

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

Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée :
synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par
électrophorèse

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

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Vincent JOUENNE

Le 22 octobre 2013, devant le jury ci-dessous

Président Cécile PAGNOUX, Professeur, ENSCI, Limoges
Rapporteurs Sophie CASSAIGNON, Maître de Conférences, Université de Paris VI
Jean-Luc REHSPRINGER, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
Examineurs Cécile PAGNOUX, Professeur, ENSCI, Limoges
Mireille RICHARD-PLOUET, Chargé de Recherche CNRS, Université de Nantes
Jean-Luc DUVAIL, Professeur, Université de Nantes
Luc BROHAN, Chargé de Recherche CNRS, Université de Nantes
Membre invité Guy OUVRARD, Professeur, Université de Nantes

Directrice de thèse : Mireille RICHARD-PLOUET, Chargé de Recherche CNRS, Université de Nantes

*Co-encadrants de thèse : Jean-Luc DUVAIL, Professeur, Université de Nantes
Luc BROHAN, Chargé de Recherche CNRS, Université de Nantes*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Conversion et Stockage de l'Énergie Solaire » (CESES) de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) de l'Université de Nantes, aussi je remercie les Professeurs Guy Ouvrard et Guy Louarn de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie plus particulièrement Monsieur Guy Ouvrard pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier Madame Sophie Cassaignon, Maître de Conférences à l'Université de Paris VI et Monsieur Jean-Luc Rehspringer, Directeur de Recherche à l'IPCMS à Strasbourg, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je suis également très reconnaissant à Madame Cécile Pagnoux, Professeur à l'ENSCI à Limoges, d'avoir examiné mon travail et d'avoir présidé mon jury de thèse.

Cette thèse est avant tout un travail d'équipe, ainsi j'adresse les remerciements les plus sincères à tous mes encadrants. Je remercie tout particulièrement Monsieur Luc Brohan et Madame Richard-Plouet, tous deux, Chargé de Recherche à l'IMN, pour m'avoir accueilli dans cette équipe, encadré et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet passionnant. Pendant ces trois années, j'ai fortement apprécié leur grande disponibilité, leur enthousiasme et leurs compétences scientifiques qui m'ont permis de me former davantage et de réaliser ce travail dans une ambiance agréable. La créativité débordante de Luc et son expertise scientifique en chimie, notamment sur le dioxyde de titane ont largement participé à l'avancée de ce projet. Mireille a fait preuve d'un dynamisme, d'une pertinence scientifique et de qualités relationnelles, très stimulants, qui ont fortement contribué à la qualité scientifique de ce travail et au bon déroulement de cette thèse.

Un grand merci aussi au Professeur Jean-Luc Duvail, de l'équipe « Physique des Matériaux et Nanostructures » de l'IMN, pour m'avoir encadré et pour m'avoir fait découvrir toutes les subtilités de l'électrochimie et de la stratégie *template*, malgré un emploi du temps très chargé. Sa bonne humeur, ses compétences en physique et les discussions scientifiques que nous avons eues pendant ce projet m'ont été très précieuses. Cette collaboration a été très instructive rendant ce travail très complet.

J'ai eu également grand plaisir à encadrer Gildas Guignard et Willy Blasin pendant leur stage de Master et je suis très reconnaissant de leur contribution à ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements au personnel de l'IMN pour leur aide et leurs conseils. Je remercie le duo Eric Gautron / Nicolas Gautier et Luc Lajaunie, pour leur aide en microscopie électronique à transmission, leur humour et leur décontraction. J'en profite aussi pour remercier Maryline Le Granvalet pour les images de MET. Merci à Stéphane Grolleau et Françoise Lari (ATG-SpM-BET), Nicolas Stéphan, Luan Nguyen (MEB), Hélène Terrisse (Zetasizer/DLS), Pierre-Emmanuel Petit, Jonathan Hamon (DRX), Bernard Humbert, Jean-Yves Mévellec (Raman, IR), Florian Massuyeau (UV-Visible), Franck Petitgas (dépôts d'or), Jean-François Berthelot et Alain Bléteau. Merci aussi aux informaticiens et aux secrétaires pour leur patience. Un grand merci à Karine Triballier (chimie/procédés) pour son efficacité et sa bonne humeur.

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe CESES pour les discussions scientifiques constructives sur ce projet et l'ambiance chaleureuse. Une mention spéciale à mes collègues, doctorants et post-docs, de bureau(x) et de paillasse : Nicolas Rousseau (« Very Bad Trip » mémorable en Californie), Jean-Marc Lorcy, Ali, Djakaou et Solène qui m'ont permis de passer de bons moments. Un grand merci également à Moustafa, Gildas, Arek, Chon, Sabine, Julien, Junfeng, Romain Meunier et aux stagiaires. L'ambiance de travail n'aurait pas été si conviviale et détendue sans votre présence. Je vous souhaite une excellente continuation.

Merci aux joueurs réguliers de la coinche de la Cafét' et fidèles au « Michelet » : Alex, Fred, Karim Makaoui, Elodie Creton, Cédric, Victor, Philipp, Arnaud, Amand, Pierre-Emmanuel, Lénaïc, Léo, Romain Chanson, Jean-Jo. Merci aussi à Tilak Das (au rire très communicatif), Léonard, au trio PCM composé de Bouts, Julien et Antoine, à Kévin, Karim El Hadj, Simon, Abdel, Fady, Pascaline, Christophe Olivier, Axel, Khadija, Olivier Haas et la bande ST2E. Je remercie également toutes les personnes que j'ai croisées à l'IMN et qui ont su, par leur sympathie, y apporter une bonne ambiance.

Une pensée particulière à mes proches qui m'ont soutenu pendant ses trois années et qui m'ont permis de me sortir des moments de doute. Un immense merci à mes parents et mes beaux-parents ainsi qu'à ma sœur Aurélie et mes deux frères, Sébastien et Damien pour m'avoir encouragé jusqu'au bout de ces (longues) années d'étude. Je remercie également mon beau-frère, le Dr Christophe, et sa femme Rozhin pour leur soutien et leurs conseils.

Enfin, je dédie cette thèse à ma superbe femme, Lavin, qui m'a toujours motivé au quotidien et dont la présence à mes côtés est désormais indispensable. Eshghe omr rouh zendegieh man.

Sommaire général

Introduction générale	3
Chapitre I - les oxydes de titane : propriétés, applications et synthèse	7
Introduction	11
I.1 Les variétés allotropiques du TiO₂	13
I.1.1 Les 11 variétés du TiO ₂	13
I.1.2 TiO ₂ anatase	14
I.2 Propriétés et applications du TiO₂	16
I.2.1 Structure électronique	16
I.2.2 La photoactivité	17
I.2.3 Le photovoltaïque	19
I.2.4 Concept de cellule solaire hybride à bande intermédiaire	24
I.3 Nanostructuration du TiO₂	26
I.3.1 Intérêt de la nanostructuration du TiO ₂	26
I.3.2 Le TiO ₂ comme couche interfaciale dans les cellules de 3 ^{ème} génération : qu'est ce qu'une couche interfaciale idéale ?	29
I.3.3. Nanostructures de TiO ₂ unidimensionnelles (1D) verticalement orientées : état de l'art	30
I.4 Condensation du dioxyde de titane en solution	34
I.4.1 Généralités : mécanismes d'hydrolyse et condensation	34
I.4.2 Synthèse de TiO ₂ nanostructuré en présence d'agents structurants par chimie douce : état de l'art	36
I.5 Dépôt par électrophorèse	40
I.5.1 Principe	40
I.5.2 Avantages et inconvénients	42
I.5.3 Mécanismes de l'EPD	43
I.5.4 Applications de l'EPD	44
I.6 Rappel des travaux antérieurs : synthèse, caractérisation et dépôt de TiO₂ à basse température	44
I.6.1 Précurseur [Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O]	44
I.6.2 Hydrolyse de [Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O] en milieu aqueux.....	46

I.6.3 Hydrolyse du $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange propylène carbonate/eau (ou propylène glycol/eau) : suspensions colloïdales de TiO_2	51
Conclusion	53
Bibliographie	55
Annexe 1	63
Chapitre II - Hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en milieu alcoolique en présence d'agents structurants	65
Introduction	69
II.1 Hydrolyse de Ti_8O_{12} dans différents milieux alcooliques en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium	71
II.1.1. Protocole de synthèse	71
II.1.2. Diffraction des rayons X et spectrométrie Raman	72
II.1.3. Etude par Microscopie Electronique à Transmission	74
II.1.4. Identification des espèces adsorbées sur le TiO_2	76
Discussion	81
II.2 Hydrolyse de Ti_8O_{12} en milieu éthanolique en présence d'acide oléique et/ou d'oleylamine	83
II.2.1 Protocole de synthèse	83
II.2.2. Effet du rapport molaire $R = \text{OA}/\text{OM}$	85
II.2.3. Influence de la température.....	96
II.2.4. Influence de la concentration en Ti^{4+}	103
II.2.5. Influence de la quantité en surfactants : cas de l'oleylamine.....	105
II.2.6. Influence du temps de synthèse.....	108
Discussion	111
Conclusion	115
Bibliographie	117
Annexe 1	119
Annexe 2	120
Annexe 3	121

Annexe 4	122
Chapitre III - Stabilisation de suspensions colloïdales de TiO₂	123
Introduction	125
III.1 Suspensions colloïdales de TiO₂ en milieu acide	129
III.1.1 Nanocristaux de TiO ₂ synthétisés en présence de TMAOH : traitement et redispersion avec HCl dilué	129
III.1.2 Nanocristaux de TiO ₂ à morphologie contrôlée : Traitement de surface et redispersion en milieu acide	133
III.1.3 Analyse de surface et traitement du TiO ₂ : cas des cristaux à morphologie contrôlée	137
III.2 Redispersion du TiO₂ en milieu alcoolique pour l'électrophorèse	144
III.2.1 Protocole de redispersion	145
III.2.2 Stabilité des suspensions colloïdales : PCS et zêtamétrie	147
III.3 Redispersion du TiO₂ en milieu non polaire.....	150
III.3.1 Protocole de redispersion	150
III.3.2 Stabilité des suspensions : PCS.....	151
III.3.3. Effet de l'illumination UV sur les cristaux de TiO ₂ non traités à morphologie contrôlée	153
III.4. Réalisation de dépôts de TiO₂ anatase par voie humide.....	157
III.4.1. Dépôt par trempage-retrait à partir du TiO ₂ stabilisé dans l'acide nitrique dilué	158
III.4.2. Dépôt par enduction centrifuge à partir de nanocristaux de TiO ₂ à morphologie contrôlée, redispersés dans le toluène	160
Conclusion.....	167
Annexe 1 : Stabilisation de suspensions colloïdales	171
Annexe 2 : Calculs de concentration.....	177
Annexe 3 dépôt par voie chimique en solution.....	178

Chapitre IV- Dépôt de TiO₂ par électrophorèse : de la couche dense au réseau nanostructuré	181
Introduction	185
IV.1. Dépôt de TiO₂ par EPD sur substrats plans	187
IV.1.1. Conditions de l'EPD	187
IV.1.2. Influence de la nature de la suspension	189
IV.1.3. Influence du potentiel appliqué	196
IV.1.4. Influence du temps de dépôt	198
IV.1.5 Discussion : EPD sur substrats à géométrie plane	204
IV.2. Assemblage de nanocristaux de TiO₂ dans des membranes poreuses par électrophorèse	206
IV.2.1. Protocole expérimental	207
IV.2.2. Influence de la nature de la suspension	209
IV.2.3. Suspensions colloïdales de type Sol-PC/PG-0.05M	216
IV.2.4. EPD de suspensions colloïdales de TiO ₂ dans les membranes poreuses d'alumine : discussion	221
Conclusion.....	225
Bibliographie.....	227
Annexe 1	229
Annexe 2	230
Annexe 3	231
Conclusion générale et perspectives	233

Introduction générale

La demande énergétique mondiale connaît une forte croissance (multipliée par 2,4 en 40 ans). La croissance démographique et la croissance économique essentiellement tirées par les pays émergents, en particulier la Chine et l'Inde affectent cette demande qui pourrait doubler d'ici l'horizon 2050. Par ailleurs, plus de 80 % des apports énergétiques sont dominés par les énergies fossiles, non renouvelables. Cette situation marque la dépendance mondiale aux énergies carbonées qui pose notamment de sérieux problèmes aussi bien sur le plan environnemental que sur celui de l'épuisement de leurs réserves, estimé à quelques décennies. Par conséquent, le recours à des sources d'énergies alternatives et renouvelables, comme l'énergie solaire, s'impose d'urgence.

L'oxyde de titane (TiO_2) est un matériau attrayant dans ce domaine en raison de sa photo-activité pouvant être appliqué par exemple dans les cellules solaires à colorant¹ et pour la photoélectrolyse de l'eau². Il connaît également des applications dans le domaine de la dépollution de l'environnement (traitement des eaux, purification de l'air, matériau autonettoyant, ...) grâce à ses propriétés photocatalytiques.³ Un des axes majeurs de recherche dans l'équipe CESES (« Conversion Et Stockage de l'Energie Solaire ») de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) concerne le développement d'une cellule photovoltaïque de III^{ème} génération, dite à bande intermédiaire, et d'une photobatterie. Ces dispositifs exploitent des concepts visant à dépasser la limite théorique de Queisser-Schokley des cellules basées sur la technologie des semi-conducteurs monogaps (silicium cristallin principalement).⁴ Dans ces dernières, le rendement (rapport puissance électrique fournie/puissance lumineuse incidente) théorique attendu est limité à 32 %. D'autre part, la mise en œuvre de matériaux à l'échelle nanométrique ouvre de nouvelles possibilités pour améliorer l'efficacité des dispositifs photovoltaïques tout en réduisant leur coût.

Le dispositif de photoconversion envisagé à l'IMN requiert l'élaboration d'un film mince et dense de TiO_2 permettant d'éviter les court-circuits, surmonté par un dépôt nanostructuré et poreux du même matériau pour optimiser la collecte et le transport des charges photogénérées. L'absorption de la lumière incidente s'opère dans un gel photosensible à base d'oxyde de titane recouvrant le réseau TiO_2 .

La maîtrise de la structure, de la taille, de la morphologie, de l'orientation préférentielle, de la cristallinité et de la nature de la surface des particules de TiO_2 est cruciale car ces caractéristiques influent directement sur l'efficacité des processus photoactifs. En outre, les rendements de photoconversion au sein des systèmes photovoltaïques sont étroitement liés à l'architecture de la couche nanostructurée de TiO_2 ,

notamment sa porosité, sa dimensionnalité (1D, 2D ou 3D) et son épaisseur. Les deux couches de TiO_2 peuvent être obtenues à partir de procédés de dépôt chimiques/électrochimiques à bas coût et à basse température utilisant des suspensions colloïdales stables contenant les particules de TiO_2 . La cristallisation des particules de TiO_2 peut être effectuée au préalable par une méthode de synthèse par chimie douce qui permet de s'affranchir d'un recuit à haute température.

Par le passé, des stratégies de synthèse d'oxyde de titane à basse température ($<120^\circ\text{C}$), basées sur l'hydrolyse d'un précurseur du titane inorganique, le $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ont été développées dans l'équipe CESES.⁵ L'hydrolyse contrôlée de ce précurseur en milieu aqueux en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) conduit à différentes variétés en fonction des conditions expérimentales.⁶⁻⁷ Par ailleurs, des suspensions colloïdales stables contenant des nanocristallites de TiO_2 ont pu être réalisées en milieu organique (propylène carbonate/propylène glycol) par une synthèse en une seule étape.⁸

Une stratégie originale de synthèse et de dépôt à basse température a été développée dans cette thèse. Elle s'articule autour de trois axes : la synthèse de nanocristaux de TiO_2 à morphologie contrôlée aux moyens de surfactants, le traitement et la redispersion de ces nanocristaux sous la forme de suspensions colloïdales stables et leurs dépôts par voie chimique en solution ou par électrophorèse.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les propriétés et les applications du dioxyde de titane, plus particulièrement sur le TiO_2 anatase, les applications visées dans le photovoltaïque et la nanostructuration du TiO_2 . Un bref état de l'art sur l'élaboration de structures de TiO_2 unidimensionnelles par différentes approches est également exposé, ciblé essentiellement sur la voie « template », puis un autre portant sur la synthèse par chimie douce de cristaux de TiO_2 anisotropes à l'aide de surfactants. La technique de dépôt par électrophorèse a été décrite dans une dernière section. Ce chapitre permet de mettre en évidence l'importance de la nanostructuration du TiO_2 pour les applications visées et les moyens disponibles pour la mettre en œuvre.

Une étude visant à améliorer la cristallinité du TiO_2 anatase et à contrôler sa morphologie à partir de l'hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est réalisée dans le chapitre II. La voie de synthèse, impliquant le TMAOH et développée dans les thèses antérieures, a été approfondie et étendue à des milieux alcooliques. D'autre part, une nouvelle voie de synthèse de nanocristaux de TiO_2 par voie solvothermale ($\leq 180^\circ\text{C}$) en présence des

surfactants, acide oléique (OA) et oleylamine (OM), en milieu éthanolique a été développée. L'influence de différents paramètres sur la morphologie tels que le rapport molaire $R = OA/OM$, la température, la concentration en titane et en surfactants et le temps de dépôt a été étudiée. La caractérisation a été effectuée principalement par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission, spectroscopies Infra-Rouge et Raman et par analyse thermogravimétrique.

Le chapitre III se rapporte à la dispersion et la stabilisation de particules de TiO_2 (issues du chapitre II) sous forme de suspensions colloïdales en milieux aqueux et organiques. L'efficacité de divers traitements de surface du TiO_2 , notamment chimique et photocatalytique, a été évaluée. La réalisation de films minces et denses par voie chimique dans différents solvants a été également effectuée. Les suspensions colloïdales sont caractérisées par spectroscopie de corrélation de photons et par zétamétrie.

Le dernier chapitre porte sur le dépôt par électrophorèse à partir des suspensions colloïdales stables de TiO_2 . Deux volets sont traités : le dépôt sur substrats plans et l'assemblage de particules en espace confiné avec des membranes poreuses (« template »). Dans les deux cas, l'effet de différents paramètres tels que le potentiel appliqué, le temps de dépôt et la nature de la suspension sur la microstructure des dépôts a été étudié. Les chronoampérogrammes mesurés pendant les dépôts ont été analysés et corrélés aux clichés des dépôts obtenus par microscopie électronique à balayage. Le contrôle de l'épaisseur de dépôt sur substrats plans avec une bonne homogénéité a été effectué et la formation de nano-piliers dans les « templates » a été mise en évidence.

Grâce à cette stratégie originale, des films denses ou poreux et nanostructurés ont été réalisés pour leur éventuelle intégration au sein de cellules photovoltaïques de III^{ème} génération, développées dans l'équipe CESES.

¹ O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.

² Fujishima, A.; Honda, K., *Nature* **1972**, 238 (5358), 37-38.

³ Nakata, K.; Fujishima, A., *J. Photochem. Photobiol. C* **2012**, 13 (3), 169-189.

⁴ Luque, A.; Martí, A., *Adv. Mater.* **2010**, 22 (2), 160-174.

⁵ Thèse de l'Université de Nantes, H. Sutrisno, *Synthèse et caractérisation d'oxydes de titane (TiO_2) micro-mésosstructurés à dimensionnalité contrôlée (0D, 1D, 2D 3D)*. **2001**.

⁶ Thèse de l'Université de Nantes, A. Rouet, *De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie*. **2005**.

⁷ Thèse de l'Université de Nantes, C. Liu, *Synthèse et caractérisation de nano-cristallites de TiO_2 à basse température : stabilisation de solutions colloïdales et dépôts par voie chimique*. **2008**.

⁸ Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques*. **2011**.

Chapitre I - les oxydes de titane : propriétés, applications et synthèse

Sommaire

Introduction	11
I.1 Les variétés allotropiques du TiO₂	13
I.1.1 Les 11 variétés du TiO ₂	13
I.1.2 TiO ₂ anatase	14
I.2 Propriétés et applications du TiO₂	16
I.2.1 Structure électronique	16
I.2.2 La photoactivité	17
I.2.3 Le photovoltaïque	19
I.2.3.a Cellules solaires de première génération.....	19
I.2.3.b Cellules solaires de deuxième génération	21
I.2.3.c Cellules solaires de troisième génération	22
I.2.4 Concept de cellule solaire hybride à bande intermédiaire	24
I.3 Nanostructuration du TiO₂	26
I.3.1 Intérêt de la nanostructuration du TiO ₂	26
I.3.1.a Architecture de la couche de TiO ₂	26
I.3.1.b Nanostructuration des cristaux de TiO ₂	28
I.3.2 Le TiO ₂ comme couche interfaciale dans les cellules de 3 ^{ème} génération : qu'est ce qu'une couche interfaciale idéale ?	29
I.3.3. Nanostructures de TiO ₂ unidimensionnelles (1D) verticalement orientées : état de l'art	30
I.4 Condensation du dioxyde de titane en solution	34
I.4.1 Généralités : mécanismes d'hydrolyse et condensation	34
I.4.1.a Cas des oxydes de titane	35
I.4.1.b Influence de la complexation et de l'adsorption sur la condensation .	35
I.4.2 Synthèse de TiO ₂ nanostructuré en présence d'agents structurants par chimie douce : état de l'art	36
I.5 Dépôt par électrophorèse	40
I.5.1 Principe.....	40
I.5.2 Avantages et inconvénients	42

I.5.3 Mécanismes de l'EPD	43
I.5.4 Applications de l'EPD	44
I.6 Rappel des travaux antérieurs : synthèse, caractérisation et dépôt de TiO₂ à basse température.....	44
I.6.1 Précurseur [Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O]	44
I.6.1.a Synthèse.....	45
I.6.1.b Structure	45
I.6.1.c Conclusion	46
I.6.2 Hydrolyse de [Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O] en milieu aqueux.....	46
I.6.3 Hydrolyse du [Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O] dans un mélange propylène carbonate/eau (ou propylène glycol/eau) : suspensions colloïdales de TiO ₂	51
Conclusion.....	53
Bibliographie.....	55
Annexe 1	63

Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) est relativement peu onéreux, stable chimiquement, facile à manipuler et peu toxique (mais très controversé pour le nano- TiO_2 ¹). De ce fait, il est retrouvé souvent dans notre quotidien en tant que pigments (peintures, papiers, plastiques, crèmes) et de plus en plus comme excipients dans les médicaments, la nourriture (E171), etc. Depuis quelques décennies, les nanomatériaux à base de TiO_2 font l'objet d'un grand intérêt pour leurs propriétés photoactives : purification de l'air, dépollution de l'eau à travers la photocatalyse, les matériaux auto-nettoyants (super-hydrophilicité) et la production de l'énergie avec le photovoltaïque et la photoélectrolyse de l'eau.

Dans ce premier chapitre, seules les principales notions en rapport avec ce travail de thèse sont rapportées. En premier lieu, un bref rappel des différentes propriétés, applications des oxydes de titane sera fait en ciblant la structure et la morphologie de la variété anatase et le photovoltaïque. Dans une deuxième partie, l'intérêt de la nanostructuration du TiO_2 et un état de l'art sur les voies de formation de nanostructures unidimensionnelles ordonnées seront exposés. Un rappel sur les mécanismes de polycondensation en solution aqueuse sera présenté avec une attention particulière sur l'influence de l'adsorption de surfactants sur la croissance du TiO_2 . Ce dernier point sera étendu à un état de l'art sur la synthèse de cristaux de TiO_2 anisotropes en solution avec des surfactants. La dernière partie de ce chapitre a été focalisée sur le dépôt par électrophorèse.

I.1 Les variétés allotropiques du TiO₂

I.1.1 Les 11 variétés du TiO₂

11 variétés allotropiques de TiO₂ adoptant une structure iono-covalente tridimensionnelle distincte sont connues à ce jour : le rutile,² l'anatase,³⁻⁴ la brookite,⁵ le TiO₂(B),⁶⁻⁷ la hollandite (TiO₂(H)),⁸ la ramsdellite(TiO₂(R)),⁹ le type α-PbO₂ (ou TiO₂-II, columbite),¹⁰⁻¹¹ la baddeleyite de type ZrO₂(TiO₂-III),¹² TiO₂ type OI,¹² TiO₂ type OII(cotunnite)¹³ et c-TiO₂(CaF₂-like)¹⁴. Les sept premières sont stables à température et pression ambiantes dans lesquelles le titane exerce une coordination oxygénée octaédrique. La structure de ces différents TiO₂ ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Les autres variétés sont obtenues sous différentes pressions. Par exemple, la variété métastable de type baddeleyite est obtenue sous une pression de 28 GPa. Dans cette structure, le titane exerce une coordination sept comparable à celle du zirconium dans ZrO₂ de symétrie monoclinique. Les principaux paramètres cristallographiques des différentes variétés du TiO₂ sont regroupés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques des 11 variétés répertoriées pour le TiO₂

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)	d		Groupe d'espace
						Z		
Anatase	3,777	3,777	9,501	90	135,54	4	3,92	I4 ₁ /amd
Rutile	4,594	4,594	2,9586	90	62,44	2	4,25	P4 ₂ /mnm
Brookite	9,174	5,449	5,138	90	256,84	8	4,13	Pbca
TiO ₂ (H)	10,182	10,182	2,966	90	307,49	8	3,45	I4/m
TiO ₂ (B)	12,163	3,735	2,966	107,29	282,51	8	3,76	C2/m
TiO ₂ (R)	4,9022	9,459	2,9583	90	137,18	4	3,87	Pbnm
TiO ₂ (II)	4,531	5,498	4,9	90	122,07	4	4,35	Pbcn
TiO ₂ (III)	4,606	4,986	4,933	99,17	111,84	4	4,75	P2 ₁ /C
TiO ₂ OI	9,046	4,834	4,621	90	202,07	8	5,25	Pbca
TiO ₂ OII	5,163	2,9898	5,966	90	92,09	4	5,76	Pnma
c-TiO ₂	4,516	4,516	4,516	90	92,10	4	5,76	Fm3m

Chacune des variétés citées ci-dessus résulte de phénomènes de condensation différents. Les deux variétés de TiO_2 les plus souvent utilisées dans le domaine visé, le photovoltaïque, sont l'anatase et le rutile. Cependant, la mise en œuvre de la brookite a déjà été rapportée¹⁵⁻¹⁸. Les variétés allotropiques anatase, rutile et brookite peuvent être décrites en termes de chaînes d'octaèdres TiO_6 . Leur structure diffère par la distorsion de chaque octaèdre et par le motif d'assemblage des chaînes d'octaèdre. La variété anatase sera celle rencontrée dans ce travail, elle est donc décrite plus en détails dans le prochain paragraphe.

I.1.2 TiO_2 anatase

L'anatase possède une structure quadratique de groupe d'espace $I4_1/amd$. Sa structure (**Figure 1**) consiste en un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par des arêtes formant une chaîne en zigzag selon l'axe **a**. L'association des chaînes par mise en commun des sommets (selon l'axe **b**) constitue des feuilletts dans le plan (001). La mise en commun d'arêtes selon l'axe **c** conduit à l'association des couches pour construire un réseau tridimensionnel.

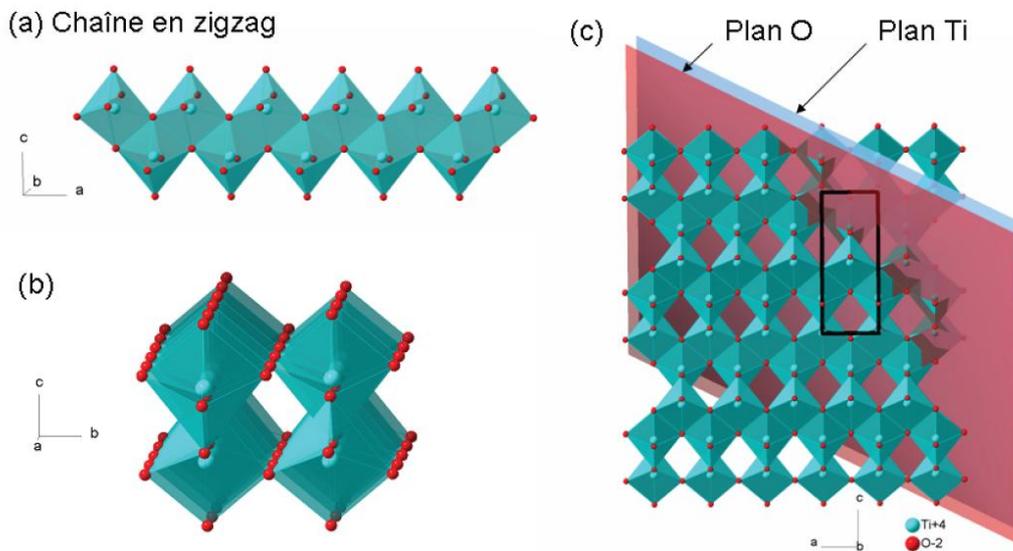


Figure 1. Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag selon l'axe a, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag et (c) structure dans le plan (010).

Le TiO_2 anatase est la variété la moins thermodynamiquement stable à l'état massif parmi les trois précédemment citées.¹⁹ Cependant, elle apparaît comme la plus stable pour des tailles de grains inférieures à 10-20 nm d'après des résultats de calculs d'énergie.²⁰⁻²¹

Généralement, la morphologie finale d'un cristal dépend fortement de la structure cristalline de la variété considérée car la croissance impose la symétrie et la dimensionnalité de la structure.²² Dans la nature, les monocristaux de TiO₂ d'anatase se présentent souvent sous la forme d'octaèdres plus ou moins tronqués selon l'axe [001] conduisant alors à des décaèdres (**Figure 2 (a)**). En synthèse en solution, la nucléation de l'anatase s'effectue généralement sous la forme de germes ayant une forme de bipyramide octaédrique tronquée possédant 8 faces {101} et 2 faces {001} (**Figure 2 (b)**).²³⁻²⁴ Ce type de morphologie est dû en partie à la meilleure stabilité de la face {101} comparée aux autres faces. En effet, chaque face du cristal possède une énergie de surface bien spécifique. D'après les lois de Donnay-Harker, l'énergie libre de surface nue de la face {001} (0,90 J.m⁻²) est environ deux fois supérieure à celle de la face {101} (0,44 J.m⁻²) pour le TiO₂ anatase.²⁴⁻³¹ Cela explique en partie pourquoi la construction de Wulff (**Figure 2 (b)**) conduit à des faces exposées avec plus de 94% de la face la plus stable {101}.^{26, 28-29, 31-32}

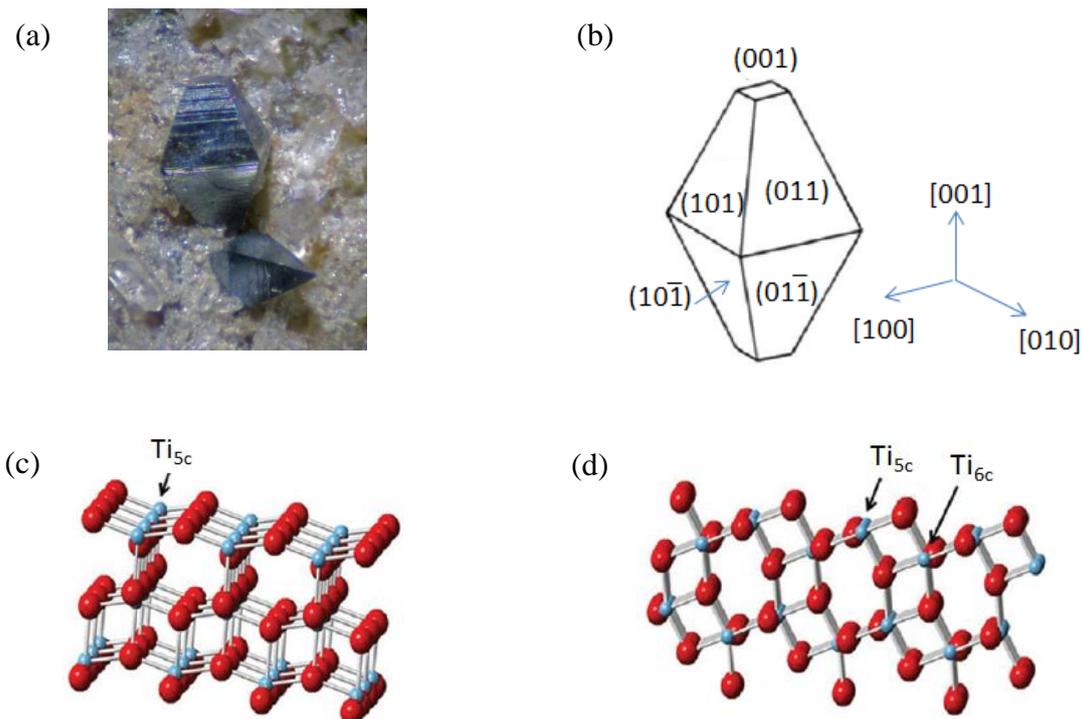


Figure 2. (a) Photo de cristaux d'anatase à l'état naturel (Mine Falls Park, Nashua, New Hampshire)³³, (b) Forme à l'équilibre d'un cristal d'anatase d'après la construction de Wulff et le calcul des énergies de surface. Structure d'un cristal d'anatase montrant dans le cas idéal, sans adsorbats : (c) les atomes de Ti en coordinance 5 (Ti_{5c}) sur la face {001} et (d) atomes de Ti en coordinance 5 (Ti_{5c}) et 6 (Ti_{6c}) sur la face {101}.³⁴

De plus, les différences d'énergie de chaque face sont étroitement liées à la configuration atomique de surface. Au contraire des faces $\{101\}$, avec 50 % d'atomes de Ti en coordinance oxygénée de 5 (Ti_{5c}) (**Figure 2 (d)**), les faces $\{001\}$ possèdent 100 % d'atomes Ti_{5c} (**Figure 2 (c)**) qui sont considérées comme les plus réactives dans les réactions de photocatalyse hétérogène.³⁵⁻³⁶ L'ordre de stabilité des surfaces d'anatase en contact d'une phase gazeuse ou du vide d'après des calculs théoriques,³⁷ de la plus stable à la moins stable peut s'exprimer de cette façon : $\{101\} > \{100\} > \{103\}$ -facettée $> \{001\} > \{103\}$ -lisse $> \{110\}$.³⁸

Les différentes faces exposées par l'anatase n'ont pas la même structure ce qui implique des physico-chimies et des réactivités différentes.²² L'énergie de surface des différents plans cristallographiques d'un nucleus est un paramètre important dans la croissance cristalline et qui gouverne en grande partie l'orientation du cristal lors de la phase de croissance. La modification de la surface d'un cristal de TiO_2 par l'adsorption spécifique de ligands organiques ou inorganiques permet de moduler les énergies de surface de certaines faces et donc de contrôler la croissance dans certaines directions. La minimisation de ces énergies est l'une des forces motrices majeures dans la croissance des cristaux.^{25, 27, 29-30, 39} Nous nous intéresserons plus en détails dans la suite aux stratégies susceptibles d'influer sur cette énergie de surface afin de faire croître des cristaux anisotropes (partie I.4.2).

I.2 Propriétés et applications du TiO_2

I.2.1 Structure électronique

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n. Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont essentiellement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène alors que le bas de sa bande de conduction est construit à partir des orbitales 3d des atomes de titane. Les interactions formant les différentes orbitales moléculaires de l'anatase⁴⁰ sont montrées à la **Figure 3**. Par exemple, les valeurs de la bande interdite est de 3 eV pour le rutile⁴¹ et de 3,2 eV pour l'anatase⁴² et la brookite⁴³ pour le matériau massif. Ceci explique notamment l'utilisation massive du TiO_2 (rutile surtout) dans les crèmes solaires.⁴⁴ Cependant, la largeur de cette bande peut varier par l'effet quantique de taille.⁴⁵ Pour des particules nanométriques de TiO_2 (< 20 nm), le nombre d'atomes formant les cristallites devient insuffisant pour considérer le cristal comme infini. La densité d'états

électroniques du réseau révèle une discrétisation des niveaux d'énergie se traduisant par une diminution de la largeur des différentes bandes. Ceci correspond à une structure de bande intermédiaire entre le matériau massif et la molécule. Par exemple, la valeur de la bande interdite pour l'anatase peut varier entre 3,2 et 3,4 pour des cristallites de tailles comprises entre 15 et 4 nm.⁴⁶⁻⁴⁷ Généralement, cet effet de confinement est beaucoup plus important lorsque la taille est inférieure à 3 - 4 nm.¹⁹

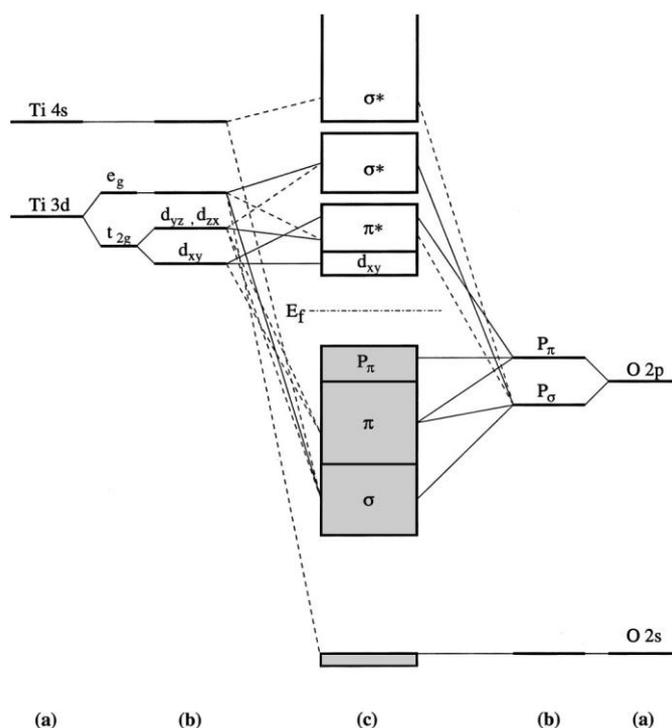


Figure 3. Schéma de la structure des orbitales moléculaires du TiO₂ anatase : (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous le champ cristallin et (c) niveaux d'interactions. Les traits en pointillés et pleines représentent des contributions faibles et fortes, respectivement.

Outre l'augmentation de la bande interdite, la modification de la structure électronique des nanocristallites peut induire de nombreux phénomènes⁴⁸ : de nouvelles propriétés photo-rédox pour les électrons et les trous, un accroissement des excitons à température ambiante et des propriétés optiques non linéaires.

I.2.2 La photoactivité

Depuis plusieurs dizaines d'années, les oxydes de titane suscitent un engouement croissant de la part de la communauté scientifique pour leur photoactivité.⁴⁹ Etant donné que le TiO₂ est un semi-conducteur, il est possible d'exploiter l'effet photovoltaïque : l'adsorption

de photons d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite du TiO_2 se traduit par la création de paire électrons-trous et une séparation des charges électriques.

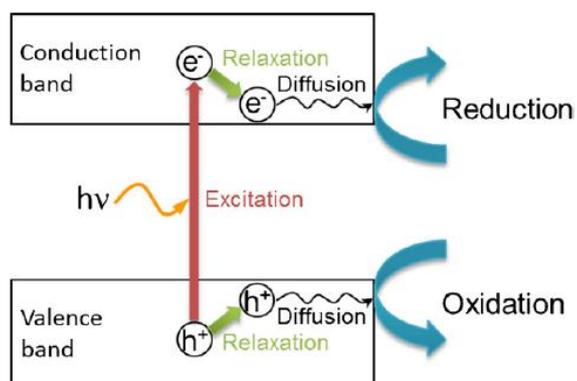


Figure 4. Illustration schématique de la formation des charges photogénérées, électrons (e^-) et trous (h^+) sous irradiation UV.⁵¹

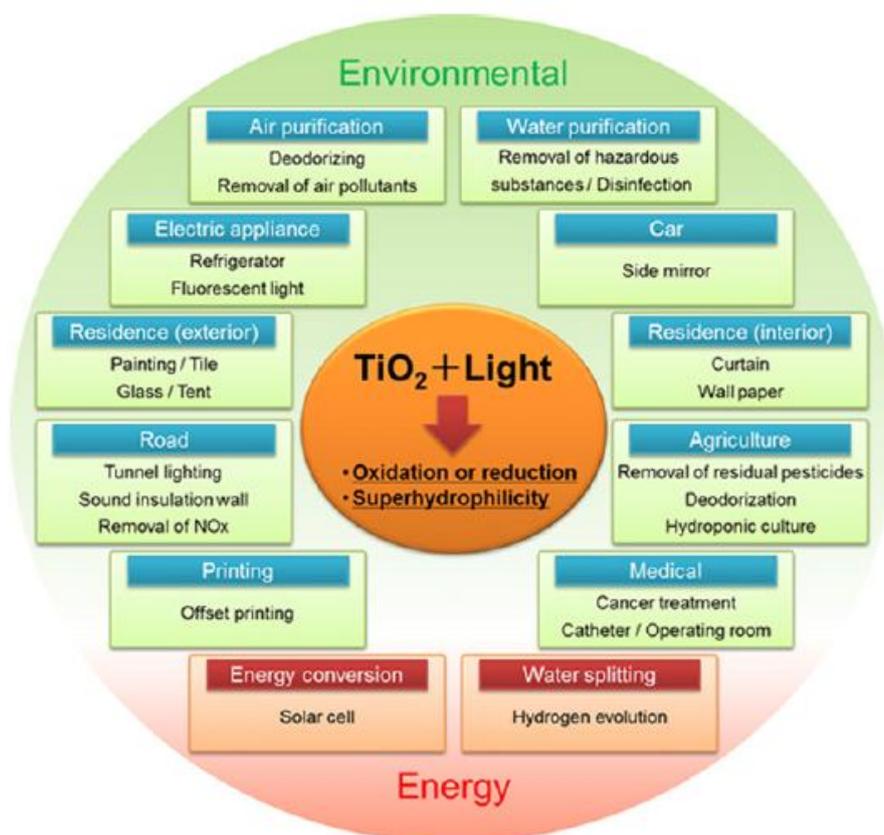


Figure 5. Applications des propriétés photoinduites du TiO_2 .⁵¹

La bande interdite du TiO_2 se situe au dessus de 3 eV, il peut donc être excité sous illumination UV. Par ailleurs, la position relative de ces bandes d'énergie, propice à la séparation de ces paires électron-trou en présence d'eau, permet au TiO_2 de jouer le rôle

d'accepteur et/ou de donneur d'électrons (**Figure 4**). Les propriétés photoinduites du TiO₂ ont été découvertes pour la première fois en 1970 par M. Formenti et al.,⁵⁰ en particulier l'activité catalytique du TiO₂ anatase sous illumination UV.

En 1971, Fujishima et Honda⁵² réalisent la première cellule photoélectrochimique permettant la dissociation de l'eau ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$) à partir d'une photoanode de TiO₂ rutile et d'une contre-électrode de platine. De nombreux travaux ont suivi ces premières découvertes dont les domaines d'applications se sont rapidement élargis (**Figure 5**).⁵¹

En particulier un grand nombre d'applications a été trouvé dans les domaines de la photocatalyse hétérogène⁵³⁻⁵⁴ et de la photohydrophilicité.⁵⁵⁻⁵⁷ Dans les années 90 sont apparues les premières cellules solaires à colorant (ou cellules de Grätzel)⁵⁸⁻⁶⁰ étendant la palette d'applications au photovoltaïque. Dans ce cas précis, le rôle principal du dioxyde de titane n'est alors pas d'absorber la lumière mais de séparer les paires électron-trou en collectant les électrons photogénérés par un colorant. Les domaines d'application cités ci-dessus diffèrent principalement selon la nature des espèces présentes à l'interface TiO₂/adsorbat. Seul le photovoltaïque sera décrit plus en détails dans les paragraphes suivants car c'est le domaine d'application envisagé ultérieurement.

