de verre recouverte de TiO_2 [56]

Les applications de la photohydrophilicité sont multiples :

- Miroirs anti-buée :

Sur la surface d'un miroir classique exposée à la vapeur se forme une couche de buée qui diffuse la lumière, empêchant tout reflet net. Sur un miroir à surface hydrophile, un film uniforme d'eau se forme à sa surface, lui permettant de garder toute sa clarté car diffusant peu la lumière. Les miroirs de salle de bains, les rétroviseurs automobiles, les lentilles optiques, ... figurent parmi les applications les plus naturelles pour ce genre de dispositif.

- Surfaces auto-nettoyantes :

Des surfaces régulièrement exposés à des huiles peuvent aisément être nettoyées lorsqu'elles sont traitées au TiO_2 . En effet, même si la surface est amphiphile, elle possède une meilleure affinité avec l'eau qu'avec l'huile lorsque l'eau est en excès (et inversement lorsque l'huile est en excès). L'huile peut donc être facilement éliminée par simple rinçage à l'eau [156]. Les applications sont là aussi nombreuses : carrelage, murs de cuisine, tunnels exposés aux émanations des voitures, les vitres de bâtiment...

L'auto-nettoyage par photohydrophilicité, basé sur le changement de propriétés de surface de TiO_2 , est à distinguer de l'auto-nettoyage par photocatalyse, qui implique la

migration des composés vers la surface du TiO₂. Les oxydes de titane présentent simultanément les deux propriétés, dans des proportions variables dépendant des différentes caractéristiques des particules utilisées.

I.2.4.3.3 La photoélectrolyse de l'eau

La photoélectrolyse de l'eau représente un cas particulier de la photocatalyse hétérogène en milieu aqueux. Elle consiste à exploiter les propriétés Redox de l'exciton photogénéré dans le semi-conducteur pour dissocier la molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène. Sa mise en œuvre nécessite la réalisation d'une cellule électrochimique (PEC), dont le principe est décrit (Figure I-28). La cellule est constituée d'une électrode de travail contenant le semi-conducteur et d'une contre-électrode (généralement en platine), plongées dans une solution d'électrolyte. Sous illumination, la photogénération d'un exciton induit des réactions chimiques à la surface de l'électrode de travail (photoanode) et de la contre-électrode (cathode), générant de l'oxygène et de l'hydrogène respectivement.

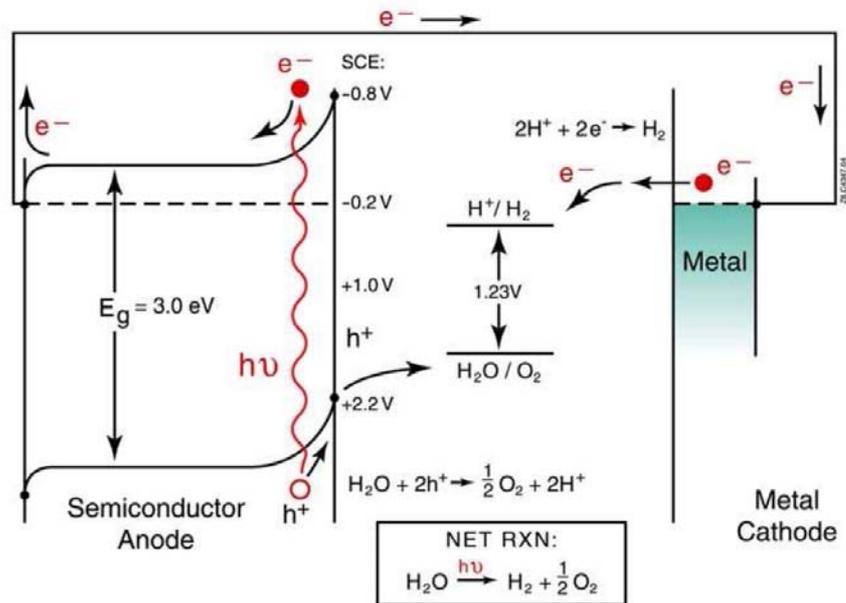


Figure I-28 : Schéma de principe de la photoélectrolyse de l'eau

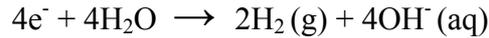
Le mécanisme de photogénération de l'hydrogène peut être illustré en considérant les niveaux énergétiques des différentes phases impliquées dans les réactions. Le potentiel électrochimique $E^\circ_{H_2O}$ pour l'électrolyse de l'eau est donné par :



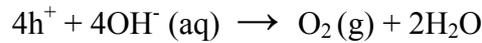
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{H}_2\text{O}} &= E^\circ_{\text{O}_2} - E^\circ_{\text{H}_2} \\ &= 1,229 \text{ V (à } 25^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Sous illumination, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du gap du semi-conducteur (SrTiO_3 , KTaO_3 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3) génère une paire électron-trou. L'électron éjecté dans la bande de conduction participe à la réduction des ions H^+ en dihydrogène via le circuit extérieur, tandis que le trou oxyde la molécule d'eau en dioxygène.

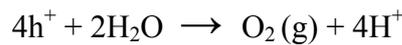
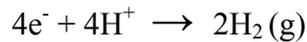
En présence d'un électrolyte alcalin, l'hydrogène est produit à la cathode selon :



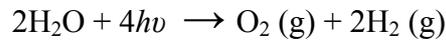
Les ions OH^- migrent vers la photoanode où les trous photogénérés à la surface participent à la formation du dioxygène :



Dans le cas d'un électrolyte acide, les réactions deviennent :



Ce qui peut se résumer par :



Dans les années 1970, Fujishima et Honda [57] ont démontré une possible photoélectrolyse de l'eau par illumination de TiO_2 (maximum d'efficacité de photoconversion 1% ; tension additionnelle 0,6V). Cependant, du fait de son large gap et bien qu'il fournisse la tension suffisante pour la décomposition de l'eau, TiO_2 n'apparaît pas comme le semi-conducteur idéal pour cet application, car les rendements de conversion restent faibles.

Ces dernières années, de nombreux nanomatériaux divers à base de semi-conducteurs possédant des propriétés photocatalytiques intéressantes ont été développés, notamment à partir de titanates nanostructurés de type perovskite comme par exemples $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [83], $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [161], $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ [162], $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [160], avec des rendements de conversion importants jusqu'à 27%.

Des matériaux comme les oxynitrides, par exemple LaTiO_2N et $\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{TiO}_{2,25}\text{N}_{0,75}$ [161], ou les oxysulfides, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (avec Ln : Pr, Nd, Gd, Tb, Dy et Er) [162], rapportés par Maeda et Domen [163], présentent de bonnes propriétés photocatalytiques dans le domaine du spectre visible pour la production d'hydrogène par PEC.

Cependant, le TiO_2 nanostructuré reste le photocatalyseur le plus étudié pour la production de H_2 [164].

Conclusion

Les enjeux économiques et environnementaux liés à l'énergie poussent au développement des énergies renouvelables. L'apport du photovoltaïque pour la production d'électricité à l'échelle de la planète reste extrêmement faible, surtout au regard de la quantité considérable d'énergie solaire reçue chaque année par la terre. Le développement de la filière solaire apparaît inéluctable, mais reste freiné par des coûts de revient élevés. La filière silicium (cellules de I^{ère} génération) qui domine le marché, atteint aujourd'hui des rendements de conversion de l'ordre de 25%, proches de la limite thermodynamique théorique de 32% pour ces systèmes. Les coûts de production restent cependant élevés. Les cellules en couches minces (cellules de II^{ème} génération), moins coûteuses, présentent cependant des rendements inférieurs, et/ou des difficultés à adapter leur production à l'échelle industrielle. Les cellules dites de III^{ème} génération, rassemblent des concepts susceptibles d'outrepasser la limite théorique de 32% des dispositifs monogap classiques. Selon les technologies, les rendements de conversion théoriques maximum pourraient être supérieurs à 85%. La plupart de ces technologies sont encore au stade de la recherche, citons cependant l'une des technologies les plus mature, dite « cellule tandem », constituée d'un empilement de semi-conducteurs à gap optique de plus en plus retreint, qui a atteint récemment plus 40%.

Au sein de l'IMN est développée une cellule solaire, dite de III^{ème} génération, basée sur un absorbeur sous forme de sol ou de gel de titane, noté TiDMF. Sous illumination UV, des réactions Redox photo-induites à l'interface nanoparticules/électrolyte génèrent des bandes intermédiaires dans le gap qui autorisent la collecte d'un plus grand nombre de photons. Leurs propriétés seront discutées en détail dans les chapitres suivants.

La deuxième partie du chapitre I présente quelques rappels théoriques sur la synthèse d'oxydes de titane en solution et les réactions de condensation. La morphologie des sols-gels TiDMF évolue en effet avec le temps, d'un sol vers un gel. Initialement, ils se présentent sous forme de complexes moléculaires de titane, aussi un rappel théorique sur les complexes de métaux de transition est-il présenté. Quelques exemples illustrent l'engouement croissant de l'industrie pour les complexes de titane, notamment dans le domaine de la catalyse. Une fois sous forme de gel, la structure du TiDMF se rapproche de celle de TiO₂ massif, dont les principaux exemples d'exploitation industrielle de ses propriétés photoactives sont également présentées.

Références bibliographiques

- [1] IEA (*International Energy Agency*) Solar Energy Perspectives. International Energy Agency, (2011).
- [2] W. Shockley et H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p. 510-519, (1961).
- [3] *Etat des énergies renouvelables en Europe*. 11th EurObserv'ER Report, (2011).
- [4] M. A. Green, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, n° 1-2, p. 11-17, (2002).
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, vol. 25, n° 5, p. 676-677, (1954).
- [6] D. E. Carlson et C. R. Wronski, *Applied Physics Letters*, vol. 28, n° 11, p. 671-673, (1976).
- [7] D. L. Staebler et C. R. Wronski, *Applied Physics Letters*, vol. 31, n° 4, p. 292-294, (1977).
- [8] J. Britt et C. Ferekides, *Applied Physics Letters*, vol. 62, n° 22, p. 2851-2852, (1993).
- [9] K. Zweibel, H. S. Ullal, et B. Von Roedern, *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 745-750, (1996).
- [10] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, et R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 16, n° 3, p. 235-239, (2008).
- [11] M. Grätzel et B. O'Regan, *Nature*, vol. 353, p. 737-740, (1991).
- [12] A. Hagfeldt et M. Graetzel, *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 49-68, (1995).
- [13] G. Conibeer, *Materials Today*, vol. 10, n° 11, p. 42-50, (2007).
- [14] P. Würfel, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 15, n° 18, p. 3967, (1982).
- [15] M. A. Green, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, n° 1-2, p. 65-70, (2002).
- [16] A. S. Brown et M. A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 10, n° 5, p. 299-307, (2002).
- [17] A. Yoshida, T. Agui, N. Katsuya, K. Murasawa, H. Juso, K. Sasaki, et T. Takamoto, the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), Fukuoka, Japon, (2011).
- [18] J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J. Anna Selvan, P. Pernet, N. Beck, N. Pellaton Vaucher, C. Hof, D. Fischer, H. Keppner, et A. Shah, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227-230, Part 2, p. 1250-1256, (1998).
- [19] J. Yang, A. Banerjee, T. Glatfelter, S. Sugiyama, et S. Guha, *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 563-568, (1997).
- [20] T. Trupke, M. A. Green, et P. Würfel, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 3, p. 1668-1674, (2002).
- [21] T. Trupke, M. A. Green, et P. Würfel, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 7, p. 4117-4122, (2002).
- [22] A. Nozik, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, n° 1-2, p. 115-120, (2002).
- [23] R. D. Schaller et V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 18, p. 186601, (2004).

- [24] M. C. Hanna et A. J. Nozik, *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n° 7, p. 074510-074510-8, (2006).
- [25] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, et A. L. Efros, *Nano Lett.*, vol. 5, n° 5, p. 865-871, (2005).
- [26] A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, et A. J. Nozik, *Langmuir*, vol. 14, n° 12, p. 3153-3156, (1998).
- [27] R. Vogel, P. Hoyer, et H. Weller, *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 12, p. 3183-3188, (1994).
- [28] H. Weller, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 95, n° 11, p. 1361-1365, (1991).
- [29] D. Liu et P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 41, p. 10769-10773, (1993).
- [30] P. Hoyer et R. Könenkamp, *Applied Physics Letters*, vol. 66, n° 3, p. 349-351, (1995).
- [31] R. T. Ross et A. J. Nozik, *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 5, p. 3813-3818, (1982).
- [32] F. Chen, A. N. Cartwright, H. Lu, et W. J. Schaff, *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 24, p. 4984-4986, (2003).
- [33] A. S. Brown et M. A. Green, *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 9, p. 6150-6158, (2003).
- [34] A. Luque et A. Martí, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 26, p. 5014-5017, (1997).
- [35] A. Luque, A. Martí, C. Stanley, N. López, L. Cuadra, D. Zhou, J. L. Pearson, et A. McKee, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, n° 1, p. 903-909, (2004).
- [36] P. Wahnón et C. Tablero, *Phys. Rev. B*, vol. 65, n° 16, p. 165115, (2002).
- [37] J. J. Fernández, C. Tablero, et P. Wahnón, *Computational Materials Science*, vol. 28, n° 2, p. 274-286, (2003).
- [38] C. Tablero et P. Wahnón, *Applied Physics Letters*, vol. 82, n° 1, p. 151-153, (2003).
- [39] P. Palacios, J. J. Fernández, K. Sánchez, J. C. Conesa, et P. Wahnón, *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 8, p. 085206, (2006).
- [40] P. Palacios, K. Sánchez, J. C. Conesa, J. J. Fernández, et P. Wahnón, *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 15, p. 6280-6284, (2007).
- [41] P. Palacios, I. Aguilera, K. Sánchez, J. C. Conesa, et P. Wahnón, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 4, p. 046403, (2008).
- [42] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 03 734 737.42003.
- [43] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 2003-5639562004.
- [44] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 2007-00418902007.
- [45] Brohan L., Sutrisno H., Joubert O., Caldes Rouillon M. T., Puzenat E., Rouet A., et Piffard Y., « Titanium Oxide-based Gel Polymer », U.S. Patent FR2835246.
- [46] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, A. Rouet, E. Puzenat, H. Sutrisno, Y. Piffard, P.-E. Petit, et L. Brohan, *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 4, p. 1421-1430, (2008).
- [47] T. Cottineau, « Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques », Université de Nantes, (2007).

- [48] G. Roza, *Titanium, Understanding the Elements of the Periodic Table*. The Rosen Publishing Group, (2008).
- [49] J. Gambogi, *U. S. Geological Survey*. (2003).
- [50] *Mineral Commodity Summaries U. S. Geological Survey*. (2008).
- [51] W. B. Allan et L. G. Bousquet, U.S. Patent Brevet US 21824201939.
- [52] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, et J. P. Jolivet, *Thin Solid Films*, vol. 403-404, p. 312-319, (2002).
- [53] W. Choi, A. Termin, et M. R. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, n^o. 10, p. 1091–1092, (1994).
- [54] O. Carp, C. L. Huisman, et A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, n^o. 1-2, p. 33-177, (2004).
- [55] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, et T. Watanabe, *Advanced Materials*, vol. 10, n^o. 2, p. 135–138, (1998).
- [56] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, et T. Watanabe, *Nature*, vol. 388, p. 431, (1997).
- [57] A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, vol. 238, p. 37, (1972).
- [58] M. Grätzel, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, n^o. 2, p. 145-153, (2003).
- [59] L. Brohan et R. Marchand, *Solid State Ionics*, vol. 9-10, Part 1, p. 419-424, (1983).
- [60] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, et P. G. Bruce, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n^o. 17, p. 2286–2288, (2004).
- [61] L. Francioso, D. S. Presicce, A. M. Taurino, R. Rella, P. Siciliano, et A. Ficarella, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 95, n^o. 1-3, p. 66-72, (2003).
- [62] R. J. Swope, J. R. Smyth, et A. C. Larson, *American Mineralogist*, vol. 80, p. 448-453, (1995).
- [63] T. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, et H. Fuess, *Ultramicroscopy*, vol. 81, n^o. 3-4, p. 263-270, (2000).
- [64] E. P. Maegher et G. A. Lager, *Canadian Mineralogist*, vol. 17, p. 77, (1979).
- [65] R. Marchand, L. Brohan, et M. Tournoux, *Materials Research Bulletin*, vol. 15, n^o. 8, p. 1129-1133, (1980).
- [66] T. P. Feist et P. K. Davies, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 101, n^o. 2, p. 275-295, (1992).
- [67] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, et M. Tournoux, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 81, n^o. 1, p. 78-82, (1989).
- [68] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, et H. Takei, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 113, n^o. 1, p. 27-36, (1994).
- [69] K. Bendeliani, *Geochem. Int.*, vol. 3, p. 387, (1966).
- [70] P. Y. Simons et F. Dache, *Acta Crystallographica*, vol. 23, p. 334-336, (1967).
- [71] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, et B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, n^o. 27, p. 275501, (2001).
- [72] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, B. Ahuja, B. Holm, et B. Johansson, *Nature*, vol. 410, p. 653, (2001).

- [73] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, et R. Ahuja, *Phys. Rev. B*, vol. 70, n°. 21, p. 212101, (2004).
- [74] J. Brincker et G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, (1990).
- [75] M. Prassas et L. L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses & Composites*, L. L. Hench and D. R. Ulrich Eds. Wiley, New York, (1984).
- [76] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, n°. 1-3, p. 65-76, (1988).
- [77] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, et A. Leautic, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J. D. Mackenzie & D.R. Ulrich Eds. Wiley, New York, (1988).
- [78] S. Komarneni, R. Roy, et E. Breval, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, n°. 2, p. C-41–C-42, (1985).
- [79] J. Livage, in *Sol-Gel Technologies*, Aegerter M. A., Mennig M. eds., Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [80] W. L. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, (1973).
- [81] M. Niederberger et G. Garnweitner, *Chemistry – A European Journal*, vol. 12, n°. 28, p. 7282–7302, (2006).
- [82] I. Djerdj, D. Arçon, Z. Jagličić, et M. Niederberger, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, n°. 7, p. 1571-1581, (2008).
- [83] A. Vioux, *Chem. Mater.*, vol. 9, n°. 11, p. 2292-2299, (1997).
- [84] N. Pinna et M. Niederberger, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n°. 29, p. 5292–5304, (2008).
- [85] M. Ebelmen, *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 57, p. 334, (1846).
- [86] M. E. Demarcay et C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.*, vol. 80, p. 51, (1875).
- [87] T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, et V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n°. 7, p. 1613-1614, (1999).
- [88] H. Kominami, J. Kato, S. Murakami, Y. Kera, M. Inoue, T. Inui, et B. Ohtani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 144, n°. 1, p. 165-171, (1999).
- [89] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, et M. Gotić, *Journal of Molecular Structure*, vol. 480-481, p. 645-649, (1999).
- [90] P. H. Mutin et A. Vioux, *Chem. Mater.*, vol. 21, n°. 4, p. 582-596, (2009).
- [91] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, et A. Vioux, *Chem. Mater.*, vol. 9, n°. 3, p. 694-698, (1997).
- [92] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, et M. Popall, *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n°. 35-36, p. 3559-3592, (2005).
- [93] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, et M. Antonietti, *Angewandte Chemie*, vol. 116, n°. 17, p. 2320–2323, (2004).
- [94] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, et M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n°. 29, p. 9120-9126, (2004).
- [95] I. Bilecka, I. Djerdj, et M. Niederberger, *Chem. Commun.*, n°. 7, p. 886-888, (2008).
- [96] G. Garnweitner, J. Hentschel, M. Antonietti, et M. Niederberger, *Chem. Mater.*, vol. 17, n°. 18, p. 4594-4599, (2005).

- [97] B. c. Gaskins et J. j. Lannutti, *Journal of Materials Research*, vol. 11, n° 08, p. 1953-1959, (1996).
- [98] J. D. Bryan, S. A. Santangelo, S. C. Keveren, et D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 44, p. 15568-15574, (2005).
- [99] Y. L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, Y. H. Kao, P. S. Devi, J. Parise, R. J. Gambino, et P. I. Gouma, *Applied Physics Letters*, vol. 81, n° 4, p. 655-657, (2002).
- [100] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, et F. Gervais, *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 19, p. 195204, (2004).
- [101] L. F. Fu, N. D. Browning, S. X. Zhang, S. B. Ogale, D. C. Kundaliya, et T. Venkatesan, *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n° 12, p. 123910-123910-6, (2006).
- [102] L. Balcells, C. Frontera, F. Sandiumenge, A. Roig, B. Martínez, J. Kouam, et C. Monty, *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 12, p. 122501-122501-3, (2006).
- [103] S. Maensiri, P. Laokul, et J. Klinkaewnarong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, n° 2, p. 448-453, (2006).
- [104] D. J. Ramón et M. Yus, *Chem. Rev.*, vol. 106, n° 6, p. 2126-2208, (2006).
- [105] R. J. H. Clark, *The chemistry of Titanium and Vanadium*. Amsterdam: Elsevier, Amsterdam, (1968).
- [106] G. Wilkinson, R. D. Gillard, et J. A. McCleverty, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 3, Pergamon, Oxford, p. 323-360, (1987).
- [107] R. Feld et P. L. Cowe, *The Organic Chemistry of Titanium*. London: Butterworths & Co, London, (1965).
- [108] A. Gansäuer et H. Bluhm, *Chem. Rev.*, vol. 100, n° 8, p. 2771-2788, (2000).
- [109] A. Gansäuer, T. Lauterbach, et S. Narayan, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, n° 45, p. 5556-5573, (2003).
- [110] A. Gansäuer, H. Bluhm, et M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 49, p. 12849-12859, (1998).
- [111] T. V. RajanBabu et W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, n° 3, p. 986-997, (1994).
- [112] J. Justicia, J. L. Oller-López, A. G. Campaña, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, E. Buñuel, et D. J. Cárdenas, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 42, p. 14911-14921, (2005).
- [113] J. Justicia, A. Rosales, E. Buñuel, J. L. Oller-López, M. Valdivia, A. Haïdour, J. E. Oltra, A. F. Barrero, D. J. Cárdenas, et J. M. Cuerva, *Chemistry – A European Journal*, vol. 10, n° 7, p. 1778-1788, (2004).
- [114] R. E. Estévez, J. Justicia, B. Bazdi, N. Fuentes, M. Paradas, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. García-Ruiz, R. Robles, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, et J. E. Oltra, *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, n° 12, p. 2774-2791, (2009).
- [115] A. Rosales, J. Muñoz-Bascón, C. López-Sánchez, M. Álvarez-Corral, M. Muñoz-Dorado, I. Rodríguez-García, et J. E. Oltra, *J. Org. Chem.*, vol. 77, n° 8, p. 4171-4176, (2012).
- [116] R. E. Estévez, J. L. Oller-López, R. Robles, C. R. Melgarejo, A. Gansäuer, J. M. Cuerva, et J. E. Oltra, *Org. Lett.*, vol. 8, n° 24, p. 5433-5436, (2006).
- [117] R. E. Estevez, M. Paradas, A. Millan, T. Jimenez, R. Robles, J. M. Cuerva, et J. E. Oltra, *J. Org. Chem.*, vol. 73, n° 4, p. 1616-1619, (2008).

- [118] M. Paradas, A. G. Campaña, R. E. Estévez, L. Álvarez de Cienfuegos, T. Jiménez, R. Robles, J. M. Cuerva, et J. E. Oltra, *J. Org. Chem.*, vol. 74, n° 9, p. 3616-3619, (2009).
- [119] A. G. Campaña, R. E. Estévez, N. Fuentes, R. Robles, J. M. Cuerva, E. Buñuel, D. Cárdenas, et J. E. Oltra, *Org. Lett.*, vol. 9, n° 11, p. 2195-2198, (2007).
- [120] M. Paradas, A. G. Campaña, M. L. Marcos, J. Justicia, A. Haidour, R. Robles, D. J. Cárdenas, J. E. Oltra, et J. M. Cuerva, *Dalton Trans.*, vol. 39, n° 37, p. 8796-8800, (2010).
- [121] A. F. Barrero, A. Rosales, J. M. Cuerva, A. Gansäuer, et J. E. Oltra, *Tetrahedron Letters*, vol. 44, n° 5, p. 1079-1082, (2003).
- [122] A. F. Barrero, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, et A. Rosales, *J. Org. Chem.*, vol. 67, n° 8, p. 2566-2571, (2002).
- [123] J. M. Cuerva, A. G. Campaña, J. Justicia, A. Rosales, J. L. Oller-López, R. Robles, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, et J. E. Oltra, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, n° 33, p. 5522-5526, (2006).
- [124] M. Paradas, A. G. Campaña, T. Jiménez, R. Robles, J. E. Oltra, E. Buñuel, J. Justicia, D. J. Cárdenas, et J. M. Cuerva, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 36, p. 12748-12756, (2010).
- [125] A. Gansäuer, A. Fleckhaus, M. A. Lafont, A. Okkel, K. Kotsis, A. Anoop, et F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 46, p. 16989-16999, (2009).
- [126] A. Gansäuer, L. Shi, et M. Otte, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 34, p. 11858-11859, (2010).
- [127] I. B. Goldberg et W. F. Goepfinger, *Inorg. Chem.*, vol. 11, n° 12, p. 3129-3133, (1972).
- [128] W. Giggenschbach et C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 129-133, (1968).
- [129] G. V. Samsonov, *The oxide handbook*. New York: IFI/Plenum Press, (1982).
- [130] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, (1992).
- [131] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, et A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 11, p. 7459-7465, (2000).
- [132] L. Brus, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 12, p. 2555-2560, (1986).
- [133] A. J. Nozik, « Ultra-high efficiency for solar photon conversion », presented at the Energy and nanotech Workshop, Rice University (USA), (2004).
- [134] F. A. GRANT, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 31, n° 3, p. 646-674, juill. (1959).
- [135] W.-K. Jo, J.-H. Park, et H.-D. Chun, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 148, n° 1-3, p. 109-119, (2002).
- [136] K. Kobayakawa, C. Sato, Y. Sato, et A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 118, n° 1, p. 65-69, (1998).
- [137] K. Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, et A. Ramachandra Reddy, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, n° 1, p. 239-245, (2003).
- [138] R. M. Alberici et W. F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 14, n° 1-2, p. 55-68, (1997).
- [139] K. Tanaka, M. F. V. Capule, et T. Hisanaga, *Chemical Physics Letters*, vol. 187, n° 1-2, p. 73-76, (1991).
- [140] A. L. Linsebigler, G. Lu, et J. T. Yates, *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 3, p. 735-758, (1995).
- [141] A. Mills, S.-K. Lee, et A. Lepre, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 155, n° 1-3, p. 199-205, (2003).

- [142] S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott, et R. Amal, *Chemical Engineering Journal*, vol. 95, n° 1-3, p. 213-220, (2003).
- [143] B. Ohtani, Y. Ogawa, et S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 19, p. 3746-3752, (1997).
- [144] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, et J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 52, p. 10871-10878, (1998).
- [145] T. Bredow et K. Jug, *Surface Science*, vol. 327, n° 3, p. 398-408, (1995).
- [146] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, (1995).
- [147] H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, K. Hashimoto, et A. Fujishima, *J. Illum Eng. Soc. Winter*, p. 42, (1998).
- [148] K. Guan, *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, n° 2-3, p. 155-160, (2005).
- [149] A. Mills, R. H. Davies, et D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, n° 6, p. 417-425, (1993).
- [150] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, et S. Hayakawa, *Photomed. Photobiol.*, vol. 8, p. 45-46, (1986).
- [151] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, et A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 64, p. 1268, (1991).
- [152] R. Cai, H. Sakai, K. Hashimoto, Y. Kubota, et A. Fujishima, *Denki Kagaku*, vol. 60, p. 314, (1992).
- [153] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, et A. Fujishima, *Chem. Lett.*, p. 185, (1995).
- [154] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, et T. Komine, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 54, n° 6, p. 1330-1333, (1988).
- [155] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, et A. Fujishima, *Environmental Science & Technology*, vol. 32, p. 726-728, (1998).
- [156] A. Fujishima, K. Hashimoto, et H. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis : Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC Inc., (1997).
- [157] H. Jeong, T. Kim, D. Kim, et K. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, n° 9, p. 1142-1146, (2006).
- [158] D. Arney, B. Porter, B. Greve, et P. A. Maggard, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 199, n° 2-3, p. 230-235, (2008).
- [159] Q. Li et G. Lu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 266, n° 1-2, p. 75-79, (2007).
- [160] Y.-W. Tai, J.-S. Chen, C.-C. Yang, et B.-Z. Wan, *Catalysis Today*, vol. 97, n° 2-3, p. 95-101, (2004).
- [161] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, et K. Domen, *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 29, p. 6750-6753, (2002).
- [162] A. Ishikawa, T. Takata, T. Matsumura, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, et K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 8, p. 2637-2642, (2004).
- [163] K. Maeda et K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 22, p. 7851-7861, (2007).
- [164] J. Zhu et M. Zäch, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 14, n° 4, p. 260-269, (2009).

Chapitre II :
*Synthèse, propriétés et caractérisation
des sols et gels TiDMF*

Sommaire :

II.1	SYNTHESE ET PROPRIETES DES SOLS TiDMF : RAPPEL DE TRAVAUX ANTERIEURS..	61
II.1.1	SYNTHESE DES SOLS ET GELS TiDMF	61
II.1.1.1	L'oxychlorure de titane.....	61
II.1.1.2	Le N,N-diméthylformamide (DMF).....	62
II.1.2	HYDROLYSE DU DMF	63
II.1.2.1	Hydrolyse des amides.....	63
II.1.3	SOLS ET GELS A BASE DE TiOCl ₂ DANS DU N,N-DIMETHYLFORMAMIDE.....	64
II.1.4	STRUCTURES DES SOLS ET DES GELS TiDMF	67
II.1.4.1	Structure du sol TiDMF	67
II.1.4.2	Structure du sol vieilli TiDMF	68
II.1.4.3	Structure du gel TiDMF.....	69
II.1.5	PROPRIETES OPTIQUES DES SOLS ET GELS TiDMF	70
II.2	CARACTERISATION DES SOLS TiDMF	71
II.2.1	CARACTERISATION VIBRATIONNELLE	71
II.2.1.1	Spectroscopie Infra-rouge.....	71
II.2.1.1.1	Marqueurs de l'hydrolyse	71
II.2.1.1.2	Bandes caractéristiques des ions carboxylates	74
II.2.1.2	Suivi de l'hydrolyse du DMF par spectroscopie Raman.....	75
II.2.2	TAILLE ET CHARGE DE SURFACE DES NANOPARTICULES DANS LES SOLS TiDMF	80
II.3	SPECTROMETRIE DE MASSE.....	83
II.3.1	ETUDE DU PIC MAJORITAIRE M/Z = 245.....	84
II.3.2	VALIDATION DE LA STRUCTURE DU COMPLEXE 245 AVEC DMF D ₇	88
II.3.3	IDENTIFICATION DE SERIES MASSIQUES	89
II.3.4	IDENTIFICATION DE COMPOSES ORGANIQUES	93
II.3.5	CONCLUSION SUR LA CARACTERISATION DE SOLS TiDMF AVEC [Ti ⁴⁺] = 0,05 MOL.L ⁻¹ PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	94
II.4	MODELISATION DU COMPLEXE 245 CARACTERISTIQUE DES SOLS TiDMF AVEC [Ti⁴⁺] = 0,05 MOL.L⁻¹	95
II.4.1	DEFINITION D'UNE GEOMETRIE OPTIMISEE :	96
II.4.2	DIAGRAMME D'ENERGIE ET CORRELATION AVEC L'EXPERIMENTAL :	99
CONCLUSION		104
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		106

II.1 Synthèse et propriétés des sols TiDMF : Rappel de travaux antérieurs

II.1.1 Synthèse des sols et gels TiDMF

Lors de sa thèse, Hari Sutrisno [1] a développé une méthode de synthèse de sols et gels d'oxyde de titane, aujourd'hui brevetée [2], en mélangeant un précurseur de titane, l'oxychlorure de titane ($\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ noté TiOCl_2) dans un solvant organique, le N,N-diméthylformamide ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ noté DMF).

II.1.1.1 L'oxychlorure de titane

L'oxychlorure de titane, TiOCl_2 , est conservé en milieu acide concentré en raison de sa faible solubilité en milieu aqueux. Dans nos études, celui-ci était stabilisé dans une solution d'acide chlorhydrique concentré, fournie par « Millenium Inorganic Chemicals » avec la formulation $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ce précurseur, également désigné solution aqueuse de TiCl_4 , se présente sous la forme d'un liquide jaune vif visqueux, stable à température ambiante. Au-dessus de 35°C , l'évaporation de l'acide chlorhydrique entraîne la précipitation d'oxy-hydroxyde de titane blanc et amorphe.

Tableau II-1 : Propriétés physiques et chimiques du $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
<i>Etat physique</i>	<i>Liquide</i>
<i>Couleur</i>	<i>Jaune</i>
<i>Odeur</i>	<i>Irritant</i>
<i>pH</i>	<i>< 1</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>311,6 g/mol</i>
<i>Température de cristallisation</i>	<i>< - 45 °C</i>
<i>Température de décomposition</i>	<i>> 35°C</i>
<i>Pression de vapeur</i>	<i>15 kPa à 30°C ; 45 kPa à 40°C, 93 kPa à 50°C</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>1,58 kg/dm³ à 20 °C</i>
<i>Viscosité dynamique</i>	<i>130 mPa.s à 0°C ; 106 mPa.s à 12°C; 73 mPa.s à 20°C ; 51 mPa.s à 30°C, 29 mPa.s à 40°C</i>

II.1.1.2 Le N,N-diméthylformamide (DMF)

Le N,N-diméthylformamide est un solvant organique aprotique dipolaire (moment dipolaire $\mu=3,4D$), avec une constante diélectrique élevée ($\epsilon=36,7$ à 300K) [3–5]. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, hygroscopique, d'odeur faiblement aminée. Il est miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques.

Il est principalement utilisé en tant que solvant, en raison de son haut point d'ébullition, mais aussi dans la production de fibres acryliques, de plastiques, colles, films, revêtements... Il est également fréquemment utilisé comme composant des dissolvants de peinture du fait de son fort pouvoir pénétrant de bon nombre de matières plastiques.

A température ambiante, le DMF est stable. Chauffé à des températures supérieures à 350°C, il se décompose en diméthylamine et oxyde de carbone. Ses propriétés physiques sont résumées dans le tableau Tableau II-2.

Tableau II-2 : Propriétés physiques du N,N-diméthylformamide

N,N-diméthylformamide - SDS	
Formule moléculaire	C_3H_7NO
Masse molaire	73,1 g/mol
Densité	0,95 g/cm ³
Point d'ébullition	153°C
Point de fusion	-61°C
Indice de refraction	1,43
Viscosité	0,92 cP
Constante diélectrique	36,7

Le DMF présente deux formes de résonance (Figure II-1) dues à un échange d'électron entre l'azote et le groupe carbonyle (C=O) de la molécule [6,7] :

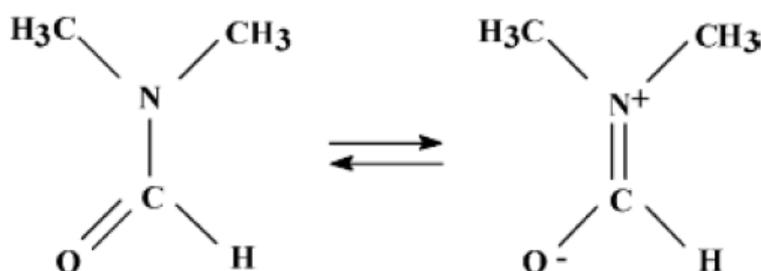


Figure II-1 : Formes de résonance de la molécule de DMF

En solution aqueuse ou en présence d'humidité, le DMF s'hydrolyse très lentement avec formation de diméthylamine et d'acide méthanoïque. Cette réaction peut être catalysée par un acide ou une base.

II.1.2 Hydrolyse du DMF

II.1.2.1 Hydrolyse des amides

Parmi les dérivés des acides carboxyliques, les amides sont les moins réactives, elles sont moins sensibles à l'attaque nucléophile [8]. Par conséquent, pour pouvoir effectuer des réactions d'addition – élimination nucléophile, il est impératif de travailler dans des conditions relativement extrêmes, en milieu acide ou basique ou bien à haute température.

En fonction du pH de la solution, l'hydrolyse des amides [9] peut se dérouler de deux manières différentes :

Hydrolyse basique : Dans cette situation l'ion hydroxyde active l'amide par une attaque nucléophile du groupement carbonyle, puis il y a formation d'un intermédiaire tétraédrique pour finalement former l'acide carboxylique et l'amine correspondante. Dans le cas du DMF, l'hydrolyse basique peut être décrite de la façon suivante :

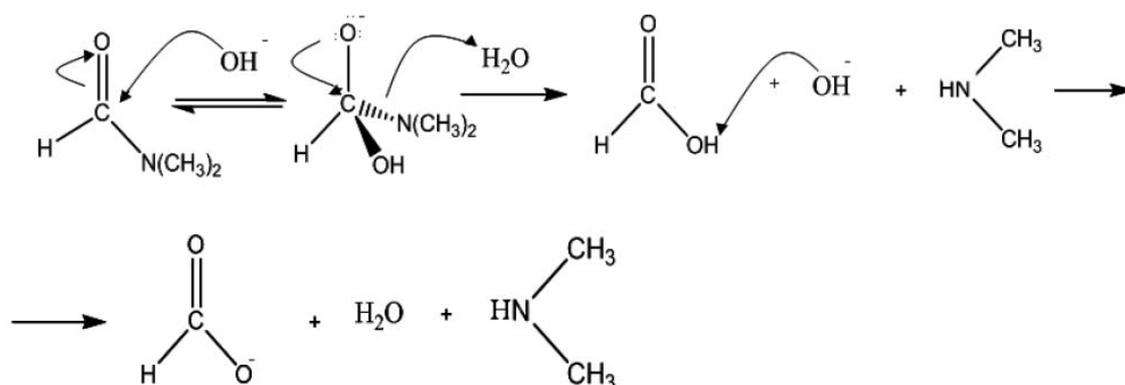


Figure II-2 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse du DMF en milieu basique [3]

Hydrolyse acide : Elle commence par l'activation de l'amide par l'addition d'un proton qui rend l'amide plus électrophile. La question de savoir si la protonation s'effectue sur l'azote ou bien sur l'oxygène a été beaucoup discutée pendant des années. Cependant il est couramment admis que la protonation a lieu principalement sur l'oxygène du groupement carbonyle [10,11]. Dans l'étape suivante, une molécule d'eau approche le groupement

carbonyle C=O pour former un intermédiaire tétraédrique, dans lequel l'élimination d'un proton de la molécule d'eau crée un groupement hydroxyle. L'azote capte ensuite un proton, puis il y a rupture de liaison C-N pour former l'acide carboxylique et l'amine protonée [12] :

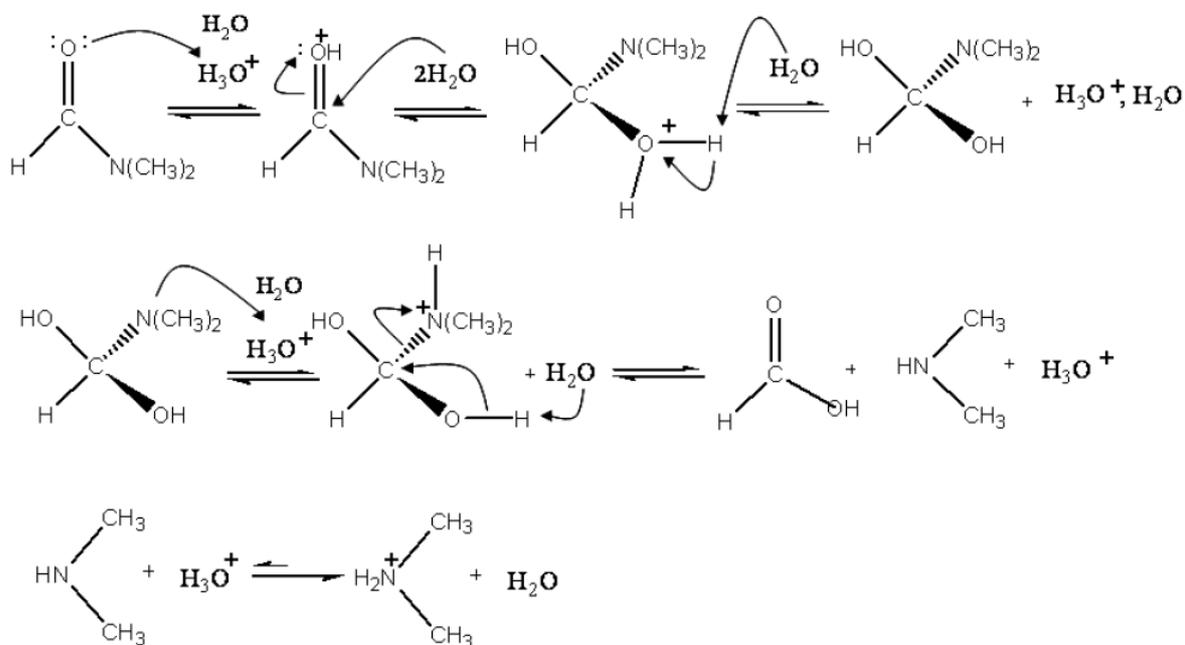


Figure II-3 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide du DMF [3]

II.1.3 Sols et gels à base de TiOCl_2 dans du N_2N -diméthylformamide

Dans les travaux précédemment menés au laboratoire, l'oxychlorure de titane et le N_2N -diméthylformamide ont été mélangés dans différentes proportions à température ambiante pour obtenir des sols transparents notés sols TiDMF. Chauffés à 70° pendant environ 24h, les sols TiDMF forment des gels transparents ou blancs en fonction de la concentration en titane [13–15].

Les caractérisations des sols et gels TiDMF synthétisés pour la première fois par Hari Sutrisno [1] ont été poursuivies lors de la thèse d'Annabelle Rouet [16], qui a étudié des sols avec $[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, ainsi que des sols moins concentrés en titane. Lors de sa thèse, Thomas Cottineau [17] a approfondi et complété les travaux de H. Sutrisno et A. Rouet sur les sols et gels photosensibles TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, à la fois dans les aspects structuraux et les mécanismes réactionnels.

La solubilisation de l'oxychlorure de titane, $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dans le DMF induit également une forte acidité des sols TiDMF. Or, comme décrit dans le paragraphe précédent,

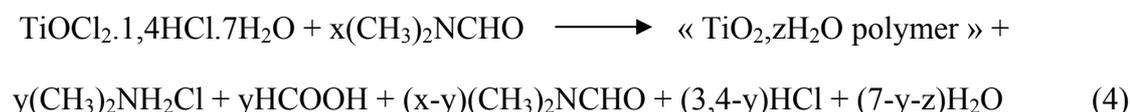
le DMF réagit avec l'eau et l'acide chlorhydrique nécessaire à la solubilisation du TiOCl_2 pour s'hydrolyser et former de l'acide méthanoïque et du chlorure diméthylammonium (noté DMACl) selon la réaction suivante [18] :



La présence de DMACl et d'acide méthanoïque dans les sols TiDMF a été mise en évidence par spectroscopies de RMN ^1H et ^{13}C , Infra-rouge et Raman [16,17]. Ainsi, dans le cas de nos synthèses, le DMF ne joue pas seulement le rôle de solvant, mais participe directement au processus de polymérisation en consommant l'acide chlorhydrique nécessaire à la stabilité du TiOCl_2 , donc en favorisant sa polymérisation via un processus d'hydrolyse et de condensation faisant intervenir des réactions d'olation et d'oxolation :



Enfin, la réaction peut se résumer selon [19] :



La réaction d'hydrolyse du DMF peut être sensiblement modifiée en raison de la présence du cation métallique dans le mélange de TiOCl_2 avec le DMF. En particulier, T. Cottineau a montré, au cours de sa thèse, qu'une partie non négligeable du DMF peut être liée au réseau oxyde en construction et que l'hydrolyse du DMF a préférentiellement lieu sur ces molécules de DMF liées. Cette réaction peut être présentée de la manière suivante :

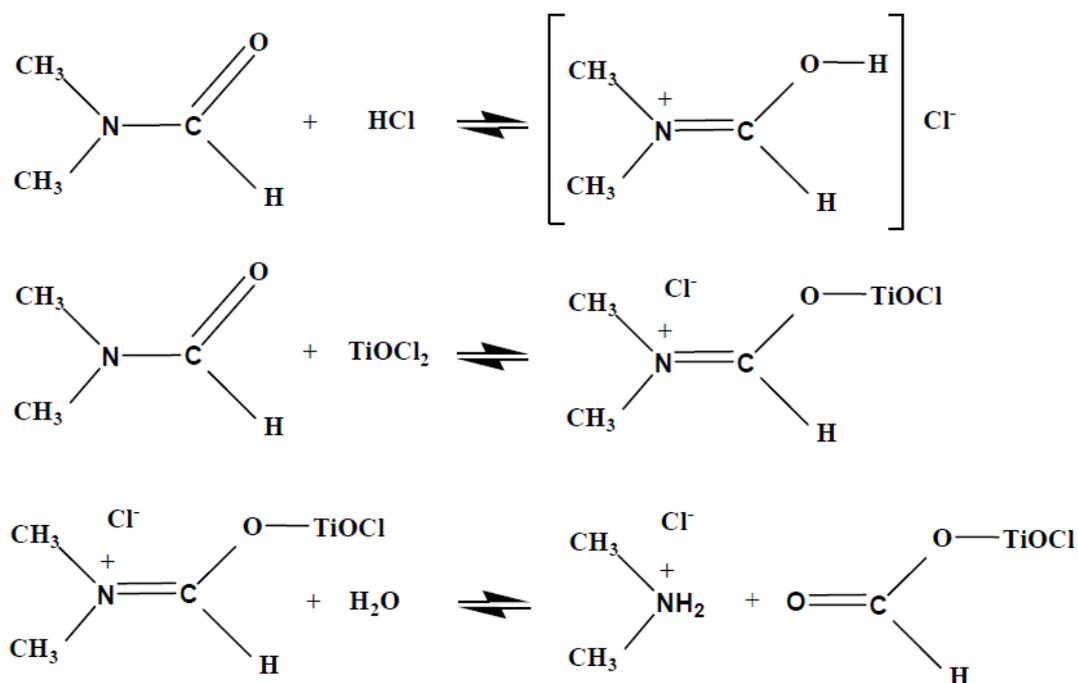


Figure II-4 : Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse du N,N-diméthylformamide avec le TiOCl_2

Il est à noter que les ions chlorure peuvent être substitués dans l'environnement du cation métallique par des groupements hydroxo. Quoiqu'il en soit, il en résulte qu'une partie des espèces méthanoates participent directement à l'environnement du cation métallique.

Lors de l'hydrolyse de TiOCl_2 dans le DMF un sol transparent est obtenu qui, en fonction de la concentration en titane forme le produit final suivant :

- *Un précipité blanc d'oxyde de titane* : pour des concentrations en titane inférieures à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour des temps de vieillissement supérieurs à 1an (Figure II-5).
- *Un gel TiDMF opaque* : pour des concentrations en titane comprises entre $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure II-5).
- *Un gel TiDMF transparent* : pour des concentrations en titane comprises entre $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,69 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure II-5).

Dans le cas des sols de concentrations en titane supérieures à $1,69 \text{ mol.L}^{-1}$ le produit final se présente sous la forme d'un polymère blanc opaque constitué d'une phase

polymérique transparente et d'un précipité blanc amorphe, soit sous la forme d'un précipité d'anatase pour les très fortes concentrations.

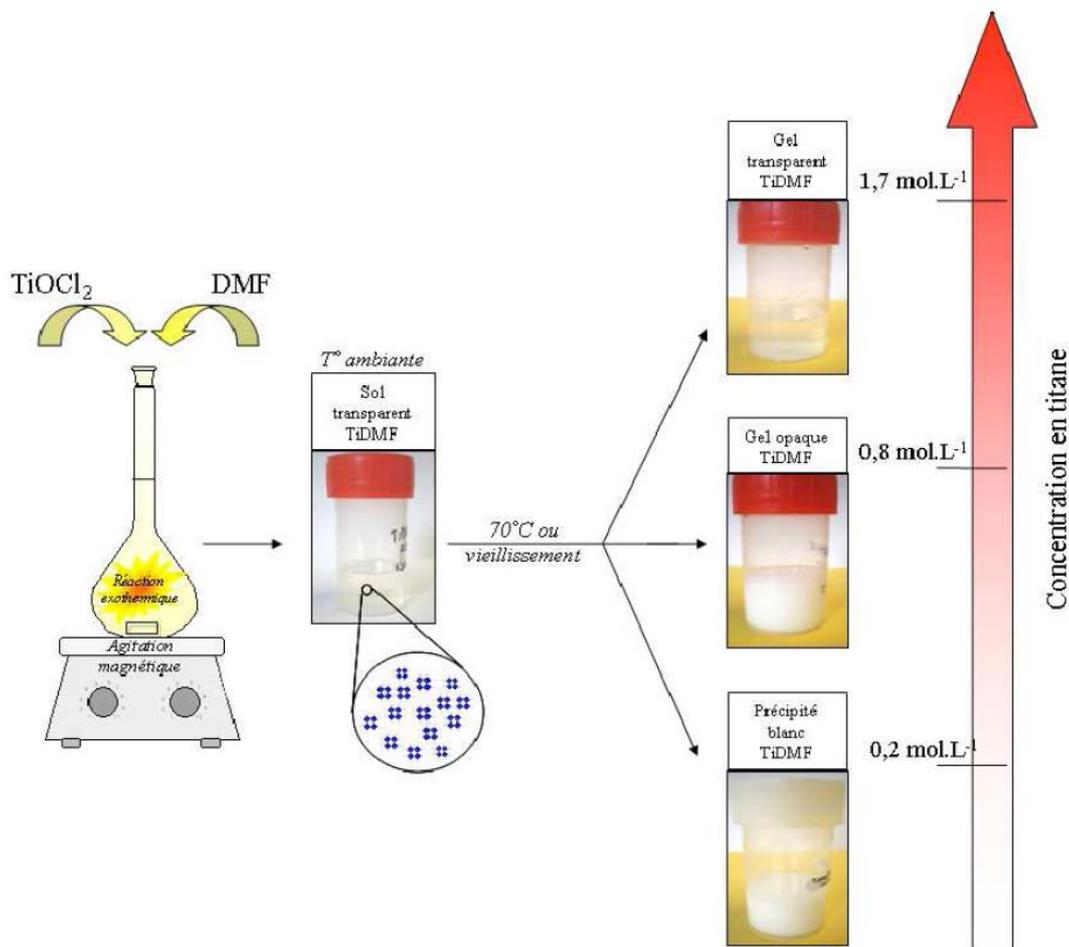


Figure II-5 : Aspect des sols et des gels TiDMF de différentes concentrations en titane

II.1.4 Structures des sols et des gels TiDMF

II.1.4.1 Structure du sol TiDMF

La structure du réseau inorganique du sol TiDMF frais avec $[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ possède, d'après l'étude en spectroscopie Raman réalisée par T. Cottineau [17], des ligands DMF avec un rapport molaire maximal DMF/Ti de 3,2. L'analyse des spectres d'absorption X (XANES et EXAFS) au seuil K du titane, indique un environnement oxygéné octaédrique distordu du titane ainsi que la présence d'une liaison Ti-Ti à 3,46(5) Å. De plus, s'établissent deux liaisons Ti-O courtes à 1,79 Å caractéristiques de liaisons Ti-O-Ti et quatre longues à 2,12 Å qui peuvent être attribuées soit à l'oxygène d'un ligand aquo soit à l'oxygène d'un ligand DMF.

La structure qu'il propose correspond ainsi à un cluster de quatre octaèdres TiO_6 distordus et reliés entre eux par les sommets. Les groupements DMF se placent préférentiellement sur les sommets oxygénés libres (reliés qu'à un seul titane) avec une probabilité équivalente. La structure proposée est représentée sur la Figure II-6 avec toutes les positions possibles des DMF, chacune possédant une probabilité maximale de présence de 80% afin d'obtenir 3,2 DMF par titane. Les sommets oxygénés libres, n'appartenant pas à un groupement DMF, peuvent correspondre à un ligand aquo. Dans une telle géométrie, la formulation du cluster serait, par conséquent, $TiO(H_2O)_{4-x}(DMF)_x^{2+}$ (avec $x < 3,2$) : la charge positive pouvant alors être écrantée par des ions chlorure présents dans la solution.

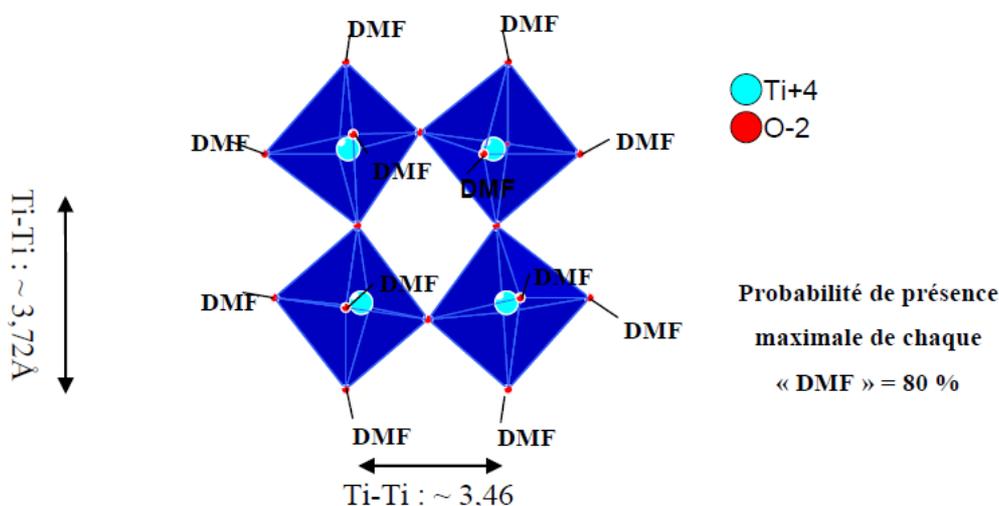


Figure II-6 : Structure 0D du cluster présent dans le sol TiDMF $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparé. Sa formulation est $TiO(H_2O)_{4-x}(DMF)_x^{2+}$ (avec $x < 3,2$)

II.1.4.2 Structure du sol vieilli TiDMF

Les images MET de haute résolution effectuées par A. Rouet [16] révèlent une structuration du sol dilué et vieilli avec $[Ti^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous forme de rubans dont les dimensions correspondent à 9 nm pour la largeur, environ 170 nm pour la longueur et une épaisseur de 3 nm (déduite de la simulation des images de haute résolution). Localement, les analyses EXAFS semblent indiquer un environnement similaire à celui observé pour un sol frais plus concentré à l'exception du nombre de titanes proches voisins. Un modèle compatible avec les distances mesurées résulte d'un assemblage des clusters tétramériques selon les directions a et b [17] (Figure II-7).

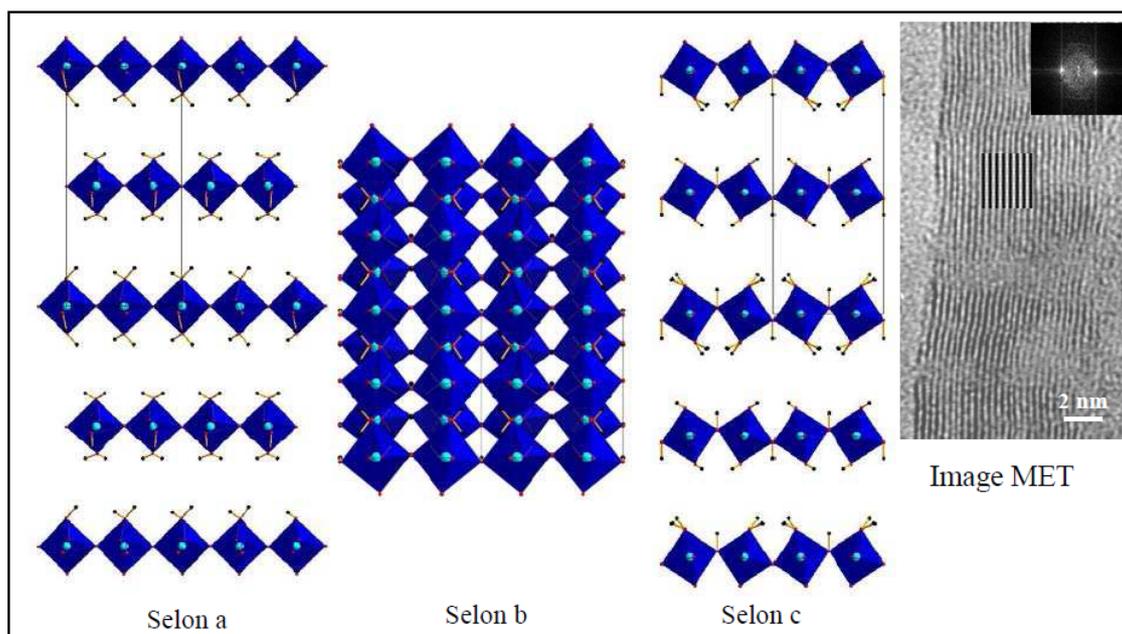


Figure II-7 : Structure du sol TiDMF vieilli avec $[Ti^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

II.1.4.3 Structure du gel TiDMF

La structure inorganique du sol vieilli, 300h à température ambiante, et du gel TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ a été proposée par T. Cottineau [17,19] et possède, d'après l'étude qu'il a réalisée par spectroscopie Infra-rouge, des groupements carboxylates bidentates pontants ou ioniques. Les images METHR indiquent une structure polymérique et les analyses des spectres d'absorption X révèlent un environnement oxygéné octaédrique distordu du titane ainsi que la présence de liaison Ti-Ti de $3,16(5) \text{ \AA}$ et $3,38(5) \text{ \AA}$. Ces distances Ti-Ti peuvent résulter de l'établissement de liaisons entre octaèdres par des arêtes et des sommets respectivement.