I.2.3 Le photovoltaïque

Comme il a été vu précédemment, un des axes de recherche sur l'oxyde de titane concerne la réalisation de cellules solaires à colorant faisant partie de la catégorie des cellules dites de deuxième génération. Les principales technologies de cellules solaires seront brièvement introduites dans les prochains paragraphes, en particulier les cellules solaires de troisième génération qui rentrent dans le contexte de cette thèse.

I.2.3.a Cellules solaires de première génération

Le matériau phare pour ce type de cellule est le silicium, un semi-conducteur (SC) monogap. Le concept de ces cellules est basé sur l'établissement d'une jonction p-n : jonction entre un semi-conducteur de type p (déficit d'électrons) et un semi-conducteur de type n (excès d'électrons) créant une courbure des niveaux d'énergie à l'interface entre les deux matériaux (**Figure 6 (a)**). Au sein de cette jonction s'établit une zone de charge d'espace par accumulation de charges positives au bord de la zone n et de charges négatives au bord de la zone p. Le champ électrique qui y règne et la barrière de potentiel créée à cette jonction permettent de séparer les charges photogénérées (les électrons dans la zone n et les trous dans

la zone p) issues de l'adsorption de photons d'énergies suffisantes (**Figure 6 (b)**). Enfin, en connectant cette jonction à un circuit extérieur, les charges générées et séparées à travers la jonction p-n peuvent être récupérées avant qu'elles ne se recombinent. Dans un SC mono gap, seuls les électrons ayant une énergie supérieure ou égale au gap peuvent générer une paire électron-trou. Les photons d'énergie inférieure au gap ne sont pas collectés. Les photons d'énergie trop grande peuvent donc créer des paires électron-trou mais la thermalisation des porteurs va provoquer un échauffement de l'échantillon qui diminue les performances du système. Un autre phénomène néfaste qui peut avoir lieu dans le semi-conducteur est la recombinaison des paires électron-trou conduisant à une diminution du photo-courant (**Figure 6 (c)**).

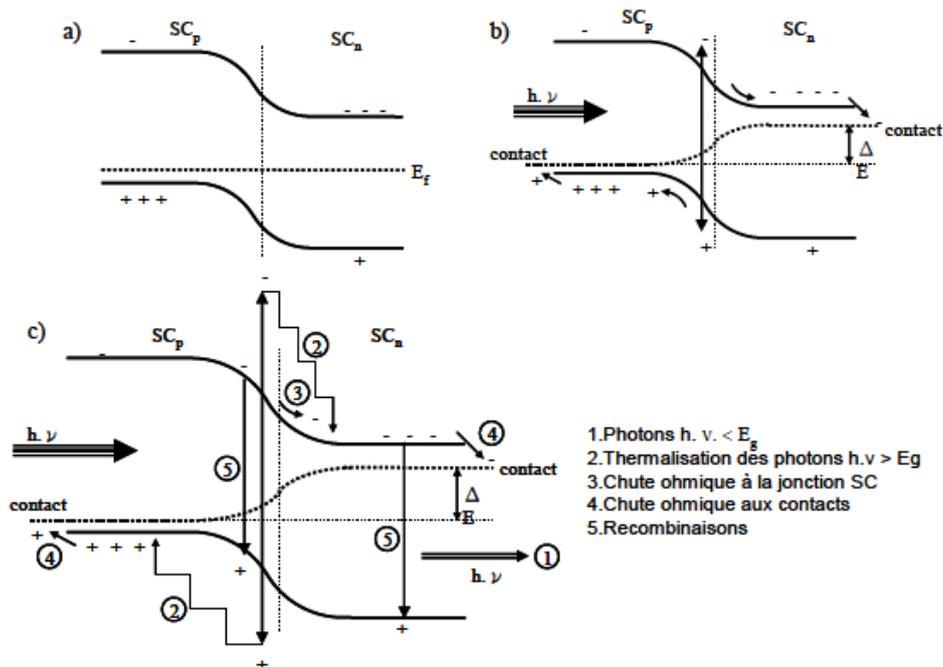


Figure 6. Schéma de principe d'une cellule solaire monogap⁶¹ : (a) dans l'obscurité, (b) sous irradiation et (c) pertes énergétiques principales dans la cellule.

Actuellement les rendements de conversion des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin plafonnent autour de 21 % dans le commerce et 25 % en laboratoire ce qui approche de la limite théorique de conversion, dite de Queisser-Shockley, pour un semi-conducteur monogap qui est de 32 %.⁶² Par ailleurs, le coût onéreux de cette technologie vis à-vis de l'électricité produite par les centrales thermiques qu'elle soit d'origine fossile ou nucléaire, limite considérablement leur emploi à grande échelle même si 95 % des modules installés à ce jour sont de type Si cristallin.

1.2.3.b Cellules solaires de deuxième génération

La deuxième génération de cellule rassemble principalement des systèmes en couches minces, par exemple les cellules de type CIGS, CdTe, les cellules à colorant ou les cellules organiques. Pour la technologie CIGS, le semi-conducteur est le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (rendement proche de 12 % pour le commercial et 20,3 % au stade expérimental). Quant aux cellules à colorant et aux cellules organiques à polymères, leurs rendements sont proches de 12 %⁶³⁻⁶⁴ et 9 % en laboratoire,⁶⁵ respectivement. Des annonces proches de 11 % ont été répertoriées pour des assemblages tandem de polymères dont l'absorption est complémentaire.⁶⁶

Les cellules à colorant (« Dye-Sensitized Solar Cells » ou DSSC en abrégé) ont été développées au début des années 1990 par M. Grätzel⁶⁰. Elles sont basées sur la sensibilisation d'un SC à grand gap par une molécule de colorant (« Dye ») permettant un transfert de charge entre deux niveaux électroniques. La **Figure 7** montre le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC. La première étape est l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ suffisante par le colorant D, conduisant à son état excité D^* qui injecte un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2 le plus souvent).

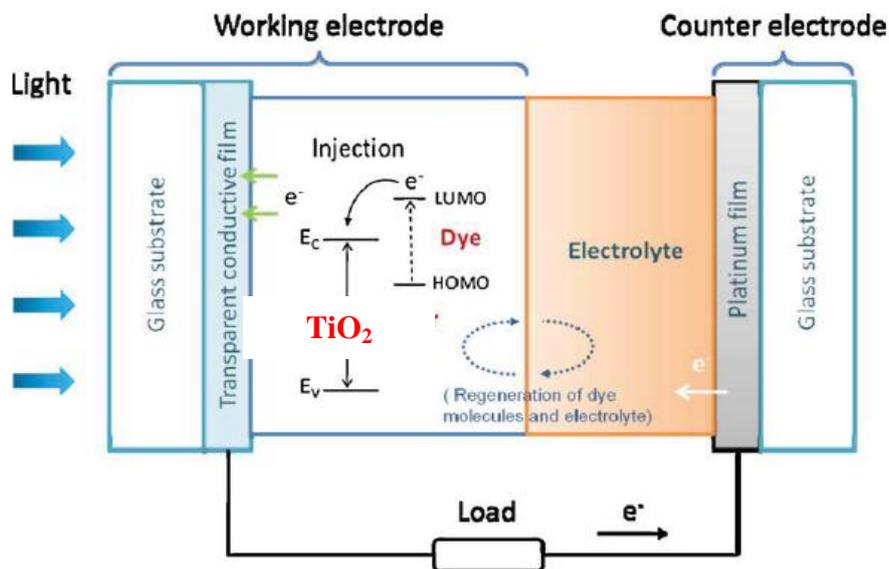


Figure 7. Schéma de principe de la cellule à colorant (DSSC) adapté de Zhang et al.⁶⁷

Les électrons injectés circulent à travers le réseau du semi-conducteur au niveau du contact arrière et ensuite passent dans le circuit externe vers la contre-électrode pour réduire le médiateur redox (couple I_3^-/T par exemple) qui, en retour, régénère le colorant et ferme le circuit. Des polymères conducteurs de trous sont également utilisés en remplacement de

l'électrolyte dans le but de s'affranchir des problèmes liés aux électrolytes liquides (on parle alors de cellules DSSC tout solide ou « All-Solid State DSSC »). Les électrolytes liquides comme I_3^-/I^- peuvent provoquer la corrosion des électrodes et des problèmes de fuite limitant la durée des vies des dispositifs.⁶⁸ En considérant de nombreuses améliorations sur ce type de système, Snaith⁶⁹ estime que le rendement maximum atteignable avec les cellules de type DSSC est d'environ 20 %.

L'un des points clés pour le développement des cellules DSSC et l'amélioration du rendement de photoconversion est la réalisation d'un dépôt poreux et/ou nanostructuré du semi-conducteur pour maximiser la surface d'échange avec le colorant tout en assurant un bon transport électronique. Comme cela sera expliqué dans la suite de ce chapitre, cette problématique concerne également notre travail.

Les cellules organiques (ou cellules à polymères) sont constituées généralement d'un mélange de polymères conducteurs accepteurs et donneurs d'électrons. Le donneur d'électrons joue le rôle du colorant de la cellule DSSC et assure la fonction du conducteur de trou. Les niveaux d'énergie des deux polymères doivent être adaptés pour séparer efficacement les charges photogénérées. Le problème de ce type de cellule est surtout lié à l'interface entre les semi-conducteurs et à la conductivité limitée des polymères empêchant une diffusion efficace des porteurs aux électrodes. Cependant, cette technologie s'intègre très bien dans des systèmes de production à bas cout et à grande échelle comme le roll-to-roll.⁷⁰

1.2.3.c Cellules solaires de troisième génération

Le groupe des cellules photovoltaïques de troisième génération comprend un large panel de cellules basées sur de nouveaux concepts physiques qui permettraient de dépasser la limite de Queisser-Shockley des semi-conducteurs monogap. Par exemple, il existe parmi celles-ci les cellules à bande intermédiaire, les cellules multi-jonctions ou tandem, les cellules à porteurs chauds et les cellules dites de type « Up-convertor » et de type « Down-convertor » utilisant la modification de la longueur d'onde des photons absorbés.⁷¹⁻⁷³ En particulier, une cellule basée sur la technologie tandem (GaAs/InAs) obtenu en 2006 par la société Spectrolab a permis d'atteindre un rendement record de 40,7 %. La plupart de ces systèmes sont au stade expérimental.⁷⁴ Notons que les avancés en terme de performances sont les systèmes tandem ou multijonctions qui consistent à un assemblage en séries de différents matériaux avec des bandes d'absorption spécifiques couvrant une plus large gamme du spectre solaire. Récemment, un nouveau concept de cellule solaire tout solide

(« meso-superstructured solar cell ») a permis d'atteindre un rendement proche de 11 % via un procédé d'élaboration par voie humide.⁷⁵ Ce système utilise notamment une perovskite organométallique comme absorbeur, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$, déposée en très fine couche sur un réseau mésoporeux d' Al_2O_3 .

Dans le cas des **cellules à bande intermédiaire (BI)**, le matériau absorbeur est un semi-conducteur à grand gap associé à un matériau présentant un niveau énergétique intermédiaire.⁷⁶ Ce concept a été proposé pour la première fois en 1997.⁷⁷ Cette structure de bande originale permet d'absorber la lumière à différentes longueurs d'onde. Les photons les plus énergétiques sont absorbés directement de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). A cela se rajoutent des photons de plus basse énergie absorbés entre la BV et la bande intermédiaire (BI) et également entre la bande intermédiaire et la bande de conduction. D'un point de vue théorique, ce système devrait conduire à la génération d'un photocourant élevé.⁷⁸ Néanmoins, pour que cette cellule fonctionne, la bande intermédiaire doit être partiellement remplie.

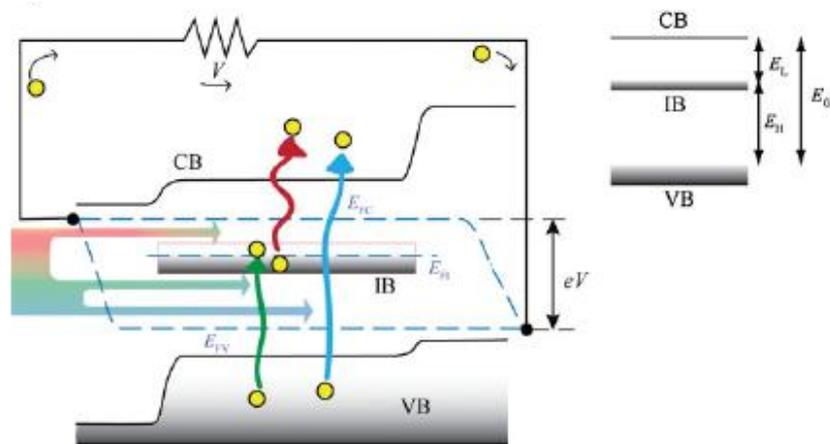


Figure 8. Schéma de la structure de bande d'une cellule à bande intermédiaire.⁷⁹

Si la bande est pleine, l'absorption entre la BV et la BI n'est pas possible car les électrons ne peuvent pas être acceptés sur cette bande. Par ailleurs, si la BI est vide, l'absorption est impossible entre la BI et la BC.

Pour les cellules à bande intermédiaire, trois approches se distinguent : les «Quantum Dots», les matériaux massifs ayant une BI à demi remplie et l'approche moléculaire.⁷² Les premiers matériaux à BI envisagés sont formés en insérant dans un semi-conducteur à large bande (type GaAs) des « quantum dots » d'un matériau avec un gap plus réduit (type InAs).⁸⁰

Ce type de matériau est plutôt difficile à synthétiser à grande échelle en raison des coûts de mise en œuvre, de la rareté des matériaux et/ou de leur toxicité vis-à-vis de l'environnement.

Pour les BI en matériaux massifs, la stratégie vise la formation des BI en introduisant une concentration d'impuretés dans le gap d'un semi-conducteur. Par exemple, ce concept a été validé pour du vanadium inséré dans In_2S_3 .⁸¹⁻⁸² En insérant des éléments de transition (colonne VIIIb ou IVb) dans les matériaux de type I-III-VI₂ comme CuGaS_2 , il est possible de générer une bande intermédiaire.⁸³⁻⁸⁴ Dans ce cas, une substitution d'atomes de gallium est opérée par des métaux de transition tels que V, Cr, Mn et Ti. Par exemple, CuCrS_2 et 3CuGaS_2 peuvent former $\text{Cu}_4\text{Ga}_3\text{CrS}_8$. En outre, le titane a pu être inséré avec un certain taux dans CuInS_2 améliorant les rendements de photoconversion de ce semi-conducteur. D'autres matériaux ont été proposés comme les composés $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N:Mn}$ ⁸⁵. Pour certaines compositions, les composés $\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_x\text{Te}_{1-x}$ présentent des bandes interdites multiples.⁸⁶

La troisième voie, dite à BI moléculaires, consiste à utiliser de molécules organiques complexant des cations métalliques.⁷² Cette approche se démarque des précédentes car elle ne demande pas de semi-conducteurs. Daukes et Schmidt ont proposé une approche moléculaire pour former des bandes intermédiaires.⁸⁷ Bien établi sur le plan théorique, le concept de BI moléculaires est attrayant mais demande cependant des validations expérimentales.

I.2.4 Concept de cellule solaire hybride à bande intermédiaire

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le projet de développement d'une cellule à bande intermédiaire originale dont l'architecture est décrite à la **Figure 9**. Cette cellule, dite de troisième génération, est composée d'un absorbeur (sol/gel photosensible), de semi-conducteurs de type n et p de part et d'autre de l'absorbeur et de collecteurs de courant. En particulier, l'introduction d'un réseau de nanofils de TiO_2 (quelques μm de long) devrait permettre d'optimiser l'interface gel photosensible/ TiO_2 . Pour éviter tout court-circuit issu du contact entre le gel et l'électrode en verre (ou polymère), une fine couche dense de TiO_2 , de même nature que la précédente, est déposée sur l'anode afin de conduire les électrons efficacement vers cette anode. L'anode peut être composée d'un oxyde conducteur transparent (« Transparent Conductive Oxide » ou TCO) tels que le $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), l' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) ou d'un polymère conducteur déposés sur du verre ou un polymère transparent (type PET). Après avoir circulé dans le circuit externe, l'électron est transféré à la cathode qui est formée d'une couche dense et/ou nanostructurée d'un semi-conducteur de type p (ex : NiO) déposée sur du verre ou du polymère conducteur transparent afin de ré-injecter les électrons

vers le gel. Ce retour des électrons dans le gel permet leur recombinaison avec les trous, stabilisés dans la BV, fermant ainsi le circuit.

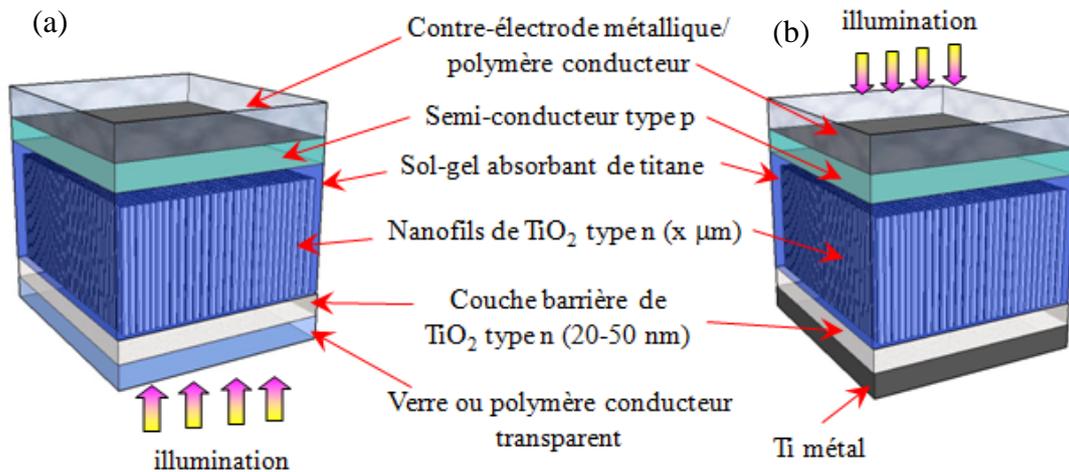


Figure 9. Architecture de la cellule à bande intermédiaire avec illumination a) avant et b) arrière développée par l'équipe CESES à l'IMN.

Le choix du matériau comme collecteur d'électrons est l'oxyde de titane. Il a été choisi en raison de ses propriétés électroniques et optiques intéressantes. En particulier, il possède un niveau de Fermi proche de la bande de conduction (- 0,5 eV) issu de son caractère semi-conducteur de type n. Par ailleurs, ce niveau est localisé juste en dessous de la BC du gel,⁸⁸ révélant que l'injection des électrons, photogénérés dans le gel, vers le réseau TiO₂ sera possible. Afin de pouvoir extraire les électrons efficacement avec cette couche, il est nécessaire de s'assurer que les critères électroniques de celle-ci ne soient pas profondément modifiés. Notamment, l'effet quantique de taille des particules composant la couche pourrait être néfaste à la collecte des électrons. C'est pourquoi il est nécessaire que le TiO₂ soit bien cristallisé et pur, de dimensions proches de 15 – 30 nm de telle sorte que sa structure électronique soit comparable à celle du matériau massif. En outre, les couches de TiO₂ devront pouvoir être déposées sur des substrats de verre ou des substrats de type polymère restreignant la gamme de température possible pour leur fabrication. Les températures d'élaboration de ces couches doivent être compatibles avec ces différents substrats pour prévenir leur dégradation thermique.

L'un des objectifs de cette thèse est de développer un procédé à basse température ($T < 200^{\circ}\text{C}$) permettant de réaliser des couches denses ou poreuses de TiO₂ cristallisé sur divers substrats à partir de solutions colloïdales stables. Par suite, ces couches pourraient être

insérées dans des cellules à bande intermédiaire. L'un des points cruciaux dans la réalisation de cette cellule réside dans la nanostructuration du réseau TiO_2 . Cet aspect sera approfondi dans les prochains paragraphes.

I.3 Nanostructuration du TiO_2

Une partie de ce travail consiste principalement à nanostructurer le TiO_2 en vue d'optimiser la collecte et le transport des charges photogénérées dans les cellules à bande intermédiaire décrites précédemment. Plusieurs optimisations basées sur la nanostructuration du TiO_2 peuvent être envisagées et ce à plusieurs échelles. Deux possibilités de structuration ont été décrites dans le paragraphe suivant : l'optimisation de l'architecture de l'ensemble de la couche de TiO_2 et la structuration des cristaux de TiO_2 composant la couche.

I.3.1 Intérêt de la nanostructuration du TiO_2

I.3.1.a Architecture de la couche de TiO_2

En première approximation, la collecte des charges photogénérées dans les cellules à bande intermédiaire décrites dans le paragraphe précédent peut être comparée à celle qui a lieu dans les cellules à colorant (cellule de Grätzel). La base de la récupération des électrons dans ces deux systèmes réside essentiellement sur une couche de TiO_2 sur laquelle les molécules de la couche active sont « greffées ».

Généralement, un film mésoporeux nanocristallin (épaisseur = 10 à 80 micromètres) de TiO_2 (diamètre 20 nm) est employé dans les cellules de type DSSC.⁵⁸ La couche consiste en un réseau aléatoire de cristallites cristallographiquement non alignés autorisant cependant la percolation des charges photogénérées.⁸⁹ Un des avantages de cette architecture de couche est leur grande surface spécifique ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) permettant d'absorber et de greffer une grande quantité de molécules actives sur le réseau TiO_2 et conduisant à des photocourants relativement élevés. D'autre part, ces films sont simples à mettre en œuvre et peu onéreux. Néanmoins, le transport des électrons dans le réseau aléatoire des particules est connu pour se faire par diffusion et est fortement limité par le piégeage/dé-piégeage des charges au niveau des défauts cristallins (particules individuelles) et au niveau des joints de grains entre les particules.⁹⁰ Ceci résulte d'une mauvaise percolation des électrons dans le film (**Figure 10 (a)**) conduisant à une augmentation des recombinaisons électron-trou aux interfaces.

L'amélioration du transport des charges photogénérées dans ce type de film a motivé beaucoup de travaux, visant à réduire les chemins de percolation, en particulier pour des applications dans les cellules à colorant.⁹¹ Parmi ces recherches, les nanostructures à une dimension (1D) ont été proposées⁹²⁻⁹⁷ pour améliorer les propriétés de transport électroniques. La fabrication de réseaux de nanofils⁹⁸ ou de nanotubes⁹⁹⁻¹⁰⁰ de TiO₂ connaît un vif succès montrant de meilleurs rendements de photoconversion.^{96, 101-102} Contrairement au film particulaire, les structures 1D permettent un chemin de percolation quasi-direct des électrons vers l'anode conduisant à un meilleur contrôle de leur transport (**Figure 10 (d) et (e)**).⁶⁷ Ainsi, il a été démontré que le transport des électrons dans une photoélectrode comprenant des nanofils monocristallins est 100 fois plus élevé que dans un film nanocristallin classique.¹⁰³

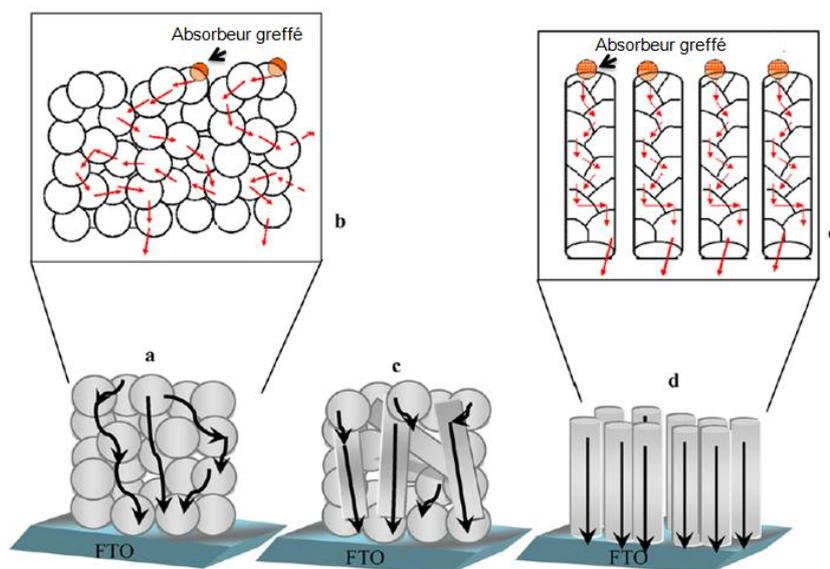


Figure 10. Illustration schématique du transport (libre parcours moyen) des électrons photogénérés dans différentes architectures de films de TiO₂ déposés sur un substrat conducteur: (a) et (b) couche mésoporeuse classique constituée de particules sphériques, (c) couche mésoporeuse hybride intégrant à la fois des particules sphériques et des nano-barres/nano-fils répartis aléatoirement, (d) et (e) réseau de nanofils verticalement ordonnés sur un substrat.⁸⁹

En général, les rendements de photoconversion obtenus avec les structures 1D restent modérés du fait d'une perte en surface spécifique du réseau. Une autre stratégie visant à combiner des structures 1D et avec des nanoparticules a été développée dans la littérature.^{85,}

89, 104

Plusieurs types de combinaison ont été ainsi proposés:

- simple mélange de nanocristaux anisotropes 1D avec des nanoparticules sphériques dans une couche mésoporeuse
- branchement de nanofils préalablement formés (structure arborescente) ou dépôt de nanoparticules sphériques sur des nanofils orientés verticalement sur un substrat

Ce type d'architecture offre un bon compromis entre un transport efficace des charges et une collecte importante de porteurs. L'état de l'art sur l'élaboration de diverses structures 1D orientées verticalement sera détaillé dans le paragraphe I.3.3.

I.3.1.b Nanostructuration des cristaux de TiO₂

Les nanoparticules sphériques de TiO₂ sont couramment utilisées en photocatalyse ou dans le domaine de la conversion de l'énergie pour leur rapport surface/volume élevé qui assure une très large quantité de sites actifs en surface des cristaux. Néanmoins, cet apport bénéfique est en partie détruit par les recombinaisons électron-trou, favorisées par la faible taille des particules et l'absence d'anisotropie.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Les particules de forme anisotrope pourraient garantir une surface spécifique élevée combinée à un abaissement du taux de recombinaisons électron-trou comparés aux nanosphères. Ceci prend comme origine l'hypothèse que les électrons et les trous pourraient se délocaliser dans des parties bien distinctes des nanostructures anisotropes, autrement dit, aux niveaux de différentes faces du cristal, conduisant à une séparation des charges plus efficace.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Pour des cristaux de TiO₂ anatase de forme bipyramide tronquée exposant essentiellement des faces {101} et {001} (voir paragraphe I.1.2), D'Arienzo et al.¹¹⁰ et Gottesman et al.¹¹¹ ont démontré que les faces {001} sont majoritairement impliquées dans le processus d'oxydation photocatalytique alors que les faces {101} le sont dans celui de la réduction. Ceci suggère une séparation spécifique des charges photogénérées sous irradiation sur des faces bien définies pour des cristaux anisotropes amenant à des photo-réactivités différentes pour chaque face.

La différence de photo-réactivité des différentes faces d'un cristal d'anatase anisotrope est souvent liée à la structure électronique et à la configuration atomique en surface de chacune d'entre elles.³⁵ Par exemple, la face {001} possède un gap légèrement plus faible que la face {101} due à des configurations atomiques différentes¹¹² (**Figure 2 (c)** et **(d)**). En résumé, outre la taille du cristal, la photoréactivité du TiO₂ anatase peut donc être modulée et optimisée par un fin contrôle de la forme des cristallites et de ses orientations préférentielles.

I.3.2 Le TiO_2 comme couche interfaciale dans les cellules de 3^{ème} génération : qu'est ce qu'une couche interfaciale idéale ?

Il a été vu précédemment que la cellule à bande intermédiaire développée à l'IMN comporte deux couches de TiO_2 : une fine couche dense utilisée comme couche barrière surmontée par une couche de TiO_2 nanostructurée visant à collecter les charges photogénérées. L'assemblage de ces deux couches constitue la couche interfaciale de type n dans ce système. A présent, les pré-requis nécessaires pour optimiser les transferts de charge aux interfaces, la collecte et le transport des porteurs dans l'ensemble du réseau TiO_2 peuvent être établis. Les procédés d'élaboration qui seront présentés dans la suite pour former ces deux couches sont basés sur un procédé colloïdal. Il nécessite au préalable la synthèse de cristaux de TiO_2 anatase bien cristallisés.

Le cahier des charges concernant la synthèse des cristaux peut s'écrire comme suit :

- (a) Une cristallinité élevée pour limiter les recombinaisons électron-trou et améliorer le transport des charges dans le réseau TiO_2
- (b) Une forme de cristal anisotrope avec des faces bien définies pour améliorer la séparation des charges photogénérées
- (c) Une faible taille (15 – 20 nm)¹¹³ pour obtenir la surface spécifique la plus grande possible tout en limitant l'effet quantique de taille afin d'avoir le meilleur compromis
- (d) Une bonne pureté pour limiter le piégeage des charges en surface et aux interfaces

En se basant sur les études menées sur les cellules solaires à colorant,⁵⁹ la **couche interfaciale idéale** dans notre système pourrait être décrite comme suit :

- (a) Une couche dense très fine (20 – 50 nm) réalisée à partir de nanoparticules de TiO_2 anatase bien cristallisées afin d'empêcher les court-circuits entre le gel et l'anode
- (b) Un réseau de TiO_2 anatase nanostructuré (nanofils par exemple), avec un rapport d'aspect le plus élevé possible, autorisant un maximum de collecte de charge et un bon transport électronique
- (c) Une surface du TiO_2 « propre » pour la couche nanostructurée qui comprend un minimum d'impuretés et des sites actifs libres pour permettre l'adsorption des molécules d'absorbeur (ex : sol/gel photosensible à base d'oxyde de titane)

I.3.3. Nanostructures de TiO₂ unidimensionnelles (1D) verticalement orientées : état de l'art

Plusieurs voies de croissance de ces structures ont été envisagées dans la littérature pour répondre à la forte demande dans le domaine du photovoltaïque incluant des techniques physiques (CVD, PVD, ALD) ou chimiques (CSD). L'état de l'art décrit ci-dessous est consacré exclusivement aux méthodes chimiques et/ou électrochimiques. Parmi celles-ci, les plus répandues sont : l'oxydation anodique du titane métallique, la synthèse hydrothermale directe sur substrat FTO, la conversion des titanates de sodium en TiO₂, le filage en tournette induit par haute tension (« electrospinning ») et la voie « template ». Leurs principaux avantages et inconvénients sont répertoriés dans le **Tableau 2**. Dans la plupart des cas, un recuit à haute température est nécessaire pour cristalliser le TiO₂ en anatase. Cette dernière étape doit être évitée pour ce travail de thèse. Nous nous sommes focalisé sur la voie template qui est potentiellement adaptable avec des procédés basse température et qui a été mise en œuvre dans ce travail.

Voie « template »

L'approche « template » ou membrane poreuse couvre un large panel de stratégies visant à orienter la forme d'un matériau à l'aide d'une matrice rigide poreuse. Cette approche a été souvent utilisée dans le cas de métaux et d'oxydes métalliques¹¹⁴ mais très peu pour le TiO₂. Elle permet d'obtenir des réseaux de nanofils ou nanotubes verticalement ordonnés. Les matrices utilisées sont généralement des membranes poreuses en polycarbonate ou en alumine de type AAO (« Anodic Aluminum Oxide »). Les dimensions des nanofils/nanotubes formés sont aisément contrôlées en modulant les dimensions du template (diamètre, épaisseur) et celles des pores (diamètre et densité). Seules les principales voies chimiques et électrochimiques de la méthode « template » pour la synthèse du TiO₂ seront décrites ci-dessous.

De manière générale, la création d'un réseau de nanofils/nanotubes de TiO₂ par voie « template » classique, avec sol-gel, est divisée en trois étapes. La première consiste à remplir les membranes poreuses avec un sol précurseur du TiO₂. En deuxième étape, la membrane imprégnée par le sol est recuite à haute température afin de cristalliser le matériau et éventuellement éliminer la matière organique résiduelle. La matrice est généralement éliminée par dissolution chimique en dernière étape pour ne garder que la nanostructure du

TiO₂ (nanotubes/nanofils).¹¹⁴ Une technique employant une membrane sacrificielle comme des réseaux de nanofils de ZnO a également été répertoriée dans la littérature¹¹⁵ mais le procédé est assez complexe à mettre en œuvre et demande l'utilisation d'acide fluorhydrique pour obtenir le réseau nanostructuré de TiO₂.

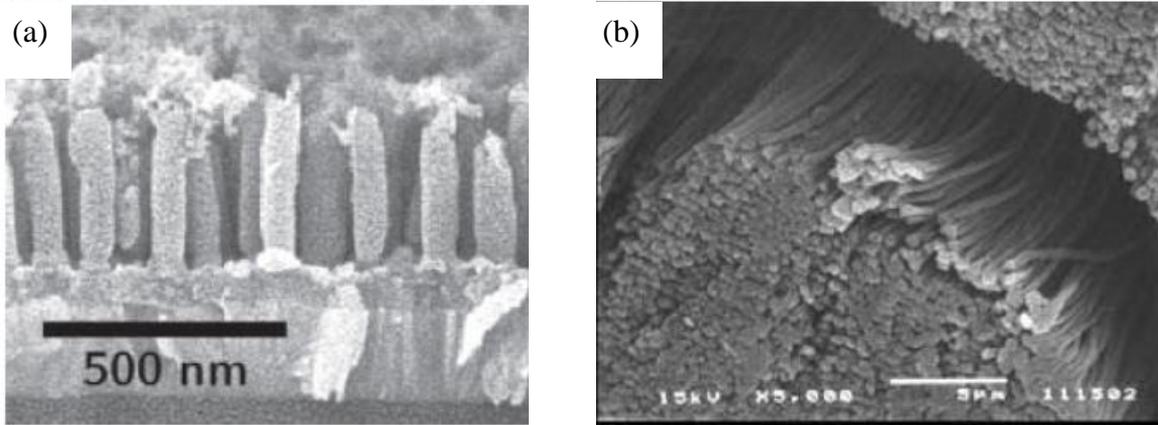


Figure 11. Morphologies typiques de TiO₂ obtenues par l'approche «template» (AAO) : (a) électrodeposition (b) sol-gel et dépôt par électrophorèse.

La principale difficulté est de réussir à obtenir un remplissage complet des pores. Le remplissage des membranes par le sol-gel de précurseur peut être fait par plusieurs méthodes dont voici les plus courantes¹¹⁴: infiltration par capillarité,¹¹⁶ centrifugation,¹¹⁷ évaporation-condensation,¹¹⁸ ou encore électrophorèse¹¹⁹. L'électrodéposition à partir de sels de titane (TiCl₃) est également une approche possible (**Figure 11 (a)**).¹²⁰⁻¹²¹ Par ailleurs, ces différentes méthodes mènent systématiquement à du TiO₂ amorphe après dépôt et nécessitent par conséquent de recuire à haute température (> 400°C) pour cristalliser le matériau. En général, du TiO₂ polycristallin est également obtenu. L'imprégnation par capillarité ou centrifugation ne permet pas un bon remplissage des pores de la membrane et la cohésion des structures obtenues est généralement mauvaise.¹¹⁴

La technique de dépôt par électrophorèse (paragraphe I.5), combinée à la voie sol-gel, est prometteuse.^{119, 122-125} Elle peut conduire à une nette amélioration du remplissage des pores d'une membrane supportée sur substrat conducteur, grâce à l'action d'un champ électrique.¹¹⁹ Pionniers dans ce domaine, Limmer et al.,¹²⁶⁻¹²⁷ ont réussi à former une variété de réseau de nanofils d'oxydes métalliques par électrophorèse dans des membranes poreuses à partir d'un sol de précurseur du métal considéré. Plus particulièrement, des réseaux verticalement ordonnés de nanofils de TiO₂ anatase polycristallin ont pu être obtenus dans des membranes en polycarbonate et en alumine à partir d'un sol obtenu avec l'isopropoxyde

de titane (IV) (**Figure 11 (b)**).¹²⁸ Miao et al.¹²⁴ ont obtenu des réseaux de nanofils de TiO₂ anatase monocristallin avec des différents diamètres (40, 20 et 10 nm) par une méthode sol-gel induite par électrochimie après recuit à 450°C pendant 24 h. Dans ce cas, le sol de précurseur est obtenu à partir d'une solution aqueuse de poudre de Ti métal, d'H₂O₂ et d'ammoniaque.

Chapitre I

Tableau 2. Avantages et inconvénients des voies d'élaboration de nanostructures unidimensionnelles (1D) de TiO₂ de type nanofils/nanotubes (NF/NT)

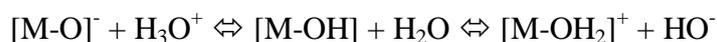
Voie d'élaboration	Avantages	Inconvénients	Architecture typique obtenue	Réf.
Oxydation directe du titane métallique	<ul style="list-style-type: none"> - Grande surface facilement accessible - Contrôle aisé des dimensions des NT faits par anodisation - Procédé simple pour les solutions à base d'H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Recuit nécessaire pour cristalliser (T ≥ 280°C) pour l'anodisation ou pour avoir une bonne cristallinité (avec H₂O₂) - Souvent variétés anatase + rutile obtenues - Contrôle difficile de la cristallisation avec la voie d'oxydation avec H₂O₂ / procédé très long 	<ul style="list-style-type: none"> - Réseau verticalement ordonné de NT sur un substrat (anodisation) - NF verticalement orientés sur Ti (solution oxydante) 	95, 129-137
Synthèse hydrothermale sur substrat FTO	<ul style="list-style-type: none"> - Croissance directe en une seule étape - Procédé simple et plutôt rapide - Monocristaux de TiO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Phase rutile obtenue quasi systématiquement - Surface de dépôt très limitée 	<ul style="list-style-type: none"> - Réseau monocristallin verticalement orienté de NF supporté 	138-148
Conversion des Titanates en TiO₂	<ul style="list-style-type: none"> - Surface spécifique élevée - Synthèse hydrothermale - Contrôle aisée des dimensions des NT 	<ul style="list-style-type: none"> - Etape d'échange ionique nécessaire - Recuit à haute température pour cristalliser l'anatase (> 350°C) - Nanotubes difficiles à orienter verticalement 	<ul style="list-style-type: none"> - Réseau de NT orientés ou NT/NF non ordonnés et non supportés 	149-158
Template : sol-gel + électrophorèse	<ul style="list-style-type: none"> - Diamètre, densité et longueur des NT/NF contrôlables indépendamment - Réseau supporté, substrat métallique/TCO - Grande surface accessible 	<ul style="list-style-type: none"> - Recuit souvent nécessaire - Tenue mécanique difficile - Réseau polycristallin 	<ul style="list-style-type: none"> - Réseau polycristallin de NF/NT verticalement ordonnés 	122-126, 128
Filage en tournette (« Electrospinning »)	<ul style="list-style-type: none"> - Simplicité du procédé - Longueurs des nanofibres modulables (de quelques dizaines à centaines de nm) 	<ul style="list-style-type: none"> - Recuit à haute température pour cristalliser le matériau et/ou dégrader les polymères - Réseau polycristallin de nanofibres 	<ul style="list-style-type: none"> - Nanofibres polycristallines non orientées 	159-164

I.4 Condensation du dioxyde de titane en solution

L'importance de la nanostructuration du TiO₂ a été montrée dans les paragraphes précédents. La chimie des solutions et en particulier la Chimie Douce¹⁶⁵ est une approche qui apparaît adéquate car elle possède de nombreux avantages.¹⁶⁶ La synthèse s'effectue à température modérée (température ambiante à 300°C). Un traitement sous pression autogène et donc à des températures plus basses que celles employées dans la plupart des synthèses classiques en chimie du solide permet d'accéder à des particules cristallisées.¹⁶⁷⁻¹⁶⁸ Le contrôle de la texture du solide (porosité, surface spécifique) est aussi plus aisé que dans les synthèses classique de chimie du solide réalisées à hautes températures. Des paramètres tels que la concentration des réactifs, la nature du solvant, la charge de surface des polycations, le pH, la température et la présence d'agents complexants ou structurants et leurs concentrations influent fortement sur les caractéristiques structurales, dimensionnelles et morphologiques de la phase solide. Une bonne compréhension de l'influence de ces paramètres sur l'assemblage des entités constitutives du matériau est essentielle pour orienter la croissance dans des directions préférentielles permettant d'accéder à des morphologies anisotropes aux propriétés uniques (polyèdres, nanofils, nanotubes, nano-feuillets ...).

I.4.1 Généralités : mécanismes d'hydrolyse et condensation

Classiquement¹⁶⁹⁻¹⁷¹ et de manière analogue aux mécanismes de la polymérisation organique, le passage de l'ion en solution à son incorporation au solide peut être divisé en trois étapes : (i) initiation, (ii) propagation et (iii) terminaison. Le processus de polycondensation est initié par l'hydroxylation dans la sphère de coordination du précurseur, fonction du pH et de la charge formelle du cation, selon :



Le complexe hydroxylé peut se condenser ensuite en formant des ponts oxygénés entre les cations via deux réactions de substitution nucléophile possibles :



Lorsque les conditions de substitution nucléophile ne sont plus satisfaites, la condensation de complexes hydroxylés cesse. En général, la condensation des complexes électriquement neutres se poursuit jusqu'à la précipitation d'un solide (hydroxyde, oxyhydroxyde ou oxyde hydraté ou non).

I.4.1.a Cas des oxydes de titane

Pour des cations tétravalents relativement acides comme Ti^{4+} , les hydroxydes $Ti(OH)_4$ formés ne sont pas stables et se déshydratent spontanément. L'olation et l'oxolation peuvent survenir simultanément durant la nucléation et la croissance conduisant à un précipité sous la forme $TiO_2 \cdot nH_2O$.¹⁶⁹ Suivant les conditions expérimentales, la précipitation du TiO_2 conduit couramment à la synthèse des variétés anatase et rutile. Le procédé de condensation commence par l'olation du précurseur de charge nulle $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ et la formation de dimère $[Ti_2(OH)_8(OH)_2]^0$ dans lequel les deux octaèdres partagent une arête (double pont hydroxo). La polymérisation de ces dimères avec des monomères peut être des chaînons rectilignes ou coudés qui cristallisent sous la forme rutile ou anatase respectivement.¹⁷⁰ L'obtention de ces deux phases est fortement dépendante de l'acidité du milieu. Ce dernier paramètre est crucial dans le contrôle de la structure et la morphologie du TiO_2 . Les phases les plus courantes, anatase, rutile et brookite peuvent être obtenues séparément en milieu aqueux par un choix judicieux du pH du mélange réactionnel.¹⁷²⁻¹⁷³

I.4.1.b Influence de la complexation et de l'adsorption sur la condensation

Par ailleurs, la nature de la sphère de coordination du précurseur joue sur le processus de condensation. La modification de l'environnement du cation peut être effectuée par l'ajout de ligands d'origine organique ou inorganique dans le mélange réactionnel. Ces ligands peuvent intervenir à différents stades du processus de façon temporaire ou définitive en incorporant la structure du solide. Ces complexes moléculaires intermédiaires sont souvent connus pour être eux-mêmes des précurseurs d'une structure cristalline ou d'une morphologie spécifique.

Aux premiers stades du processus de condensation, certaines molécules ou anions polydentates peuvent former des chélates avec le cation métallique (carboxylates, citrates, ...). Cela permet d'éviter la précipitation puisque le cation se retrouve isolé des réactifs pouvant empêcher l'attaque nucléophile par l'eau et ne subit quasiment plus les variations de pH. Si la complexation par les anions n'a lieu qu'à la fin du processus, elle ne s'exerce qu'en surface des particules et influe sur la stabilité de la dispersion (solutions colloïdales ou floculat) en modifiant la nature et la charge de surface des particules (double couche électrique). En particulier, les propriétés hydrophiles/hydrophobes de la surface peuvent être

profondément modifiées et même modulées à façon suivant la nature des ligands (ex : surfactants, polyols, ...).

L'adsorption des ligands en surface des particules est souvent sélective ciblant des plans cristallographiques bien définis. Ceci dépend principalement de leur nature, de leur concentration, de leur mode d'adsorption et de leur réactivité. Ainsi, ils peuvent participer à des modifications de la polycondensation du réseau Ti-O-Ti retardant ou accélérant la cinétique de croissance dans des directions particulières autorisant un contrôle de la forme des cristallites.

Le paragraphe suivant est consacré à un état de l'art sur l'utilisation d'une catégorie de ces ligands, les surfactants, dans la synthèse de cristaux de TiO₂ anisotropes (facettés, 1D) par chimie douce.

I.4.2 Synthèse de TiO₂ nanostructuré en présence d'agents structurants par chimie douce : état de l'art

L'utilisation d'agents structurants pour la synthèse de nanocristaux de TiO₂ est courante. Les ligands mis en œuvre diffèrent principalement par leur nature, leur taille, leur fonctionnalité et leur conformation. Parmi ceux-ci, citons les plus couramment étudiés : des ions inorganiques (cations ou anions, voir ci-après), des polyols,¹⁷⁴ des acides carboxyliques ou des amines incluant les surfactants¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ ou bien des molécules/ macromolécules d'origine biologique (acides aminés, peptides, ...) ¹⁷⁸⁻¹⁸⁰.

Parmi ces ligands, la mise en œuvre des ions fluorures (sous forme HF ou sels) dans la synthèse du TiO₂ anatase a été largement répertoriée car cette stratégie permet d'accéder à des cristaux octaédriques tronqués d'anatase, exposant un pourcentage élevé et modulable de faces {001} connues pour être très réactives dans les réactions photocatalytiques.^{26-27, 31-32, 181-182} Néanmoins, cette voie est limitée par la toxicité des réactifs et des produits dérivés fluorés vis-à-vis de l'environnement.¹⁷⁶ Récemment, une alternative plus douce a été développée comme par exemple l'ajout d'ions carbonates permettant d'accéder à des morphologies proches mais la désorption des espèces n'est obtenue qu'après recuit à 350 °C.¹⁸³ Dans les deux cas, l'adsorption sélective des ions F⁻ et CO₃²⁻ sur les plans (001) est responsable des morphologies obtenues. Cependant, ces deux agents structurants ne permettent pas d'accéder aisément à des structures 1D (nanofils par exemple).

Le contrôle de la croissance du TiO_2 avec des surfactants (ou « Surface Active Agents ») est particulièrement attrayant en raison de leur faculté à former des particules de morphologies particulières et des nanostructures 1D (nanofils, ...) à température modérée.^{39, 184-185} Les surfactants sont des molécules possédant une structure bipolaire : une tête polaire hydrophile avec un groupement fonctionnel propre et une queue hydrophobe constituée d'une chaîne carbonée de taille variable. L'acide oléique (OA) et l'oleylamine (OM) sont les surfactants les plus couramment rencontrés dans la littérature (**Figure 12**). Chacun de ses surfactants possède des énergies de liaison différentes liées à leur fonction spécifique : acide carboxylique (OA) et amine (OM).

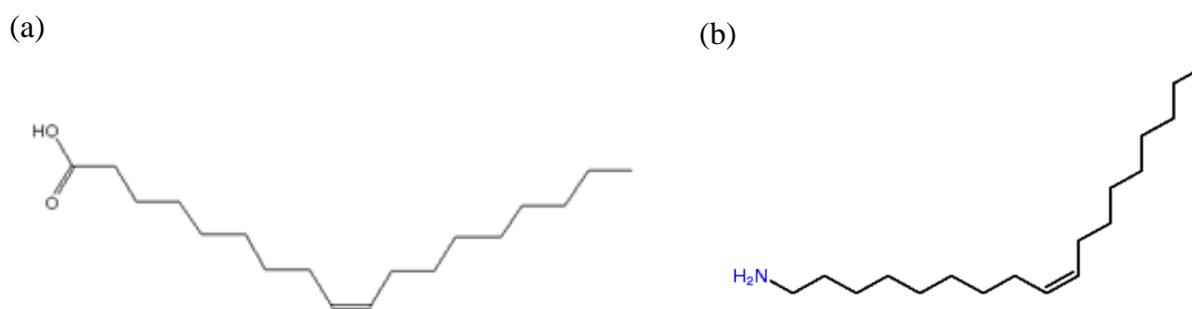


Figure 12. Représentation schématique des molécules (a) d'acide oléique et (b) d'oleylamine.

D'autre part, la présence de surfactants adsorbés à la surface de cristaux permet d'éviter leur agglomération en solution et leur confère une couverture hydrophobe autorisant leur redispersion dans les milieux organiques non polaires.

Dès 2003, Cozzoli *et al.*¹⁸⁶ ont élaboré une voie de synthèse à basse température (80-100°C) basée sur l'hydrolyse contrôlée de complexes de titane formé entre l'isopropoxyde de titane (TTIP) et l'acide oléique (OA), les complexes Ti-oléates, en milieu organique anhydre. A partir de ces complexes, la polycondensation du réseau TiO_2 , catalysée par l'ajout de solutions basiques (ex : N-oxyde de tétraméthylammonium), a conduit à des nano-bâtonnets de TiO_2 anatase de différentes tailles (**Figure 13 (a)**). Joo *et al.* ont pu également obtenir des nanofils de TiO_2 à partir des complexes Ti-oléates formés avec le TTIP et l'OA à 270°C pendant 2 h (**Figure 13 (b)**). Le diamètre des nanofils a pu être ajusté par un ajout d'une certaine quantité de 1-hexadécylamine dans le mélange réactionnel à chaud. Dans la continuité des travaux de Cozzoli, Buonsanti *et al.*¹⁸⁷ ont récemment mis au point une stratégie de synthèse permettant d'accéder à des nanobâtonnets de TiO_2 brookite avec un rapport d'aspect élevé. La méthode employée repose sur une stratégie multi-étapes

avec des injections dosées d'une solution de TiCl_4 /oleylamine(OM) dans un mélange initial chaud (environ 300 °C) de TiCl_4 /OA/OM/1-octadécène (**Figure 13 (c)**). Plus récemment, ces auteurs ont synthétisé des nanocristaux d'anatase avec une architecture plus complexe constituée d'un embranchement multiple de nanobâtonnets associés en fagots (**Figure 13 (d)**).¹⁸⁸

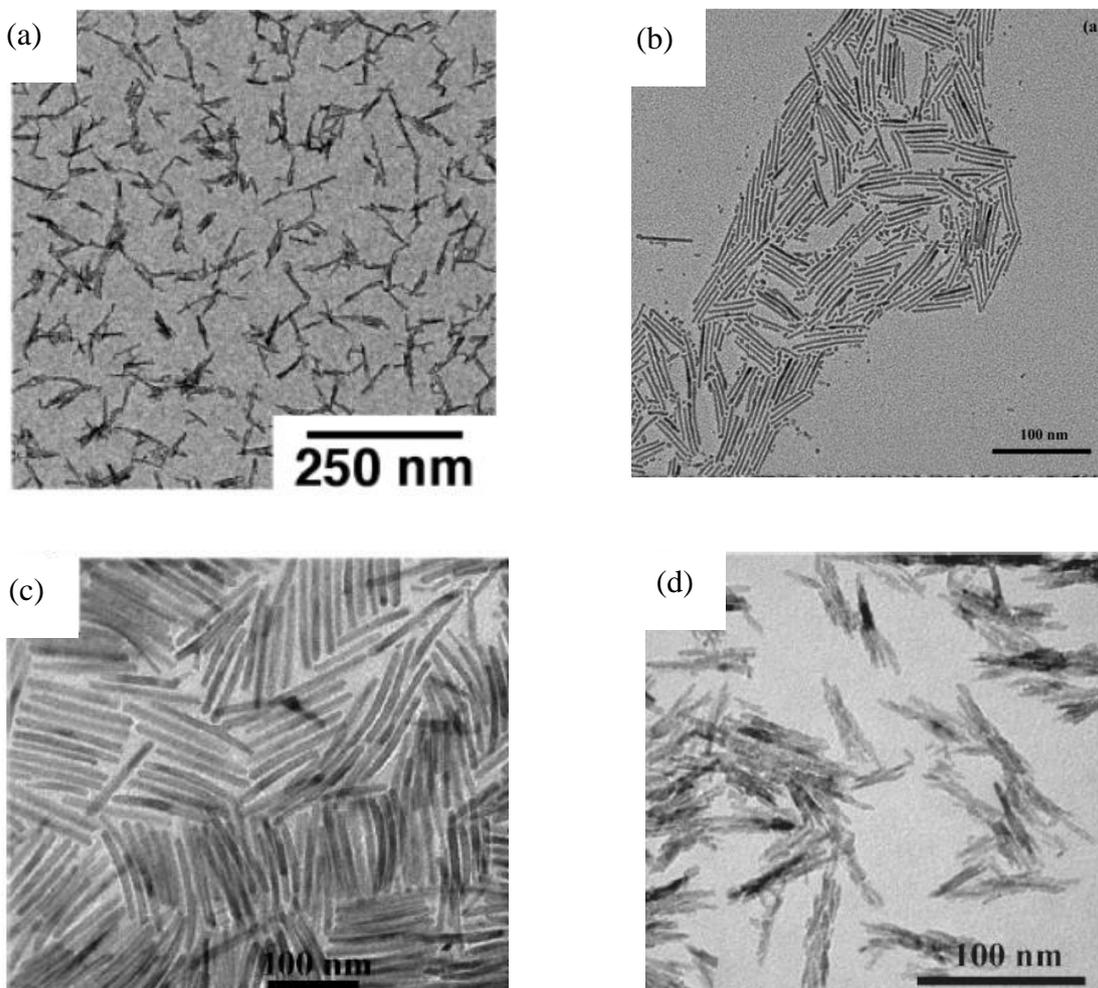


Figure 13. Diverses morphologies 1D de TiO_2 anatase obtenues par différentes conditions de synthèses en solution à température modérée (100 – 300°C) avec différents mélanges précurseur/surfactant : (a) TTIP/OA/TMAO¹⁸⁶ (b) TTIP/OA/1-hexadécylamine,²⁹ (c) nanobâtonnets de brookite obtenus avec TiCl_4 /OA/OM dans l'octadécène¹⁸⁷ et (d) TiCl_4 /OA/OM dans l'octadécène¹⁸⁸.

D'autres travaux rapportent l'utilisation de la méthode d'injection à chaud (« hot injection ») reposant sur la réaction d'élimination non-hydrolytique entre le TiCl_4 et le TTIP dans un solvant non polaire.^{24, 39, 184} En présence d'acide gras, des nanobâtonnets de longueur variables avec ou sans branches ont pu être formés.

Pour les différents travaux ci-dessus, généralement des synthèses non-hydrolytiques, il est cependant nécessaire de travailler en atmosphère contrôlée (N_2 /argon, technique de Schlenk) pour éviter l'hydrolyse prématurée du précurseur tels que le $TiCl_4$ ou l'alcoxyde de titane (TTIP). Des synthèses solvothermales autorisant des conditions plus douces (température, travail à l'air) sous pression autogène ont également été mises au point dans la littérature en partant le plus souvent du butoxyde de titane (IV) ($Ti(BuOH)_4$), un précurseur plus stable que les précédents.

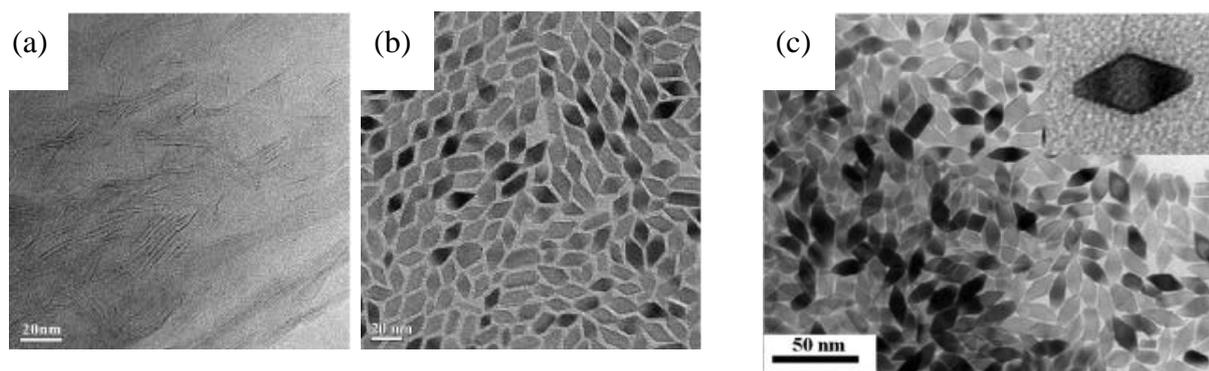


Figure 14. Morphologies typiques obtenues dans les travaux suivants : (a), (b) Wu et al.¹⁸⁹ avant et après ajout d'eau, respectivement et (c) Dinh et al.¹⁹⁰

En milieu anhydre, des morphologies de TiO_2 anatase allant de la nanosphère au nanobâtonnet ont pu être synthétisées dans le cyclohexane à $150^\circ C$ pendant 24h pour des rapports molaires OA/OM spécifiques.¹⁹¹ Dans des conditions assez proches, Yang *et al.*¹⁹² ont réussi à former des nanobâtonnets d'anatase très fins (5 à 0,5 nm) avec ce couple de surfactants.

La combinaison de réactions de type hydrolytique (avec eau) et non-hydrolytique (sans eau) en conditions solvothermales a été démontrée comme primordiale pour accéder à un contrôle de la taille et de la forme des cristaux, en ajoutant une certaine quantité d'eau dans le mélange organique.¹⁹⁰ L'eau générée *in situ* par décomposition du NH_4HCO_3 a permis l'hydrolyse du $Ti(BuOH)_4$ en présence d'acide linoléique conduisant à la formation de nanobâtonnets ou de nanoparticules.¹⁹³⁻¹⁹⁴ Wu *et al.*¹⁸⁹ ont démontré que l'ajout initial d'une infime quantité d'eau dans une synthèse mettant en jeu le TTIP et l'oleylamine (OM) dans l'alcool benzylique à $180^\circ C$ pendant 24 h conduit à une modification drastique de la morphologie du TiO_2 anatase obtenue. Ainsi, la forme des cristaux passe de nano-feuillets (**Figure 14 (a)**) à rhombiques exposant majoritairement des faces $\{101\}$ (**Figure 14 (b)**) avec l'ajout d'eau. De façon similaire, Dinh et al.¹⁹⁰ ont pu obtenir avec succès une multitude de

forme de nanocristaux d'anatase de haute cristallinité telle que rhombique (**Figure 14 (a)**) tronquée/allongée, sphérique, os et bâtonnet, exposant essentiellement des faces {101} et {001}. Dans ce cas, les auteurs ont employé la vapeur d'eau comme agent d'hydrolyse pour accélérer la réaction de polycondensation dans l'éthanol et le couple de surfactants OA/OM pour contrôler la croissance des particules. Dans leurs études, le rapport molaire entre les surfactants OA/OM et la quantité d'eau ont joué un rôle crucial dans la morphologie finale des cristaux.

Dans ce travail de thèse, une stratégie similaire aux trois cas précédemment cités a été mise en œuvre. La synthèse est réalisée en présence d'acide oléique et d'oleylamine dans l'éthanol (détails de synthèse dans la partie II.2). Dans notre cas, l'originalité repose en partie sur le précurseur utilisé, le $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (voir paragraphe I.6.1). En effet, la décomposition de ce dernier produit de l'eau et de l'acide chlorhydrique *in situ* dans le mélange réactionnel. L'étude approfondie sur cette voie de synthèse sera présentée dans le chapitre II.

I.5 Dépôt par électrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse (« Electrophoretic Deposition »), noté EPD, est très appréciée dans le milieu industriel en raison de sa simplicité et de sa souplesse pour la manipulation et le dépôt de nanoparticules ou de nano-objets.¹⁹⁵ L'EPD autorise la fabrication de couches, films minces ou épais (dizaine de nm au millimètre), la formation d'objets massifs et l'infiltration de substrats poreux par des nanoparticules.¹⁹⁶ L'EPD, appliquée à des suspensions de particules, ne doit pas être confondue avec l'électrodéposition (« ELD ») qui met en jeu des solutions de sels, c'est-à-dire des espèces ioniques dissoutes. Le mécanisme de l'électrodéposition (ou « electroplating ») fait intervenir l'oxydation ou la réduction d'ions alors que le mécanisme de l'EPD est beaucoup plus complexe (voir paragraphe I.5.2).

I.5.1 Principe

Le dépôt par électrophorèse est généralement réalisé dans une cellule électrochimique comportant deux électrodes (**Figure 15**). Le mécanisme du dépôt implique deux étapes. La première étape est la migration de particules chargées dans un liquide approprié vers l'électrode de charge opposée sous l'effet d'un champ électrique, c'est l'électrophorèse. Dans

la deuxième étape, les particules s'accroissent à l'électrode de dépôt et forment une couche relativement compacte.

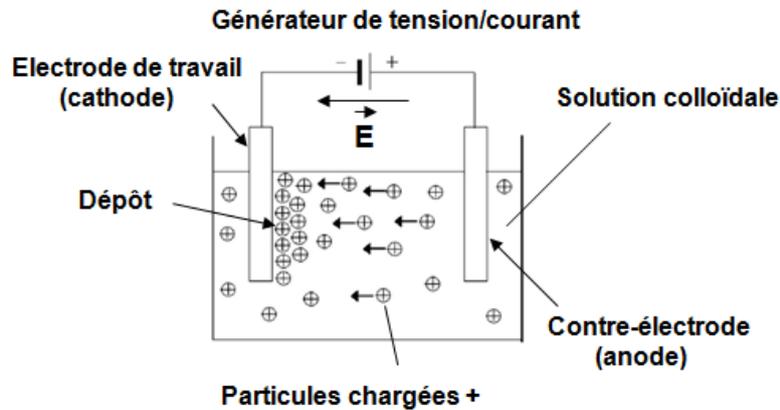


Figure 15. Principe du dépôt par électrophorèse (dépôt cathodique). Reproduit et adapté de Corni *et al.*¹⁹⁷

Après dépôt, une dernière étape de séchage ($< 200^{\circ}\text{C}$ le plus souvent) est nécessaire pour densifier la couche fraîchement formée en créant des liaisons chimiques et pour évaporer les solvants/additifs résiduels. Deux types d'EPD peuvent être distingués : le dépôt cathodique (les particules sont chargées positivement et le dépôt se fait à la cathode) ou le dépôt anodique (les particules sont chargées négativement et le dépôt se fait à l'anode). L'épaisseur de la couche est généralement contrôlée via la tension appliquée (ou le courant) et le temps de dépôt. Les paramètres de la suspension (nature du solvant, conductivité, force ionique, présence d'additifs, ...) rentrent également en jeu dans la cinétique de dépôt.

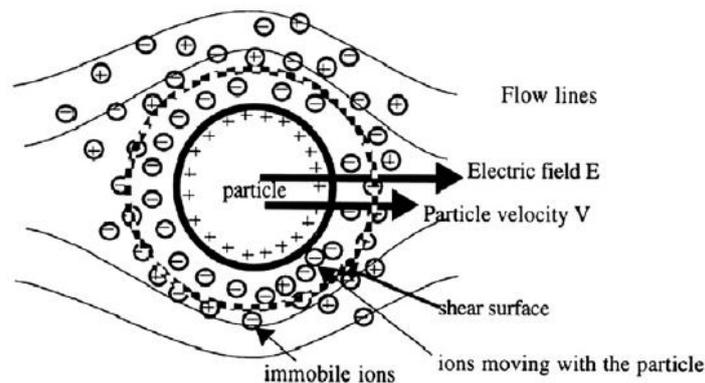


Figure 16. Schéma représentant le déplacement, dans un champ électrique, d'une particule chargée en suspension (reproduit de Cao *et al.*¹¹⁴).

L'une des principales forces motrices du mouvement électrophorétique est de nature coulombienne et provient de l'action du champ électrique sur la particule via sa charge de surface (**Figure 16**). La mobilité électrophorétique μ (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) représente la vitesse de déplacement d'une particule soumise à un champ électrique. Elle prend en compte notamment les effets de l'attraction électrostatique et les forces qui freinent la particule colloïdale dans le liquide (viscosité du solvant, attraction des contre-ions dans le sens opposé et effet de distorsion de la sphère de solvation, ...). Sous l'effet d'un champ électrique E , la vitesse v (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) d'une particule en suspension colloïdale (en $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$) est donnée par la relation suivante : $v = \mu \cdot E$.

I.5.2 Avantages et inconvénients

Les principaux avantages de l'EPD sont :

- Temps de formation d'une couche relativement court (généralement quelques minutes)
- Simplicité et faible coût de l'équipement (électrodes, générateur de tension/courant)
- Dépôt à température et pression ambiantes
- Géométrie complexe accessible (membranes poreuses, électrodes nanostructurées, ...)
- Surface limitée seulement à la taille de l'électrode/substrat (*i.e.* grande surface accessible)
- Contrôle aisé de l'épaisseur de la couche
- Méthode applicable à de nombreux matériaux

Cette technique demande également l'emploi de substrats conducteurs et des suspensions colloïdales stables dans les conditions de dépôt ce qui pourrait présenter certains inconvénients. En particulier, la stabilité du solvant pour réaliser l'EPD est cruciale.

Bien que l'EPD soit réalisable dans l'eau ou des solvants organiques, polaire ou non polaire,¹⁹⁸ en général, les solvants organiques sont privilégiés. La faible constante diélectrique des solvants organiques réduit la charge des particules en raison de leur plus faible pouvoir dissociant comparé à l'eau. En contrepartie, l'application de champs électriques élevés est rendue possible puisque les problèmes liés à l'électrolyse de l'eau ($E > 2\text{V}$), l'échauffement par effet Joule et la corrosion des électrodes sont fortement réduits ou inexistantes.¹⁹⁹ Les alcools et en particulier les cétones sont le plus souvent mis en œuvre en raison de leur bonne stabilité électrochimique provenant de leurs potentiels redox élevés.

Par ailleurs, la possibilité de travailler à basse température et de réaliser des architectures de dépôt complexes est très intéressante. En effet, l'EPD peut être combiné avec des méthodes de structuration utilisant des membranes poreuses ou être appliqué sur des substrats nanostructurés afin d'accéder à l'architecture du dépôt désirée (structures ordonnées 1D, 2D ou 3D à l'échelle nanométrique).¹⁹⁹

I.5.3 Mécanismes de l'EPD

Même si l'EPD est aujourd'hui largement appliqué dans divers domaines, le mécanisme exact de formation du dépôt n'est pas encore complètement élucidé. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature mais une compréhension complète du processus est toujours manquante.²⁰⁰⁻²⁰³ Il est généralement admis que les particules chargées migrant vers l'électrode de charge opposée et atteignant la surface de l'électrode voient leur potentiel de répulsion diminué. Il s'ensuit l'agglomération des particules par la prédominance des forces attractives de van der Waals conduisant à la formation d'un dépôt sur le substrat.

Hamaker & Verwey²⁰⁴⁻²⁰⁵ expliquèrent le mécanisme de formation de l'EPD comme étant similaire à celui de la sédimentation : la pression exercée par les particules arrivant à l'électrode surpasse l'énergie de répulsion et permet une attraction entre les particules. Koelmans²⁰⁶ a proposé que l'augmentation de la force ionique proche de l'électrode après une certaine durée de dépôt diminue la répulsion entre les particules (baisse du potentiel zêta) favorisant leur agglomération sous forme de couche. Une autre possibilité donnée par Grillon et al.²⁰⁷ implique la neutralisation de la charge des particules lors du contact avec l'électrode. Cependant, Sarkar & Nicholson²⁰¹ ont réfuté cette hypothèse en montrant la possibilité d'un dépôt sur une membrane poreuse placée entre les deux électrodes. Dans le même temps, ces deux auteurs ont développé un modèle basé essentiellement sur la distorsion et l'amincissement de la double couche électrique des particules au moment du dépôt.²⁰¹ Suite à ces travaux, Nicholson *et al.*²⁰⁰ complétèrent ce modèle en prenant au compte l'augmentation du pH local observée au niveau de l'électrode de dépôt induite par la diminution de la quantité de protons réduits électrochimiquement pendant un dépôt cathodique, en milieu aqueux ou éthanolique. Cette alcalinisation locale de la suspension peut aller jusqu'à atteindre le PCN des particules (chargées +), abaissant le potentiel zêta pour amener à leur agglomération à l'électrode. Ce modèle permet une description satisfaisante pour des systèmes aqueux et polaires comme l'éthanol contenant des ions H⁺.¹⁹⁷

I.5.4 Applications de l'EPD

Comme dans les techniques de dépôt par voie humide, la mise en œuvre de l'EPD nécessite d'abord l'obtention d'une suspension colloïdale stable contenant des nanoparticules. Par conséquent, l'EPD peut être appliqué à n'importe quel matériau disponible sous forme de poudres fines ou suspensions colloïdales incluant les métaux, les polymères, les céramiques et les verres. L'EPD connaît un fort développement dans le champ des nanotechnologies avec la possibilité de manipuler des nanomatériaux pour réaliser des films ou des dépôts nanostructurés. Parmi ces derniers, citons : des nanomatériaux inorganiques dont les céramiques (nanoparticules, nanotubes, nanofils, ...) ²⁰⁸ et le verre ²⁰⁹, les nanocomposites organiques-inorganiques ²¹⁰ dont les biomatériaux ²¹¹, les nanotubes de carbone ²¹² et plus récemment, le graphène (films minces) ²¹³⁻²¹⁵.

Parmi les applications les plus courantes, la réalisation de photoanodes de TiO₂ pour les cellules solaires à colorant fait de plus en plus appel à l'EPD. ²¹⁶⁻²²⁰ L'EPD a été appliquée avec succès pour réaliser des couches de TiO₂ sur substrats flexibles nécessitant de basses températures. Par ailleurs, cette méthode de dépôt peut limiter considérablement la présence de résidus organiques dans les couches de TiO₂ pouvant avoir un effet néfaste sur le transport des charges. Une étude récente a montré qu'une couche mésoporeuse de TiO₂ fait par l'EPD conduit à de meilleurs rendements de photoconversion dans une cellule à colorant en comparaison avec un revêtement à partir d'une pâte. ²²¹

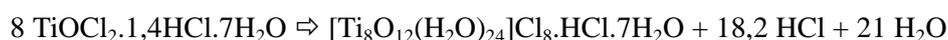
I.6 Rappel des travaux antérieurs : synthèse, caractérisation et dépôt de TiO₂ à basse température

I.6.1 Précurseur [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈.HCl.7H₂O

En 1987, Reichmann et al. ²²² ont isolé des cristaux de [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈.HCl.7 H₂O] (ou aquo-oxo chlorure de titane) formés spontanément par l'hydrolyse de TiCl₄ à l'humidité ambiante. Une étude cristallographique sur monocristal a pu être effectuée suite à ces travaux. Une nouvelle méthode de synthèse quantitative a été mise au point pendant la thèse de H.Sutrisno ²²³⁻²²⁴ réalisée à l'IMN en remplaçant le TiCl₄ par le TiOCl₂. Le protocole de synthèse et la structure de ce précurseur sont décrits ci-dessous.

I.6.1.a Synthèse

La synthèse du $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ou Ti_8O_{12} en abrégé) consiste en l'hydrolyse contrôlée de TiOCl_2 stabilisé dans une solution d'acide chlorhydrique concentré ($[\text{Ti}^{4+}] = 4,85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, *Cristal Global-Millennium Inorganic Chemical*). La solution de TiOCl_2 est placée dans une enceinte étanche contenant un mélange de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ dans des proportions telles que la densité est de 1,31 afin de générer une humidité relative de 55% à température ambiante. L'hydrolyse et la condensation du TiOCl_2 peuvent s'exprimer selon l'équation suivante :



Dans ces conditions statiques, l'obtention de cristaux translucides de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de taille centimétrique (**Figure 17**) prend environ deux mois à température ambiante. Après lavage à l'éthanol et séchage avec un jet d'azote, les cristaux sont stockés dans des flacons étanches afin de prévenir leur dégradation. Des travaux sont en cours afin d'accéder aux cristaux de Ti_8O_{12} dans un temps plus réduit.



Figure 17. Cristaux de Ti_8O_{12} formés par hydrolyse contrôlée du TiOCl_2 .

I.6.1.b Structure

L'affinement de la structure du Ti_8O_{12} peut être effectué dans le groupe d'espace Cc (système monoclinique). Les paramètres de maille affinés sur poudre et monocristal sont consignés dans un tableau de l'**Annexe 1** de ce chapitre.

La structure du $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est montrée dans la **Figure 18**. Elle est construite à partir de clusters de formulation $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$ connectés entre eux par des liaisons hydrogène issues des molécules d'eau (**Figure 18 (b)**). L'équilibre des charges est assuré par les anions chlorures situés entre les polycations. Les clusters présentent une

symétrie pseudo-cubique (**Figure 18 (a)**) et se composent de huit octaèdres qui partagent trois de leurs sommets oxo avec leurs voisins formant une charpente octamérique.

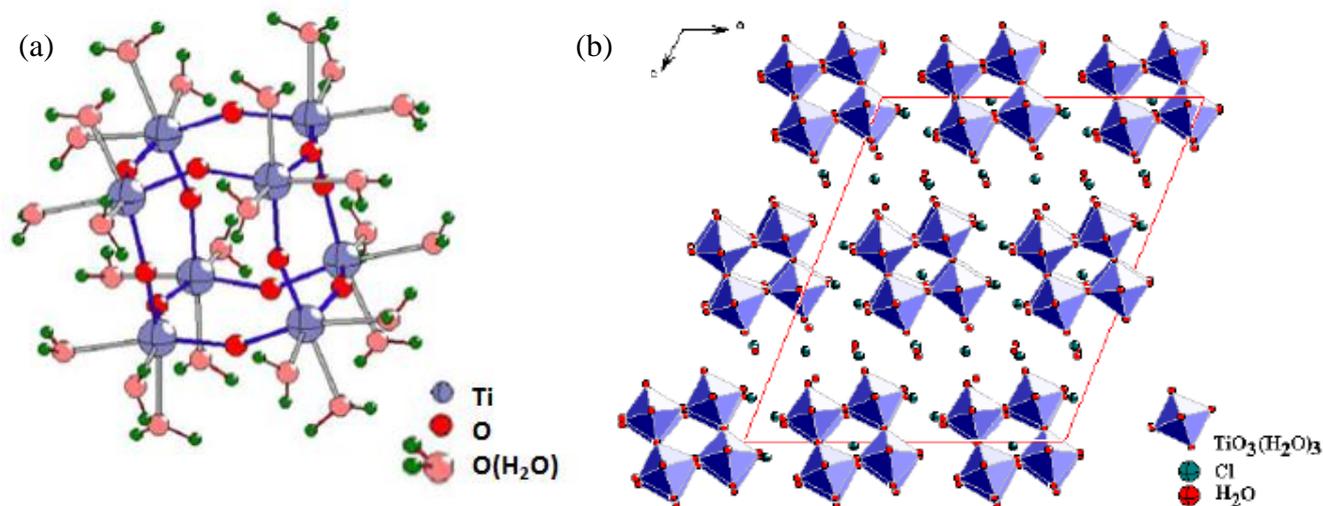


Figure 18. (a) Représentation de l'octamère $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$ et (b) la projection selon l'axe $[010]$ de la structure de « Ti_8O_{12} ».

1.6.1.c Conclusion

En comparaison aux alcoxydes ou aux chlorures de titane (TiCl_4 , TiCl_3), le Ti_8O_{12} est un précurseur de titane original pour l'étude de la polycondensation des oxydes de titane. Il possède plusieurs avantages : (a) le précurseur TiOCl_2 est peu onéreux et fabriqué industriellement, (b) la mise en œuvre du Ti_8O_{12} est aisée et reproductible, (c) les cristaux sont relativement stables à l'air et facilement manipulables, (d) c'est un composé entièrement inorganique et (e) il est soluble dans les solvants polaires. De plus, ce composé a déjà permis de synthétiser des nanocristaux de TiO_2 de diverses tailles, variétés et morphologies dans les travaux antérieurs (voir paragraphes suivants).

Par conséquent, notre choix s'est porté sur le précurseur Ti_8O_{12} pour l'étude de la polycondensation du réseau TiO_2 en présence de surfactants (acide oléique, oleylamine) pour former des suspensions stables de TiO_2 contenant des nanocristaux à morphologie contrôlée.

1.6.2 Hydrolyse de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en milieu aqueux

Des travaux antérieurs effectués à l'IMN ont démontré qu'un contrôle pouvait être effectué sur les processus d'hydrolyse-condensation de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La nature, la taille et la morphologie du TiO_2 final peuvent être alors ajustées.²²⁵⁻²²⁶

En particulier, l'hydrolyse de Ti_8O_{12} par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) a pu être effectuée avec succès par chimie douce en milieu aqueux. Les travaux à ce sujet ont été initiés par H. Sutrisno²²³ lors de l'étude de certains rapports molaires $R=Ti/TMAOH$ conduisant à l'obtention d'une phase lamellaire.

Travaux d'A. Rouet et C.E. Liu

En reprenant les travaux menés par H.Sutrisno, A. Rouet²²⁷ confirme que l'hydrolyse de Ti_8O_{12} par le TMAOH ($(CH_3)_4OH$) en milieu aqueux en autoclave ($120^\circ C / 48 h$) conduit à l'obtention de différentes phases d'oxyde de titane en fonction du rapport $R = Ti/TMAOH$ (**Figure 19**). Après traitement thermique et séchage, A. Rouet observe que le solide formé évolue d'une phase lamellaire (2D) à un amorphe et ensuite à une structure 3D (anatase ou rutile) directement corrélé à une diminution du pH ou une augmentation de R. Elle relève deux valeurs particulières : $R = 8/17$ ($R=0,47$, $pH=14$) et $8/9$ (**Figure 20**) qui correspondent à la formation de la phase lamellaire hydratée $(TMA)_2Ti_2O_4(OH)_2 \cdot xH_2O$ et à la neutralisation de tous les chlorures Cl^- provenant du $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$. Cette étude a démontré que pour les pH les plus acides (R élevés), le cation TMA^+ ne joue plus de rôle structurant conduisant aux phases 3D, anatase ou rutile suivant l'acidité et la force ionique du milieu. En particulier, les diagrammes de diffraction de rayons X révèlent que l'anatase et le rutile sont obtenus pour $0,9 \leq R \leq 1,1$ ($5 \leq pH \leq 1,4$) et $R = 1,5$ ($pH = 0,4$), respectivement.

Pour des rapports $R = 0,6$ et $R = 0,8$, la présence de brookite et d'anatase, respectivement, est révélée. Cependant, les densités de ces deux phases obtenues à basse température s'avèrent être inférieures aux valeurs de l'état massif dans chaque cas. De plus, l'observation par microscopie électronique à transmission à haute résolution met en évidence des taches de surstructures liées à un abaissement de symétrie. Dans la continuité des travaux de A. Rouet, une partie du travail de C-E Liu⁶¹ a été d'élucider l'origine de ces distorsions structurales, notamment pour la variété anatase synthétisée à basse température ($R = 0,8$). En effet, selon l'axe de zone $[-101]$, les images de MET révèlent une alternance de distances longues ($\approx 4,1 \text{ \AA}$) et courtes ($\approx 3,5 \text{ \AA}$) dans le réseau TiO_2 anatase (**Figure 21**).

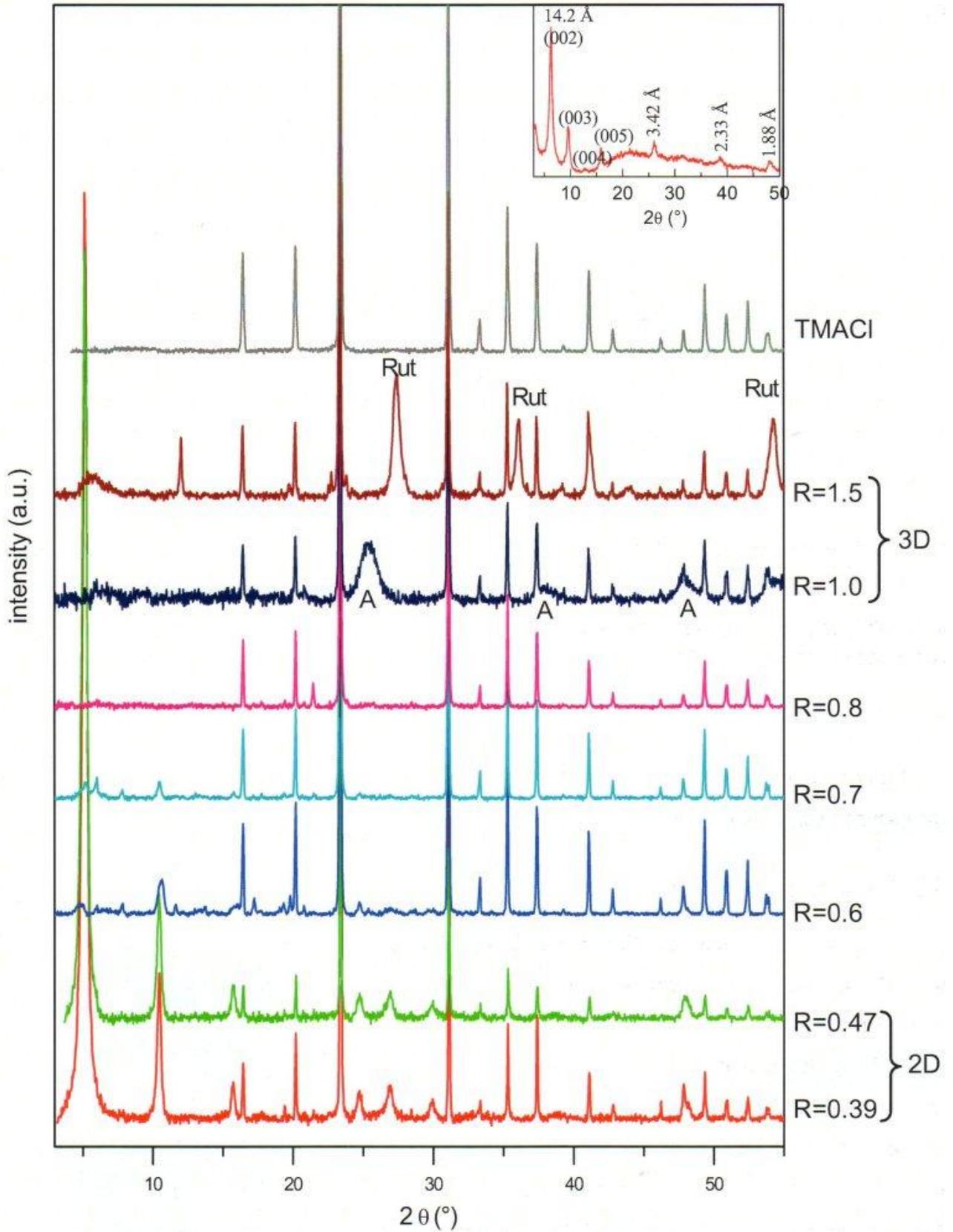


Figure 19. Diagramme de diffraction de rayons X des composés obtenus par le rapport R entre 1/3 et 1,5 (« A » indique l'anatase, « Rut » correspond au rutile).²²⁷

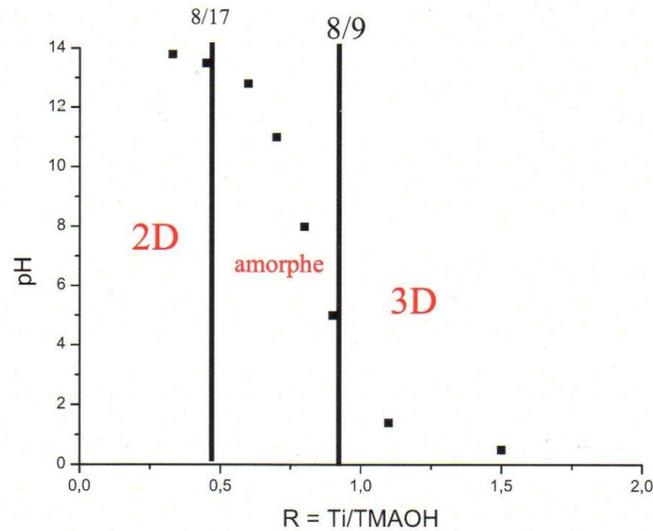


Figure 20. pH des échantillons mesurés avant le traitement thermique en fonction du rapport $R = \text{Ti/TMAOH}$.²²⁷

Ces distorsions locales amènent à considérer un doublement des paramètres de maille a et b avec une maille quatre fois plus grande que celle de l'anatase massif. Des études complémentaires réalisées par Spectroscopie Infra-Rouge, XPS et ATG couplée à la Spectrométrie de Masse ont montré la présence significative de carbonates adsorbés sur ces échantillons. L'hypothèse selon laquelle les carbonates adsorbés (**Figure 22**) sont à l'origine de ces modifications structurales et de cet abaissement de symétrie a été proposée. En particulier, contrairement aux groupements hydrogénocarbonates (**Figure 22 (b)**), les carbonates liés au cation Ti^{4+} sur deux sites de lacune d'oxygène de façon bidentate (**Figure 22 (a)**) pourraient induire une succession de distances Ti-Ti courte et longue le long de la chaîne du réseau TiO_2 anatase. Grâce au couplage de diverses techniques de caractérisation, une composition a pu être proposée pour les nanocristaux d'anatase ($d=20\text{-}30\text{ nm}$) obtenus avec $R = 0,8$: $\text{TiO}_{1,88}(\text{CO}_3)_{0,03}(\text{OH})_{0,18}(\text{H}_2\text{O})_{0,09}$. Pour vérifier l'influence des carboxylates, considérée comme similaire aux carbonates, C.E. Liu a introduit de l'acide malonique ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) dans le mélange réactionnel en fixant les autres paramètres de synthèse ($R = 0,8$). Dans ce cas, les produits de synthèse sont majoritairement des cristaux d'anatase sous forme de bâtonnets allongés suivant $[101]$ ($L=120\text{ nm}$, $l=20\text{ nm}$ et $e = 6\text{ nm}$) avec un peu de brookite. Une auto-organisation de ces cristaux par évaporation sous forme de plaquettes allant du micromètre au millimètre est également observée. Ces résultats mettent en évidence le pouvoir structurant des ions carboxylates qui favorisent la croissance d'oxyde de titane et leur auto-assemblage.

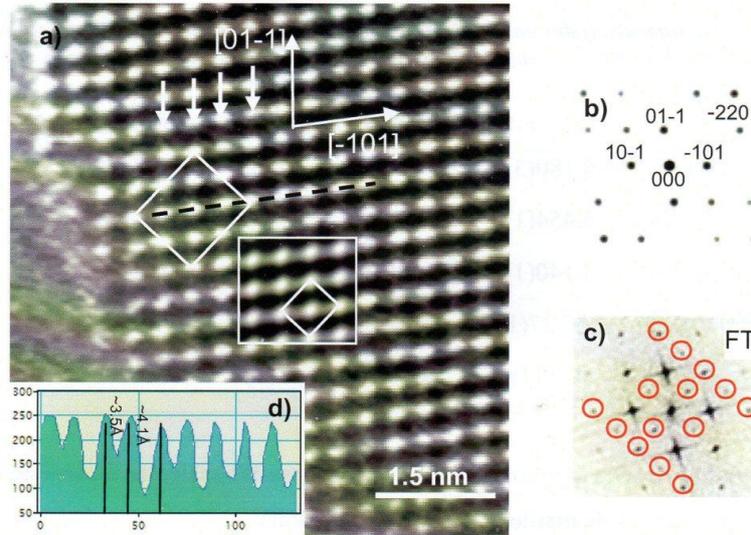


Figure 21. Etude MET réalisée par C.E. Liu sur un nanocrystal de TiO_2 anatase obtenu avec $R = 0,8$:
 (a) Image METHR expérimentale de l'anatase « basse température » selon l'axe de zone $[111]$ comparée à l'image calculée de la phase anatase ordinaire à l'aide du programme Mac Tempas, (b) cliché de diffraction simulé de la phase anatase ordinaire, (c) cliché de diffraction expérimental et (d) histogramme réalisé selon la rangée de spots blancs (pointillés).⁶¹

Son travail semble indiquer que les ions carboxylates complexent le cation métallique et se substituent aux carbonates en rétablissant la structure anatase classique puisqu'aucune modification structurale du réseau TiO_2 anatase n'est observée par HRTEM. La géométrie de l'ion malonate et la périodicité du réseau Ti-O seraient en meilleur accord (**Figure 22 (c)**) que les carbonates.