Le modèle structural proposé (Figure II-8) est construit à partir d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par des arêtes selon a et des sommets selon c, formant ainsi des plans entre lesquels s'insèrent des molécules de chlorure de diméthylamonium. La distance Ti-Ti la plus longue correspond aux octaèdres reliés entre eux par un seul oxygène selon la direction c. Cette structure rend compte des deux types de liaison Ti-O : l'une courte correspondant aux liaisons Ti- μ_2 (ligand oxo) pour 4 liaisons avec les oxygènes des groupements carboxylates, et l'autre plus longue. Le rapport molaire carboxylate/Ti est alors de 2. Néanmoins ceux qui sont présents pontent les octaèdres de titane et imposent une distorsion des plans d'oxyde de titane. De plus, la grande distance interfeuillelet mesurée par diffraction des rayons X peut s'expliquer par la présence de molécules de DMACl entre les feuillelets.

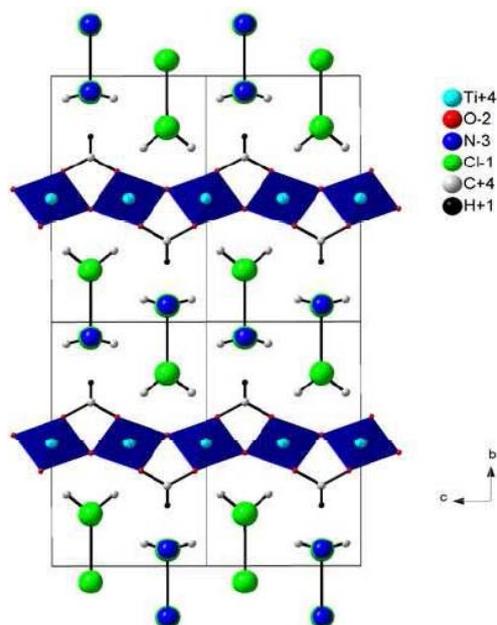


Figure II-8 : Modèle structural du réseau Ti-O contenu dans le sol vieilli et le gel TiDMF 1,42 mol.L⁻¹ [37]

La structure présentée Figure II-8 rend compte de tous les résultats expérimentaux : la grande distance de 18 Å selon b, le DMACl dont la configuration est identique à celle de la structure du DMACl cristallin et les plans d'octaèdres de titane contenant les carboxylates bidentates.

II.1.5 Propriétés optiques des sols et gels TiDMF

Les sols et gels TiDMF sont des matériaux photochromes. Sous irradiation UV et atmosphère inerte ils se colorent en bleu, ce qui traduit la photoréduction des ions Ti⁴⁺ (incolores) en Ti³⁺ (bleus). En présence de dioxygène, le composé redevient incolore, ce qui montre que le processus mis en jeu est réversible (Figure II-9a). La réduction peut être aussi réalisée chimiquement par ajout de poudre de zinc.

Par ailleurs, lorsque le sol est placé à la lumière sous atmosphère oxydante, de transparent il devient rouge. Cette coloration traduit la génération photo-induite de groupements peroxy O₂²⁻ à la surface des nanoparticules de titane.

Une fois tout l'oxygène consommé dans la cellule d'illumination, le titane initialement au degré Ti(IV) est photo-réduit en Ti(III), le sol devient alors bleu-nuit (Figure II-9b). La remise à l'air d'un sol ou d'un gel TiDMF permet la réoxydation du titane en Ti(IV), le sol ou gel redevient transparent.

Les mécanismes se déroulant à l'interface Ti/DMF sous illumination selon l'atmosphère environnante sont à ce jour encore mal compris.

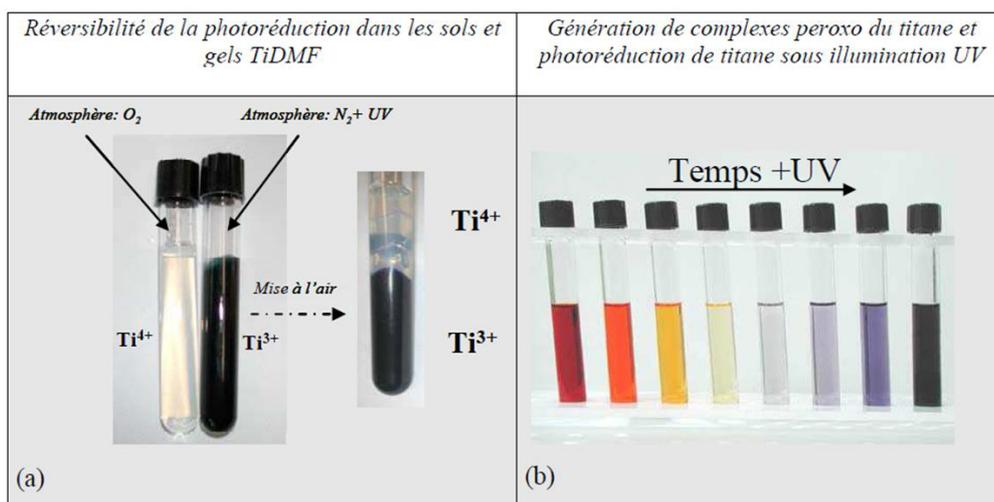


Figure II-9 : (a) Réversibilité de la photoréduction du titane après illumination UV et sous différentes atmosphères; (b) coloration des sols et gels TiDMF avec le temps d'illumination UV

II.2 Caractérisation des sols TiDMF

Les sols et gels TiDMF sont développés au laboratoire dans le but de réaliser des films minces d'absorbant photosensible pour des cellules solaires et des photobatteries. La réalisation de tels dispositifs nécessite une compréhension globale des mécanismes régissant la structuration de ces composés, notamment le processus de double hydrolyse du solvant organique et du précurseur à base de titane, qui jouent un rôle majeur sur les propriétés des sols et des gels. La cinétique d'hydrolyse est ainsi principalement régie par la concentration en titane, le temps de vieillissement et la température. Ces différents paramètres influent directement sur la composition chimique des sols et par suite sur leurs propriétés optiques. Dans cette partie sont rapportés différents résultats expérimentaux, antérieurs à cette thèse (paragraphe II.2) et nouveaux (paragraphe II.3), visant à mieux comprendre les processus mis en jeu dans les sols et gels TiDMF.

II.2.1 Caractérisation vibrationnelle

II.2.1.1 Spectroscopie Infra-rouge

II.2.1.1.1 Marqueurs de l'hydrolyse

Au cours des thèses précédentes, la spectroscopie Infra-rouge a permis d'obtenir des informations importantes sur la composition chimique et la structuration des sols et gels TiDMF. Certains de ces résultats sont rappelés ici.

Les bandes (IR et Raman) caractéristiques identifiées dans les sols et les gels TiDMF, ainsi que celles observables dans le DMF et l'acide formique HCOOH, sont rassemblées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Fréquences IR (noir) et Raman (rouge) (ν en cm^{-1}) du N,N-diméthylformamide, de l'acide méthanoïque et du sol TiDMF avec $0,05 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Ti}^{4+}] < 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ vieilli 1 mois

Mode de vibration	Attribution	Mode de vibration	Attribution	Mode de vibration	Attribution
DMF	DMF[46]	HCOOH (liq.)[47, 48]	HCOOH [47]	Sol TiDMF vieilli 1 mois	Sol TiDMF vieilli 1 mois
660 s, 663	δ (NCO) + ν_{as} CN	663s	δ (O-C=O) (Mono)	663s, 659	δ (O-C=O) (Mono) (HCOOH)
		731s, 680	ν_l (OH), H_2O	690sh,br, 687 701sh	
		817s, 705sh,		835,m,v br	
865, w, 866	$\nu_s(\text{C}'_{12})\text{N}$			865sh, 866	$\nu_s(\text{C}'_{12})\text{N}$ (DMF)
		899 s	δ (OH) _{oop} (Dimer)	889 m, 893	$\nu_s(\text{CN})$ (DMAcI)
1012 wbr	γ (CH)			1024,m 1024vw	$\rho(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$ (DMAcI)
1065 sh 1066 wbr 1100 s 1090 vw	$\rho(\text{CH}_3)_{\text{in}}$ $\rho(\text{CH}_3)_{\text{oop}}$	1062s, 1059	δ (C-H) _{oop}	1063, sh 1102, s, 1100w	$\rho(\text{CH}_3)_{\text{in}}$ $\rho(\text{CH}_3)_{\text{oop}}$ (DMF)
1150, vw		1184sbr, 1180m,	δ (C-O) (Mono)	1175 m, br	δ (C-O) (Mono) (HCOOH)
1257, m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}'_{12})\text{N}$	1220 m	δ (C-O) (Dimer)	1254w	$\nu_{\text{as}}(\text{C}'_{12})\text{N}$ (DMF)
		1334sbr, 1342sh,	δ (H-C-O) (Dimer)	1364, w, sh	ν_s COO ⁻ (carboxylate)
1389 s, 1415 sh,1406 1439 m,1441	δ (NCH) + $\delta_s(\text{CH}_3)_2$ $\delta_s(\text{CH}_3)I$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{oop}}$	1393s, 1398s 1415s	δ (H-C-O) (Mono) δ (H-O-C) _{in} (Dimer)	1387 m, 1416 vw, 1414 1438vw,1439	δ (NCH) + $\delta_s(\text{CH}_3)_2$ $\delta_s(\text{CH}_3)I$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{oop}}$ $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{oop}}$ DMF
1457, sh	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{ip}}$	1454sh	ν (COH)	1471m, 1468	
1496,m 1506sh	ν (CN)			1496	ν (CN) (DMF)
				1558, m, br	ν_{as} COO ⁻ (carboxylate)
1614, sh 1651, vs,br 1660,1674sh	δ (OH) H_2O [49] ν (CO)	1630, 1660vs,	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$ (Dimer)	1650, vs,br 1640sh 1665	ν_{as} COO ⁻ (carboxylate)
		1728vs, 1732sh,1777 sh	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ (Dimer) $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ (monomer)	1719,m 1723 1746 sh, 1746sh	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ (Dimer) $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ (monomer) (HCOOH)
				2451,w 2495sh	
2771sh	δ (OH)+ ν_l (OH) H_2O	2775	δ (OH)+ ν_l (OH) H_2O [49]	2775,w	δ (OH)+ ν_l (OH) H_2O
2814, sh 2883sh 2806	$\nu_s(\text{CH}_3)I'$			2812, 2814	$\nu_s(\text{CH}_3)I'$ (DMF)
2878,m, 2860	ν (CH)			2877, 2863sh	ν (CH) (DMF)
2935,m,2931 2965, sh 2995	$\nu_s(\text{CH}_3)_2'$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)I'$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_2'$	2958	ν (C-H)	2930, 2936 2965 w, 2964 3017	$\nu_s(\text{CH}_3)_2'$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)I'$ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_2'$ (DMF)
3291, 3420, vw	$\nu_s(\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$ [49] $\nu_{\text{as}}(\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$ [49]	2500-3500 vs,br	ν O-H, ν (C-H)	3355, w, br	ν O-H (H_2O carb. acid), ν N-H

Abréviations: ν , vibration d'élongation; δ de déformation; ρ de rotation; ν_l libration; ip, in phase; oop, out of phase ; sh, shoulder (épaulement); s strong (intense); w, weak (faible); vw, very weak (très faible); br, broad (large); wbr weak broad; m medium (moyen).

Dans son travail de thèse [20], B. Todorova a caractérisé des sols TiDMF vieillis un mois de concentrations intermédiaires en titane de $0,3 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Ti}^{4+}] < 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ par spectroscopie Infra-rouge sur un appareil Perkin-Elmer Spectrum One. Les spectres obtenus sont présentés Figure II-10, comparés aux spectres du DMF pur et d'un mélange DMF + H₂O.

Les spectres des sols TiDMF présentent la plupart des bandes du DMF. On remarque cependant l'apparition d'une bande à 1024 cm^{-1} , caractéristique de la vibration $\rho(\text{CH}_3)$ du DMACl. Celle-ci s'accompagne de l'apparition d'une seconde bande à 1192 cm^{-1} , associée elle à l'élongation $\nu(\text{C-O})$ de HCOOH. L'observation de ces deux bandes après un mois de vieillissement, dont l'intensité augmente avec la concentration en titane, prouve que le processus d'hydrolyse a bien lieu dans des sols TiDMF relativement peu concentrés, contrairement à ce qui avait été observé lors de précédents travaux [16].

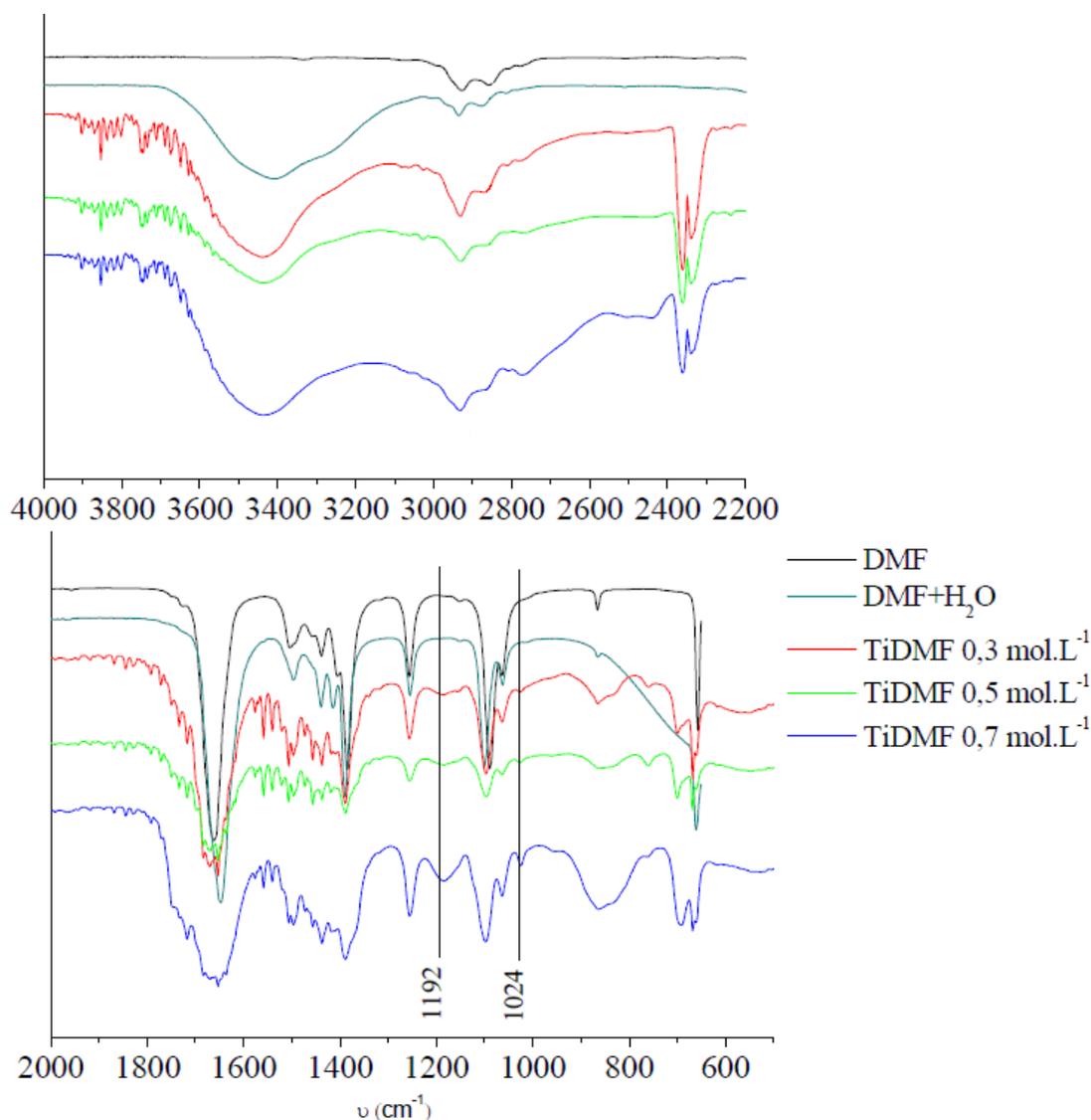


Figure II-10 : Comparaison des spectres Infra-rouge de DMF, DMF+H₂O et sols TiDMF vieillis un mois avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ti}^{4+}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ti}^{4+}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans les sols TiDMF, des vibrations de l'eau [21], sous forme de séries d'oscillations resserrées entre $1400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ et $3600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, sont observables. Ce sont des couplages de modes de vibration et de libration de l'eau (à l'état gazeux) vraisemblablement libérée lors de la photodégradation des composés organiques en présence d'oxyde de titane, d'oxygène (à l'air) et sous illumination UV. En effet les pics caractéristiques de CO_2 gaz sont également observables dans le domaine $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$. Il est bien connu que le dioxyde de titane en présence d'oxygène et sous illumination UV peut conduire à une dégradation totale des composés organiques en CO_2 et H_2O . Les nanoparticules d'oxyde de titane contenues dans les sols TiDMF s'avèrent donc particulièrement sensibles à l'illumination.

II.2.1.1.2 Bandes caractéristiques des ions carboxylates

Les anions carboxylates peuvent se coordiner aux cations métalliques selon différentes géométries (Figure II-11) : monodentate (I), bidentate pontant (II) ou bidentate chelatant (III).

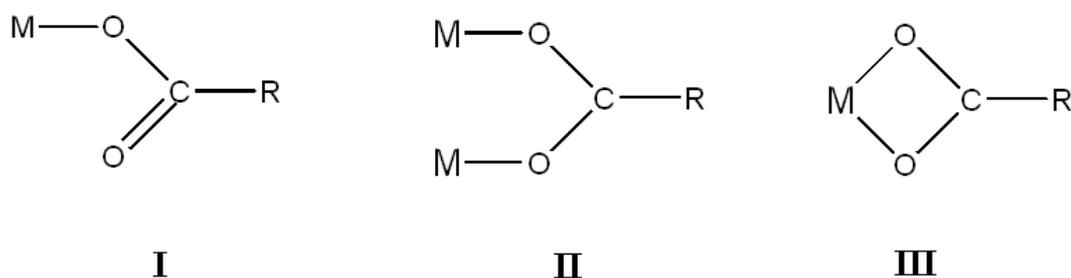


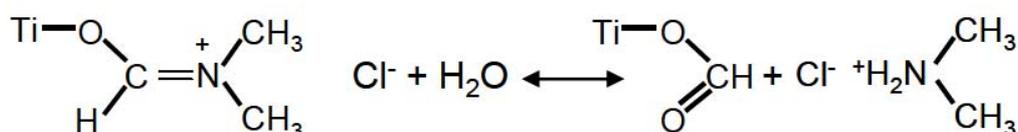
Figure II-11 : Géométries de coordination des ions carboxylates sur un cation métallique [21]

La position des bandes caractéristiques des anions carboxylates peut renseigner sur leur géométrie de coordination avec le titane. Ainsi la différence $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ entre les élongations asymétriques et symétriques du groupement COO^- du carboxylate est susceptible de donner cette information. Typiquement, une valeur de $\Delta\nu \geq 200\text{ cm}^{-1}$ correspond à une coordination de type monodentate, tandis qu'une valeur de $\Delta\nu \leq 100\text{ cm}^{-1}$ correspond à une coordination de type bidentate chelatant. Les coordinations de type bidentate pontant ou purement ioniques ont des valeurs de $\Delta\nu$ proches, comprises entre 100 et 200 cm^{-1} [22].

Dans sa thèse, A. Rouet a observé des carboxylates monodentates ($\Delta\nu \geq 200\text{ cm}^{-1}$) dans le cas de sols TiDMF de concentrations en titane supérieures à $0,3\text{ mol.L}^{-1}$, et des carboxylates bidentates ($100 < \Delta\nu < 200\text{ cm}^{-1}$) coordonnés aux cations métalliques dans le cas du gel

TiDMF. Pour des sols vieilliss un mois avec des concentrations en titane inférieures à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, les spectres ne montrent pas la présence de carboxylates, probablement en raison d'un taux d'hydrolyse trop faible.

Les carboxylates observés pour des sols de concentration en titane supérieures à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ peuvent être des méthanoates générés pendant l'hydrolyse du DMF, qui par la suite entre dans la sphère de coordination du cation métallique, ou bien des groupements méthanoates résultant de l'hydrolyse de molécules de DMF déjà liées aux atomes de titane, selon la réaction :



La complexation des atomes de titane et plus généralement des cations métalliques par des ions carboxylates a été fréquemment observée. Les ions carboxylates peuvent s'adsorber à la surface de particules de TiO_2 ou bien faire partie de la structure d'un composé. L'adsorption et les réactions de molécules organiques à la surface d'oxyde de titane monocristallin ont été beaucoup étudiées [23] en raison de leurs implications dans les réactions photocatalytiques. La surface la plus étudiée est la face (110) du rutile [24–29] où la majorité des méthanoates s'adsorbe de manière bidentate en formant un pont entre deux atomes de titane. L'adsorption des carboxylates sur les surfaces d'anatase [30–32], bien que moins étudiée, semble s'effectuer de la même façon [30]. La coordination de carboxylates en surface de nanoparticules d'anatase [33] et de rutile [34] a été aussi rapportée.

II.2.1.2 Suivi de l'hydrolyse du DMF par spectroscopie Raman

L'étude de l'avancement de l'hydrolyse du DMF dans les sols TiDMF a été réalisée par spectroscopie Raman par T. Cottineau au cours de sa thèse [17]. Après un travail d'attribution des différentes bandes Raman observées, récapitulées dans le Tableau II-3, le suivi de la cinétique de l'hydrolyse par spectroscopie Raman est apparu possible via l'étude de deux bandes Raman situées à 866 et 891 cm^{-1} .

Ces deux bandes sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongations symétriques des liaisons $\text{CH}_3\text{-N}$ du DMF et du DMAcI (Figure II-12).

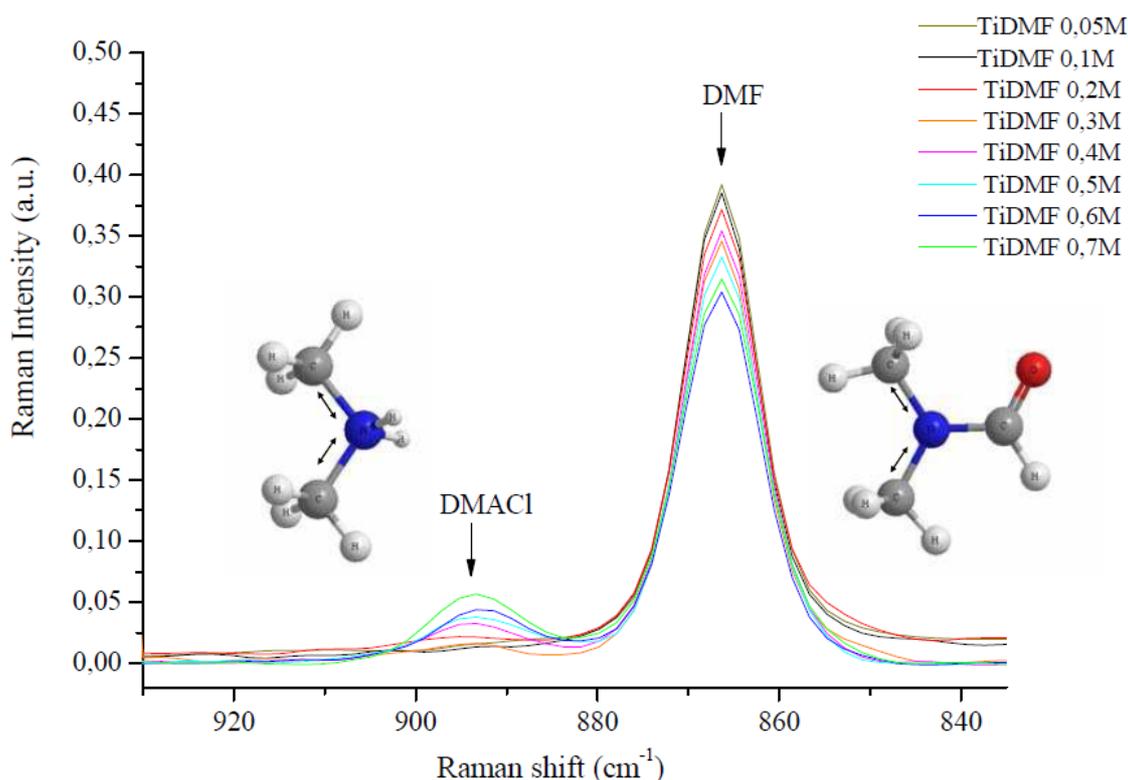


Figure II-12 : Bandes Raman de DMF et DMACI dans des sols TiDMF de différentes concentrations, après vieillissement pendant un mois

L'analyse de l'aire de ces deux bandes permet d'étudier et de quantifier l'avancement de la réaction d'hydrolyse du DMF. Cette méthode a été validée après vérification de la linéarité de la mesure des aires de ces deux pics en fonction du taux d'hydrolyse. Pour ce faire, T. Cottineau avait préparé des échantillons de référence correspondant à un sol TiDMF d'une concentration donnée. Les solutions ainsi préparées contiennent différentes quantités de DMACI et de DMF, de telle sorte que la somme $[DMF] + [DMACI]$ (concentration de chaque produit) soit constante et égale à la concentration de DMF initialement présente dans un sol frais, par exemple $9,18 \text{ mol.L}^{-1}$ pour un sol TiDMF à $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en titane.

Après soustraction du fond continu, modélisé par une droite entre 815 et 940 cm^{-1} , les deux pics sont décomposés en fonctions de type Pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne) de formules :

$$y = y_0 + A \left[\underbrace{\mu \cdot \frac{2}{\Pi} \cdot \frac{\omega}{4 \cdot (x - x_c)^2 + \omega^2}}_{\text{Lorentz}} + \underbrace{(1 - \mu) \cdot \frac{\sqrt{4 \cdot \ln(2)}}{\sqrt{\Pi} \cdot \omega} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \ln(2)}{\omega^2} (x - x_c)^2}}_{\text{Gauss}} \right]$$

Avec :

y_0 : décalage à l'origine de la fonction.

A : aire du pic.

μ : taux de Lorentzienne.

ω : largeur à mi hauteur de la fonction.

x_c : centre du pic.

En étudiant les spectres des solutions de références, T. Cottineau a ainsi montré que le pourcentage de DMACI formé, mesuré sur les spectres Raman en calculant le rapport de l'aire de la bande attribuée au DMACI sur la somme des aires des deux bandes du DMACI et du DMF, est proportionnel à la fraction molaire de DMACI attendue dans le mélange DMACI + DMF préparé (Figure II-13).

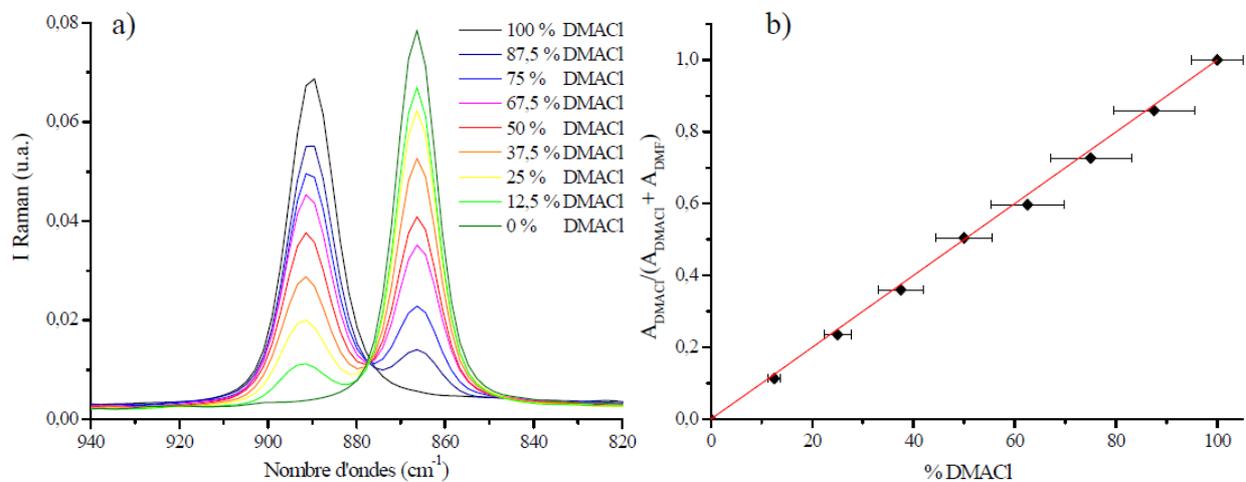


Figure II-13 : a) Spectre Raman de mélanges de référence de DMF + DMACI ; b) Corrélation aire normalisée du pic 890 cm⁻¹ / pourcentage de DMACI formé

Dans les sols TiDMF, la quantité de DMF hydrolysé (en %) s'écrit donc :

$$\text{DMF}_{\text{hydrolysé}} = 100 \cdot \frac{A_{\text{DMACI}}}{A_{\text{DMF}} + A_{\text{DMACI}}}$$

Avec A_{DMACI} et A_{DMF} : aires des pics à 891 et 866 cm⁻¹ respectivement.

L'étude de la cinétique d'hydrolyse du DMF dans un sol TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ a mis en évidence deux phases distinctes dans le processus d'hydrolyse (Figure II-14) : une phase rapide durant les 300 premières heures, puis une étape plus lente jusqu'à l'équilibre de la réaction. Cette transition correspond à un taux d'hydrolyse de 32%. A ce stade, 2Cl/Ti ont été consommés pour la production de DMACl, sur les 3,4 Cl/Ti initialement présents.

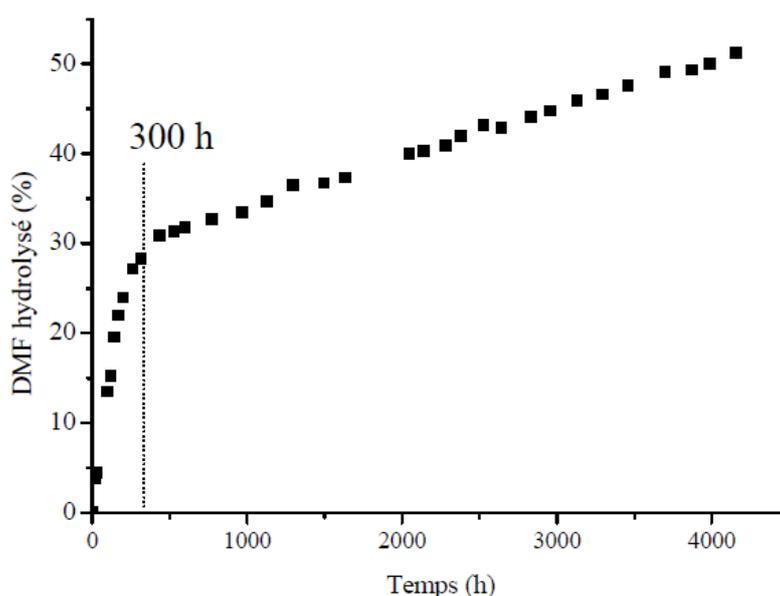


Figure II-14 : Taux d'hydrolyse du DMF dans un sol TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du temps

Lors du mélange de $TiOCl_2$ avec le DMF, la forte acidité de la solution favorise l'hydrolyse du DMF, d'où une première étape très rapide. Parallèlement, la condensation des octaèdres de titane libère de l'eau. Cette production d'eau, associée à la consommation de l'acide chlorhydrique lors de l'hydrolyse, augmente le pH de la solution, favorisant la polymérisation du réseau d'oxyde. Dans une deuxième étape, l'hydrolyse du DMF est ralentie par la hausse du pH, il y a moins de HCl disponible. La polymérisation du réseau d'oxyde est alors également sensiblement ralentie, contrairement à ce qui est généralement observé avec les alcoxydes de titane dont l'hydrolyse spontanée est catalysée par addition d'eau acide ou basique.

Plus récemment T. Cottineau montrera par une analyse fine des spectres Raman qu'il existe deux types de DMF, l'un libre et l'autre lié au titane [35]. Le DMF est en effet une base de Lewis forte, connu pour se lier à des cations métalliques via son atome d'oxygène [36]. Le

domaine 500-750 cm^{-1} révèle la présence de deux bandes Raman, à 663 et 690 cm^{-1} , attribuées au $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ du DMF libre en solution et au DMF lié au titane respectivement. Cette observation permet de justifier la présence des groupements carboxylates complexés au réseau d'oxyde de titane révélée par l'étude infrarouge menée par A. Rouet déjà discutée précédemment. Par un suivi de l'évolution de l'intensité de ces deux bandes au cours du temps, il a pu compléter le mécanisme de l'hydrolyse du DMF.

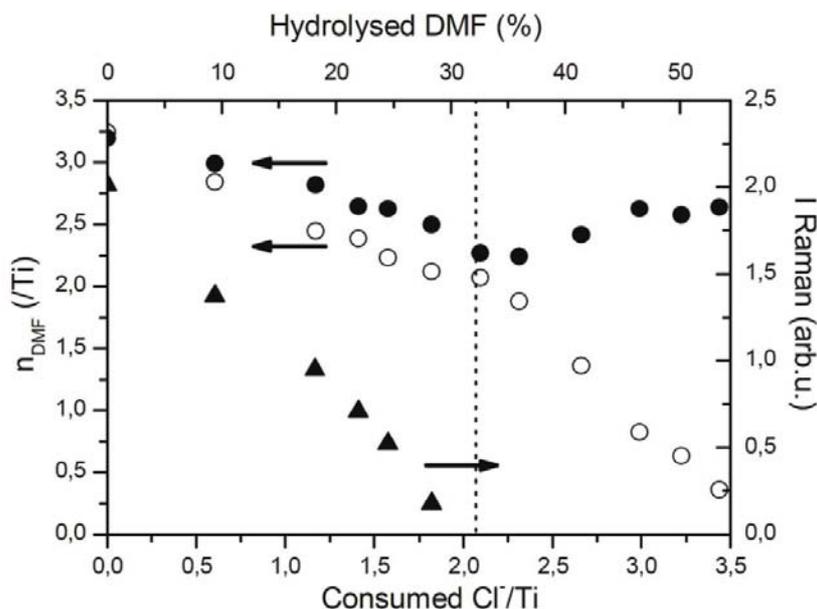


Figure II-15 : Evolution de l'intensité des modes Raman 663 (●) et 690 cm^{-1} (○) caractéristiques du DMF libre et lié respectivement, en fonction de différents paramètres : avancement de l'hydrolyse, nombre de Cl^- consommés par Ti, nombre de DMF par Ti

Au début de la réaction, la moitié du DMF disponible (fraction molaire de 3,2 DMF/Ti) entre dans la coordinence du titane (Figure II-15). A partir de la consommation de 0,5 Cl^- par titane, l'hydrolyse a lieu indifféremment pour des molécules de DMF libre ou liées au titane. Lorsque que le taux de 32% d'hydrolyse est atteint (correspondant à la consommation de 2 Cl^- /Ti), la cinétique d'hydrolyse ralentit car la hausse du pH inhibe la protonation du DMF libre, première étape du mécanisme d'hydrolyse [12,37]. En revanche, le DMF lié continue de s'hydrolyser car le titane joue le rôle d'acide de Lewis. La légère augmentation de l'intensité du mode relatif au DMF libre au-delà de 32% d'hydrolyse peut s'expliquer par la condensation du réseau d'oxyde de titane, qui relargue en solution une fraction du DMF initialement lié.

II.2.2 Taille et charge de surface des nanoparticules dans les sols TiDMF

Au cours de sa thèse, B. Todorova a étudié la taille des nanoparticules contenues dans des sols TiDMF de différentes concentrations par DLS (Dynamic Light Scattering), encore appelée Spectroscopie de Corrélation de photons [20]. L'appareil utilisé était un Zetasizer Nano ZS de marque Malvern, permettant d'avoir accès, in situ, au diamètre hydrodynamique de nanoparticules de l'ordre de 1 nm.

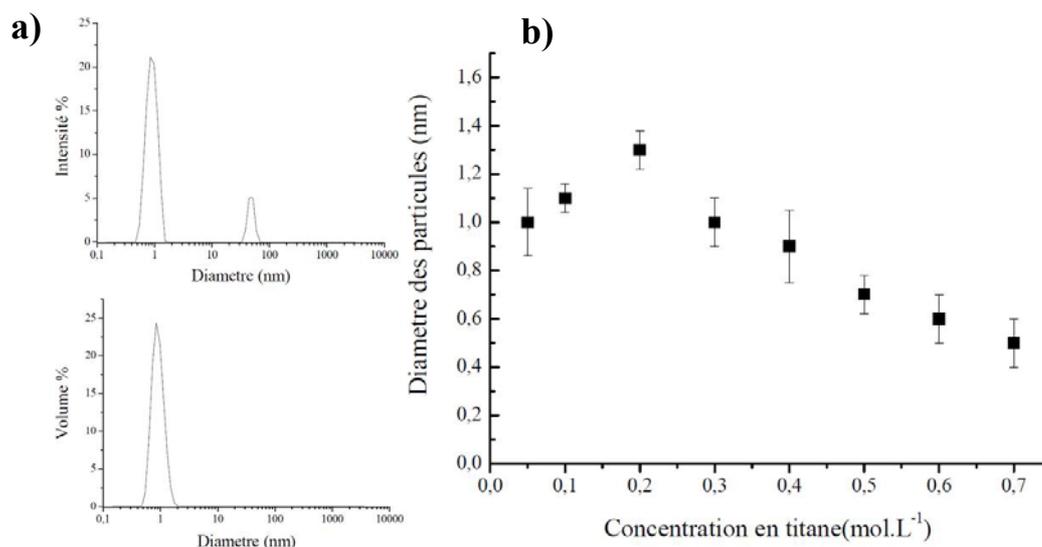


Figure II-16 : (a) Distribution en intensité (haut) et en volume (bas) de la taille des nanoparticules dans le sol TiDMF vieilli 1 jour avec $[Ti] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) Evolution, avec la concentration en titane, du diamètre hydrodynamique des nanoparticules des sols TiDMF vieillis pendant un jour [20]

La Figure II-16a montre la distribution en taille des nanoparticules dans un sol TiDMF avec $[Ti] = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparé, représentatif des distributions observables dans des sols TiDMF de toutes concentrations. Sur la distribution en intensité de lumière diffusée (haut), deux populations de particules sont visibles, une population centrée sur un diamètre de 1 nm, une seconde centrée à environ 50 nm. La présence de cette deuxième population n'est cependant pas forcément représentative. En effet, l'intensité de la lumière diffusée par une particule de rayon r est proportionnelle à r^6 , donc les grosses particules diffusent beaucoup plus de lumière que les petites. La proportion des grosses particules est probablement très faible devant celle des plus petites. En effet, la distribution en volume de solution (bas), qui donne une vue plus réaliste de l'importance relative des différentes tailles de particules. Ainsi le deuxième pic à 50 nm caractérisant les grosses particules n'apparaît même pas. Cela signifie que les grosses particules visibles sur la distribution en intensité sont très peu nombreuses et représentent un volume très faible dans la suspension. Leur observation peut résulter de la

présence d'oxyde de titane polymérisé ou d'impuretés dans la solution. La population des nanoparticules en suspension dans les sols TiDMF apparaît donc monodisperse en taille.

Les diamètres hydrodynamiques des nanoparticules contenus dans des sols de différentes concentrations déterminés par cette technique sont compris entre 0,5 et 1,3 nm (Figure II-16b). Ces mesures ont été réalisées un jour après la synthèse des échantillons.

Le diamètre hydrodynamique croît de façon monotone avec la concentration jusqu'à un diamètre maximum de 1,3 nm pour une concentration égale à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Au-delà de cette concentration, le diamètre décroît linéairement avec l'augmentation de la concentration jusqu'à un diamètre de 0,5 nm pour une concentration de $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'hypothèse formulée pour rendre compte de cette évolution du diamètre hydrodynamique des nanoparticules en fonction de la concentration est la suivante. Jusqu'à une concentration de $[\text{Ti}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, l'augmentation de la taille pourrait être due à un léger effet de condensation des clusters, peu protégés en surface par des groupements complexants. Au-delà de la concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une part le DMF se lie en partie aux atomes de titane, et d'autre part le pH de la solution devient suffisamment acide pour hydrolyser le DMF, notamment celui qui est lié aux cations métalliques. Ainsi, l'hydrolyse du DMF chimisorbé laisserait des groupements méthanoates à la surface des particules, ayant pour conséquence de réduire le diamètre des nanoparticules, effet s'accroissant avec la concentration.

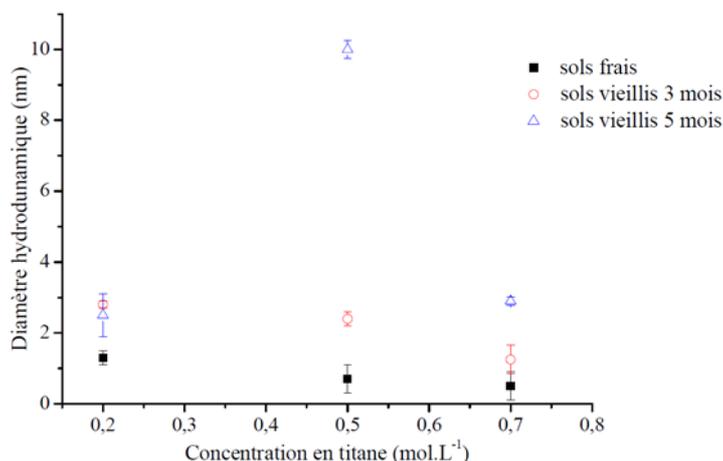


Figure II-17 : Variation de la taille des particules dans les sols TiDMF avec le temps [20]

Par suite, avec le vieillissement de sols, le diamètre hydrodynamique des particules croît (Figure II-17) du fait de la polycondensation des nanoparticules d'oxyde de titane, parallèlement à l'hydrolyse du DMF, pour former six mois après synthèse un réseau polymérique (gélification).

Afin d'étudier la stabilité des sols, qui restent stables plusieurs mois en solution, le potentiel zêta des nanoparticules dans les sols TiDMF a été évalué via la mesure de la mobilité électrophorétique des particules. La conversion entre la mobilité mesurée via le Zetasizer Nano ZS et le potentiel zêta a été effectuée à partir de la loi de Henry :

$$\mu_E = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi}{3\eta} f(\kappa a)$$

où ξ : potentiel zêta (V)

μ_E : mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

η : viscosité (Pa.s)

$\varepsilon\varepsilon_0$: constante diélectrique du fluide ($\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

κa : facteur correspondant au rapport entre le rayon de la particule (a) et l'épaisseur de la double couche électrique (κ^{-1})

Trois modèles usuels permettent de déterminer le potentiel des particules en suspension en fonction des caractéristiques des solutions. La valeur du facteur κa renseigne sur le modèle existant (Henry, Hückel, Smoluchowski) le plus adapté à un échantillon donné. Dans le cas des sols TiDMF, B. Todorova a montré que les trois modèles donnent des résultats proches. La raison en est que pour des valeurs de potentiel zêta inférieures à 50 mV, la mobilité électrophorétique varie quasi linéairement avec le potentiel zêta, le choix du modèle utilisé n'est alors pas très critique [38].

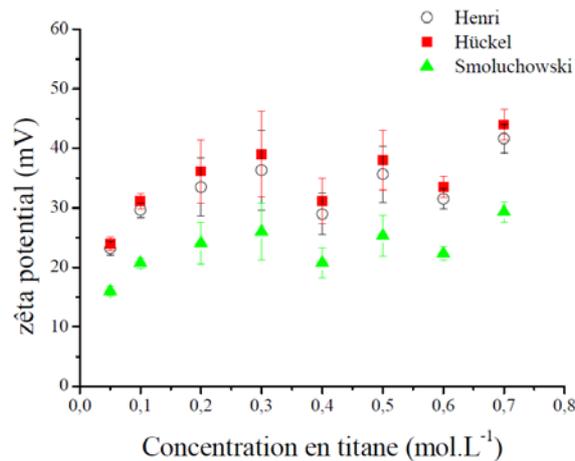


Figure II-18 : Comparaison du potentiel zêta des particules dans les sols TiDMF, calculé par les différents modèles [20]

Les mesures du potentiel zêta des nanoparticules dans les sols TiDMF en fonction de la concentration en titane sont présentées sur la figure Figure II-18, pour les trois modèles

utilisés. Le fait important à constater ici est que la charge de surface des particules est positive, ce qui est compatible avec un milieu fortement acide. Cette charge positive pourrait en partie être due aux molécules de DMF chimisorbées à la surface de l'oxyde de titane, mises en évidence par spectroscopie Raman.

II.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse se révèle un outil particulièrement intéressant dans l'étude et la caractérisation de complexes moléculaires, notamment des polyoxométallates (POMs) [39]. Dans le but de formuler plus directement et précisément la composition chimique des nanoparticules de titane contenues dans les sols TiDMF, la spectrométrie de masse s'est avérée particulièrement appropriée.

Ne disposant pas au laboratoire d'équipement de ce type, nous avons bénéficié ponctuellement de différentes installations de la région, notamment au Laberca (école vétérinaire Oniris) et à l'INRA, à Nantes, puis au CRMPO (Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest) de Rennes. Les équipements ainsi utilisés différant sensiblement dans leurs caractéristiques et qualités de résolution, les spectres présentés dans ce chapitre ont été acquis, sauf mention contraire, sur l'équipement Bruker Micro-Tof QII du CRMPO de Rennes (coll. P. Jéhan).

Chronologiquement parlant, nous avons débuté nos expérimentations au Laberca, puis parallèlement à l'INRA, à Nantes. Pour l'analyse et l'exploitation des spectres, nous n'avons pu réellement nous appuyer sur les compétences de nos interlocuteurs, leurs champs de compétences étant plutôt axés sur les systèmes biologiques (identification de protéines, polluants environnementaux...). Les enseignements tirés des acquisitions présentées dans cette partie l'ont donc été initialement de façon empirique, avant d'être validées en utilisant des outils de simulation dédiés à l'analyse chimique accessibles au CRMPO de Rennes, dont le champ de compétences s'étend également à l'étude de complexes moléculaires.

Toutes les acquisitions effectuées, aussi bien au Laberca, à l'INRA ou au CRMPO l'ont été sur des spectromètres de masse à injection par électrospray (dénomination ESI, voir description du dispositif expérimental en Annexe). Dans cette configuration, l'échantillon est nébulisé par application d'un fort potentiel à la sortie d'un fin capillaire, pour former de fines gouttelettes chargées. Les gouttelettes sont ensuite désolvatées par chauffage, avant d'éclater en microgouttelettes, leur densité de charge devenant trop importante. Cette technique est qualifiée de technique d'ionisation « douce », permettant l'obtention en majorité d'ions

moléculaires. Typiquement, pour assurer une bonne désolvatation, la température appliquée est en général de l'ordre de 200°C minimum. L'application d'une telle température n'est pas neutre pour les sols TiDMF, la température favorisant la polymérisation en gel et par suite l'obstruction du capillaire.

Pour cette raison, les spectres présentés dans cette partie ont tous été acquis sur des sols TiDMF peu concentrés avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelques tests effectués avec des sols plus concentrés ont conduit à un bouchage du capillaire d'injection très rapide ainsi que, beaucoup plus problématique, la formation d'un important dépôt solide d'oxyde de titane dans l'appareil. L'accessibilité aux pièces internes de tels spectromètres pour nettoyage étant très limitée, nous avons restreint notre étude aux sols TiDMF faiblement concentrés ($[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ en titane) et fraîchement préparés (donc peu polymérisés) afin de minimiser les risques de formation de dépôts.

Dès la fin de la synthèse jusqu'à l'acquisition des spectres, l'échantillon est conservé dans un pilulier en verre entièrement rempli (environ 2 mL), afin de réduire le volume de gaz au-dessus du liquide susceptible de déplacer l'équilibre des réactions. Le pilulier est surmonté d'un bouchon vissé à septum, qui présente l'avantage d'assurer une bonne étanchéité et d'autoriser un prélèvement aisé du sol à travers le septum via une seringue. Ce protocole sera appliqué à tous les échantillons caractérisés par spectrométrie de masse, qu'il soit neutre, peroxydés ou réduits, bien que dans ce chapitre nous ne nous intéressons qu'au sol TiDMF neutres, donc en l'absence d'illumination.

II.3.1 Etude du pic majoritaire $m/z = 245$

Sur un spectre de masse, un ion moléculaire apparaît sous forme d'un amas de pics, repéré en abscisses par son rapport m/z (m : masse de l'ion moléculaire; z : sa charge électrique). Dans un même amas, l'espacement entre les pics varie selon $1/z$ et renseigne donc sur la charge de l'ion. Si l'espacement est de $\Delta(m/z) \approx 1$, l'ion est mono-chargé, si l'espacement est de $\Delta(m/z) \approx 0,5$ l'ion est doublement chargé, etc.

Par ailleurs, le nombre de pics et leur intensité relative résultent de combinaisons des différents isotopes des atomes constituant l'ion moléculaire. Le point clé pour déterminer la composition chimique de l'ion moléculaire observé est alors de déterminer le pic de l'amas principalement composé des isotopes majoritaires des atomes de l'ion, qualifié de pic « m_0 ». Les atomes que l'on retrouve dans les sols TiDMF sont le titane, le chlore, le carbone l'oxygène, l'azote et l'hydrogène.

Tableau II-4 : Abondance naturelle des isotopes stables des atomes constituant les sols TiDMF [40]

Isotopes	Masses	Abondance naturelle
¹ H	1,007825035	99,985(1) %
² H	2,014101778	0,015(1) %
¹² C	12	98,90(3) %
¹³ C	13,00335483	1,10(3) %
¹⁴ N	14,003074	99,634(9) %
¹⁵ N	15,00010897	0,366(9) %
¹⁶ O	15,99491463	99,762(15) %
¹⁷ O	16,9991312	0,038(3) %
¹⁸ O	17,9991603	0,200(12) %
³⁵ Cl	34,96885272	75,77(7) %
³⁷ Cl	36,96590262	24,23(7) %
⁴⁶ Ti	45,9526294	8,0(1) %
⁴⁷ Ti	46,951764	7,3(1) %
⁴⁸ Ti	47,9479473	73,8(1) %
⁴⁹ Ti	48,9478711	5,5(1) %
⁵⁰ Ti	49,9447921	5,4(1) %

Les abondances naturelles des isotopes stables de ces atomes sont listées dans le Tableau II-4. On y remarque que l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxygène présentent tous un isotope largement majoritaire (abondance naturelle $\geq 98,9$ %). Cela signifie, en première approximation, que ces quatre éléments contribuent de façon équivalente à l'intensité de chaque pic d'un même amas.

En revanche, le titane présente cinq isotopes d'abondance non négligeable, même si l'un est fortement majoritaire (⁴⁸Ti), et le chlore deux. Ce sont donc les combinaisons isotopiques de ces deux éléments qui vont principalement conditionner les intensités relatives des pics d'un même amas (Figure II-19).

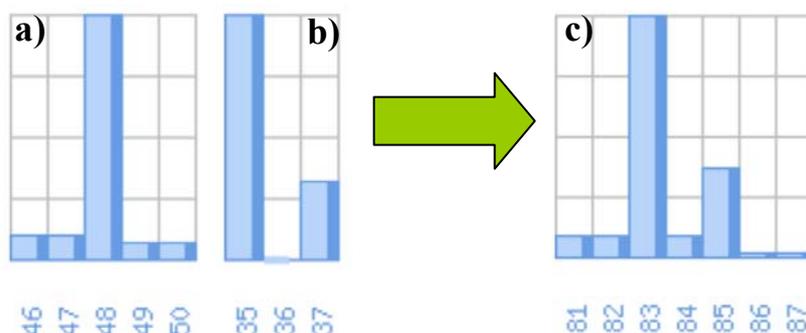


Figure II-19 : (a) Spectre de masse théorique du titane; (b) spectre de masse théorique du chlore; (c) spectre de masse théorique d'un ion moléculaire TiCl

Sur la Figure II-20 est présenté le spectre de masse d'un sol TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparé, en mode d'ionisation positif (seuls les ions moléculaires chargés positivement sont détectés). Pour des raisons techniques inhérentes aux caractéristiques de l'appareil, aucune masse inférieure à $m/z = 100$ n'est détectable. La zone d'acquisition a été limitée jusqu'à $m/z = 1000$, aucun composé n'ayant été détecté au-delà de $m/z = 900$.

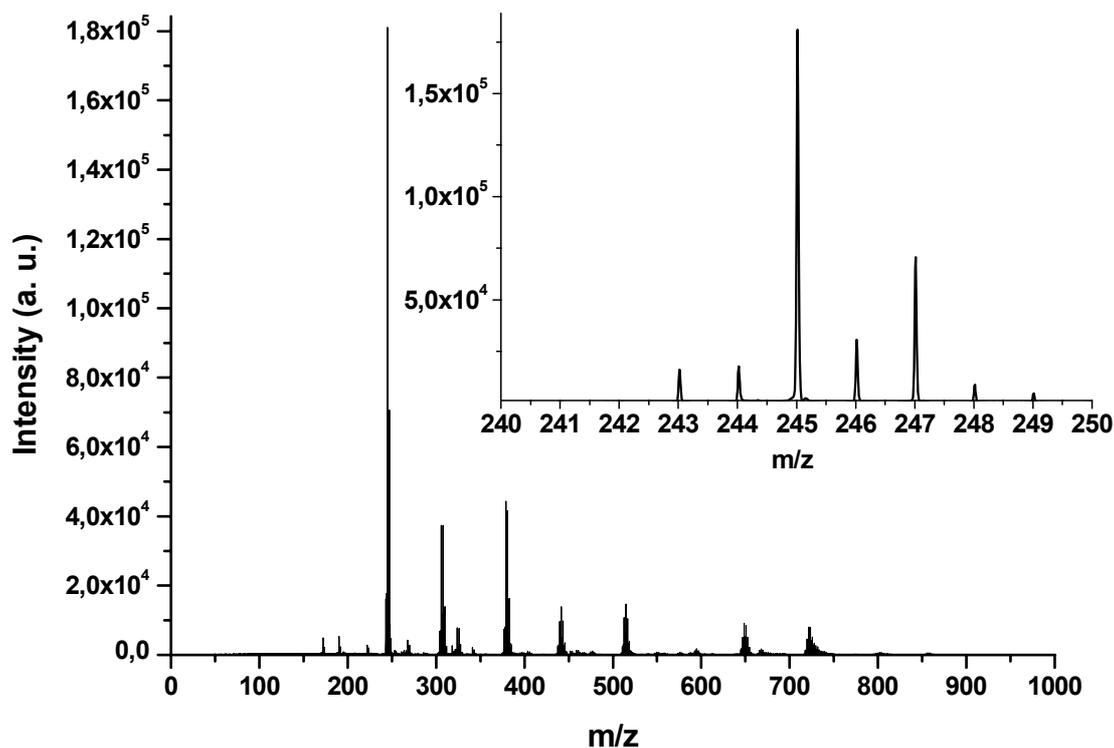


Figure II-20 : Spectre de masse d'un sol avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ frais dans la zone $0 < m/z < 1000$;
Insert : agrandissement de la zone $240 < m/z < 250$

Le premier commentaire est que l'on observe quasi-exclusivement des ions moléculaires mono-chargés. Quelques ions doublement chargés ont été observés, mais d'intensité trop faible pour être modélisés et identifier leur composition chimique.

On note la présence d'un amas fortement majoritaire, dont le pic principal émerge à $m/z = 245$. L'identification du composé correspondant apparaît comme très importante car pas moins de onze autres amas semblent dériver de celui-ci par incrémentations successives de masses 73,05 et/ou 133,88 qui correspondent à la masse du DMF et du TiOCl_2 respectivement.

Nous nous sommes donc dans un premier temps focalisé sur l'étude de ce pic 245 (Figure II-20). Cet amas a été modélisé, via le logiciel dédié DataAnalysis 4.0, afin d'aider à la détermination de sa composition chimique. Parmi la liste de formulations chimiques possibles proposées par le logiciel, la formulation $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{TiCl}]^+$ apparaît comme la plus pertinente,

l'écart massique et le facteur de correspondance propre au logiciel étant minimisés. L'amas théorique extrapolé de cette formulation et l'amas expérimental modélisé concordent ainsi avec une précision inférieure à 1 ppm (Figure II-21). L'ion moléculaire identifié à la masse 245 semble donc être une nanoparticule constitué d'un seul atome de titane, associé à un atome de chlore et une ou plusieurs espèces organiques.