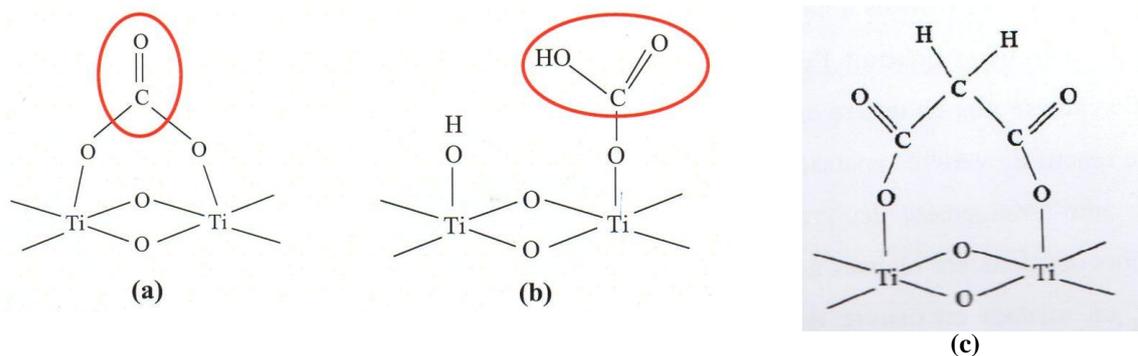


Figure 22. Schéma possible de l'adsorption de (a) carbonates, (b) hydrogencarbonates et (c) malonates sur le réseau du dioxyde de titane.⁶¹

I.6.3 Hydrolyse du $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange propylène carbonate/eau (ou propylène glycol/eau) : suspensions colloïdales de TiO_2

Dans un volet de son travail de thèse, A. Karpinski²²⁸ s'est intéressé à l'hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en conditions solvothermales à 120°C pendant 48 h dans trois mélanges de solvants : propylène carbonate/eau, propylène carbonate/ propylène glycol/eau et propylène glycol/eau. Avec ces trois types de formulations, il est parvenu à former des solutions colloïdales stables contenant des nanocristallites de TiO_2 de variété anatase en une seule étape.

A. Karpinski obtient les meilleurs résultats en termes de stabilité et de dispersion avec la première formulation, propylène carbonate/eau, notée PC/ H_2O avec un rapport $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{PC}] = 0,71$. Typiquement, 0,18 g de cristaux de Ti_8O_{12} sont dissous dans 2,5 mL d'eau ultrapure (0,056 mol) par agitation magnétique. Puis, 20 g de propylène carbonate (0,196 mol) sont introduits. Enfin, les réactifs sont placés dans une enceinte en téflon pour subir un traitement thermique en conditions autogènes à 120°C pendant 48 h. La concentration en TiO_2 pour la solution colloïdale obtenue est de 0,05 mol.L⁻¹. Dans ces conditions, les solutions colloïdales obtenues sont transparentes (**Figure 23 (a)**). Les nanoparticules sphériques de TiO_2 anatase formées ont une taille d'environ 4 nm avec une distribution de taille monodisperse. Ce protocole de synthèse a été reproduit pour la réalisation de dépôt par électrophorèse avec ces solutions colloïdales (voir chapitre IV).

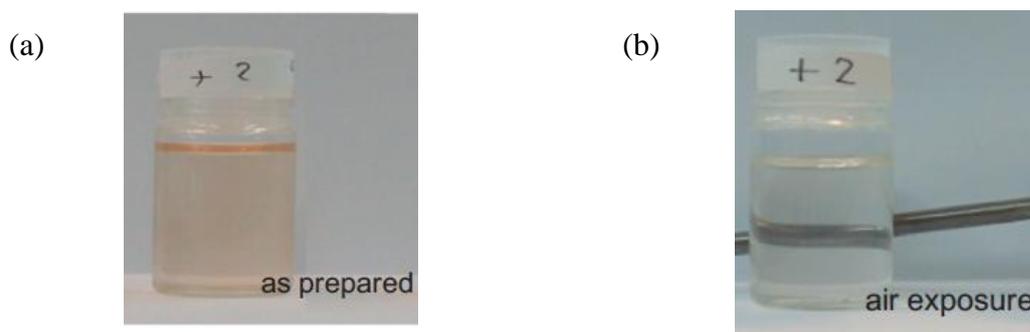


Figure 23. Solutions colloïdales de TiO_2 obtenues avec $R=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PC}]=0.71$: avant illumination UV et (b) après illumination UV pendant 1 nuit et ré-exposition à l'air. Adaptée de Karpinski et al.²²⁹

Le mécanisme réactionnel validé par A. Karpinski fait appel à trois réactions se déroulant en parallèle (**Figure 24**). En premier lieu, la réaction implique l'hydrolyse du $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et la nucléation des cristallites de TiO_2 . La mise en solution

du Ti_8O_{12} et sa décomposition en température forme de l'acide chlorhydrique (HCl) et de l'eau.

En deuxième lieu, une seconde réaction se produit (hydrolyse d'un ester) entre le propylène carbonate (PC) et l'eau, catalysée par les protons issus de l'hydrolyse du précurseur, conduisant à du propylène glycol et du CO_2 , dissous dans le solvant et en équilibre sous forme gazeuse. Une troisième réaction correspond à la neutralisation de l'HCl par une réaction thermo-activée de type substitution nucléophile avec le propylène glycol (« échange » d'un groupement hydroxyle par un ion chlorure). Au terme de la synthèse, la quantité d'eau a été montrée comme étant négligeable. La conductivité et la viscosité des solutions colloïdales ont pu être précisément contrôlées en faisant varier le rapport $R = [H_2O]/[PC]$.

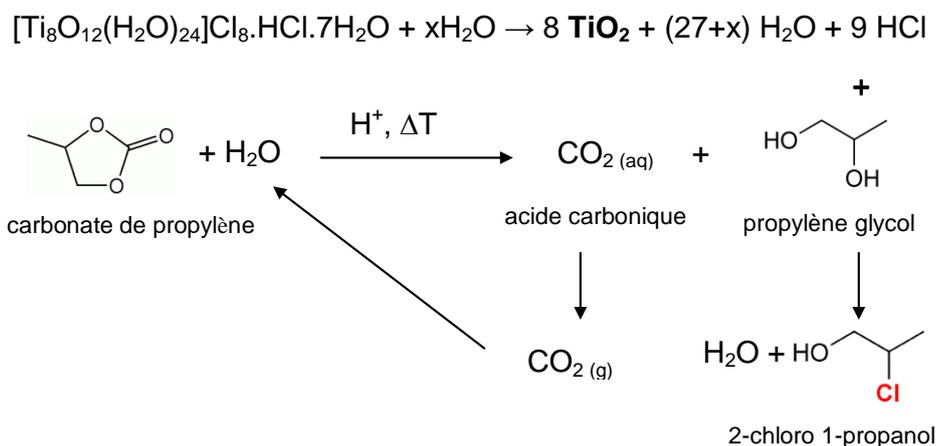


Figure 24. Schéma de la synthèse de solutions colloïdales de TiO_2 développée par A. Karpinski.²²⁸

Avec cette formulation, A. Karpinski a démontré que le propylène glycol joue également le rôle de dispersant permettant une stabilité à long terme des solutions colloïdales (> 1 an). Par ailleurs, la qualité de dispersion des solutions colloïdales a pu être améliorée par un traitement UV suivi par une exposition à l'air (**Figure 23**).²²⁹ Ces solutions colloïdales ont pu être déposées par enduction centrifuge et impression jet d'encre pour former des couches denses de TiO_2 (20-150 nm d'épaisseur) sur substrats ITO/verre ou PET. Finalement, les films minces de TiO_2 obtenus ont été implantés avec succès comme couches interfaciales dans des cellules solaires organiques (absorbeur = mélange de polymère accepteur/donneur) amenant à des meilleurs rendements de photoconversion et surtout une amélioration la durée de vie des dispositifs, au-delà de 6500 h avec une perte de rendement limitée à 17%.²²⁸⁻²²⁹

Conclusion

Parmi les onze variétés de dioxyde de titane répertoriées : l'anatase, le rutile, la brookite, sont les trois variétés de TiO_2 les plus couramment utilisées. La minimisation de l'énergie de surface des différents plans cristallographiques d'un cristal en croissance, comme par exemple l'anatase, gouverne en grande partie sa forme et sa morphologie. Un cristal de TiO_2 anatase se présente généralement sous la forme d'un décaèdre exposant majoritairement des faces $\{101\}$, les plus stables pour cette structure, avec une minorité de faces $\{001\}$ de plus hautes énergies.

La structure électronique unique du TiO_2 engendre un panel important d'applications, en lien avec sa photoactivité : photocatalyse, photohydrophilicité et photovoltaïque. Dans ce dernier, en particulier dans les cellules solaires de 3^{ème} génération développées à l'IMN, la nanostructuration du réseau TiO_2 est cruciale pour arriver à une optimisation de la collecte et du transport des charges photogénérées au sein du système. Actuellement, la réalisation d'un réseau verticalement ordonné de nanofils/nanotubes de TiO_2 cristallisé sur un substrat conducteur peut être faite par de nombreuses voies mais leur obtention avec un procédé peu coûteux et entièrement à basse température reste toujours un défi scientifique. Dans cette optique, le dépôt par électrophorèse à partir de suspensions colloïdales de TiO_2 couplé à l'utilisation de membranes poreuses (« template ») est une stratégie originale, prometteuse et adaptable.

Les mécanismes qui gouvernent la condensation des espèces en solution aqueuse font appel à deux types de réactions de substitution nucléophile : l'olation amenant à la création d'un pont hydroxo et l'oxolation qui forme un pont oxo entre les cations métalliques. La nature des associations des motifs élémentaires d'un cristal comme le TiO_2 peut être modifiée par les paramètres chimiques (pH, nature du solvant, présence de sels et d'ions complexants, surfactants, ...) pouvant conduire à des produits avec des structures et des morphologies particulières. La mise en œuvre de surfactants dans un procédé de chimie douce autorise un contrôle précis de l'orientation préférentielle d'un cristal en jouant sur la stabilité de ses différentes faces. Cette approche offre de nombreuses possibilités dans la structuration du réseau TiO_2 en solution, plus particulièrement pour la formation de cristaux anisotropes avec des propriétés uniques (octaèdres, décaèdres, nanobâtonnets, nanofils, ...).

Le dépôt par électrophorèse (EPD) est une méthode simple à mettre en œuvre et peu onéreuse permettant d'accéder à des dépôts épais dans un délai court avec un contrôle précis

de l'épaisseur. Cette méthode est adaptable avec des technologies comme le « template » autorisant la réalisation de dépôt à géométrie plus complexe et ordonnée sur un substrat conducteur. L'EPD repose sur l'agglomération de particules chargées en suspension sur une électrode de charge opposée sous l'influence d'un champ électrique. Pour former des couches homogènes et denses avec ces différentes techniques de dépôt, il est nécessaire au préalable d'obtenir des suspensions colloïdales stables et monodisperses avec des particules cristallisées de taille contrôlée.

Les travaux antérieurs réalisés par A. Rouet et C.E. Liu sur l'hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en présence de TMAOH en milieu aqueux en conditions hydrothermales ont permis un contrôle de la polycondensation avec la formation de réseau Ti-O à dimensionnalité contrôlée. A. Karpinski est également parvenu à maîtriser la croissance du TiO_2 anatase, en une seule étape, à partir du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans des mélanges, propylène carbonate/eau et propylène glycol/eau, par voie solvothermale ($T = 120^\circ\text{C}$) conduisant à l'obtention de solutions colloïdales stables. Ces suspensions sont potentiellement applicables avec le dépôt par électrophorèse.

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler avec cette technique de dépôt. Comparé aux autres approches, l'EPD semble offrir de meilleures opportunités pour obtenir une architecture de nanofils verticalement ordonnés sur un substrat sans post-traitement thermique. En particulier, la mise en œuvre de l'EPD avec des suspensions colloïdales contenant déjà des nanoparticules de TiO_2 bien cristallisées est possible. En conséquence, aucun traitement thermique n'est nécessaire pour obtenir un matériau cristallisé puisque cette étape peut se faire au préalable et de manière ajustée par une synthèse par chimie douce à basse température. En fait, cette stratégie originale, basée sur une solution colloïdale et non pas sur un sol de précurseur, n'a jamais été répertoriée à notre connaissance dans la littérature dans le cas du TiO_2 . Dans sa globalité, cette approche est entièrement à basse température ($<200^\circ\text{C}$) et divisée en plusieurs parties constituant l'essentiel des prochains chapitres de ce manuscrit :

- (1) Synthèse de nanocristaux de TiO_2 anatase à morphologie contrôlée (chapitre II)
- (2) Stabilisation des cristaux de TiO_2 sous forme de suspensions colloïdales stables (chapitre III)
- (3) Dépôt par électrophorèse dans des membranes poreuses en alumine (chapitre IV, partie IV.2)

Bibliographie

- ¹ Sang, X.; al, e., *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61* (23), 5590-5599.
- ² Swope, R. J.; Smyth, J. R.; Larson, A. C., *American Mineralogist* **1995**, *80* (5), 448-453.
- ³ Weirich, T. E.; Winterer, M.; Seifried, S.; Hahn, H.; Fuess, H., *Ultramicroscopy* **2000**, *81* (3), 263-270.
- ⁴ Jcpds, ref. 21-1272 *Nat. Bur. Stand. (US) Monogr.*, **1969** 25.
- ⁵ Meagher, E.; Lager, G. A., *Canadian Mineralogist* **1979**, *17*, 77-85.
- ⁶ Marchand, R.; Brohan, L.; Tournoux, M., *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (8), 1129-1133.
- ⁷ Armstrong, A. R.; Armstrong, G.; Canales, J.; Bruce, P. G., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43* (17), 2286-2288.
- ⁸ Latroche, M.; Brohan, L.; Marchand, R.; Tournoux, M., *J. Solid State Chem.* **1989**, *81* (1), 78-82.
- ⁹ Akimoto, J.; Gotoh, Y.; Oosawa, Y.; Nonose, N.; Kumagai, T.; Aoki, K.; Takei, H., *J. Solid State Chem.* **1994**, *113* (1), 27-36.
- ¹⁰ K.Bendeliani, *Geochem. Int.*, **1966**. 3: p. 387.
- ¹¹ Simons, P.; Dachille, F., *Acta Crystallogr.* **1967**, *23* (2), 334-336.
- ¹² Dubrovinskaia, N. A. e. a., *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (27), 275501.
- ¹³ Dubrovinsky, L. S.; Dubrovinskaia, N. A.; Swamy, V.; Muscat, J.; Harrison, N. M.; Ahuja, R.; Holm, B.; Johansson, B., *Nature* **2001**, *410* (6829), 653-654.
- ¹⁴ Mattesini, M.; De Almeida, J.; Dubrovinsky, L.; Dubrovinskaia, N.; Johansson, B.; Ahuja, R., *Phys.Rev. B* **2004**, *70* (21), 212101.
- ¹⁵ Jiang, K.-J.; Kitamura, T.; Yin, H.; Ito, S.; Yanagida, S., *Chem. Lett.* **2002**, *31* (9), 872-873.
- ¹⁶ Lancelle-Beltran, E.; Prené, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Lambert, S.; Guillet, F.; Marcel, C.; Sanchez, C., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (6), 903-910.
- ¹⁷ Magne, C.; Cassaignon, S.; Lancel, G.; Pauporté, T., *ChemPhysChem* **2011**, *12* (13), 2461-2467.
- ¹⁸ Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T., *J.Photochem. Photobio. A* **2012**, *232* (0), 22-31.
- ¹⁹ Kubacka, A.; Fernández-García, M.; Colón, G., *Chem. Rev.* **2011**.
- ²⁰ Diebold, U.; Ruzycski, N.; Herman, G. S.; Selloni, A., *Catalysis today* **2003**, *85* (2), 93-100.
- ²¹ Barnard, A. S.; Xu, H., *ACS Nano* **2008**, *2* (11), 2237-2242.
- ²² J.-P. Jolivet et al., C. R. C., *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13* (1-2), 40-51.
- ²³ Liu, S.; Yu, J.; Jaroniec, M., *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4085-4093.
- ²⁴ Jun, Y.-W.; Casula, M. F.; Sim, J.-H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (51), 15981-15985.
- ²⁵ Liu, S.; Yu, J.; Jaroniec, M., *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4085-4093.
- ²⁶ Chen, C.; Hu, R.; Mai, K.; Ren, Z.; Wang, H.; Qian, G.; Wang, Z., *Cryst. Growth Des.* **2011**.
- ²⁷ Gordon, T. R.; Cargnello, M.; Paik, T.; Mangolini, F.; Weber, R. T.; Fornasiero, P.; Murray, C. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134* (15), 6751-6761.
- ²⁸ Han, X.; Wang, X.; Xie, S.; Kuang, Q.; Ouyang, J.; Xie, Z.; Zheng, L., *RSC Advances* **2012**, *2* (8), 3251-3253.
- ²⁹ Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15297-15302.
- ³⁰ Penn, R. L.; Banfield, J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63* (10), 1549-1557.
- ³¹ Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q., *Nature* **2008**, *453* (7195), 638-641.
- ³² Lai, Z.; Peng, F.; Wang, Y.; Wang, H.; Yu, H.; Liu, P.; Zhao, H., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (45), 23906-23912.
- ³³ <http://mindatnh.org/MineFalls%20Gallery.html>.
- ³⁴ Mercado, C. C.; Knorr, F. J.; McHale, J. L.; Usmani, S. M.; Ichimura, A. S.; Saraf, L. V., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (19), 10796-10804.
- ³⁵ Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2133-2137.

- ³⁶ Selloni, A., *Nat Mater* **2008**, 7 (8), 613-615.
- ³⁷ Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A., *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (15), 155409.
- ³⁸ Martsinovich, N.; Troisi, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (38), 13392-13401.
- ³⁹ Mutin, P. H.; Vioux, A., *Chem. Mater.* **2009**, 21 (4), 582-596.
- ⁴⁰ Asahi, R.; Taga, Y.; Mannstadt, W.; Freeman, A. J., *Phys. Rev. B* **2000**, 61 (11), 7459-7465.
- ⁴¹ Grant, F. *Properties of rutile (titanium dioxide)*; Nat. Bureau of Standards, Washington, DC: **1959**.
- ⁴² Tang, H.; Prasad, K.; Sanjines, R.; Schmid, P.; Levy, F., *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- ⁴³ Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D., *Appl. Catalysis B* **2012**, 125 (0), 331-349.
- ⁴⁴ Toritsuka, M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1990**, 8.
- ⁴⁵ Brus, L., *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 (12), 2555-2560.
- ⁴⁶ Madhusudan Reddy, K.; Gopal Reddy, C.; Manorama, S., *J. Solid State Chem.* **2001**, 158 (2), 180-186.
- ⁴⁷ Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., *Angew. Chem.* **1994**, 106 (10), 1148-1149.
- ⁴⁸ A.J. Nozik, *Ultra-high efficiency for solar photon conversion*. National Renewable Energy Laboratory Golden, Co (USA) Rice University, Energy and nanotech Workshop **2004**.
- ⁴⁹ Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A., *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32 (1), 33-177.
- ⁵⁰ Formenti, M.; Teichner, S., *Chem. Tech* **1970**, 1, 680.
- ⁵¹ Nakata, K.; Fujishima, A., *J. Photochem. Photobio. C* **2012**, 13 (3), 169-189.
- ⁵² Fujishima, A.; Honda, K., *Nature* **1972**, 238 (5358), 37-38.
- ⁵³ Fujishima, A.; Zhang, X., *Comptes Rendus Chimie* **2006**, 9 (5), 750-760.
- ⁵⁴ Tryk, D.; Fujishima, A.; Honda, K., *Electrochim. acta* **2000**, 45 (15), 2363-2376.
- ⁵⁵ Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. BKC Incorporated: **1999**.
- ⁵⁶ Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T., *Nature* **1997**, 388 (6641), 431-432.
- ⁵⁷ Watanabe, T.; Nakajima, A.; Wang, R.; Minabe, M.; Koizumi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Thin Solid Films* **1999**, 351 (1), 260-263.
- ⁵⁸ Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (20), 6841-6851.
- ⁵⁹ Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., *Chem. Rev.* **2010**, 110 (11), 6595-6663.
- ⁶⁰ O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353 (6346), 737-740.
- ⁶¹ Thèse de l'Université de Nantes, C. Liu, *Synthèse et caractérisation de nano-cristallites de TiO₂ à basse température : stabilisation de solutions colloïdales et dépôts par voie chimique*. **2008**.
- ⁶² Shockley, W.; Queisser, H. J., *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510-519.
- ⁶³ Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *Science* **2011**, 334 (6056), 629-634.
- ⁶⁴ Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D., *Nat. Photon.* **2012**, 6 (3), 162-169.
- ⁶⁵ Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y., *Nat. Photon.* **2012**, 6 (3), 153-161.
- ⁶⁶ You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G., *Nature communications* **2013**, 4, 1446.
- ⁶⁷ Zhang, Q.; Cao, G., *Nano Today* **2011**, 6 (1), 91-109.
- ⁶⁸ Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G., *Nature* **2012**, 485 (7399), 486-489.
- ⁶⁹ Snaith, H. J., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20 (1), 13-19.
- ⁷⁰ Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C., *Mater. Today* **2012**, 15 (1-2), 36-49.
- ⁷¹ Brown, G. F.; Wu, J., *Laser & Photon. Rev.* **2009**, 3 (4), 394-405.
- ⁷² Thèse de l'Université de Nantes, Z. A. Umrani, *Towards the development of 3rd generation intermediate bandgap solar cell and photobattery based on Titanium oxopolymer sol-gels*. **2013**.
- ⁷³ Nozik, A. J., *Nano Letters* **2010**, 10 (8), 2735-2741.
- ⁷⁴ Wahnón, P.; Tablero, C., *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (16), 165115.
- ⁷⁵ Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J., *Science* **2012**, 338 (6107), 643-647.

- ⁷⁶ Luque, A.; Martí, A., *Prog. Photovoltaics: Research and Appl.* **2001**, 9 (2), 73-86.
- ⁷⁷ Luque, A.; Martí, A., *Phys. rev. lett.* **1997**, 78 (26), 5014.
- ⁷⁸ Luque, A.; Martí, A., *J. of Appl. Phys.* **1997**, 78, 5014.
- ⁷⁹ Luque, A.; Martí, A., *Adv. Mater.* **2010**, 22 (2), 160-174.
- ⁸⁰ Luque, A., *J. App. Phys.* **2004**, 96, 903.
- ⁸¹ Lucena, R.; Aguilera, I.; Palacios, P.; Wahnón, P.; Conesa, J. C., *Chem. Mater.* **2008**, 20 (16), 5125-5127.
- ⁸² Palacios, P.; Aguilera, I.; Sánchez, K.; Conesa, J.; Wahnón, P., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101 (4), 046403.
- ⁸³ Tablero, C.; Fuertes Marrón, D., *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (6), 2756-2763.
- ⁸⁴ Palacios, P.; Aguilera, I.; Wahnón, P.; Conesa, J. C., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (25), 9525-9529.
- ⁸⁵ Martí, A.; Tablero, C.; Antolín, E.; Luque, A.; Campion, R.; Novikov, S.; Foxon, C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, 93 (5), 641-644.
- ⁸⁶ Yu, K.; Walukiewicz, W.; Wu, J.; Shan, W.; Beeman, J.; Scarpulla, M.; Dubon, O.; Becla, P., *Phys. rev. lett.* **2003**, 91 (24), 246403.
- ⁸⁷ Ekins-Daukes, N.; Schmidt, T., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (6), 063507-063507-3.
- ⁸⁸ Thèse de l'Université de Nantes, T. Cottineau, *Sols et gels photosensibles à base d'oxyde de titane pour applications photovoltaïques.* **2008**.
- ⁸⁹ Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S., *Mater. Sci. Eng., R: Reports* **2009**, 63 (3), 81-99.
- ⁹⁰ De Marco, L.; Manca, M.; Buonsanti, R.; Giannuzzi, R.; Malara, F.; Pareo, P.; Martiradonna, L.; Giancaspro, N. M.; Cozzoli, P. D.; Gigli, G., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (35), 13371-13379.
- ⁹¹ Grätzel, M., *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42 (11), 1788-1798.
- ⁹² Chen, X.; Li, C.; Graetzel, M.; Kostecki, R.; Mao, S. S., *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (23), 7909-7937.
- ⁹³ Tsakalakos, L., *Mater. Sci. Eng. R: Reports* **2008**, 62 (6), 175-189.
- ⁹⁴ Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J., *Nano Letters* **2006**, 7 (1), 69-74.
- ⁹⁵ Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A., *Nano Letters* **2005**, 6 (2), 215-218.
- ⁹⁶ Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J., *Nano Letters* **2007**, 7 (1), 69-74.
- ⁹⁷ Nair, A. S.; Peining, Z.; Babu, V. J.; Shengyuan, Y.; Ramakrishna, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (48), 21248-21261.
- ⁹⁸ Jiu, J.; Isoda, S.; Wang, F.; Adachi, M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (5), 2087-2092.
- ⁹⁹ Baxter, J. B.; Aydil, E. S., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (5), 053114-053114-3.
- ¹⁰⁰ Zhu, K.; Vinzant, T. B.; Neale, N. R.; Frank, A. J., *Nano Letters* **2007**, 7 (12), 3739-3746.
- ¹⁰¹ Adachi, M.; Murata, Y.; Takao, J.; Jiu, J.; Sakamoto, M.; Wang, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, 126 (45), 14943-14949.
- ¹⁰² Wu, X.-J.; Zhu, F.; Mu, C.; Liang, Y.; Xu, L.; Chen, Q.; Chen, R.; Xu, D., *Coordination Chem. Rev.* **2010**, 254 (9), 1135-1150.
- ¹⁰³ Law, M.; Greene, L. E.; Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P., *Nature Mater.* **2005**, 4 (6), 455-459.
- ¹⁰⁴ Saji, V. S.; Pyo, M., *Thin Solid Films* **2010**, 518 (22), 6542-6546.
- ¹⁰⁵ Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (52), 10871-10878.
- ¹⁰⁶ Kominami, H.; Murakami, S.-y.; Kato, J.-i.; Kera, Y.; Ohtani, B., *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106 (40), 10501-10507.
- ¹⁰⁷ Auvinen, S.; Alatalo, M.; Haario, H.; Jalava, J.-P.; Lamminmaiki, R.-J., *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (17), 8484-8493.
- ¹⁰⁸ Wu, N.; Wang, J.; Tafen, D. N.; Wang, H.; Zheng, J.-G.; Lewis, J. P.; Liu, X.; Leonard, S. S.; Manivannan, A., *J. Amer. Chem. Soc.* **2010**, 132 (19), 6679-6685.
- ¹⁰⁹ Siedl, N.; Elser, M. J.; Bernardi, J.; Diwald, O., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (36), 15792-15795.
- ¹¹⁰ D'Arienzo, M.; Carbajo, J.; Bahamonde, A.; Crippa, M.; Polizzi, S.; Scotti, R.; Wahba, L.; Morazzoni, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, 133 (44), 17652-17661.
- ¹¹¹ Gottesman, R.; Tirosh, S.; Barad, H.-N.; Zaban, A., *J. Phys. Chem. Letters* **2013**, 2822-2828.
- ¹¹² Liu, G.; Sun, C.; Yang, H. G.; Smith, S. C.; Wang, L.; Lu, G. Q. M.; Cheng, H.-M., *Chem. Commun.* **2010**, 46 (5), 755-757.

- ¹¹³ Park, K.; Zhang, Q.; Myers, D.; Cao, G., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** (3), 1044-1052.
- ¹¹⁴ Cao, G.; Liu, D., *Adv. Coll. Interface Sci.* **2008**, *136* (1-2), 45-64.
- ¹¹⁵ Xu, C.; Shin, P. H.; Cao, L.; Wu, J.; Gao, D., *Chem. Mater.* **2009**, *22* (1), 143-148.
- ¹¹⁶ C. Hulteen, J.; Martin, C. R., *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (7), 1075-1087.
- ¹¹⁷ Kuo, C. Y.; Tang, W. C.; Gau, C.; Guo, T. F.; Jeng, D. Z., *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (3), 33307-3.
- ¹¹⁸ Takahashi, K.; Wang, Y.; Lee, K.; Cao, G., *Appl. Phys. A* **2006**, *82* (1), 27-31.
- ¹¹⁹ Cao, G. Z.; Shang, H.; Wang, Y., *Key Eng. Mater.* **2007**, *336*, 2122-2127.
- ¹²⁰ Liu, S.; Huang, K., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85* (1), 125-131.
- ¹²¹ Weickert, J.; Dunbar, R. B.; Hesse, H. C.; Wiedemann, W.; Schmidt-Mende, L., *Adv. Mater.* **2011**, *23* (16), 1810-1828.
- ¹²² Lin, Y.; et al., *J. Phys.: Condensed Matter* **2003**, *15* (17), 2917.
- ¹²³ Liu, S. M.; Gan, L. M.; Liu, L. H.; Zhang, W. D.; Zeng, H. C., *Chem. Mater.* **2002**, *14* (3), 1391-1397.
- ¹²⁴ Miao, Z.; Xu, D.; Ouyang, J.; Guo, G.; Zhao, X.; Tang, Y., *Nano Lett.* **2002**, *2* (7), 717-720.
- ¹²⁵ Mohammadi, M. R.; Ordikhani, F.; Fray, D. J.; Khomamizadeh, F., *Particuology* **2011**, *9* (2), 161-169.
- ¹²⁶ Limmer, S.; Chou, T.; Cao, G., *J. Sol-Gel Sci. Techno.* **2005**, *36* (2), 183-195.
- ¹²⁷ Limmer, S. J.; Hubler, T. L.; Cao, G., *J. Sol-Gel Sci. Techno.* **2003**, *26* (1), 577-581.
- ¹²⁸ Limmer, S. J.; Chou, T. P.; Cao, G. Z., *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (3), 895-901.
- ¹²⁹ Kuang, D.; Brilllet, J. r. m.; Chen, P.; Takata, M.; Uchida, S.; Miura, H.; Sumioka, K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *ACS Nano* **2008**, *2* (6), 1113-1116.
- ¹³⁰ Lei, B.-X.; Liao, J.-Y.; Zhang, R.; Wang, J.; Su, C.-Y.; Kuang, D.-B., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (35), 15228-15233.
- ¹³¹ Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Schmuki, P., *Electrochem. Commun.* **2005**, *7* (11), 1133-1137.
- ¹³² Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11* (1-2), 3-18.
- ¹³³ Wang, J.; Lin, Z., *Chem. Mater.* **2009**, *22* (2), 579-584.
- ¹³⁴ Ye, M.; Xin, X.; Lin, C.; Lin, Z., *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3214-3220.
- ¹³⁵ Zhu, K.; Vinzant, T. B.; Neale, N. R.; Frank, A. J., *Nano Lett.* **2007**, *7* (12), 3739-3746.
- ¹³⁶ Grimes, C.; Varghese, O. K.; Ranjan, S., *Light, Water, Hydrogen, The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer Science, Business Media: **2008**; p, 302-306.
- ¹³⁷ Mu, Q.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H., *J. Hazardous Mater.* **2011**, *188* (1-3), 363-368.
- ¹³⁸ Bang, J. H.; Kamat, P. V., *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (12), 1970-1976.
- ¹³⁹ Bwana, N., *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11* (8), 1917-1923.
- ¹⁴⁰ Feng, X.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A., *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 3781-3786.
- ¹⁴¹ He, X.; Hu, C.; Feng, B.; Wan, B.; Tian, Y., *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (11), J381-J385.
- ¹⁴² Kumar, A.; Madaria, A. R.; Zhou, C., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (17), 7787-7792.
- ¹⁴³ Liu, B.; Aydil, E. S., *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, *131* (11), 3985-3990.
- ¹⁴⁴ Wang, H.; Bai, Y.; Zhang, H.; Zhang, Z.; Li, J.; Guo, L., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (39), 16451-16455.
- ¹⁴⁵ Wang, M.; Bai, J.; Le Formal, F.; Moon, S.-J.; Cevey-Ha, L.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (5), 3266-3273.
- ¹⁴⁶ Wang, X.; Liu, Y.; Zhou, X.; Li, B.; Wang, H.; Zhao, W.; Huang, H.; Liang, C.; Yu, X.; Liu, Z.; Shen, H., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (34), 17531-17538.
- ¹⁴⁷ Zeng, Q.; Wu, L.; Zhang, Y.; Qi, B.; Zhi, J., *Scripta Materialia* **2010**, *62* (10), 810-813.
- ¹⁴⁸ Zhang, Y.; Gao, Y.; Xia, X. H.; Deng, Q. R.; Guo, M. L.; Wan, L.; Shao, G., *Mater. Lett.* **2010**, *64* (14), 1614-1617.
- ¹⁴⁹ Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1124-1129.
- ¹⁵⁰ Nakahira, A.; Kubo, T.; Numako, C., *Inorg. Chemistry* **2010**, *49* (13), 5845-5852.
- ¹⁵¹ Nian, J.-N.; Teng, H., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (9), 4193-4198.
- ¹⁵² Shao, F.; Sun, J.; Gao, L.; Yang, S.; Luo, J., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (5), 1819-1823.

- ¹⁵³ Tian, Z. R.; Voigt, J. A.; Liu, J.; McKenzie, B.; Xu, H., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12384-12385.
- ¹⁵⁴ Wang, Q.; Wen, Z.; Li, J., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (17), 6944-6949.
- ¹⁵⁵ Xu, H.; Tao, X.; Wang, D.-T.; Zheng, Y.-Z.; Chen, J.-F., *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (7), 2280-2285.
- ¹⁵⁶ Xu, Y.; Fang, X.; Xiong, J.; Zhang, Z., *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45* (7), 799-804.
- ¹⁵⁷ Zhang, Y. X.; Li, G. H.; Jin, Y. X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Zhang, L. D., *Chem. Phys. Letters* **2002**, *365* (3-4), 300-304.
- ¹⁵⁸ Imai, H.; Takei, Y.; Shimizu, K.; Matsuda, M.; Hirashima, H., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (12), 2971-2972.
- ¹⁵⁹ Cheng, Y.; Huang, W.; Zhang, Y.; Zhu, L.; Liu, Y.; Fan, X.; Cao, X., *Cryst.Eng.Comm.* **2010**, *12* (7), 2256-2260.
- ¹⁶⁰ Reddy, M. V.; Jose, R.; Teng, T. H.; Chowdari, B. V. R.; Ramakrishna, S., *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (9), 3109-3117.
- ¹⁶¹ Song, M. Y.; Ahn, Y. R.; Jo, S. M.; Kim, D. Y.; Ahn, J.-P., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 113113.
- ¹⁶² Hwang, S. H.; Kim, C.; Song, H.; Son, S.; Jang, J., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (10), 5287-5292.
- ¹⁶³ Krishnamoorthy, T.; Thavasi, V.; Ramakrishna, S., *Energy & Environ. Sci.* **2011**, *4* (8), 2807-2812.
- ¹⁶⁴ Nair, A. S.; Jose, R.; Shengyuan, Y.; Ramakrishna, S., *J. Colloid Interface sci.* **2011**, *353* (1), 39-45.
- ¹⁶⁵ Rouxel, J.; Tournoux, M.; Brec, R., *Soft chemistry route to new materials - Chimie Douce. J. Mater. Sci. Forum* 152-153.: **1994**.
- ¹⁶⁶ Chemseddine, A.; Jungblut, H.; Boulmaaz, S., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (30), 12546-12551.
- ¹⁶⁷ Gopalakrishnan, J., *Chem. Mater.* **1995**, *7* (7), 1265-1275.
- ¹⁶⁸ Takahashi, Y.; Ogiso, A.; Tomoda, R.; Sugiyama, K.; Minoura, H.; Tsuiki, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, *78* (8), 2563-2571.
- ¹⁶⁹ Henry, M.; Jolivet, J. P.; Livage, J., *Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. In Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Springer: **1992**; pp 153-206.
- ¹⁷⁰ Jolivet, J. P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences ; Paris. **1994**.
- ¹⁷¹ Jolivet, J.-P.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Chiche, D.; Tronc, E., *J. Sol-Gel Sci. Technology* **2008**, *46* (3), 299-305.
- ¹⁷² Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P., *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68* (5-6), 695-700.
- ¹⁷³ Pottier, A.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Mazerolles, L.; Jolivet, J.-P., *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (4), 1116-1121.
- ¹⁷⁴ Xie, R.-C.; Shang, J., *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (16), 6583-6589.
- ¹⁷⁵ Niederberger, M., *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (9), 793-800.
- ¹⁷⁶ Shiu, J.-W.; Lan, C.-M.; Chang, Y.-C.; Wu, H.-P.; Huang, W.-K.; Diao, E. W.-G., *ACS Nano* **2012**.
- ¹⁷⁷ Wu, H. B.; Hng, H. H.; Lou, X. W., *Adv. Mater.* **2012**, *24* (19), 2567-2571.
- ¹⁷⁸ Nonoyama, T.; Kinoshita, T.; Higuchi, M.; Nagata, K.; Tanaka, M.; Sato, K.; Kato, K., *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134* (21), 8841-8847.
- ¹⁷⁹ Durupthy, O.; Jeurgens, L. P. H.; Bill, J., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (5), 1624-1632.
- ¹⁸⁰ Kanie, K.; Sugimoto, T., *Chem. Commun.* **2004**, *0* (14), 1584-1585.
- ¹⁸¹ Li, J.; Yu, Y.; Chen, Q.; Li, J.; Xu, D., *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2111-2115.
- ¹⁸² Liu, M.; Piao, L.; Zhao, L.; Ju, S.; Yan, Z.; He, T.; Zhou, C.; Wang, W., *Chem. Commun.* **2010**, *46* (10), 1664-1666.
- ¹⁸³ Wu, H. B.; Chen, J. S.; Lou, X. W.; Hng, H. H., *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4082-4084.
- ¹⁸⁴ Menzel, R.; Cottam, B. F.; Ziemian, S.; Shaffer, M. S. P., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (24), 12172-12178.
- ¹⁸⁵ Wang, X.; Li, Y., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (19), 7522-7534.
- ¹⁸⁶ Cozzoli, P. D.; Kornowski, A.; Weller, H., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14539-14548.
- ¹⁸⁷ Buonsanti, R.; Grillo, V.; Carlino, E.; Giannini, C.; Kipp, T.; Cingolani, R.; Cozzoli, P. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (33), 11223-11233.
- ¹⁸⁸ Buonsanti, R.; Carlino, E.; Giannini, C.; Altamura, D.; De Marco, L.; Giannuzzi, R.; Manca, M.; Gigli, G.; Cozzoli, P. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**.

- ¹⁸⁹ Wu, B.; Guo, C.; Zheng, N.; Xie, Z.; Stucky, G. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, *130* (51), 17563-17567.
- ¹⁹⁰ Dinh, C.-T.; Nguyen, T.-D.; Kleitz, F.; Do, T.-O., *ACS Nano* **2009**, *3* (11), 3737-3743.
- ¹⁹¹ Gonzalo-Juan, I.; McBride, J. R.; Dickerson, J. H., *Nanoscale* **2011**, *3* (9), 3799-3804.
- ¹⁹² Yang, X. H.; Li, Z.; Liu, G.; Xing, J.; Sun, C.; Yang, H. G.; Li, C., *CrystEngComm* **2010**, *13* (5), 1378-1383.
- ¹⁹³ Li, X.-L.; Peng, Q.; Yi, J.-X.; Wang, X.; Li, Y., *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2383-2391.
- ¹⁹⁴ Wang, X.; Li, Y., *Chem. Commun.* **2007**, (28), 2901-2910.
- ¹⁹⁵ Sakka, Y.; Uchikoshi, T., *KONA Powder and Particle Journal* **2010**, *28*, 74-90.
- ¹⁹⁶ Boccaccini, A. R.; Kaya, C.; Shaffer, M. S. P., *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. Springer: 2012, 157-158.
- ¹⁹⁷ Corni, I.; Ryan, M. P.; Boccaccini, A. R., *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28* (7), 1353-1367.
- ¹⁹⁸ Dickerson, J. H.; Boccaccini, A. R., *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. Springer: 2012, 131-134.
- ¹⁹⁹ Besra, L.; Liu, M., *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (1), 1-61.
- ²⁰⁰ Fukada, Y.; Nagarajan, N.; Mekky, W.; Bao, Y.; Kim, H.-S.; Nicholson, P., *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (3), 787-801.
- ²⁰¹ Sarkar, P.; Nicholson, P. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (8), 1987-2002.
- ²⁰² Van der Biest, O. O.; Vandeperre, L. J., *Annual Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29* (1), 327-352.
- ²⁰³ Zhitomirsky, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97* (1-3), 277-315.
- ²⁰⁴ Hamaker, H. C., *Transactions of the Faraday Society* **1940**, *35* (0), 279-287.
- ²⁰⁵ Hamaker, H. C.; Verwey, E. J. W., *Transactions of the Faraday Society* **1940**, *35* (0), 180-185.
- ²⁰⁶ Koelmans, H., *Philips Res. Rep.* **1955**, *10*, 161-193.
- ²⁰⁷ Grillon, F.; Fayeulle, D.; Jeandin, M., *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11* (5), 272-275.
- ²⁰⁸ Boccaccini, A. R.; Roether, J. A.; Thomas, B. J.; Shaffer, M. S.; Chavez, E.; Stoll, E.; Minay, E. J., *Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi* **2006**, *114* (1), 1-14.
- ²⁰⁹ Clasen, R., *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. Springer: 2012, 217-266.
- ²¹⁰ Zhitomirsky, I., *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (24), 8186-8195.
- ²¹¹ Boccaccini, A.; Keim, S.; Ma, R.; Li, Y.; Zhitomirsky, I., *J. Royal Soc. Interface* **2010**, *7* (Suppl 5), S581-S613.
- ²¹² Bekyarova, E.; Thostenson, E.; Yu, A.; Kim, H.; Gao, J.; Tang, J.; Hahn, H.; Chou, T.-W.; Itkis, M.; Haddon, R., *Langmuir* **2007**, *23* (7), 3970-3974.
- ²¹³ Choi, H.; Kim, H.; Hwang, S.; Han, Y.; Jeon, M., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (21), 7548-7551.
- ²¹⁴ Wu, Z. S.; Pei, S.; Ren, W.; Tang, D.; Gao, L.; Liu, B.; Li, F.; Liu, C.; Cheng, H. M., *Adv. Mater.* **2009**, *21* (17), 1756-1760.
- ²¹⁵ Lee, V.; Whittaker, L.; Jaye, C.; Baroudi, K. M.; Fischer, D. A.; Banerjee, S., *Chem. Mat.* **2009**, *21* (16), 3905-3916.
- ²¹⁶ Acevedo-Peña, P.; González, I., *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *17* (2), 519-526.
- ²¹⁷ Chang, H.; Su, H.-T.; Chen, W.-A.; David Huang, K.; Chien, S.-H.; Chen, S.-L.; Chen, C.-C., *Sol. Energy* **2010**, *84* (1), 130-136.
- ²¹⁸ Grinis, L.; Dor, S.; Ofir, A.; Zaban, A., *J. Photochem. Photobio. A* **2008**, *198* (1), 52-59.
- ²¹⁹ Grinis, L.; Kotlyar, S.; Rühle, S.; Grinblat, J.; Zaban, A., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *20* (2), 282-288.
- ²²⁰ Tan, W.; Yin, X.; Zhou, X.; Zhang, J.; Xiao, X.; Lin, Y., *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (19), 4467-4472.
- ²²¹ Liou, Y.-J.; Hsiao, P.-T.; Chen, L.-C.; Chu, Y.-Y.; Teng, H., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (51), 25580-25589.
- ²²² Reichmann, M. G.; Hollander, F. J.; Bell, A. T., *Acta Crystallographica Sect. C* **1987**, *43* (9), 1681-1683.
- ²²³ Thèse de l'Université de Nantes, H. Sutrisno, *Synthèse et caractérisation d'oxydes de titane (TiO₂) micro-mésosstructurés à dimensionnalité contrôlée (0D, 1D, 2D 3D)*. **2001**.
- ²²⁴ L. Brohan; H. Sutrisno; Y. Piffard; M. Caldes; O. Joubert; Puzenat, E.; A. Rouet. International Publication N° WO 03/064324 A3 (07/08/2003); European (EP) CNRS patent n° 03 734 737.4 (14.01.2003); United States (US) CNRS patent n° 2007- 0041890, (February 22, 2007); Japan (JP) CNRS patent n° 2003-563956 (03/08/2004);

²²⁵ Liu, C.-E.; Rouet, A.; Sutrisno, H.; Puzenat, E.; Terrisse, H.; Brohan, L.; Richard-Plouet, M., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (14), 4739-4748.

²²⁶ Peng, C.-W.; Ke, T.-Y.; Brohan, L.; Richard-Plouet, M.; Huang, J.-C.; Puzenat, E.; Chiu, H.-T.; Lee, C.-Y., *Chem. Mater.* **2008**, *20* (7), 2426-2428.

²²⁷ Thèse de l'Université de Nantes, A. Rouet, *De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie.* **2005**.

²²⁸ Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques.* **2011**.

²²⁹ Karpinski, A.; Berson, S.; Terrisse, H.; Mancini-Le Granvalet, M.; Guillerez, S.; Brohan, L.; Richard-Plouet, M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *116* (0), 27-33.

Annexe 1

Formule chimique	[Ti ₈ O ₁₂ (H ₂ O) ₂₄]Cl ₈ .HCl.7H ₂ O	
Masse molaire(g.mol ⁻¹)	1453,75	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	Cc	
Z	4	
Description du cristal	Irrégulier incolore	
Température	293K	150K
Dimensions du cristal (mm)	0,5 × 0,35 × 0,20	0,40 × 0,25 × 0,20
a(Å)	20,3152(11)	20,3076(12)
b(Å)	11,718(7)	11,6931(6)
c(Å)	24,2606(16)	24,1853(15)
α(°)	90,0	90,0
β(°)	111,136(7)	114,140(7)
γ(°)	90,0	90,0
V(Å ³)	5387(3)	5240,8(5)
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,793	1,762
Densité expérimentale (g.cm ⁻³)	1,798	
Coefficient d'absorption linéaire(mm ⁻¹)	1,662	1,708

**Chapitre II - Hydrolyse du précurseur
[Ti₈O₁₂ (H₂O)₂₄]Cl₈, HCl, 7 H₂O
en milieu alcoolique en présence
d'agents structurants**

Sommaire

Introduction	69
II.1 Hydrolyse de Ti_8O_{12} dans différents milieux alcooliques en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium	71
II.1.1. Protocole de synthèse	71
II.1.2. Diffraction des rayons X et spectrométrie Raman	72
II.1.3. Etude par Microscopie Electronique à Transmission	74
II.1.4. Identification des espèces adsorbées sur le TiO_2	76
II.1.4.a Etude par spectroscopie FTIR	77
II.1.4.b Etude par ATG et spectrométrie de masse	78
Discussion	81
II.2 Hydrolyse de Ti_8O_{12} en milieu éthanolique en présence d'acide oléique et/ou d'oleylamine	83
II.2.1 Protocole de synthèse	83
II.2.2. Effet du rapport molaire $R = OA/OM$	85
II.2.2.a Caractérisation par diffraction des rayons X	85
II.2.2.b. Etude par spectroscopie Raman	87
II.2.2.c. Etude par microscopie électronique à transmission	89
II.2.4. Influence de la température	96
II.2.4.a Caractérisation par diffraction des rayons X	97
II.2.4.b Etude par spectroscopie Raman	98
II.2.4.c Etude par microscopie électronique à transmission.....	99
II.2.5. Influence de la concentration en Ti^{4+}	103
II.2.6. Influence de la quantité en surfactants : cas de l'oleylamine	105
II.2.7. Influence du temps de synthèse	108
Discussion	111
Conclusion	115
Bibliographie	117
Annexe 1	119
Annexe 2	120

Annexe 3 **121**

Annexe 4 **122**

Introduction

Dans le paragraphe I.3, nous avons montré la nécessité de contrôler à la fois la taille, la forme et la variété des cristaux de TiO_2 pour leur intégration sous forme de couches denses ou nanostructurées dans des cellules solaires de 3^{ème} génération. Cette nano-structuration est notamment accessible grâce à l'utilisation d'agents structurants tels que les surfactants. En poursuivant les travaux d'A. Rouet¹, C.-E. Liu a montré que la présence de carbonates en surface de nanocristaux de TiO_2 de structure brookite ($R = \text{Ti}/\text{OH} = 0,6$) et anatase ($R = \text{Ti}/\text{OH} = 0,8$), synthétisés à partir de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, peut induire des déformations structurales dans le réseau TiO_2 .² Les carbonates sont principalement issus de l'absorption du CO_2 atmosphérique dans le mélange réactionnel en raison de son pH basique. Ces travaux ont montré également la possibilité d'orienter la croissance des cristaux et de moduler leur taille, en ajoutant des ions malonates.

Dans ce chapitre, nous présentons différentes stratégies de synthèse permettant d'améliorer la cristallinité du TiO_2 et de contrôler la morphologie des cristaux obtenus par chimie douce à partir de l'hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, noté Ti_8O_{12} . Tout d'abord, les travaux effectués par C.-E. Liu ont été complétés afin de limiter la présence de carbonates et d'améliorer la cristallinité du TiO_2 de variété anatase. Pour cela, l'influence de différents solvants de type alcool sur la formation de cristaux de TiO_2 a été évaluée. Dans une deuxième partie, une nouvelle voie de synthèse du TiO_2 est présentée. Elle est basée sur l'hydrolyse du Ti_8O_{12} en présence de surfactants, acide oléique (OA) et/ou oleylamine (OM), dans l'éthanol. Dans ces deux parties, les produits de synthèse ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopies FTIR et Raman, Microscopie Électronique à Transmission (MET) et Analyse Thermogravimétrique (ATG) couplée à la Spectrométrie de Masse (SdM).

II.1 Hydrolyse de Ti_8O_{12} dans différents milieux alcooliques en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium

II.1.1. Protocole de synthèse

La synthèse est basée sur le protocole développé par A.Rouet¹ rappelé ci-après. 1,163 g du précurseur Ti_8O_{12} obtenu au laboratoire et 1,495 g de TMAOH, 5 H_2O commercial ($R = Ti/TMAOH = 0,8$) sont introduits dans 10 mL d'eau ultrapure dans une bombe en téflon de 47 mL et agités pendant 1h. Après un traitement en autoclave à 120°C pendant 48h, les produits de synthèse sont lavés et centrifugés trois fois avec 50 mL d'eau ultrapure, pour éliminer le TMAOH et le TMAOH résiduels, puis sont séchés à l'étuve à 120°C.

D'après les travaux de C.-E. Liu², l'équation bilan de la réaction de l'hydrolyse de Ti_8O_{12} par TMAOH en milieu aqueux, pour $R = 0,8$, peut s'écrire de la façon suivante (**Schéma 1**) :

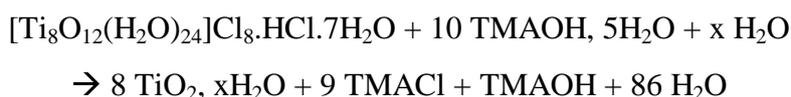


Schéma 1: Hydrolyse du précurseur Ti_8O_{12} en présence de TMAOH, 5 H_2O pour $R = 0,8$.

Alors que la synthèse des cristaux de TiO_2 effectuée par A. Rouet et C.-E. Liu était faite dans l'eau, nous avons utilisé un solvant de type alcool en fixant les autres conditions de synthèse. L'éthanol (EtOH) et l'isopropanol (IPA) ont été choisis car ils permettent une dissolution complète du précurseur, ils sont peu coûteux et non toxiques. Ainsi, 1,163 g de cristaux de Ti_8O_{12} sont légèrement broyés dans 10 mL d'alcool puis mis sous agitation pendant environ 1h30 dans un bécher couvert afin de limiter l'évaporation. Ensuite, 1,495 g de TMAOH, 5 H_2O (TMAOH) sont ajoutés pour obtenir $R = 0,8$. Après agitation pendant 1 h, les réactifs sont placés ensuite dans des bombes en téflon pour subir un traitement en autoclave à 120°C pendant 48h. Pour finir, les produits, qui se présentent sous la forme de solutions laiteuses, sont lavés et récupérés par filtration avec 150 mL d'eau ultrapure puis séchés à l'étuve à 120°C. Les échantillons correspondant à la synthèse dans l'éthanol et l'isopropanol sont notés EtOH et IPA, respectivement.

II.1.2. Diffraction des rayons X et spectrométrie Raman

Les diagrammes de diffraction des rayons X sont acquis sur le diffractomètre D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano de $2\theta = 5$ à 80° (pas de 0.01° , 1 s/pas). Afin de limiter les effets de texturation, la poudre, préalablement broyée, est aplanie avec une plaque de verre à surface granuleuse.

Les études structurales complémentaires ont été faites avec le spectromètre Raman à transformée de Fourier Bruker RFS 100. La spectrométrie Raman est une technique de caractérisation plus sensible que la diffraction des rayons X pour identifier la présence éventuelle de différentes variétés du dioxyde de titane. De plus, cette technique ne nécessite que quelques milligrammes de poudre pour une mesure. La longueur d'onde d'excitation du laser est 1064 nm. Pour chaque échantillon et afin d'optimiser le rapport signal/bruit, 100 balayages de la zone spectrale sont effectués avec la puissance maximale de 340 mW.

La **Figure 25** présente les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre mesurés pour les synthèses effectuées avec $R = \text{Ti/TMAOH} = 0,8$ dans l'eau, l'éthanol et l'isopropanol. Seule la phase TiO_2 anatase (JCPDF N° 89-4921)³ est observée, à l'échelle de la diffraction des rayons X, pour les échantillons synthétisés dans l'eau et dans l'éthanol. Dans le cas de l'eau, la phase anatase est la phase attendue dans ces conditions. Cette variété est également obtenue avec l'éthanol et l'isopropanol. Cependant, la phase rutile (JCPDF N° 71-0650) apparaît en plus de l'anatase dans le cas de l'isopropanol. Le rutile semble être la phase minoritaire.

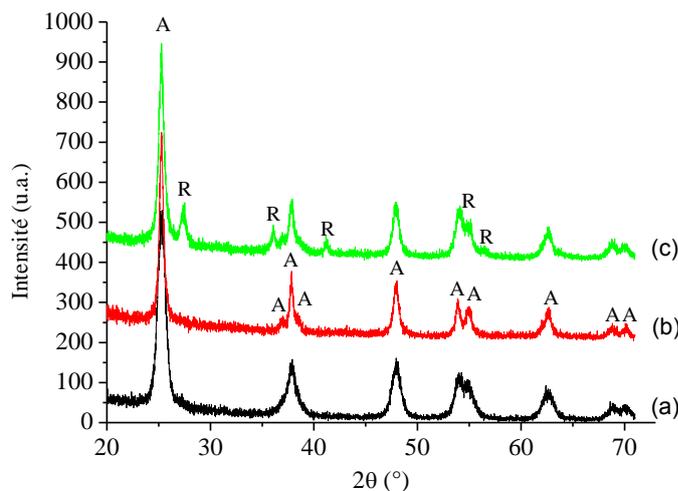


Figure 25. Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres après lavage à l'eau ultrapure et séchage pour les synthèses : (a) dans l'eau, (b) dans l'éthanol et (c) dans l'isopropanol.

La taille des cristallites d'anatase, déterminée à partir des affinements de Le Bail avec JANA 2006⁴, est proche de 20 nm pour les trois échantillons. La substitution de l'eau par l'un de ces alcools n'a donc pas d'influence significative sur la taille des cristaux.

La **Figure 26** montre les spectres Raman enregistrés pour chaque échantillon et normalisés par l'intensité du pic du mode E_g (1), situé à 145 cm^{-1} . La phase anatase est détectée dans les différents cas caractérisée par les pics à $145, 196, 399, 516$ et 638 cm^{-1} . Les positions des bandes les plus intenses et leurs intensités sont relativement proches pour la variété anatase. Néanmoins, la présence d'un pic à 448 cm^{-1} indique que la phase rutile est présente en faible quantité pour la poudre synthétisée dans l'éthanol ce qui n'a pas pu être détecté par diffraction des rayons X. En résumé, les synthèses dans ces deux alcools conduisent majoritairement au TiO_2 anatase avec un peu de rutile.

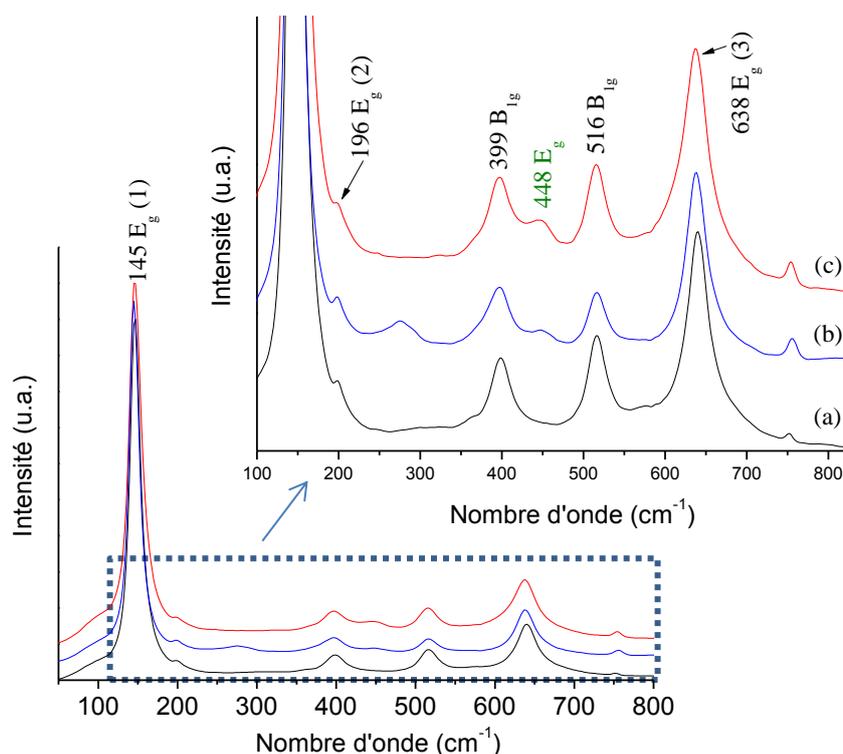


Figure 26. Spectres Raman des échantillons synthétisés dans les différents solvants polaires : (a) l'eau, (b) l'éthanol et (c) l'isopropanol. Les modes de vibration pour chaque pic sont indiqués en noir pour l'anatase et en vert pour le rutile.

La présence de phase rutile pourrait être due à l'hétérogénéité du pH dans le mélange réactionnel. En effet, les études antérieures sur ce système ont montré que la phase rutile apparaît à des pH plus acides ($R > 1$). Généralement, c'est la phase rutile que l'on retrouve

pour des synthèses en milieu acide. Les conditions d'obtention des phases anatase et rutile sont donc relativement proches. D'autre part, l'éthanol ($\epsilon = 24,3$) et l'isopropanol ($\epsilon = 18,3$) possèdent les constantes diélectriques les plus faibles parmi les trois solvants étudiés. Plus la constante diélectrique d'un solvant est faible, moins il est dissociant. Un solvant dissociant facilite la dispersion des espèces chargées telles que les ions en solution. En outre, l'éthanol et l'isopropanol permettent une moins bonne dissolution d'un solide ionique comme le Ti_8O_{12} au contraire de l'eau ($\epsilon = 78,54$) qui permet une meilleure dissolution de ce dernier. De plus, une plus faible solvation du précurseur et des ions TMA^+ et OH^- par ces alcools pourrait induire des variations du pH local dans le mélange favorisant notamment l'apparition de la phase rutile. Nous allons voir dans les études suivantes si la variation du pH local a pu avoir une influence sur la présence de distorsions dans le réseau des cristaux de TiO_2 anatase et de carbonates adsorbés.

II.1.3. Etude par Microscopie Electronique à Transmission

Dans cette partie, la morphologie et la présence éventuelle de distorsions du réseau TiO_2 ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (Hitachi H9000 NAR, tension d'accélération de 300 kV). Les poudres sont dispersées dans un petit volume d'éthanol à l'aide d'un bain ultrason. Une goutte du surnageant de la suspension est ensuite déposée et laissée à sécher sur une grille (carbone/Cu). Comme une étude complète par HRTEM pour les échantillons préparés en milieu aqueux, a déjà été effectuée par C.-E. Liu pendant sa thèse, l'étude suivante est focalisée sur les échantillons obtenus dans l'éthanol et l'isopropanol. Les simulations ont été conduites dans le logiciel JEMS⁵. Les paramètres atomiques de l'anatase utilisés ($a = 3,784 \text{ \AA}$ et $c = 9,515 \text{ \AA}$) pour toutes les simulations de microscopie ont été extraits de la référence (JCPDF 78-2486).

La **Figure 27** montre que les cristaux de TiO_2 pour les deux alcools ne présentent pas de géométrie particulière, ni d'orientation préférentielle avec une taille moyenne proche de 20 nm comme dans le cas de l'eau. L'utilisation de l'éthanol ou de l'isopropanol ne semble pas avoir d'impact significatif sur la morphologie et la taille des cristallites. Les clichés de diffraction expérimentale pour EtOH (**Figure 28(c)**) et IPA (**Figure 29(c)**) orientés selon l'axe de zone [111] ne montrent pas d'écart à ceux simulés. Les taches observées respectent bien les conditions spéciales de réflexion du groupe $I4_1/amd$ de l'anatase : hkl avec $h+k+l=2n$; $hk0$, $h,k=2n$; hkl , $2h+l=4n$; $0kl$, $k+l=2n$; $00l$, $l=4n$.

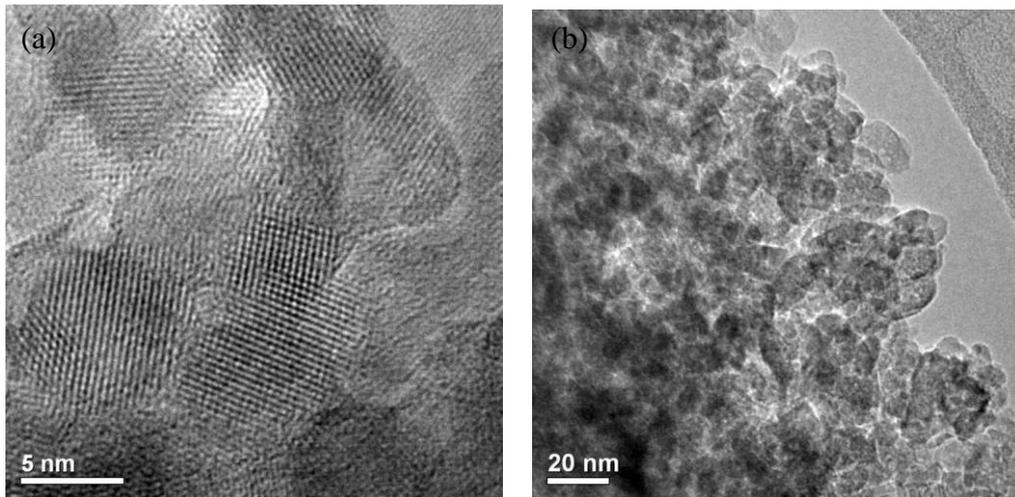


Figure 27. Images MET de cristaux de TiO_2 anatase synthétisés : (a) dans EtOH et (b) dans IPA.

Cependant, on remarque dans les deux cas, deux taches supplémentaires selon la direction $[-110]$ qui sont attribuées à un effet de double diffraction. Les images haute-résolution de cristaux d'anatase prises pour EtOH et IPA selon l'axe de zone $[111]$ sont montrées **Figure 28(b)** et **Figure 29(b)**, respectivement.

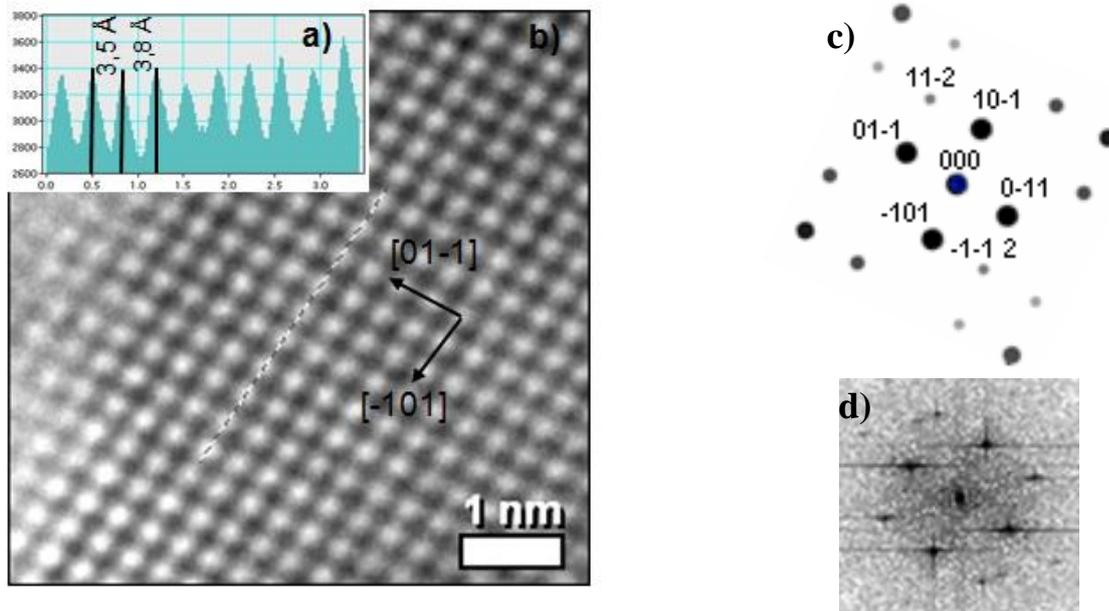


Figure 28. Images de MET à haute résolution, d'un cristal de TiO_2 anatase pour la synthèse dans l'éthanol : (a) histogramme obtenu le long de la ligne en pointillé sur l'image MET, (b) image en haute résolution prise selon l'axe de zone $[111]$, (c) cliché de diffraction simulé avec le programme JEMS, (d) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de ce cristal.

Selon l'axe de zone $[-101]$, quelques irrégularités dans la distance entre les spots blancs du réseau sont constatées. Notamment, des alternances de distances courtes et longues

sont mises en dans les deux échantillons. Ceux-ci ne se manifestent pas de manière régulière comme il a été vu précédemment dans l'étude avec l'eau.¹⁻² Selon la rangée [-101], les spots blancs peuvent montrer des écarts par rapport à l'alternance régulière attendue de 3,8 Å pour l'anatase massif normale.⁶⁻⁷ Par exemple, ces irrégularités s'illustrent sur les histogrammes par des distances courtes et longues valant tantôt 3,3 Å et 3,8 Å, tantôt 3,1 Å et 3,8 Å, pour EtOH (**Figure 28(a)**) et IPA (**Figure 29(a)**), respectivement. Cependant, aucun abaissement de symétrie n'est clairement constaté sur l'ensemble du réseau de ces deux cristaux puisque ces modulations ne sont pas régulières.

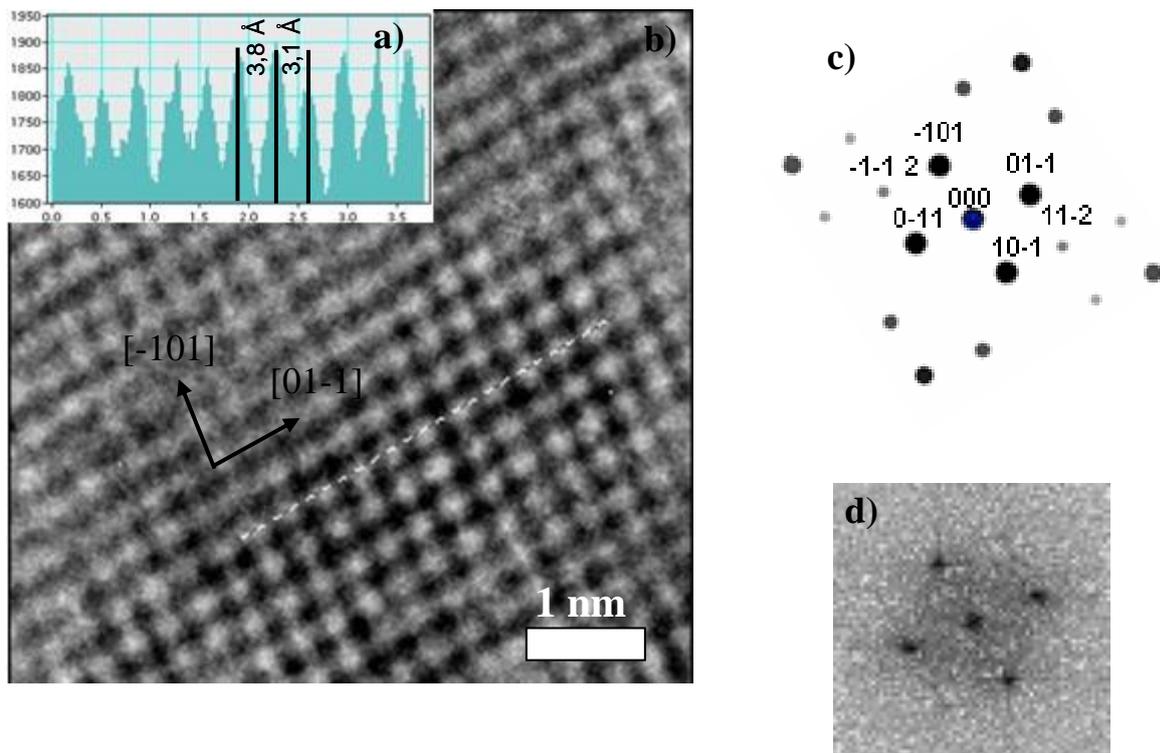


Figure 29. Images de MET à haute résolution d'un cristal de TiO_2 anatase obtenu dans l'isopropanol : (a) Histogramme correspondant à la ligne en en pointillée sur l'image MET, (b) cristal orienté selon l'axe de zone [111], (c) cliché de diffraction simulé avec le programme JEMS, (d) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de ce cristal.

II.1.4. Identification des espèces adsorbées sur le TiO_2

Afin de vérifier si l'origine des distorsions structurales provient de l'adsorption d'ions carbonates et/ou d'hydrogencarbonates sur le réseau TiO_2 , des caractérisations complémentaires ont été réalisées sur les échantillons EtOH et IPA.

II.1.4.a Etude par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) permet notamment d'obtenir la signature vibrationnelle de certaines molécules et/ou impuretés présentes dans des poudres céramiques. Nous avons mis en œuvre cette technique pour les poudres EtOH et IPA afin d'identifier l'origine des distorsions structurales sur ces échantillons. Les mesures FTIR ont été faites sur l'appareil Bruker Vertex 7.0. La gamme d'étude s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Pour cela, 300 mg de KBr sont broyés avec environ 5 mg d'échantillon pulvérulent puis pressés afin de réaliser une pastille transparente et acquérir le spectre en transmission dans la gamme spectrale choisie.

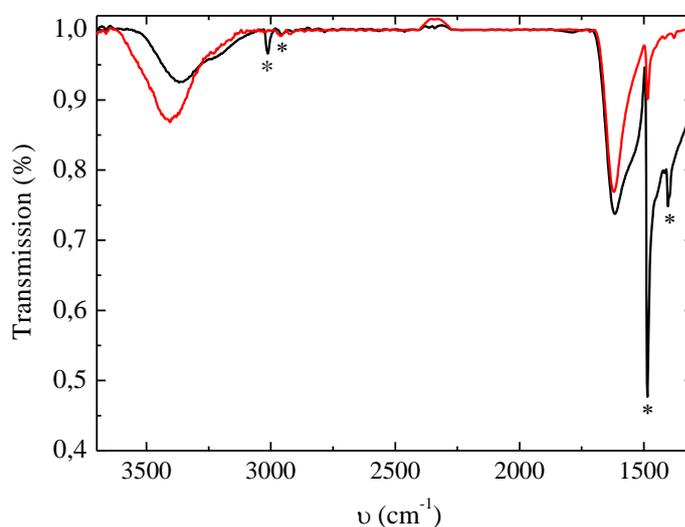


Figure 30. Spectres Infra-Rouge pour les pastilles réalisées à partir des poudres EtOH (noir) et IPA (rouge). Les astérisques identifient les pics caractéristiques du TMA^+ .

Les spectres FTIR sont présentés dans la **Figure 30**. Mise à part la présence de TMA^+ provenant du chlorure de tétraméthylammonium résiduel (**Schéma 1**), les spectres FTIR révèlent plusieurs bandes caractéristiques de l'eau et des carbonates pour les deux échantillons. La quantité de TMACl résiduel est beaucoup plus importante pour l'échantillon obtenu dans l'éthanol au regard de leur intensité relative respective. Les bandes larges de vibration pour l'eau se situent vers 3400 cm^{-1} pour la bande d'élongation de la liaison O-H, $\nu(\text{O-H})$ et à 1620 cm^{-1} pour la vibration de déformation, $\delta(\text{H-O-H})$. La deuxième est similaire dans les deux échantillons mais la première est légèrement décalée vers les plus hautes fréquences pour IPA ce qui pourrait être dû une différence de modes de liaison pour les

solvants physisorbés autre que l'eau ou l'isopropanol. Les bandes qui nous intéressent principalement sont celles des carbonates. Leur présence se manifeste par deux bandes : l'une située à environ 1560 cm^{-1} qui forme un épaulement avec la bande précédente et l'autre, peu visible, située vers 1485 cm^{-1} qui se superpose avec la bande intense du TMA^+ à la même position. Des carbonates adsorbés sont donc présents dans ces échantillons tout comme ceux synthétisés dans l'eau.²

II.1.4.b Etude par ATG et spectrométrie de masse

Malgré la confirmation de la présence d'eau, de groupements carbonates et hydroxydes dans les échantillons obtenus dans l'alcool, il est nécessaire de regarder la stabilité thermique de ces espèces pour les caractériser. Afin de différencier le type d'adsorbats et la force de leurs liaisons, des études par Analyse Thermo-gravimétrique (ATG) et Spectrométrie de Masse (SpM) ont été menées.

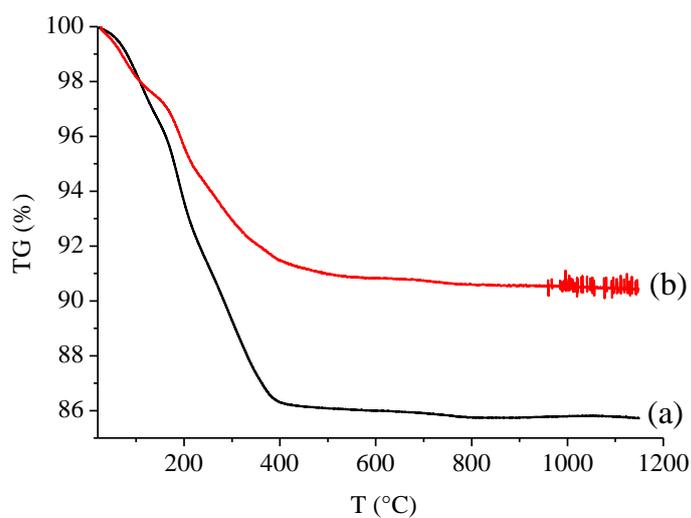


Figure 31. Etude par ATG réalisée sous argon à 5 °K/min sur les échantillons synthétisés en milieu : (a) EtOH et (b) IPA.

Cette technique a déjà fait ses preuves dans les travaux de C.-E. Liu. Le matériel utilisé pour les mesures est une balance SETARAM TG-ATG 92 couplée à un spectromètre de masse de type LEYBOLD INFICON. La **Figure 31** montre les courbes ATG enregistrées entre 20 et 1200 °C sous argon pour les poudres EtOH et IPA. La rampe de température est de 5 K/min . La perte de masse totale est $14,3\%$ pour ETOH et $9,5\%$ pour IPA. Ces différences

peuvent s'expliquer principalement par la présence de TMACl résiduel dans des proportions différentes qui n'a pas été complètement éliminé lors de l'étape de lavage/séchage.

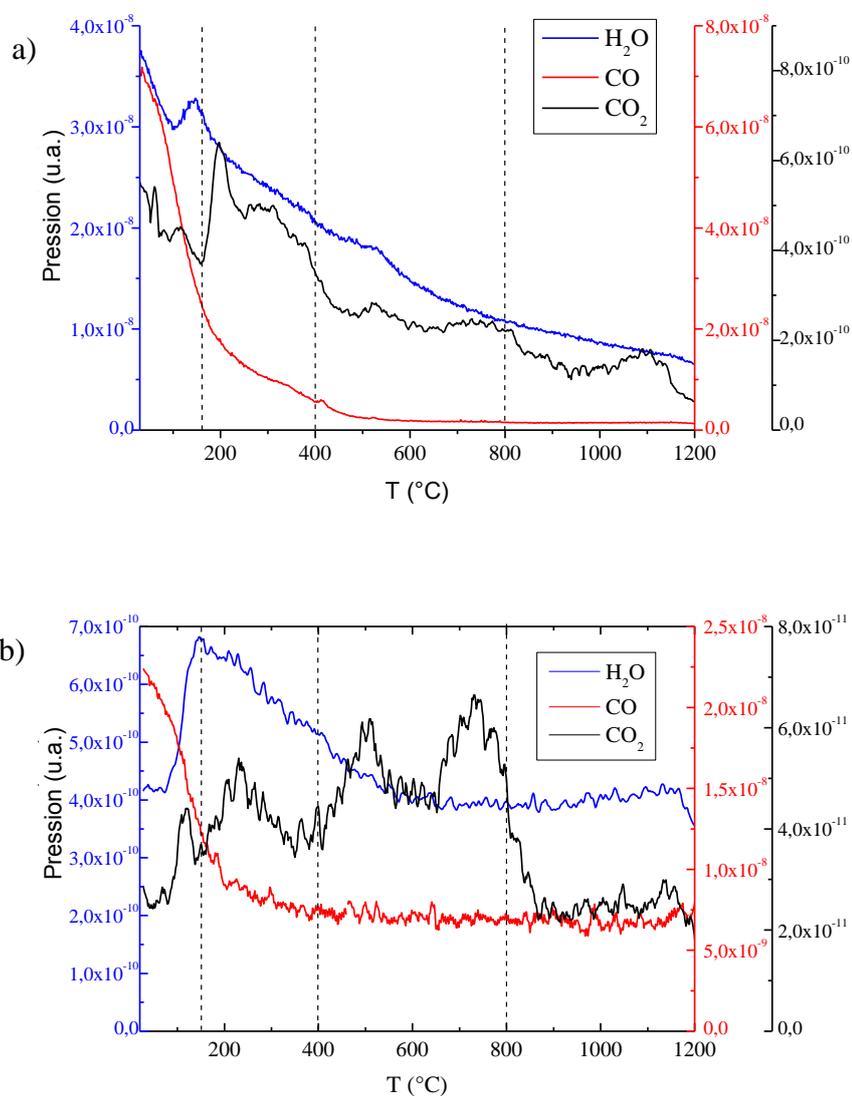


Figure 32. Etude de spectrométrie de masse couplée à l'ATG sous argon pour les poudres synthétisées en milieu : (a) EtOH et (b) IPA.

En effet, la différence en perte de masse est située principalement entre la température ambiante et 400°C, température au-delà de laquelle le TMACl est complètement décomposé.¹ Les courbes de spectrométrie de masse (voir paragraphe suivant) confirment également cette interprétation, avec des pertes de masse correspondant au NO (m/z , masse/charge de l'espèce détectée = 30), au NO₂ ($m/z = 46$), et à la triméthylamine (TMA, $m/z = 59$).

L'ATG couplée à la spectrométrie de masse (**Figure 32**) permet d'identifier avec précision les espèces adsorbées, lors de leurs décompositions.

L'allure des courbes ATG pour les deux échantillons est relativement différente mais toutes deux peuvent être divisées en trois parties. Une première perte de masse associée à l'eau ($m/z = 18$) et aux carbonates adsorbés sur les cristaux est relevée entre la température ambiante et 200°C . En effet, cette perte est associée principalement à un départ de CO ($m/z = 28$) avec un peu de CO_2 ($m/z = 44$) pour les deux échantillons. Mis à part la décomposition du TMACl restant, la deuxième perte de masse, entre 200 et 400°C , est attribuée au CO_2 et à l'eau. Le départ du CO_2 a également lieu entre 400°C à 800°C avec notamment, deux pics situés à 500 et 735°C . Les différences de température pour les pertes du CO_2 sont à associer aux différentes énergies de liaison de l'adsorbat avec le réseau TiO_2 . Après 800°C , aucune perte de masse n'est observable sur la courbe ATG dans les deux cas. La perte d'eau se retrouve sur toute la gamme de température mais est importante seulement entre 100 et 400°C . Ceci suggère la présence d'eau adsorbée avec différentes énergies de liaison sur le TiO_2 . Pour les plus hautes températures, l'eau provient essentiellement de la déshydratation de la surface des cristaux (Ti-OH) pour former des liaisons Ti-O-Ti entre les particules.

Ces résultats sont plutôt en bon accord avec ceux obtenus par spectrométrie Infra-Rouge avec l'eau.² Cependant certaines différences sont constatées par rapport à la synthèse dans l'eau. La première concerne le départ du monoxyde de carbone. Ici, les pics de CO sont détectés principalement à basse température ($<200^{\circ}\text{C}$) et sont très faibles au-delà de cette limite. Alors que dans le cas de synthèse en milieu aqueux, le CO dégaze fortement entre 200 et 1100°C sous forme de plusieurs pics. Deuxièmement, ici c'est le CO_2 qui donne plusieurs pics à partir de 150°C en allant jusqu'à 800°C . Cette différence suggère que la nature et la forme des espèces carbonatées adsorbées sur le réseau TiO_2 sont un peu différentes dans le cas des synthèses en milieu alcoolique ou aqueux.

En effet, C.-E. Liu explique dans sa thèse que les carbonates adsorbés peuvent être liés au cation métallique sur le site de lacunes d'oxygène sous deux formes : monodentate et/ou bidentate (cf. partie I.6.3). Les départs de CO et CO_2 dans l'analyse ATG-SdM avaient été associés à la décomposition des espèces carbonatées, hydrogénocarbonates et carbonates, respectivement, suivant la **Figure 22** (cf. chapitre I, partie I.6.2). Ici, le CO_2 dégazé à hautes températures au lieu du CO pourrait indiquer que les carbonates ne sont pas les seules espèces carbonatées présentes. Les hydrogénocarbonates semblent être également adsorbés en grande quantité sur le réseau TiO_2 .

Discussion

L'étude ci-dessus a été menée afin de déterminer si la cristallinité du TiO_2 obtenu par chimie douce peut être améliorée en substituant le solvant aqueux¹⁻² par un solvant de type alcool (EtOH et IPA). Cette modification du protocole n'a pas permis d'empêcher l'adsorption d'espèces carbonatées sur les échantillons dans les deux cas, EtOH et IPA d'après les différentes caractérisations utilisées. L'apparition d'un peu de phase rutile en plus de l'anatase a également été observée dans les deux cas.

La présence de carbonates et d'hydrogénocarbonates adsorbés sur le réseau TiO_2 est confirmée par FTIR et ATG/SdM. Ces deux espèces sont donc présentes dans le mélange réactionnel en utilisant ces alcools. Même si l'existence de ces adsorbats n'a pas eu d'influence significative sur la symétrie globale du réseau TiO_2 anatase, des distorsions structurales locales sont mises en évidence par HRTEM. Ces modulations pourraient être dues à l'adsorption conjuguée d'hydrogénocarbonates et de carbonates. D'après les travaux antérieurs, leurs modes d'adsorption respectifs sur le réseau pourraient induire ou non des modifications structurales.² D'après C.-E. Liu, les ions hydrogénocarbonates sont adsorbés de manière monodentate contrairement aux carbonates qui se présentent majoritairement sous la forme bidentate (*cf.* partie I.6.2). Cette dernière forme d'adsorption peut introduire la succession de distances courtes et longues le long de l'enchaînement des octaèdres Ti-O_6 mise en évidence par étude MET. La présence conjointe d'espèces carbonatées sous forme monodentate (hydrogénocarbonates et/carbonates) et bidentate (carbonates) serait responsable de ces inhomogénéités dans les distorsions du réseau TiO_2 préparé dans les alcools. En outre, l'hypothèse d'une variation du pH local (constatée par l'apparition du rutile) pourrait expliquer la présence accrue d'ions HCO_3^- . Les modifications du pH local jouent fortement sur l'équilibre des espèces $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. La première est majoritaire à des pH proche de la neutralité alors que l'autre l'est à des pH >10.

Un autre point qui reste à éclaircir concerne la présence rémanente de carbonates dans l'étude avec les alcools. La carbonatation de l'eau purifiée est bien connue et résulte de l'adsorption quasi inévitable du CO_2 atmosphérique, favorisée à pH basique. En effet, les carbonates sont très solubles dans l'eau. Par contre, leur solubilité est plus faible dans les solutions de type alcool comme le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol.⁸⁻¹⁰ Outre la basicité du mélange réactionnel, comment expliquer la forte présence de carbonates chimisorbés sur les particules de TiO_2 après synthèse et lavage ?

En se basant sur la littérature, il est possible d'apporter des éléments de réponse à cette interrogation. Tout d'abord, Sipos *et al.*¹⁰ et Tanczos *et al.*⁸ indiquent que les impuretés dans les réactifs commerciaux à base d'hydroxyde comme le TMAOH sont le plus souvent des carbonates. Le taux d'impuretés de type carbonates dans ces bases est situé généralement autour de 2-3% en masse.^{8, 10} Les carbonates se forment par contact à l'air et donc du CO₂ atmosphérique. Le CO₂, considéré comme un gaz acide peut réagir avec le TMAOH qui est une base forte.⁹ L'équilibre, en milieu basique, se déplace rapidement vers la formation de carbonate de tétraméthylammonium (TMA₂CO₃) qui est régie par le principe de Le Chatelier (**Schéma 2**).