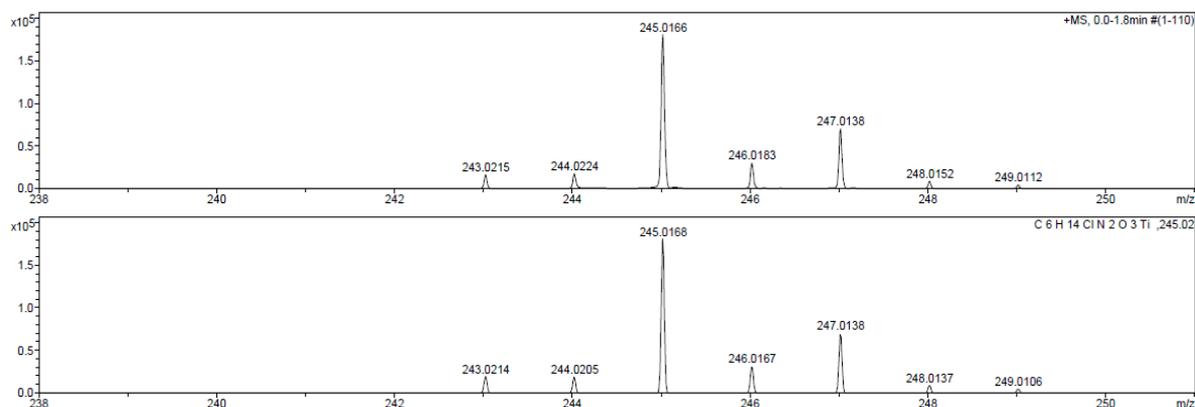


Figure II-21: Amas $m/z=245$ expérimental modélisé (haut); amas $m/z=245$ simulé à partir de la formulation $C_6H_{14}N_2O_3TiCl$ (bas)

A partir de cette formulation chimique brute, l'objectif est de proposer une structure du complexe cohérente pour cet ion moléculaire. En excluant le titane et le chlore, la formulation de la partie organique du complexe est donc $C_6H_{14}N_2O_3$, pouvant correspondre à deux molécules de DMF (formulation C_3H_7NO) plus un atome d'oxygène. Déduite de ces observations, une structure tétraédrique constituée d'un atome de titane coordonné par un oxygène O^{2-} et un ion chlorure, et complexé par deux molécules de DMF dans son proche environnement est proposée (Figure II-22). Une telle structure est cohérente avec la charge positive de l'ion moléculaire observé.

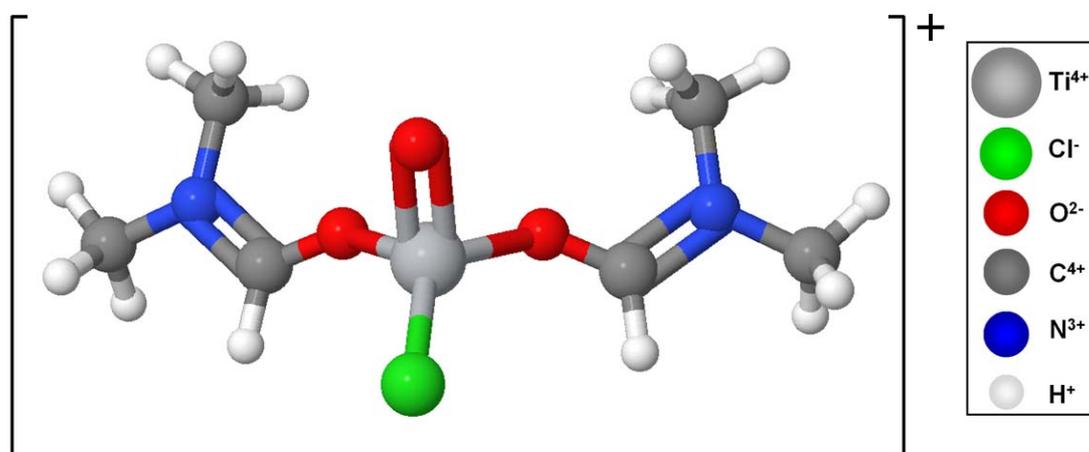


Figure II-22 : Structure proposée pour l'ion moléculaire $m/z=245$

II.3.2 Validation de la structure du complexe 245 avec DMF D₇

Si la structure présentée Figure II-22 apparaît dans un premier temps comme satisfaisante, elle reste à ce stade hypothétique. Dans le but de valider ce modèle, un sol TiDMF, toujours de concentration $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, a été préparé, cette fois dans du DMF isotopiquement marqué, les sept atomes d'hydrogène substitués par sept atomes de deutérium. Le spectre d'un tel sol, acquis par I. Freuze de la plate-forme PIAM d'Angers sur un spectromètre de masse à analyseur à piège d'ions Esquire 3000 Plus (Bruker), est présenté Figure II-23.

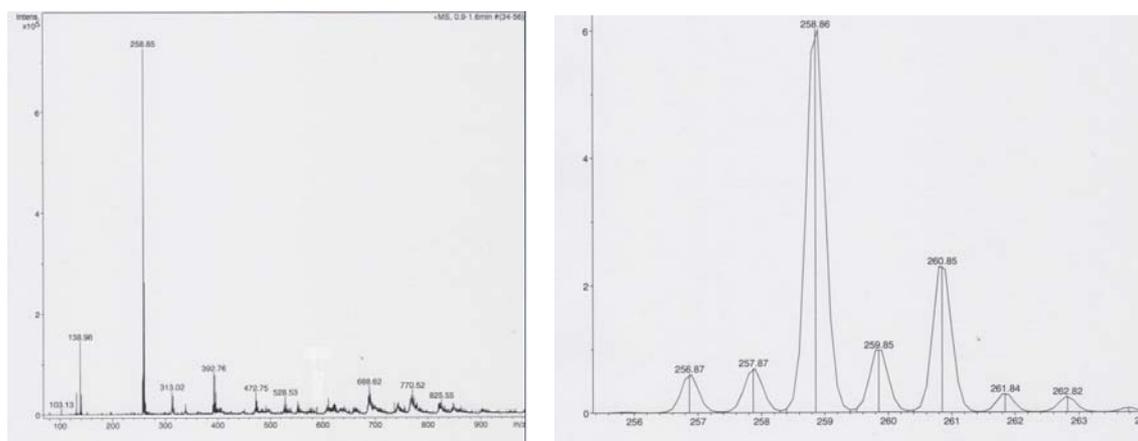


Figure II-23 : Spectre de masse d'un sol TiDMF préparé dans du DMF D₇ (gauche); ion moléculaire majoritaire d'un sol TiDMF préparé dans du DMF D₇ (droite)

L'amas majoritaire apparaît dès lors non plus à la masse $m/z = 245$, mais à la masse 259. Un agrandissement de cet amas (Figure II-23, droite) permet de constater que son profil en termes d'intensités relatives des pics, est similaire à celui de l'amas 245 observé dans un sol TiDMF classique (Figure II-21, haut). Cela signifie donc que la composition chimique des deux ions moléculaires correspondants est identique. La différence de masse $\Delta(m/z)$ entre les deux amas majoritaires vaut $\Delta(m/z) = 259 - 245 = 14$, ce qui correspond à la différence de masse entre deux molécules de DMF isotopiquement marqué et deux molécules de DMF classique. Le modèle structural proposé Figure II-22 pour l'amas 245, avec deux molécules de DMF dans le proche environnement du titane, semble donc validé.

La structure tétraédrique de ce complexe peut néanmoins sembler surprenante compte tenu des informations structurales récoltées jusqu'ici sur les sols TiDMF. En effet, au début de ce chapitre, l'étude de la structure des sols et des gels menée par T. Cottineau [17] avait mis en évidence une complexation octaédrique des atomes de titane, formant des clusters d'octaèdres plus ou moins condensés selon la concentration en titane et le vieillissement des sols. Il faut cependant noter que ces modèles structuraux ont été proposés sur la base de caractérisations de

sols frais et concentrés ($[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$) ou de sols dilués âgés d'un mois ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Aucun modèle structural n'avait pu être proposé pour des sols peu concentrés et frais, par manque d'information significative obtenue par EXAFS ou MET haute résolution. Par ailleurs, si la géométrie octaédrique a été validée par l'analyse du signal XANES, seule une coordinance oxygénée avait été retenue lors de l'affinement du signal.

Comme expliqué au début de cette partie, seuls des sols très peu concentrés, avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, et fraîchement préparés ont pu être caractérisés par spectrométrie de masse. Cette gamme de sols restait jusqu'alors assez méconnue. Considérant ces faibles niveaux de concentration et de vieillissement, observer une majorité de complexes monomériques de titane en coordinance tétraédrique n'est pas forcément en contradiction avec les modèles structuraux précédemment proposés. Il faut cependant garder à l'esprit que la spectrométrie de masse est une technique qui peut être en partie destructive. Ainsi, des ligands faiblement liés au cation métalliques, telles des molécules d'eau, peuvent être arrachés pendant la phase de désolvation de l'analyse SM.

II.3.3 Identification de séries massiques

L'analyse plus exhaustive du spectre de masse global du sol TiDMF $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de la Figure II-20, dans la zone $m/z = 100$ à 1000 , révèle un fait particulièrement intéressant qui a grandement facilité son interprétation. En effet, la très grande majorité des amas d'intensité suffisante pour être identifiés sont liés entre eux par des écarts massiques redondants, de valeurs $x*73,05 + y*133,88$ (avec $0 < x < 4$ et $0 < y < 3$), les valeurs $73,05$ et $133,88$ correspondant à la masse du DMF et du précurseur TiOCl_2 respectivement.

Ainsi, trois séries d'amas ont pu être identifiées, à partir de trois complexes « primaires » différents. La quasi-totalité des amas observables appartient à l'une ou l'autre série, par addition incrémentielle d'une ou plusieurs molécules de DMF et/ou d'une ou plusieurs molécules de TiOCl_2 . Ces trois séries massiques sont compilées dans le Tableau II-5. Les formulations chimiques brutes qui y sont indiquées ont été validées par simulation avec des écarts avec les spectres expérimentaux inférieurs à 5 ppm .

Tableau II-5 : Séries massiques identifiées dans un sol TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

	m/z	Composition	Formulation
Série 1	171,9632	S1	TiClC₃H₇O₂N
	245,0161	S1 + DMF	TiClC ₆ H ₁₄ O ₃ N ₂
	305,8435	S1 + TiOCl ₂	Ti ₂ Cl ₃ C ₃ H ₇ O ₃ N
	318,0686	S1 + 2DMF	TiClC ₉ H ₂₁ O ₄ N ₃
	378,8965	S1 + DMF + TiOCl ₂	Ti ₂ Cl ₃ C ₆ H ₁₄ O ₄ N ₂
	439,7241	S1 + 2TiOCl ₂	Ti ₃ Cl ₅ C ₃ H ₇ O ₄ N
	451,9490	S1 + 2DMF + TiOCl ₂	Ti ₂ Cl ₃ C ₉ H ₂₁ O ₅ N ₃
	512,7771	S1 + DMF + 2TiOCl ₂	Ti ₃ Cl ₅ C ₆ H ₁₄ O ₅ N ₂
	585,8295	S1 + 2DMF + 2TiOCl ₂	Ti ₃ Cl ₅ C ₉ H ₂₁ O ₆ N ₃
	646,6579	S1 + DMF + 3TiOCl ₂	Ti ₄ Cl ₇ C ₆ H ₁₄ O ₆ N ₂
	719,7107	S1 + 2DMF + 3TiOCl ₂	Ti ₄ Cl ₇ C ₉ H ₂₁ O ₇ N ₃
	792,7637	S1 + 3DMF + 3TiOCl ₂	Ti ₄ C ₁₇ C ₁₂ H ₂₈ O ₈ N ₄
Série 2	324,9538	S2	Ti₂ClC₆H₁₄O₅N₂
	458,8342	S2 + TiOCl ₂	Ti ₃ Cl ₃ C ₆ H ₁₄ O ₆ N ₂
	531,8872	S2 + TiOCl ₂ + DMF	Ti ₃ Cl ₃ C ₉ H ₂₁ O ₇ N ₃
	592,7144	S2 + 2TiOCl ₂	Ti ₄ Cl ₅ C ₆ H ₁₄ O ₇ N ₂
	665,7679	S2 + 2TiOCl ₂ + DMF	Ti ₄ Cl ₅ C ₉ H ₂₁ O ₈ N ₃
	799,6471	S2 + 3TiOCl ₂ + DMF	Ti ₅ Cl ₇ C ₉ H ₂₁ O ₉ N ₃
	872,7014	S2 + 2DMF + 3TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₇ C ₁₂ H ₂₈ O ₁₀ N ₄
Série 3	465,7188	S3	Ti₄Cl₃C₃H₇O₇N
	538,7722	S3 + DMF	Ti ₄ Cl ₃ C ₆ H ₁₄ O ₈ N ₂
	599,5996	S3 + TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₅ C ₃ H ₇ O ₈ N
	611,8245	S3 + 2DMF	Ti ₄ Cl ₃ C ₉ H ₂₁ O ₉ N ₃
	619,8063	S3 + DMF + DMACl	Ti ₄ Cl ₄ C ₈ H ₂₂ O ₈ N ₃
	672,6525	S3 + DMF + TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₅ C ₆ H ₁₄ O ₉ N ₂
	745,7056	S3 + 2DMF + TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₅ C ₉ H ₂₁ O ₁₀ N ₃
	806,5336	S3 + DMF + 2TiOCl ₂	Ti ₆ Cl ₇ C ₆ H ₁₄ O ₁₀ N ₂
	818,7586	S3 + 3DMF + TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₅ C ₁₂ H ₂₈ O ₁₁ N ₄
	826,7406	S3 + 2DMF + DMACl + TiOCl ₂	Ti ₅ Cl ₆ C ₁₁ H ₂₉ O ₁₀ N ₄
	834,7217	S3 + DMF + TiOCl ₂ + 2DMACl	Ti ₅ Cl ₇ C ₁₀ H ₃₀ O ₉ N ₄
	850,6876	S3 – DMF + 4DMACl	Ti ₅ Cl ₉ C ₈ H ₃₂ O ₇ N ₄
	879,5869	S3 + 2DMF + 2TiOCl ₂	Ti ₆ Cl ₇ C ₉ H ₂₁ O ₁₁ N ₃
	753,6890	S3 + DMF + TiOCl ₂ + DMACl	Ti ₅ Cl ₆ C ₈ H ₂₂ O ₉ N ₃
	761,6711	S3 + TiOCl ₂ + 2DMACl	Ti ₅ Cl ₇ C ₇ H ₂₃ O ₈ N ₃

Le complexe primaire (noté S1 : Figure II-24a) de la première série apparaît à la masse 172. L'ion 245 préalablement identifié est dérivé de ce complexe 172 par addition d'une molécule de DMF. La structure proposée pour cet ion 172 est donc directement inspirée de celle de l'ion 245, avec une base TiOCl , mais un seul DMF dans le proche environnement du titane.

L'ion primaire de la seconde série (noté S2 : Figure II-24b) contient deux atomes de titane, un atome de chlore et probablement deux molécules de DMF et trois atomes d'oxygène.

De son côté, la troisième série dérive d'un complexe primaire (noté S3 : Figure II-24c) contenant quatre atomes de titane, trois atomes de chlore, une molécule de DMF et six atomes d'oxygène, pontant probablement les atomes de titane entre eux. Les structures des trois complexes primaires présentées Figure II-24 sont des représentations données à titre d'illustration, jugées cohérentes avec les formulations chimiques brutes identifiées.

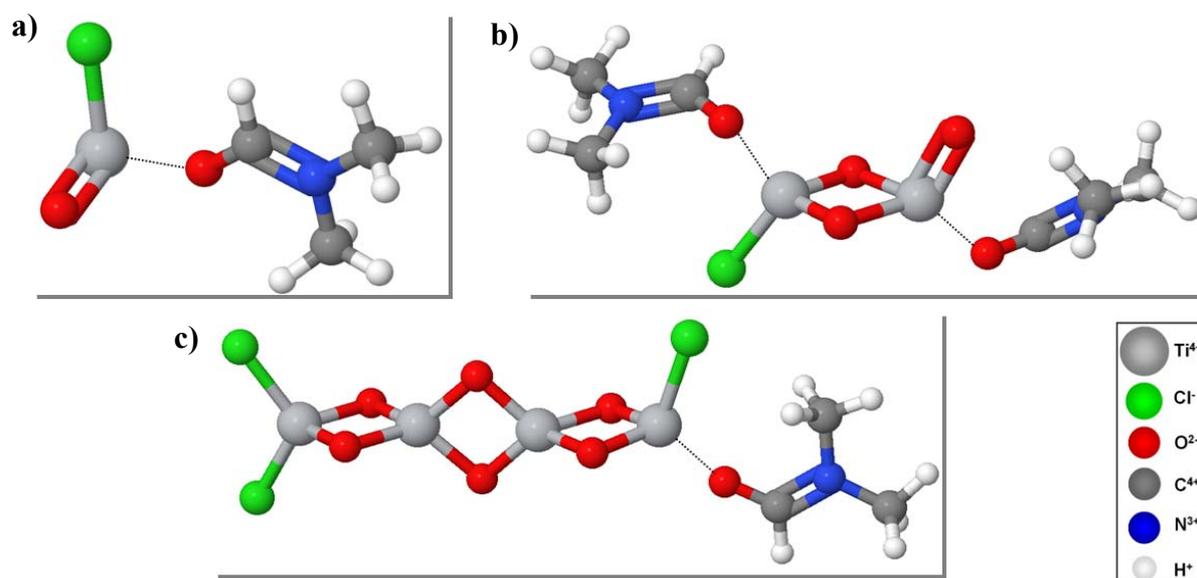


Figure II-24 : Structure probable des complexes primaires de : (a) la Série 1; (b) la Série 2; (c) la Série 3

Il est important de noter que la présence des ions les plus massifs (en dehors des complexes S1, S2 et S3) ne reflètent probablement pas un phénomène de condensation graduelle mais plutôt un artefact expérimental. La présence de groupements TiOCl_2 directement issus du précurseur de titane dans ces complexes traduirait ainsi deux phénomènes.

Tout d'abord, une dissolution très incomplète du précurseur, probablement due à un taux d'hydrolyse encore faible à ce stade précoce de vieillissement, et donc à la faible quantité d' HCl consommé. Le pH n'est certainement pas suffisamment élevé pour initier une forte

polymérisation des particules. L'hydrolyse n'est toutefois pas inexistante. En effet, certains des ions les plus massifs de la troisième série présentent un troisième incrémentiel massique, de valeur +7,98. Cette valeur correspond exactement à la différence de masse entre une molécule de DMACl et une molécule de DMF. Cela suggère la présence de DMACl, donc que la réaction d'hydrolyse du DMF a bien lieu, même dans des sols aussi peu concentrés.

Ensuite, l'observation d'adduits incrémentiels de TiOCl_2 , de DMF et même de DMACl traduit probablement une désolvatation inhomogène des nanoparticules dans le spectromètre. Certaines de ces molécules restent probablement en surface des nanoparticules ou bien sont entraînées accidentellement par les complexes ioniques à travers le spectromètre, et sont alors détectés comme des complexes massifs mais artificiels. Finalement, les complexes S1, S2 et S3 sont probablement les seuls à refléter sans ambiguïté un phénomène de polymérisation des nanoparticules.

En considérant donc que les ions les plus massifs observés seraient plutôt des groupements moléculaires plus ou moins artificiels générés au sein du spectromètre, les sols TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ apparaissent relativement homogènes, en terme de polycondensation, avec en très forte majorité des complexes de titane monomériques, et quelques clusters à un stade précoce de polymérisation, jusqu'à quatre tétraèdres de titane condensés. Si une telle prédominance des complexes monomériques par rapport aux clusters plus condensés (de l'ordre d'un facteur 20 en intensité) apparaît relativement logique compte tenu de la concentration et de l'état de fraîcheur des sols, il faut garder à l'esprit qu'une tentative de quantification sur un tel système serait très hasardeuse. En effet, comme indiqué en introduction de cette partie, la température d'injection de l'ordre de 200°C a une influence sur les sols TiDMF, et un fort dépôt, probablement d'oxyde de titane, est observable sur certaines parties internes du spectromètre après le passage d'une série d'échantillon, malgré la faible concentration. Cela traduit une perte sensible d'information, et il est fort possible que des ions plus condensés soient ainsi « perdus » avant d'atteindre le détecteur. De plus, compte tenu de la très forte concentration en DMF ($\sim 13 \text{ mol.L}^{-1}$) par rapport à celle du titane ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), la question de la qualité de la désolvatation peut également se poser. Le point d'ébullition du DMF est en effet assez haut, 153°C , et la température dans la chambre d'injection étant de 200°C , la désolvatation n'est peut-être pas optimale. Une quantité importante de solvant peut rester dans l'environnement de l'ion moléculaire, écrantant quelque peu le potentiel appliqué pour guider les ions chargés vers le détecteur. Néanmoins, le fait qu'aucun cluster contenant plus de quatre atomes de titane n'ait été observé montre certainement que leur formation dans de tels sols, si elle a lieu, reste très marginale.

Pour conclure sur l'analyse du spectre de la Figure II-20, aucun complexe octaédrique du titane n'a donc été observé pour un sol TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, pas plus que, de façon peut-être plus surprenante, de complexe protoné. Le mode d'injection par électrospray est notamment reconnu pour former des ions moléculaires chargés naturellement ou par protonation. Dans les sols TiDMF, les ions portent intrinsèquement la charge positive (voir résultats DLS et zétamétrie), sans protonation.

II.3.4 Identification de composés organiques

Outre des complexes du titane, quelques molécules organiques ont également pu être observées, principalement lors de nos expérimentations au Laberca de Nantes, où des sols âgés de plusieurs semaines furent testés. Ainsi, pour des sols TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ âgés d'un mois, la présence de DMACl a clairement été mise en évidence, à travers l'observation d'un ion à la masse $m/z = 127,10$ (Figure II-25). Le nombre de pics et leur intensité relative montrent que cet amas contient un seul atome de chlore mais pas de titane. La formulation proposée est $[\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}]^+$, correspondant à deux molécules de diméthylamine (DMA) chargées $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]^+$, autour d'un ion chlorure Cl^- . L'observation de DMA^+ seul n'était pas possible du fait de la faible masse de cet ion ($m/z = 46$), le spectromètre utilisé au Laberca ne pouvant pas détecter les espèces en-dessous de $m/z = 50$.

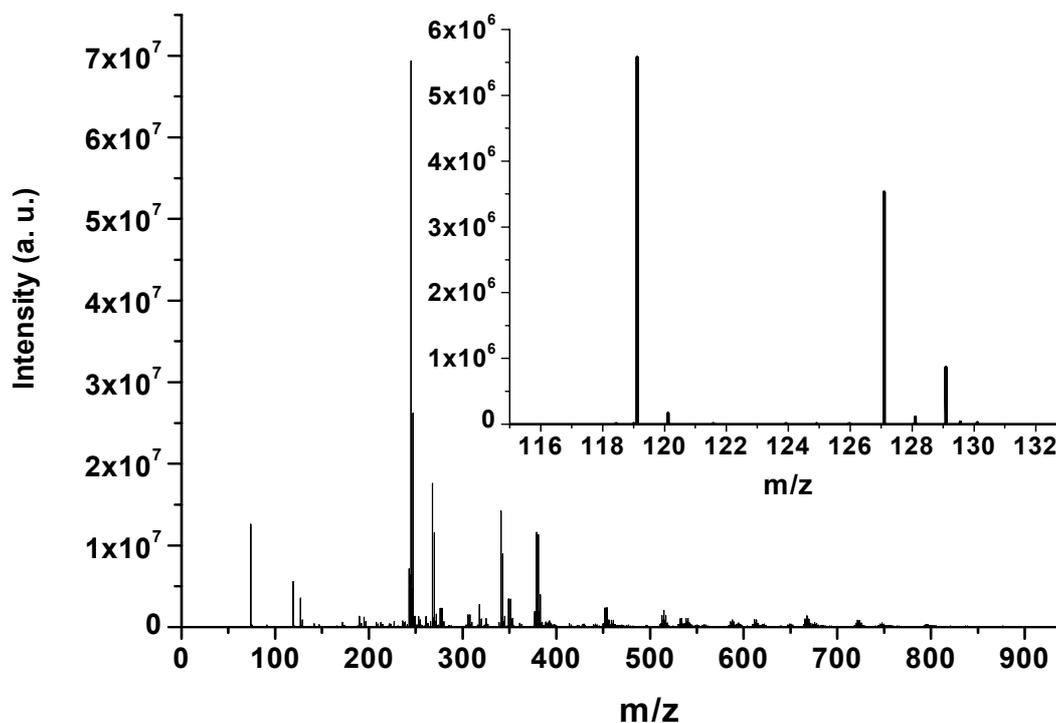


Figure II-25 : Spectre de masse d'un sol TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ âgé d'un mois;
Insert : agrandissement de la zone $m/z = 115-135$

Dans quelques spectres, la présence d'un dérivé du DMF, la tetraméthylurée ($C_5H_{12}N_2O$), semble avoir été identifiée, à travers l'observation de son dérivé triplement protoné apparaissant à la masse $m/z = 119,12$ (Figure II-25). Son observation a cependant été rare et assez aléatoire, ne permettant pas de déterminer si ce composé est un produit de la dégradation, naturelle ou photo-induite du DMF, ou bien le produit d'une réaction parasite dans le spectromètre.

II.3.5 Conclusion sur la caractérisation de sols TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ par spectrométrie de masse

L'étude de sols TiDMF par spectrométrie de masse a permis d'identifier de nouveaux complexes de titane dans des sols avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, dont la composition chimique suggère une coordinence tétraédrique, bien qu'une structure octaédrique a été mise en évidence lors de travaux précédents (étude XANES et EXAFS) sur des sols TiDMF plus concentrés. Les faibles niveaux de concentration et de vieillissement des échantillons ayant pu être testés pourraient expliquer cette différence structurale, d'autant que la dissolution du précurseur de titane dans ces sols apparaît très incomplète, même après plusieurs semaines de vieillissement. En effet, des molécules du précurseur de $TiOCl_2$ sont clairement identifiées, comme adduits incrémentiels de nombreux complexes observés. Ainsi, les complexes massifs comportant plusieurs molécules de $TiOCl_2$ et/ou de DMF sont selon toute vraisemblance des complexes « artificiels », dont les entités $TiOCl_2$ voire certaines des molécules de DMF sont entraînées par de plus petits complexes ioniques à travers le spectromètre. Bon nombre de complexes recensés dans le Tableau II-5 reflètent donc à la fois une dissolution incomplète du précurseur de titane en solution, ainsi qu'un processus de désolvatation incomplet des nanoparticules dans le spectromètre. A contrario, les complexes de base notés S1, S2 et S3 semblent bien montrer un degré de polymérisation variable des nanoparticules de titane, jusqu'à quatre tétraèdres condensés. Ce degré de polymérisation apparaît globalement homogène, avec en large majorité des complexes monomériques, et beaucoup plus marginalement des clusters condensés à deux et quatre atomes de titane.

L'étude du pic majoritaire apparaissant à la masse $m/z = 245$ a permis de l'associer à un monomère de titane coordonné par un oxygène O^{2-} et un ion chlorure, avec deux molécules de DMF dans son proche environnement. Cette structure a été validée par comparaison avec

un sol préparé à partir de DMF isotopiquement marqué D_7 , avec observation d'un décalage du pic majoritaire de la valeur attendue $\Delta(m/z) = +14$.

L'étude de sols TiDMF âgés de plus d'un mois n'a pas été possible, car générateur de dépôt trop important au sein du spectromètre, dû probablement à la température imposée à la sortie du capillaire d'injection. L'observation d'une transition attendue de la coordinence des complexes de titane vers une coordinence octaédrique n'a ainsi pas été possible.

II.4 Modélisation du complexe 245 caractéristique des sols TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

L'étude par spectrométrie de masse de sols TiDMF dilués frais a notamment permis d'identifier un ion moléculaire fortement majoritaire à la masse $m/z = 245$. La détermination de sa composition chimique nous autorise à proposer une structure associée à ce complexe (Figure II-22). La validation de ce modèle nécessite alors une phase de modélisation, afin de déterminer une géométrie relaxée stable de la structure, responsable des propriétés physiques du complexe. Tout particulièrement, la détermination du diagramme d'énergie de la structure relaxée est une étape cruciale dans la caractérisation des sols et gels TiDMF, car elle doit permettre d'interpréter les propriétés d'absorption macroscopique observées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Cette phase sera particulièrement intéressante pour l'étude des sols TiDMF oxydés et réduits dans les chapitres III et IV respectivement.

Les calculs numériques DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, voir présentation en annexe D) ont été menés en utilisant le code Aimpro (Ab Initio Modelling PROgram), en imposant une charge positive +1 au complexe, conformément aux résultats de spectrométrie de masse et zétamétrie. Une cellule de calcul cubique relativement large a été définie autour de la molécule, de 50 unités atomiques de côté ($= 26,5 \text{ \AA}$), afin d'éliminer les contributions inter-molécules. La taille du complexe modélisé étant limité, et la cellule de calcul suffisamment large pour isoler le complexe, un seul point k est défini dans l'espace réciproque.

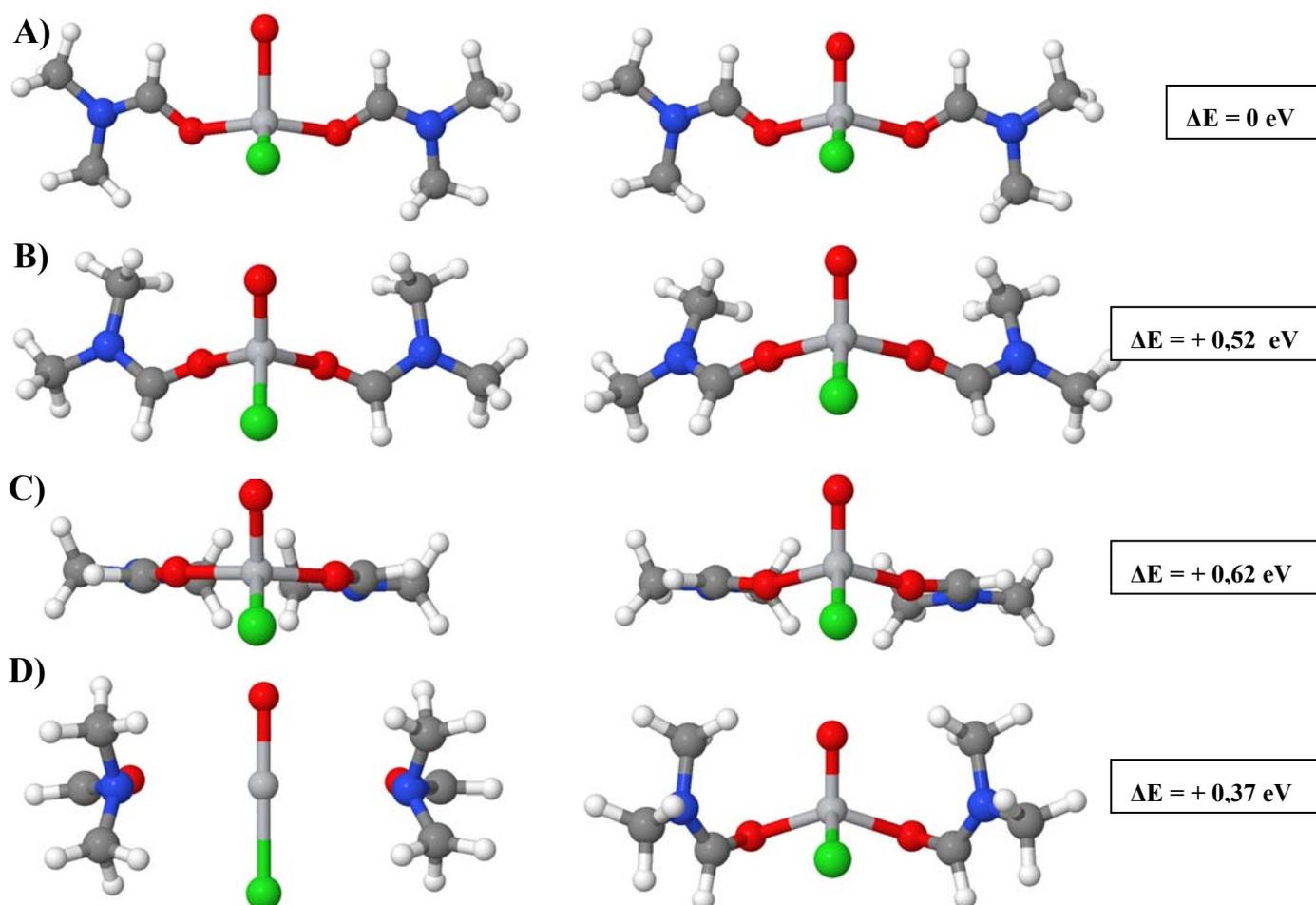
Les atomes de titane, d'oxygène, d'azote et de chlore sont représentés par une base (*basis set*) de 40 orbitales gaussiennes chacun (base *dddd*), l'atome de carbone par une base de 38 orbitales gaussiennes (base *pdddp*), et l'atome d'hydrogène par une base de 12 orbitales gaussiennes (base *ppp*). Le nombre d'orbitales gaussiennes élevé pour chaque atome permet une meilleure description de la fonction d'onde. Cela se paye néanmoins en termes de temps

de calcul, mais le nombre limité d'atomes à relaxer dans notre cas (< 30) limite cet inconvénient.

II.4.1 Définition d'une géométrie optimisée :

A partir de la composition chimique définie précédemment par spectrométrie de masse, plusieurs calculs de relaxation ont été menés, à partir de géométries initiales différentes, afin de déterminer la configuration géométrique d'énergie minimale. Une fois le « squelette » O=Ti-Cl défini par spectrométrie de masse, les principaux degrés de liberté résident dans l'angle formé par l'oxygène, le titane et le chlore, ainsi que la position initiale des molécules de DMF.

Différentes structures relaxées sont ainsi présentées Figure II-26 (colonne de droite), ainsi que leur géométrie de départ (colonne de gauche) et l'énergie relative globale associée à chaque structure.



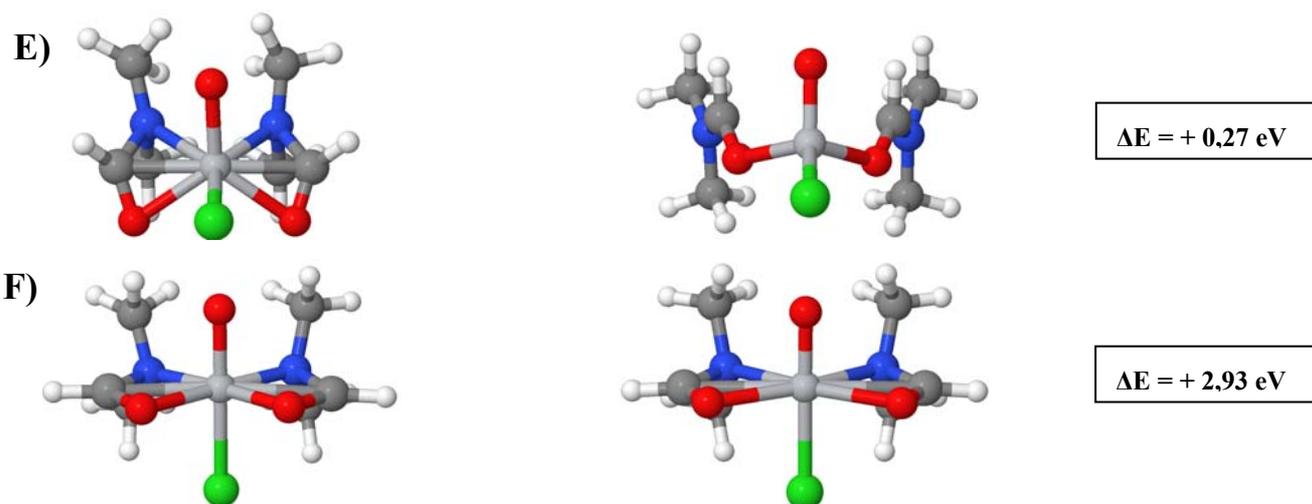


Figure II-26 : Exemples de structures initiales (colonne de gauche) et relaxées (colonne de droite) modélisant le pic 245

La structure A présente l'énergie la plus faible. Comme attendu, la géométrie la plus stable se développe autour du titane en coordination tétraédrique, avec les deux DMF dans le champ de ligands. Ceux-ci apparaissent symétriques dans un miroir, passant dans le plan vertical O-Ti-Cl, par rapport à la feuille. Les structures relaxées B à E diffèrent par la position des molécules de DMF par rapport à l'atome de titane, mais apparaissent significativement moins favorables énergétiquement. Enfin, la structure F testait la mobilité de la double liaison (C=N ou C=O) au sein de la molécule de DMF, en positionnant cette partie de la molécule en « cycle » autour du titane, avec les atomes d'azote et d'oxygène placés à équidistance du titane. La structure relaxée reste très proche de la géométrie initiale, mais apparaît très défavorable énergétiquement.

La géométrie relaxée la plus favorable est donc la structure A, qui est représentée sur la Figure II-27.

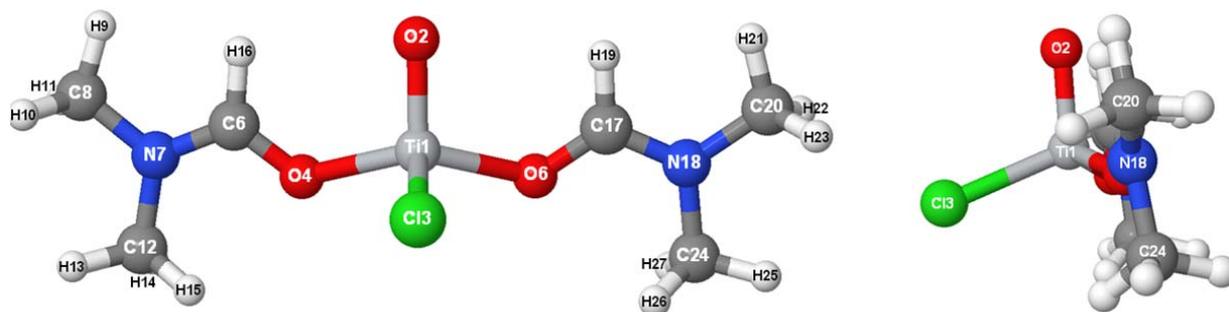


Figure II-27 : Structure relaxée par calcul DFT du complexe 245 vue de face (à gauche) et vue de profil (à droite)

L'étude des distances de liaison inter-atomiques de cette structure, compilées dans le Tableau II-6, donne des indications sur la nature des liaisons. Ainsi, la distance entre le titane et l'atome d'oxygène n'appartenant pas aux DMF, "Ti1"-O2", est de 1,62Å, synonyme d'une liaison double Ti=O [41,42]. Cette distance, de même que la liaison Ti-Cl d'environ 2,18Å, est une longueur de liaison classique pour ce genre de complexes. Les longueurs de liaisons au sein des molécules de DMF sont également conformes aux distances rapportées dans la littérature [43], avec des liaisons C-H autour de 1,10Å et des liaisons N-C(H₃) de l'ordre de 1,44Å.

Tableau II-6 : Distances et angles au sein de la structure relaxé du complexe 245

Atomes		Distances (Å)		Atomes		Angles	
Ti1	O2	1,62	± 0,01	O2 - Ti1 - Cl3	109,3°	± 0,1	
Ti1	Cl3	2,18	± 0,01	Cl3 - Ti1 - O4	107,6°	± 0,1	
Ti1	O4	1,95	± 0,01	Cl3 - Ti1 - O5	106,3°	± 0,1	
Ti1	O5	1,95	± 0,01	O2 - Ti1 - O4	103,6°	± 0,1	
				O2 - Ti1 - O5	104,4°	± 0,1	
				O4 - Ti1 - O5	125,0°	± 0,1	
Atomes		Distances (Å)		Atomes		Distances (Å)	
O4	C6	1,27	± 0,01	O5	C17	1,27	± 0,01
C6	H13	1,10	± 0,01	C17	H19	1,10	± 0,01
C6	N7	1,31	± 0,01	C17	N18	1,31	± 0,01
N7	C8	1,44	± 0,01	N18	C20	1,44	± 0,01
C8	H9	1,10	± 0,01	C20	H21	1,10	± 0,01
C8	H10	1,10	± 0,01	C20	H22	1,10	± 0,01
C8	H11	1,10	± 0,01	C20	H23	1,10	± 0,01
N7	C12	1,44	± 0,01	N18	C24	1,44	± 0,01
C12	H13	1,10	± 0,01	C24	H25	1,10	± 0,01
C12	H14	1,10	± 0,01	C24	H26	1,10	± 0,01
C12	H15	1,10	± 0,01	C24	H27	1,10	± 0,01

Il faut cependant noter le cas particulier des liaisons N-CH-O, dû probablement à la mobilité de la double liaison. Dans le cas d'une molécule de DMF isolée, la distance C-O a été calculée autour de 1,22Å, synonyme de double liaison. La distance C-N a quant à elle été trouvée autour de 1,35Å, position intermédiaire entre une liaison C-N simple (1,47Å) et double (1,3Å), quoique sensiblement plus proche d'une liaison double. Le calcul donne ainsi une probabilité de présence de la liaison double autour de la liaison C-O légèrement supérieure, du fait de l'électronégativité légèrement supérieure de l'oxygène.

Cet état de fait semble inversé dans le cas de la relaxation du complexe 245. La liaison C-N apparaît alors comme une liaison double, fixée à 1,3Å, tandis que la liaison C-O est calculée à environ 1,27Å, distance intermédiaire entre une liaison C-O simple (1,43Å) et double (1,22Å). Cela traduit probablement le fait que l'interaction de la molécule de DMF

avec le titane intervient via l'oxygène terminal de la molécule, repoussant la double liaison autour de la liaison C-N

La géométrie autour du titane central se présente sous la forme d'un tétraèdre légèrement distordu, avec des angles dérivant de moins de 5° par rapport à la valeur de 109° d'un tétraèdre idéal, mis à part l'angle O4-Ti-O5, impliquant les oxygènes associés au DMF sensiblement plus ouvert, autour de 125°.

II.4.2 Diagramme d'énergie et corrélation avec l'expérimental :

Le calcul de relaxation DFT permet de déterminer la position et le remplissage des niveaux d'énergie de la structure relaxée présentée dans le paragraphe II.2.3.1. Le diagramme d'énergie associée à celle-ci est présenté Figure II-28.

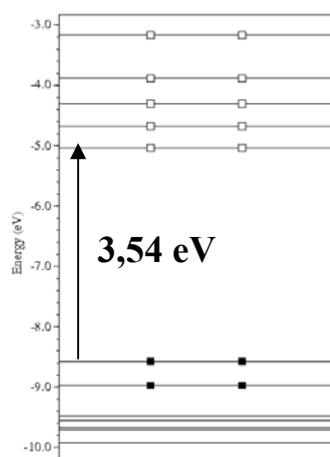


Figure II-28 : Diagramme d'énergie du complexe 245 relaxé

Ainsi le gap calculé est d'environ 3,54 eV. L'intérêt est alors de comparer cette valeur théorique du gap à sa valeur expérimentale, qui peut être déterminée graphiquement à partir des caractérisations par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, le coefficient d'absorption du sol peut être déduit de la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{(-Abs)} = e^{(-\alpha \cdot l)}$$

Avec l : l'épaisseur de l'échantillon traversé.

α : coefficient d'absorption linéaire (en cm^{-1})

Abs : absorbance (sans unité)

Le calcul du coefficient d'absorption α permet de tracer une courbe de Tauc. Cette méthode graphique permet de déterminer le type et la valeur du gap dans les semi-

conducteurs, en traçant la quantité $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n$ en fonction de l'énergie incidente E (eV) = $h\nu$. La valeur de l'exposant n rend compte du type de gap du semi-conducteur : il est de 2 dans le cas d'une transition directe et de 0,5 dans le cas d'une transition indirecte.

La valeur du gap E_g peut ainsi être estimée en traçant la quantité $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^n$ en fonction de l'énergie E et en extrapolant la partie linéaire de la courbe à la valeur zéro de l'absorption. La comparaison de la taille des domaines linéaires et la qualité de l'accord entre les points expérimentaux et le calcul renseignent également sur la valeur de n la plus probable et donc sur la présence d'un gap direct ou indirect.

Pour un sol avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ frais, conformément à ce qui avait été déterminée dans la thèse de B. Todorova, le nombre de points à considérer pour l'extrapolation de la partie linéaire est beaucoup plus important pour une valeur de $n = 0,5$ que pour une valeur de $n = 2$, la régression linéaire est donc de meilleure qualité pour un gap indirect ($n = 0,5$). Le gap estimé graphiquement à partir des données expérimentales est alors d'environ 3,30 eV (Figure II-29).

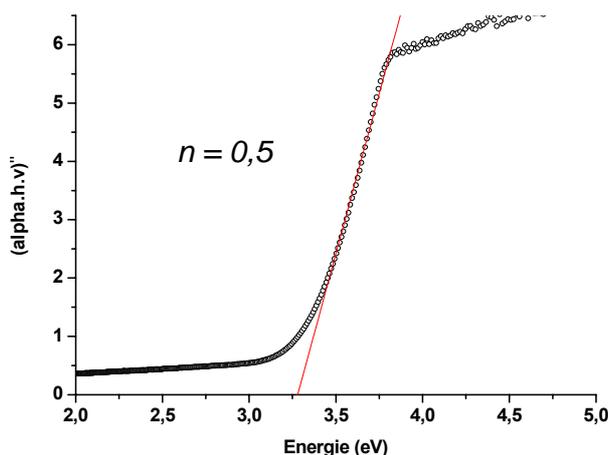


Figure II-29 : Diagramme de Tauc pour un sol TiDMF frais avec $[\text{Ti}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Le gap calculé apparaît donc sensiblement supérieur à celui estimé graphiquement (3,54 eV contre 3,30 eV). Il faut cependant noter que le code Aimpro utilisé pour les calculs DFT est reconnu comme relativement imprécis pour le calcul des gaps optiques [44].

De plus, le spectre d'absorption est une moyenne des différentes espèces absorbantes du sol, ici des complexes de titane plus ou moins polymérisés. Même si les résultats de spectrométrie de masse montrent une large majorité de complexes monomériques de titane, une faible contribution de clusters polymériques, de gaps sensiblement plus faibles, peut venir s'ajouter. Toujours est-il que d'un point de vue purement qualitatif, l'ensemble apparaît relativement cohérent.

Si les paramètres de calcul utilisés, somme toute assez basiques et ne tenant pas compte des effets de solvant et de force ionique de la solution, peuvent être à l'origine des écarts calcul / expérience, la structure modélisée elle-même peut ne pas être représentative des complexes existant en solution. En effet, ces calculs sont basés sur des formulations de complexes extrapolées des expériences de spectrométrie de masse. S'il ne fait guère de doute que les formulations proposées correspondent bien aux amas observés sur les spectres expérimentaux, la géométrie des complexes identifiés, si elle est initialement totalement inconnue, est sujette à interprétation de l'expérimentateur. Dans le cas de la modélisation du complexe 245 qui nous intéresse ici, la géométrie laisse peu de place à interprétation, compte tenu de la validation de la présence des deux DMF et de l'atome de chlore. Reste la question de la représentativité des complexes identifiés sur le spectre avec les espèces effectivement en solution. La spectrométrie de masse est en effet une technique en partie destructive, et des ligands faiblement liés aux cations métalliques peuvent être arrachés durant la phase de désolvatation, telles des molécules d'eau. La coordinence du cation métallique pourrait donc être différente en solution, ainsi donc que la symétrie du complexe.

Il apparaît alors intéressant d'étudier la relaxation du complexe 245 avec une coordinence complétée par des molécules d'eau pour obtenir une géométrie octaédrique. Deux configurations ont été étudiées, avec deux molécules d'eau en position « ortho » (Figure II-30a) et « para » (Figure II-30b).

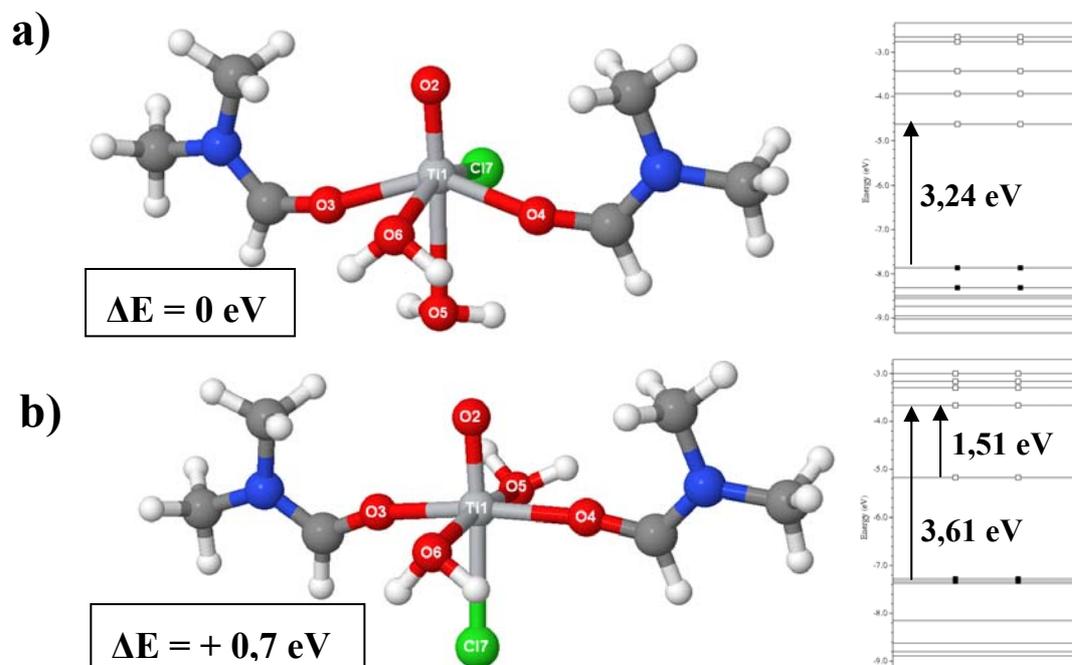


Figure II-30 : Structures relaxées et diagrammes d'énergie associés du complexe 245 en géométrie octaédrique par ajout de deux molécules d'eau dans la coordinence du titane : (a) molécules d'eau en position "ortho"; (b) molécules d'eau en position "para"

Les distances inter-atomiques autour du titane central dans les complexes octaédriques de la Figure II-30 sont données dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Distances inter-atomiques autour du titane pour les complexes en géométrie octaédrique

Liaisons	Atomes	Distances (Å) dans le complexe « ortho »	Distances (Å) dans le complexe « para »
Ti - O	Ti - O2	1,62 ± 0,01	1,64 ± 0,01
Ti - O(DMF)	Ti - O3	2,02 ± 0,01	1,97 ± 0,01
	Ti - O4	2,02 ± 0,01	1,98 ± 0,01
Ti - O(H₂)	Ti - O5	2,47 ± 0,01	2,13 ± 0,01
	Ti - O6	2,15 ± 0,01	2,15 ± 0,01
Ti - Cl	Ti - Cl7	2,25 ± 0,01	2,48 ± 0,01

De façon logique, le plus grand nombre de ligands autour du titane tend à allonger légèrement les distances titane-ligands par rapport à une géométrie tétraédrique. La liaison Ti1-O2 reste stable et proche de 1,6Å, synonyme de double liaison. Le ligand opposé à l'atome d'oxygène O2 (Cl17 dans la configuration « para » et O5(H₂) dans la configuration « ortho ») est alors repoussé à plus de 2,47Å.

La comparaison des deux structures relaxées de la Figure II-30 montre clairement que la position « ortho », pour les deux molécules d'eau intégrées à la coordinence est plus favorable énergétiquement avec une énergie minimisée de 0,7 eV, bien que moins symétrique. Le diagramme d'énergie calculé pour la configuration « para » montre un niveau intermédiaire vide, située à 1,51 eV en-dessous de la LUMO, ne correspondant à aucune transition optique observable dans un sol TiDMF n'ayant pas subi de traitement lumineux. En revanche, le gap calculé pour le complexe en configuration « ortho » est de 3,24 eV, valeur plus cohérente avec le gap déterminé expérimentalement (3,30 eV). Cette valeur du gap est également plus cohérente que celle calculée pour un complexe en géométrie tétraédrique.

Il semblerait donc qu'une géométrie octaédrique rende plus fidèlement compte des propriétés expérimentales, mais la question de la coordinence du titane reste ambiguë. Si une coordinence octaédrique serait plus en adéquation avec les caractérisations antérieures, la spectrométrie de masse n'a pas permis d'identifier de telles structures. A ce titre, des expériences de spectrométrie de masse à injection « cryospray » pourrait aider à trancher cette question. Cette technique est en effet moins destructive car la formation des ions ne s'effectue plus par désolvatation à haute température mais par augmentation de la polarisabilité

diélectrique des molécules (due à l'augmentation de la constante diélectrique du milieu à des températures inférieures à l'ambiante), limitant ainsi la fragmentation moléculaire et le départ des ligands. Des expériences préliminaires sur des sols TiDMF dilués et frais similaires à ceux caractérisés par spectrométrie de masse ESI classique ont été menés récemment. Les résultats sont en cours d'analyse, mais semblent prometteurs.

D'autre part, des calculs DFT plus poussés, prenant en compte les effets de solvant et de force ionique, peuvent permettre de limiter l'écart entre propriétés simulées et expérimentales.

Conclusion

Des sols et gels TiDMF peuvent être synthétisés, à température ambiante, par dissolution du précurseur $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans du N,N-diméthylformamide. Ces sols, dans la gamme de concentration en titane $0,05 \text{ mol.L}^{-1} < [\text{Ti}^{4+}] < 1,69 \text{ mol.L}^{-1}$, sont stables plusieurs mois. Avec le temps, ou un traitement thermique d'environ 24h à 70°C, les sols forment des gels, transparents dans la gamme de concentration $[\text{Ti}^{4+}] > 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$, opaques pour des concentrations inférieures. L'évolution de la structure de sol vers le gel, vraisemblablement par des réactions d'olation et d'oxolation, a précédemment pu être caractérisée par analyses EXAFS/XANES, Raman, FTIRC¹³, ¹H RMN et MET haute résolution, pour des sols frais concentrés ($[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$), des sols vieillis dilués ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), ainsi que pour des gels concentrés ($[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$). Ces caractérisations ont mis en évidence pour les sols frais une structure à base de clusters d'octaèdres de titane en environnement oxygéné, liés initialement par les sommets. Ces clusters polymérisent avec le temps pour former des plans en 2D d'octaèdres, liés par des arêtes et des sommets.

Cette phase de polymérisation est intimement liée à la réaction du solvant DMF avec le précurseur TiOCl_2 . L'apport d'HCl et d'eau via ce dernier induit une réaction d'hydrolyse du DMF, qui en consommant l'acide chlorhydrique forme du DMACl et de l'acide formique HCOOH. Cette réaction, en régulant le pH de la solution, favorise la polymérisation du réseau d'oxyde. Lorsque la valeur de 2 Cl⁻ consommés par titane est atteinte, la cinétique d'hydrolyse, initialement rapide, ralentit fortement avant d'atteindre un taux stabilisé de DMF hydrolysé. Ce comportement biphasique de la cinétique d'hydrolyse a été mis en évidence et quantifié par spectroscopie Raman. La spectroscopie infra-rouge a de son côté permis de mettre en évidence la formation attendue de carboxylates avec l'hydrolyse, et notamment leur complexation au réseau d'oxyde de titane, monodentate dans les sols, et bidentate dans les gels.

Ces résultats n'ont pu être observés par spectrométries de masse, notamment à cause de contraintes techniques, particulièrement thermique, inhérentes au processus d'injection des échantillons dans le spectromètre. Ainsi, seuls des sols TiDMF peu concentrés ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) ont pu être caractérisés. La structure de tels sols n'avait pas vraiment pu être caractérisée précédemment, par EXAFS ou MET, du fait de leur faible concentration. De façon relativement inattendue, seuls des clusters de complexes tétraédriques ont pu être observés, avec en forte majorité des complexes monomériques de titane. Des clusters en tout

début de polymérisation, comportant 2 et 4 titanes ont également pu être observés, mais de façon beaucoup plus marginale.