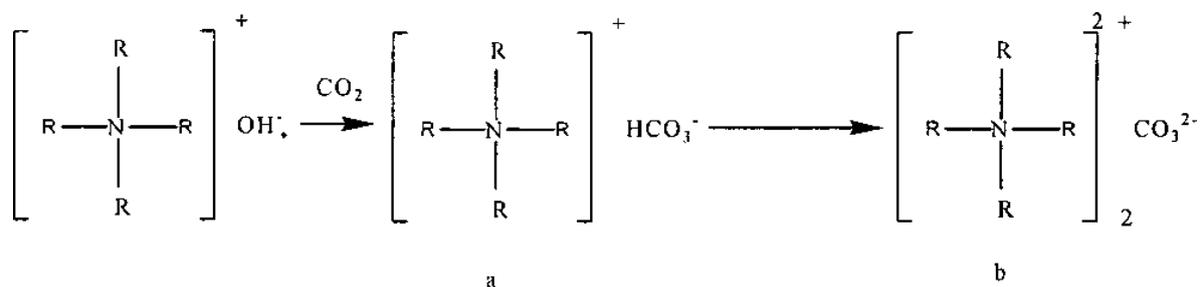


Schéma 2. Schéma représentant la mise en équilibre entre le CO₂ et le TMAOH.

Afin de confirmer cette hypothèse, une faible quantité de cristaux de TMAOH, 5H₂O commercial (97%, Sigma Aldrich) utilisés pour nos synthèses a été analysée par spectroscopie Infra-Rouge en mode réflectance totale atténuée (« Attenuated Total Reflectance » ou ATR). Le spectre ATR-FTIR pour le TMAOH, 5 H₂O commercial est montré dans l'**Annexe 1** de ce chapitre. Mis à part les pics de l'eau et du TMAOH, la présence des carbonates est révélée par une bande de vibration large et relativement intense détectée dans la région 1340 – 1420 cm⁻¹ et centrée sur 1360 cm⁻¹. Ceci est attribué au mode de vibration asymétrique, ν(C-O) de l'anion CO₃²⁻. Par conséquent, la présence de TMA₂CO₃ dans le réactif TMAOH, 5 H₂O commercial est confirmée. L'intensité relative de ce pic comparé à ceux du TMAOH suggère qu'une grande quantité de carbonates est présente dans le réactif. En introduisant les cristaux de TMAOH dans le milieu réactionnel, on ajoute donc également du TMA₂CO₃.

De plus, le type d'alcool utilisé dans notre étude permettrait de dissoudre facilement le carbonate de tétraméthylammonium. Contrairement aux carbonates de métaux alcalins qui sont peu solubles dans un solvant comme le méthanol (K₂CO₃, solubilité = 1,61 g pour 100 g),¹¹ le TMA₂CO₃ se dissout relativement bien (24,6 % en mole dans le méthanol)⁹. Cette caractéristique propre à ce carbonate viendrait essentiellement du cation TMA⁺ qui possède des groupements méthyles, augmentant sa solubilité dans les alcools.⁹ L'absorption de CO₂ et

la dissolution du TMA_2CO_3 sont d'autant plus favorisées que le milieu est basique, ce qui est le cas ici. Le problème de pollution des carbonates semble donc venir principalement du réactif TMAOH, 5 H_2O commercial qui a été contaminé par le CO_2 atmosphérique au fil de son utilisation.

II.2 Hydrolyse de Ti_8O_{12} en milieu éthanolique en présence d'acide oléique et/ou d'oleylamine

Dans de nombreux travaux, les surfactants comme l'acide oléique (OA) et l'oleylamine (OM) se sont révélés particulièrement efficaces comme agents structurants du TiO_2 de variété anatase (*cf.* Chapitre 1). Dans cette partie, nous allons les mettre en œuvre dans la synthèse TiO_2 à partir du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

II.2.1 Protocole de synthèse

Une des particularités du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est sa bonne solubilité dans les solvants polaires, en particulier l'eau. Les surfactants, acide oléique et oleylamine sont très solubles dans les solvants non polaires, au contraire du Ti_8O_{12} . Peu de solvants courants permettent de solubiliser à la fois ce précurseur et les surfactants. Notre choix s'est tourné vers l'éthanol qui permet de solubiliser, de manière homogène et complète ces différents réactifs. Les avantages de l'éthanol sont également sa très faible toxicité, son faible coût, sa bonne stabilité chimique ainsi qu'un recyclage aisé.

Notre synthèse est inspirée des travaux publiés par Dinh *et al.*¹² C'est une synthèse solvothermale dans l'éthanol dans laquelle le Ti_8O_{12} est utilisé comme précurseur au lieu du tétrabutoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$). Les autres réactifs comprennent l'acide oléique et/ou l'oleylamine comme agents structurants. La décomposition du précurseur Ti_8O_{12} peut s'écrire suivant la réaction suivante (**Schéma 3**)¹³:

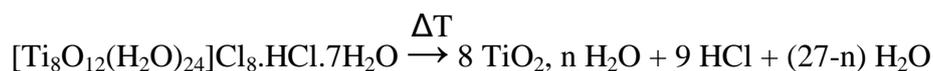


Schéma 3. Réaction de décomposition du précurseur Ti_8O_{12} en température.

Afin d'homogénéiser le mélange réactionnel, la quantité d'éthanol, initialement introduite, a été calculée pour atteindre un mélange azéotropique EtOH/eau de synthèse (96 % d'éthanol / 4% d'eau en volume).¹⁴

Typiquement, $6,25 \times 10^{-4}$ mol (0.909 g) de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans $1,44 \times 10^{-1}$ mol (6.647 g) d'éthanol et agité pendant 1h30 dans l'enceinte réactionnelle en téflon fermée à l'ambiante. Ensuite, les quantités appropriées d'acide oléique (OA) et d'oleylamine (OM) sont ajoutées dans la solution de précurseur formant un précipité blanc. Dans un premier temps, l'influence du rapport molaire $R = \text{OA}/\text{OM}$ a été étudiée. Les conditions de synthèse pour différents rapports $R = \text{OA}/\text{OM}$ sont rassemblées dans le **Tableau 3**. Pour neutraliser l'acide chlorhydrique libéré par le précurseur (**Schéma 3**), une quantité supplémentaire d'oleylamine ($5,63 \cdot 10^{-3}$ mol soit 2,151 g) est rajoutée systématiquement pour chaque échantillon (prise en compte dans le **Tableau 3**). Cependant, il convient de noter que le rapport $R = \text{OA}/\text{OM}$ ne tient pas compte de cette quantité d'OM supplémentaire.

Dans l'eau, le pKa du couple oyleammonium/oleylamine (noté $\text{R-NH}_3^+/\text{R-NH}_2$) vaut 10,6; celui de l'acide oléique/oléate est égal à 4,5. Compte tenu de l'acidité de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en solution, supérieure à celle d'une solution d'acide chlorhydrique à 37%, et bien que le milieu soit un mélange eau-éthanol, qualitativement il est probable que, pour les rapports R inférieurs à 1, l'oleylamine est majoritairement protonée, tandis que l'acide oléique sera prédominant. Lorsque l'oleylamine est majoritaire, l'équilibre entre les formes protonées et déprotonées peut s'établir, tandis que l'oléate sera majoritaire. L'influence du pH sera discutée dans le paragraphe **Discussion** de cette partie.

Après agitation pendant 30 min, le traitement sous condition autogène a lieu à $T = 180^\circ\text{C}$ pendant 18 h. Le choix de ce programme est inspiré des travaux de Dinh *et al.*¹²

Tableau 3. Récapitulatif des synthèses pour différents rapports R avec $T = 180^\circ\text{C}$ pendant 18 h.

R = OA/OM	Masses théoriques (en g)				Concentration en Ti^{4+} (mol/L ⁻¹ d'éthanol)
	Ti_8O_{12}	EtOH	OA (pureté 90%)	OM (pureté 70%)	
5/0	0,909	6,647	7,846	2,151	0,57
7/3	0,909	6,647	10,985	7,883	0,57
5/5	0,909	6,647	7,846	11,705	0,57
3/7	0,909	6,647	4,708	15,526	0,57
0/5	0,909	6,647	0	11,705	0,57

Après synthèse, pour éliminer les surfactants en excès, chaque poudre est lavée trois fois avec un mélange éthanol/acétone (50/50, v/v.) et récupérée par centrifugation (12000 rpm/10 min) pour éliminer les surfactants en excès. Pour finir, le séchage des poudres est réalisé en étuve à $T = 120^{\circ}\text{C}$. Les poudres ainsi obtenues sont blanches avec une légère coloration jaune en particulier pour les rapports R élevés.

II.2.2. Effet du rapport molaire $R = \text{OA}/\text{OM}$

II.2.2.a Caractérisation par diffraction des rayons X

Les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X. La **Figure 33** montre les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés pour les différents rapports R. L'indexation des pics indique que seule la variété TiO_2 anatase est obtenue pour tous ces échantillons (JCPDF 89-4921). La largeur des raies à mi-hauteur (FWHM) augmente lorsque R diminue de 5/0 à 0/5. Pour voir l'origine de l'évolution de la largeur des raies, des affinements de structure ont été réalisés.

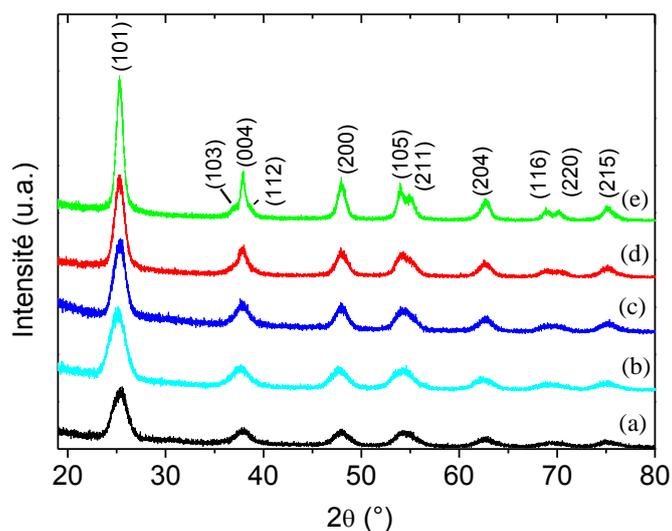


Figure 33. Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des poudres avec différents rapports molaires $R = \text{Ti}/\text{OA}/\text{OM}$ à $T = 180^{\circ}\text{C}/18\text{ h}$: (a) 5/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7 and (e) 0/5. L'indexation des raies du TiO_2 de variété anatase est donnée sur le graphe (JCPDF 89-4921).

Les paramètres structuraux ont été extraits en procédant à des affinements de Rietveld sur les diagrammes à l'aide du logiciel JANA 2006.⁴ Un profil de raie de type Lorentzien est choisi pour modéliser chaque réflexion. La largeur instrumentale des raies est traitée en

incluant les paramètres fondamentaux du diffractomètre D8 Advance. Ainsi la largeur des raies est donc directement corrélée aux caractéristiques propres à l'échantillon. Outre les paramètres de maille, il est possible d'obtenir la taille des cristallites moyennée sur l'échantillon. De plus, l'élargissement des pics dans une direction particulière peut également être pris en compte, lorsque l'anisotropie en taille est suffisamment marquée (**Tableau 4**). Les facteurs de confiance pour les différents affinements effectués avec la correction de Berar sont rassemblés dans l'**Annexe 2** de ce chapitre.

Tableau 4. Paramètres structuraux extraits des affinements de Rietveld avec JANA 2006.

R=OA/OM	a = b (Å)	c (Å)	Taille des cristallites suivant la direction [100] (nm)	Taille des cristallites suivant les autres directions (nm)
5 / 0	3.784(1)	9.484(6)	6,7 ± 0,6	8,6 ± 0,6
7 / 3	3.788(2)	9.500(6)	6,8 ± 0,5	5,8 ± 0,1
5 / 5	3.788(1)	9.494(4)	8,6 ± 0,6	11,6 ± 0,6
3 / 7	3.7866(8)	9.496(3)	8,7 ± 0,6	12,6 ± 0,6
0 / 5	3.7889(6)	9.484(2)	10,7 ± 0,8	16,8 ± 0,7
anatase #	3.777(3)	9.501(1)	–	–

d'après JCPDF 89-4921.

Ces affinements révèlent que les paramètres de maille affinés sont conformes à la référence (JCPDF 89-4921)³ pour le TiO₂ anatase sous forme de poudre. Ces résultats mettent également en évidence une diminution progressive de la taille des cristallites avec R. Leur taille passe de 17 nm à 6 nm environ pour R = 0/5 et R = 7/3, respectivement. On peut noter que l'échantillon 5/0 ne respecte pas strictement cette tendance. Les images MET montrent une morphologie en plaquette avec l'axe orthogonal aux plaquettes suivant la direction [100] (cf. étude par MET, paragraphe II.2.2.c). C'est pourquoi nous avons affiné la taille des cristallites en considérant une orientation préférentielle dans cette direction (**Tableau 4**).

Il en ressort que la taille des cristaux suit une tendance similaire mais de manière moins prononcée que celle obtenue pour les autres directions. L'anisotropie de forme entre la

direction [100] et les autres directions est mise en évidence et devient significative dans les cas où la proportion d'oleylamine est élevée (i.e $R = 3/7$ et $0/5$). Même si l'analyse par DRX reste champ moyen, elle nous indique que la nature et la proportion de chaque surfactant ont une influence importante sur la taille et l'orientation préférentielle des cristallites. L'évolution de la morphologie des cristaux en fonction de R sera traitée plus en détails dans l'étude par MET (partie II.2.2.c).

II.2.2.b. Etude par spectroscopie Raman

Comme dans la partie II.1 de ce chapitre, nous avons fait des études complémentaires par spectroscopie Raman sur poudre. La **Figure 34** montre les spectres Raman mesurés pour différents échantillons précédemment étudiés par DRX. Les courbes sont normalisées à 1 sur le pic le plus intense $E_g(1)$.

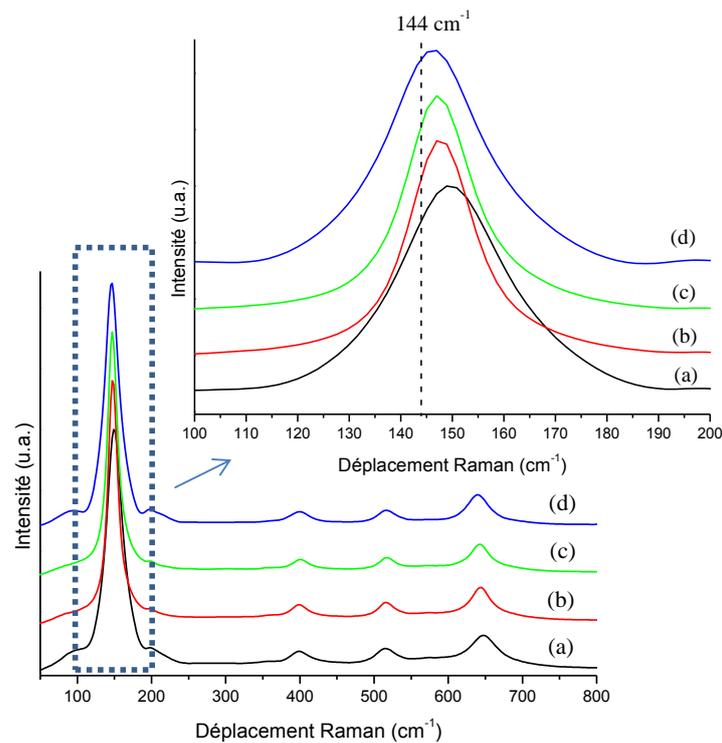


Figure 34. Spectres Raman pour les échantillons obtenus à $T = 180^\circ\text{C}$ avec les rapports R suivants, (a) $7/3$, (b) $5/5$, (c) $3/7$ et (d) $0/5$.

Seules les bandes de vibration caractéristiques du TiO_2 anatase sont détectées ce qui confirme les résultats de DRX. Pour chaque échantillon, les bandes caractéristiques des modes de vibration pour l'anatase s'écartent des valeurs de référence.¹⁵⁻¹⁶ Ceci est significatif seulement pour les modes $E_g(1)$, 144cm^{-1} et $E_g(3)$, 639cm^{-1} (**Figure 35**).

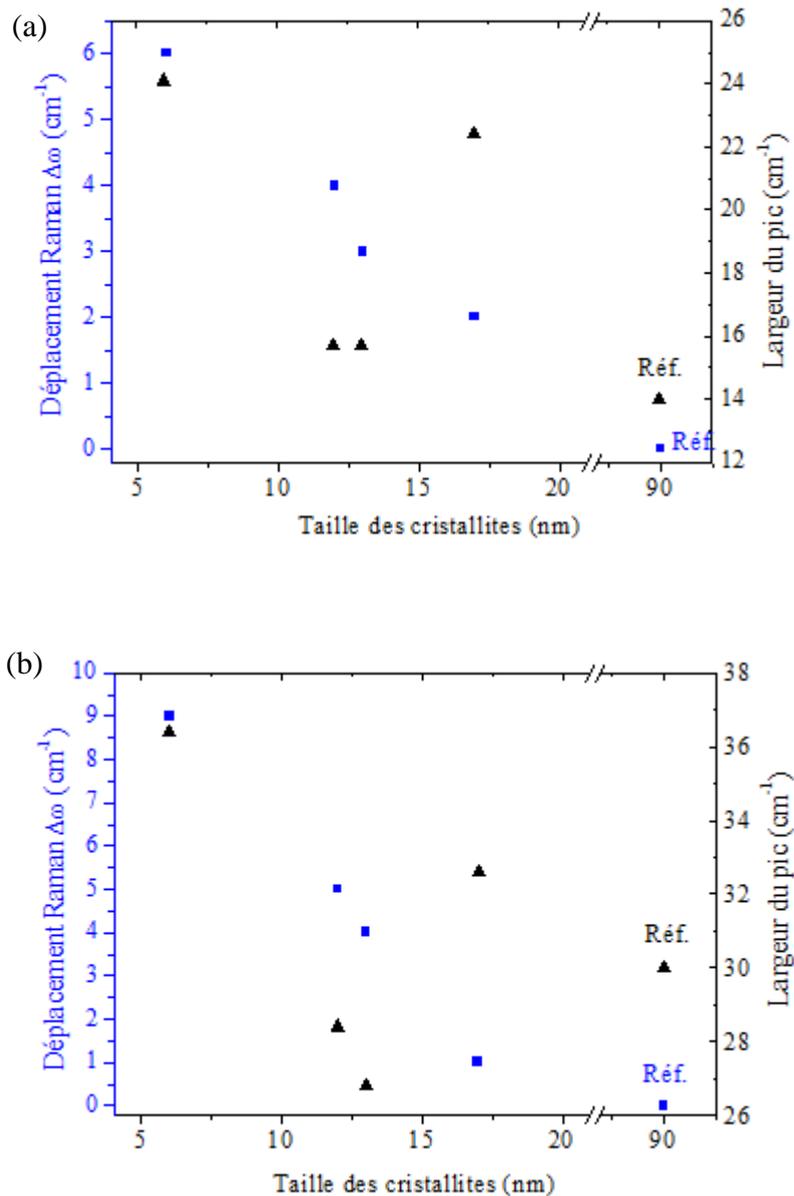


Figure 35. Evolution de l'écart de déplacement Raman (carrés bleus) et de la largeur à mi-hauteur (triangle noir) par rapport à la référence pour les échantillons avec différentes tailles moyennes de cristallites d'anatase (en nm) déterminées par DRX pour les modes de vibration suivants : (a) E_g (1), 144 cm⁻¹ et (b) E_g (3), 639 cm⁻¹. Pour comparaison (adaptée de C.-E. Liu²), les données d'un spectre Raman de référence pour une poudre d'anatase commerciale (Millenium PC-100, taille moyenne des cristallites ~ 90 nm) sont indiquées.

Une augmentation du déplacement Raman vers les plus hautes fréquences est mise en évidence de 2 à 6 cm⁻¹ de R = 0/5 (d ~ 17 nm) à R = 7/3 (d ~ 6 nm) pour E_g (1), respectivement (**Figure 35 (a)**). Pour le mode E_g (3), l'écart va de 1 cm⁻¹ pour R = 0/5 à 9 cm⁻¹ pour R = 7/3. D'après la littérature, cette augmentation est principalement due au

confinement quantique au regard de la taille des particules.¹⁶⁻¹⁹ Pour des nanofils d'anatase d'un diamètre d'environ 0,5 nm, le déplacement de $E_g(1)$ vers les hautes énergies peut atteindre presque 20 cm^{-1} .¹⁹ Pour des cristaux d'une taille inférieure à 20 nm, plus une cristallite est petite, plus la bande se déplace vers les hautes fréquences. Cette tendance se retrouve bien sur la **Figure 35** pour les deux modes $E_g(1)$ et $E_g(3)$. Généralement, le déplacement est le plus marqué sur le pic $E_g(1)$ et s'accompagne également d'un élargissement de la bande. Ici, l'élargissement des bandes est très significatif pour les cristaux les plus petits ($R = 7/3$, $d = 6 \text{ nm}$). Les cristaux de 12 et 13 nm, pour $R = 5/5$ et $R = 3/7$ respectivement ont des largeurs de bande comparables à celle de la référence. Pour $R = 0/5$ ($d = 17 \text{ nm}$), l'élargissement est important ce qui pourrait être due à la morphologie particulière du cristal et à sa faible épaisseur déterminée par DRX (*i.e.* plaquette).

D'autre part, ici, les écarts en déplacement Raman pour le pic $E_g(1)$ sont supérieurs à ceux répertoriés dans la littérature.¹⁷ Outre l'effet de taille, il est bien connu dans la littérature que la sous-stœchiométrie en oxygène est un autre facteur possible de déplacement Raman vers les hautes fréquences.²⁰⁻²¹ Il est donc possible que les échantillons synthétisés soient sous-stœchiométriques. Néanmoins, il est difficile de distinguer l'effet de ces deux facteurs même si l'effet de taille reste le plus plausible dans notre cas.

II.2.2.c. Etude par microscopie électronique à transmission

L'étude par microscopie électronique à transmission est une technique indispensable pour étudier la morphologie de cristaux de dimension nanométrique. Du fait du caractère hydrophobe de la surface du TiO_2 (voir Chapitre III), il est aisé d'obtenir une dispersion de quelques milligrammes dans le toluène. Les images de MET à faible grossissement des échantillons synthétisés à $T = 180^\circ\text{C}$ avec différents rapports R sont regroupées à la **Figure 36**. Les tailles et les morphologies sont différentes pour chaque échantillon. Les rapports R les plus élevés (excès d'acide oléique) tels que 5/0 (**Figure 36(a)**) et 7/3 (**Figure 36(b)**) se traduisent par l'obtention de particules plutôt sphériques sans orientation préférentielle. Par contre, l'échantillon $R = 5/5$ présente une morphologie de type rhombique tronquée avec des faces bien définies (**Figure 36(c)**). Dans l'échantillon synthétisé avec seulement de l'oleylamine, on observe principalement des cristaux facettés de forme rhombique (**Figure 36(d)**). Ces observations sont en accord avec les travaux réalisés avec des procédés de synthèse assez similaires et avec le précurseur $\text{Ti}(\text{BuOH})_4$.^{12, 22}

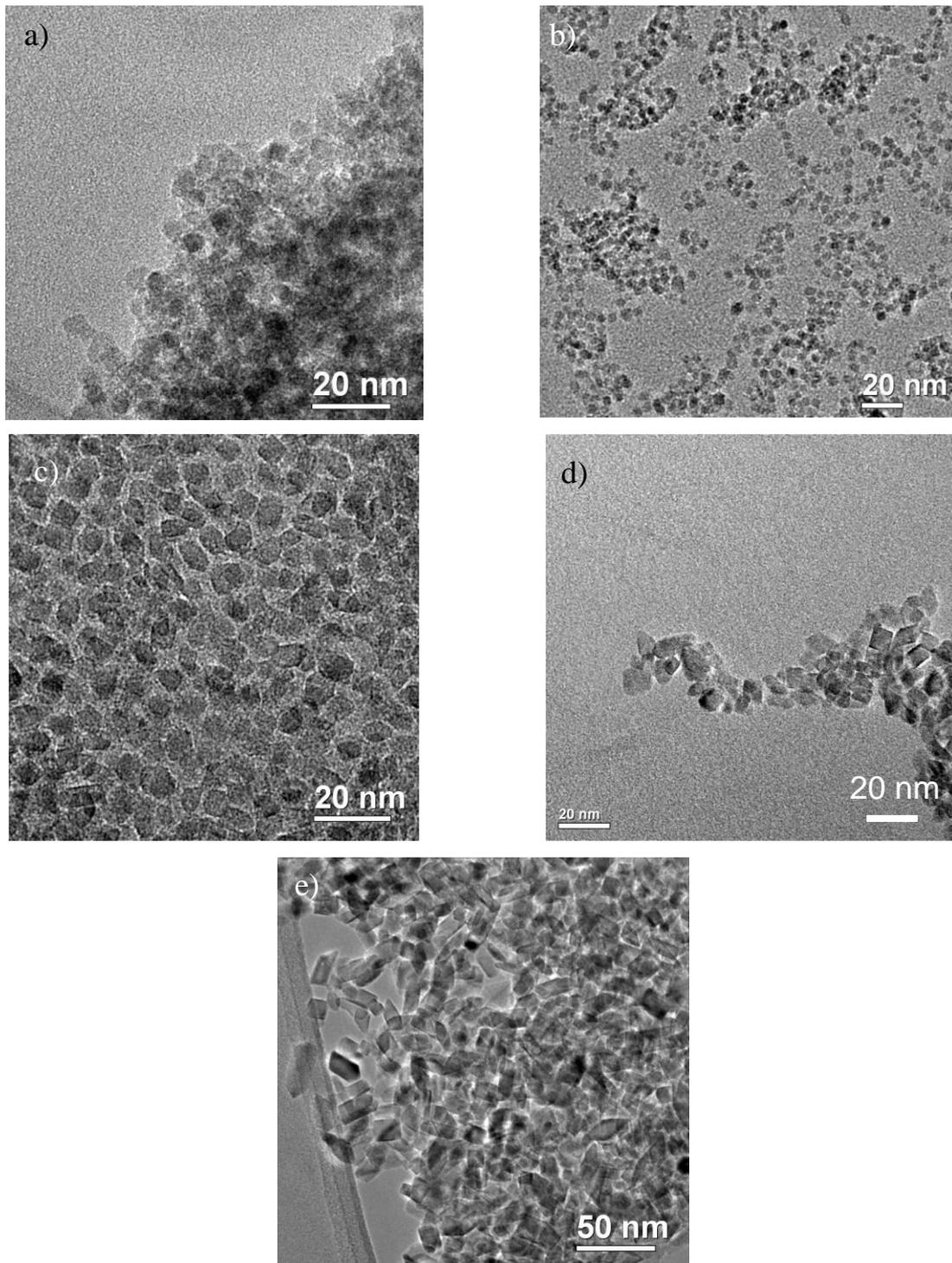


Figure 36. Images MET à faible grossissement pour différentes valeurs du rapport R à une température de synthèse $T = 180^{\circ}\text{C}$: (a) 5/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7 et (e) 0/5.

Les clichés révèlent également une morphologie en plaquette, en particulier pour les cristaux anisotropes. En effet, les cristaux facettés observés se sont pour la plupart déposés perpendiculairement au faisceau d'électrons (direction [010]), phénomène

d'auto-organisation qui peut être attribué au mécanisme de séchage sur la grille. Il est aisé de voir en transmission un cristal à travers un autre. Cela confirme l'anisotropie de ces cristaux selon [010] telle qu'elle a été mise en évidence par les affinements effectués à partir des diagrammes de DRX.

Les distributions de taille des particules ont été estimées pour certains échantillons, analysés dans la partie **DRX**, en traitant les images à faible grossissement avec le logiciel *ImageJ* sur environ 100 cristaux. Chaque distribution a pu être ensuite modélisée par une fonction de type log-normale donnant les meilleurs résultats en termes d'affinement (détails en **Annexe 3**). La **Figure 37** présente les résultats obtenus pour différents rapports R. En présence d'une grande quantité d'acide oléique, la distribution de taille est monodisperse et centrée à 4,5 nm et 7,5 nm pour $R = 7/3$ et $R = 5/5$. La taille moyenne des cristaux augmente progressivement avec la diminution du rapport R soit, en passant de $R = 7/3$ à $R = 0/5$. Il est donc possible de contrôler la taille des cristaux en jouant sur le rapport $R = OA/OM$.

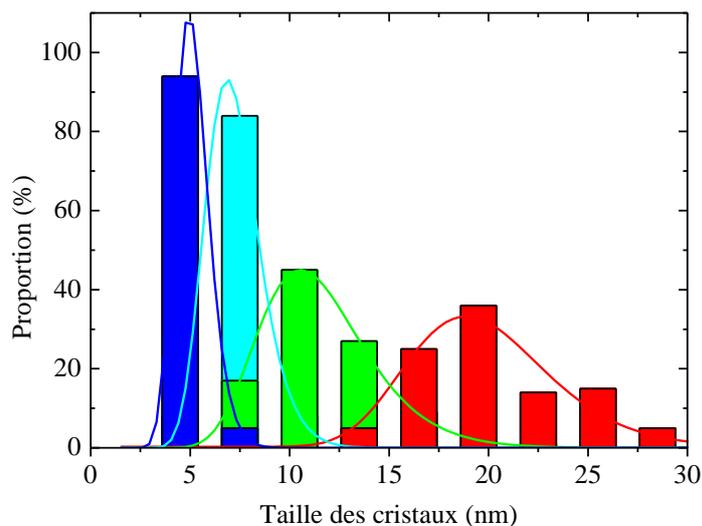


Figure 37. Distributions de taille correspondantes centrées à 4,5 nm pour $R = OA/OM = 7/3$ (bleu), 7,5 nm pour $R = 5/5$ (cyan), 11 nm pour $R = 3/7$ (vert) et 19 nm pour $R = 0/5$ (rouge). Chaque distribution est modélisée avec une fonction de type log-normale pour environ 100 cristaux mesurés.

Pour mettre davantage en évidence la présence éventuelle d'une orientation préférentielle pour chaque échantillon, des études HRTEM ont été menées. Toutes les simulations de microscopie ont été conduites dans le logiciel *JEMS*⁵ comme dans la partie II.1.3 (anatase, $a = 3,784 \text{ \AA}$ et $c = 9,515 \text{ \AA}$, JCPDF 78-2486). L'image haute résolution d'un cristal obtenu avec $R = 5/0$ est présentée dans la **Figure 38**. La comparaison entre la

transformée de Fourier calculée de l'image expérimentale (FFT) et la simulation du diagramme de diffraction (**Figure 38 (b) et (c)**) révèle un bon accord entre les deux indiquant que la variété anatase a été synthétisée. Néanmoins, une observation attentive de la **Figure 38 (a)** met en évidence des modulations sur le réseau TiO_2 . Celles-ci sont irrégulières et se caractérisent, selon l'axe de zone $[-101]$ (flèche noire), par des alternances de distances courtes et longues entre les spots blancs (**Figure 38 (a) et (d)**). Cela s'apparente à ce qui a été observé dans la partie II.1. Les distances courtes et longues valent 3,0 et 4,0 Å, respectivement pour cet échantillon.

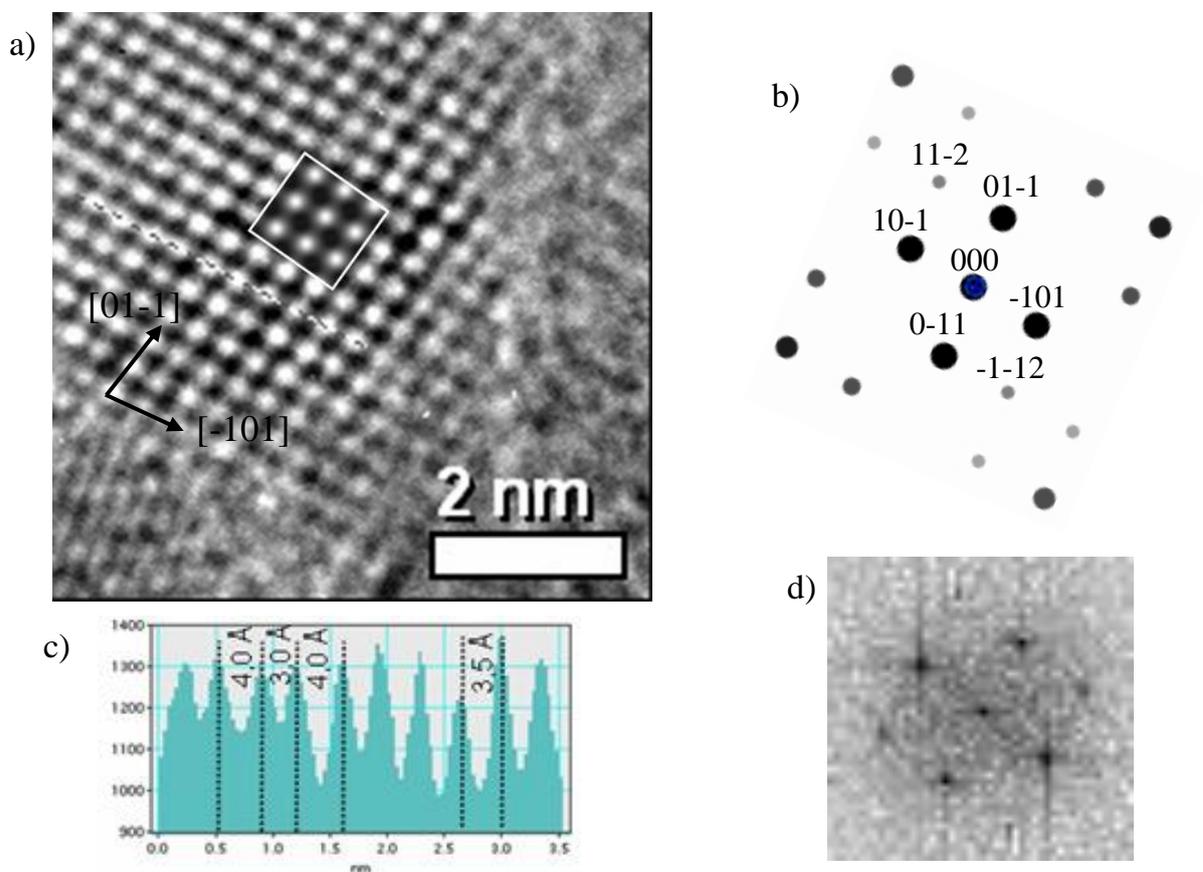


Figure 38. (a) Image HRTEM expérimentale d'un cristal de TiO_2 anatase selon l'axe de zone $[111]$ pour $R = 5/0$ et comparée à l'image calculée pour la phase anatase (défocalisation : -51 nm ; épaisseur : $5,5 \text{ nm}$), (b) Diagramme électronique théorique pour l'anatase selon la direction $[111]$, (c) Histogramme correspondant à la ligne dessinée en pointillés sur l'image HRTEM, (d) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de ce cristal.

Ces modulations ne sont pas observables sur le réseau de l'anatase, simulé pour une orientation suivant l'axe $[111]$ (inséré dans la **Figure 38 (a)**). Le contraste présente un espacement régulier de $3,8 \text{ Å}$. De la même façon, l'image HRTEM de l'échantillon avec

$R = 7/3$ (**Figure 39**) présente ce type de distorsion malgré des clichés de diffraction électronique expérimental et calculé qui s'accordent bien (**Figure 39 (c) et (d)**). Les valeurs mesurées suivant l'axe de zone $[-101]$ sont sensiblement différentes mais significatives. Dans ce cas, les distances courtes et longues mesurées sont de 3,2 et 3,8 Å, respectivement. Cependant, elles ne sont pas périodiques car des alternances régulières de 3,6 Å sont également relevées sur ces images.

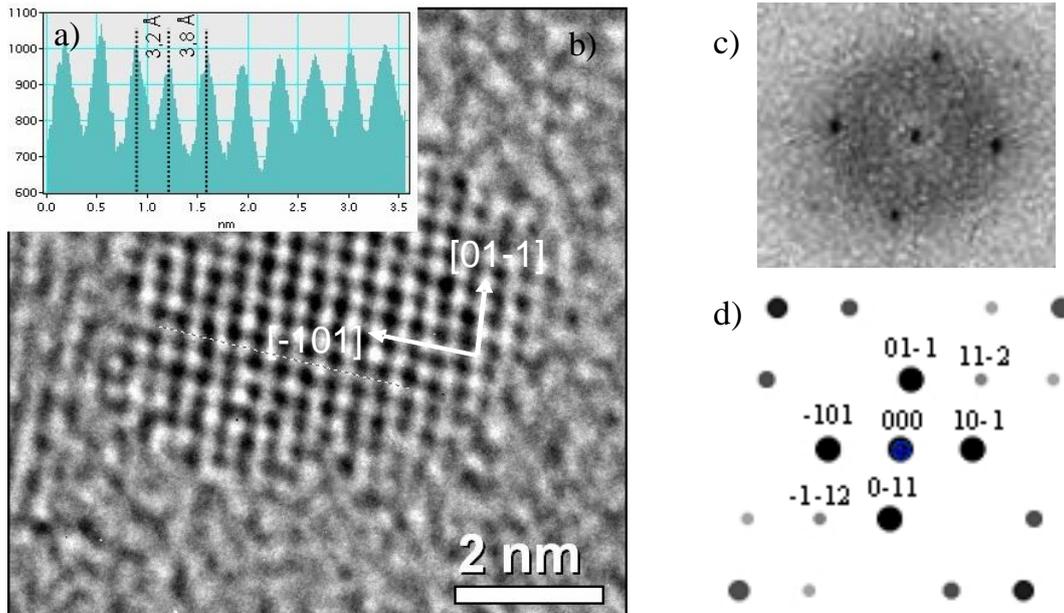


Figure 39. (a) Image HRTEM expérimentale d'un cristal de TiO_2 anatase selon l'axe de zone $[111]$ pour $R = 7/3$ (b) Diagramme électronique théorique pour l'anatase, (c) Histogramme correspondant à la ligne dessinée en pointillés sur l'image HRTEM, (d) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de ce cristal.

D'autre part, ces images confirment qu'aucune orientation préférentielle n'est obtenue dans ces conditions. Les épaisseurs simulées, à l'aide du logiciel JEMS, sont de l'ordre de 5,5 nm pour $R = 5/0$ et $R = 7/3$. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par DRX.

Les échantillons synthétisés avec une plus grande proportion d'OM, avec $R = 5/5$ (**Figure 40**) $R = 3/7$ (**Figure 37 (d)**) et $R = 0/5$ (**Figure 41 (a)**), sont anisotropes et développent majoritairement des faces de type $\{101\}$ et $\{001\}$. Aucune preuve claire quant à la présence de distorsions structurales n'a été mise en évidence sur l'échantillon synthétisé avec un excès d'OM. Le cliché de diffraction calculé selon l'axe de zone $[100]$ est en bon accord avec la transformée de Fourier de l'image haute résolution. De plus, les distances selon l'axe de zone

$[-101]$ sont régulières (**Figure 41 (b) et (d)**) et proches de celles attendues pour l'anatase dans cette orientation (*i.e.* $d \approx 3,6 \text{ \AA}$).

Il semblerait donc que les échantillons formés en présence d'un excès d'oleylamine ($R \leq 5/5$) n'entraîne pas de distorsions locales du réseau TiO_2 contrairement à celles observées précédemment avec la présence d'acide oléique (*i.e.* $R = 5/0$ et $R = 7/3$).

La **Figure 37** indique que la taille des cristaux augmente significativement quand R diminue. Des tailles moyennes de 7,5, 11 et 19 nm sont relevées pour $R = 5/5$, $7/3$ et $0/5$, respectivement. Néanmoins, la polydispersité en taille augmente elle aussi avec R ce qui pourrait être liée à l'anisotropie de ces cristaux (**Figure 36**).

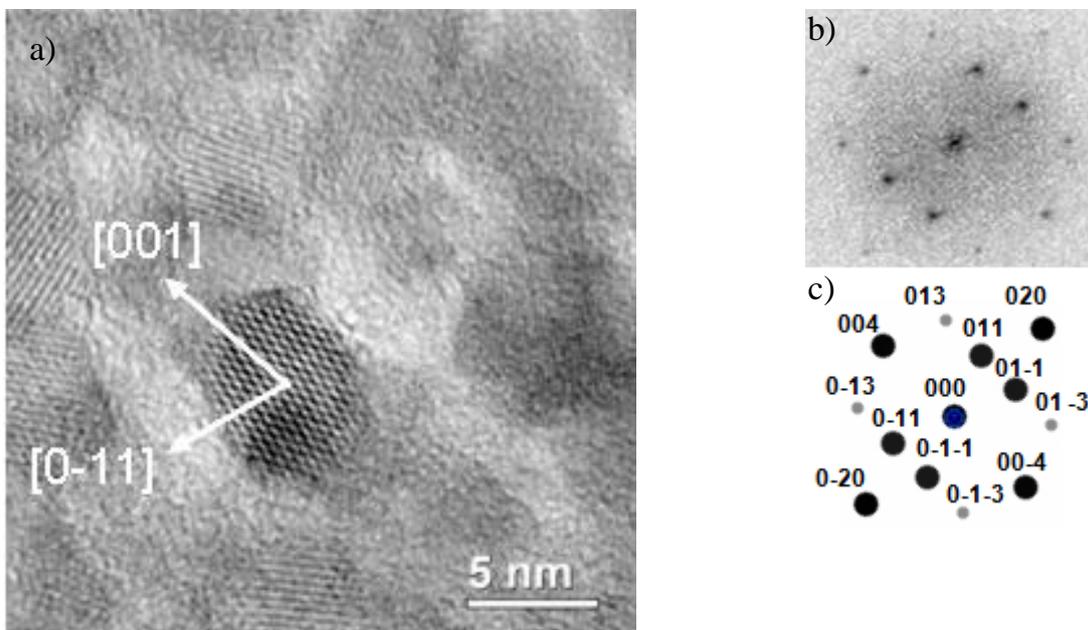


Figure 40. (a) Image HRTEM expérimentale d'un cristal de forme rhombique tronquée de TiO_2 anatase selon l'axe de zone $[100]$ obtenu pour $R = 5/5$, (b) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de ce cristal et (c) diagramme de diffraction électronique théorique pour l'anatase selon l'axe de zone $[100]$.

La proportion relative des surfaces des faces $\{101\}$ et $\{001\}$ a été calculée à partir d'un modèle simple qui prend en compte la morphologie en plaquette de ces cristaux (voir **Annexe 4**). La proportion des différentes faces est donnée dans le **Tableau 5**. En considérant les approximations du modèle, la proportion de surface correspondant aux faces $\{001\}$ passe de 11 à 5 % lorsque R passe de $5/5$ à $0/5$. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par l'équipe D'Arienzo *et al.* avec des conditions de synthèse assez similaires (précurseur

Ti(BuOH)₄.⁶ Cependant, le modèle utilisé par ces auteurs diffère de celui employé dans le cas présent.

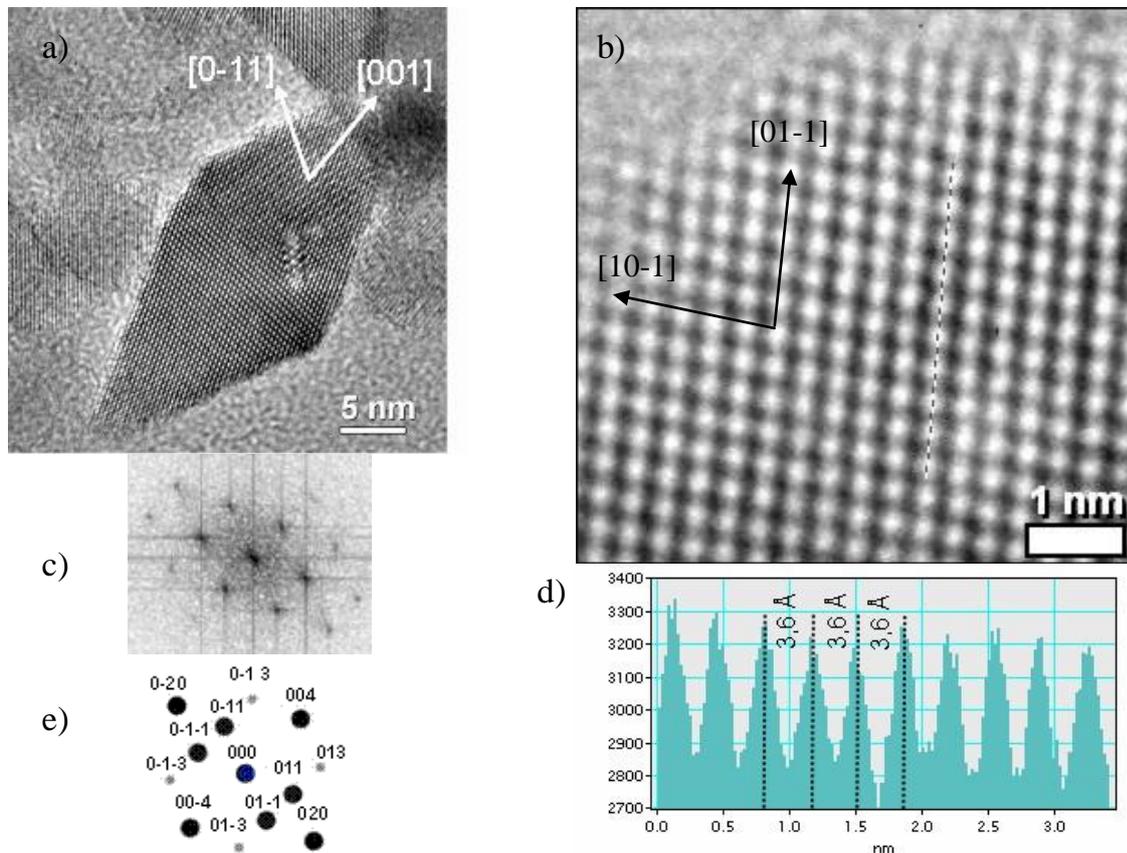


Figure 41. (a) Image TEM expérimentale d'un cristal de forme rhombique de TiO₂ anatase selon l'axe de zone [100] obtenue pour R = 0/5, (b) Image MET haute-résolution d'un autre cristal obtenue selon l'axe de zone [111] pour le même échantillon, (c) transformée de Fourier calculée à partir de l'image du cristal en (a) observé selon l'axe de zone [100], (d) Histogramme montrant les distances entre les spots blancs le long de la ligne en pointillés de l'image (b) et (e) Diagramme de diffraction électronique théorique pour l'anatase selon l'axe de zone [100].

La surface d'exposition des faces {101} est donc majoritaire mais dans les deux cas leur proportion augmente quand R diminue. Cette variation de surface des faces {101} et {001} exposées avec R pourrait être due à la différence de nature et de proportion des surfactants en solution.^{6, 12} En effet, comme on l'a vu dans le chapitre I (paragraphe I.1.2), la minimisation des énergies de surface d'un cristal est l'une des forces motrices majeures dans la croissance des cristaux. La modification de la surface du cristal de TiO₂ par l'adsorption spécifique de ligands sur les faces {001} et {101} tels que l'OA et l'OM induit une diminution de leurs énergies de surface permettant de limiter la croissance dans les directions associées.^{12, 23-25}

Tableau 5. Proportion des surfaces des principales faces exposées, {101} et {001}

Rapport R = OA/OM	Proportion des faces {101} et {001} exposées en pourcents (%)	
	{101}	{001}
R = 5/5	89	11
R = 0/5	95	5

Cette adsorption sélective est liée en grande partie aux différents groupements fonctionnels et donc aux énergies de liaison respectives pour l'OA et l'OM.¹² Ainsi, pour des rapports R faibles ($R \leq 5/5$), la croissance des cristaux serait plus rapide que lorsque R est élevé. Du fait de l'énergie élevée des faces {001}, la croissance se fait principalement dans cette direction conduisant à la disparition progressive de ces faces. Au contraire, la faible énergie des surfaces {101} empêche la croissance dans la direction correspondante et préserve ces faces. Ceci est accentué par l'adhésion préférentielle de l'oleylamine sur les faces {101}.^{6, 12, 25-26} Cela pourrait expliquer pourquoi les cristaux sont de forme rhombique avec un large pourcentage de faces {101} dans ces conditions. En revanche, dans le cas du rapport équimolaire ($R = 5/5$), la croissance selon la direction [001] est limitée car l'acide oléique est présent en plus grande quantité et s'adsorbe de préférence sur les faces correspondantes préservant ainsi les faces {001}. Par conséquent, le cristal croît avec des cinétiques proches selon les axes [101] et [001] conduisant à des cristaux de forme rhombique tronquée (**Figure 40**).¹²

En présence d'un excès en acide oléique, on observe plutôt des particules sphériques. D'après Dinh *et al.*, ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption d'acide oléique en excès sur les facettes autres que {001} restreignant la croissance dans les autres directions et ceux, suivant les proportions relatives en OA et OM (**Figure 38** et **Figure 39**).¹² La nature des espèces adsorbées et en particulier leur force de liaison au réseau TiO₂ seront vues plus en détails par des études FTIR et ATG dans le chapitre III.

II.2.3. Influence de la température

Dans cette partie, l'influence de la température sur la cristallinité du réseau TiO₂ a été étudiée, pour l'échantillon avec $R = 0/5$ (**Figure 41**) car il présente des cristaux bien facettés avec une cristallinité élevée (sans distorsion du réseau TiO₂). Ces cristaux sont également de grande taille en comparaison avec les autres échantillons.

La synthèse à plus basse température suit exactement le même protocole que celui décrit dans la partie II.2.1. En premier lieu, on remarque qu'une plus grande quantité de poudre est isolée pour la synthèse faite à 120°C par rapport à celles faites à 140°C et 180°C.

II.2.3.a Caractérisation par diffraction des rayons X

La **Figure 42** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons obtenus pour $R = 0/5$ à différentes températures. La phase anatase est détectée pour $T = 140^\circ\text{C}$ mais pas pour 120°C . A 120°C , aucune variété du TiO_2 connue n'est mise en évidence ce qui laisse supposer l'obtention de TiO_2 amorphe. La cristallinité augmente donc avec la température de 120°C à 180°C . Cependant, un pic très large est détecté vers $2\theta \approx 18-20^\circ$ pour les échantillons synthétisés à 120°C et 140°C . Il ne correspond à aucune phase connue pour le TiO_2 mais cela peut être attribué à l'oleylamine pure sous forme solide ou cristal liquide.²⁸ Les surfactants sont encore présents en grande quantité même après plusieurs lavages ce qui se caractérise par une couleur orangée des poudres (voir détails des études FTIR/ATG dans le chapitre III).

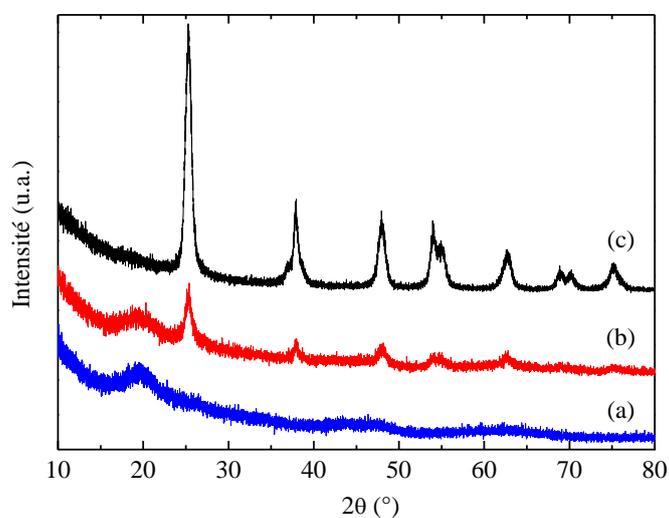


Figure 42. Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons enregistrés pour $R = 0/5$ à différentes températures T : (a) 120°C , (b) 140°C et (c) 180°C .

Une synthèse a également été faite pour $T = 140^\circ\text{C}$ avec $R = 6/4$ et comparée à $R = 0/5$ (**Figure 43**) pour évaluer l'influence de la nature du surfactant majoritaire sur la cristallinité et la morphologie des cristaux obtenus. Il est à noter que la cristallinité est plus élevée pour $R = 6/4$. Cela met en évidence une fois de plus l'importance du rapport R dans la

crystallinité du TiO₂. Suite aux affinements structuraux sur ces deux échantillons, la taille moyenne des cristallites est $8,6 \pm 0,3$ nm et $9,0 \pm 0,5$ nm pour $R = 6/4$ et $R = 0/5$, respectivement. Pour $R = 6/4$ et $T = 140^\circ\text{C}$, une taille presque deux fois plus importante est trouvée par rapport à $T = 180^\circ\text{C}$ avec $R = 7/3$. Par contre, pour $R = 0/5$ la taille des cristallites est plus faible à $T = 140^\circ\text{C}$ qu'à 180°C .

La taille évolue donc différemment pour ces deux valeurs de R et avec la température. Il est donc possible de modifier la taille des cristallites en jouant sur la température mais cela a une influence significative sur la cristallinité. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la présence seule ou conjointe d'acide oléique et d'oleylamine a une influence sur la cristallisation du TiO₂ à $T < 180^\circ\text{C}$. Ceci a déjà été observé dans les travaux de Dinh *et al.*¹² Nous verrons le rôle des surfactants plus en détails dans l'étude par MET.

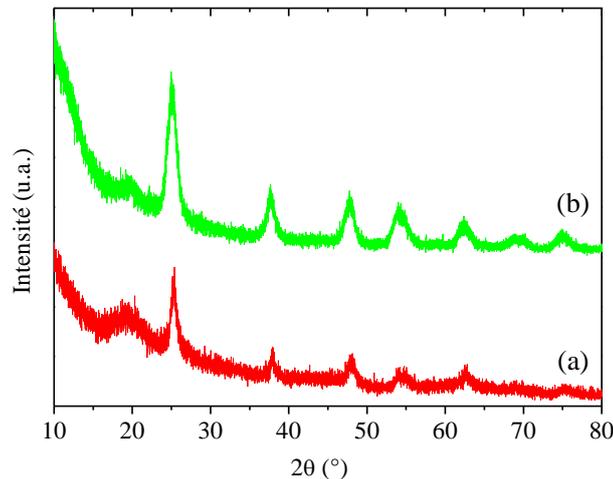


Figure 43. Diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons synthétisés à $T = 140^\circ\text{C}$ pour différents rapports $R = \text{OA/OM}$: (a) 0/5 et (b) 6/4.

II.2.3.b Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman (longueur d'onde excitatrice de 1064 nm) ont tous été normalisés à 1 sur le pic le plus intense dans chacun des cas. La **Figure 44** montre les spectres Raman obtenus pour les échantillons synthétisés à $T < 180^\circ\text{C}$ et pour certains rapports R . Dans les gammes $1000 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ et $2700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, la présence de bandes de vibration intenses et caractéristiques des chaînes alkyles et des groupements fonctionnels de l'OA et de l'OM est mise en évidence, ce qui confirme l'analyse de diffraction des rayons X. En comparant avec l'intensité des pics caractéristiques du TiO₂ cristallisé ($100 - 800 \text{ cm}^{-1}$), la part relative de

surfactants semble être plus importante pour les échantillons obtenus avec $R = 0/5$ et pour $T = 120^\circ\text{C}$.

La variété anatase est identifiée pour les deux échantillons obtenus à $T = 140^\circ\text{C}$ avec notamment la bande $E_g(1)$ centrée à 146 cm^{-1} (**Figure 44 (b) et (c)**, partie zoomée). Un peu d'anatase est aussi détectée pour le rapport $R = 0/5$ synthétisé à 120°C mais l'intensité des bandes est très faible comparée aux autres cas. De plus, la présence d'un peu de phase rutile est mise en évidence pour $R = 0/5$ (**Figure 44 (a) et (b)**) avec la bande de vibration B_{1g} à 447 cm^{-1} . La bande détectée vers 277 cm^{-1} n'a pas pu être attribuée et ne correspond à aucune des trois variétés les plus courantes du TiO_2 , i.e. anatase, rutile et brookite. Elle pourrait provenir de la présence sous forme solide ou cristal liquide d'oleylamine, en accord avec ce qui a été détecté par DRX.

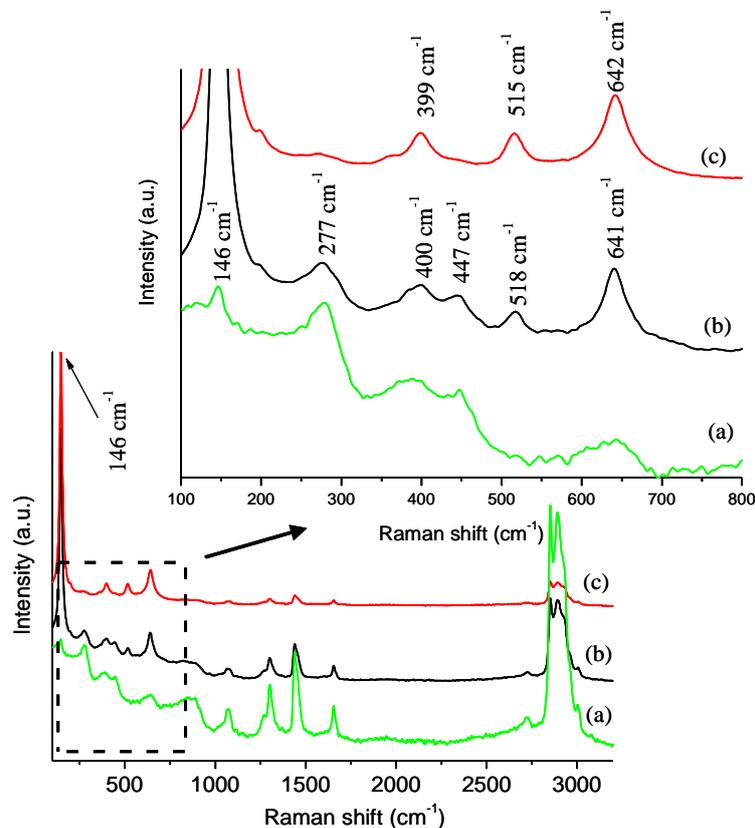


Figure 44. Spectres Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$) pour les échantillons obtenus pour différentes températures et rapports $R = \text{OA}/\text{OM}$: (a) $0/5$ à $T = 120^\circ\text{C}$, (b) $0/5$ à 140°C (c) $6/4$ à $T = 140^\circ\text{C}$.

II.2.3.c Etude par microscopie électronique à transmission

Afin d'obtenir des informations précises sur la morphologie des échantillons, des images par MET ont été prises (**Figure 45**). Les poudres de chaque échantillon ont été

redispersées dans le toluène à l'aide d'une sonde ultrason (Bioblock Vibracell 75115, cycle avec 50% de pulses et 50% de pauses de 2 s chacun, pendant 30 min) munie d'un bain thermostaté ($T = 15^{\circ}\text{C}$). Une goutte du surnageant de la suspension obtenue est ensuite séchée sur une grille de MET. La **Figure 45** présente les images MET réalisées pour l'échantillon avec $R = 0/5$ et $T = 140^{\circ}\text{C}$.

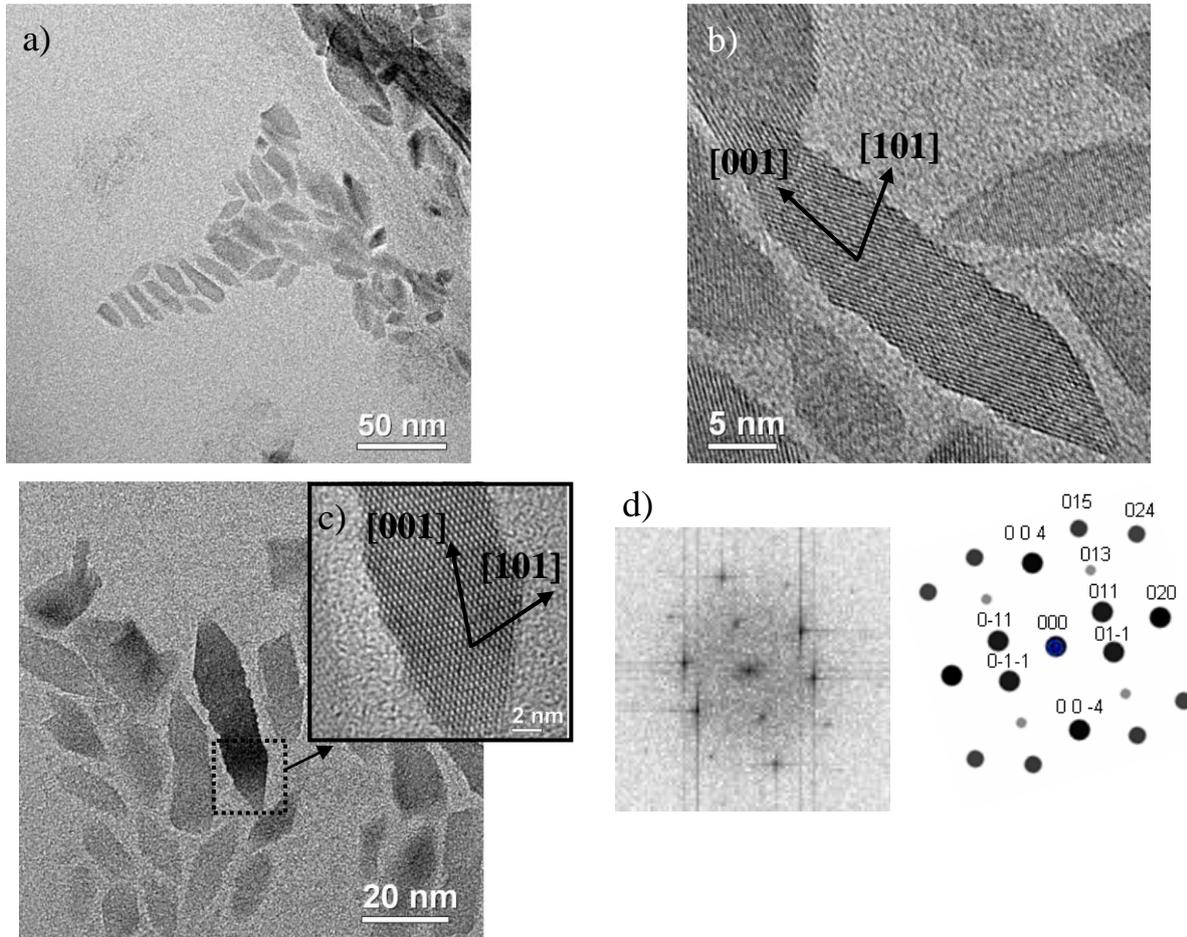


Figure 45. Images HRTEM à différents grossissements pour l'échantillon obtenu avec $R = 0/5$ et $T = 140^{\circ}\text{C}$: (a) image MET à faible grossissement, (b) image MET d'une plaquette allongée (c) image HRTEM d'une autre plaquette allongée selon l'axe de zone $[010]$ et (d) transformée de Fourier calculée à partir de l'image de haute résolution de cette dernière et le diagramme simulé associé. Les flèches noires révèlent les directions de croissance préférentielles des cristaux.

Dans ces conditions, les cristaux observés présentent diverses morphologies (**Figure 45**). S'ils sont principalement de forme rhombique allongée, des cristaux triangulaires, en forme de pointe de flèche, sont également observés. Les cristaux allongés cristallisent dans la variété anatase et ne présentent pas de distorsions structurales (**Figure 45 (c)**). En effet, les clichés de diffraction expérimentale et théorique de l'anatase sont très proches (**Figure 45**

(d)). Les cristaux rhombiques sont allongés suivant l'axe [001] avec une largeur et une longueur moyennes de 8,4 nm et 27,1 nm, respectivement. De tels cristaux ont déjà été observés par Dinh *et al.*¹² et Chemseddine *et al.*²⁸ dans des conditions assez proches. Par ailleurs, les extrémités de la partie allongée de ces cristallites sont constituées de multiples « marches » formant une structure en dents de scie le long de l'axe [001]. Ce type de morphologie a déjà été observé pour le TiO₂ anatase, par de nombreuses équipes^{26, 28-30} y compris par A. Rouet. En plus de ces cristaux, il est à noter la présence d'une matrice amorphe qui semble emprisonner certaines cristallites (**Figure 45 (a)**).

D'après Chemseddine *et al.*,²⁸ l'origine de la structure en dents de scie vient de l'alternance régulière de plans cristallographiques (101) et (10-1) de la phase anatase, plans stabilisés par la présence d'agents structurants adsorbés en surface. D'après Durupthy *et al.*,²⁹ une telle structure du réseau TiO₂ doit permettre de minimiser l'énergie de surface du cristal en réduisant l'exposition des surfaces très énergétiques de type {100} ou au profit des surfaces plus stables de type {101}. Dans les travaux de Chemseddine *et al.*, l'hydroxyde de tétraméthylammonium ((CH₃)₄OH) noté TMAOH était l'agent structurant. D'après eux, le cation TMA⁺ ((CH₃)₄N⁺) a une préférence pour interagir avec les surfaces de type (101).²⁸ C'est assez similaire à ce qui a été relevé dans notre étude avec l'oleylamine mais dans des conditions de synthèse différentes.

En fonction du pH, l'oleylamine peut posséder un groupement fonctionnel ammonium qui permet de discuter les résultats par rapport à ceux obtenus en présence de TMA⁺. Une fois protonée par l'HCl ou par l'eau issus de la décomposition du Ti₈O₁₂, l'oleylamine, R-NH₂, passe sous la forme oyleylammonium soit R-NH₃⁺ suivant les formules présentées ci-dessous (**Schéma 4**) :

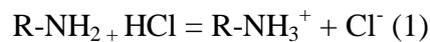


Schéma 4. Equilibres acido-basiques entre l'oleylamine (R-NH₂) et l'acide chlorhydrique (HCl) (1) et entre l'oleylamine (R-NH₂) et l'eau de synthèse (2). R représente la chaîne alkyle de l'OM.

Par conséquent, bien que le solvant soit majoritairement l'éthanol, nos résultats suggèrent que le cation TMA⁺ et le cation R-NH₃⁺ interagissent de façon similaire avec les surfaces (101) du TiO₂ anatase. Ainsi la stabilisation préférentielle des faces (101) par l'OM permet entre autre d'augmenter la croissance suivant l'axe [001] ce qui peut conduire à la formation de plaquettes allongées.

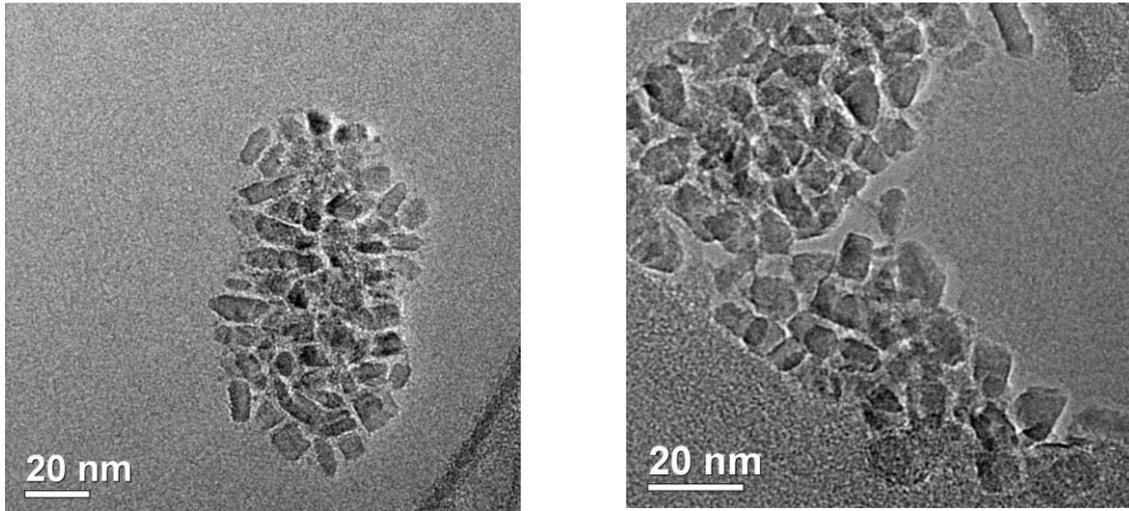


Figure 46. Images MET à faibles grossissements de l'échantillon obtenu avec $R = 6/4$ et $T = 140^\circ\text{C}$.

Les images MET pour l'échantillon obtenu pour $T = 140^\circ\text{C}$ avec $R = 6/4$ sont montrées dans la **Figure 46**. Dans ces conditions, les cristaux n'ont pas une forme bien définie malgré une distribution de taille homogène.

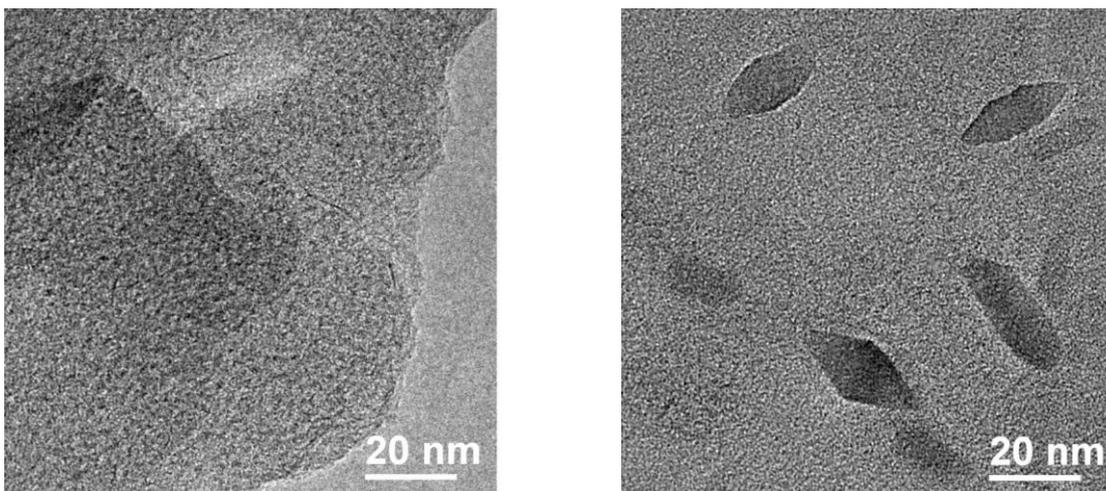


Figure 47. Images MET à faibles grossissements de l'échantillon obtenu avec $R = 0/5$ et $T = 120^\circ\text{C}$.

Des morphologies en barres très courtes sont tout de même observées mais ne sont pas représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Les morphologies diffèrent de celles relevées pour $T = 180^\circ\text{C}$ dans des conditions similaires ($R = 7/3$) et dans la littérature.¹² Le caractère amorphe de l'échantillon synthétisé à 120°C avec $R = 0/5$, est confirmé par l'étude au MET (**Figure 47**). Aucun réseau cristallin n'a pu être observé dans la zone d'analyse. Une autre image de l'échantillon met en évidence la présence de quelques cristaux de forme rhombique plus ou moins allongés. Même s'ils sont minoritaires, cela montre qu'il est possible d'obtenir des cristaux d'anatase à forme contrôlée à cette température. La présence de ces cristaux

explique l'origine des pics, de faible intensité, caractéristiques de l'anatase et observés en spectroscopie Raman (**Figure 44**).

II.2.4. Influence de la concentration en Ti^{4+}

Pour cette étude, les conditions de synthèse sont les mêmes que dans la partie II.2.1 (*i.e.* $T = 180^{\circ}C/18h$) mais pour une concentration en titane $[Ti^{4+}]$ de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ au lieu de $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour vérifier les propriétés structurales obtenues, seule la spectroscopie Raman a été utilisée dans cette partie car la quantité de poudre récoltée après synthèse est faible. Quant à la taille et la morphologie des cristaux, elles ont été déterminées par une analyse des images de MET.

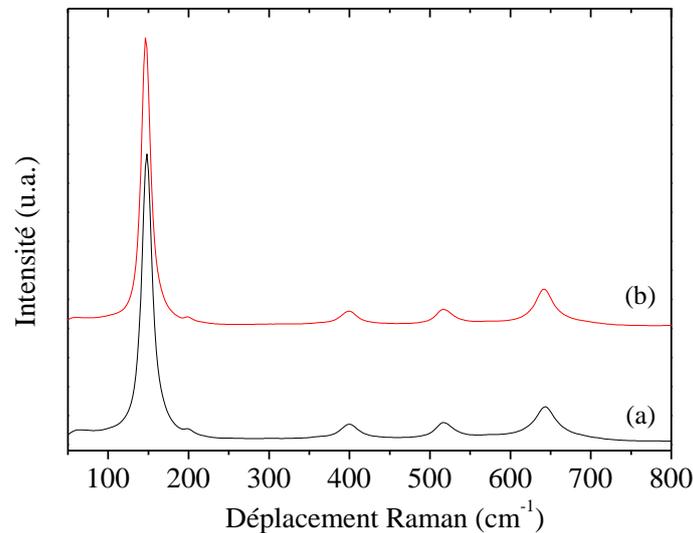


Figure 48. Spectres Raman des poudres obtenus après la synthèse à $T = 180^{\circ}C/18 \text{ h}$ pour $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ avec différents rapports $R = OA/OM$: (a) 5/5 et (b) 0/5.

La **Figure 48** montre les spectres Raman des poudres obtenus pour deux rapports R différents, $R = 5/5$ et $R = 0/5$. Dans ces cas, la variété anatase est obtenue sans phase secondaire. Les déplacements de bandes vers les plus hautes énergies sont également assez similaires. Dans la gamme de concentration en Ti étudiée, celle-ci ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur la forme allotropique obtenue pour les cristaux de TiO_2 .

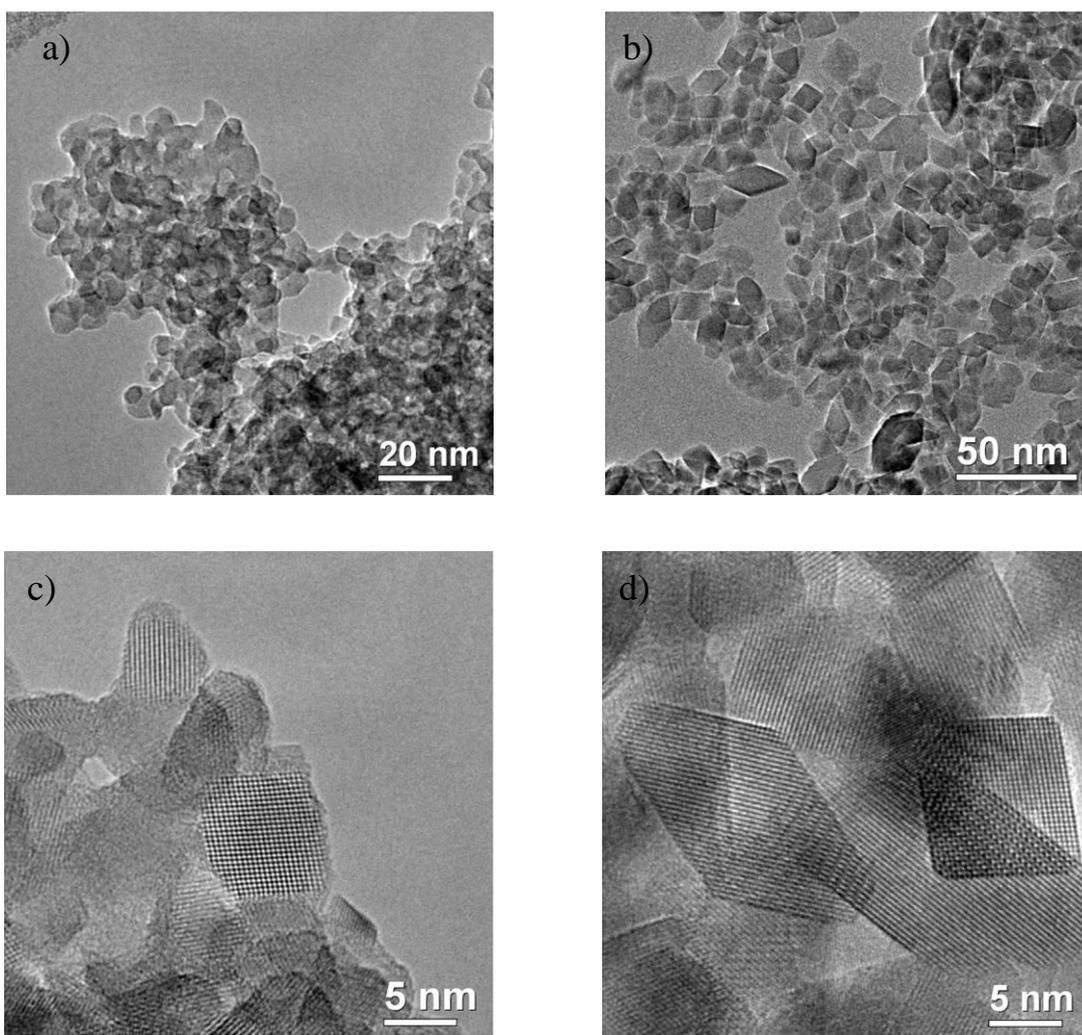


Figure 49. Images MET prises pour les échantillons obtenus à $T = 180^{\circ}\text{C}$ avec $[\text{Ti}^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour différents rapports R et grossissements: (a), (c) $R = 5/5$ et (b), (d) $R = 0/5$.

Les images MET enregistrées pour ces deux échantillons sont présentées à la **Figure 49**. Tout d'abord, pour $R = 5/5$ (**Figure 49 (a) et (c)**), les cristaux sont fortement agglomérés et il est donc plus difficile de distinguer leur morphologie en comparaison avec $R = 0/5$ (**Figure 49 (b) et (d)**). Cependant, les cristaux de forme rhombique tronquée sont majoritairement observés pour $R = 5/5$ comme pour $[\text{Ti}^{4+}] = 0,57 \text{ mol.L}^{-1}$. De façon similaire, ce sont des cristaux bien facettés de forme rhombique (plaquettes) qui sont obtenus pour $R = 0/5$ mais certains d'entre eux semblent plus tronqués dans ces conditions plus diluées. De plus, de nombreux cristaux apparaissent sous la forme de parallélépipèdes. Ceci pourrait être dû simplement à l'orientation d'un cristal par rapport au faisceau d'électrons du microscope. Les plaquettes de forme rhombique sont le plus souvent couchées perpendiculairement à l'axe de zone $[010]$ mais certaines d'entre elles peuvent être observées selon l'axe de zone $[111]$.

Ceci pourrait indiquer que l'épaisseur des cristaux, selon la direction [100], est plus grande dans ces conditions. Cependant, ceci devra être confirmé par des analyses par DRX. Selon cet axe, le cristal apparaît sous forme d'un parallélépipède. Il est intéressant de noter que les facettes des cristaux sont beaucoup mieux définies et franches pour $R = 0/5$ comparées à $R = 5/5$.

D'autre part, les distributions de taille déterminées d'après ces images (**Figure 50**) sont relativement proches de celles obtenus pour $[Ti^{4+}] = 0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Figure 37**), particulièrement pour $R = 5/5$. On note tout de même une diminution de la taille moyenne des cristaux, de 19 à 15 nm environ, dans le cas le plus dilué pour $R = 0/5$. En résumé, la diminution de la concentration en Ti de 0,57 à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ semblerait n'avoir qu'une faible influence sur la taille et la morphologie des cristaux.

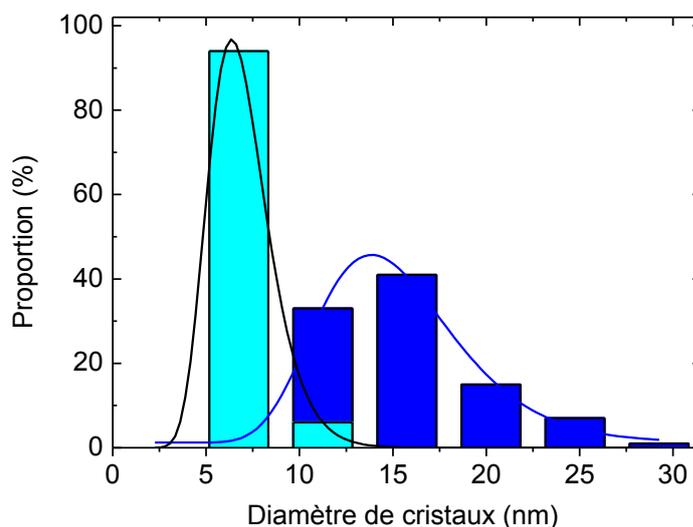


Figure 50. Distributions de taille centrées à environ 7,0 nm pour $R = 5/5$ (cyan) et environ 14,5 nm pour $R = 0/5$ avec $[Ti^{4+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Chaque distribution est prise en compte avec une fonction de type log-normale.

II.2.5. Influence de la quantité en surfactants : cas de l'oleylamine

Un des paramètres cruciaux pour gouverner la morphologie des cristaux est la quantité de surfactants par rapport au précurseur du titane. L'effet de la quantité en surfactants dans le cas où seule l'oleylamine est présente a été étudié pour deux rapports molaires $Y = Ti/OM$, 1/1,25 et 1/20, et comparée à $Y = 1/5$ (et avec $R = OA/OM = 0/5$) en gardant les autres

paramètres identiques au protocole décrit dans la partie II.2.1. Le TiO₂ obtenu dans les deux cas est de variété anatase pure (**Figure 51**).

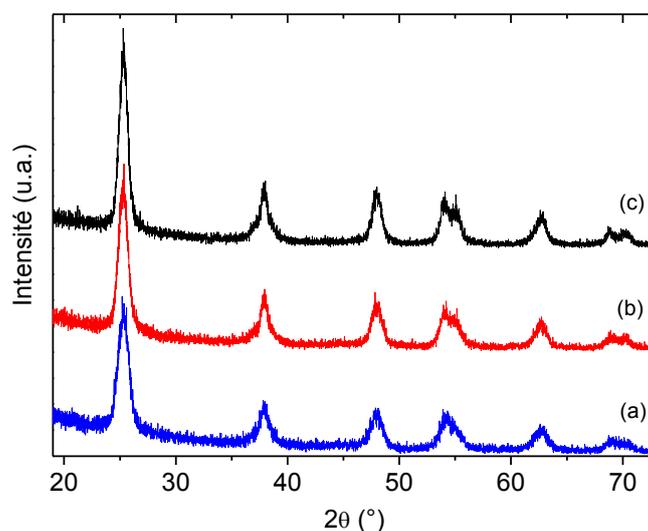


Figure 51. Diagrammes de diffraction des rayons X de deux échantillons synthétisés à $T = 180^{\circ}\text{C}/18\text{h}$ pour différentes quantités en OM par rapport au Ti avec $Y = \text{Ti}/\text{OM}$: (a) 1/20, (b) 1/5 et (c) 1/1,25.

Les affinements structuraux obtenus via la diffraction des rayons X révèlent principalement une légère diminution de la taille des cristallites avec R (**Tableau 6**).

Tableau 6. Paramètres structuraux extraits des affinements de Rietveld avec JANA 2006 pour des synthèses faites avec différentes quantités d'OM. Les facteurs de confiance sont donnés dans l'**Annexe 2**.

Y = Ti/OM	a = b (Å)	c (Å)	Taille des cristallites	Taille des cristallites
			suitant les autres directions (nm)	suitant la direction [100] (nm)
1 / 1,25	3,786(1)	9,489(2)	18,0 ± 0,9	12,0 ± 1,0
1 / 5	3,789(1)	9,482(3)	16,8 ± 0,7	10,7 ± 0,8
1 / 20	3,788(1)	9,484(2)	15,0 ± 0,7	9,7 ± 0,8

La taille moyenne passe de 18 à 15 nm pour $Y = 1/1,25$ et $Y = 1/20$, respectivement. Cette tendance est similaire pour l'épaisseur des cristaux selon l'axe de zone [100] si l'on considère toujours l'anisotropie des cristaux dans cette direction, c'est-à-dire une morphologie

en plaquettes. La tendance semble indiquer qu'une plus grande quantité d'oleylamine permettrait de limiter la croissance des cristaux. La taille des cristaux peut être ajustée finement en jouant sur la quantité en surfactants dans le mélange. La **Figure 52** montre les images MET pour ces deux échantillons. La quantité de cristaux rhombiques facettés semble plus faible pour $Y = 1/1,25$ que pour $Y = 1/20$ (**Figure 52 (a) et (b)**).

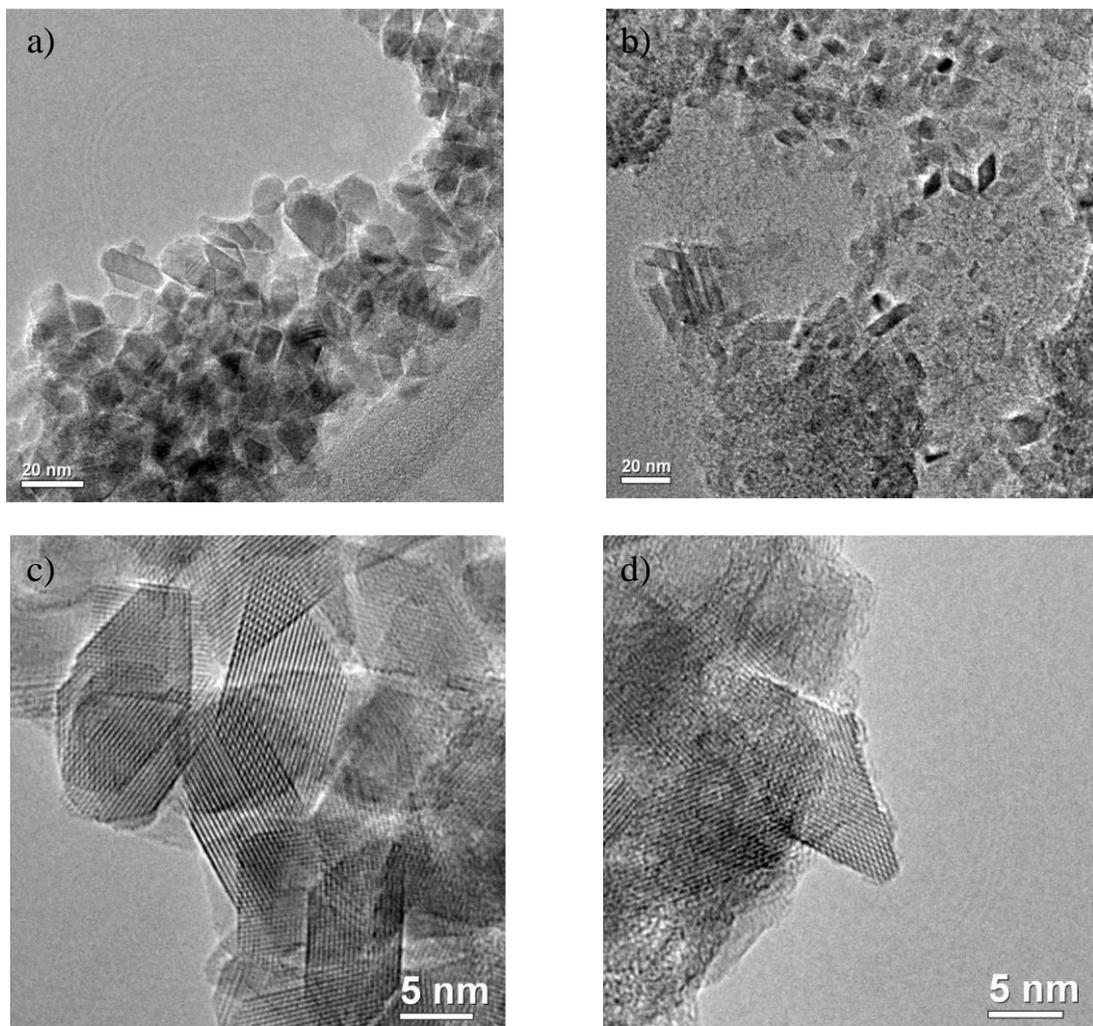


Figure 52. Images MET à différents grossissements des échantillons synthétisés avec $[Ti^{4+}] = 0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ et $T = 180^{\circ}\text{C}/18\text{h}$ avec les rapports $Y = \text{Ti}/\text{OM}$ suivants : (a), (c) $1/1,25$ et (b), (d) $1/20$.