Un modèle de l'entité monomérique majoritaire apparaissant à la masse $m/z = 245$ a pu être défini et modélisé. La relaxation de ce complexe a permis de valider un environnement tétraédrique de l'atome de titane et de calculer un gap d'environ 3,54 eV, valeur sensiblement supérieure à celle obtenue expérimentalement (environ 3,3 eV). Il faut cependant relativiser cet écart, eu égard à la différence d'échelle dans l'obtention de ces deux gaps : à l'échelle d'un seul complexe par modélisation, et à l'échelle d'un échantillon global par absorption UV-visible. Les différents états de polymérisation, les contraintes structurales dues aux interactions inter-molécules, peuvent introduire une certaine inhomogénéité des structures électroniques dans les sols. Le calcul DFT est par ailleurs connu pour être relativement imprécis dans la détermination des gaps optiques, particulièrement pour de petites molécules. Cette phase de modélisation sera cependant particulièrement intéressante lors de l'étude de sols TiDMF oxydés et réduits, présentée dans les chapitres III et IV respectivement.

Les informations structurales extraites de la spectrométrie de masse ne corroborent donc pas directement les connaissances précédemment acquises, mais les complètent en renseignant sur un état intermédiaire des sols TiDMF fraîchement synthétisés, entre processus de dissolution du précurseur de $TiOCl_2$ dans le DMF et prémices du processus de condensation. En revanche, le passage d'échantillons vieilliss n'a pu apporter d'informations supplémentaires, notamment sur une transition attendue de l'environnement du titane vers une coordinence octaédrique, en raison d'importants dépôts dans le spectromètre facilités par la température d'injection et un état de polymérisation plus avancés de tels échantillons.

Pour pallier cet inconvénient, de récents tests préliminaires de spectrométrie de masse avec source d'injection « cryospray » ont été menés, où la formation des ions ne s'effectue plus par désolvatation à haute température mais par augmentation naturelle de la polarisabilité des molécules à des températures inférieures à l'ambiante, limitant ainsi la fragmentation moléculaire. Si des massifs de masses bien supérieures à $m/z = 1000$ ont pu être observés, le dépouillement des résultats, encore au stade embryonnaire, s'annonce long et fastidieux, bien que prometteur. Une telle technique pourrait autoriser le passage d'échantillons plus polymérisés (dilués vieilliss ou plus concentrés), afin d'étudier une plus large gamme de sols, facteur limitant à l'heure actuelle. Cette perspective apparaît indispensable pour mieux comprendre les mécanismes de polymérisation et d'oxydo-réduction photo-induites, encore trop incomplets aujourd'hui.

Références bibliographiques

- [1] H. Sutrisno, « Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane (TiO₂) micro-mesostructuré à dimensionnalité contrôlée (0D,1D,2D et 3D) », Université de Nantes, Nantes, (2001).
- [2] Brohan L., Sutrisno H., Joubert O., Caldes Rouillon M. T., Puzenat E., Rouet A., et Piffard Y., « Titanium Oxide-based Gel Polymer », U.S. Patent FR2835246.
- [3] P. Venkatesu et M. V. Prabhakara Rao, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 30, no. 2, p. 207-213, (1998).
- [4] J. A. Riddick, W. B. Bunger, et T. K. Sakano, *Organic solvents. Techniques of Chemistry*, Vol. 2., Wiley. New York: , (1986).
- [5] B. García, R. Alcalde, J. M. Leal, et J. S. Matos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, no. 6, p. 1115-1118, (1997).
- [6] K. B. Wiberg et K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 20, p. 5935-5943, (1987).
- [7] O. P. Dimitriev et V. V. Kislyuk, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 68, no. 1, p. 29-35, (2007).
- [8] T. N. Sorrell, *Organic chemistry*. 2 ed. University Science Books, (2006).
- [9] F. A. Carey et R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part A : Structure and Mechanisms*. 5 ed., Springer. (2007).
- [10] A. J. Kresge, P. H. Fitzgerald, et Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, no. 14, p. 4698-4699, (1974).
- [11] G. Fraenkel et C. Franconi, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, no. 17, p. 4478-4483, (1960).
- [12] D. Zahn, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 44, p. 12303-12306, (2003).
- [13] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 03 734 737.42003.
- [14] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 2003-5639562004.
- [15] L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, M. Caldes, O. Joubert, E. Puzenat, et A. Rouet, « Polymère sol-gel à base d'oxyde de titane », U.S. Patent 2007-00418902007.
- [16] A. Rouet, « De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie », Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, (2007).
- [17] T. Cottineau, « Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques », Université de Nantes, (2007).
- [18] B. C. Challis et J. Challis, « Reactions of the Carboxamide Group » in *The Chemistry of Amides*, Zabicky J. (ed.). New York: Wiley, (1970).
- [19] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, A. Rouet, E. Puzenat, H. Sutrisno, Y. Piffard, P.-E. Petit, et L. Brohan, *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 4, p. 1421-1430, (2008).
- [20] B. Todorova, « Propriétés physico-chimiques de solutions colloïdales photosensibles à base d'oxyde de titane », Université de Nantes, (2009).
- [21] S. Y. Venyaminov et F. G. Prendergast, *Analytical Biochemistry*, vol. 248, no. 2, p. 234-245, (1997).

- [22] Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B : Application in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry, John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- [23] U. Diebold, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 76, no. 5, p. 681-687, (2003).
- [24] P. R. McGill et H. Idriss, *Surface Science*, vol. 602, no. 24, p. 3688-3695, (2008).
- [25] D. I. Sayago, M. Polcik, R. Lindsay, R. L. Toomes, J. T. Hoeft, M. Kittel, et D. P. Woodruff, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 38, p. 14316-14323, (2004).
- [26] G. J. Fleming, K. Adib, J. A. Rodriguez, M. A. Barteau, J. M. White, et H. Idriss, *Surface Science*, vol. 602, no. 12, p. 2029-2038, (2008).
- [27] B. E. Hayden, A. King, et M. A. Newton, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 1, p. 203-208, (1999).
- [28] A. Gutiérrez-Sosa, P. Martínez-Escolano, H. Raza, R. Lindsay, P. L. Wincott, et G. Thornton, *Surface Science*, vol. 471, no. 1-3, p. 163-169, (2001).
- [29] M. Aizawa, Y. Morikawa, Y. Namai, H. Morikawa, et Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 40, p. 18831-18838, (2005).
- [30] R. E. Tanner, Y. Liang, et E. I. Altman, *Surface Science*, vol. 506, no. 3, p. 251-271, (2002).
- [31] A. Vittadini, M. Casarin, et A. Selloni, *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 117, no. 5-6, p. 663-671, (2006).
- [32] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, et M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, p. 1300-1306, (2000).
- [33] B. Jiang, H. Yin, T. Jiang, J. Yan, Z. Fan, C. Li, J. Wu, et Y. Wada, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 92, no. 2-3, p. 595-599, (2005).
- [34] L. Ojamäe, C. Aulin, H. Pedersen, et P.-O. Käll, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 296, no. 1, p. 71-78, (2006).
- [35] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, J.-Y. Mevellec, et L. Brohan, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, p. 12269-12274, (2011).
- [36] M. Asada, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, et S. Ishiguro, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. 4, p. 417-426, (2007).
- [37] R. S. Brown, A. J. Bennet, et H. Slebocka-Tilk, *Acc. Chem. Res.*, vol. 25, no. 11, p. 481-488, (1992).
- [38] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, et J. Lyklema, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 309, no. 2, p. 194-224, (2007).
- [39] H. N. Miras, D.-L. Long, P. Kögerler, et L. Cronin, *Dalton Trans.*, no. 2, p. 214-221, (2007).
- [40] CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th edition. (1993).
- [41] Richard Henry West, « Modelling the Chloride Process for Titanium Dioxide Synthesis », University of Cambridge, Clare College, (2008).
- [42] R. H. West, G. J. O. Beran, W. H. Green, et M. Kraft, *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 18, p. 3560-3565, (2007).
- [43] X. Zhou, J. A. Krauser, D. R. Tate, A. S. VanBuren, J. A. Clark, P. R. Moody, et R. Liu, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 42, p. 16822-16827, (1996).
- [44] M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, J.-S. Filhol, M. Richard-Plouet, L. Brohan, et M.-L. Doublet, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 20, p. 204501-204501-11, (2009).

Chapitre III :

Caractérisation du sol TiDMF peroxydé

Sommaire :

INTRODUCTION	111
III.1 CARACTERISATION OPTIQUE ET VIBRATIONNELLE	111
III.1.1 PREPARATION DE SOLS TiDMF PEROXYDES.....	111
III.1.1.1 Peroxydation chimique	111
III.1.1.2 Peroxydation sous illumination UV.....	112
III.1.2 ABSORPTION UV-VISIBLE DE SOLS TiDMF PEROXYDES	113
III.1.2.1 Sols TiDMF peroxydés chimiquement.....	113
III.1.2.2 Sols TiDMF peroxydés par illumination UV.....	116
III.1.2.3 Conclusion de l'étude de sols TiDMF peroxydés par absorption UV-visible	119
III.1.3 CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE SOLS TiDMF PEROXYDES	119
III.1.3.1 FT-Raman 1064 nm.....	119
III.1.3.2 Raman visible 514 nm	121
III.1.3.2.1 Raman résonant.....	121
III.1.3.2.2 Attribution des modes de vibration 615 et 920 cm ⁻¹	124
III.1.3.3 Conclusion sur l'étude de sols TiDMF peroxydés par spectroscopie Raman.....	127
III.2 CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	127
III.2.1 SPECTRE D'UN SOL TiDMF FRAIS DILUE PEROXYDE	128
III.2.2 OXYDATION SOUS ¹⁸ O	131
III.2.2.1 Adsorption directe de O ₂	131
III.2.2.2 Retour à l'état neutre	132
III.3 MODELISATION DE COMPLEXES PEROXO DU TITANE	134
III.3.1 DEFINITION D'UNE GEOMETRIE OPTIMISEE DU COMPLEXE 261	134
III.3.1.1 Calculs préliminaires	134
III.3.1.2 Etude de la structure relaxée du complexe 261.....	140
III.3.2 CALCUL DES MODES DE VIBRATION DES PEROXO	141
III.3.3 MODELISATION DU COMPLEXE 261 EN GEOMETRIE OCTAEDRIQUE	142
CONCLUSION	145
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147

Introduction

La particularité des sols TiDMF synthétisés au laboratoire est leur capacité à se colorer sous illumination UV, en rouge ou en bleu selon que l'atmosphère environnante est respectivement oxydante ou inerte. Ce changement de coloration photo-induit est probablement la conséquence de réactions d'oxydo-réduction à la surface des nanoparticules de titane, traduites in fine par la formation de groupements peroxy $\text{Ti}^{4+}-(\text{OO})^{2-}$ à la surface des atomes de titane, exprimée par une coloration rouge des sols, ou bien la réduction du titane Ti^{4+} en Ti^{3+} , donnant une coloration bleu nuit.

Dans ce chapitre, l'étude sera focalisée sur les sols TiDMF illuminés en atmosphère oxydante, conditions susceptibles de former de nouveaux complexes peroxy du titane. Ils seront étudiés via leurs signatures optiques, vibrationnelles et chimiques afin de caractériser leur formation, leur structure (peroxy, hydroperoxy ou superoxy...) ainsi que leurs propriétés.

III.1 Caractérisation optique et vibrationnelle

III.1.1 Préparation de sols TiDMF peroxydés

III.1.1.1 Peroxydation chimique

Plusieurs méthodes de peroxydation des sols TiDMF ont été employées, par voie chimique ou illumination UV. En premier lieu, la méthode par voie chimique a été utilisée, via l'utilisation d'un agent oxydant adapté, dans notre cas l'eau oxygénée H_2O_2 . Il a en effet été montré dans la littérature que la mise en contact d'eau oxygénée avec des surfaces d'oxyde de métaux de transition peut former des complexes peroxy stables [1]. Particulièrement pour des taux de peroxydation théoriques élevés ($n\text{H}_2\text{O}_2/n\text{Ti} > 0,5$), la réaction est légèrement exothermique et produit un dégagement gazeux relativement important qui nécessite de laisser reposer le mélange plusieurs heures afin que les bulles de gaz générées ne perturbent plus l'homogénéité de la solution avant d'éventuelles caractérisations. L'intérêt d'utiliser cette méthode était de pouvoir comparer les signatures optiques et vibrationnelles de sols TiDMF oxydés par voie chimique, reconnue pour former des espèces peroxy, aux signatures de sols TiDMF oxydés sous illumination UV, afin de confirmer la similitude des phénomènes induits.

III.1.1.2 Peroxydation sous illumination UV

Les processus qui nous intéressent dans ce chapitre étant ceux conduisant à la photogénération de groupements peroxy coordonnés aux atomes de titane, des échantillons photo-oxydés sous illumination UV ont bien évidemment été préparés. Pour cela, les premiers échantillons ont été préparés de façon relativement basique, par illumination des sols à l'air libre sous lampe UV commerciale (365 nm, 1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). Cette méthode s'est cependant rapidement montrée limitée, le taux de titane peroxydé s'avérant faible, la coloration restant seulement orangée, et ce malgré l'utilisation dans un deuxième temps de diodes UV beaucoup plus puissantes (365 nm, 15 mW/cm^2).

La seconde méthode, qui fut finalement privilégiée et par laquelle la plupart des échantillons peroxydés présentés dans ce chapitre furent préparés, consiste à oxyder les sols TiDMF dans un appareil de nettoyage de substrats ProCleaner UV/Ozone (Figure III-1). Un rayonnement UV (365 nm) permet la réaction de l'oxygène présent dans l'enceinte en ozone O_3 . Ce processus favorise alors la formation de groupements peroxy dans les sols. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir préparer plusieurs échantillons peroxydés à la fois (entre 2 et 4 échantillons placés dans des cristallisoirs selon les volumes souhaités) et ce très rapidement (apparition de la coloration en quelques minutes).



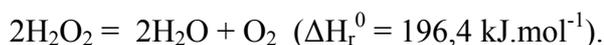
Figure III-1 : Photos du ProCleaner UV/Ozone utilisé pour la peroxydation des sols TiDMF

III.1.2 Absorption UV-visible de sols TiDMF peroxydés

III.1.2.1 Sols TiDMF peroxydés chimiquement

Les propriétés d'absorption des sols TiDMF peroxydés ont été testées sur un spectromètre Cary Varian, dans des cellules en Quartz Suprasil de marque Hellma, de chemin optique faible (0,1 mm) du fait de la forte absorption des sols TiDMF peroxydés. Ces cuves sont constituées de deux petites plaques de quartz superposées (Figure III-2b), la plaque inférieure creusée en son centre pour accueillir le liquide et la plaque supérieure équipées de deux excroissances tubulaires pour l'injection de l'échantillon. Les deux parties peuvent être maintenues superposées via des pinces avant d'injecter l'échantillon. Par effet de capillarité (et la présence éventuelle de pinces), les deux parties sont maintenues solidaires le temps de l'acquisition. Si cette technique permet un nettoyage aisé du matériel entre chaque mesure, l'obtention d'une épaisseur de liquide homogène pour chaque acquisition est difficile, d'autant que le chemin optique (0,1 mm) est très faible. Nous avons donc choisi de sceller préalablement les deux parties l'une à l'autre via l'application d'un joint en résine epoxy sur le pourtour de l'ensemble. Cela présente l'avantage, en utilisant une cuve unique, scellée de la sorte, de garantir une épaisseur de liquide identique pour chaque échantillon, ainsi qu'une bien meilleure étanchéité.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur l'absorption d'échantillons peroxydés chimiquement, par ajout d'une solution aqueuse d' H_2O_2 à 30% massique (Alfa Aesar), selon différents rapports $n\text{H}_2\text{O}_2/n\text{Ti}$ dans la gamme 0,25 à 5 (Figure III-2a). La quantité de solution d' H_2O_2 ajoutée étant différente pour chaque échantillon, et dans des proportions non négligeables pour les rapports $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti})$ élevés, une certaine quantité d'eau est ajoutée à chaque échantillon afin de conserver une concentration en titane équivalente pour chacun d'eux. La réaction avec H_2O_2 est légèrement exothermique et dégage une certaine quantité de O_2 , du fait de la décomposition de H_2O_2 à température ambiante selon la réaction :



Les échantillons préparés sont alors laissés reposer toute une nuit avant d'être caractérisés. Ce temps de repos des échantillons, nécessaire afin de ne plus observer de dégagement gazeux, reste suffisamment limité pour que les cinétiques de polycondensation et d'hydrolyse du DMF ne soient pas trop affectées par les quantités variables d'eau contenues dans chacun des échantillons.

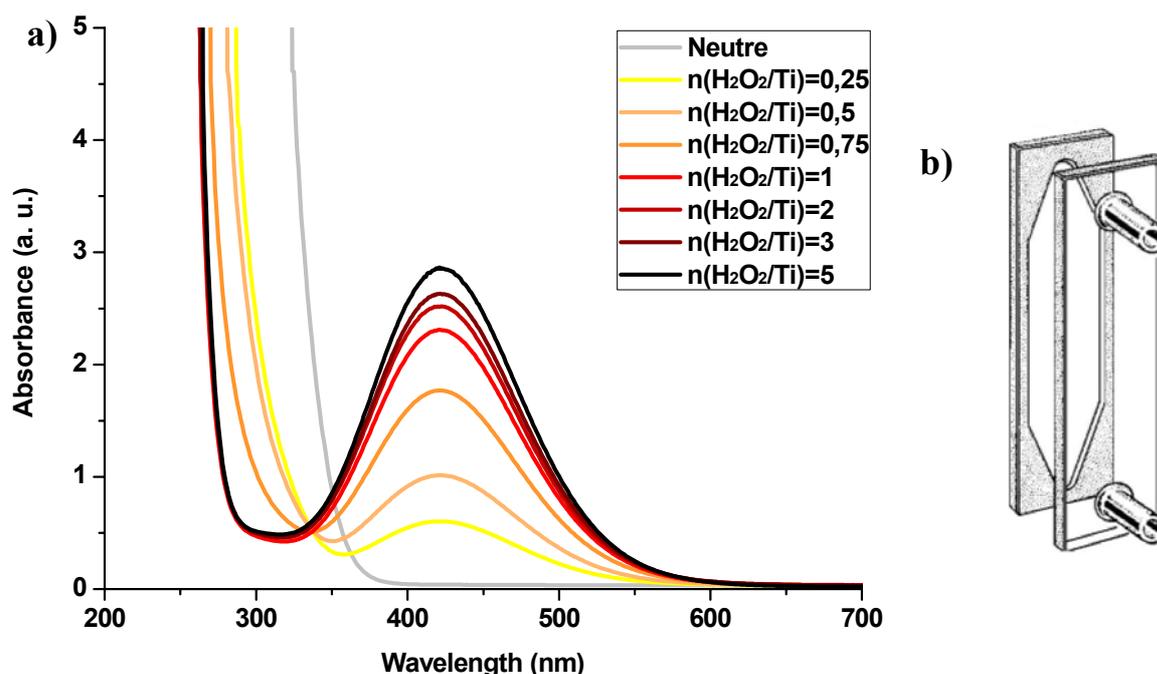


Figure III-2 : (a) Spectres d'absorption optique de sols TiDMF avec $[Ti^{4+}] 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ oxydés chimiquement par différentes quantités de H_2O_2 ; (b) cuve en quartz utilisée pour les acquisitions; chemin optique 0,1 mm

Les spectres d'absorption ont été acquis pour des sols TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, concentration intermédiaire par rapport à la gamme de stabilité des sols TiDMF ($0,05 \text{ mol.L}^{-1} < [Ti^{4+}] < 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$), afin de limiter l'absorption, très forte pour des sols plus concentrés. Ces spectres montrent chacun l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine visible, centrée sur 420 nm, liée à l'intensité de la coloration rouge de l'échantillon. L'apparition d'une telle bande dans cette gamme de longueur d'onde a été plusieurs fois rapportée dans la littérature pour des complexes peroxy du titane au contact avec une solution de H_2O_2 [2–5]. L'interprétation communément proposée est liée à un transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT Ligand-to-Metal Charge Transfer) d'une orbitale non-liante π^* impliquant des orbitales O_{2p} des atomes d'oxygène du peroxy vers une orbitale d vide de l'atome de titane.

Plus le rapport $n(H_2O_2/Ti)$ est important, plus l'intensité de la bande d'absorption est importante. On note cependant que pour les rapports $n(H_2O_2/Ti) < 1$, l'augmentation de l'aire est linéaire. A partir du rapport $n(H_2O_2/Ti) > 1$, le signal augmente toujours de façon linéaire mais de façon beaucoup extrêmement limitée (Figure III-3). Ce comportement biphasé semble montrer une saturation du signal due à la limitation de sites disponibles pour la formation de groupements peroxy au-delà de 1 peroxy par atome de titane.

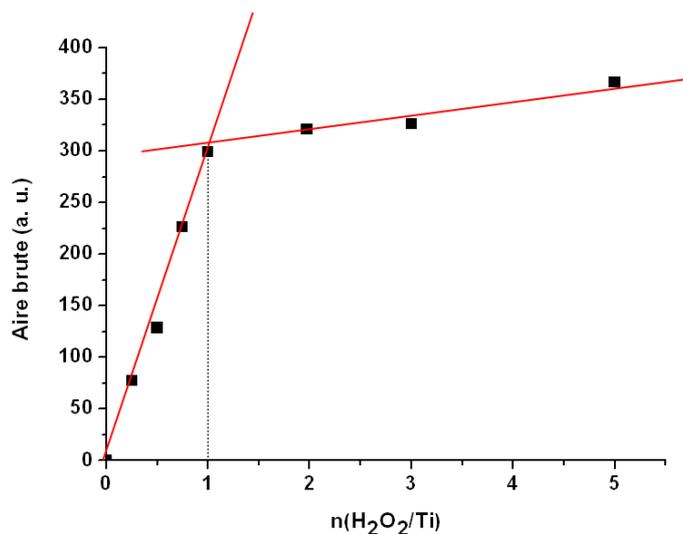


Figure III-3 : Evolution de l'aire absolue de la bande d'absorption centrée à 420 nm en fonction de la quantité de H_2O_2 ajoutée

Afin d'étudier l'influence du vieillissement des sols sur le taux de peroxydation, des sols laissés préalablement vieillir pendant des temps variables, entre 0 jour et 3 mois, ont été peroxydés chimiquement par ajout de la même quantité d' H_2O_2 , équivalente à $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) = 1$. Les spectres obtenus sont présentés Figure III-4.

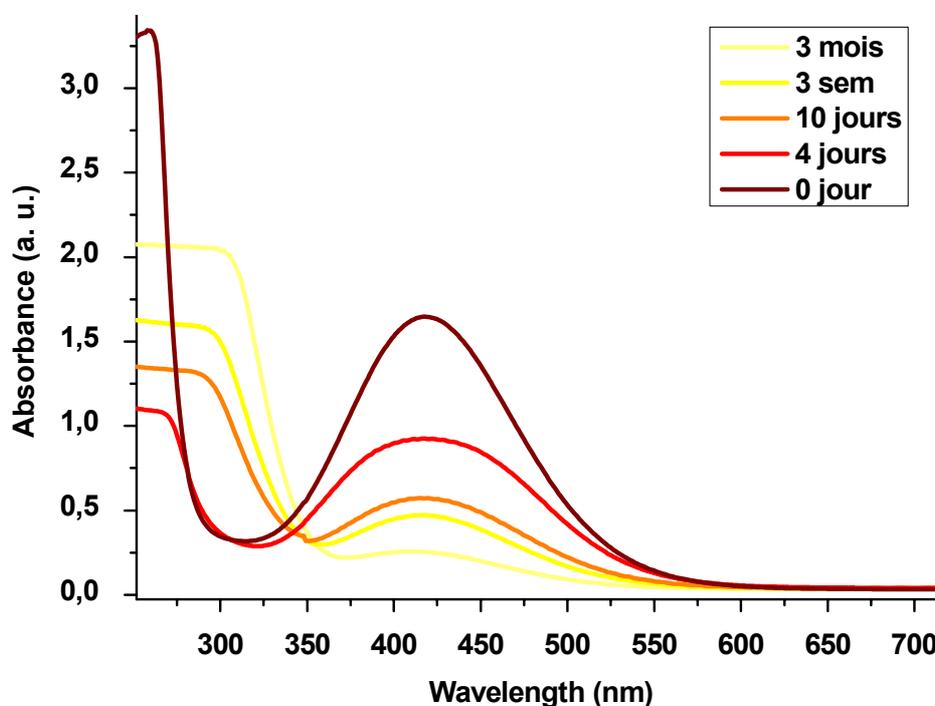


Figure III-4 : Absorption optique de sols TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$, oxydés après différents temps de vieillissement par une quantité d' H_2O_2 équivalente à $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) = 1$; chemin optique 0,1 mm

Il apparaît clairement que, plus le sol est vieilli, moins l'intensité de la bande d'absorption à 420 nm est importante. Avec l'allongement du temps de vieillissement initial, le taux de titane peroxydé diminue. Cette observation semble cohérente avec l'évolution de la structure des sols TiDMF au cours du temps. La condensation progressive des complexes de titane, ainsi que leur complexation de surface par du DMF, des carboxylates issus de l'hydrolyse du solvant, voire des molécules d'eau, limite progressivement les sites disponibles pour l'adsorption des peroxy.

III.1.2.2 Sols TiDMF peroxydés par illumination UV

Après avoir étudié les propriétés d'absorption optique des sols TiDMF peroxydés chimiquement par ajout d' H_2O_2 , procédé reconnu susceptible de former des complexes peroxy du titane, il convient de vérifier que la coloration rouge des sols TiDMF observée sous illumination UV découle également de la formation de telles espèces peroxy. Pour cela, un sol de même concentration $[\text{Ti}^{4+}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ est placé dans l'appareil ProCleaner UV/ O_3 , et le signal d'absorption contrôlé après différents temps d'exposition.

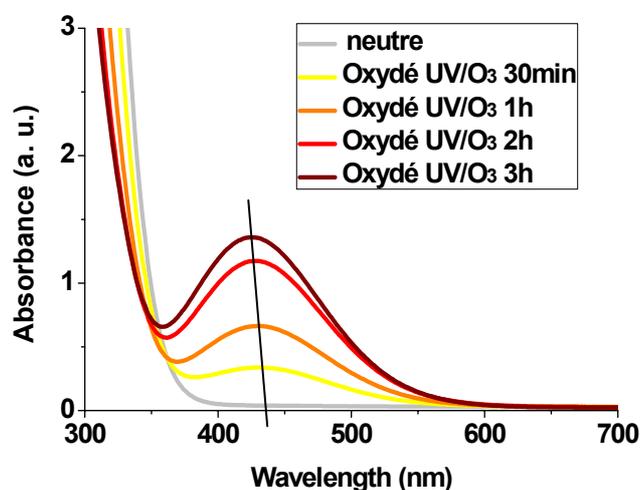


Figure III-5 : Spectres d'absorption d'un sol TiDMF avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ peroxydé par UV/ O_3 ; chemin optique 1mm

Les spectres obtenus, présentés Figure III-5, ont cette fois été acquis dans des cuves en quartz plus épaisse avec chemin optique de 1 mm. L'absorption d'un sol peroxydé sous illumination UV est en effet bien plus faible que pour un sol oxydé chimiquement, ce qui se traduit par une coloration orange-rouge moins intense.

Comme attendu, on observe le développement d'une bande d'absorption dans le visible, similaire à celle observée par peroxydation chimique, avec l'augmentation du temps d'illumination. On remarque cependant que le maximum d'absorption de la bande se décale légèrement vers les faibles longueurs d'onde avec le temps d'illumination, fait qui n'était pas observable sur les échantillons peroxydés chimiquement. Le maximum d'absorption, initialement centré sur 430 nm après 30 minutes d'exposition, se décale progressivement à 425 nm après 3h d'exposition. Ce décalage, reste cependant relativement limité, et ne semble pas notable pour des forts taux de peroxydation (comme le montre les spectres de sols oxydés chimiquement), où le maximum d'absorption est stabilisé à 420 nm.

Plus globalement, au-delà d'une certaine durée d'illumination (temps variable, entre quelques heures et quelques dizaines de minutes avec l'augmentation de l'âge du sol), le signal d'absorption atteint un palier, comme le montre l'évolution de l'aire de la bande centrée à 430-425 nm avec le temps d'illumination (Figure III-6b, données en noires), puis décroît. Visuellement, le sol devient jaunâtre et beaucoup plus visqueux, du fait probablement de la chaleur à l'intérieur de l'appareil ProCleaner utilisé pour la peroxydation, qui favorise la gélification.

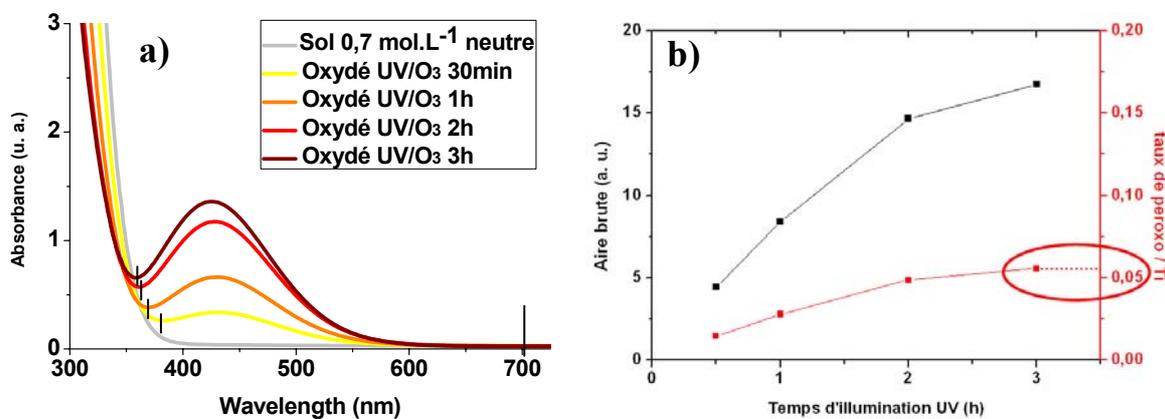


Figure III-6 : (a) Spectre d'absorption de sols TiDMF peroxydés par UV/O₃; les traits noirs verticaux délimitent pour chaque spectre la zone prise en compte pour le calcul de l'aire ; (b) Evolution de l'aire de la bande centrée à 425-430 nm (noir) et du taux estimé de peroxy par atome de titane (rouge)

Il est possible de proposer une évaluation grossière du taux de peroxydation obtenu sous illumination, en se basant sur l'étude de l'évolution de l'aire de la bande d'absorption pour des sols peroxydés chimiquement de la Figure III-3. Pour des rapports $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) < 1$, une régression linéaire permet d'obtenir un coefficient directeur de la droite $\alpha = 300$. En divisant l'aire de la bande à 425-430 nm, pour les échantillons peroxydés sous UV/O₃, par ce coefficient α , on obtient une valeur estimée du taux de peroxy par atome de titane formés sous

illumination. Ainsi, il apparaît que pour 3 heures d'illumination, un taux approximatif de 0,06 groupement peroxy par atome de titane peut être atteint (Figure III-6b, rouge).

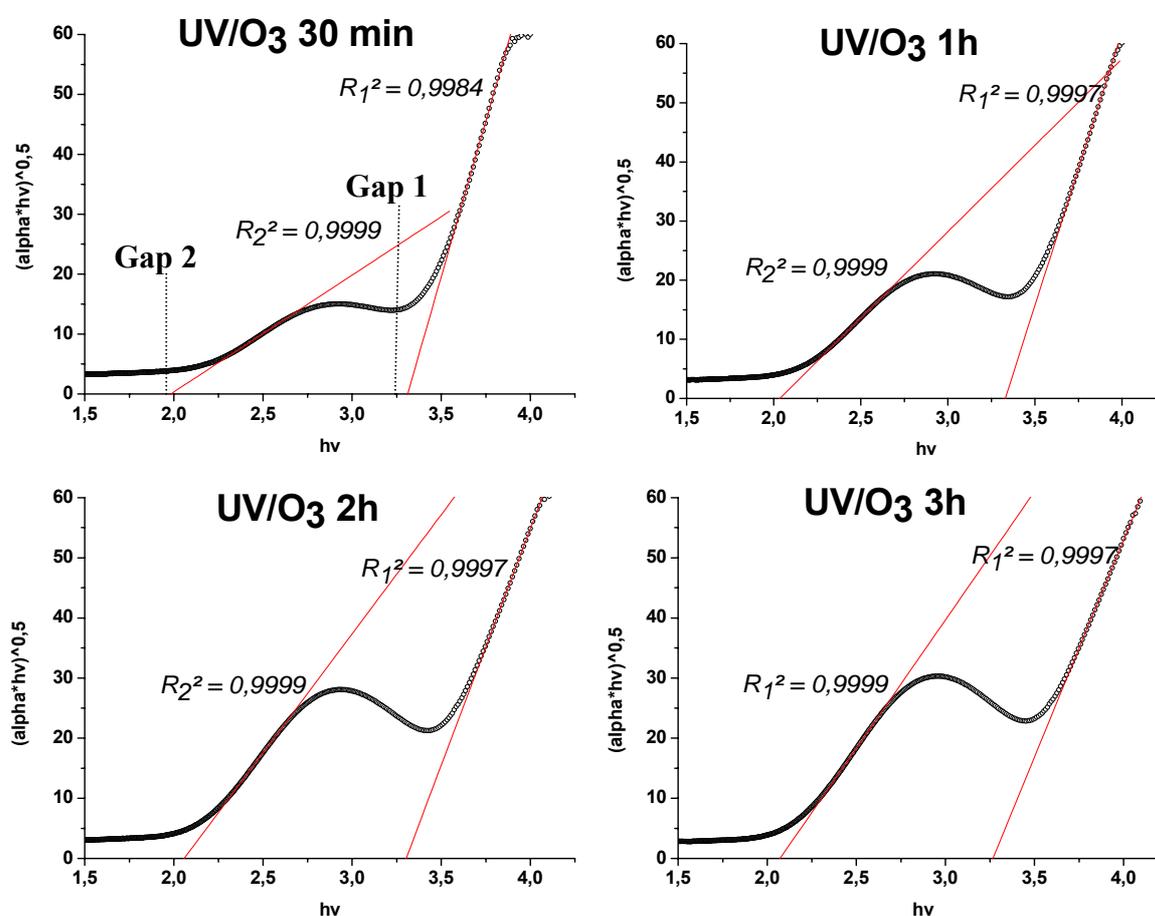


Figure III-7 : Courbes de Tauc de sols TiDMF avec $[Ti] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ peroxydés par UV/O₃

Les gaps des échantillons peroxydés par UV/O₃ sont estimés graphiquement via le traçage des courbes de Tauc, comme dans le chapitre II, en considérant l'hypothèse de gaps indirects (Figure III-7). Les valeurs des gaps obtenus pour les différents temps d'illumination sont rassemblées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Gaps estimés graphiquement via le traçage des courbes de Tauc pour des sols avec $[Ti] = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ peroxydés par UV/O₃

	30 min	1h	2h	3h
Gap 1 (eV) : HOMO - LUMO	3,31	3,33	3,30	3,27
Gap 2 (eV) : NI - LUMO	1,98	2,03	2,06	2,07
Gap 3 (eV) : HOMO - NI	1,33	1,30	1,24	1,2

Par la méthode des courbes de Tauc, le gap principal entre la HOMO et la LUMO, ainsi que le gap secondaire, attribué à la transition d'un niveau intermédiaire (NI) introduit par les groupements peroxy et la LUMO, peuvent être estimés. Le gap entre la HOMO et le niveau intermédiaire est alors déterminé par soustraction des deux autres. Le gap principal, avec l'illumination, reste relativement stable, autour de 3,3 eV. En revanche, le niveau intermédiaire introduit par le groupement peroxy semble se rapprocher très légèrement de la HOMO.

III.1.2.3 Conclusion de l'étude de sols TiDMF peroxydés par absorption UV-visible

Les sols TiDMF peroxydés montrent l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine visible, avec un maximum d'absorption dans la gamme 420-430 nm. Cette bande apparaît que le sol soit peroxydé chimiquement ou sous illumination UV, ce qui confirme la formation de groupements peroxy dans la sphère de coordination des atomes de titane, sous illumination UV.

L'efficacité de la peroxydation sous illumination apparaît cependant assez limitée, malgré l'apparition d'une franche coloration rouge. Par exemple, un taux de l'ordre de 0,06 groupement peroxy par atome de titane après 3 heures d'illumination a pu être évalué.

En conclusion, la formation de groupements peroxy à la surface des nanoparticules de titane, sous illumination UV, peut être validée.

III.1.3 Caractérisation par spectroscopie Raman de sols TiDMF peroxydés

III.1.3.1 FT-Raman 1064 nm

Des sols 1,42 mol.L⁻¹ frais peroxydés par ajout de différentes quantités de solution d'H₂O₂ ont été caractérisés par spectroscopie Raman, dans un premier temps sur un spectromètre FT-Raman Bruker MultiRAM, équipé d'un laser YAG d'excitation à 1064 nm. Les sols peroxydés sont placés dans des cuves parallélépipédiques de section carrée de 10x10 mm² en quartz Suprasil de marque Hellma.

Les spectres présentés Figure III-8a montrent clairement le développement de modes de vibration Raman, à 615 et 920 cm⁻¹ respectivement, avec l'augmentation de la quantité d'H₂O₂ ajoutée. Des études antérieures ont permis d'attribuer la plupart des modes de vibration Raman observés. Ainsi, les modes à 660 et 690 cm⁻¹ sont liés au mode de déformation δ_{bending} (O=C-N) du DMF libre en solution et lié aux atomes de titane respectivement, tandis que les

bandes à 860 et 890 cm^{-1} sont liées aux modes d'élongation $\nu(\text{C-N})$ du DMF et du DMACI respectivement.

Afin de faciliter l'analyse, les spectres ont été normalisés sur la bande à 660 cm^{-1} , liée au « bending » (O=C-N) du DMF libre en solution, dont l'intensité est le moins susceptible d'être affectée par l'ajout du mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

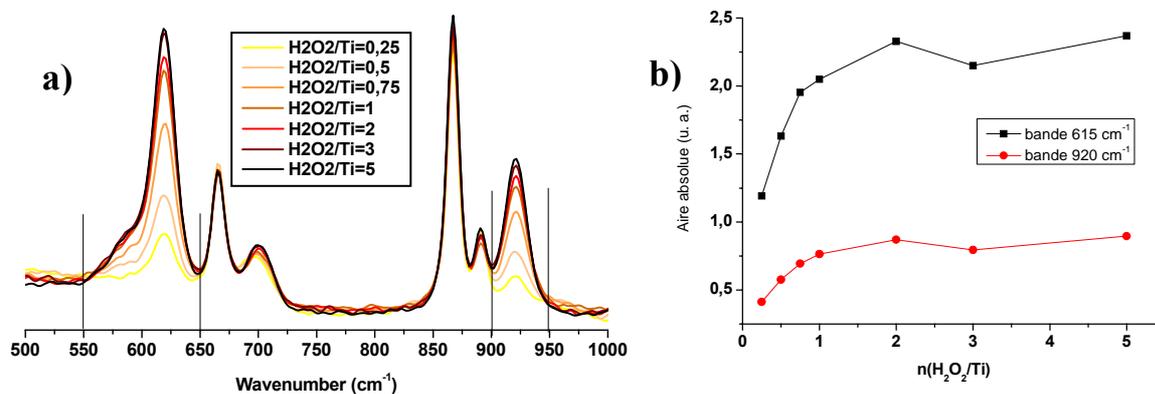


Figure III-8 : (a) Spectres Raman de sol TiDMF avec $[\text{Ti}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ peroxydés par différentes quantités de H_2O_2 (les traits verticaux délimitent les zones considérées pour les calculs d'aire absolue représentés en (b)); (b) Evolution de l'aire absolue des bandes 615 et 920 cm^{-1} avec la quantité de H_2O_2 ajoutée

L'augmentation de l'intensité des bandes à 615 et 920 cm^{-1} , manifestement liées à la formation de groupements peroxy, devient plus limitée au-delà du rapport $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) = 1$, alors que le pas entre les différentes quantités d' H_2O_2 ajoutées augmente. La représentation de l'évolution de l'aire absolue sous chaque spectre dans les zones 550-650 cm^{-1} et 900-950 cm^{-1} (assimilées à l'aire des bandes 615 et 920 cm^{-1} respectivement) confirme cette impression (Figure III-8b). L'aire des deux bandes présentent une évolution parallèle, qui semble stagner au-delà du rapport $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) = 1$. On retrouve donc en spectroscopie Raman la tendance déjà observée en absorption UV-visible. Le nombre de peroxy liés aux atomes de titane semble tendre vers une limite malgré l'ajout de quantités plus élevées d' H_2O_2 . Cette limite serait alors proche de 1 peroxy par atome de titane, en considérant le cas idéal d'une molécule de H_2O_2 donnant effectivement un groupement peroxy lié au titane. Compte tenu de la stagnation des bandes pour des valeurs $n(\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}) > 1$, cette hypothèse apparaît raisonnable. Même si ce taux de 1 peroxy / titane n'est peut-être pas tout à fait atteint expérimentalement, cela montre qu'une limite physique d'adsorption de peroxy a été atteinte.

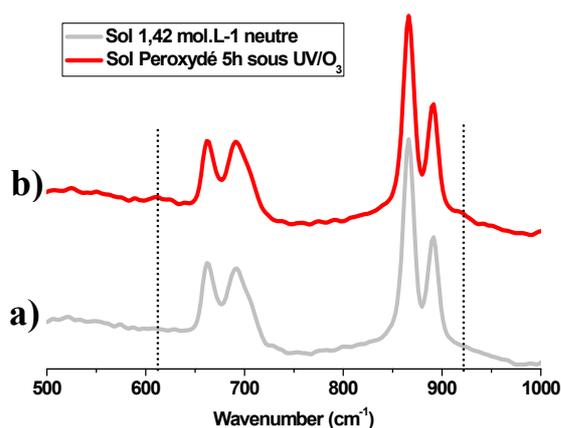


Figure III-9 : Spectres Raman : (a) d'un sol TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) du même sol peroxydé 5h sous UV/O₃; les traits pointillés marquent la position des bandes attendues à 615 et 920 cm^{-1}

La même expérience de FT-Raman a été menée avec des sols peroxydés sous illumination UV en atmosphère riche en Ozone (ProCleaner) avec différents temps d'exposition. La Figure III-9 présente le spectre d'un sol illuminé pendant 5h (en rouge), comparé au spectre du sol neutre (en gris). Malgré la coloration rouge et le fait qu'un tel échantillon présente bien la bande d'absorption dans le visible caractéristique de la formation des peroxy, les bandes 615 et 920 cm^{-1} sont quasi-inobservables. Cela traduit le fait que le taux de peroxy formés sous illumination, comme supposé après l'étude par absorption UV-visible, reste très limité, inférieure au seuil de détection de la technique, de l'ordre de 3-4% en concentration.

III.1.3.2 Raman visible 514 nm

III.1.3.2.1 Raman résonant

L'étude par FT-Raman de sols TiDMF peroxydés chimiquement a permis d'identifier 2 nouveaux modes de vibration, vraisemblablement liés à la formation de groupements peroxy dans le proche environnement des atomes de titane. Compte tenu de l'absorption des sols TiDMF peroxydés dans le visible, l'emploi d'un laser exciteur dans ce domaine peut permettre d'exalter les modes de vibration Raman des entités impliquées dans les processus d'absorption si certaines règles de symétrie sont remplies. Ce phénomène d'exaltation est appelé « Raman résonant ».

Lors du processus classique de diffusion de lumière, le milieu est porté à un état qualifié « d'intermédiaire » lorsqu'il interagit avec un photon exciteur. Si cette interaction n'engendre pas d'échange d'énergie (diffusion élastique), un photon de même énergie est

réémis par le milieu. C'est le processus de diffusion Rayleigh. Un phénomène beaucoup plus marginal (1 photon sur 100 000 000) peut intervenir, donnant lieu à un échange d'énergie entre le photon et le milieu, via la création ou l'annihilation de phonons dans l'échantillon. Le photon réémis par le milieu peut alors être d'énergie supérieure ou inférieure à celle du photon incident respectivement. Ce phénomène de diffusion inélastique de la lumière est qualifié de diffusion Raman, du nom de son « découvreur » (Figure III-10a, gauche).

Un cas particulier de ce processus peut se faire jour lorsque l'énergie du photon excitateur est très proche d'une énergie de transition électronique (Figure III-10a, droite). L'état intermédiaire dans lequel est porté le milieu correspond alors à un état énergétique autorisé du système électroniquement excité. Les probabilités des phénomènes de diffusion de lumière élastique et inélastique sont alors très largement augmentées de plusieurs ordres de grandeur.

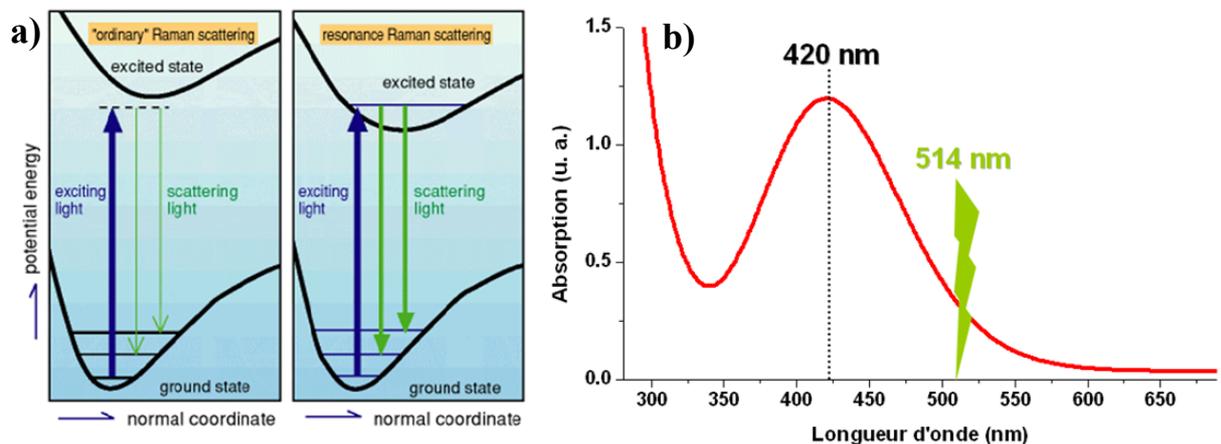


Figure III-10 : (a) Représentation schématique du phénomène de diffusion Raman classique (à gauche) et du phénomène de Raman résonant (à droite) ; (b) Spectre d'absorption UV-visible d'un sol TiDMF oxydé

L'usage d'un laser sonde à 514 nm peut donc laisser espérer d'exalter l'effet Raman, d'abord d'un facteur puissance 4 grâce à la fréquence absolue des photons diffusés, et surtout via un effet de Raman résonant. A 514 nm, l'excitation se trouve dans la queue de la bande d'absorption associée au complexe peroxy (Figure III-10b). Les conditions d'obtention du phénomène de résonance Raman sont donc remplies, avec un bon compromis entre exaltation du mode résonant et limitation de l'absorption du rayonnement incident, qui atténuerait trop fortement l'intensité globale du spectre.

Le spectre d'un sol peroxydé par ajout d' H_2O_2 , obtenu à 514 nm (en marron) est présenté Figure III-11, comparé au spectre d'un sol neutre (en gris), ainsi qu'à celui du même sol peroxydé sondé à 1064 nm (en rouge), dans la zone $250 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

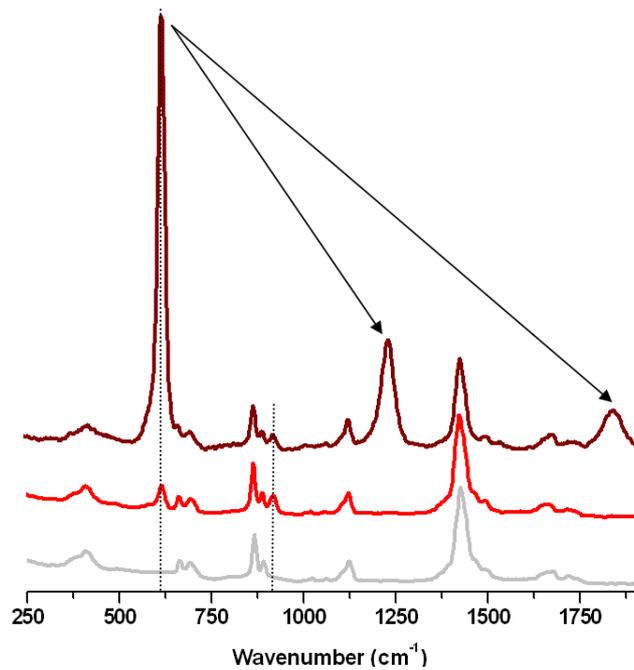


Figure III-11 : Spectres Raman de sols TiDMF avec $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$: neutre sondé à 1064nm (gris) ; peroxydé chimiquement sondé à 1064nm (rouge) ; peroxydé chimiquement sondé à 514nm (marron) ; les traits pointillés marquent la position des bandes 615 et 920 cm^{-1} ; les flèches pointent des harmoniques de la bande à 615 cm^{-1}

Il apparaît clairement, avec une excitation à 514 nm, une forte exaltation du mode 615 cm^{-1} , lié au phénomène de Raman résonant, ce qui n'est pas le cas du mode 920 cm^{-1} . Un tel phénomène d'exaltation d'un mode de vibration d'un groupement peroxy du titane a été plusieurs fois rapporté dans la littérature [3–8]. L'effet est ici tel que plusieurs harmoniques de la bande à 615 cm^{-1} sont observables, tous les 615 cm^{-1} .

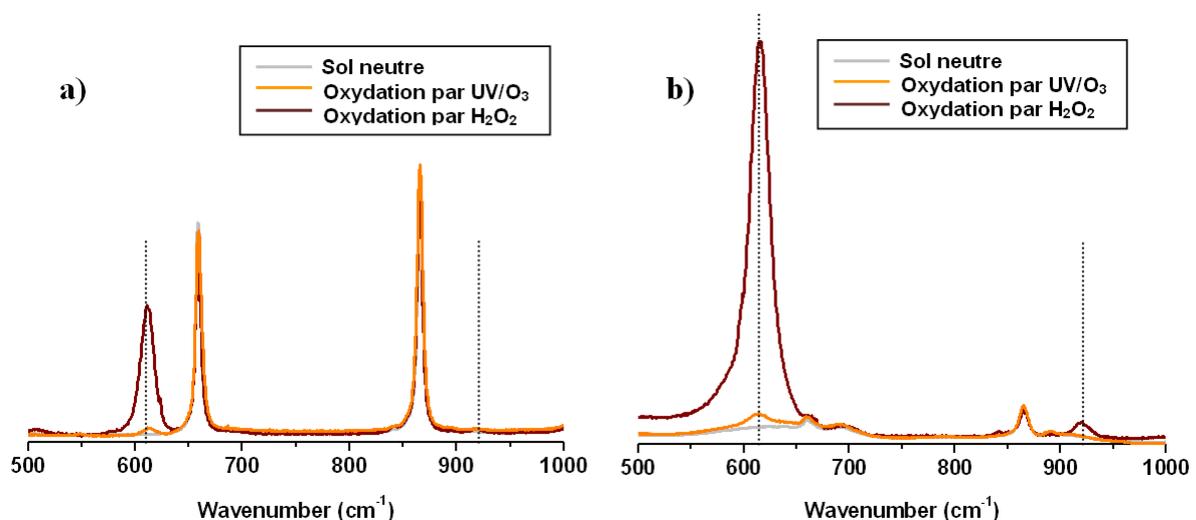


Figure III-12 : Spectres Raman à 514 nm de sols TiDMF neutres et peroxydés avec : (a) $[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; (b) $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$; les traits pointillés marquent la position des bandes à 615 et 920 cm^{-1}

Deux sols, de concentrations situées aux extrêmes de la gamme de stabilité des sols TiDMF, soit 0,05 mol.L⁻¹ et 1,42 mol.L⁻¹ respectivement, ont été synthétisés. Chacun des sols a été peroxydé selon les deux méthodes, la voie chimique pour une efficacité maximale et l'illumination UV en atmosphère riche en ozone. La Figure III-12a montre les spectres Raman du sol 0,05 mol.L⁻¹ neutre et peroxydé, avec excitatrice à 514 nm, tandis que la Figure III-12b montre les spectres obtenus dans les mêmes conditions pour le sol 1,42 mol.L⁻¹.

Deux observations peuvent être faites. Tout d'abord, l'effet de Raman résonant du mode de vibration 615 cm⁻¹ est observable quelle que soit la concentration en titane, bien que légèrement décalé vers les faibles nombres d'onde à 611 cm⁻¹ pour la concentration la plus faible. Par ailleurs, on note également qu'avec une excitatrice à 514 nm, le mode 615 cm⁻¹ est observable même pour le sol peroxydé sous illumination UV, ce qui n'était pas le cas en FT-Raman avec excitatrice à 1064 nm. Cela confirme la formation de groupements peroxy par illumination UV de façon similaire à la méthode chimique. En revanche, la bande 920 cm⁻¹ n'est pas visible pour le sol peroxydé sous illumination UV, ce qui semble logique compte tenu de l'apparente faible-sensibilité de ce mode à l'effet résonant à 514 nm.

III.1.3.2.2 Attribution des modes de vibration 615 et 920 cm⁻¹

L'apparition des modes de vibrations Raman à 615 et 920 cm⁻¹ confirme sans ambiguïté la formation de groupements peroxy dans le proche environnement du titane, comme le montre l'apparition de la bande d'absorption à 420 nm vraisemblablement due à une transition LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer), de l'orbitale π^* impliquant les orbitales O_{2p} de l'oxygène vers une orbitale d du titane.

L'attribution de ces deux bandes est possible, les espèces peroxy de cations métalliques, notamment du titane, ayant été largement étudiées dans la littérature, du fait de leur statut d'intermédiaires réactionnels dans de nombreuses réactions catalytiques. Les espèces peroxy du titane ont notamment été largement étudiées par Bordiga *et al.* [3,6], à travers l'étude de catalyseur de type silicates de titane, TS-1 au contact d'H₂O₂. Ces complexes présentent, en particulier, une intense bande Raman à 618 cm⁻¹ avec un laser d'excitation à 442 nm, proche du maximum d'absorption à 385 nm, non-observable avec un laser dans le proche-infra-rouge à 1064 nm. Pour déterminer l'origine de cette bande, ils étudièrent l'interaction de H₂O₂ avec des échantillons de silicates sans titane, ainsi qu'avec un composé [NH₄⁺]₃[TiF₅O₂]³⁻, de structure connue constituée de TiF₅O₂ intercalés par des contre-ions

NH_4^+ , les deux atomes d'oxygène formant un groupement peroxy « triangulaire », de géométrie $\eta^2\text{-O}_2$. Si le premier échantillon ne possédait pas de signature du mode Raman à 618 cm^{-1} , le second présentait une bande à 595 cm^{-1} , visible avec une excitatrice à 442 nm mais pas à 1064 nm , comme pour l'échantillon TS-1 initial. Ce comportement fut logiquement attribué à un phénomène de résonance Raman impliquant les complexes titane-peroxy.

L'attribution plus précise de la bande 595 cm^{-1} observée dans le composé $[\text{NH}_4^+]_3[\text{TiF}_5\text{O}_2]^{3-}$ (et par conséquent de la bande 618 cm^{-1} présente pour le catalyseur TS-1) fut alors fondée sur l'étude du composé connu $[\text{NH}_4^+]_3[\text{TiF}_5\text{O}_2]^{3-}$. Considérant la symétrie locale C_{2v} de l'entité Ti-O_2^{2-} , trois modes de vibrations sont attendus : deux modes de symétrie A_1 (notés ν_1 et ν_2) et un mode de symétrie B_1 (noté ν_3). Le mode ν_1 est attribué à l'élongation $\nu(\text{O-O})$, le mode ν_2 au mode de respiration symétrique $\nu_s(\text{Ti-O}_2)$ du cycle $\text{Ti}(\text{O})_2$, et le mode ν_3 à la déformation asymétrique $\nu_{as}(\text{Ti-O}_2)$ du cycle. De précédentes études ont analysé la position de ces différents modes pour les espèces peroxy de plusieurs cations métalliques tels que $\text{Fe}(\text{O})_2$, $\text{Co}(\text{O})_2$, $\text{Ni}(\text{O})_2$ et $\text{Ca}(\text{O})_2$ [9–12]. Il en découle que le mode ν_1 peut être observé dans la gamme $742\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, tandis que les modes ν_2 et ν_3 , proches l'un de l'autre d'environ 30 cm^{-1} , le seraient dans la gamme $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, le mode ν_3 apportant une contribution mineure [13].

Par analogie avec ces études, ainsi que d'autres effectuées sur des espèces peroxy du titane dans différents complexes [4, 5, 13], les bandes Raman 615 et 920 cm^{-1} observables pour les sols TiDMF peroxydés peuvent donc être attribuées à la respiration symétrique du cycle $\text{Ti}(\text{O})_2$ ($=\nu_2$) et à l'élongation $\nu(\text{O-O})$ ($=\nu_1$) du peroxy respectivement (Figure III-13).

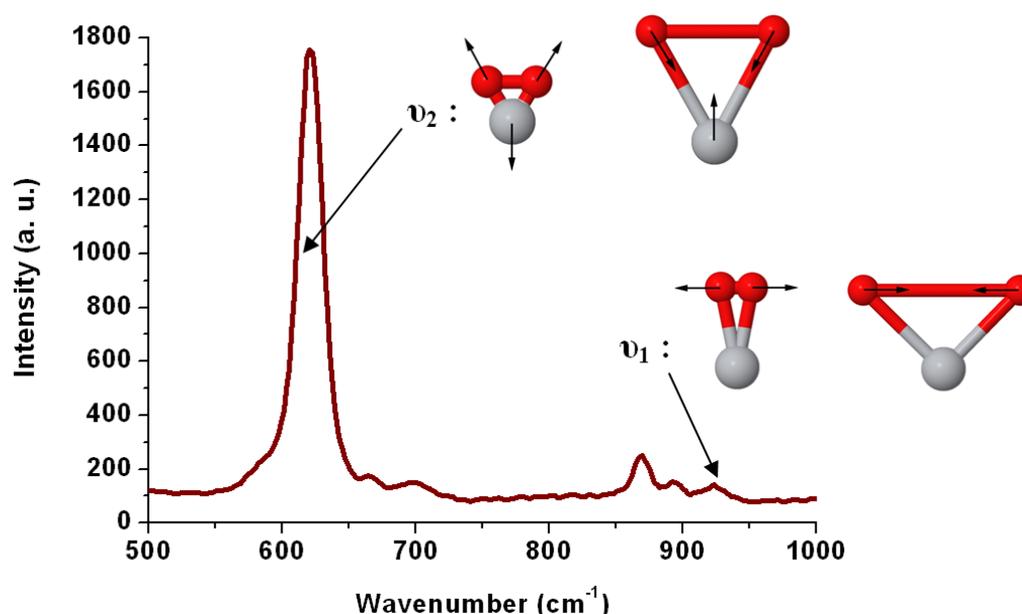


Figure III-13 : Attribution des modes de vibration Raman à 615 et 920 cm^{-1}

Le mode $\nu(\text{O-O})$ de groupements peroxy de cations métalliques apparaît en effet le plus fréquemment dans la littérature dans la gamme $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ [4, 14–16]. Butler *et al.* affirment cependant que ce mode peut-être observé au-delà de 900 cm^{-1} pour des complexes monoperoxy, et en-deçà de 900 cm^{-1} pour des espèces diperoxy [17]. La liaison métal-peroxy peut en effet être décrite comme une interaction σ entre l'orbitale d_{xy} du métal et une orbitale π^* du peroxy (qui implique les orbitales O_{2p} de l'oxygène) dans le plan (Figure III-14).

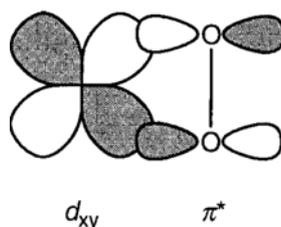


Figure III-14 : Interaction σ métal-peroxy [11]

Dans le cas d'un complexe diperoxy, l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ interagit de la même façon avec les orbitales π^* des deux groupements peroxy. Le recouvrement effectif des orbitales π^* avec le métal étant alors plus fort, il en résulte une diminution de la densité d'électrons dans les orbitales anti-liantes des peroxy, qui par conséquent affaiblit la force des liaisons O-O. Par suite, l'observation du mode $\nu(\text{O-O})$ à la valeur relativement élevée 920 cm^{-1} dans les sols TiDMF pourrait signifier qu'une forte majorité de complexes monoperoxy du titane soit formée.

Le mode de respiration asymétrique du cycle (ν_3), attendu dans la gamme $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ et décrit comme moins intense que le mode symétrique, n'a pas été observé sur les spectres Raman des sols TiDMF peroxydés. De son côté, le mode 615 cm^{-1} peut être sans ambiguïté attribué à la respiration symétrique du cycle Ti-O₂.

En revanche, les différences de comportement des modes $\nu_s(\text{Ti-O}_2)$ et $\nu(\text{O-O})$ vis-à-vis de l'effet résonant, malgré qu'ils soient de même symétrie, ne sont pas réellement explicitées dans la littérature, tout au plus Dakanali *et al.* propose sans plus de précisions une distorsion de l'état excité lors du transfert de charge, dépendante de la délocalisation électronique [4].

III.1.3.3 Conclusion sur l'étude de sols TiDMF peroxydés par spectroscopie Raman

L'étude par spectroscopie Raman de sols TiDMF peroxydés chimiquement a permis d'observer la signature vibrationnelle des groupements peroxy à travers l'apparition de deux modes de vibration Raman à 615 et 920 cm^{-1} . Si l'intensité de ces deux modes semble évoluer dans des proportions similaires avec les méthodes d'oxydation lors de l'utilisation d'un laser d'excitation à 1064 nm, le mode 615 cm^{-1} est fortement exalté sous excitation à 514 nm, par un phénomène de résonance Raman lorsque la longueur d'onde de sonde est dans le pied de la bande large d'absorption des peroxy (centrée à 420 nm). Par analogie avec la littérature, ce mode à 615 cm^{-1} peut être attribué à la respiration symétrique du cycle « triangulaire » $\text{Ti}(\text{O})_2$, conformation dite η^2 ou « side-on ». Le mode 920 cm^{-1} attribué à l'élongation $\nu(\text{O}-\text{O})$ du peroxy, n'est pas exalté par résonance. Bien que relevant de la même symétrie que le mode de respiration symétrique du cycle, l'essentiel du mouvement des atomes d'oxygène du peroxy lors de l'élongation O-O est orthogonal à celui lors des élongations Ti-O (Figure III-13). Cette caractéristique est possiblement à l'origine de la différence de sensibilité de ces deux modes à l'effet résonant. Enfin, probablement en raison de sa symétrie différente, le mode de respiration asymétrique du cycle peroxy n'a pas été observé en Raman.

III.2 Caractérisation par Spectrométrie de masse

La formation de groupements peroxy dans la sphère de coordination des atomes de titane a pu être confirmée expérimentalement, via leurs signatures optiques et vibrationnelles. Ces dernières ont par ailleurs permis de proposer une géométrie en conformation dite η^2 ou « side-on ». Cependant, d'éventuelles modifications plus profondes de la structure des complexes du titane n'ont pu être mises en évidence par ces techniques.

La spectrométrie de masse ayant montré son intérêt pour l'étude structurale des complexes dans le cas de sols TiDMF neutres, cette technique fut logiquement mise en œuvre pour l'étude de sols peroxydés. Les spectres présentés dans cette partie ont été acquis avec des sols peroxydés sous illumination UV en atmosphère riche en ozone (utilisation du ProCleaner), Sauf mention contraire, les spectres ont été acquis sur un spectromètre Bruker MicroTOF Q II au CRMPO de Rennes (coll. P. Jéhan).

III.2.1 Spectre de masse d'un sol TiDMF frais dilué peroxydé

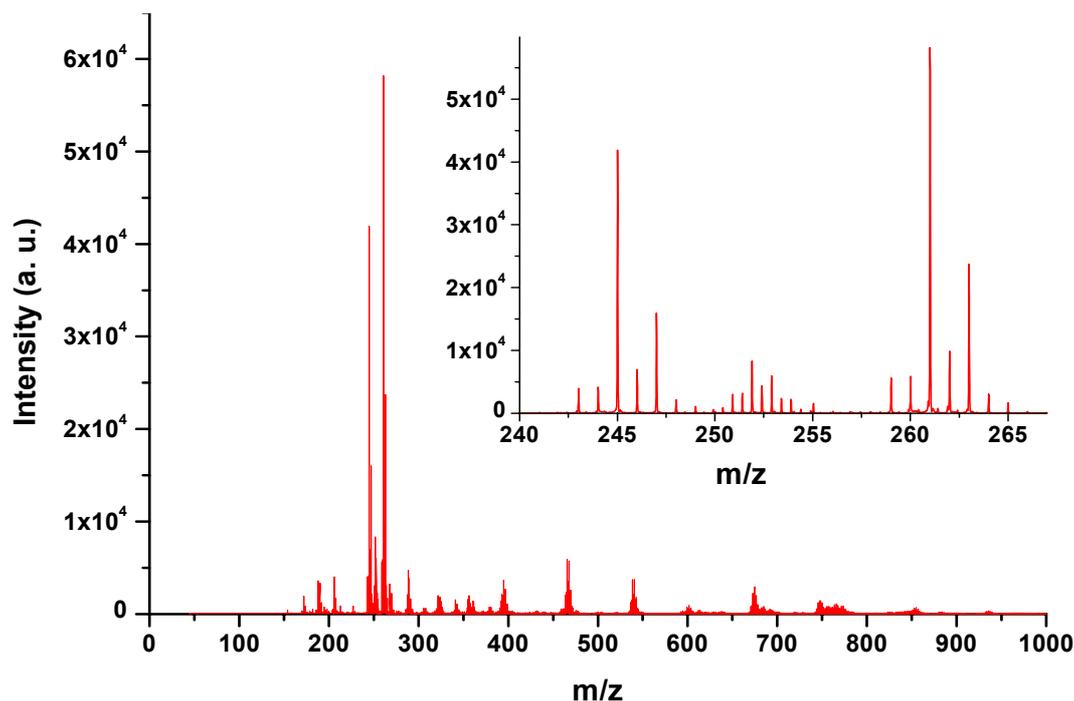


Figure III-15 : Spectre de masse d'un sol TiDMF frais oxydé avec $[Ti]=0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
Insert : agrandissement de la zone $m/z = 240-267$.

La Figure III-15 représente le spectre de masse obtenu pour un sol TiDMF frais, oxydé, et faiblement concentré, $[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pic $m/z = 245$, caractéristique du sol neutre (cf Chapitre II), est toujours bien présent, mais le pic majoritaire apparaît à $m/z = 261$. La différence de masse entre ce pic majoritaire et le pic 245, $\Delta(m/z) = 261-245 = 16$, correspond exactement à l'ajout d'un atome d'oxygène au complexe identifié dans le sol neutre. La modélisation du pic 261 permet d'extraire une formulation cohérente avec cette observation, $[C_6H_{14}N_2O_4TiCl]^+$, avec une précision appréciable inférieure à 1 ppm par rapport à l'amas expérimental (Figure III-16).

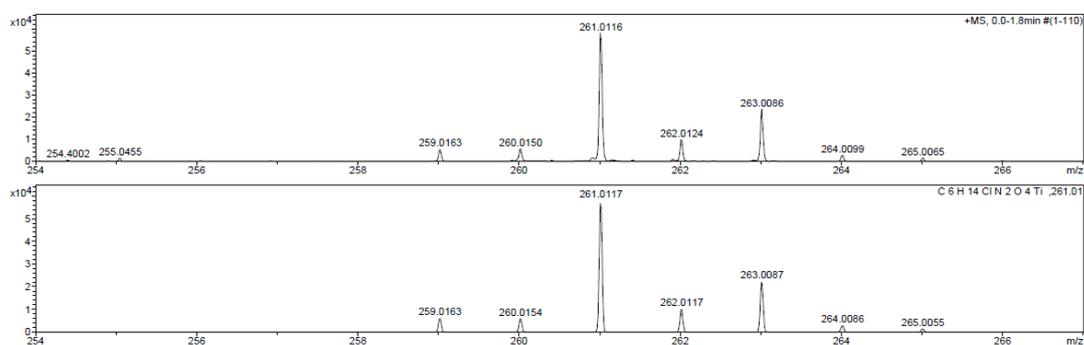


Figure III-16 : Amas 261 expérimental (en haut) et amas 261 simulé à partir de la formulation $[C_6H_{14}N_2O_4TiCl]^+$ (en bas) d'un sol TiDMF oxydé

La structure présentée Figure III-17 est alors proposée pour modéliser l'entité 261, en adéquation avec les observations pré-citées.

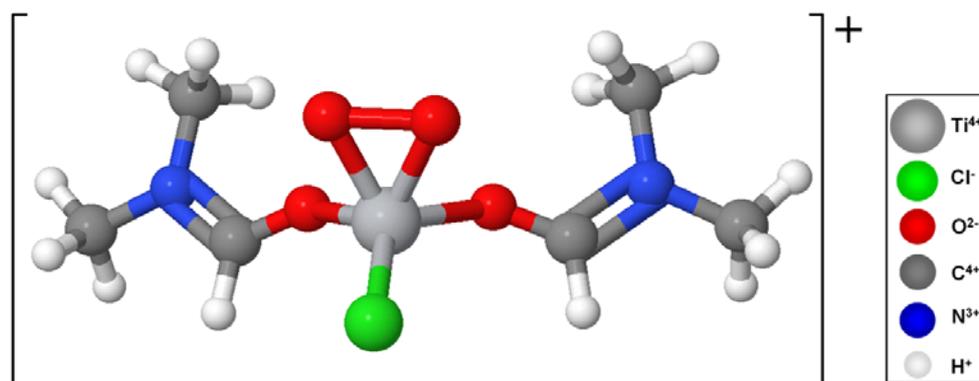


Figure III-17 : Structure proposée pour modéliser l'ion à $m/z = 261$

Cette structure, dérivée de celle identifiée pour le sol neutre, est donc composée d'un atome de titane en environnement tétraédrique, coordonné par un chlore, un groupement peroxy, et complexé par deux molécules de DMF. Le groupement peroxy est ainsi probablement formé par adsorption d'un ion moléculaire O_2^{2-} afin de conserver la charge globale positive du complexe. Une telle structure apparaît par ailleurs cohérente avec les observations Raman qui suggèrent la formation d'un peroxy en configuration « side-on ». Ce point sera discuté plus en détail dans la partie Modélisation de ce chapitre (cf § III.5).

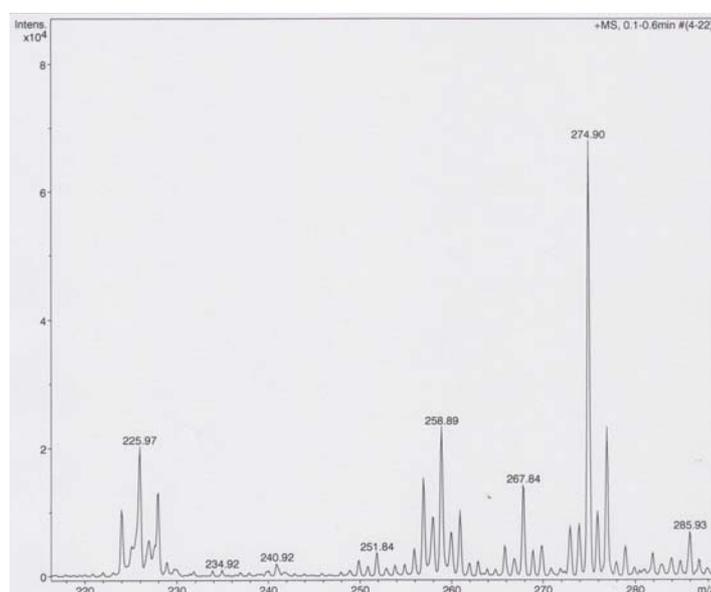


Figure III-18 : Spectre de masse d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ préparé dans du DMF D₇, peroxydé

De la même façon que pour le sol TiDMF neutre, un échantillon préparé dans du DMF D₇ a été testé, après avoir été peroxydé trois heures dans un ProCleaner UV/Ozone

(Figure III-18). Les spectres ont été acquis par I.Freuze, de la plate-forme PIAM de l'université d'Angers, sur un spectromètre de masse à analyseur à piège d'ions Esquire 3000 Plus (Bruker).

On note la présence de l'amas 259, version deutérée de l'amas 245 identifié dans le sol neutre, mais surtout la présence de l'amas majoritaire à la masse $m/z = 275$. La différence de masse avec l'amas majoritaire d'un sol peroxydé « classique », $\Delta(m/z) = 275-261 = 14$, permet de valider la structure du complexe 261 proposée Figure III-17, directement dérivée du complexe 245 identifié au chapitre II, avec deux DMF dans le proche environnement du titane.

Plusieurs dérivés « peroxydés » de complexes issus de la série 1 (cf Chap II) ont également pu être identifiés à partir du spectre de la Figure III-15 : les amas 188, 321, 334, 394, 467 et 528 peuvent ainsi être respectivement attribués aux versions peroxydées des amas 172, 305, 318, 378, 451 et 512 précédemment identifiés. En revanche, pour les séries 2 et 3, l'interprétation est plus complexe. En effet, l'intensité des amas au-delà de la masse $m/z = 600$ est relativement faible, et surtout de nombreux amas d'intensité comparable se « recouvrent », rendant compliqué leur décomposition. Ainsi, pour la série 2, seul l'amas 340, pendant peroxydé du pic 324, a été clairement identifié. Pour la série 3, aux nombreux amas déjà identifiés dans les sols neutres, s'ajoutent probablement des amas de complexes peroxydés, mais leur faible intensité ainsi que leur recouvrement mutuel empêche toute identification claire. Les complexes peroxydés identifiés sans ambiguïté et les amas de complexes neutres dont ils dérivent sont rassemblés dans le Tableau III-2. Il est également à noter qu'aucun complexe portant potentiellement plusieurs groupements peroxy par atome de titane n'a été identifié, ce qui tend à confirmer la limite de 1 groupement peroxy par atome de titane suggérée par les résultats d'absorption UV-visible (§ III.1.2)

Tableau III-2 : Amas peroxydés observés dans un sol TiDMF oxydé avec $[Ti^{4+}] = 0,05 mol.L^{-1}$

	m/z	Amas neutres	Composition chimique
Série 1	187,9581	171,9632 + O*	TiOOCl + DMF
	261,0108	245,0161 + O	TiOOCl + 2DMF
	321,8383	305,8435 + O	TiOOCl + DMF + TiOCl ₂
	334,0633	318,0686 + O	TiOOCl + 3DMF
	394,8911	378,8965 + O	TiOOCl + 2MF + TiOCl ₂
	467,9438	451,9490 + O	TiOOCl + 3DMF + TiOCl ₂
	528,7718	512,7771 + O	TiOOCl + 2DMF + 2TiOCl ₂
Série 2	340,9480	324,9538 + O	Ti ₂ O ₂ OOCl

* Masse de l'oxygène $m_O = 15,9941$

III.2.2 Oxydation sous ^{18}O

III.2.2.1 Adsorption directe de O_2

L'illumination sous rayonnement UV d'un sol TiDMF en atmosphère riche en oxygène génère des groupements peroxy à la surface du titane. La question du mécanisme de formation de ces peroxy peut alors se poser, et notamment si les molécules de dioxygène de l'air s'adsorbent directement à la surface des complexes, ou si un processus de dissociation de l' O_2 dans le milieu précède l'adsorption d'un seul atome d'oxygène à l'oxygène déjà présent dans la coordinence du titane.

Pour tenter de répondre à cette question, quelques millilitres d'un sol TiDMF frais, toujours de concentration $[\text{Ti}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, ont été placés quelques dizaines de minutes sous bullage d'azote, pour le dégazer, avant d'être introduit dans une enceinte étanche en verre de contenance $\sim 100\text{mL}$. Un flux d'oxygène ^{18}O pur gazeux est introduit par circulation/bullage dans l'enceinte pendant quelques secondes afin de chasser l'air ambiant et de saturer l'atmosphère en ^{18}O . L'enceinte est alors rapidement refermée de façon étanche avant d'être illuminée quelques heures sous une diode UV (365 nm, 15 mW/cm²), sous agitation magnétique. Le spectre de masse de cet échantillon est présenté Figure III-19.

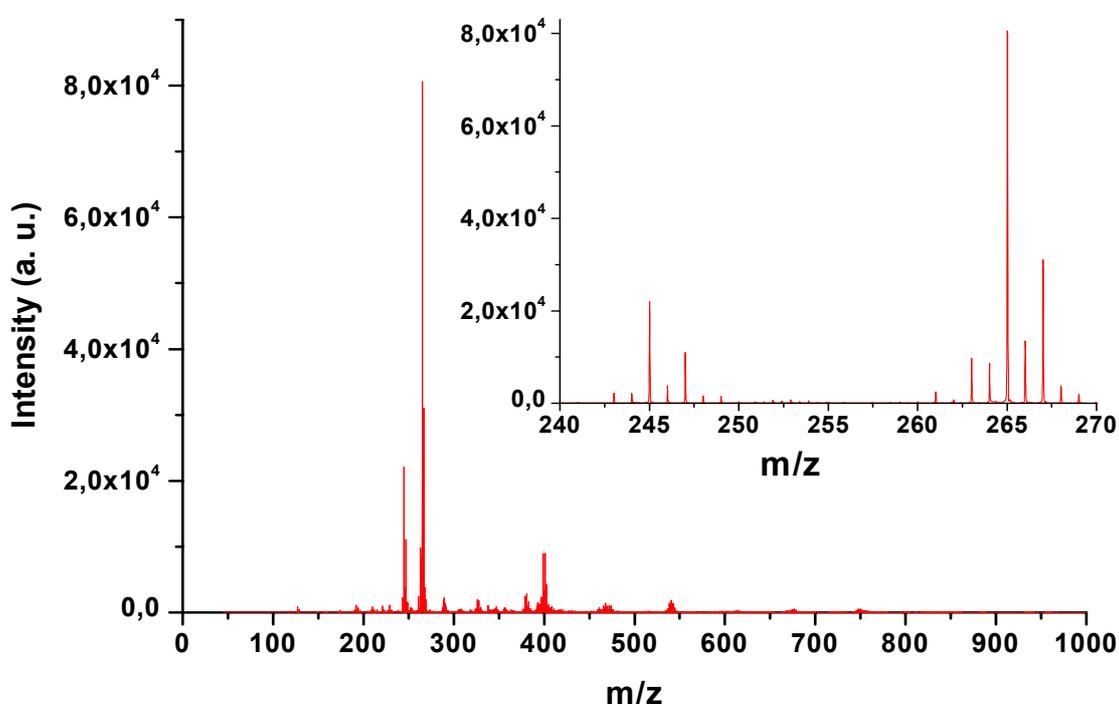


Figure III-19 : Spectre de masse d'un sol TiDMF oxydé en atmosphère riche en ^{18}O ;
Insert : agrandissement de la zone $m/z = 240 - 270$

Si l'amas 245 caractéristique d'un sol neutre est toujours présent, le pic majoritaire apparaît désormais à $m/z = 265$, soit un décalage $\Delta(m/z) = 265 - 261 = 4$ par rapport au pic majoritaire d'un sol oxydé en atmosphère oxygénée classique. Ce déplacement révèle la présence de deux atomes d'Oxygène ^{18}O dans la structure. La modélisation d'un complexe contenant un peroxy formé de deux atomes ^{18}O se superpose à l'amas expérimental avec une excellente précision < 1 ppm (Figure III-20). L'hypothèse d'une adsorption directe d'une molécule d' O_2 , suite à la désorption de l'oxygène initial, semble donc se dégager.

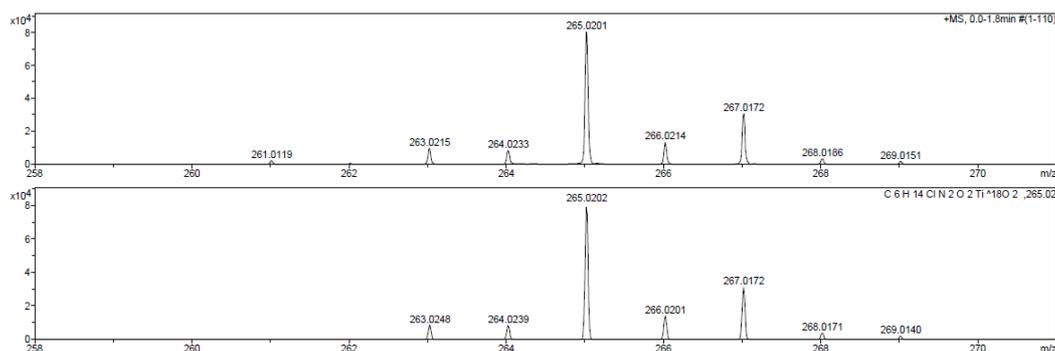


Figure III-20 : Amas $m/z = 265$ expérimental (en haut) et simulé à partir de la formulation $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiCl}$, $^{18}\text{O}_2$ (en bas), à partir du spectre de masse d'un sol TiDMF peroxydé sous atmosphère enrichie en ^{18}O .

D'autres amas caractéristiques d'espèces peroxy précédemment identifiés sous atmosphère oxygénée classique, à 321 et 394 notamment, sont observables désormais à 325 et 398 respectivement. En revanche, aucun complexe à groupement peroxy « intermédiaire », formé d'une association d'un ^{16}O et d'un ^{18}O , n'a été observé.

III.2.2.2 Retour à l'état neutre

Le mécanisme de désorption du peroxy, lors du retour à l'état neutre, pose également question. Le sol oxydé préalablement en atmosphère enrichie en ^{18}O a ainsi été illuminé sous rayonnement UV, afin de revenir à son état transparent, par réduction des groupements peroxy, et d'observer alors son spectre de masse. Le spectre obtenu alors est présenté Figure III-21.

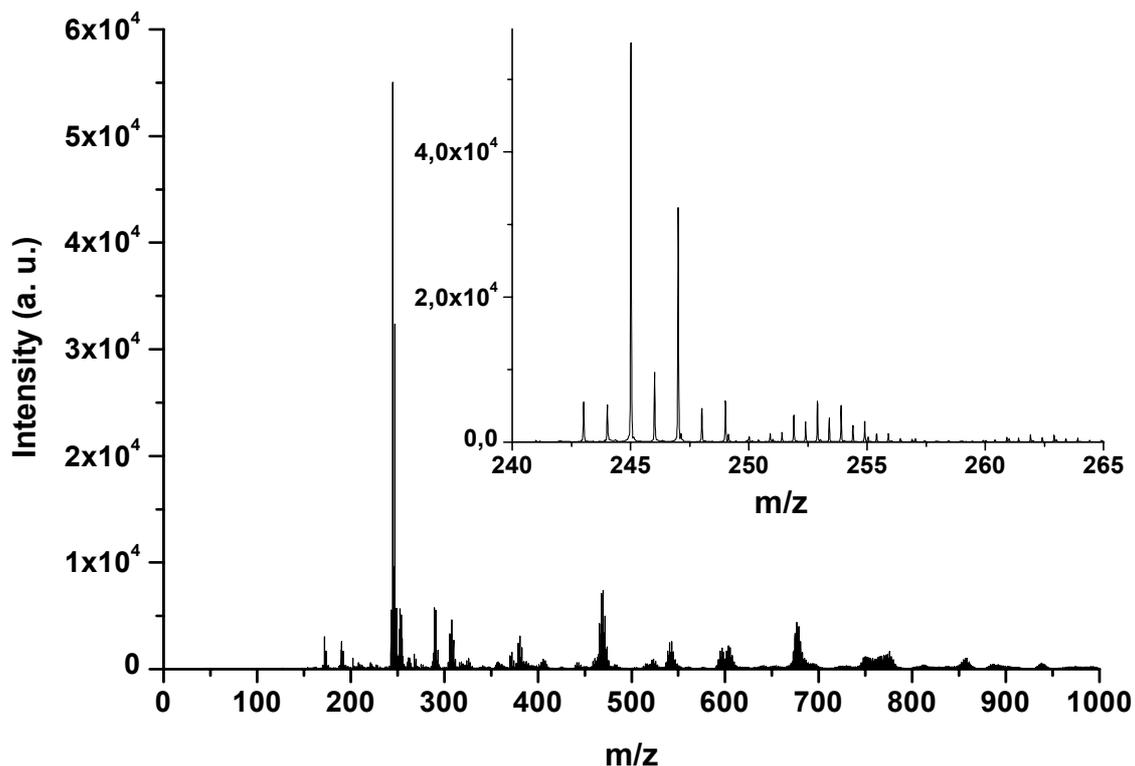


Figure III-21 : Spectre de masse d'un sol TiDMF peroxydé en atmosphère riche en ^{18}O , redevenu transparent. Insert : agrandissement de la zone $m/z = 240 - 265$.

Comme attendu, on constate la disparition de l'amas 261 ainsi que la forte augmentation du pic 245. Cela traduit la reformation du second complexe à partir du premier, liée à la désorption du peroxy $^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$, substitué par un ^{16}O précédemment formé en solution lors de la première illumination UV. La précision obtenue de l'ordre de 1 ppm entre l'amas 245 expérimental et l'amas 245 modélisé (avec un ^{16}O) justifie cette interprétation (Figure III-22).

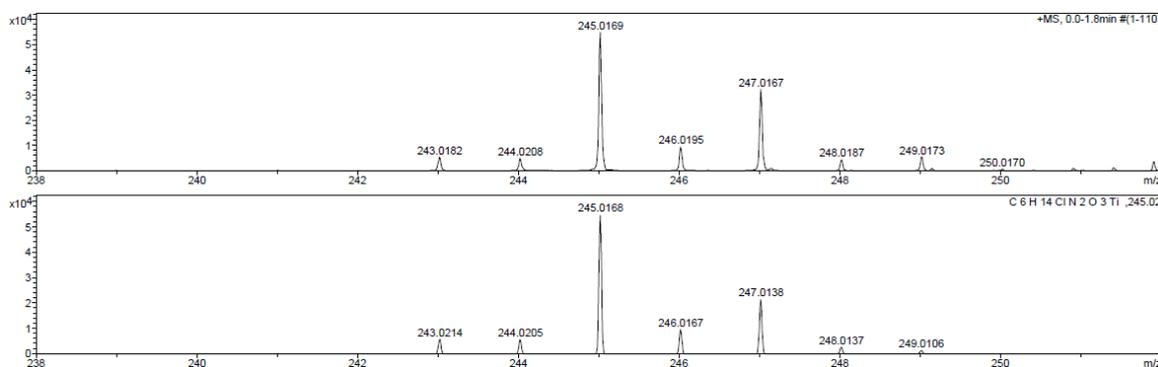


Figure III-22 : Amas $m/z=245$ expérimental (en haut) et simulé à partir de la formulation $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ti}$ (en bas), issu du spectre de masse d'un sol TiDMF oxydé sous atmosphère ^{18}O redevenu transparent

Un détail apparaît cependant à noter sur la Figure III-22 : l'intensité du pic 247,01 expérimental, et dans une moindre mesure celle des pics suivants 248, 249 et 250, est notablement plus élevée (de l'ordre de 10%) que celle attendue pour ce pic par la modélisation de l'amas 245 global. Cela traduit probablement la présence d'une seconde entité, superposée au complexe 245, dont le pic majoritaire apparaîtrait à $m/z = 247$. L'hypothèse la plus probable serait la formation relativement marginale du complexe neutre, mais avec un ^{18}O , soit par dissociation du groupement peroxy adsorbé, soit par l'adsorption d'un ^{18}O issu de la dissociation préalable d'une molécule de $^{18}\text{O}_2$ en solution.

III.3 Modélisation de complexes Peroxo du titane

III.3.1 Définition d'une géométrie optimisée du complexe 261

III.3.1.1 Calculs préliminaires

Sur la base des données expérimentales présentées dans les paragraphes précédents de ce chapitre, plusieurs complexes « peroxydés » ont été identifiés, principalement issus de la série 1, constituée de complexes monomériques de titane. Clairement identifiée par spectrométrie de masse, la formation, et même la structure des groupements peroxy (en conformation « side-on » d'après les interprétations Raman) ont pu être validées. Reste à démontrer si de telles structures présentent des caractéristiques électroniques cohérentes avec les propriétés d'absorption optique, et si l'hypothèse de formation de bandes intermédiaires dans le gap sous illumination peut être validée.

Pour cela, la modélisation DFT apparaît comme un outil indispensable pour valider la pertinence des structures proposées, particulièrement pour le complexe 261 identifié plus haut. La première étape consiste à déterminer une structure dont la géométrie est optimisée de manière à minimiser leur énergie. Les paramètres de calcul sont les mêmes que ceux décrit dans le paragraphe modélisation du chapitre II, à savoir une charge positive +1 imposée au complexe, une maille cubique de 50 unités atomiques (= 26,5Å) de côté, une température de 0,04 K et un seul point k dans l'espace réciproque.

A partir de la structure de l'amas 261 déterminée Figure III-17, plusieurs calculs de relaxation ont été menés, en testant principalement l'orientation du groupement peroxy et celle des molécules de DMF. Les calculs de structure présentés Figure III-23 se différencient par le groupement, CH ou CH₃, amené dans le proche environnement du groupement peroxy pour aider à sa stabilisation par formation de liaisons hydrogène, ainsi que sur l'orientation du groupement peroxy. Les énergies sont exprimées relativement à l'énergie de la structure A, qui présente l'énergie la plus basse.

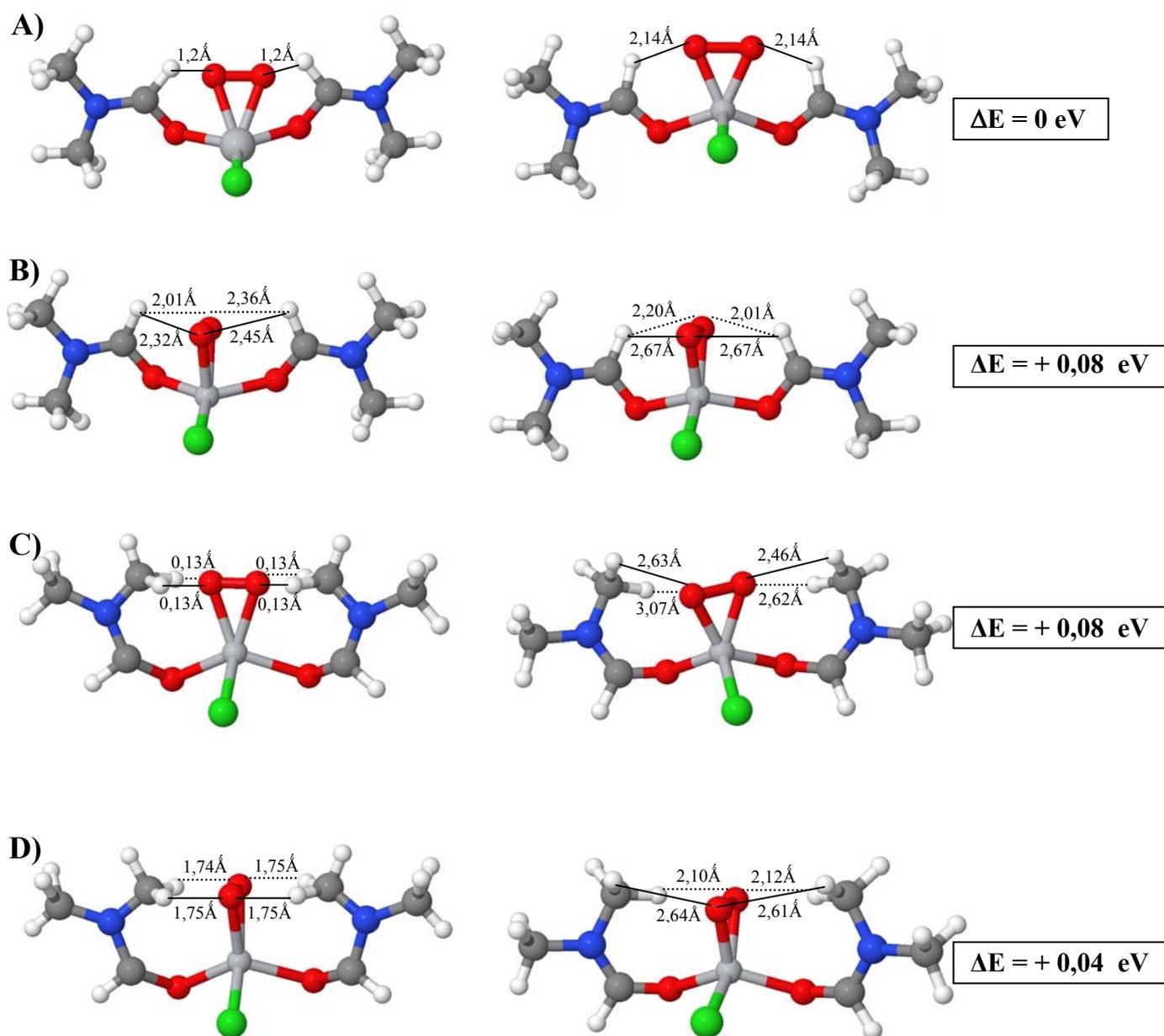


Figure III-23 : Calculs de relaxation du complexe 261 à partir de différentes géométries initiales

Dans les structures initiales A et B, les molécules de DMF interagissent avec les groupements peroxy via les groupements CH. La différence réside dans l'orientation du peroxy, dans le plan pour la structure A et hors du plan pour la structure B. Les deux structures évoluent vers une géométrie de tétraèdre, en notant que l'interaction CH-peroxy ne semble pas favoriser la stabilisation. L'évolution de la position des DMF de la structure A notamment, tend à allonger les distances H---(O)₂. Du fait de l'orientation hors plan du peroxy dans la structure B, qui induit des distances H---(O)₂ initialement plus longues, celles-ci ne semblent pas évoluer.

Dans les structures C et D, l'interaction DMF-peroxy peut avoir lieu via les groupements méthyles. Les deux structures se différencient par l'orientation initiale du peroxy. Dans la structure C, le peroxy est orienté dans le plan, chaque oxygène pouvant être stabilisé par deux atomes d'hydrogène formant une « pince » CH₂. Après relaxation, cette géométrie devient totalement distordue, la symétrie du complexe est perdue. Dans la structure D, le peroxy est orienté hors du plan. Après relaxation, on constate que les groupements méthyles sont légèrement repoussés.

Les énergies calculées de ces quatre structures relaxées, malgré des géométries sensiblement différentes, apparaissent particulièrement proches. Compte tenu de la précision des calculs, les écarts énergétiques calculés sont assez peu significatifs.

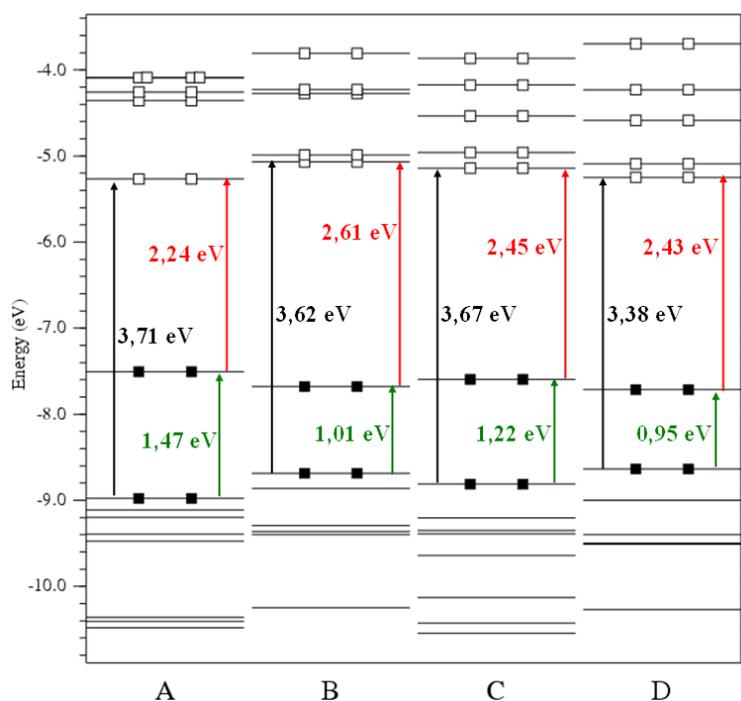


Figure III-24 : Diagrammes d'énergie des structures relaxées de la Figure III-23

Si l'on s'intéresse aux diagrammes d'énergie de ces quatre structures (Figure III-24), on remarque que ceux-ci sont relativement proches, du moins qualitativement. Ils présentent bien comme attendu un niveau intermédiaire, doublement occupé, introduit dans le gap par une orbitale π^* du peroxy O_2^{2-} . Afin de faciliter les commentaires, le choix a été fait de qualifier de HOMO le niveau doublement occupé d'énergie directement inférieure au niveau introduit par les orbitales O_{2p} du peroxy (lui-même qualifié de niveau intermédiaire), et de LUMO le niveau vide de plus faible énergie (Figure III-25).

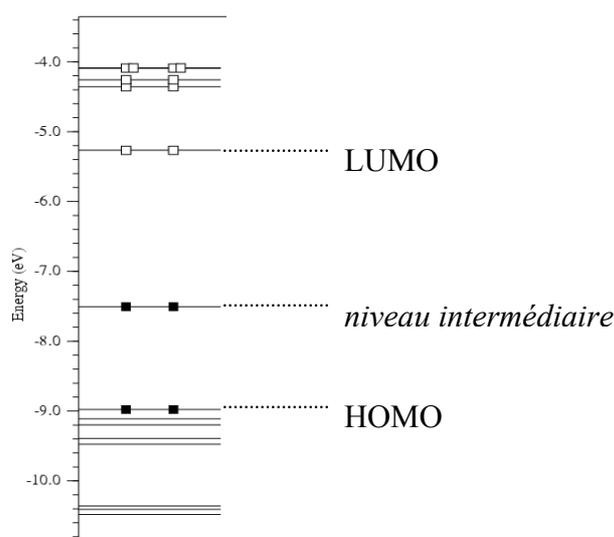


Figure III-25 : Choix de nomenclature des niveaux d'énergie

La position de ce niveau intermédiaire varie entre 0,93 et 1,49 eV au-dessus de la HOMO du complexe. L'écart entre le niveau intermédiaire et la LUMO vaut entre 2,22 et 2,63 eV selon les structures. L'absorption observée expérimentalement centrée à 420 nm (2,95 eV), pourrait alors s'expliquer par une transition d'un électron de ce niveau intermédiaire vers les niveaux de conduction du complexe, principalement constitués d'orbitales d vides du titane. Qualitativement, ces diagrammes d'énergie calculés corroborent l'interprétation des propriétés d'absorption expérimentales proposée dans la littérature.

Le niveau intermédiaire introduit par le peroxy semble plus proche de la HOMO lorsque le peroxy est orienté hors du plan formé par les DMF, une observation qui semble confirmée par des calculs complémentaires non discutés ici. Cela pourrait être dû à la qualité de recouvrement des orbitales dans le cas d'un peroxy orienté hors du plan. En effet, Kholdeeva *et al.* [5] ont comparé l'effet de l'orientation d'un groupement peroxy du titane sur la position des niveaux d'énergie, dans le cas d'un complexe hétéropolytungstate contenant un groupement peroxy adsorbé sur un atome de titane en coordinence octaédrique. Trois

géométries ont été définies (Figure III-26), une qualifiée de « éclipse » (le peroxy est aligné avec un plan O-Ti-O (Figure III-26a) et deux qualifiées de « alternées », où le peroxy est décalé de $+45^\circ$ ou -45° par rapport à la configuration « éclipse » (Figure III-26b et c).

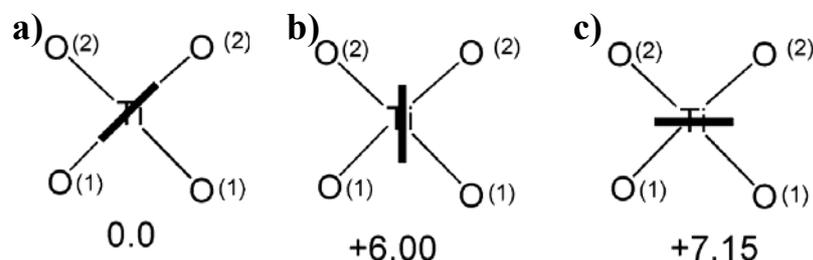


Figure III-26 : Différentes géométries de peroxy proposées par Kholdeeva *et al.* [5] : (a) « éclipse » ; (b) et (c) « alternée » ;

Les résultats en termes de position des bandes sont présentés Figure III-27.

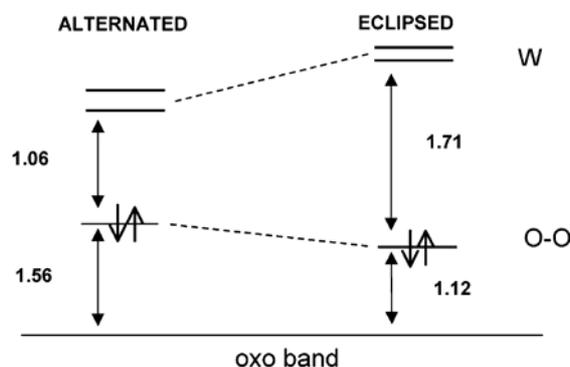
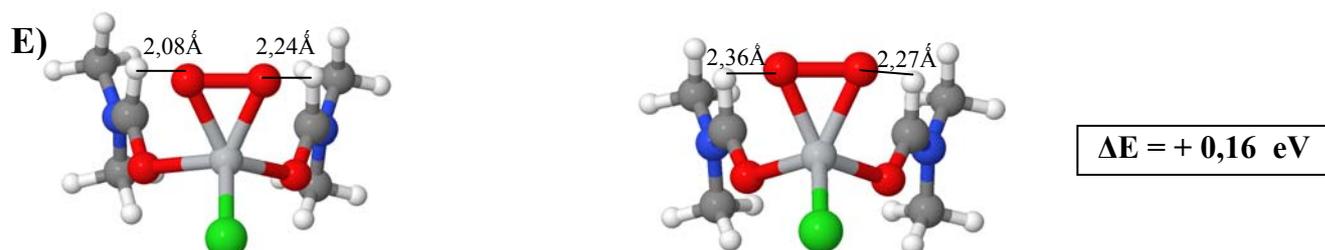


Figure III-27 : Position calculées des niveaux énergétiques pour les géométries de la Figure III-26 [5]

Il apparaît clairement que l'orientation du peroxy joue un rôle non négligeable dans la position des niveaux d'énergie, et donc dans la stabilité du complexe. La géométrie « éclipse » permet de minimiser l'énergie de l'orbitale π^* du peroxy, en autorisant une donation d'électron de l'orbitale occupée π^* vers l'orbitale d_{xy} vacante du titane via un meilleur recouvrement de celles-ci.

Des calculs jouant plus particulièrement sur la géométrie des DMF sont présentés Figure III-28.



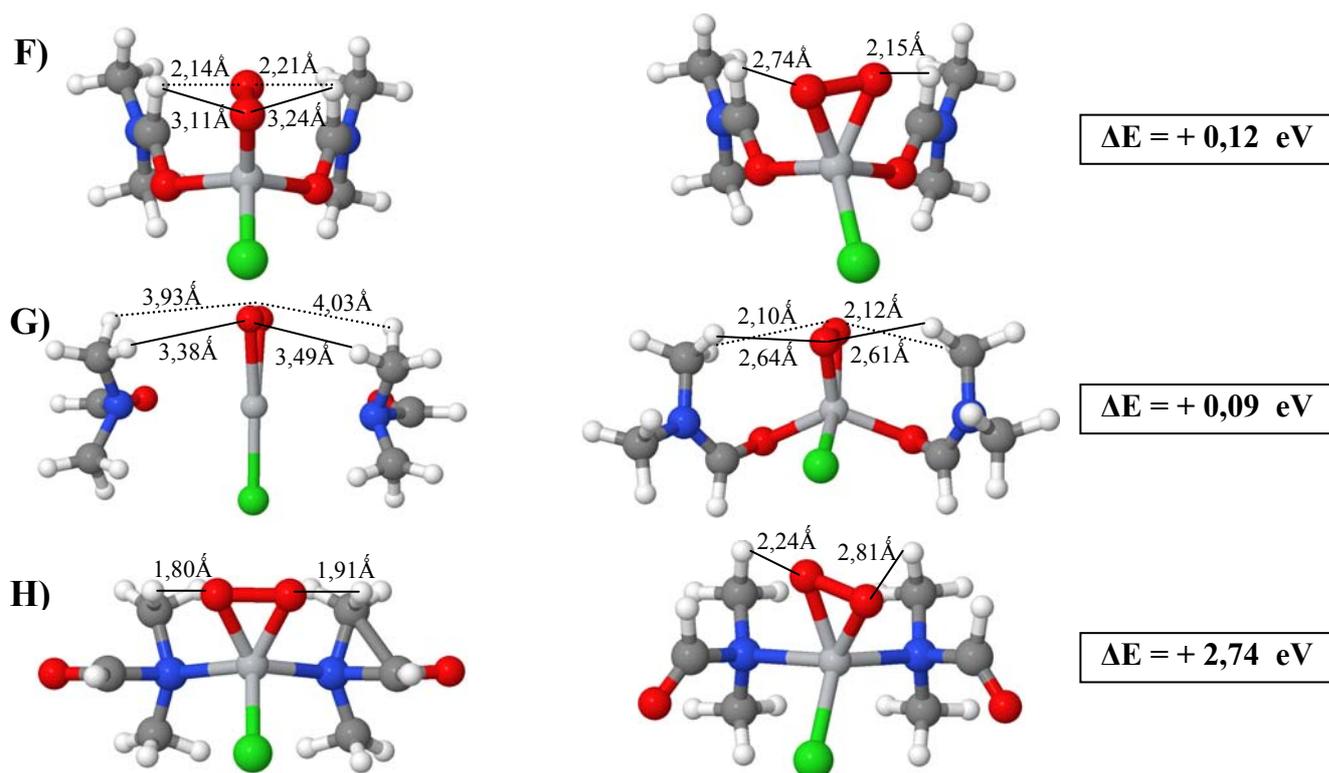


Figure III-28 : Calculs de relaxation du complexe 261 axés sur la géométrie des DMF

Les structures E et F sont assez similaires, avec des DMF positionnés quasi-parallèlement et en retrait du cœur OO-Ti-Cl, les deux structures différant par l'orientation du peroxy. Si la géométrie de la structure E est globalement conservée, le peroxy de la structure F est lui franchement déstabilisé pour tendre vers une géométrie proche de la structure E. Ces deux géométries sont cependant significativement peu favorables énergétiquement.

La structure G présente des DMF dont la terminaison N-C(H)-O forme une sorte de cycle autour du titane, avec les atomes d'oxygène et d'azote équidistants du titane central. Après relaxation, le complexe tend vers une géométrie proche de la structure D de la Figure III-23, avec toutefois les DMF orientés vers « l'avant », dans la direction du chlore. Compte tenu de la géométrie initiale, on notera que les DMF interagissent préférentiellement avec le titane via leur atome d'oxygène.

Cela est confirmé par la structure H, arbitrairement dessinée de manière à ce que les DMF interagissent avec le titane via l'atome d'azote. Si la géométrie de cette structure reste relativement stable, malgré la distorsion de l'ensemble OO-Ti-Cl, une telle géométrie apparaît très défavorable énergétiquement ($\Delta E = +2,74$ eV).

III.3.1.2 Etude de la structure relaxée du complexe 261

Les calculs de relaxation DFT ont conduit à l'obtention de plusieurs structures relaxées très proches en énergie pour le complexe 261. Cependant, la structure relaxée minimisant le plus son énergie étant la structure A, présentée Figure III-29 (reprise de la Figure III-23), c'est celle-ci qui sera étudiée plus en détail.

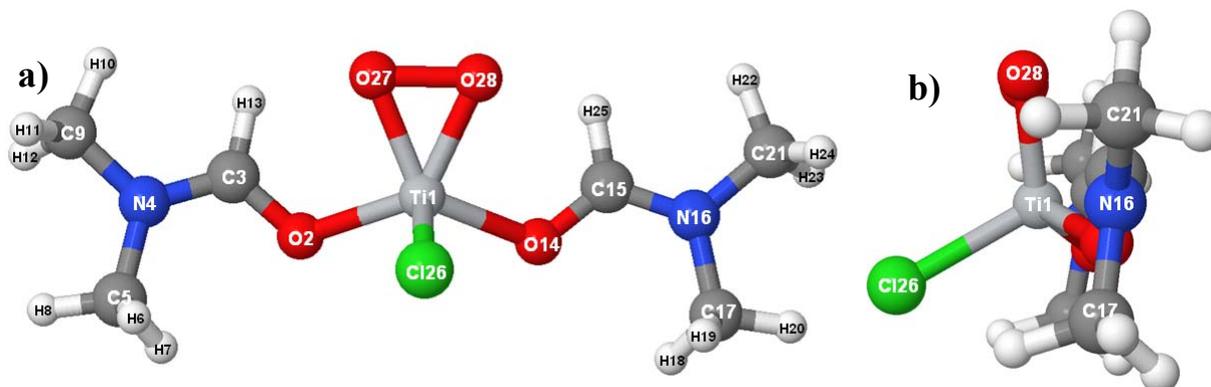


Figure III-29 : Structure A relaxée du complexe 261 : (a) vue de face ; (b) vue de profil

Les commentaires qui peuvent être faits sur les distances atomiques de cette structure sont, sans surprise, assez similaires à ceux décrivant la structure relaxée du complexe 245 du chapitre II. Les distances et angles inter-atomiques sont rassemblés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Distances et angles inter-atomiques de la structure A (Figure III-29)

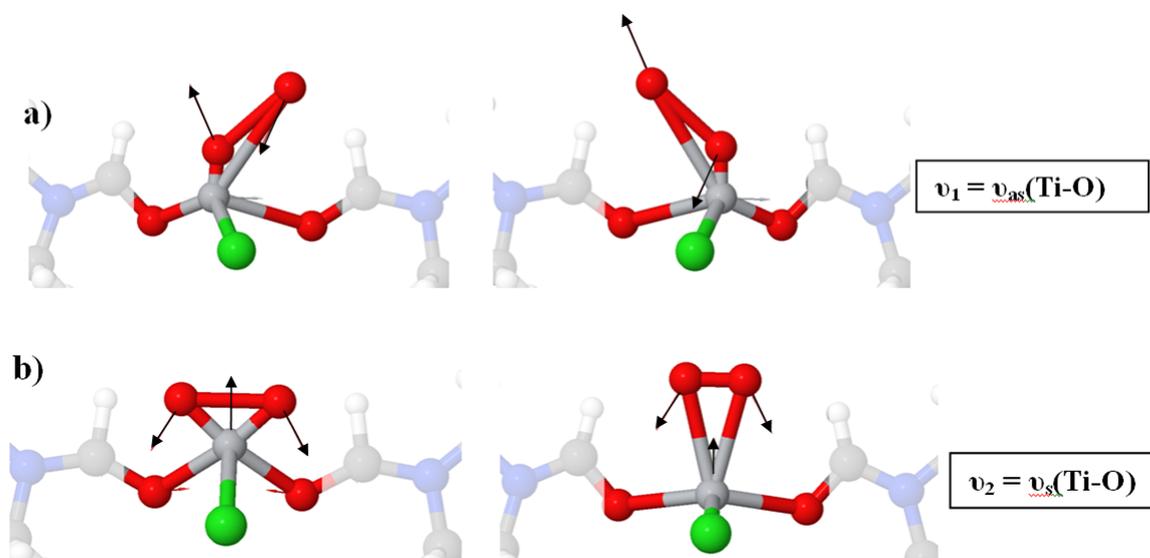
Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles
Ti1 – O27	1,82 ± 0,01	O2 – Ti1 – Cl26	102,8° ± 0,1
Ti1 – O28	1,82 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – O14	103,4° ± 0,1
O27 – O28	1,46 ± 0,01	O14 – Ti1 – O2	118,7° ± 0,1
Ti1 – Cl26	2,17 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – O27	111,9° ± 0,1
Ti1 – O2	1,96 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – O28	110,9° ± 0,1
Ti1 – O14	1,96 ± 0,01	O2 – Ti1 – O27	87,2° ± 0,1
		O14 – Ti1 – O28	87,8° ± 0,1
Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances (Å)
O2 – C3	1,27 ± 0,01	O14 – C15	1,27 ± 0,01
C3 – H13	1,11 ± 0,01	C15 – H25	1,11 ± 0,01
C3 – N4	1,30 ± 0,01	C15 – N16	1,30 ± 0,01
N4 – C9	1,44 ± 0,01	N16 – C21	1,44 ± 0,01
C9 – H10	1,10 ± 0,01	C21 – H22	1,10 ± 0,01
C9 – H11	1,10 ± 0,01	C21 – H23	1,10 ± 0,01
C9 – H12	1,10 ± 0,01	C21 – H24	1,10 ± 0,01
N4 – C5	1,45 ± 0,01	N16 – C17	1,45 ± 0,01
C5 – H6	1,10 ± 0,01	C17 – H18	1,10 ± 0,01
C5 – H7	1,10 ± 0,01	C17 – H19	1,10 ± 0,01
C5 – H8	1,10 ± 0,01	C17 – H20	1,10 ± 0,01

Les distances inter-atomiques au sein des molécules de DMF présentent les valeurs attendues, avec des distances N-C(H₃) de l'ordre de 1,44 Å et des distances C-H de l'ordre de 1,10 Å. Egalement et de la même façon que pour le complexe 245, les liaisons C-O du DMF apparaissent de l'ordre de 1,27 Å, valeur intermédiaire entre une simple (1,43 Å) et une double liaison (1,22 Å). Les liaisons C(H)-N courtes, autour de 1,3 Å, traduisent, comme attendu, l'existence de liaisons doubles.

Concernant les distances Ti-ligands, les liaisons Ti-O(DMF) sont calculées autour de 1,96 Å, et la distance Ti-Cl autour de 2,17 Å valeurs logiquement semblables à celles calculées pour le complexe neutre 245. Les liaisons Ti-O du complexe peroxy sont calculées à près de 1,82 Å, valeurs un peu plus faibles que celles habituellement rencontrées dans la littérature (1,85-1,90 Å), mais pour des atomes de titane de coordinence plus élevée (octaédrique, bipyramide trigonale...) [4, 5, 18]. La liaison O-O du peroxy est trouvée proche de 1,46 Å, valeur dans la gamme couramment observée dans la littérature [5, 19] pour ce type de structure.

III.3.2 Calcul des modes de vibration des peroxy

A partir de la structure relaxée du complexe 261, les modes de vibration ont été calculés. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux trois modes de vibration impliquant le complexe peroxy. Les modes ν_1 (attribué à la respiration asymétrique du cycle Ti(O)₂ (Figure III-30a)), ν_2 (assigné à la respiration symétrique du cycle (Figure III-30b)) et ν_3 (correspondant à l'élongation ν (O-O) du peroxy (Figure III-30c)) sont respectivement calculés à 608 cm⁻¹, 694 cm⁻¹ et à 960 cm⁻¹.



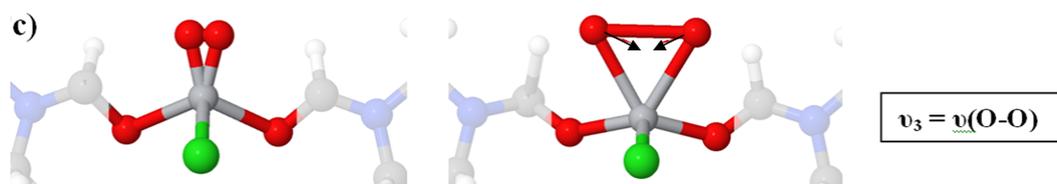


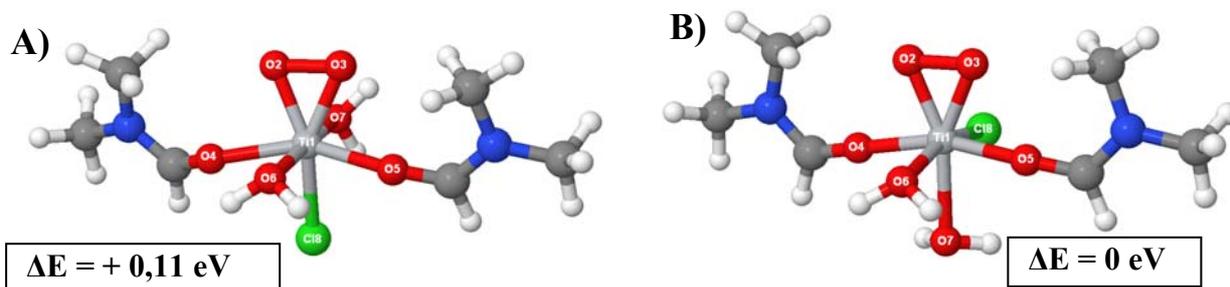
Figure III-30 : Modes de vibrations calculés du complexe 261

Les trois modes calculés apparaissent à des fréquences légèrement supérieures à celles attendues. Si le mode de respiration asymétrique du complexe peroxyo n'a pas été observé expérimentalement, sa fréquence calculée est cependant proche de la gamme de fréquence attendue 500-600 cm^{-1} . Le mode de respiration symétrique, calculé à 694 cm^{-1} , était attendu à 615 cm^{-1} , tandis que l'élongation $\nu(\text{O-O})$, calculé à 960 cm^{-1} était attendu à la fréquence plus basse de 920 cm^{-1} . Les valeurs théoriques et expérimentales pour ces deux derniers modes sont donc surestimées d'environ 80 et 40 cm^{-1} respectivement.

Ces écarts apparaissent somme toute assez faibles, compte tenu des paramètres assez basiques de calcul, les effets de solvants et de force ionique de la solution (présence de DMACl) ayant été totalement négligés. Du point de vue qualitatif, les résultats des travaux de modélisation menés jusqu'ici, aussi bien en termes de diagrammes d'énergie que de vibrations simulées, apparaissent cohérents avec les mesures expérimentales.

III.3.3 Modélisation du complexe 261 en géométrie octaédrique

Les mêmes raisons à l'origine de l'étude de l'effet de la coordinence du titane sur les propriétés simulées du complexe 245 caractéristique des sols neutres (chapitre II) nous ont conduit à modéliser des complexes 261 caractéristiques de sols peroxydés en géométrie octaédrique, leur coordinence complétée par deux molécules d'eau. Pour cela, quatre configurations ont été relaxées, selon l'orientation du groupement peroxyo et la position des molécules d'eau.



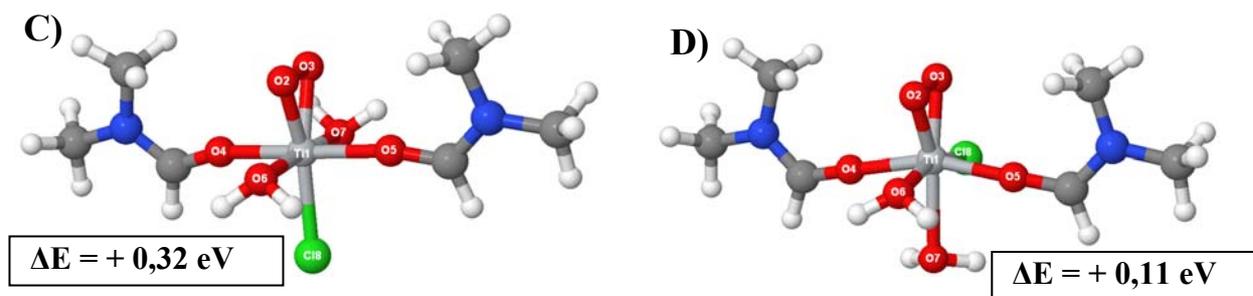


Figure III-31 : Structures relaxées des complexes 261 en géométrie octaédrique avec coordinence complétée par deux molécules d'eau dans différentes configurations

Du point de vue énergétique, le complexe B apparaît comme le plus stable. Les écarts énergétiques restent cependant limités.

Les distances inter-atomiques autour de l'atome de titane central sont données dans le tableau Tableau III-4.

Tableau III-4 : Distances inter-atomiques autour de l'atome de titane dans les complexes de la Figure III-31

Distances (Å)	Atomes	Distances (Å) dans le complexe A	Distances (Å) dans le complexe B	Distances (Å) dans le complexe C	Distances (Å) dans le complexe D
Ti - O	Ti - O2	1,82 ± 0,01	1,81 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,83 ± 0,01
	Ti - O3	1,84 ± 0,01	1,81 ± 0,01	1,85 ± 0,01	1,81 ± 0,01
O - O	O2 - O3	1,44 ± 0,01	1,44 ± 0,01	1,42 ± 0,01	1,44 ± 0,01
Ti - O(DMF)	Ti - O4	2,07 ± 0,01	2,10 ± 0,01	1,96 ± 0,01	1,99 ± 0,01
	Ti - O5	2,03 ± 0,01	2,09 ± 0,01	1,97 ± 0,01	1,99 ± 0,01
Ti - O(H ₂)	Ti - O6	2,07 ± 0,01	2,11 ± 0,01	2,17 ± 0,01	2,16 ± 0,01
	Ti - O7	2,14 ± 0,01	2,26 ± 0,01	2,18 ± 0,01	2,28 ± 0,01
Ti - Cl	Ti - Cl8	2,45 ± 0,01	2,49 ± 0,01	2,37 ± 0,01	2,34 ± 0,01

La comparaison des distances inter-atomiques dans les quatre structures montre que la géométrie du peroxy évolue peu : les distances Ti-O sont comprises entre 1,82 et 1,85 Å, et les distances O-O entre 1,42 et 1,44 Å. Ces valeurs sont similaires à celles observées pour un complexe tétraédrique. En revanche, les liaisons titane-ligands comprises dans le même plan que le groupement peroxy sont allongées jusqu'à près de 0,1 Å (Ti-O(DMF) pour les structures A et B, et Ti-O(H₂) pour les structures C et D).

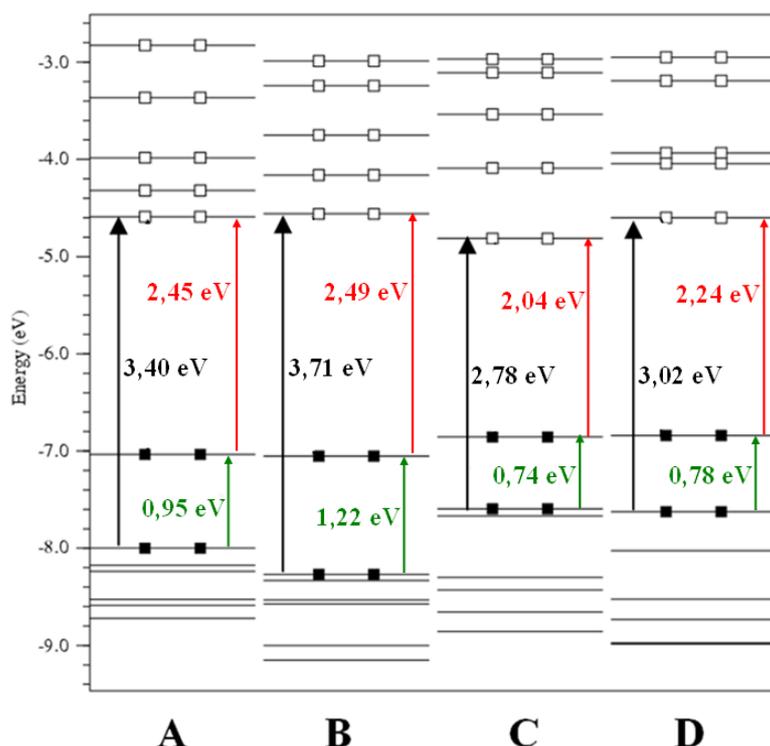


Figure III-32 : Diagrammes d'énergie des structures relaxées de la Figure III-31

Les diagrammes d'énergies calculés pour chacune des quatre structures relaxées de la Figure III-31 confirment la présence d'un niveau intermédiaire doublement occupé dans le gap du complexe. Les valeurs des transitions électroniques déduites de ces diagrammes sont en revanche très variables selon la configuration du complexe. Ainsi, le gap principal HOMO-LUMO varie entre 3,40 et 3,71 eV pour les complexes A et B, valeurs proches de celles calculées pour des complexes tétraédriques. Pour les complexes C et D en revanche, le même gap varie entre 2,78 et 3,02 eV. Les gaps calculés apparaissent ainsi soit significativement supérieur, soit significativement inférieur au gap déterminé expérimentalement, proche de 3,30 eV.

Il apparaît donc difficile de conclure sur la coordinence réelle des complexes, sur la seule base de ces calculs. Des calculs plus poussés prenant en compte le solvant, mais surtout des caractérisations structurales plus précises seraient nécessaires. Comme déjà évoqué à la fin du chapitre II, la spectrométrie de masse cryospray pourrait aider à répondre à cette question.

Conclusion

L'adsorption d'oxygène, sous illumination UV, qui conduit à la formation de groupements peroxy liés aux atomes de titane dans les sols TiDMF, a pu être mise en évidence expérimentalement via des caractérisations de spectroscopie optique. La comparaison d'échantillons illuminés sous illumination UV en atmosphère oxydante avec des échantillons peroxydés chimiquement par ajout d' H_2O_2 a montré une totale analogie des signatures d'absorption optiques et vibrationnelles. La bande d'absorption dans le domaine visible, centrée à 420 nm, peut être attribuée à un transfert de charge entre une orbitale anti-liante π^* (impliquant les orbitales O_{2p} de l'oxygène) du peroxy O_2^{2-} et une orbitale d vide du titane.

La question de la structure du groupement peroxy ainsi formé (hydroperoxy, peroxy, superoxy...) a pu être tranchée par le biais de la spectroscopie Raman. Si l'emploi d'un laser sonde dans le proche-infrarouge a mis en évidence deux modes de vibrations liés aux peroxy, à 615 cm^{-1} et 920 cm^{-1} respectivement, l'emploi d'un laser de longueur d'onde proche de la longueur d'onde d'absorption a montré un caractère résonant du mode 615 cm^{-1} . Ce mode peut donc sans ambiguïté, d'après la littérature, être attribué à la respiration symétrique d'un cycle « triangulaire » $\text{Ti}(\text{O})_2$, géométrie dite η^2 ou « side-on ». Le mode 920 cm^{-1} , non-résonant, est alors logiquement attribué à l'élongation $\nu(\text{O}-\text{O})$ du peroxy.

Les amas moléculaires observés en spectrométrie de masse corroborent parfaitement ces résultats, avec des pics majoritaires qui apparaissent décalés par rapport aux pics majoritaires observés pour un sol neutre d'une quantité correspondant exactement à la masse d'un atome d'oxygène additionnel. La géométrie η^2 permet alors de modéliser correctement les complexes peroxy, notamment le pic majoritaire de masse 261. Les diagrammes d'énergie de ce complexe en géométrie tétraédrique obtenus par calcul DFT permettent de confirmer la présence d'un niveau intermédiaire doublement occupé dans le gap introduit par une orbitale π^* impliquant les niveaux O_{2p} de l'oxygène du peroxy, qui valide l'attribution de la bande d'absorption à 420 nm à une transition Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) de l'orbitale π^* du peroxy vers une orbitale d vide du titane.

La présence du niveau intermédiaire est également confirmée pour des calculs du même complexe 261 en géométrie octaédrique (avec une coordinence complétée par des molécules d'eau). Les énergies de transition calculées sont cependant très variables selon la configuration du complexe, et ne permettent pas vraiment de conclure sur la géométrie la plus cohérente avec les caractérisations expérimentales.

Les modes de vibrations simulés du complexe 261 sont calculés à des fréquences surestimées de quelques dizaines de cm^{-1} par rapport aux vibrations expérimentales, mais cet écart reste limité compte tenu des paramètres de calcul, qui néglige par exemple totalement les effets de solvant (eau, DMF) et de la force ionique de la solution, via la présence de DMACl (plus ou moins hydraté). La prise en compte de ces effets dans les calculs constitue donc un prolongement logique à ces travaux.

Références bibliographiques

- [1] B. Notari, in *Advances in Catalysis*, vol. Volume 41, W. O. H. and B. G. D.D. Eley, Éd. Academic Press, p. 253-334, (1996).
- [2] F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, et G. Petrini, *Catal Lett*, vol. 16, n°. 1-2, p. 109-115, (1992).
- [3] S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, C. Lamberti, et A. Zecchina, *Angewandte Chemie*, vol. 114, n°. 24, p. 4928-4931, (2002).
- [4] M. Dakanali, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, et A. Salifoglou, *Inorg. Chem.*, vol. 42, n°. 15, p. 4632-4639, (2003).
- [5] O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, R. I. Maksimovskaya, A. V. Golovin, W. A. Neiwert, B. A. Kolesov, X. López, et J. M. Poblet, *Inorg. Chem.*, vol. 43, n°. 7, p. 2284-2292, (2004).
- [6] S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, A. Zecchina, R. Tagliapietra, et C. Lamberti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n°. 20, p. 4390-4393, (2003).
- [7] V. Peruzzo et R. E. Hester, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 5, n°. 2, p. 115-117, (1976).
- [8] E. M. Nour et S. Morsy, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 117, n°. 1, p. 45-48, (1986).
- [9] L. Andrews, G. V. Chertihin, C. A. Thompson, J. Dillon, S. Byrne, et C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n°. 24, p. 10088-10099, (1996).
- [10] G. V. Chertihin, A. Citra, L. Andrews, et C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n°. 47, p. 8793-8802, (1997).
- [11] L. Andrews, G. V. Chertihin, A. Ricca, et C. W. Bauschlicher, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n°. 2, p. 467-470, (1996).
- [12] A. Citra, G. V. Chertihin, L. Andrews, et M. Neurock, *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n°. 17, p. 3109-3118, (1997).
- [13] M. K. Chaudhuri et B. Das, *Inorg. Chem.*, vol. 25, n°. 2, p. 168-170, (1986).
- [14] H. Mimoun, M. Postel, F. Casabianca, J. Fischer, et A. Mitschler, *Inorg. Chem.*, vol. 21, n°. 4, p. 1303-1306, (1982).
- [15] A. Butler, M. J. Clague, et G. E. Meister, *Chem. Rev.*, vol. 94, n°. 3, p. 625-638, (1994).
- [16] L.-Y. Qu, Q.-J. Shan, J. Gong, R.-Q. Lu, et D.-R. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n°. 23, p. 4525-4528, (1997).
- [17] M. S. Reynolds et A. Butler, *Inorg. Chem.*, vol. 35, n°. 8, p. 2378-2383, (1996).
- [18] G. Schwarzenbach, J. Muehlebach, et K. Mueller, *Inorg. Chem.*, vol. 9, n°. 11, p. 2381-2390, (1970).
- [19] G. L. Gutsev, B. K. Rao, et P. Jena, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, n°. 51, p. 11961-11971, (2000).

Chapitre IV :

Caractérisation du sol TiDMF réduit

Sommaire :

INTRODUCTION	151
IV.1 CARACTERISATION OPTIQUE ET VIBRATIONNELLE	151
IV.1.1 PREPARATION DE SOLS TiDMF REDUITS	151
IV.1.1.1 Réduction chimique	151
IV.1.1.2 Réduction sous illumination UV.....	151
IV.1.2 ABSORPTION UV-VISIBLE DE SOLS TiDMF REDUITS	152
IV.1.2.1 Absorption UV-visible de sols TiDMF réduits chimiquement	152
IV.1.2.2 Absorption UV-visible de sols TiDMF réduits sous illumination UV.....	157
IV.1.3 ETUDE RAMAN DE SOLS TiDMF REDUITS	163
IV.1.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman d'un sol TiDMF réduit chimiquement.....	163
IV.1.3.2 Caractérisation Raman d'un sol TiDMF réduit sous illumination UV	166
IV.1.3.3 Discussion sur l'attribution de la bande 835 cm^{-1}	169
IV.1.4 CONCLUSION SUR L'ETUDE PAR SPECTROSCOPIES OPTIQUES ET VIBRATIONNELLES DE SOLS TiDMF REDUITS.....	170
IV.2 CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	171
IV.2.1 SPECTRE DE MASSE D'UN SOL TiDMF FRAIS DILUE REDUIT	171
IV.2.2 CONCLUSION SUR L'ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.....	175
IV.3 MODELISATION DE COMPLEXES DU TITANE REDUIT.....	176
IV.3.1 DEFINITION D'UNE GEOMETRIE OPTIMISEE	176
IV.3.2 ETUDE DES DIAGRAMMES D'ENERGIE DES STRUCTURES RELAXEES DU COMPLEXE 264	180
IV.3.3 CONCLUSION SUR LA MODELISATION DU COMPLEXE 264	182
CONCLUSION.....	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	187

Introduction

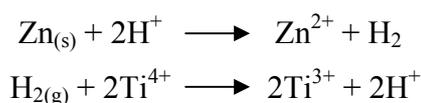
Comme cela a été abordé dans le chapitre III, des réactions redox photo-induites à la surface des complexes de titane présents dans les sols TiDMF modifient leurs propriétés optiques. Sous atmosphère oxydante, la formation de nouveaux complexes peroxy, responsable de la coloration rouge des échantillons, a été démontrée. Dans ce chapitre seront étudiés les effets de l'illumination UV sous atmosphère inerte, responsable de la coloration bleue des échantillons. Les échantillons seront caractérisés par absorption UV-visible et spectroscopie de diffusion Raman, et une formulation des complexes de titane photo-modifiés sera proposée via une étude par spectrométrie de masse. Enfin, les propriétés des complexes ainsi identifiés seront étudiées par calcul DFT et confrontées aux résultats expérimentaux.

IV.1 Caractérisation optique et vibrationnelle

IV.1.1 Préparation de sols TiDMF réduits

IV.1.1.1 Réduction chimique

La réduction du titane peut être induite chimiquement par l'ajout d'un réducteur, tel que le dihydrogène qui peut céder des électrons. Du dihydrogène se produit en milieu aqueuse lors de l'introduction de zinc métallique dans une solution acide. En milieu acide, le zinc métallique est oxydé en Zn^{2+} par les ions H^+ qui sont réduits en dihydrogène, lequel participe à la réduction du titane. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



IV.1.1.2 Réduction sous illumination UV

Sous illumination UV, les sols et gels TiDMF prennent une coloration bleue, qui traduit la réduction du Ti(IV) en Ti(III). L'un des paramètres limitant de cette réaction est la présence d'oxygène dans l'enceinte de stockage de l'échantillon. Afin de maximiser la réduction du titane, les échantillons sont placés dans de petits piluliers en verre entièrement remplis, en limitant au maximum la présence d'air en équilibre au-dessus du liquide. L'utilisation de piluliers avec bouchon à septum permet à la fois une bonne étanchéité lors de

l'illumination, ainsi qu'un prélèvement aisé des échantillons via une seringue aspirant à travers le septum. Les piluliers ainsi remplis sont placés devant une diode UV (365 nm, $\sim 15 \text{ mW/cm}^2$), typiquement à environ 1 cm de celle-ci. Une coloration bleutée apparaît alors très rapidement après quelques minutes, jusqu'à devenir d'un bleu nuit quasi-opaque après quelques heures.

IV.1.2 Absorption UV-visible de sols TiDMF réduits

IV.1.2.1 Absorption UV-visible de sols TiDMF réduits chimiquement

La même démarche que pour les sols peroxydés (chapitre III) a été suivie pour l'étude des sols réduits. Ainsi, les propriétés d'absorption de sols TiDMF réduits sous illumination UV ont été comparées à celles de sols réduits chimiquement.

Dans un premier temps, l'intérêt s'est donc porté sur l'absorption d'un sol TiDMF réduit chimiquement par ajout de poudre de zinc métallique. Afin de faciliter les pesées, le choix s'est porté sur un sol concentré avec une concentration initiale $[\text{Ti}^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$. Les masses de poudre de zinc à ajouter sont ainsi facilement mesurables. Les quantités de zinc ajoutées ont été calculées afin d'atteindre différents taux de réduction théoriques du titane préalablement choisis. Après ajout du zinc, les échantillons sont laissés reposés 24 heures afin d'atteindre un état d'équilibre. Les valeurs de taux de titane réduits et les masses de zinc correspondantes sont rassemblées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Masses de poudre de zinc métallique ajoutées à un sol avec $[\text{Ti}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction du taux de réduction théorique visé

Taux théorique de réduction du titane	5%	10%	25%	50%	75%	100%
$n_{\text{Zn}} / n_{\text{Ti}}$	0,025	0,05	0,125	0,25	0,375	0,5
$m_{\text{Zn}} \text{ (g)}$	0,012(5)	0,025(2)	0,058(7)	0,115(4)	0,174(2)	0,233(8)

Les taux de réduction indiqués dans le Tableau IV-1 sont comme précisé plus haut des taux de réduction théoriques, avec des masses de poudre de zinc calculées en fonction de la concentration initiale en titane (ici $1,42 \text{ mol.L}^{-1}$). Des mesures préliminaires ont cependant

montré qu'expérimentalement, ces taux n'étaient pas atteints. L'oxydation systématique par ajout d'H₂O₂ via des dosages potentiométriques ont montré que le taux réel de réduction du titane atteint expérimentalement est de l'ordre de 68% du taux théorique visé, et ce quelle que soit la quantité de zinc ajoutée (Figure IV-1).

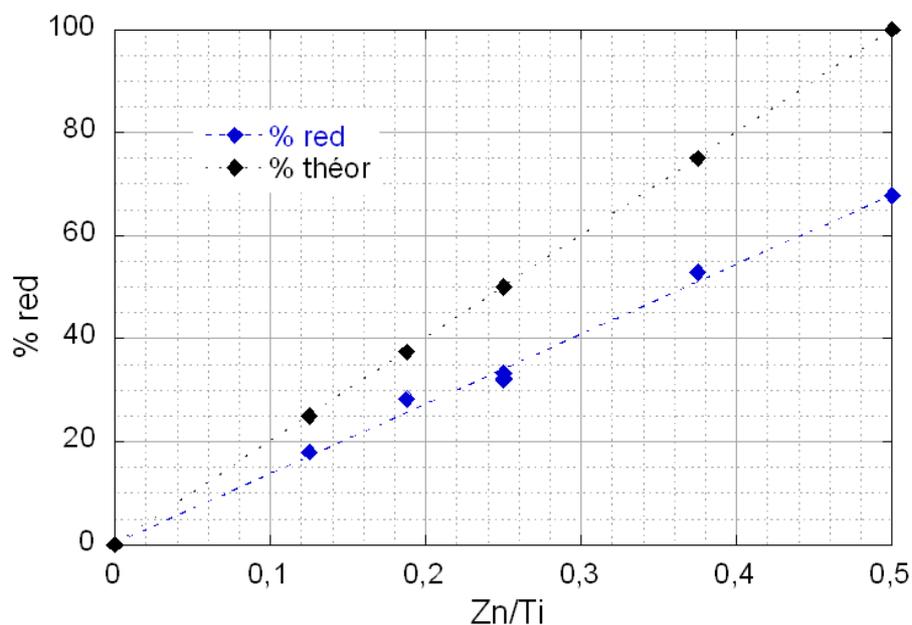


Figure IV-1 : Correspondance taux de réduction chimique expérimental (bleu) / taux de réduction chimique théorique de titane (bleu) dans les sols TiDMF en fonction du rapport Zn/Ti

Cette différence entre le taux de réduction théorique et le taux effectivement observé peut être liée à la taille micrométrique des particules de zinc utilisées, qui ne permet pas une dissolution complète de celles-ci dans les sols (phénomène visible marginalement à l'œil nu), ou encore par une oxydation partielle de la surface des particules. Au vu du résultat extrait de la Figure IV-1, le taux réel de réduction du titane obtenu dans les échantillons synthétisés est donné dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Correspondance taux de réduction du titane théorique / Taux de réduction réel

Taux théoriques de réduction du titane	5%	10%	25%	50%	75%	100%
Taux de réduction réels	3,4%	6,8%	17%	34%	51%	68%

Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons réduits chimiquement ont été acquis sur un spectromètre Cary Varian. Les échantillons ont été étudiés dans des cuves en quartz (de marque Hellma) de faible chemin optique 0,1 mm (voir description des cuves au chapitre III) afin d'éviter la saturation du signal en raison de la forte absorption de tels échantillons. Les spectres ainsi obtenus sont présentés Figure IV-2.

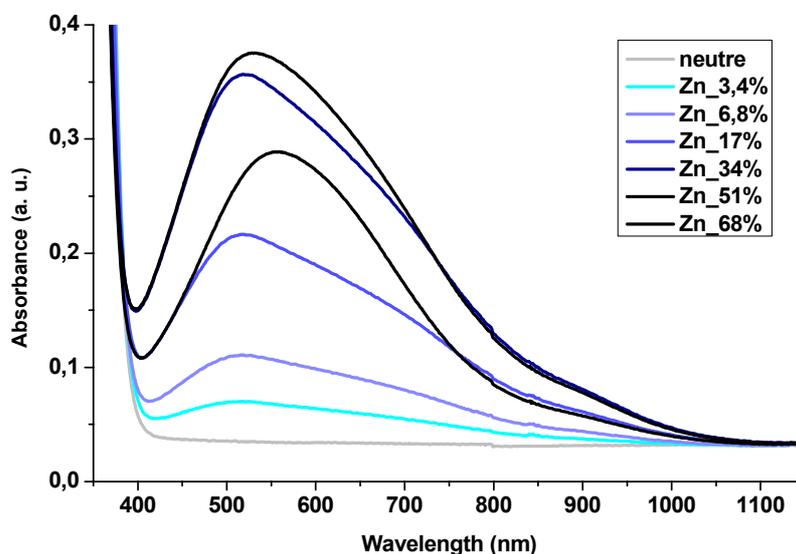


Figure IV-2 : Spectres d'absorption UV-visible d'un sol TiDMF avec [Ti] = 1,42 mol.L⁻¹ réduit chimiquement par ajout de différentes quantités de poudre de Zinc ; chemin optique 0,1mm

Les sols TiDMF réduits se caractérisent par l'apparition d'une large bande d'absorption dans le visible, dans la zone 400-1100 nm. Jusqu'à un taux de réduction du titane de 34%, la bande d'absorption croît de façon quasi-linéaire jusqu'à un maximum, et conserve sensiblement le même profil caractéristique. Une fois l'intensité maximale atteinte, pour un taux de réduction manifestement compris entre 34 et 51%, le signal décroît et change sensiblement de forme dans la gamme 450-550 nm, phénomène qui semble dû à une diminution de l'absorption dans cette zone.

Pour mieux visualiser ce phénomène, chaque spectre a été décomposé en utilisant le logiciel Origin 8.0. Dans sa thèse, A. Rouet [1] avait proposé trois contributions à 487, 538 et 672 nm pour modéliser le signal d'absorption d'un sol réduit. En effectuant une première modélisation par l'intermédiaire de fonctions gaussiennes centrées sur ces valeurs, puis en laissant libre les paramètres d'affinement, ces trois contributions peuvent apparaître décalées de ± 10 nm autour de ces valeurs selon les spectres.

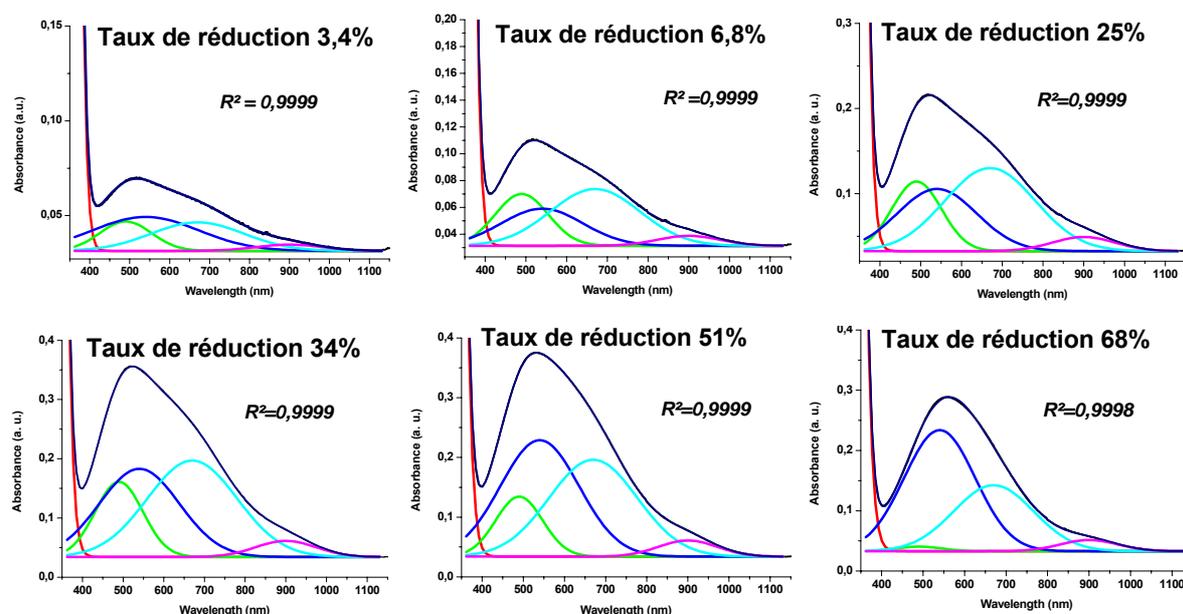


Figure IV-3 : Décomposition des spectres d'absorption d'un sol TiDMF réduit chimiquement par différentes quantités de zinc

Afin de faciliter la comparaison entre les différents spectres, les contributions ont été fixées à 490, 540 et 670 nm, valeurs proches de leur position moyenne. Afin de mieux modéliser la zone 800-1100 nm, il est apparu nécessaire d'ajouter une quatrième contribution à 900 nm (Figure IV-3). Les facteurs de corrélation R^2 ainsi obtenus apparaissent tous satisfaisants et supérieurs à 0,9998. Les caractéristiques des quatre contributions (aire, largeur à mi-hauteur FWHM) sont données dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Aires et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre contributions des spectres UV-visible de sols TiDMF réduits chimiquement

Taux de réduction	Caractéristiques des bandes	490 nm	540 nm	670 nm	900 nm
3,4%	Aire	$2,51 \pm 0,20$	$5,95 \pm 0,37$	$4,36 \pm 0,12$	$0,68 \pm 0,04$
	FWHM	152,46	312,12	272,64	194,48
6,8%	Aire	$6,31 \pm 0,19$	$6,94 \pm 0,29$	$11,65 \pm 0,07$	$1,43 \pm 0,04$
	FWHM	153,25	235,19	258,59	180,59
17%	Aire	$12,47 \pm 0,18$	$17,83 \pm 0,27$	$27,11 \pm 0,07$	$3,18 \pm 0,05$
	FWHM	143,20	229,48	261,11	180,23
34%	Aire	$18,59 \pm 0,20$	$36,68 \pm 0,30$	$45,09 \pm 0,09$	$5,09 \pm 0,06$
	FWHM	137,43	231,41	259,99	175,44

51%	Aire	14,33 ± 0,12	46,68 ± 0,19	43,56 ± 0,06	4,83 ± 0,04
	FWHM	134,18	225,82	252,39	167,93
68%	Aire	1,05 ± 0,18	43,11 ± 0,25	26,38 ± 0,09	3,23 ± 0,08
	FWHM	128,60	201,41	226,27	163,30

Cette décomposition des spectres a été confirmée par une autre approche de traitement de signal, de type chimiométrique. La méthode de résolution de courbe [2], fondée sur une approche en aveugle sans a priori de type statistique Baesienne retrouve la même évolution quand quatre spectres sources sont demandés. Par conséquent, les tendances montrées ici semblent indépendantes de la façon de décomposer le spectre.

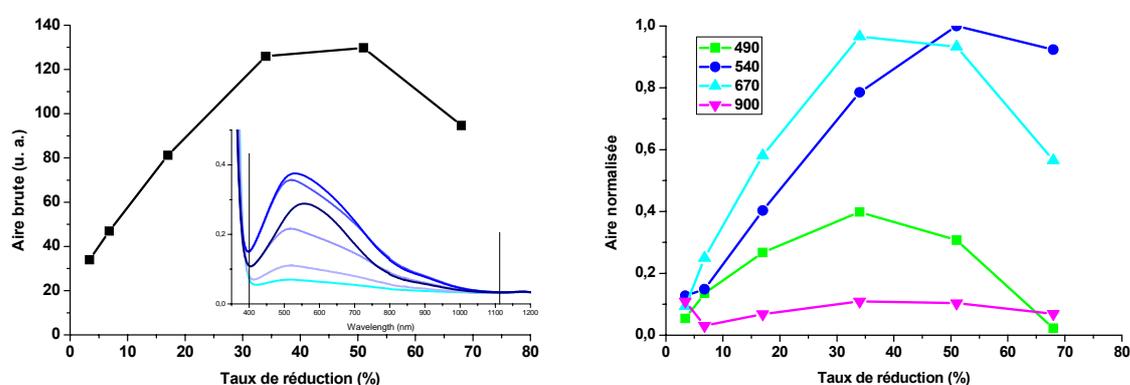


Figure IV-4 : Evolution de l'aire brute du massif dans la zone 400 – 1123 nm (à gauche ; insert : la zone considérée pour le calcul des aires est délimitée par les traits verticaux) et des aires normalisées des quatre contributions modélisant le spectre d'absorption d'un sol TiDMF réduit chimiquement

L'évolution, avec le taux de réduction, de l'aire brute du massif, dans la zone 400 – 1123 nm (Figure IV-4, gauche) est très similaire à l'évolution individuelle des aires des quatre contributions (Figure IV-4, droite). Elle montre bien le passage par un maximum pour un taux de réduction réel de 51%. Au-delà de ce taux, le changement de forme du signal semble principalement lié à la différence de comportement de la bande 540 nm par rapport à la bande 490 nm (et dans une moindre mesure par rapport aux deux autres). La seconde semble en effet disparaître au profit de la première, qui reste relativement stable, tandis que les autres contributions décroissent.

IV.1.2.2 Absorption UV-visible de sols TiDMF réduits sous illumination UV

Les propriétés optiques d'un sol réduit sous illumination UV ont été étudiées de manière analogue. Pour cela, un sol TiDMF de concentration initiale $[Ti^{4+}] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ est placé dans un pilulier (environ 2 mL) rempli, à bouchon à septum, pour assurer l'étanchéité à l'air. Après différents temps d'illumination devant une diode UV (365 nm, 15 mW/cm²), éloignée d'environ 1 cm, le sol est prélevé à travers le septum et introduit dans une cuve en quartz de chemin optique 0,1 mm. Les signaux d'absorption optique après différents temps d'illumination UV (0h, 3h, 24h, 48h, 72h) sont présentés Figure IV-5.

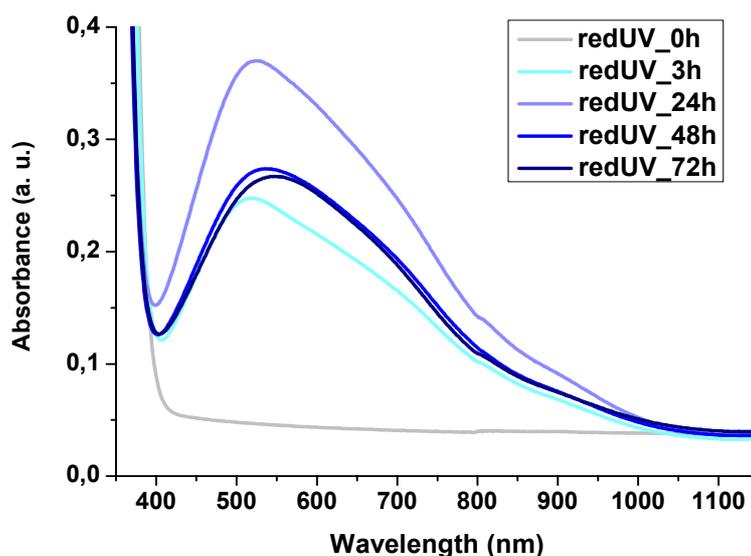


Figure IV-5 : Spectres d'absorption d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ réduit sous illumination UV selon différents temps d'illumination ; chemin optique 0,1mm

Le signal d'absorption du sol TiDMF montre, dans la zone 400–1100 nm, le large massif déjà observé pour un sol réduit chimiquement. La forme de celui-ci étant également similaire, cela confirme que les espèces absorbantes formées aussi bien chimiquement que sous illumination UV sont de même nature.

Le phénomène apparaît plus clairement en suivant l'évolution des différentes composantes du massif pour les différents temps d'illumination. Devant l'apparente similitude des signaux avec ceux observés pour des sols réduits chimiquement, les mêmes contributions à 490, 540, 670 et 900 nm ont logiquement été choisies (Figure IV-6).

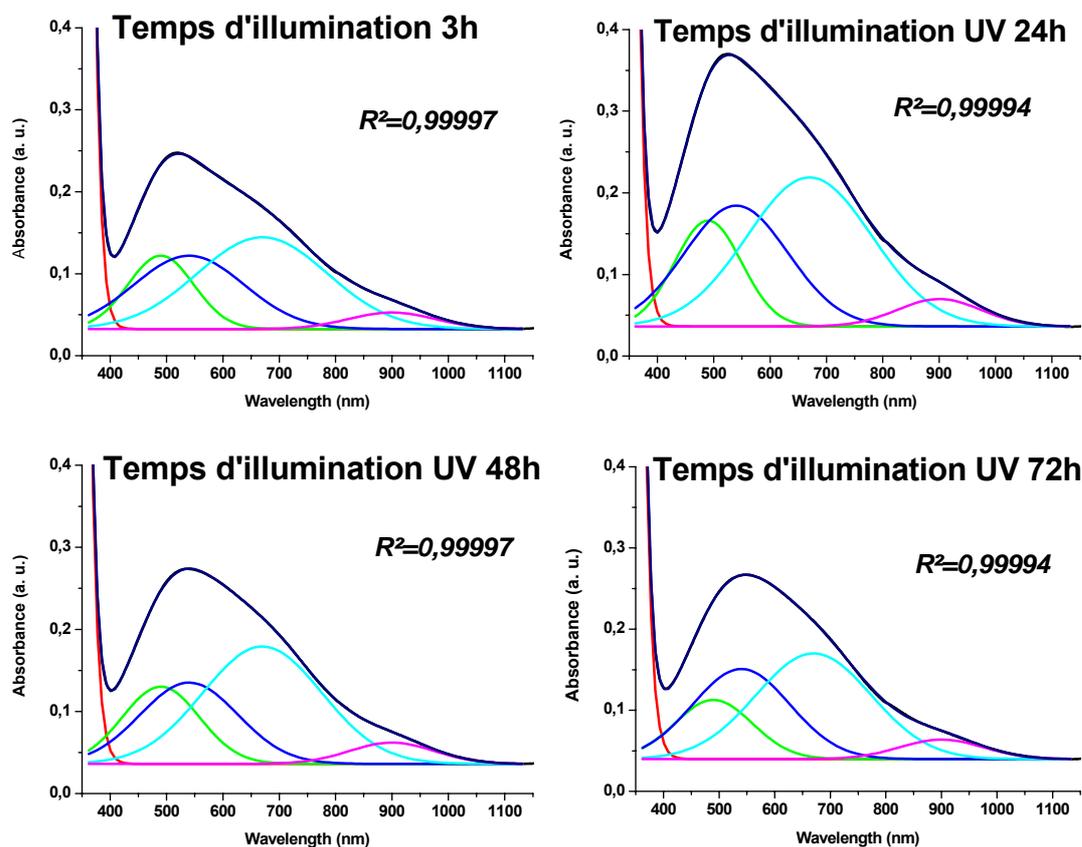


Figure IV-6 : Spectres d'absorption UV-visible d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ réduit sous illumination UV

Les caractéristiques des quatre contributions centrées à 490, 540, 670 et 900 nm (aire, largeur à mi-hauteur FWHM) sont données dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Aires et largeurs à mi-hauteurs (FWHM) des quatre contributions des spectres UV-visible de sols TiDMF réduits sous illumination UV

Temps d'illumination	Caractéristiques des bandes	490 nm	540 nm	670 nm	900 nm
3 h	Aire	$13,08 \pm 0,16$	$21,85 \pm 0,24$	$32,27 \pm 0,07$	$3,86 \pm 0,06$
	FWHM	137,23	229,51	270,92	180,30
24 h	Aire	$19,32 \pm 0,22$	$34,22 \pm 0,31$	$50,68 \pm 0,09$	$6,26 \pm 0,08$
	FWHM	139,93	217,21	260,76	174,94
48 h	Aire	$16,10 \pm 0,16$	$21,50 \pm 0,20$	$37,77 \pm 0,05$	$4,88 \pm 0,04$
	FWHM	160,64	203,85	248,04	177,16
72 h	Aire	$12,71 \pm 0,26$	$24,34 \pm 0,33$	$33,79 \pm 0,08$	$4,54 \pm 0,06$
	FWHM	163,69	205,90	243,63	177,2404

L'évolution de ce massif d'absorption avec la durée d'illumination montre clairement une cinétique en deux étapes. Dans un premier temps, l'intensité globale augmente très rapidement en quelques heures pour atteindre un maximum. Dans un second temps, l'intensité du signal décroît, en particulier dans la zone 400-600 nm, ce qui se traduit par un « arrondissement » de la bande d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde. Ce phénomène apparaît très similaire à celui observé pour les forts taux de réduction chimique.

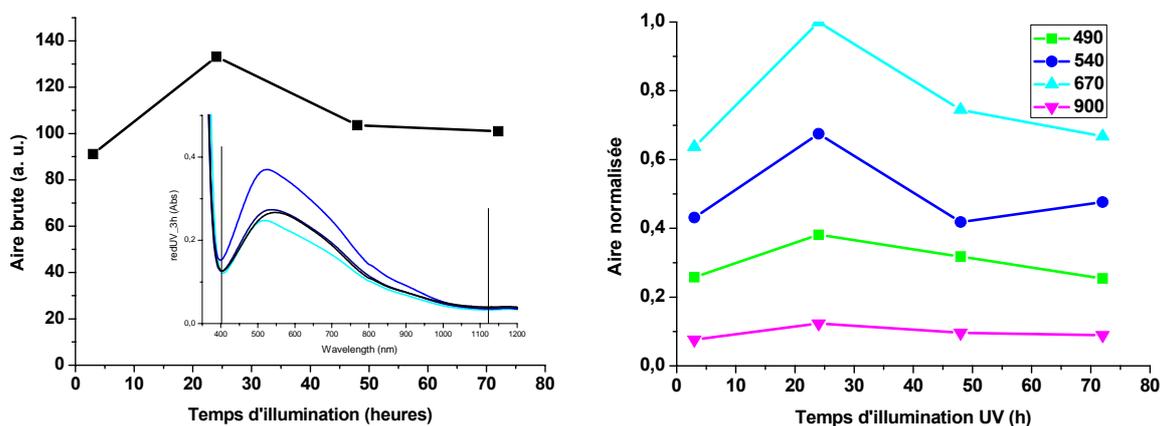


Figure IV-7 : Evolution de l'aire brute du massif dans la zone 400 – 1123 nm (à gauche ; insert : la zone considérée pour le calcul des aires est délimitée par les traits verticaux) et de l'aire normalisée des quatre contributions modélisant le spectre d'absorption (à droite) d'un sol TiDMF réduit sous illumination UV pour différentes durées d'illumination

L'évolution avec la durée d'illumination UV de l'aire brute du massif (Figure IV-7, gauche) dans la zone 400 - 1123 nm (zone délimitée par des pointillés dans l'insert de la Figure IV-7 gauche) se reflète dans l'évolution individuelle des quatre contributions modélisant celui-ci (Figure IV-7, droite). Elle apparaît globalement assez similaire à celle observée précédemment avec la hausse du taux de réduction chimique. Les aires des contributions évoluent dans un premier temps de concert pour atteindre leur maximum autour de 24 heures d'illumination, avant de décroître lentement avec l'augmentation de la durée d'illumination UV. Comme noté pour le sol réduit chimiquement, seule la bande 540 nm évolue de façon légèrement différente, en restant relativement stable.

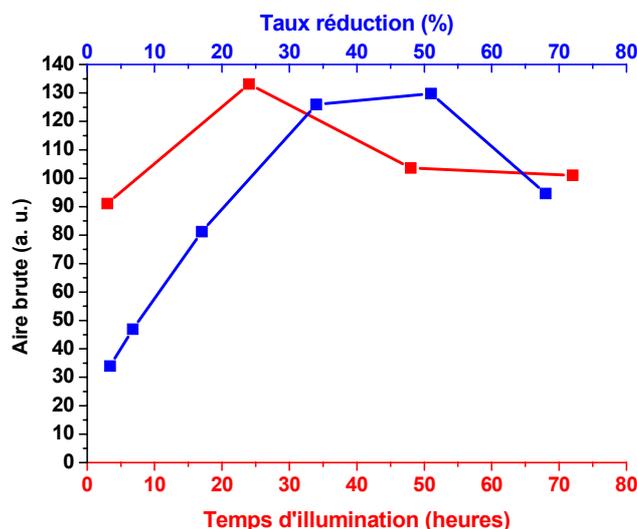


Figure IV-8 : Comparaison de l'aire brute du massif dans la zone 400 - 1123 nm en fonction de la méthode de réduction : chimique (en bleu) ou sous illumination UV (en rouge)

La comparaison de l'efficacité de la réduction du titane selon la méthode, chimique (par ajout de zinc métallique) ou sous illumination UV, n'est pas triviale, du fait tout d'abord de l'échelle de temps différente. En effet, les échantillons réduits chimiquement ont été caractérisés en même temps, 24 heures après leur préparation, donc au même stade de vieillissement. Pour les échantillons réduits sous illumination UV en revanche, le même échantillon est caractérisé après différents temps d'illumination. A l'évolution induite par l'illumination s'ajoute donc une évolution due au vieillissement de l'échantillon, qui joue un rôle non négligeable sur la forme et l'intensité du signal d'absorption, comme en témoignent les observations présentées jusqu'ici. De plus, surtout pour les échantillons fortement réduits chimiquement, les réactions impliquant le zinc peuvent modifier de façon non négligeable les conditions d'acidité dans les sols, et donc les processus d'hydrolyse et de polycondensation. Cependant, la Figure IV-8 est une tentative qualitative de comparaison des deux méthodes de réduction, auquel un certain crédit peut être accordé pour des durées d'illumination limitées. L'illumination UV ayant débutée dès la fin de la synthèse, l'échantillon illuminé 24 heures présente un temps de vieillissement identique aux échantillons réduits chimiquement (préparés dès la fin de leur synthèse puis laissés reposés 24 heures avant caractérisation). Ainsi, la comparaison de l'aire brute du massif d'absorption dans les deux cas semble montrer que le taux de réduction atteint après 24 heures d'illumination est légèrement supérieur à 40%. Au-delà de 24 heures d'illumination, le vieillissement supérieur de l'échantillon illuminé, et surtout la décroissance de l'absorption (qui ne traduit pas une diminution du taux de titane réduit) rend délicate la comparaison. Pour des temps d'illumination inférieurs en revanche, ce

point est moins problématique, la croissance de l'absorption étant quasi-linéaire. Ainsi, dès 3 heures d'illumination UV, on peut raisonnablement estimer le taux de réduction aux alentours de 20% (aire de l'échantillon illuminé 3 heures légèrement supérieure à celle de l'échantillon réduit chimiquement à un taux de 17%). Le taux de réduction semble ainsi augmenter très rapidement avec l'illumination avant de ralentir jusqu'à un taux aux alentours de 40%. Au-delà de ce taux, une baisse du signal d'absorption consécutive à un changement de composition/structure des sols rend compliquée toute interprétation.

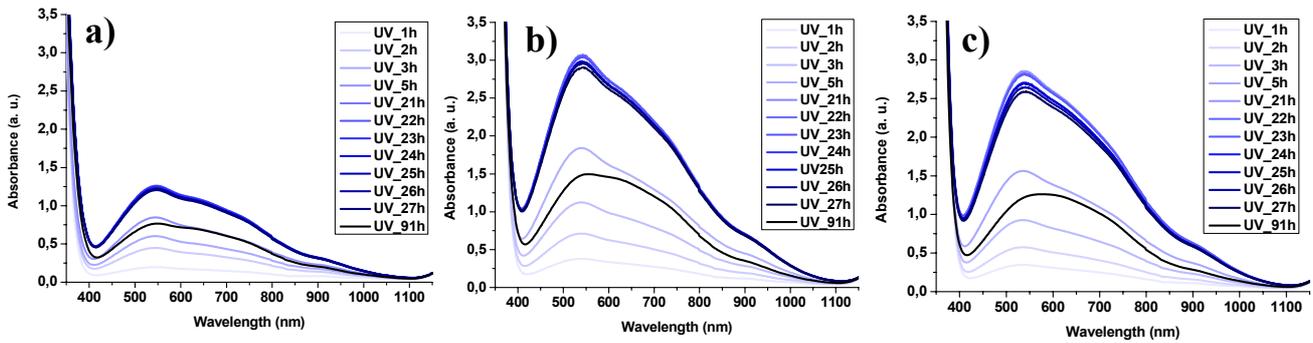


Figure IV-9 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible des sols TiDMF (frais) réduits sous illumination UV, de concentration : a) $[Ti]=0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; b) $[Ti]=0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; c) $[Ti]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Comme montré sur la Figure IV-9, le profil du signal, ainsi que l'évolution de celui-ci avec l'augmentation de la durée d'illumination, est similaire, quelle que soit la concentration en titane. La décroissance et le changement progressifs du signal global d'absorption trouve vraisemblablement son explication dans le phénomène attendu de polycondensation des complexes, qui peut-être accéléré par la chaleur dégagée par la diode UV lors de l'illumination.

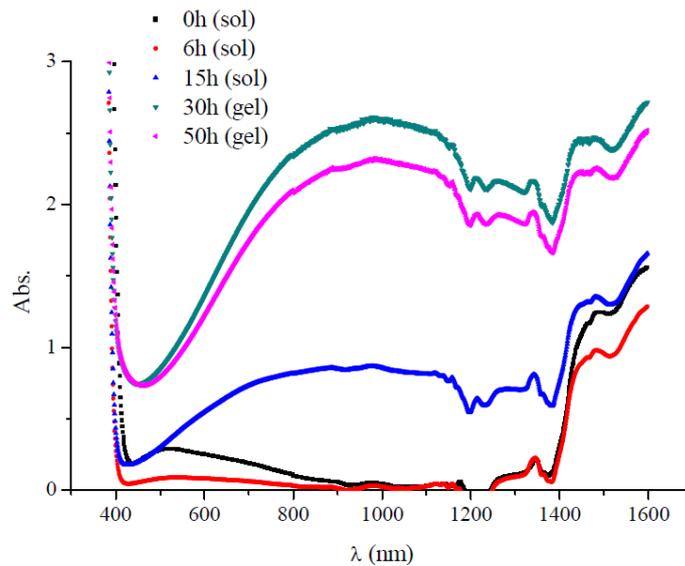


Figure IV-10 : Evolution de l'absorption d'échantillons réduits d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, en fonction du temps d'étuvage initial [3]

Ainsi, l'étude menée par T. Cottineau [3] sur des sols et gels TiDMF irradiés plus ou moins étuvés permet d'asseoir cette hypothèse. Dans cette étude, cinq échantillons d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ ont été illuminés sous illumination UV (365 nm, $200 \mu\text{W/cm}^2$), après avoir subi un étuvage préalable à 70°C pendant différents temps : 0h, 6h, 15h, 30h et 50h (Figure IV-10). La gélification intervient pour une durée d'étuvage comprise entre 15h et 30h.

Pour le sol ayant subi quinze heures d'étuvage initial, le profil du signal sous illumination UV évolue de façon importante par rapport au signal d'un sol réduit peu ou pas étuvé. La bande d'absorption apparaît décalée vers les grandes longueurs d'onde, entre 500 et 1600 nm. La large bande apparaissant sous illumination pour les échantillons étuvés 30h et 50h, devenus des gels, apparaît à la même position que pour l'échantillon étuvé 15h. Cette évolution du signal avec le temps d'étuvage résulte de la transition morphologique du réseau inorganique d'oxyde de titane, d'un sol vers un gel. Cette observation, associée au fait que ce massif dans le domaine visible apparaît avec l'illumination, justifie l'attribution de celui-ci à la photo-génération de Ti(III).

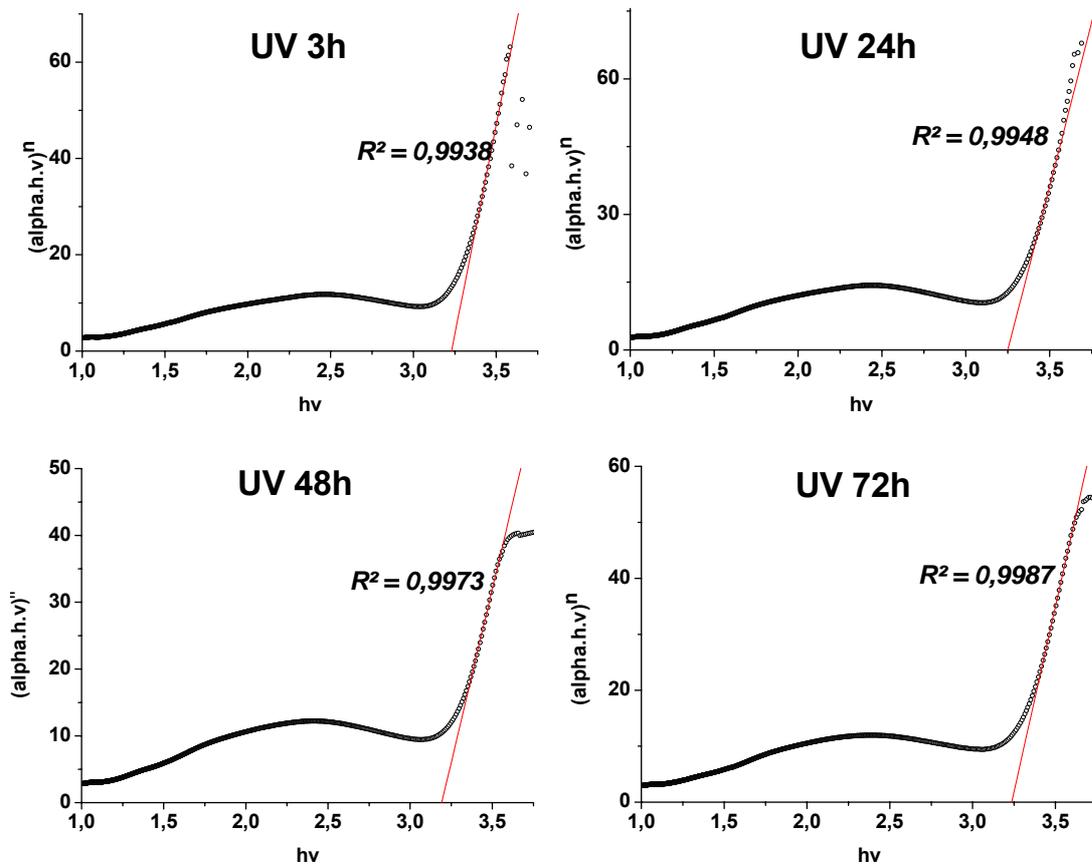


Figure IV-11 : Courbes de Tauc pour des sols TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ réduits sous illumination UV

Les gaps dans des sols réduits sous illumination UV pour différentes concentrations en titane et différentes durées d'illumination ont été estimés via le tracé des courbes de Tauc (Figure IV-11), toujours en considérant l'hypothèse de gap indirect ($n = 0,5$). Les valeurs sont rapportées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Gaps estimés graphiquement via les courbes de Tauc pour des sols TiDMF réduits sous illumination UV pour différentes concentrations

		Gaps (eV)				
		0,05	0,25	0,5	Gaps (eV)	
Tps illumination	[Ti] (mol.L ⁻¹)				[Ti] (mol.L ⁻¹)	
					1,42	
3 h		3,16 ± 0,01	3,09 ± 0,01	3,07 ± 0,01	3 h	3,23 ± 0,01
21 h		3,02 ± 0,01	3,02 ± 0,01	3,02 ± 0,01	24 h	3,25 ± 0,01
27 h		3,01 ± 0,01	3,04 ± 0,01	3,02 ± 0,01	48 h	3,19 ± 0,01
91 h		3,06 ± 0,01	3,00 ± 0,01	3,08 ± 0,01	72 h	3,24 ± 0,01

Les gaps estimés pour des sols de faibles concentrations en titane (0,05 mol.L⁻¹, 0,25 mol.L⁻¹, et 0,5 mol.L⁻¹) apparaissent très proches, légèrement supérieurs à 3 eV. Ils sont également très stables avec l'augmentation de la durée d'illumination. Malgré la modification de l'absorption consécutive à un début de changement de composition/structure des sols avec le vieillissement, cet effet ne semble pas encore assez significatif pour avoir un impact sur la valeur du gap. Cette observation est également valable pour un sol plus concentré à 1,42 mol.L⁻¹, dont la valeur du gap, légèrement supérieure et autour de 3,2 eV, reste également stable avec l'augmentation de la durée d'illumination, au moins sur l'échelle de temps considérée.

IV.1.3 Etude Raman de sols TiDMF réduits

IV.1.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman d'un sol TiDMF réduit chimiquement

Comme précédemment pour les échantillons peroxydés, l'étude de l'absorption optique des sols TiDMF réduits a été complétée par une caractérisation vibrationnelle par

spectroscopie Raman. Dans un premier temps, des sols frais réduits chimiquement par ajout de poudre de zinc métallique ont été caractérisés. La Figure IV-12 compare les spectres Raman obtenus pour un sol TiDMF fraîchement préparé avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, réduit par ajout de différentes quantités de zinc, correspondant à des taux de réduction réels de 3,4%, 6,8%, 17%, 34%, 51% et 68%.

La disparition progressive de la large bande vers 630 cm^{-1} avec l'augmentation du taux de réduction est attribuée à la disparition du précurseur $TiOCl_2$, d'après les travaux de T. Cottineau [3]. Ce dernier a montré que l'intensité de cette bande à 630 cm^{-1} augmente avec la concentration initiale en $TiOCl_2$. La disparition de cette bande est observée habituellement avec le vieillissement naturel du sol pour disparaître totalement en moins d'une dizaine de jours. La décroissance incrémentielle de cette bande avec le taux de réduction est probablement liée à une modification des conditions d'acidité avec l'ajout de zinc.

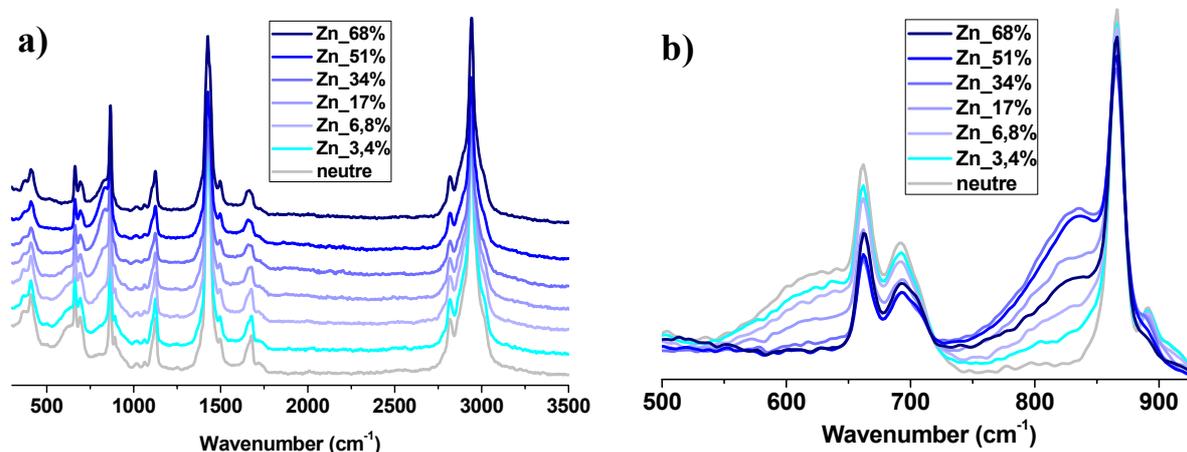


Figure IV-12 : (a) Spectres Raman de sols TiDMF ($[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$) réduits chimiquement par ajout de différentes quantités de zinc; (b) agrandissement dans la zone $500-950 \text{ cm}^{-1}$ des spectres Raman normalisés

Parallèlement à la décroissance de la bande 630 cm^{-1} , une large bande croît elle incrémentiellement à environ 835 cm^{-1} . Jusqu'à un taux de réduction du titane de 34%, l'intensité de la bande semble croître quasi-linéairement, avant de se stabiliser puis de décroître sensiblement. Pour mieux appréhender l'évolution de cette bande, le signal Raman dans la zone $500-1000 \text{ cm}^{-1}$ a été décomposé pour chaque taux de réduction (Figure IV-13).

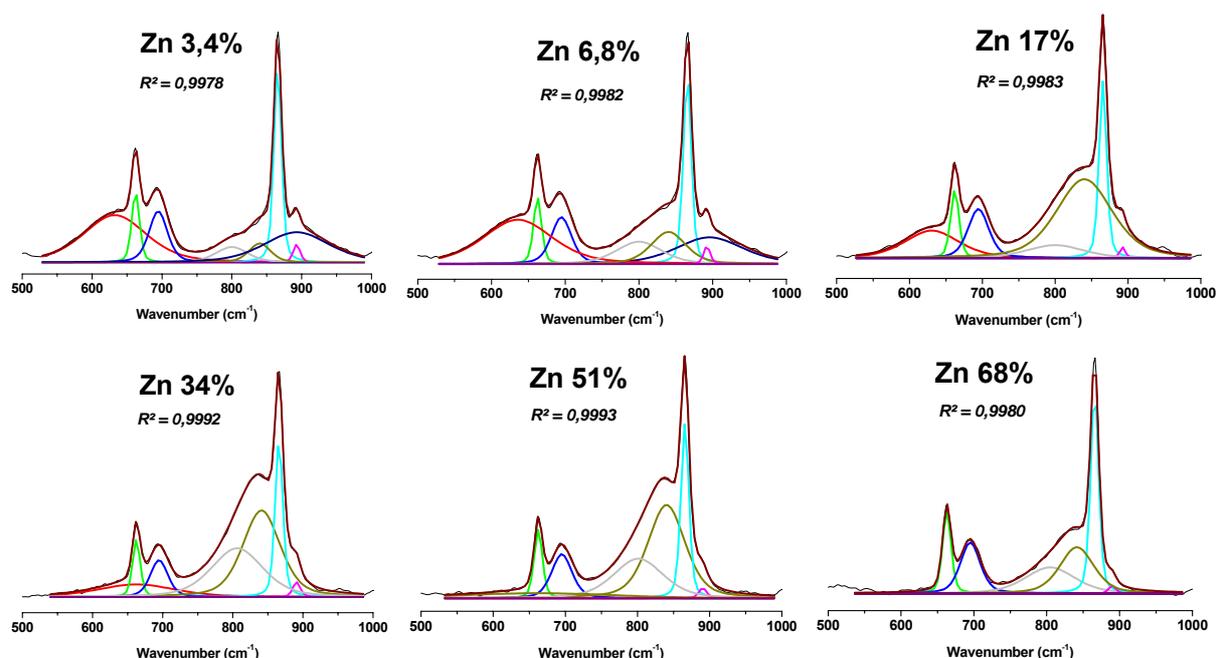


Figure IV-13 : Evolution et décomposition des spectres Raman pour différents taux de réduction théoriques

Devant la sensible fluctuation du fond continu, la zone choisie pour décomposer les spectres s'étend de 530 à 980 cm^{-1} . Le fond continu peut ainsi être raisonnablement modélisé et soustrait via l'équation d'une droite dans cette gamme de nombre d'onde. Les bandes Raman ont été modélisées par des fonctions de type Pseudo-Voigt, avec une fraction équivalente de gaussienne et de lorentzienne de 50%, comme décrit dans le chapitre II.

Les bandes Raman intégrées dans la décomposition, à 663 et 690 cm^{-1} , sont attribuées à la déformation angulaire $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$ du DMF libre et du DMF lié au titane respectivement, tandis que les bandes à 865 et 891 cm^{-1} sont attribuées aux élongations symétriques $\nu_s(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$ du DMF et du DMACI respectivement (chapitre II). Pour les faibles taux de réduction, l'acidité des échantillons se traduit par plusieurs larges contributions, à 630 cm^{-1} comme évoqué plus haut, ainsi qu'autour de 895 cm^{-1} . La large bande apparaissant avec la réduction à 835 cm^{-1} peut se décomposer en deux larges contributions, à 800 et 840 cm^{-1} . En laissant la position des bandes libres dans l'algorithme, ces deux bandes s'équilibrent naturellement autour de ces valeurs pour les forts taux de réduction. Pour les deux plus faibles taux, la présence de la large contribution à 895 cm^{-1} laisse plus de liberté aux bandes 800 et 840 cm^{-1} , aussi celles-ci ont été fixées arbitrairement à ces positions, avec un facteur de corrélation R^2 cependant très satisfaisant supérieur à $0,9978$.

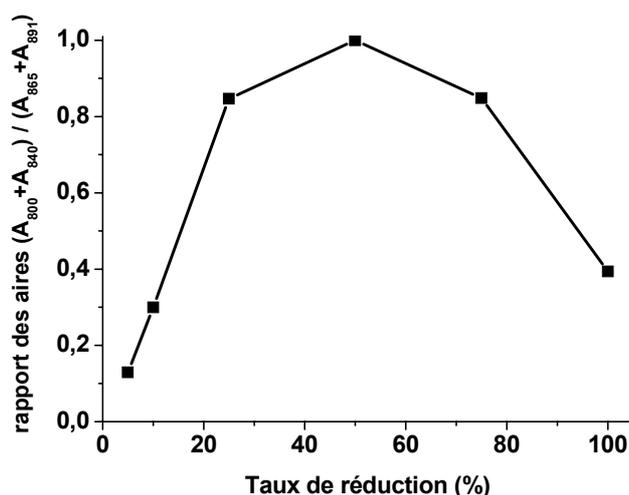


Figure IV-14 : Evolution du rapport de la somme des aires des bandes Raman 800 et 840 cm^{-1} sur la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1}

La somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1} , liées au DMF et au DMACI respectivement, étant considérée comme constante et proportionnelle à la quantité de DMF initiale, elle peut servir de référence pour étudier plus finement le comportement des bandes 800 et 840 cm^{-1} avec le taux de réduction. Ainsi, la Figure IV-14 représente l'évolution de la somme des aires des bandes 800 et 840 cm^{-1} normalisée sur la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1} . L'évolution des deux contributions formant la bande 835 cm^{-1} apparaît linéaire pour les faibles taux de réduction, avant de ralentir à l'approche d'une valeur maximale (atteinte ici pour le taux de réduction 34%), puis de décroître fortement. Si l'attribution précise des bandes 800 et 840 cm^{-1} n'est pas encore claire, leur largeur à mi-hauteur proche respectivement de 90 et 60 cm^{-1} laisse suggérer une certaine inhomogénéité des liaisons impliquées. L'hypothèse de liaisons impliquant à la fois des centres Ti(IV) et Ti(III), intégrés dans des clusters de tailles variables, prémices d'un réseau inorganique en formation, semble probable.

IV.1.3.2 Caractérisation Raman d'un sol TiDMF réduit sous illumination UV

Une étude Raman similaire a été menée sur des échantillons réduits sous illumination UV. La préparation d'un échantillon de sol TiDMF réduit est la même que celle décrite dans le paragraphe IV.1.2.2, à savoir un pilulier en verre à bouchon à septum entièrement rempli, placé à environ 1 cm devant une diode UV (365 nm, 15 mW/cm^2). Les spectres Raman ont été acquis sur un spectromètre FT-Raman Bruker MultiRAM, équipé d'un laser YAG d'excitation

à 1064 nm. La Figure IV-15 représente l'évolution du signal Raman du même échantillon concentré ($[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$) après différents temps d'illumination.

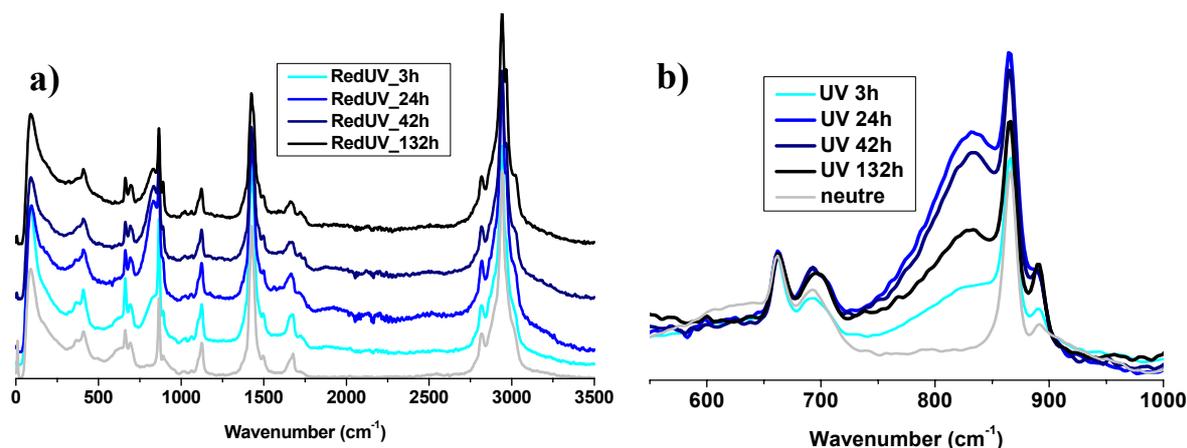


Figure IV-15 : (a) Evolution du spectre Raman d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$ après différents temps d'illumination UV ; (b) agrandissement dans la zone $550-1000 \text{ cm}^{-1}$

Comme attendu, la large bande centrée à 835 cm^{-1} apparaît avec l'illumination, et son évolution semble à première vue sensiblement similaire à celle observée pour un échantillon réduit chimiquement, à savoir une croissance initiale jusqu'à un maximum, puis une décroissance notable malgré le maintien de l'illumination. La décomposition des spectres avec le logiciel Origin 8.0 est présentée Figure IV-16.

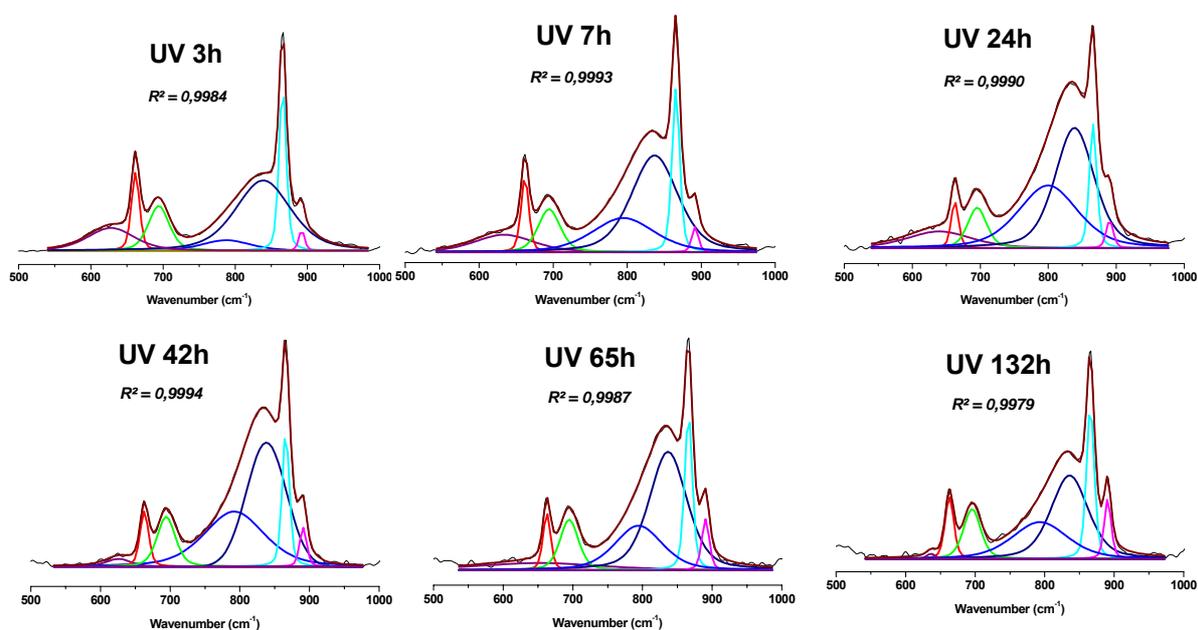


Figure IV-16 : Décomposition du spectre Raman d'un sol TiDMF avec $[Ti] = 1,42 \text{ mol.L}^{-1}$, pour différents temps d'illumination UV; (b) évolution du rapport de la somme des aires des bandes 793 et 836 cm^{-1} sur la somme des aires des bandes 866 et 891 cm^{-1} , en fonction du temps d'illumination

Les spectres ont été décomposés de la même façon que précédemment, via des fonctions Pseudo-Voigt, dans la zone $530-980\text{ cm}^{-1}$, après que le fond continu ait été modélisé et soustrait par l'équation d'une droite dans cet intervalle. La large bande centrée à 835 cm^{-1} apparaît rapidement, après seulement quelques dizaines de minutes d'illumination UV. Les spectres présentés ici (Figure IV-16) débutent à 3 heures d'illumination, afin que les larges contributions parasites du fond continu (principalement dans la zone $750-950\text{ cm}^{-1}$) puissent être raisonnablement négligées devant l'intensité de la bande 835 cm^{-1} . Comme pour un sol réduit chimiquement, cette large bande peut être décomposée en deux contributions, centrées à 794 et 837 cm^{-1} respectivement. Ces valeurs restent relativement stables même en laissant les positions des bandes libres dans l'algorithme. Ces positions apparaissent très proches de celles estimées pour un échantillon réduit chimiquement (800 et 840 cm^{-1}), bien que légèrement inférieures d'environ 5 cm^{-1} . Ce léger décalage pourrait avoir pour origine un pH légèrement différents des solutions, dû à la consommation de HCl par le zinc métallique ajouté dans le cas d'échantillons réduits chimiquement.

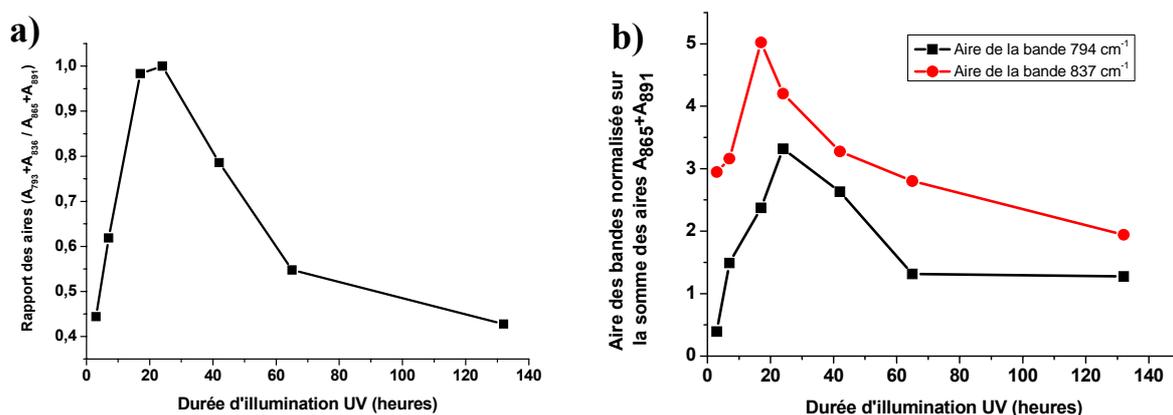


Figure IV-17 : (a) Evolution du rapport de la somme des aires des bandes 793 et 836 cm^{-1} sur la somme des aires des bandes 866 et 891 cm^{-1} , en fonction du temps d'illumination ; (b) évolution individuelle de l'aire des bandes 794 et 837 cm^{-1} , normalisée sur la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1}

Comme pour les échantillons réduits chimiquement, l'évolution du rapport de la somme des aires des bandes 794 et 837 cm^{-1} à été comparée à la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1} (supposée constante et proportionnelle à la quantité de DMF initiale). Cependant, l'augmentation de la durée d'illumination implique une augmentation du vieillissement. Ainsi, la bande à 891 cm^{-1} , caractéristique de l'apparition du DMACI consécutive à l'hydrolyse du DMF avec le temps, n'est pas constante, comme cela est visible sur les décompositions des spectres de la Figure IV-16. La croissance de cette bande 891 cm^{-1} est cependant compensée par la décroissance logique de la bande à 865 cm^{-1} liée au DMF. Au

final, la somme des aires des bandes à 865 et 891 cm^{-1} est considérée comme constante dans le temps, et peut donc être utilisée comme référence.

L'évolution du rapport de la somme des aires des bandes 794 et 837 cm^{-1} , $A_{794}+A_{837}$ (modélisant la large bande 835 cm^{-1}), sur la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1} , $A_{865}+A_{891}$ (supposée constante), apparaît similaire à celle observée dans un sol TiDMF réduit chimiquement (Figure IV-17a). D'abord, une première phase de croissance linéaire, puis une décroissance, d'apparence tout d'abord linéaire et quasi-symétrique à la phase de croissance, puis qui semble fortement ralentir, malgré la poursuite de l'illumination. Si l'on s'intéresse à l'évolution individuelle de l'aire des bandes 794 et 837 cm^{-1} , en fonction de la somme des aires des bandes 865 et 891 cm^{-1} ($A_{865}+A_{891}$), on constate que les deux bandes présentent une évolution quasi-parallèle (Figure IV-17b).

IV.1.3.3 Discussion sur l'attribution de la bande 835 cm^{-1}

Cette large bande 835 cm^{-1} peut selon toute vraisemblance être attribuée à l'apparition de centres Ti^{3+} dans l'échantillon. Une décomposition satisfaisante des spectres dans cette zone modélise cette bande via deux contributions, l'une centrée dans la zone 794-800 cm^{-1} , l'autre dans la zone 837-840 cm^{-1} . Une telle décomposition suggère alors deux populations. L'une d'elle pourrait ainsi être attribuée à des liaisons de type $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$, l'autre à des liaisons de type $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{3+}$. La largeur à mi-hauteur relativement importante de ces bandes pourrait être la conséquence de l'inhomogénéité des clusters, au sein desquels les contraintes sur ces liaisons seraient variables selon leur taille.

Cependant, dans cette hypothèse et avec le maintien de l'illumination UV, l'on pourrait s'attendre à voir progressivement diminuer la contribution liée aux liaisons $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$, au profit de la contribution liée aux liaisons $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{3+}$. Les résultats de décomposition semblent montrer que la contribution centrée à 800 cm^{-1} , pour des faibles durées d'illumination, croît plus vite que la contribution centrée à 840 cm^{-1} , puis continue de croître jusqu'à 24h d'illumination, quand dans le même temps la contribution à 840 cm^{-1} commence à décroître (Figure IV-17b). La bande 800 cm^{-1} serait alors attribuable aux liaisons $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{3+}$, et la bande 840 cm^{-1} aux liaisons $\text{Ti}^{3+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}$.

Après une certaine durée d'illumination, les deux contributions subissent un même phénomène de décroissance. Cette décroissance progressive pourrait être liée au processus de condensation du réseau inorganique. En effet, pour un sol réduit après un vieillissement initial

de plusieurs mois, la large bande 835 cm^{-1} n'est plus observable, malgré la coloration bleu-nuit synonyme de photogénération de Ti^{3+} . Pour renforcer cette hypothèse, la décroissance de cette bande est également observée dans un sol fortement réduit chimiquement, où des réactions parasites, impliquant une fraction de la quantité de zinc ajouté, seraient susceptibles d'augmenter le pH et donc de forcer la polymérisation.

Dans un sol TiDMF plus vieilli, les modes de vibration impliquant des centres Ti^{3+} sont probablement déplacés significativement en fréquence, mais n'ont pas pu être clairement observés expérimentalement. Ces modes sont en effet susceptibles d'être distribués sur une large plage de fréquences, du fait de l'inhomogénéité en taille des clusters en phase de polymérisation. L'interprétation de ces bandes reste donc encore sujette à caution.

IV.1.4 Conclusion sur l'étude par spectroscopies optiques et vibrationnelles de sols TiDMF réduits

La réduction de sols TiDMF, aussi bien par méthode chimique (ajout de zinc métallique) que par illumination UV, conduit à des signatures optiques et vibrationnelles similaires. Les sols prennent une coloration bleu-nuit, caractéristique de la réduction du Ti(IV) en Ti(III). Cette coloration s'accompagne de l'apparition d'une large bande d'absorption, s'étendant du domaine visible au proche infrarouge, entre 450 et 1100 nm. Ce signal peut être décomposé en quatre contributions, centrées à 490 nm (2,53 eV), 540 nm (2,30 eV), 670 nm (1,85 eV) et 900 nm (1,38 eV). Ces transitions, du fait de l'électron piégé sur le site Ti^{3+} , pourraient être la signature de transitions d-d entre les orbitales d du titane. Le signal global d'absorption croît régulièrement avec la durée d'illumination, puis décroît sensiblement après l'atteinte d'un maximum, principalement dans la zone des faibles longueurs d'onde. Ce phénomène est probablement lié au processus de condensation du réseau inorganique. En effet, le signal d'un sol étuvé (pour accélérer la gélification) présente une absorption décalée vers les grandes longueurs d'onde, entre 500 et 1600 nm.

La large bande caractéristique centrée à 835 cm^{-1} , observée en spectroscopie Raman, présente une évolution analogue au signal d'absorption, à savoir une croissance linéaire puis une décroissance progressive, probablement pour la même raison liée à la condensation des complexes du titane. Cette large bande peut se décomposer en deux contributions, l'une centrée dans la zone $794\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, l'autre dans la zone $837\text{-}840\text{ cm}^{-1}$. Ces deux contributions pourraient être liées, l'une à des liaisons impliquant plusieurs centres Ti^{3+} , et l'autre à des

liaisons impliquant à la fois des centres Ti^{3+} et Ti^{4+} . Avec la condensation des complexes, les modes de vibration impliquant les centres Ti^{3+} photo-générés sont susceptibles d'être distribués sur une large plage de fréquence, mais n'ont pu être mises en évidence expérimentalement.

IV.2 Caractérisation par Spectrométrie de masse

La réduction du titane du degré Ti(IV) au degré Ti(III) s'accompagne très probablement d'une modification de l'environnement local des atomes de titane. Ce changement attendu de la sphère de coordinence du titane a été étudié par spectrométrie de masse.

IV.2.1 Spectre de masse d'un sol TiDMF frais dilué réduit

Pour cette étude, le choix s'est porté sur un sol TiDMF frais et faiblement concentré, avec $[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, pour les raisons techniques déjà évoquées dans les chapitres précédents. Quelques heures après sa synthèse, le sol a été placé dans un petit pilulier en verre (volume d'environ 2 mL), étanche via la l'utilisation d'un bouchon à septum, et entièrement rempli afin d'éviter la présence d'une couche d'air superficielle entre le sol et le bouchon, néfaste à la photo-réduction. Le pilulier contenant le sol a ensuite été illuminé devant une diode UV (365 nm, 15 mW/cm²), pendant une durée de quatre heures. L'échantillon ainsi obtenu apparaît bleu nuit.

Le spectre présenté Figure IV-18 a été acquis au CRMPO de Rennes, sur un appareil Bruker MicroTOF Q II (coll. P. Jehan). L'échantillon a été prélevé via une seringue aspirant à travers le septum du pilulier de stockage, puis directement injecté dans le spectromètre à une vitesse de quelques nanolitres/minutes. Les contacts à l'air sont ainsi minimisés.

L'amas majoritaire est observé à la masse $m/z = 264$. Comme attendu, l'amas 245 caractéristique du sol neutre est également visible, mais beaucoup moins intense (plus d'un facteur 4 en intensité).

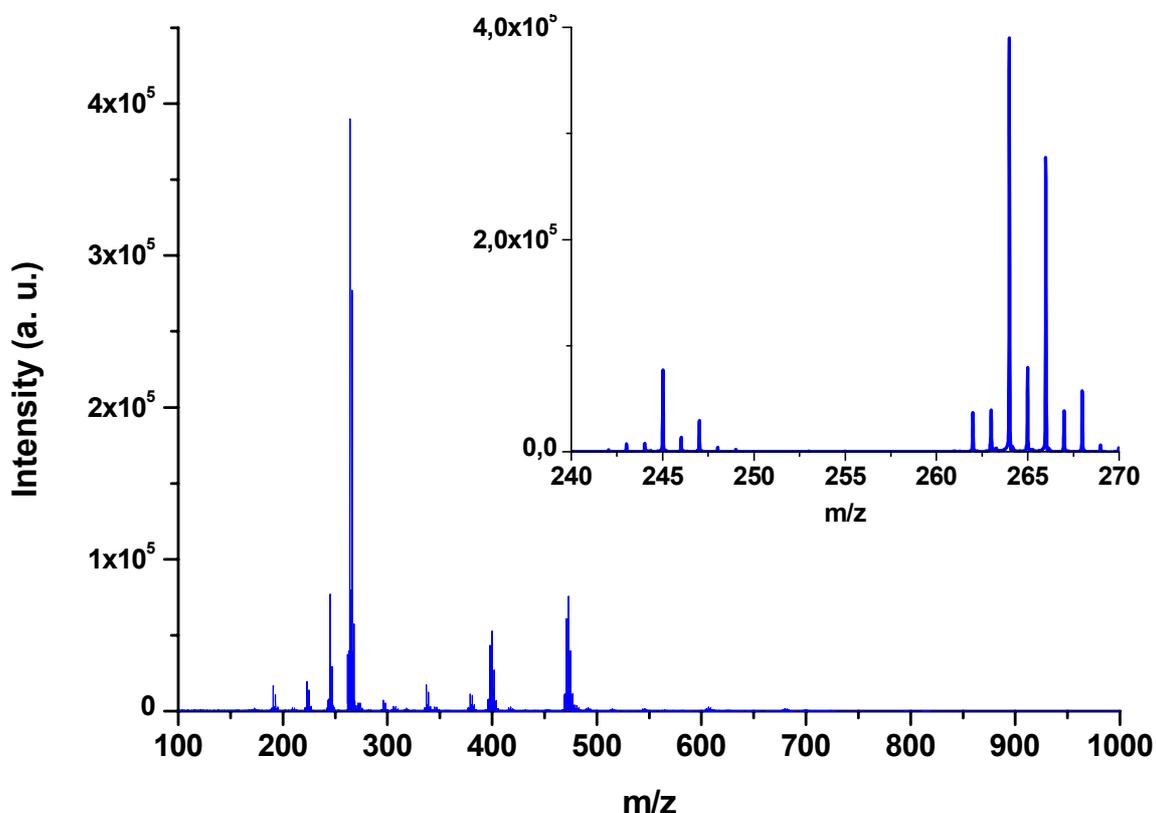


Figure IV-18 : Spectre de masse d'un sol TiDMF frais avec $[Ti] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ réduit sous illumination UV pendant 4 heures, dans la zone $m/z = 100-1000$; Insert : agrandissement de la zone $m/z = 240-270$

Contrairement à ce qui était observé dans un sol oxydé, les intensités relatives entre les pics de l'amas majoritaire 264 diffèrent légèrement de celles des pics de l'amas 245. Concrètement, dans l'amas 245, l'intensité relative du pic 247 (pic m_0+2) équivaut à environ 1/3 de celle du pic 245 (pic m_0). Cela est dû à la présence d'un atome de chlore dans le complexe, dont les deux isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl apparaissent dans la nature avec une abondance relative d'environ 2/3 et 1/3 respectivement. Dans l'amas 264, le pic 266 (pic m_0+2) apparaît plus intense, avec une intensité relative équivalente à environ 2/3 de celle du pic 264 (pic m_0). Ce rapport entre les pics m_0 et m_0+2 apparaît lorsque l'ion moléculaire contient deux atomes de chlore au lieu d'un seul (Figure IV-19). L'amas majoritaire observé à la masse 264 contient donc manifestement deux atomes de chlore.

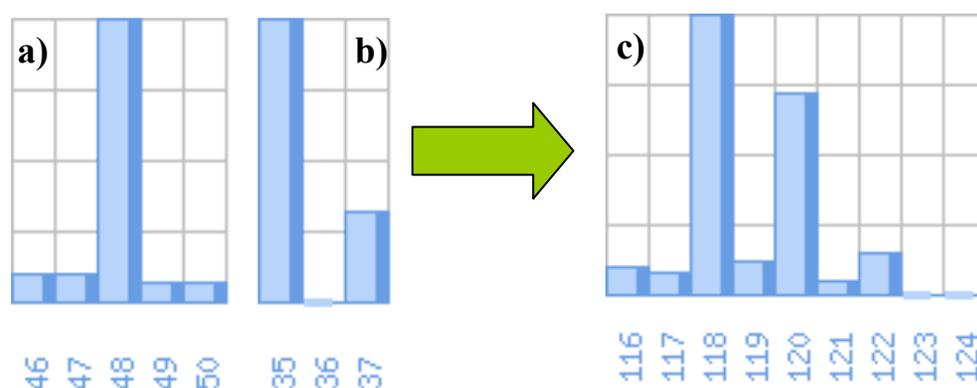


Figure IV-19 : (a) Spectre de masse du titane; (b) spectre de masse du chlore; (c) spectre de masse d'un complexe TiCl_2

Cette observation semble confirmée par l'évaluation des écarts massiques. Si l'on part de l'hypothèse que l'amas 264 est le dérivé « réduit » de l'amas 245 déjà connu, la différence de masse entre les deux amas $\Delta(m/z) = 264 - 245 = +19$, correspond à la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de chlore.

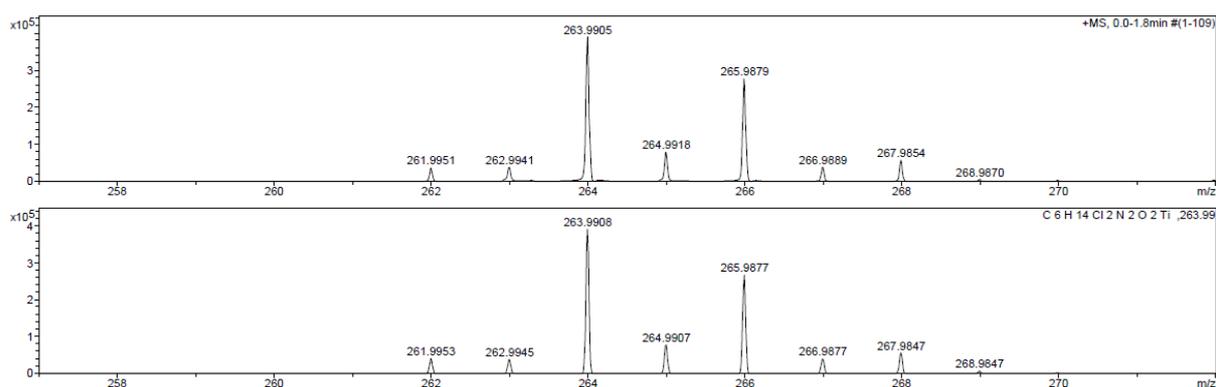


Figure IV-20 : Amas 264 modélisé (haut); amas 266 simulé à partir de la formulation $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiCl}_2$ (bas)

La modélisation de l'amas 264 via le logiciel DataAnalysis a permis d'extraire la formulation $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiCl}_2]^+$. La simulation de l'amas à partir de cette formulation permet de bien rendre compte du profil et des masses de l'amas expérimental avec une excellente précision inférieure à 1 ppm (Figure IV-20).

L'hypothèse proposée plus haut d'une substitution d'un atome d'oxygène par un atome de chlore lors de la réduction semble donc confirmée. Le modèle structural proposé pour l'amas 264 serait alors dérivé du complexe 245 vu dans les sols neutres, avec l'atome de titane complexé par deux atomes de chlore et deux molécules de DMF (Figure IV-21).

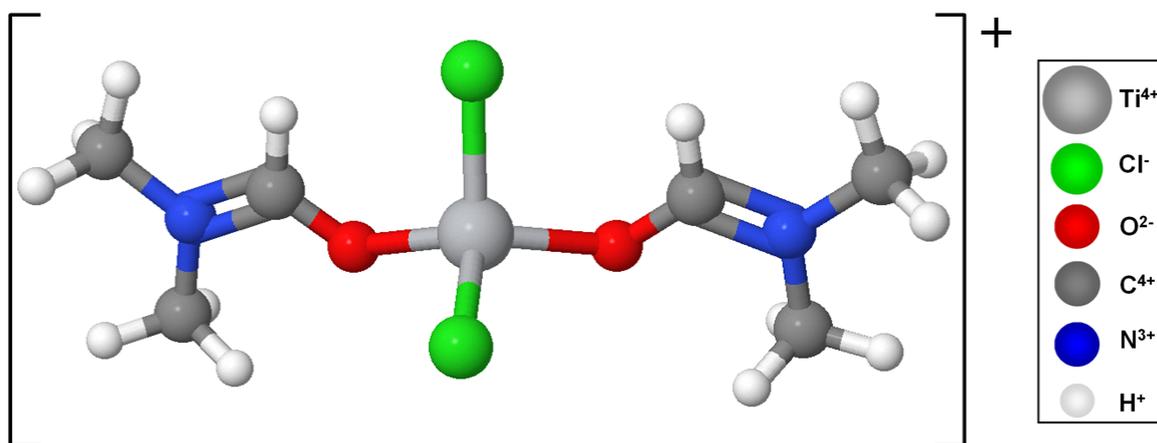


Figure IV-21 : Modèle proposé pour l'amas $m/z = 264$ caractéristique d'un sol TiDMF réduit

La validation de la structure proposée Figure IV-21 a été effectuée, comme pour les sols neutre et peroxydé, via la préparation d'un sol TiDMF dans du DMF isotopiquement marqué (DMF D_7). L'échantillon ainsi préparé a ensuite été illuminé quatre heures sous illumination UV (365 nm, 15 mW/cm²). Le spectre correspondant (Figure IV-22) a été acquis par I. Freuze de la plate-forme PIAM à Angers, sur un spectromètre de masse à analyseur à piège d'ions Esquire 3000 Plus (Bruker).

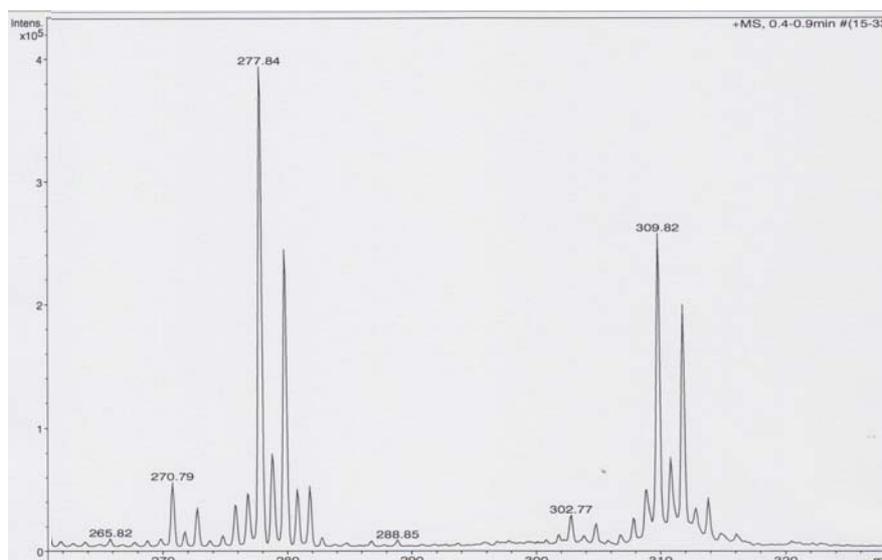


Figure IV-22 : Spectre de masse d'un sol TiDMF réduit préparé dans du DMF D_7

Le pic majoritaire n'apparaît plus à la masse $m/z = 264$ mais désormais à la masse 277,84. Ce pic était plutôt attendu plus proche de la masse 278, mais compte tenu de la faible résolution du spectromètre utilisé au PIAM, de l'ordre de 0,2-0,3 en masse, l'amas 277,84 correspond selon toute vraisemblance à l'amas 264 décalé de +14 en masse à cause de la présence des quatorze atomes de deutérium.

Tableau IV-6 : Amas réduits identifiés dans le spectre de masse d'un sol TiDMF réduit présenté Figure IV-18

	m/z	Amas neutres réduits	Composition chimique
Série 1	190,9375	171,9632 – O* + Cl**	TiCl ₂ + DMF
	263,9901	245,0161 – O + Cl	TiCl ₂ + 2DMF
	337,0429	318,0686 – O + Cl	TiCl ₂ + 3DMF
	397,8704	378,8965 – O + Cl	TiCl ₂ + 2DMF + TiOCl ₂
	470,9227	451,9490 – O + Cl	TiCl ₂ + 3DMF + TiOCl ₂
	543,9762	(451,9490 + DMF) – O + Cl	TiCl ₂ + 4DMF + TiOCl ₂

* Masse de l'oxygène $m_O = 15,9941$

** Masse du chlore $m_{Cl} = 34,9689$

Dans le Tableau IV-6 sont répertoriés certains amas, dérivés de complexes déjà identifiés dans un sol neutre (cf chapitre II) par une substitution d'un atome d'oxygène par un atome de chlore. Ces complexes sont tous issus de la série 1, basée sur un monomère de titane. De nombreux amas de masse comprise entre $m/z = 500$ et $m/z = 850$ sont visibles, dont probablement des complexes réduits issus des séries 2 et 3, mais apparaissent d'intensité très faible. De plus, ces amas apparaissent avec une forte densité, car mêlant à la fois des complexes neutres et réduits, de sorte qu'ils se recouvrent en partie et qu'il ne soit pas possible de les décomposer.

IV.2.2 Conclusion sur l'étude par spectrométrie de masse

La formulation des complexes du titane présents dans un sol TiDMF réduit a pu être précisée. Ainsi, comme pour les sols neutres et peroxydés, un amas majoritaire domine le spectre, à la masse $m/z = 264$. La formulation déduite, $[C_6H_{14}N_2O_2TiCl_2]^+$, permet de proposer une structure directement dérivée du complexe 245 caractéristique d'un sol neutre, constituée d'un atome de titane complexé par deux atomes de chlore et deux molécules de DMF. La caractérisation d'un échantillon sol synthétisé à partir de DMF D₇ a sans surprise permis de valider ce modèle.

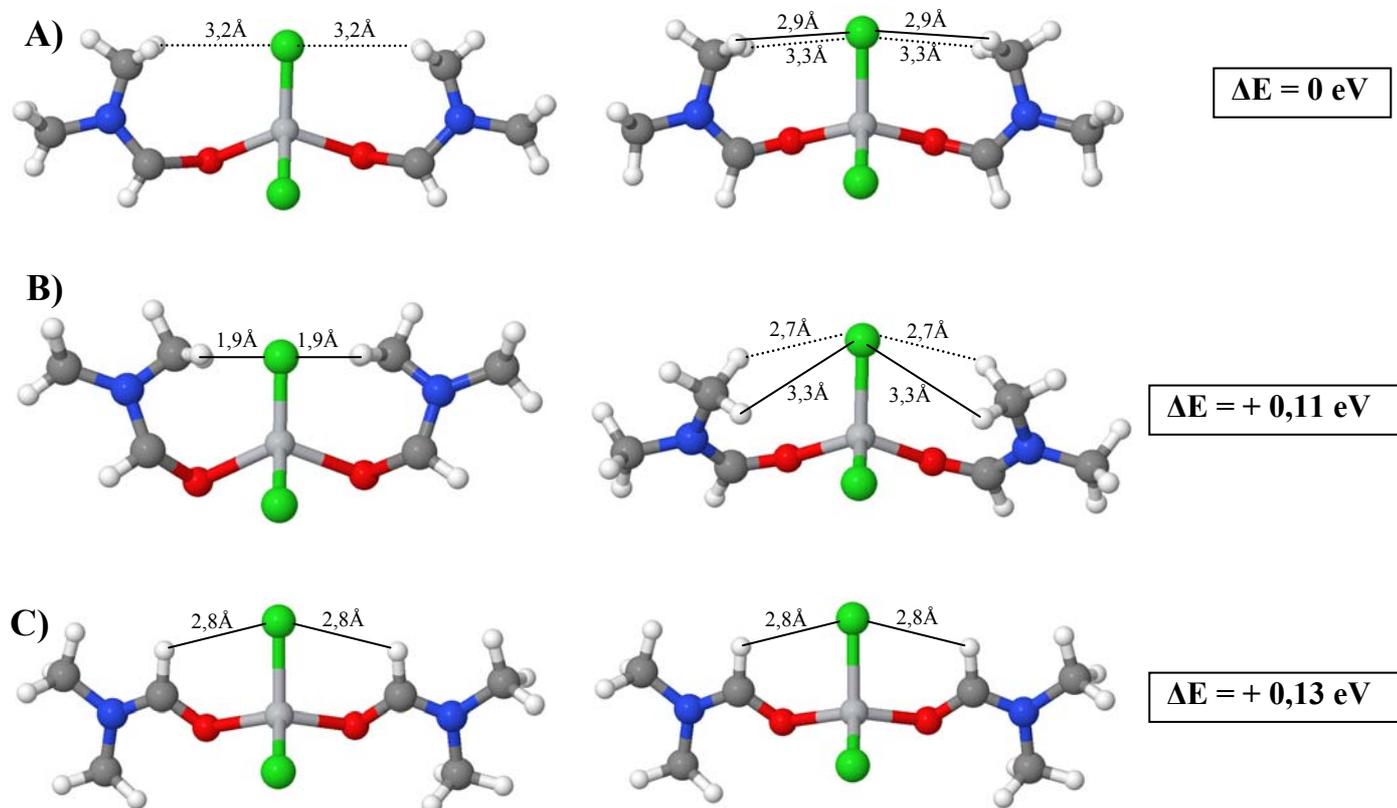
Devant la faible intensité des amas au-delà de la masse $m/z = 500$, peu d'entre eux étaient clairement identifiables, et aucun appartenant aux séries 2 ou 3 (décrites dans le chapitre II) qui n'ait pas déjà été observé dans un sol neutre.

IV.3 Modélisation de complexes du titane réduit

IV.3.1 Définition d'une géométrie optimisée

La composition chimique du complexe 264, majoritaire dans un sol TiDMF frais et faiblement concentré réduit, ayant été validée, l'étape suivante consiste à étudier la géométrie et la pertinence de celle-ci au regard des propriétés d'absorption optique expérimentales. La relaxation de différentes géométries du complexe 264 a été étudiée par calcul DFT, toujours en utilisant le programme Aimpro. Les paramètres de calcul sont identiques à ceux utilisés dans les chapitres précédents, à savoir une charge positive +1 imposée au complexe, une maille cubique de 50 unités atomiques de côté ($= 26,5 \text{ \AA}$), une température de 0,04 K et un seul point k dans l'espace réciproque.

La Figure IV-23 présente différentes structures relaxées à partir de différentes géométries initiales, tout en adoptant une symétrie C_{2v} . Les énergies des différentes structures sont exprimées relativement à celle de la structure relaxée A, qui apparaît posséder l'énergie la plus basse. Logiquement, compte tenu de la composition chimique déterminée précédemment, un environnement tétraédrique de l'atome de titane a constitué l'hypothèse de base. Le principal degré de liberté dans cette configuration réside alors dans la position relative des groupements DMF.



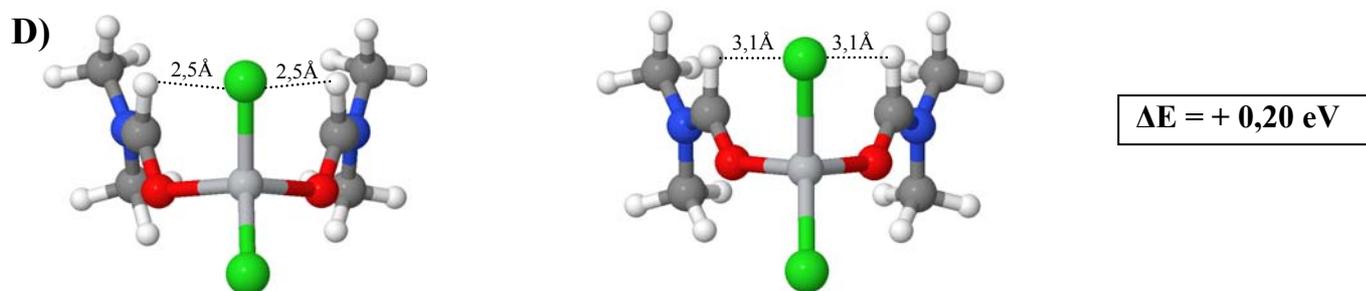


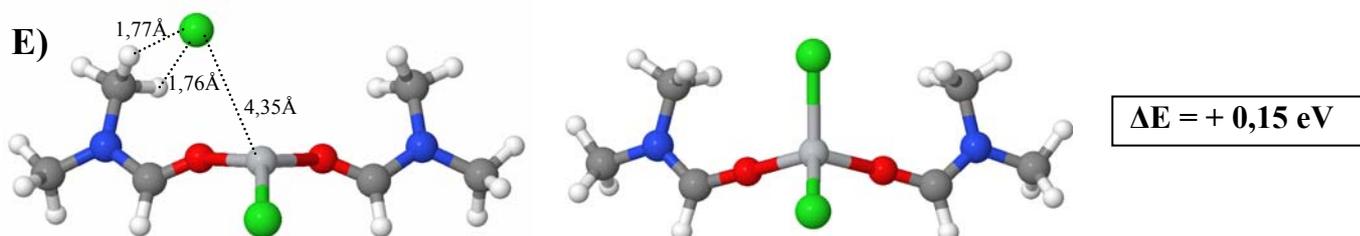
Figure IV-23 : Calculs de relaxation DFT du complexe 264 à partir de différentes géométries initiales

La structure A présente une géométrie où deux atomes d'hydrogène appartenant aux groupements méthyl supérieurs sont équidistants de l'un des atomes de chlore, de telle sorte qu'il soit pris entre deux « pinces », susceptibles de le stabiliser. Les atomes d'hydrogène formant ces « pinces » sont placés initialement relativement loin de l'atome de chlore, à environ 3,2Å, afin d'observer un éventuel raccourcissement de ces distances. La relaxation de cette structure conduit à une légère distorsion des groupements méthyls supérieurs. Les atomes d'hydrogène les plus proches, une fois la structure relaxée, sont sensiblement plus proches de l'atome de chlore (2,9Å), mais sans que ce rapprochement soit significatif. C'est cependant cette géométrie qui présente l'énergie globale la plus stable.

La structure B est dérivée de la précédente, mais avec les groupements méthyls supérieurs plus proches de l'atome de chlore, à une distance d'environ 1. La relaxation de cette structure tend vers une distorsion de l'ensemble des groupements DMF. Les groupements méthyls susceptibles de stabiliser l'atome de chlore sont au contraire largement repoussés, au-delà de 2,7Å.

Dans la structure C, ce sont cette fois les groupements CH du DMF qui sont présentés à l'atome de chlore, dans une configuration proche des structures stabilisées déterminées pour les complexes neutre et peroxydé. Initialement placés relativement éloignés du chlore, autour de 2,8Å, ils apparaissent après relaxation dans une position quasi-inchangée.

Enfin, dans la structure D, les DMF sont initialement fortement rapprochés de sorte à devenir quasi-parallèle, en retrait du tétraèdre. Après relaxation, la structure n'évolue que peu, les hydrogènes des groupements CH étant sensiblement repoussés de 2,5Å à environ 3,1Å.



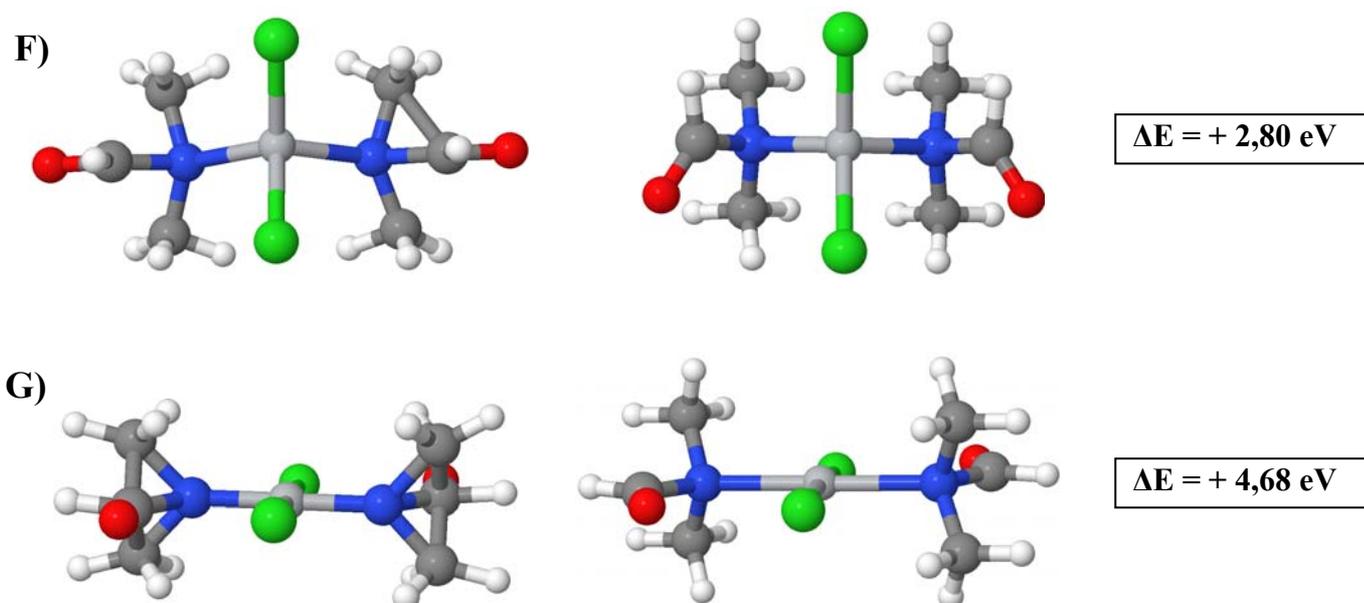


Figure IV-24 : Exemples de structures relaxées du complexe 264

Les structures de la Figure IV-24 représentent des calculs plus « exotiques » autour de la géométrie du complexe 264. Ainsi, dans la structure E, le chlore n'est pas initialement lié au titane mais plutôt placé au centre d'une pince formée par deux atomes d'hydrogène d'un groupement méthyle, dans l'optique de le stabiliser loin du cation métallique. La relaxation ramène cependant le chlore dans la coordination du titane, pour former une structure proche de la structure A de la Figure IV-23.

Les structures suivantes F et G, présentent des DMF liés au cation métallique via les atomes d'azote. Si les structures restent relativement stables après relaxation, elles apparaissent hautement improbables car très défavorables énergétiquement. Cela confirme que l'interaction des DMF avec le titane a lieu via leur oxygène terminal.

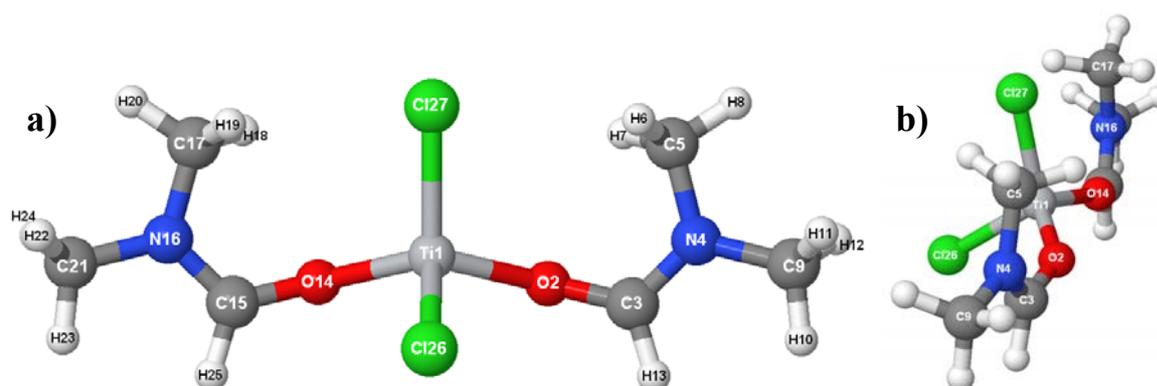


Figure IV-25 : Structure relaxée du complexe 264 : (a) vue de face ; (b) vue de profil

La structure calculée comme la plus stable énergétiquement étant la structure A (Figure IV-23), c'est celle-ci qui servira de base à l'étude des distances inter-atomiques. Les différents atomes de la structures ont été numérotés (Figure IV-25), et les distances reportées dans le Tableau IV-7.

Les distances Ti-Cl sont mesurées autour de 2,17 – 2,19 Å, valeurs proches de celles attendues pour ce type de liaisons [4,5], et déjà observées dans les complexes neutre et peroxydé. En revanche, les liaisons Ti-O sont plus courtes que celles observées dans les complexes neutre et oxydé, soit autour de 1,87 Å contre 1,95-1,96 Å.

Concernant les liaisons inter-atomiques au sein des molécules de DMF, les distances mesurées apparaissent cohérentes avec celles relevées dans les complexes neutre et peroxydé. Les liaisons C-H apparaissent ainsi classiquement à 1,10 Å, et les liaisons N-C(H₃) autour de 1,44 Å. Les liaisons N-C(=O) présentent la même valeur de 1,31 Å, caractéristique de liaisons N=C doubles. De leur côté, les liaisons C-O présentent la même valeur intermédiaire, entre liaison simple et double, à 1,27 Å.

Les angles mesurés autour du cation métallique confirment une géométrie de tétraèdre distordu, avec un angle particulièrement ouvert à 125,3° entre les deux atomes d'oxygène.

Tableau IV-7 : Distances et angles inter-atomiques dans la structure relaxée de la Figure IV-25

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles
Ti1 – Cl26	2,17 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – Cl27	114,8° ± 0,1
Ti1 – Cl27	2,19 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – O14	101,8° ± 0,1
Ti1 – O2	1,88 ± 0,01	Cl26 – Ti1 – O2	101,9° ± 0,1
Ti1 – O14	1,87 ± 0,01	O2 – Ti1 – O14	125,3° ± 0,1
Atomes	Distances (Å)	Atomes	Distances (Å)
O2 – C3	1,28 ± 0,01	O14 – C15	1,27 ± 0,01
C3 – H13	1,10 ± 0,01	C15 – H25	1,10 ± 0,01
C3 – N4	1,31 ± 0,01	C15 – N16	1,32 ± 0,01
N4 – C5	1,44 ± 0,01	N16 – C17	1,44 ± 0,01
C5 – H6	1,10 ± 0,01	C17 – H18	1,10 ± 0,01
C5 – H7	1,10 ± 0,01	C17 – H19	1,10 ± 0,01
C5 – H8	1,10 ± 0,01	C17 – H20	1,10 ± 0,01
N4 – C9	1,44 ± 0,01	N16 – C21	1,44 ± 0,01
C9 – H10	1,10 ± 0,01	C21 – H22	1,10 ± 0,01
C9 – H11	1,10 ± 0,01	C21 – H23	1,10 ± 0,01
C9 – H12	1,10 ± 0,01	C21 – H24	1,10 ± 0,01

IV.3.2 Etude des diagrammes d'énergie des structures relaxées du complexe 264

Les diagrammes d'énergie calculés pour les quatre structures relaxées de la Figure IV-23 sont schématisés sur la Figure IV-26. Comme dans le chapitre III, le niveau doublement occupé de plus haute énergie sera qualifié de HOMO, et le niveau vide de plus faible énergie sera qualifié de LUMO. Les positions des niveaux d'énergie selon les structures diffèrent sensiblement mais restent qualitativement homogènes. Comme attendu pour un Ti(IV) réduit en Ti(III), un électron célibataire occupe bien un niveau intermédiaire, principalement constitué d'une orbitale d du titane, juste en-dessous de la LUMO du complexe. Des transitions d-d entre les orbitales d vides du titane impliquant cet électron célibataire sont alors possibles, voire des transferts de charge du complexe vers des espèces organiques en solution (des tentatives pour caractériser de tels transferts, par des expériences pompe-sonde notamment, se sont révélées jusqu'ici infructueuses). De telles transitions pourraient alors être à l'origine de la large bande d'absorption apparaissant entre 400 et 1100 nm avec la réduction du titane, notamment des quatre contributions utilisées pour modéliser ce signal d'absorption, centrées à 490 nm (2,53 eV), 540 nm (2,30 eV), 670 nm (1,85 eV) et 900 nm (1,38 eV) respectivement.

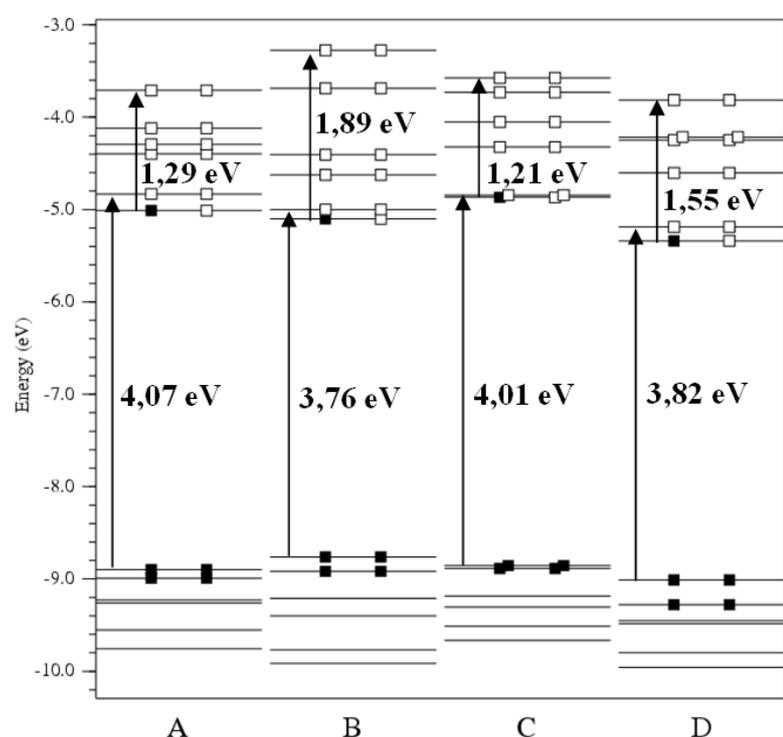


Figure IV-26 : Diagramme d'énergie des structures relaxées du complexe 264 de la Figure IV-23

Cependant, les diagrammes d'énergie calculés montrent un gap calculé apparaît proche de 4 eV, valeur très supérieure à celle évaluée expérimentalement, autour de 3 eV pour des sols de faible concentration.

Si les paramètres de calcul utilisés, somme toute assez basiques et ne tenant pas compte des effets de solvant et de force ionique de la solution, peuvent être à l'origine d'un tel écart calcul / expérience, la structure modélisée elle-même peut ne pas être représentative des complexes existant en solution.

Il apparaît alors intéressant, comme effectué pour les complexes de sols neutres et peroxydés, d'étudier la relaxation du complexe 264 avec une coordination complétée par des molécules d'eau pour obtenir une géométrie octaédrique.

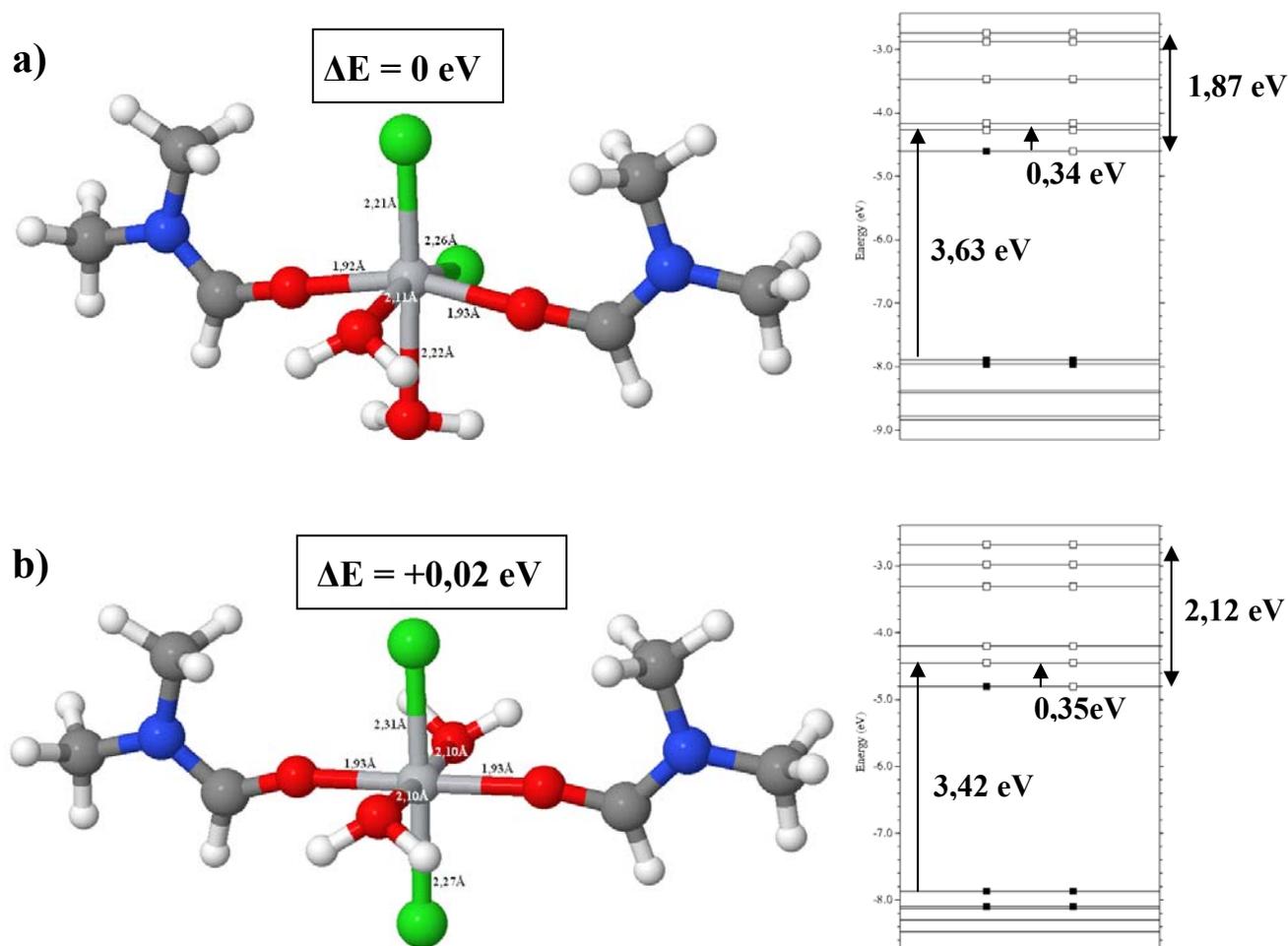


Figure IV-27 : Structures relaxées et diagrammes d'énergie associés du complexe 264 contenant deux molécules d'eau additionnelles : a) en position « ortho »; b) en position « para »

Sur la Figure IV-27a, est représentée la structure relaxée du complexe 264 en symétrie octaédrique complétée par deux molécules d'eau en position « ortho », tandis que la Figure IV-27b représente le même complexe, mais avec les molécules d'eau en position « para ». Les

deux structures apparaissent quasi-équivalentes énergétiquement. L'augmentation de la coordinence entraîne une légère élongation des distances autour de l'atome de titane central, de par l'augmentation de la répulsion mutuelle des ligands. Les distances Ti-Cl passent d'environ 2,18Å à plus de 2,2Å pour la configuration « ortho », et même à environ 2,3Å pour la configuration « para ». Les liaisons Ti-O(DMF) passent de 1,87Å à 1,93Å. Enfin, les nouvelles liaisons Ti-OH₂ s'établissent à 2,10Å pour la configuration « para », et entre 2,11 et 2,22Å pour la configuration « ortho ».

Les niveaux de conduction apparaissent plus dispersés énergétiquement que pour les complexes tétraédriques. Parallèlement, le gap calculé pour la structure (b) est légèrement plus faible que celui de la structure (a), soit 3,42 eV contre 3,63 eV. Ces valeurs de gap sont à rapprocher de la valeur déterminée expérimentalement à partir des courbes de Tauc. Pour un sol avec [Ti] = 0,05 mol.L⁻¹, frais et réduit sous illumination UV, soit des conditions expérimentales similaires à celles de l'échantillon de référence étudié en spectrométrie de masse, le gap déterminé graphiquement est de l'ordre de 3,05 eV (Tableau IV-5). Les gaps calculés pour les complexes octaédriques sont plus proches du gap déterminé graphiquement que pour les complexes tétraédriques (~ 4 eV), mais reste significativement supérieurs.

Une géométrie octaédrique des complexes semble rendre plus fidèlement compte des propriétés expérimentales des sols TiDMF réduits, mais des calculs plus réalistes intégrant les effets de solvants sont nécessaires pour confirmer cela.

IV.3.3 Conclusion sur la modélisation du complexe 264

A partir de la formulation brute déterminée par spectrométrie de masse pour le complexe identifié à la masse $m/z = 264$, $[C_6H_{14}N_2O_2TiCl_2]^+$, une structure constituée d'un atome de titane, complexé par deux atomes de chlore et deux molécules de DMF, est proposée. A partir de cette composition brute, les calculs de relaxation DFT suggèrent une structure tétraédrique, avec des DMF liés au titane central par leur atome d'oxygène. La structure électronique calculée confirme la présence d'un électron célibataire piégé sur un niveau intermédiaire, principalement constitué d'une orbitale d du titane, juste en-dessous de la LUMO du complexe. Cet électron est vraisemblablement responsable des transitions observées dans le domaine visible par absorption UV-visible. Néanmoins, le gap apparaît beaucoup plus élevé que celui estimé expérimentalement (~ 4 eV contre à peine plus de 3 eV).

Une coordinence octaédrique du complexe 264, complétée par deux molécules d'eau, donne des résultats légèrement plus cohérents avec l'expérience, en abaissant la valeur du gap entre 3,4 et 3,6 eV selon la position des molécules d'eau. Cependant, ces travaux se basent sur le seul complexe caractéristique d'un sol réduit clairement identifié. S'il apparaît largement majoritaire en spectrométrie de masse, des complexes en début de condensation, contenant plusieurs atomes de titane existent peut-être en solution, malgré la faible concentration des sols étudiés par cette technique. Leurs propriétés optiques peuvent ainsi différer légèrement de ce celles du complexe monomérique 264. De plus, des calculs plus poussés, prenant en compte les effets de solvant et de force ionique, susceptibles de moduler les propriétés, sont nécessaires pour valider les interprétations proposées.

Conclusion

Sous atmosphère inerte, l'illumination UV de sols TiDMF permet la réduction de cations Ti(IV) en Ti(III). Cette réaction s'accompagne de l'apparition d'une coloration bleu nuit caractéristique des échantillons. Les propriétés optiques des sols TiDMF s'en trouvent considérablement modifiées, avec l'apparition d'une large bande d'absorption, de l'UV-visible au proche infra-rouge, entre 400 et 1100 nm. L'analyse de cette bande d'absorption conduit à sa décomposition en quatre contributions, centrées à 490 nm (2,53 eV), 540 nm (2,30 eV), 670 nm (1,85 eV) et 900 nm (1,38 eV). Du fait de la réduction du titane, des électrons célibataires sont piégés sur les sites Ti^{3+} photo-générés. Ces électrons, via des transitions d-d entre les orbitales d du titane, voire des transferts de charge avec des espèces en solution, sont susceptibles d'être à l'origine des différentes transitions optiques observées expérimentalement.

La photo-génération de sites Ti^{3+} s'accompagne de l'apparition d'une large bande Raman centrée à 835 cm^{-1} , dont une décomposition en deux contributions, centrées respectivement dans les zones $794\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ et $837\text{-}840\text{ cm}^{-1}$, permet de modéliser convenablement les spectres dans cette plage de fréquence. La largeur à mi-hauteur relativement large de ces deux contributions (environ 90 et 60 cm^{-1} respectivement) suggère une certaine inhomogénéité des liaisons impliquées, probablement en raison de la dispersion en taille des clusters en tout début de polymérisation. Par ailleurs, la présence de deux contributions implique deux types de liaisons différentes. Une hypothèse proposée serait que ces deux contributions soient liées à des liaisons de type $Ti^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$ et $Ti^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$. L'évolution relative de l'aire de ces bandes en fonction de la durée d'illumination, avec la contribution à 800 cm^{-1} , initialement beaucoup plus faible et croissant plus vite et plus longtemps que celle de la contribution à 840 cm^{-1} , permettrait d'attribuer ces bandes à des liaisons $Ti^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$ et $Ti^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$ respectivement.

Aussi bien les signatures optiques que vibrationnelles présentent la même évolution avec le prolongement de la durée d'illumination : après une première phase de croissance due à la photogénération de sites Ti^{3+} , les signaux décroissent progressivement. Ce phénomène trouve probablement ses racines dans le processus « naturel » de polymérisation du réseau inorganique. La réorganisation des complexes du titane engendre des modifications de l'environnement des sites Ti^{3+} qui modifient leurs propriétés. Ainsi le vieillissement des sols entraîne le déplacement de la bande d'absorption dans le visible vers les hautes longueurs d'onde, comme l'a montré T. Cottineau dans sa thèse [3]. En revanche, les bandes Raman

liées au titane réduit dans des sols réduits n'ont pu être mises en évidence expérimentalement, peut-être en raison d'une distribution sur une large gamme de fréquences due à la variété des morphologie et taille des clusters condensés.

La caractérisation par spectrométrie de masse de sols TiDMF, de faible concentration en titane, frais et réduits a permis de préciser la formulation des complexes caractéristiques de ces sols. Comme dans les sols neutres et peroxydés, un pic majoritaire domine le spectre, apparaissant à la masse $m/z = 264$. Une formulation $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{TiCl}_2]^+$ a pu être extraite, dérivée de celle proposée pour un complexe de sol neutre par la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de chlore. La structure serait donc composée d'un atome de titane complexé par deux atomes de chlore et deux molécules de DMF. A partir de cette formulation, une géométrie tétraédrique est privilégiée par les calculs de relaxation DFT. Toutefois, des calculs avec des complexes en géométrie octaédrique, avec une coordinence complétée par des molécules d'eau, montrent des propriétés plus cohérentes avec les caractérisations expérimentales. Quelle que soit la coordinence, ceux-ci confirment la présence d'un électron célibataire sur un niveau intermédiaire juste en dessous de la LUMO du complexe, principalement constitué d'une orbitale d du titane, qui pourrait justifier l'interprétation faite des spectres d'absorption par des transitions impliquant cet électron.

En revanche, la très faible intensité des amas spectraux au-delà de la masse $m/z = 500$ n'a pas permis d'identifier de complexes réduits issus des séries 2 et 3 décrites dans le chapitre II. L'identification de tels complexes, comportant plusieurs atomes de titane condensés, auraient pu permettre de valider ou non l'interprétation proposé des bandes 800 et 840 cm^{-1} observées en spectroscopie Raman.

En conclusion, les caractéristiques extrapolées par calcul DFT du complexe 264 identifié par spectrométrie de masse semble corroborer qualitativement les interprétations déduites des résultats expérimentaux, ou tout du moins ne pas les remettre fondamentalement en cause. Il manque cependant de précieuses informations, notamment sur la formulation de clusters plus condensés impliquant plusieurs sites Ti^{4+} et Ti^{3+} . Cela impliquerait de caractériser par spectrométrie de masse des sols vieillis ou plus concentré, ce qui ne semble pas possible par spectrométrie de masse ESI « classique ». A ce titre, la spectrométrie de masse cryospray apparaît comme une voie intéressante, si elle permet effectivement la caractérisation de sols plus vieillis, donc plus condensés, sans les risques de polymérisation induite par la température, qui limite l'emploi de la technique d'injection électrospray classique aux sols très dilués frais. Enfin, la compréhension des mécanismes globaux photo-induits est encore très

limitée, le caractère hybride organique-inorganique des sols TiDMF confrontant au problème de la pertinence des méthodes de caractérisation.

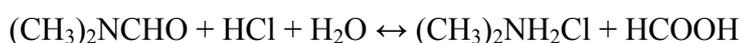
Références bibliographiques

- [1] A. Rouet, « De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie », Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, (2007).
- [2] F. Quilès, C. Nguyen-Trung, C. Carteret, et B. Humbert, *Inorg. Chem.*, vol. 50, n°. 7, p. 2811-2823, (2011).
- [3] T. Cottineau, « Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques », Université de Nantes, (2007).
- [4] R. H. West, G. J. O. Beran, W. H. Green, et M. Kraft, *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, n°. 18, p. 3560-3565, (2007).
- [5] Richard Henry West, « Modelling the Chloride Process for Titanium Dioxide Synthesis », University of Cambridge, Clare College, (2008).

Conclusion générale

Les travaux menés par H. Sutrisno, A. Rouet, T. Cottineau et B. Todorova au cours de leurs doctorats à l'IMN ont montré qu'à partir du précurseur TiOCl_2 , le contrôle de la polycondensation aux différentes étapes de la synthèse permet d'obtenir des sols, des gels ou des solides dont la dimensionnalité des réseaux Ti-O est bien déterminée : 0D, 1D, 2D ou 3D. En particulier, des sols et gels avec des propriétés photoactives intéressantes ont été obtenus.

Ils sont obtenus à partir de $\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, stable en milieu acide, et du N,N-diméthylformamide (DMF). La transition du sol en gel s'effectue en quelques heures par traitement thermique à 70°C ou en plusieurs mois à température ambiante. Dans le domaine de concentration en titane étudié et, corrélativement, les conditions d'acidité correspondantes, une partie du DMF s'hydrolyse selon l'équation suivante :



Cette réaction conduit à la formation d'acide formique et de DMACl. La diminution du pH associée à la consommation de l'acide chlorhydrique nécessaire à la stabilité de TiOCl_2 favorise la condensation du réseau d'oxyde de titane. Le DMF ne joue pas, par conséquent, seulement le rôle de solvant mais participe indirectement au processus de polymérisation. L'analyse par spectrométrie de masse a permis de proposer une formulation des complexes de titane présents dans des sols fraîchement préparés et dilués. Ceux-ci se présentent majoritairement sous la forme de complexes monomériques de titane, complexés par un atome d'oxygène, de chlore et deux molécules de DMF. Une telle composition suggère une coordinence tétraédrique du titane, confirmée par calcul de relaxation DFT. Cependant, la spectrométrie de masse étant une technique d'analyse par fragmentation, des ligands faiblement liés au cation peuvent être arrachés lors de l'analyse, telles des molécules d'eau. Des calculs de structure électronique effectués sur les complexes identifiés, dont la coordinence a été complétée de deux molécules d'eau dans l'environnement du titane pour obtenir une géométrie octaédrique, semble montrer un meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Les sols illuminés sous illumination UV ont été caractérisés. Les échantillons illuminés en atmosphère oxydante se colorent en rouge. Cette propriété est liée à la formation de groupements peroxy O_2^{2-} à la surface du titane, qui a été confirmée à la fois par absorption UV-visible, spectroscopie Raman et spectrométrie de masse. Les caractérisations optiques et vibrationnelles montrent une bande d'absorption centrée à 420 nm (2,88 eV), ainsi que deux bandes de vibration Raman à 615 et 920 cm^{-1} . La sensibilité de la bande à 615 cm^{-1} à la

longueur d'onde d'excitation permet de valider la géométrie triangulaire dite η^2 ou « side-on » pour le groupement peroxy $\text{Ti}^{4+}\text{-O}_2^{2-}$. Les bandes 615 et 920 cm^{-1} sont alors attribuées à la respiration symétrique du cycle triangulaire Ti-OO et à l'élongation O-O respectivement. Une telle géométrie a été confirmée par spectrométrie de masse. Les complexes moléculaires identifiés dans un sol oxydé sous illumination sont en majorité des monomères de titane, de formulation identique à ceux identifiés dans un sol non illuminé (qualifié de neutre par commodité), à ceci près que l'atome d'oxygène lié au titane est substitué par le groupement peroxy. Si la formation de groupement peroxy sous illumination UV a pu être validée, une estimation du taux de peroxy adsorbés par atome de titane par comparaison avec des échantillons peroxydés chimiquement (par ajout d' H_2O_2) a révélé un rendement médiocre, avec un taux extrêmement faible proche de 0,06 peroxy/titane après 3 heures d'illumination. Les calculs DFT de structure électronique montrent un niveau doublement occupé, principalement constitué des orbitales O_{2p} des atomes d'oxygène du groupement peroxy, à environ 1 eV au-dessus de la HOMO du complexe. La bande d'absorption dans le visible centrée à 420 nm pourrait donc être liée à une transition de ce niveau vers les niveaux de conduction du complexe, principalement constitués d'orbitales d du titane, soit une transition du ligand vers le métal (LMCT).

Les sols TiDMF illuminés sous UV en atmosphère inerte se colorent en bleu, ce qui traduit la réduction du Ti(IV) en Ti(III). Ils exhibent une large bande d'absorption dans le domaine visible et proche-infrarouge, entre 450 et 1100 nm. Cette bande d'absorption a été décomposée en quatre contributions distinctes, centrées à 490 nm (2,53 eV), 540 nm (2,30 eV), 670 nm (1,85 eV) et 900 nm (1,38 eV). La comparaison de l'intensité des signaux d'absorption d'échantillons réduits sous illumination UV avec des échantillons réduits chimiquement (par ajout de zinc métallique) ont montré un taux de titane réduit légèrement supérieur à 50 % après 24 heures d'illumination. Au-delà, les signaux d'absorption décroissent, phénomène probablement dû à un changement de composition/structure des sols. Les spectres Raman montrent eux l'apparition d'une large bande centrée à 835 cm^{-1} . Celle-ci peut se décomposer en deux contributions distinctes, centrées à 794 et 837 cm^{-1} respectivement. Le fait d'observer deux contributions différentes est probablement lié à des différences de taux de réduction. L'une des bandes serait attribuable à des liaisons du type $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$, l'autre à des liaisons $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$. Après quelques heures d'illumination, l'intensité de ces deux bandes commence à décroître (comme les signaux d'absorption), du fait probablement d'une modification de la composition/structure des sols. L'évolution individuelle de chaque bande, avec une intensité initiale supérieure et une décroissance initiée

plus rapidement pour la bande à 837 cm^{-1} , tend à attribuer cette dernière aux liaisons $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$, et la seconde, centrée à 794 cm^{-1} , serait alors attribuable aux liaisons $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$. La spectrométrie de masse a permis d'identifier une majorité de complexes monomériques dans ce type de sol, de formulation identique à ceux identifiés dans un sol non illuminé, avec seulement l'atome d'oxygène substitué par un atome de chlore. Les calculs de structure électronique, en considérant une coordinence tétraédrique ou octaédrique du titane (complétée dans ce cas avec des molécules d'eau), montrent bien la présence d'un électron célibataire, sur un niveau électronique principalement constitué d'une orbitale d du titane, à moins de 0,35 eV en-dessous de la LUMO du complexe. Les quatre transitions observées en absorption UV-visible décrites plus haut pourraient donc être liées à des transitions (de type d-d par exemple) impliquant cet électron célibataire. Le gap calculé pour les géométries octaédriques ($\sim 3,6\text{ eV}$) apparaît plus proche du gap estimé expérimentalement (3,05 eV) que celui calculé pour les complexes tétraédriques ($\sim 4\text{ eV}$), mais l'écart expérience/modélisation reste significatif.

Pour conclure, une formulation des complexes de titane présents dans les sols TiDMF neutres, oxydés et réduits a pu être proposée, par spectrométrie de masse. Leurs structures électroniques ont été calculées par DFT, et semblent valider les interprétations déduites des mesures expérimentales, notamment la présence de niveaux intermédiaires dans le gap à l'origine de l'absorption dans le visible. Les calculs DFT reposent cependant sur les complexes identifiés en spectrométrie de masse, et la question de la géométrie des complexes, tétraédrique ou octaédrique, reste ambiguë. Cela ne semble toutefois pas remettre en cause les structures électroniques calculées, du moins pas qualitativement.

Cette étape de formulation des complexes est indispensable dans l'optique de comprendre les mécanismes Redox photo-induits dans les sols et les gels TiDMF. Toutefois, les formulations proposées ici ne représentent que des sols frais et dilués. La caractérisation de sols plus concentrés ou vieillis, susceptibles de donner des informations structurales sur des clusters en cours de polymérisation (à comparer aux structures proposées antérieurement par EXAFS et XANES) n'a pu être possible par spectrométrie de masse ESI classique. A ce titre, la spectrométrie de masse « cryospray » pourrait donner des informations précieuses, car ne nécessitant pas de désolvatation des particules par chauffage. Cela pourrait permettre également de définitivement déterminer la coordinence des atomes de titane, la technique étant moins destructive.

Dans l'optique de développer des dispositifs photovoltaïques (cellule solaire et photobatterie), des avancées significatives ont été faites dans la caractérisation de l'évolution

de l'environnement du titane sous illumination, selon l'atmosphère environnante. Une compréhension plus globale des phénomènes photo-induits, notamment l'interaction avec le solvant, est cependant nécessaire afin d'optimiser la composition/structure des sols-gels TiDMF pour les applications visées.

Annexes

Sommaire :

Annexe A :

Rendements de conversion des différentes technologies photovoltaïques.....195

Annexe B :

Structure des trois variétés allotropiques de TiO₂ les plus courantes.....196

Annexe C :

Principe de la spectrométrie de masse électrospray (ESI).....199

Annexe D :

Principe du calcul DFT (Théorie de la Densité de la Fonctionnelle).....202

Annexe B :

Structure des trois variétés allotropiques de TiO_2 les plus courantes

TiO₂ Rutile :

Le rutile est, avec l'anatase, la variété de TiO_2 la plus répandue. Sa structure peut se décrire comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Chaque octaèdre TiO_6 partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies se développant selon l'axe c (Figure). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets, ménageant ainsi des tunnels à section carrée.

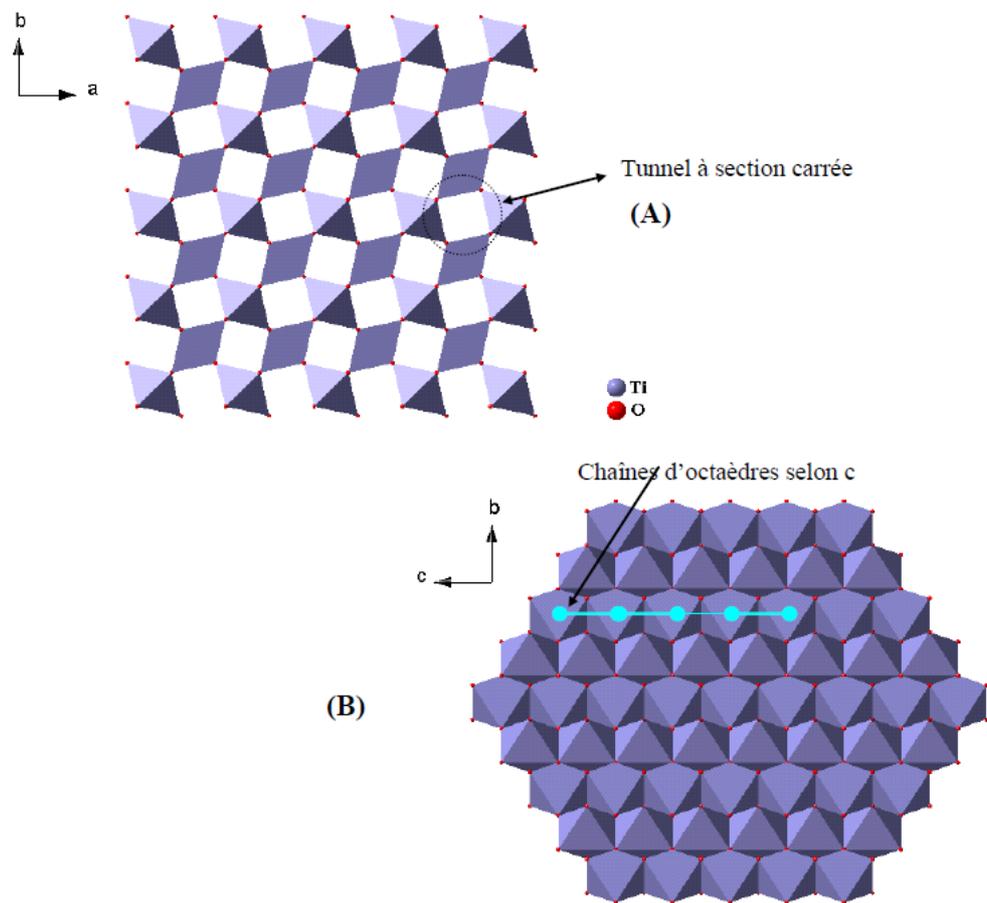


Figure B-1 : Structure du TiO_2 Rutile en projection selon $[001]$ (A) et $[100]$ (B)

TiO₂ Anatase :

Dans la structure anatase (Figure), les octaèdres TiO₆ forment un arrangement tridimensionnel, reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne en zigzag selon l'axe a. Dans le plan (001), l'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe b) constitue des feuilletts. Par mise en commun d'arêtes, les chaînes s'associent selon l'axe c pour former un réseau tridimensionnel.

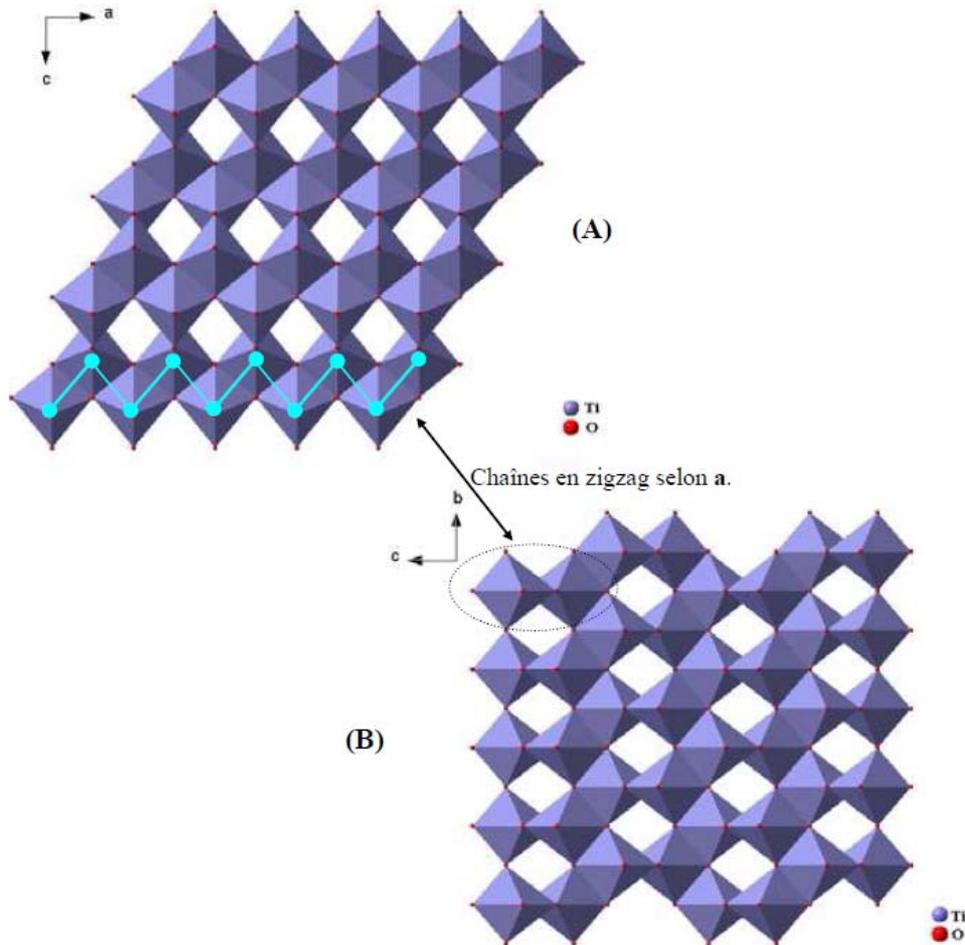


Figure B-2 : Structure de l'Anatase en projection selon [010] (A) et [100] (B)

TiO₂ Brookite :

Dans la structure Brookite, les octaèdres TiO₆ s'associent en un arrangement tridimensionnel, reliés entre eux par des arêtes et des sommets. Par mise en commun d'arêtes, ils forment une chaîne d'octaèdres en zigzag selon l'axe c. Ces chaînes, partageant des arêtes selon b, constituent une couche de doubles chaînes dans le plan (100). Ces couches s'associent selon l'axe a par mise en commun de sommets (Figure).

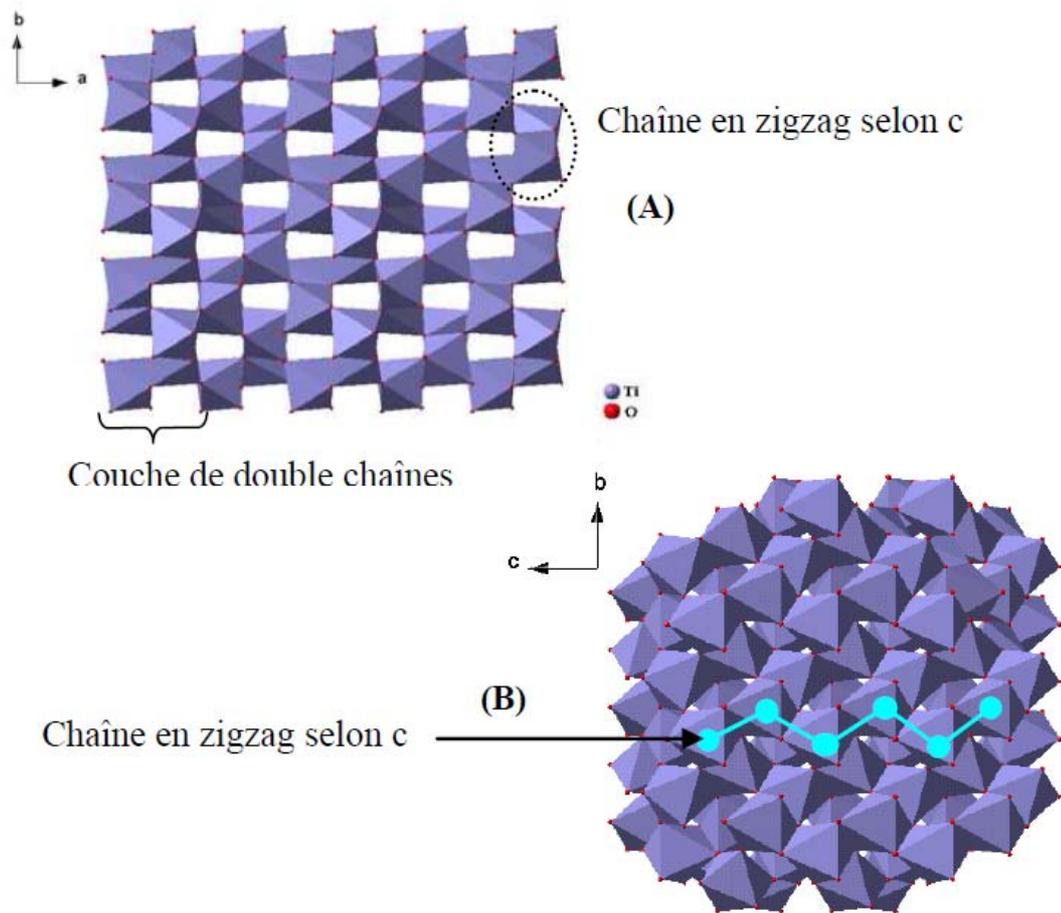


Figure B-3 : Structure TiO₂ Brookite en projection selon [001] (A) et [100] (B)

Annexe C :

Principe de la spectrométrie de masse électrospray (ESI)

Principe général

Comme son nom l'indique, la spectrométrie de masse s'intéresse à la mesure de la masse de molécules ou atomes présents dans un échantillon étudié. Le principe de la mesure repose sur la possibilité pour un flux d'ions d'être dévié par un champ électrique et/ou magnétique, les trajectoires étant proportionnelles à la masse et à la charge de chacun des ions. Ce principe impose aux molécules et atomes d'un échantillon d'être préalablement transformés en ions, en phase gazeuse, avant d'être analysés par spectrométrie de masse.

Un spectromètre de masse est constitué des éléments suivants :

1. **Une source d'ionisation** : elle a pour but de produire des ions en phase gazeuse, à partir de l'échantillon étudié.
2. **Une interface** : elle assure le transport des ions de la source vers l'analyseur.
3. **Un analyseur (ou filtre de masse)** : il a pour but de trier les ions en fonction de leur masse, et plus spécifiquement en fonction de leur rapport masse/charge.
4. **Un détecteur** : il permet une détection des ions préalablement triés et fournit un signal électrique proportionnel au nombre d'ions détectés.
5. **Un système de traitement des données (informatique).**

La source d'ionisation par électronébulisation

Principe de production des ions

La source d'ionisation par électronébulisation, ou ESI (ElectroSpray Ionisation), a été développée par J.B. Fenn (prix Nobel 2002) et a révolutionné la spectrométrie de masse, notamment dans le domaine de l'analyse de protéines. En effet, elle permet de transformer directement des molécules d'un échantillon liquide en ions en phase gazeuse. Le principe repose sur la formation, à pression atmosphérique, d'un spray de gouttelettes chargées qui s'évaporent et provoquent *in fine* l'expulsion d'ions en phase gazeuse. L'échantillon est infusé à débit constant (10 à 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un ESI conventionnel) à travers un capillaire, auquel est appliquée une différence de potentiel de 4000 à 6000 V à l'aide d'une contre-électrode. Le champ électrique ainsi créé est très élevé, de l'ordre de $10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$. Ce capillaire est enchâssé

dans un tube au travers duquel circule un débit constant d'un gaz inerte, appelé gaz de nébulisation (N_2 la plupart du temps). Il se forme un spray à la sortie du capillaire (*via* le cône de Taylor), c'est-à-dire que l'échantillon liquide est transformé en une multitude de microgouttelettes chargées en suspension dans l'air (et dont la vitesse limite de chute liée à la gravité dans l'air calme est nulle, c'est la définition d'un aérosol).

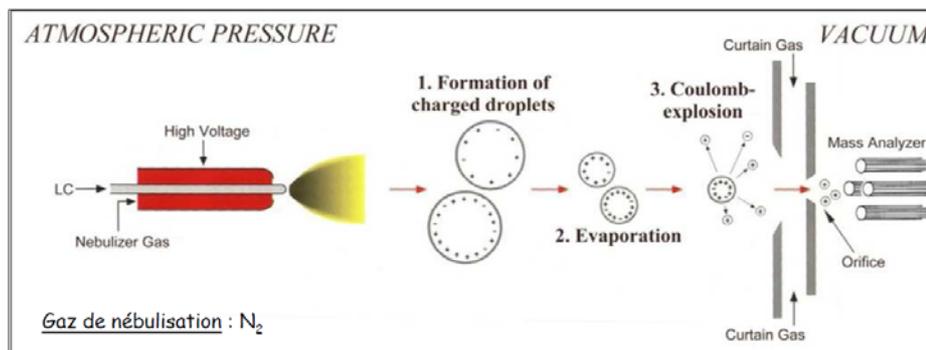


Figure 28: Schéma de principe du processus de désolvatation dans un spectromètre de masse ESI

Durant le trajet de ces microgouttelettes vers la contre-électrode, le solvant qui les compose s'évapore et leur diamètre devient donc de plus en plus petit. La densité de charge au sein de chaque gouttelette augmente jusqu'à ce qu'elle devienne trop importante et qu'il se produise une explosion coulombienne, provoquant une libération des ions en phase gazeuse. Les ions ainsi générés sont ensuite transférés vers l'analyseur.

Contrôle de la qualité de l'ionisation

Selon ce principe, la qualité de l'ionisation dépend donc directement de la stabilité et de la régularité du spray, mais également de la bonne désorption des espèces ioniques à partir de la solution. Outre les paramètres géométriques de la source d'ionisation, la composition du solvant de dilution de l'échantillon revêt une grande importance. En particulier :

- La viscosité de la solution doit être faible, *pour un écoulement régulier*
- La constante diélectrique doit être élevée, *pour une bonne formation du cône de Taylor, à la base de la formation du spray*
- La tension superficielle doit être faible, *pour la formation des gouttelettes initiales*
- La température d'ébullition doit être faible, *pour une évaporation rapide du solvant*

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques physiques des trois solvants les plus utilisés en ESI. Il apparaît clairement que le meilleur compromis consiste en un mélange entre

un solvant organique (température d'ébullition, viscosité et tension superficielle faibles) et de l'eau (constante diélectrique élevée).

Tableau 8 : Caractéristiques physiques des trois solvants les plus utilisés en ESI

Solvants	T _{ébullition} (°C)	Viscosité (η) 25 °C [cP]	Tension superficielle (γ) à 25 °C [mN.m ⁻¹]	Cste diélectrique (ϵ) à 25 °C
MeOH	64,7	0,54	22,07	32,66
ACN	81,6	0,40	19,00	37,50
H₂O	100	0,89	71,99	78,38

Type d'ions formés

En ESI, les ions formés peuvent être des cations ou des anions. Quoiqu'il en soit, ces ions sont générés par protonation ou déprotonation des molécules de l'échantillon. Le spectre de masse permet donc d'accéder aux masses des ions pseudo-moléculaires (M+1 ou M-1). La particularité de cette technique est qu'elle permet également de former des ions multichargés, par addition de plusieurs protons sur la même molécule. De façon générale, les ions formés sont du type : $[M+nH]^{n+}$ en mode positif ou $[M-nH]^{n-}$ en mode négatif. L'ESI n'est donc adaptée qu'à l'analyse de molécules possédant un ou plusieurs sites de protonation, c'est-à-dire un ou plusieurs hétéroatomes. Les molécules complètement apolaires de type alcanes ne peuvent être analysées par ESI. D'autres types d'ions peuvent être formés, selon le même principe : ce sont les adduits de sodium ou de potassium, $[M+Na]^+$ et $[M+K]^+$. Ils peuvent être formés lorsque les molécules étudiées possèdent des atomes d'oxygène et sont détectés à des différences de masse de +22 Da et +38 Da par rapport à l'ion pseudo-moléculaire.

Energie mise en jeu lors de l'ionisation

Contrairement à l'ionisation par impact électronique, l'énergie mise en jeu lors du processus d'ionisation par ESI est relativement faible. L'énergie interne acquise par les molécules durant l'ionisation est donc faible et les molécules ne se fragmentent que très peu dans la source d'ionisation. L'ESI permet donc d'avoir directement accès aux ions pseudomoléculaires, c'est-à-dire à la masse des molécules étudiées, ce qui est le but premier de la spectrométrie de masse.

Annexe D :

Principe du calcul DFT

Pour déterminer la structure d'un assemblage moléculaire, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour les ions et les électrons. Il est cependant impossible de résoudre cette équation avec une solution analytique exacte. Une succession d'approximations permet néanmoins d'en proposer une solution approchée.

La première d'entre elles est due à Born et Oppenheimer. La masse des électrons étant très inférieure à celle des noyaux atomiques, on peut considérer séparément le mouvement des noyaux et celui des électrons. L'équation de Schrödinger peut alors se réduire au seul mouvement des électrons se déplaçant dans un champ de potentiel noté R généré par des noyaux atomiques fixes. La solution de cette équation est alors l'énergie potentielle notée $E(R)$. Pour déterminer les quantités dynamiques telles que les fréquences de vibration et les barrières de diffusion, il faut ensuite résoudre le problème classique de noyaux se mouvant dans un champ de force $-\nabla_R E(R)$.

Considérons d'abord l'équation de Schrödinger pour des électrons dans un champ généré par des noyaux fixes. Cette équation ne peut être résolue de façon exacte du fait de l'interaction coulombienne entre électrons :

$$\sum_{i,j} V(r_i - r_j).$$

Si ces termes sont négligés, alors l'équation de Schrödinger est séparable et la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit d'orbitales $\prod_{\lambda} \varphi_{\lambda}(r_{\lambda})$, où $\varphi_{\lambda}(r)$ sont les fonctions propres de l'Hamiltonien d'un électron. Cela suppose que la fonction d'onde totale est antisymétrique. Par exemple, pour la molécule de H_2 , la fonction d'onde antisymétrique s'écrit :

$$\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1).$$

Ce type de fonction d'onde est appelé déterminant de Slater et est spécifié par la configuration électronique.

Négliger les termes d'interaction électron-électron est cependant une hypothèse trop radicale, ceux-ci doivent être pris en compte, sous une forme ou une autre. Deux principales voies coexistent : la théorie Hartree-Fock (HF) et la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ces deux théories remplacent le potentiel subi par un électron de la part des autres

électrons par une moyenne sur la position des autres électrons. Ce potentiel est noté $V_{\text{eff}}(r_i)$. Une fois ce potentiel effectif défini, l'équation de Schrödinger est donc séparable et la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater. Le potentiel effectif qui vient d'être défini est composé de deux termes : le potentiel Hartree $V_H(r)$, et le potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{XC}}(r)$. Le premier est le potentiel électrostatique dû à la densité d'électron $n(r)$ en un point r . Cette densité est déterminée par la probabilité de trouver un électron au point r :

$$n(r) = \sum_{\lambda} |\varphi_{\lambda}(r)|^2$$

Ici, la sommation est faite sur toutes les orbitales occupées. Les deux théories, HF et DFT, divergent sur la définition du potentiel d'échange-corrélation $V_{\text{XC}}(r)$. Dans la théorie HF, il est défini comme une fonction compliquée déterminée par toutes les orbitales $\varphi_{\lambda}(r)$. En DFT, il est rigoureusement déterminé par la densité d'électron. Ce point est important mais la dépendance précise par rapport à la densité n'est connue que pour un seul cas particulier : celui du gaz homogène d'électrons. Dans ce cas, les équations ont été résolues numériquement et la dépendance de V_{XC} par rapport à n est parfaitement connue. Pour les problèmes où la densité d'électrons varie dans l'espace, on suppose que $V_{\text{XC}}(r)$ en un point r est donné par la valeur calculée pour un gaz homogène d'électrons, liée à la densité d'électrons au même point r . C'est cette hypothèse qui constitue le point essentiel de la théorie DFT.

Le problème est alors réduit à un problème à 1 électron interagissant avec le potentiel de tous les autres électrons $V_{\text{eff}}(r)$. Le problème peut encore être circonscrit aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur étant fortement liés aux noyaux et n'intervenant pas dans la formation des liaisons. Leur influence est alors considérée à travers la définition de pseudo-potentiels. Le logiciel AIMPRO [1] utilisé pour les calculs dans ce manuscrit utilise les pseudo-potentiels donnés pour chaque élément par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS).

En dépit de toutes ces simplifications, il reste un problème ardu à résoudre : la détermination des valeurs propres de l'équation :

$$H \varphi_{\lambda}(r) = E_{\lambda} \varphi_{\lambda}(r)$$

Ici H inclue l'énergie cinétique, la somme des pseudo-potentiels pour tous les ions présents, ainsi que le potentiel effectif V_{eff} , qui dépend de la densité de charge $n(r)$. La fonction d'onde est développée dans une base $\phi_i(r)$:

$$\varphi_{\lambda}(r) = \sum_i c_i^{\lambda} \phi_i(r)$$

Deux choix de représentation de ϕ sont le plus souvent effectués : soit des ondes planes, soit des orbitales gaussiennes cartésiennes. Le code AIMPRO utilise ces dernières, centrées sur les noyaux, de la forme :

$$x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} e^{-ar^2}$$

où les coefficients n_i caractérisent la symétrie des orbitales gaussiennes. Si $n_1 = n_2 = n_3 = 0$, les orbitales sont des fonctions gaussiennes sphériquement symétriques de type s. Si l'un des n_i est égal à 1 et que les autres sont égaux à 0, les fonctions sont des orbitales gaussiennes de type p, tandis que si la somme des $n_i = 2$, l'ensemble des six orbitales génère cinq orbitales d et une orbitale s. L'avantage des orbitales gaussiennes est que les expressions analytiques peuvent être données pour toutes les intégrales.

L'équation à résoudre est alors :

$$H \sum_j c_j^\lambda \phi_j(r) = E_\lambda \sum_j c_j^\lambda \phi_j(r)$$

L'étape suivante est de multiplier cette équation par $\phi_i^*(r)$ et d'intégrer sur r . Cela réduit l'équation différentielle en un ensemble de matrices :

$$\sum_j (H_{ij} - E_\lambda S_{ij}) c_j^\lambda = 0$$

qui peut être résolu par des méthodes matricielles. H_{ij} et S_{ij} sont des éléments de matrice de l'Hamiltonien et du recouvrement respectivement.

Une fois que cette équation a été résolue, on en déduit la densité de charge :

$$n_0(r) = \sum_k |\phi_k(r)|^2$$

En général, la quantité n_0 obtenue n'est pas égale à la densité de charge utilisée pour le calcul du potentiel efficace V_{eff} . Il faut alors définir un moyen de faire converger n_0 vers la valeur de n utilisée pour définir V_{eff} . Cela est fait via une procédure itérative, qui est appelée cycle d'auto-cohérence.

Une fois que la bonne densité a été obtenue par cycles auto-cohérents, l'énergie $E(R)$ peut être évaluée, ainsi que les forces appliquées sur chaque atome avec $\nabla_R E(R)$. Les atomes sont ensuite déplacés et un nouveau cycle auto-cohérent pour faire converger la densité de charge débute. L'énergie est ensuite évaluée, dont on déduit les forces exercées sur chaque atome, ceux-ci sont à nouveau déplacés etc... Le processus continue alors jusqu'à ce que l'énergie atteigne un minimum. La structure est alors dite relaxée.

L'utilisateur doit fournir :

- les coordonnées des atomes dans le cluster
- la base choisie pour la description de la fonction d'onde et de la densité de charge
- la configuration électronique
- la nature des atomes à relaxer

Des données telles que l'énergie, la position des niveaux électroniques et la position des atomes dans la structure relaxée sont alors accessibles.

[1] site web : « aimpro.ncl.ac.uk »

RESUMÉ et MOTS CLÉS

IDENTIFICATION ET MODELISATION DE COMPLEXES DU TITANE DANS DES SOLS-GELS PHOTOSENSIBLES

De nouveaux sols et gels hybrides photosensibles ont été développés au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, à partir d'un précurseur inorganique de titane ($\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et du N,N-Diméthylformamide. Ces sols et gels possèdent des propriétés photo-électrochimiques originales. Après illumination UV, ils absorbent des photons d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite, en raison de la formation de bande(s) intermédiaire(s) dans le gap, dont la position varie selon que l'atmosphère environnante est oxydante ou réductrice.

L'objet de ce travail consiste à caractériser la surface des nanoparticules d'oxyde de titane, siège de réactions d'oxydo-réduction responsables de la formation des bandes intermédiaires. Les modifications de composition chimique/structure photo-induites à l'interface nanoparticules/électrolyte ont été déterminées par spectrométrie de masse, spectroscopie de diffusion Raman et absorption UV-visible. Les modèles structuraux déduits ont été relaxés par calcul DFT pour obtenir les diagrammes d'énergie associés, afin de confronter les propriétés optiques et vibrationnelles expérimentales aux résultats des modèles théoriques.

Ces sols et gels à bande intermédiaire représentent ainsi des candidats prometteurs pour développer de nouvelles cellules photovoltaïques de troisième génération et des photobatteries. En effet, l'extension du domaine d'absorption de l'UV jusqu'au proche Infrarouge doit permettre de dépasser les limites de conversion actuelles des cellules photovoltaïques conventionnelles.

Mots-clés : oxyde de titane, sol-gel, photosensible, bande intermédiaire, oxydo-réduction

IDENTIFICATION AND MODELLING OF TITANIUM COMPLEXES IN PHOTOSENSITIVE SOLS AND GELS

New photosensitive hybrid sols and gels have been developed at the "Institut des Matériaux Jean Rouxel" in Nantes, involving the reaction between an inorganic titanium precursor ($\text{TiOCl}_2 \cdot 1,4\text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and N,N-Dimethylformamide. These sols and gels exhibit novel photo-electrochemical properties. After UV illumination they can absorb photons with energies lower than the band-gap. This is due to the presence of intermediate band(s) that lie in the gap, whose position varies depending on the surrounding atmosphere.

This work deals with the characterisation of the surface of the titanium-based nanoparticles, since it is at their surface that oxido-reduction takes place, responsible for the intermediate band formation. Photo-induced chemical/structural changes have primarily been identified by Mass Spectrometry, Raman diffusion and UV-visible absorption. Structural models have been relaxed using DFT calculations to establish the associated band structure, in order to compare the theoretical optical and vibrational properties to the experimental results.

These intermediate-band sols and gels are very promising candidates for the development of new third generation photovoltaic cells and photobatteries. Extension of the absorption domain from UV to near Infrared wavelengths is a potential route to overcome the conversion efficiency limits of conventional photovoltaic cells.

Keywords : titanium oxide, sol-gel, photosensitive, intermediate band, oxido-reduction