Néanmoins, la **Figure 52 (c) et (d)** indique que les cristaux rhombiques obtenus dans les deux cas sont très bien facettés. Lorsqu'il y a moins d'oleylamine (i.e. $Y = 1/1,25$), la proportion de cristaux de forme rhombique est moins importante sur ce cliché mais il n'est pas possible de généraliser. De plus, de nombreux cristaux rhombiques sont tronqués ce qui est différent du cas $Y = 1/5$. Lorsque la quantité d'oleylamine présente en solution est plus faible, moins de molécules d'OM peuvent s'adsorber sur les cristaux pendant la synthèse ce qui peut favoriser la croissance des cristaux selon certaines directions préférentielles,

notamment [001], mises en évidence pour $Y = 1/5$ (et avec $R = OA/OM = 0/5$). Il serait donc nécessaire de conserver une quantité suffisante de surfactants en solution pour former des cristaux de forme rhombique de manière homogène. Pour $Y = 1/20$, la présence non négligeable de cristaux allongés en forme de plaquettes est observée, en plus d'une majorité de cristaux de forme rhombique (**Figure 52 (b)**).

II.2.6. Influence du temps de synthèse

Un dernier paramètre expérimental a été étudié pour la synthèse avec l'oleylamine seule ($R = OA/OM = 0/5$ et $Y = Ti/OM = 1/5$). Il s'agit du temps de synthèse solvothermale qui a été limité à 1, 3 et 6 h au lieu de 18 h. Le protocole de synthèse reste le même que celui décrit au début de ce chapitre. Deux techniques de caractérisation ont été utilisées : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission. La cristallinité du TiO_2 anatase augmente avec le temps de synthèse pour $R = 0/5$ et $T = 180^\circ C$ (**Figure 53**).

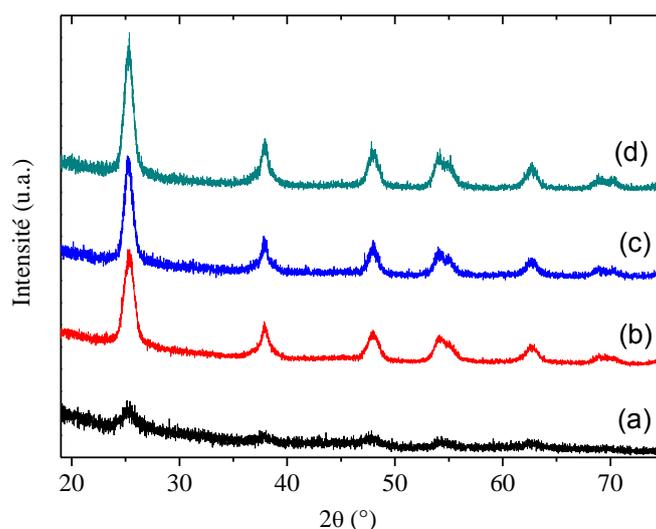


Figure 53. Diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons synthétisés à $T = 180^\circ C$ avec $R = OA/OM = 0/5$ à différents temps de synthèse : (a) 1h, (b) 3h (c) 6h et (d) 18h.

Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans la littérature dans des conditions proches avec l'oleylamine comme surfactant. Il est important de noter qu'après seulement $t = 3$ h de synthèse les pics caractéristiques de la variété anatase sont déjà très proches, en terme d'intensité notamment, de $t = 18$ h. La taille des cristallites a été obtenue toujours à partir d'affinements de Rietveld sur poudre (**Tableau 7**). Les affinements structuraux pour

l'échantillon avec $t = 1$ h n'ont pas pu aboutir à un résultat satisfaisant étant donné le faible rapport signal sur bruit.

Tableau 7. Paramètres structuraux extraits des affinements de Rietveld avec JANA 2006 pour des synthèses faites avec seulement l'OM à différents temps t (voir **Annexe 2** pour les facteurs de confiance)

Temps t (h)	$a = b$ (Å)	c (Å)	Taille des cristallites	Taille des cristallites
			suitant les autres directions (nm)	suitant la direction [100] (nm)
3	3,787(6)	9,468(3)	$9,4 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,8$
6	3,7889(6)	9,486(2)	$16,4 \pm 0,7$	$11,2 \pm 0,8$
18	3,7889(6)	9,484(2)	$16,8 \pm 0,7$	$10,7 \pm 0,8$

Les affinements montrent que la taille moyenne des cristallites passe d'environ 9 nm à 17 nm de $t = 3$ h à $t = 18$ h. En outre, les tailles pour $t = 6$ h et $t = 18$ h, sont très proches. Selon l'axe de zone [100], l'évolution de la taille est également similaire. Ces résultats suggèrent qu'une durée de synthèse de 6 h est suffisante pour obtenir les cristaux d'anatase avec une taille d'environ 15-20 nm avec une bonne cristallinité. La plus faible taille obtenue pour $t = 3$ h suggère que les phases de nucléation et la croissance des cristaux ne sont pas aussi avancées dans ces conditions qu'avec des temps plus longs (ex : $t = 6$ h). Pour un temps très court (i.e. $t = 1$ h), le TiO_2 cristallisé est obtenu en trop faible proportion ou bien, les cristaux sont trop petits pour être bien détectés par diffraction des rayons X. Ceci pourrait indiquer l'existence d'un temps de synthèse optimal situé entre 3 et 6 h. Cependant, le rendement de réaction n'a pas été calculé pour ces échantillons. Il serait donc nécessaire de quantifier la poudre de TiO_2 obtenu au terme de la réaction afin de conclure à ce sujet.

Les images MET montrées à la **Figure 54** confirment la bonne cristallinité et l'homogénéité en terme de taille du TiO_2 obtenu pour les temps de synthèse de 3 h et 6 h. Peu de cristaux sont observés pour $t = 1$ h ce qui explique la faible intensité des pics identifiés par DRX (**Figure 53 (a)**). Pour $t = 3$ h, des plaquettes de forme rhombique ainsi que des cristaux allongés en forme de barre sont observés (**Figure 54 (b)**). Les images MET pour $t = 6$ h

mettent en évidence des cristaux bien facettés de forme rhombique, parfois allongés sous forme de barres. Ceci est identique avec ce qui a été observé pour le temps de synthèse le plus long (i.e. $t = 18$ h) pour $R = 0/5$. En fait, les cristaux qui apparaissent sous forme de parallélogramme ((**Figure 54 (d)**) sont des cristaux rhombiques qui sont observés selon l'axe de zone [111]. En effet, la forme rhombique est observée principalement lorsque le cristal est orienté selon l'axe [100] par rapport au faisceau d'électrons du MET. Les analyses de DRX comme l'étude par MET indiquent clairement que les cristaux de forme contrôlée peuvent être obtenus de manière homogène et monodisperse dans un temps relativement court. Il est à noter que l'obtention de TiO_2 cristallisé dans un temps court est très intéressante d'un point de vue industriel.

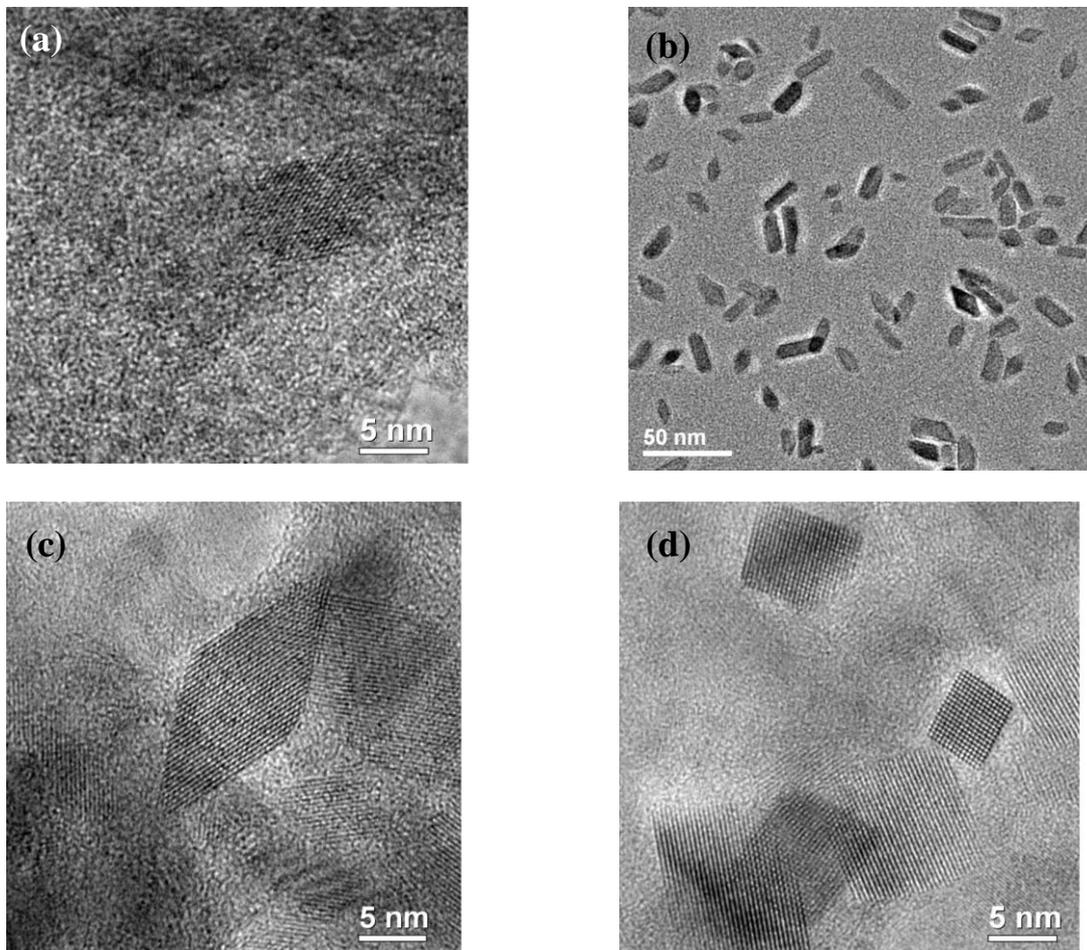


Figure 54. Images MET à différents grossissements des échantillons synthétisés avec $R = 0/5$ et $T = 180^\circ\text{C}$ avec différents temps de synthèse : (a) 1 h, (b) 3h et (c), (d) 6h.

Discussion

L'évolution de la morphologie des cristaux dans les différentes conditions de synthèse explorées précédemment peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, il est bien connu que la première force motrice dans la croissance cristalline est l'énergie de surface des différents plans cristallographiques des cristaux primaires (germes).^{7, 26, 28} Comme il a été discuté précédemment, il est fort probable que l'adsorption spécifique de l'OA et de l'OM sur les faces {001} et {101}, respectivement, réduise l'énergie de surface de ces faces. Il en résulte un contrôle sélectif de la cinétique de croissance des germes de TiO₂ dans les directions correspondantes, [001] et [101].^{12, 28} La morphologie finale du cristal provient essentiellement de la cinétique de croissance selon ces directions préférentielles.²⁸ Ici, cela conduit à la formation de cristaux bien facettés de forme rhombique, tronquée ou allongée exposant principalement des faces de type {101} et {001}. L'exposition préférentielle des faces à énergie de surface élevée de type {001} observées pour les échantillons synthétisés avec un excès d'OA semble être favorisée par l'adsorption spécifique des oléates sur celles-ci.

Un des paramètres importants dans la synthèse du TiO₂ qui n'a pas été encore discuté dans notre étude est le pH du milieu réactionnel.³²⁻³⁴ Il est souvent peu discuté dans la littérature en ce qui concerne les synthèses en milieu organique assistées par des surfactants. Néanmoins, ce paramètre est bien étudié dans les travaux de Durupthy *et al.*²⁹ dans le cas où des acides aminés sont employés comme agents structurants pour la synthèse du TiO₂ en milieu aqueux. Ces travaux montrent notamment l'importance de contrôler le pH du milieu réactionnel car cela joue directement sur la morphologie finale du TiO₂. Ceci est lié notamment à la stabilité des acides aminés en fonction du pH. Dans notre étude, le pH est principalement régulé par le rapport entre les surfactants OA/OM et le précurseur Ti₈O₁₂ dans le milieu. Le pH doit avoir également un effet sur la polycondensation du réseau Ti-O-Ti dans notre cas même si ce dernier n'a pas été particulièrement étudié.

D'autre part, la présence d'une quantité non négligeable d'eau issue de la décomposition du précurseur Ti₈O₁₂ doit avoir une influence sur la croissance et la morphologie des cristaux synthétisés dans le cas présent. En effet, Wu *et al.*²² démontrent que l'ajout d'une faible quantité d'eau lors d'une synthèse se déroulant en milieu organique conduit à des modifications structurales et morphologiques importantes des cristaux de TiO₂ (chapitre I, paragraphe I.4.2). Ce dernier cas est assez similaire à ce qui a été obtenu dans notre étude. L'eau présente initialement dans le milieu est un paramètre crucial dans le

contrôle de l'hydrolyse d'un précurseur.^{12, 22} Ici, l'eau est synthétisée in situ par la dissolution du Ti_8O_{12} . Elle entre en jeu dans les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du réseau TiO_2 . Cela doit avoir un impact important sur la morphologie et la taille finales des cristaux synthétisés.

Nous avons montré également que les synthèses réalisées avec une forte concentration en acide oléique pouvaient engendrer des distorsions locales dans le réseau TiO_2 (cas de $R = 5/0$ et $7/3$ avec $T = 180^\circ C/18h$). Par contre, lorsque l'oleylamine est l'espèce majoritaire, aucune distorsion visible et significative du réseau TiO_2 n'est observée. Nous proposons une explication à la présence ou non de ces distorsions dans le réseau du TiO_2 anatase pour les synthèses avec ces surfactants.

Nous savons qu'après plusieurs lavages, une grande partie des surfactants reste adsorbée sur les cristaux de TiO_2 (cf. chapitre III, partie III.2.2). Les analyses FTIR et ATG sur poudre dans le chapitre III montrent clairement que l'acide oléique et l'oleylamine sont adsorbés chimiquement à la surface du TiO_2 .

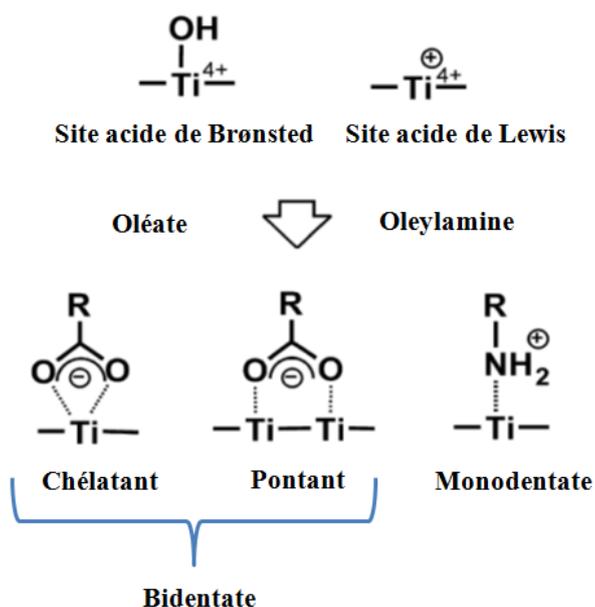


Schéma 5. Modes d'adsorption de l'acide oléique ($pH > pK_a$) et de l'oleylamine ($pH < pK_a$) sur la surface du TiO_2 . Schéma modifié de l'original tiré de l'article de Nakayama *et al.*³⁵

L'adsorption des oléates sur le TiO_2 se fait principalement de deux manières : bidentate chélatant ou bidentate pontant (**Schéma 5**).³⁵ L'adsorption de molécules possédant des fonctions acides carboxyliques sur le TiO_2 est largement répertoriée dans la littérature. Par contre, peu d'études ont été faites sur les amines primaires, en particulier sur l'oleylamine. D'après des études par FTIR, TG-DTA et H^1 RMN réalisées par

Nakayama *et al.*³⁵, ici c'est la forme protonée qui peut s'adsorber sur le réseau TiO₂ via des interactions de type acide de Lewis ou de type acide de Brownsted de manière monodentate (**Schéma 5**).

Nous postulons que l'adsorption des anions oléates de façon bidentate pontant pourrait introduire des distorsions locales du réseau TiO₂ sous la forme d'une succession de distances Ti-Ti courtes ou longues. Cela rejoindrait de façon similaire ce qui a été démontré pour les carbonates dans la partie II.1 et lors des travaux précédents.² En particulier, lorsque la concentration du couple acide oléique/oléates est élevée dans le mélange réactionnel.

Par contre, l'adsorption des oléates de manière bidentate chélatant ou de l'oleylamine de façon monodentate ne semble pas engendrer de modifications du réseau TiO₂. Lorsque l'oleylamine est présente en plus grande concentration, son adsorption seule ou conjointe avec celle des oléates permettrait de conserver la périodicité du réseau TiO₂ anatase. Malgré le nombre important d'articles apparus sur la synthèse de TiO₂ nanostructuré en présence d'acide oléique et/ou d'oleylamine, dans aucun d'entre eux, à notre connaissance, ne sont mentionnées d'éventuelles distorsions du réseau anatase. Pourtant, dans des conditions similaires à la notre, la présence de distorsions dans le réseau TiO₂ d'un cristal observé par HRTEM selon l'axe de zone [111] est clairement visible.⁶ Les auteurs n'ont pas fait de commentaires à ce sujet. Pourtant, il serait intéressant de voir si ce type de distorsion est également présent dans ces échantillons. En effet, de telles modifications structurales, régulières ou irrégulières, doivent directement influencer sur les propriétés électroniques et optiques du cristal.

Conclusion

Dans ce chapitre, différents agents structurants ont été mis en œuvre pour contrôler l'hydrolyse du précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par chimie douce à basse température. Les différents échantillons obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques : la DRX, la MET et les spectrométries Raman et IR.

Dans une première partie, l'hydrolyse du précurseur Ti_8O_{12} par chimie douce en présence de TMAOH à $T = 120^\circ\text{C}$ en milieu alcoolique a été étudiée (partie II.1) La substitution de l'eau par l'éthanol ou l'isopropanol ne montre pas d'influence significative sur la morphologie et la taille des cristaux de TiO_2 anatase même si un peu de phase rutile est détectée en plus de l'anatase. Cette étude a montré principalement que les distorsions locales du réseau TiO_2 observées par HRTEM pour le cas de l'eau se retrouvent pour les alcools même si elles ne sont pas régulières. Comme pour l'eau, l'origine de ces distorsions a été attribuée à l'adsorption de carbonates de manière bidentate pontant sur le réseau TiO_2 . De plus, il semblerait que la carbonatation du mélange réactionnel ait plusieurs sources : la carbonatation partielle du solvant alcoolique et la carbonatation directe, par le CO_2 atmosphérique, du réactif TMAOH, 5 H_2O commercial.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié de manière approfondie l'hydrolyse du Ti_8O_{12} dans l'éthanol en présence de divers surfactants, l'acide oléique (OA), l'oleylamine (OM). Nous avons montré la possibilité de former de manière homogène des cristaux de TiO_2 anatase pure avec une taille et une forme contrôlées à basse température ($T \leq 180^\circ\text{C}$) par une synthèse solvothermale en une seule étape. En ajustant le rapport molaire $R = \text{OA}/\text{OM}$, la morphologie et la taille des cristallites ont pu être contrôlées. En particulier, la taille des cristaux et la cristallinité d'anatase augmentent avec le rapport R et la température. Plusieurs types de morphologie sont observés suivant le rapport R et la température notamment. Pour $R \leq 5/5$, les cristaux exposent principalement les faces (101) et (001) avec une évolution de leurs proportions respectives avec R (**Schéma 6**). D'autre part, nous avons également démontré que les concentrations en titane $[\text{Ti}^{4+}]$ ou en surfactants ($Y = \text{Ti}/\text{OM} = 1/1,25$ et $1/20$) dans le milieu permettent toutes deux de jouer sur la taille des cristaux obtenus mais n'ont que peu d'influence sur leurs morphologies. Nous avons également mis en évidence que du TiO_2 anatase contenant des cristaux bien facettés peut être obtenu dans un temps très court tel que $t = 3$ h ($R = 0/5$, $T = 180^\circ\text{C}$).

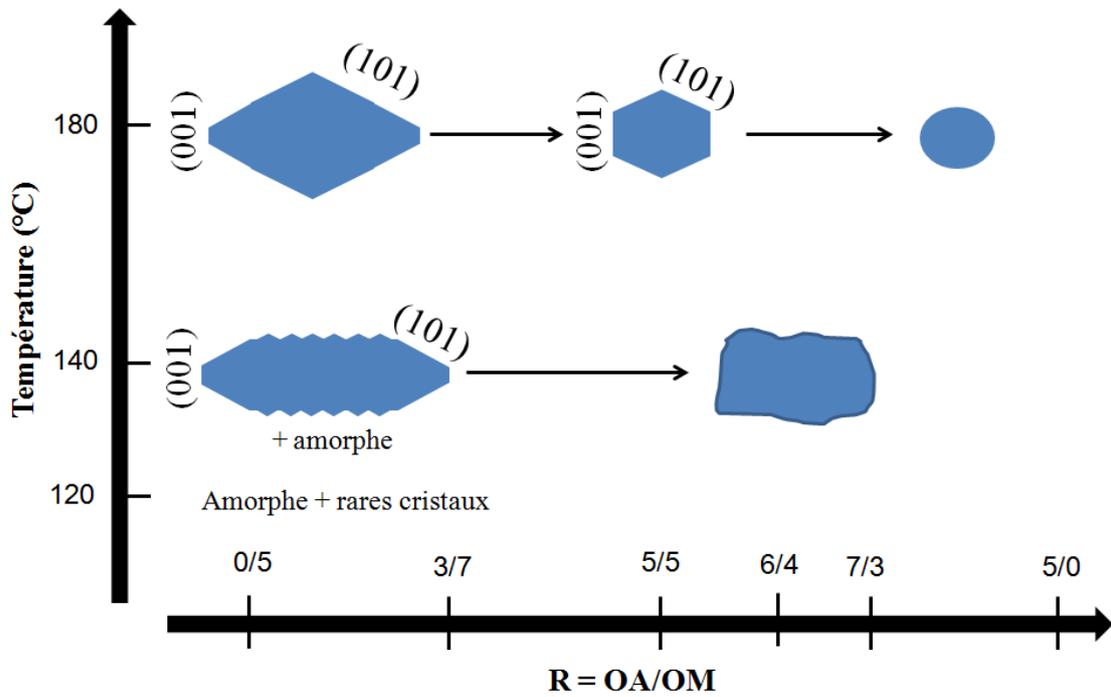


Schéma 6. Evolution de la morphologie des cristaux d'anatase en fonction du rapport $R = OA/OM$ et de la température de synthèse pour $t = 18h$.

Pour finir, nous avons relevé des distorsions locales dans le réseau TiO_2 pour les échantillons obtenus avec un excès en acide oléique. Ces modifications structurales ont des similitudes avec ce qui a été observé pour les carbonates. Cela pourrait être dû aux anions oléates adsorbés de manière bidentate pontant sur le réseau TiO_2 . Les synthèses faites avec un excès d'oleylamine ne révèlent pas de telles distorsions. Les distorsions du réseau TiO_2 ne doivent pas être négligées car cela peut avoir des conséquences directes sur les propriétés électroniques de l'anatase. Par conséquent, la collecte et le transport des charges au sein du réseau TiO_2 pourraient être fortement affectés.³⁶⁻³⁸

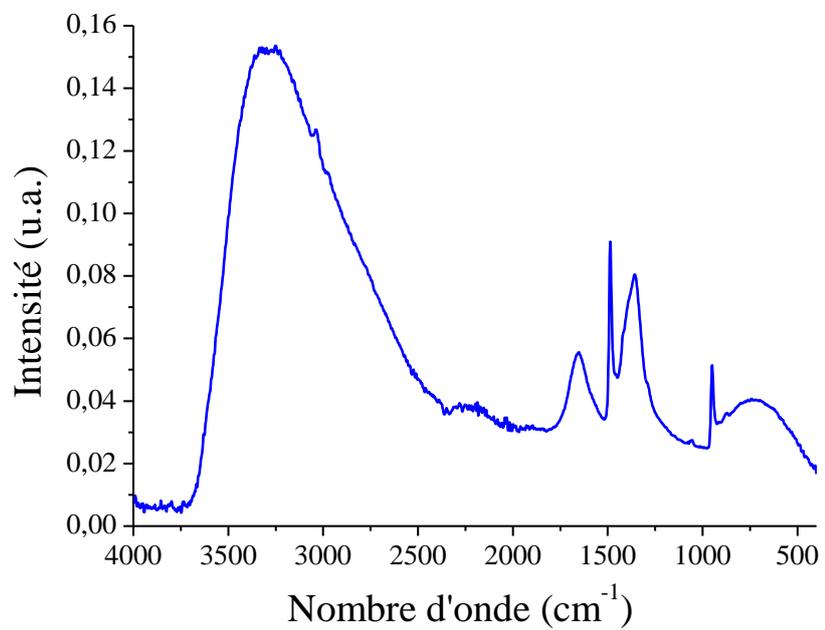
Bibliographie

- ¹ Thèse de l'Université de Nantes, A. Rouet, *De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie*. **2005**.
- ² Thèse de l'Université de Nantes, C. Liu, *Synthèse et caractérisation de nano-cristallites de TiO₂ à basse température : stabilisation de solutions colloïdales et dépôts par voie chimique*. **2008**.
- ³ Legrand, C.; Delville, J., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1953**, 236.
- ⁴ Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *Jana2006. The crystallographic computing system.*, **2006**.
- ⁵ Stadelmann, P., *EMS-a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science*. Elsevier: **1987**; Vol. 21, p 131-145.
- ⁶ D'Arienzo, M.; Carbajo, J.; Bahamonde, A.; Crippa, M.; Polizzi, S.; Scotti, R.; Wahba, L.; Morazzoni, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **2011**, 133 (44), 17652-17661.
- ⁷ Gonzalo-Juan, I.; McBride, J. R.; Dickerson, J. H., *Nanoscale* **2011**, 3 (9), 3799-3804.
- ⁸ Tanczos, I.; Pokol, G.; Borsa, J.; Tóth, T.; Schmidt, H., *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, 68-69 (0), 173-185.
- ⁹ Levitin, G.; Myneni, S.; Hess, D. W., *Electrochem. Solid St.* **2003**, 6 (8), G101-G104.
- ¹⁰ Sipos, P.; May, P. M.; Hefter, G. T., *Analyst* **2000**, 125 (5), 955-958.
- ¹¹ Platonov, A. Y.; Evdokimov, A. N.; Kurzin, A. V.; Maiygorova, H. D., *J. Chem. & Eng. Data* **2002**, 47 (5), 1175-1176.
- ¹² Dinh, C.-T.; Nguyen, T.-D.; Kleitz, F.; Do, T.-O., *ACS Nano* **2009**, 3 (11), 3737-3743.
- ¹³ Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques*. **2011**.
- ¹⁴ Griswold, J.; Haney, J. D.; Klein, V. A., *Ind. Eng. Chem.* **1943**, 35 (6), 701-704.
- ¹⁵ Frank, O.; Zukalova, M.; Laskova, B.; Kurti, J.; Koltai, J.; Kavan, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (42), 14567-14572.
- ¹⁶ Thèse de l'Université de Bourgogne, C. Pighini, *Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface*. **2006**.
- ¹⁷ Ahmad, M. I.; Bhattacharya, S. S., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95 (19), 191906-3.
- ¹⁸ Mazza, T.; Barborini, E.; Piseri, P.; Milani, P.; Cattaneo, D.; Li Bassi, A.; Bottani, C. E.; Ducati, C., *Phys. Rev. B* **2007**, 75 (4), 045416.
- ¹⁹ Liu, C.; Sun, H.; Yang, S., *Chem.–Eur. J.* **2010**, 16 (14), 4381-4393.
- ²⁰ Bassi, A. L.; Cattaneo, D.; Russo, V.; Bottani, C. E.; Barborini, E.; Mazza, T.; Piseri, P.; Milani, P.; Ernst, F. O.; Wegner, K.; Pratsinis, S. E., *J. Appl. Phys.* **2005**, 98 (7), 074305-9.

- ²¹ Parker, J. C.; Siegel, a. R. W., *J. Mater. Res.* **1990**, *5*, 1246-1252.
- ²² Wu, B.; Guo, C.; Zheng, N.; Xie, Z.; Stucky, G. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, *130* (51), 17563-17567.
- ²³ Gordon, T. R.; Cargnello, M.; Paik, T.; Mangolini, F.; Weber, R. T.; Fornasiero, P.; Murray, C. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134* (15), 6751-6761.
- ²⁴ Mutin, P. H.; Vioux, A., *Chem. Mater.* **2009**, *21* (4), 582-596.
- ²⁵ Shiu, J.-W.; Lan, C.-M.; Chang, Y.-C.; Wu, H.-P.; Huang, W.-K.; Diao, E. W.-G., *ACS Nano.* **2012**, *6* (12), 10862–10873.
- ²⁶ Jun, Y.-W.; Casula, M. F.; Sim, J.-H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (51), 15981-15985.
- ²⁷ Pein, A.; Baghbanzadeh, M.; Rath, T.; Haas, W.; Maier, E.; Amenitsch, H.; Hofer, F.; Kappe, C. O.; Trimmel, G., *Inorg. Chem.* **2010**, *50* (1), 193-200.
- ²⁸ Chemseddine, A.; Moritz, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999* (2), 235-245.
- ²⁹ Durupthy, O.; Bill, J.; Aldinger, F., *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (12), 2696-2704.
- ³⁰ Cozzoli, P. D.; Kornowski, A.; Weller, H., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14539-14548.
- ³¹ Wen, C. Z.; Jiang, H. B.; Qiao, S. Z.; Yang, H. G.; Lu, G. Q., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (20), 7052-7061.
- ³² Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P., *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68* (5-6), 695-700.
- ³³ J.-P. Jolivet et al., C. R. C., *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13* (1–2), 40-51.
- ³⁴ Kinsinger, N. M.; Wong, A.; Li, D.; Villalobos, F.; Kisailus, D., *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (12), 5254-5261.
- ³⁵ Nakayama, N.; Hayashi, T., *Colloids and Surfaces A* **2008**, *317* (13), 543-550.
- ³⁶ Auvinen, S.; Alatalo, M.; Haario, H.; Jalava, J.-P.; Lamminmaiki, R.-J., *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (17), 8484-8493.
- ³⁷ Martsinovich, N.; Troisi, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (38), 13392-13401.
- ³⁸ Mercado, C. C.; Knorr, F. J.; McHale, J. L.; Usmani, S. M.; Ichimura, A. S.; Saraf, L. V., *The J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (19), 10796-10804.

Annexe 1

Spectre ATR-FTIR de cristaux de TMAOH, 5 H₂O commercial



Annexe 2

Facteurs de confiance pour les affinements DRX de poudres étudiées dans la partie II.2. Les termes R_p et R_{wp} désignent les facteurs de profils et traduisent l'avancement de l'affinement. La correction de Berar a été appliquée pour chaque affinement.

R = OA/OM	Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (h)	R_p	R_{wp}	R / Rw (%) sur les réflexions observées	R / Rw (%) sur toutes les réflexions	Facteur de mérite
5/0	180	18	10,76	14,81	2,84 / 3,38	2,84 / 3,38	1,27
7/3	180	18	12,09	15,87	2,10 / 3,22	2,10 / 3,22	1,21
5/5	180	18	11,84	15,00	4,25 / 5,09	4,25 / 5,09	1,25
3/7	180	18	9,85	13,77	4,93 / 5,58	4,93 / 5,58	1,23
0/5	180	18	10,68	15,05	4,40 / 4,87	4,40 / 4,87	1,14
0/1,25	180	18	11,38	16,22	4,35 / 5,85	4,35 / 5,85	1,20
0/20	180	18	10,51	15,70	4,64 / 5,76	4,64 / 5,76	1,14
6/4	140	18	12,33	16,11	3,92 / 4,20	3,92 / 4,20	1,18
0/5	140	18	11,80	15,39	11,13 / 11,99	11,53 / 11,99	1,15
0/5	180	3	7,09	9,74	5,19 / 6,13	5,19 / 6,13	1,38
0/5	180	6	10,29	14,81	3,48 / 4,35	3,48 / 4,35	1,12

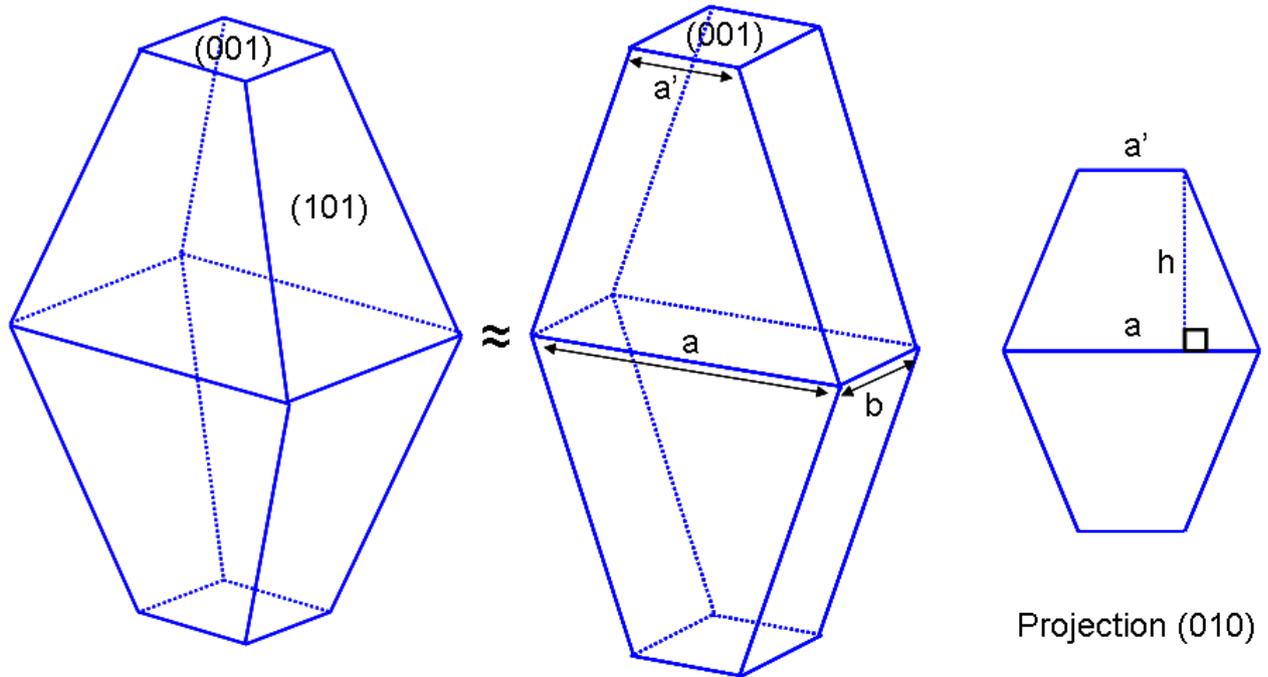
Annexe 3

Critères de convergence pour le lissage des fonctions de type log-normale des distributions des particules mesurées au MET pour différents échantillons de la partie II.2.

Rapport R = OA/OM	Concentration en [Ti ⁴⁺] (mol.L ⁻¹)	R ²	Largeur à mi-hauteur FWHM (nm)
7/3	0,57	~ 1	1,9
5/5	0,57	~ 1	3,1
3/7	0,57	0,99913	6,1
0/5	0,57	0,91182	8,5
5/5	0,05	~ 1	3,7
0/5	0,05	0,98769	8,7

Annexe 4

Modèle géométrique pour les cristaux d'anatase de formes rhombiques simple et tronquée



Dans ce modèle, une morphologie de cristaux en plaquettes est considérée selon l'axe de zone [010]. Avec cette approximation, le pourcentage des faces {101} et {001} peut être simplement calculé via l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \% S\{001\}_{\text{exp}} &= S\{001\} / (S\{101\} + S\{001\}) \\ &= 2a'b / [4h(a+a')/2 + 4b [(a-a')^2/4 + h^2]^{1/2} + 2a'b] \end{aligned}$$

où b correspond à l'épaisseur d'une plaquette déterminée au MET pour chaque rapport R . a , a' et h correspondent à la grande base, la petite base et la hauteur du trapèze dessiné par une face {101}, respectivement. Tous ces paramètres ont été obtenus via des mesures avec le logiciel *ImageJ* sur les clichés de MET (50 particules mesurées dans chaque échantillon).

Chapitre III - Stabilisation de suspensions colloïdales de TiO₂

Sommaire

Introduction	127
III.1 Suspensions colloïdales de TiO₂ en milieu acide	129
III.1.1 Nanocristaux de TiO ₂ synthétisés en présence de TMAOH : traitement et redispersion avec HCl dilué	129
III.1.1.a Protocole de préparation de la suspension en milieu basique	129
III.1.1.b Evolution du potentiel zêta avec le pH : cas de R08-diluée	130
III.1.1.c Redispersion en milieu acide, dans 10 mL d'HCl dilué (0,1 mol.L ⁻¹) ..	131
III.1.1.d Stabilité des sols : PCS et Zêtamétrie	132
III.1.2 Nanocristaux de TiO ₂ à morphologie contrôlée : Traitement de surface et redispersion en milieu acide	133
III.1.2.a Protocole : traitement de surface et redispersion	133
III.1.2.b Etude PCS : mesures de taille et zêtamétrie	135
III.1.2.c. Etude de la stabilité des suspensions colloïdales	136
III.1.3 Analyse de surface et traitement du TiO ₂ : cas des cristaux à morphologie contrôlée	137
III.1.3.a. Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR)	138
III.1.3.b. Analyse thermogravimétrique.....	140
III.1.3.c Etude par spectroscopie UV-Visible.....	142
III.2 Redispersion du TiO₂ en milieu alcoolique pour l'électrophorèse	144
III.2.1 Protocole de redispersion	145
III.2.1.a. Redispersion des cristaux de TiO ₂ du sol R08-HCl en milieu organique	145
III.2.1.b Redispersion des cristaux de TiO ₂ de la suspension R0-5_HNO ₃ en milieu organique	146
III.2.2 Stabilité des suspensions colloïdales : PCS et zêtamétrie	147
III.2.2.a. Suspension R08_EtOH-I ₂	147
III.2.2.b. Suspensions basées sur les cristaux obtenus en présence des surfactants OA/OM	147
III.3 Redispersion du TiO₂ en milieu non polaire	150
III.3.1 Protocole de redispersion	150

III.3.2 Stabilité des suspensions : PCS	151
III.3.3. Effet de l'illumination UV sur les cristaux de TiO ₂ non traités à morphologie contrôlée	153
III.3.3.a Cas de solutions colloïdales dans le toluène	153
III.3.3.b Cas des nanocristaux sous forme de poudre	155
III.4. Réalisation de dépôts de TiO₂ anatase par voie humide	157
III.4.1. Dépôt par trempage-retrait à partir du TiO ₂ stabilisé dans l'acide nitrique dilué	158
III.4.1.a Protocole de dépôt	158
III.4.1.b. Analyse MEB	159
III.4.2. Dépôt par enduction centrifuge à partir de nanocristaux de TiO ₂ à morphologie contrôlée, redispersés dans le toluène	160
III.4.2.a Protocole de dépôt	160
III.4.2.b Analyse MEB	161
III.4.2.c. Effet du traitement UV : analyse FTIR	163
Conclusion	167
Annexe 1 : Stabilisation de suspensions colloïdales	171
Suspension colloïdale et charge de surface	171
Spectroscopie de corrélation de photons	174
Annexe 2 : calculs de concentration des suspensions	177
Annexe 3 : dépôt par voie chimique en solution	178
Trempage-retrait	178
Enduction centrifuge	179

Introduction

Précédemment, nous avons montré la possibilité de contrôler la cristallinité, la morphologie et la taille de cristaux de TiO_2 anatase grâce à différents agents structurants. Pour réaliser des dépôts par voie chimique (CSD) ou par électrophorèse (EPD), il est nécessaire de redisperser ces nanocristaux sous forme de solutions colloïdales stables dans des solvants appropriés. Malgré leur efficacité pour la nanostructuration du TiO_2 , les surfactants présents en surface des cristaux peuvent être un obstacle à leur redispersion et leur stabilisation dans des solvants polaires comme l'éthanol et l'eau. Le premier solvant est de préférence employé pour l'EPD pour sa bonne stabilité électrochimique et son faible coût alors que le second est plutôt utilisé pour sa constante diélectrique relative élevée (favorisant l'acquisition d'une charge de surface) et son innocuité. La surface des cristaux de TiO_2 après synthèse doit donc être modifiée pour parvenir à leur stabilisation dans ces solvants.

D'autre part, la présence d'agents structurants chimisorbés sur le réseau TiO_2 se caractérise généralement par des pertes de rendements de photoconversion lorsque les nanoparticules sont utilisées, par exemple, en photocatalyse¹⁻² ou sous forme de couches dans des photoanodes.³ En effet, l'adsorption de ces ligands peut entraîner le blocage des sites actifs à la surface du TiO_2 empêchant que d'autres molécules organiques actives viennent se positionner sur ces sites.⁴ En particulier, les surfactants sont connus pour former une couche isolante sur les particules de TiO_2 affectant le transfert des charges photogénérées aux interfaces.⁵ Par conséquent, un traitement de surface doit être appliqué à ces nanoparticules de TiO_2 avant leur redispersion ou après leur dépôt sous forme de couches.

En premier lieu, la stabilité et la redispersion de nanocristaux d'anatase sous forme de solutions colloïdales stables en milieu acide ont été étudiées. En particulier, la surface des cristaux à morphologie contrôlée a été analysée en détails par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR) et analyse thermogravimétrique (ATG). Un traitement de surface a été mis en place afin de pouvoir redisperser et stabiliser les cristaux dans des solvants aqueux. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la dispersion des cristaux d'anatase sous forme de solutions colloïdales stables en milieu organique polaire adapté au dépôt par électrophorèse ou en milieu non polaire pour des dépôts par voie humide. Pour finir, nous avons réalisé des dépôts par voie humide impliquant le dépôt par trempage-retrait et par enduction centrifuge dans le but de former des couches denses de TiO_2 anatase à basse température. Un traitement de surface par illumination UV a été également testé sur des

suspensions, des poudres et des couches de TiO₂. Les dépôts ont été caractérisés essentiellement par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), spectroscopies Infra-Rouge (FTIR) et UV-Visible. La stabilité des solutions colloïdales a été vérifiée par spectroscopie de corrélation de photons (Photons Correlation Spectroscopy) et par zétamétrie basées sur la diffusion dynamique de la lumière (voir détails en **Annexe 1**).

III.1 Suspensions colloïdales de TiO₂ en milieu acide

Dans cette partie, la présence des carbonates sur le TiO₂ a été évitée dans la mesure du possible, ainsi le traitement de surface des cristaux de TiO₂ anatase et la redispersion ont été conduits en milieu acide. L'appareil utilisé permettant de faire les mesures de spectroscopie de corrélation de photons et de zétamétrie, conjointement, est le Zetasizer Nano, série ZS (Malvern Instruments).

III.1.1 Nanocristaux de TiO₂ synthétisés en présence de TMAOH : traitement et redispersion avec HCl dilué

Dans des travaux antérieurs menés au laboratoire, C.-E. Liu propose un protocole de dispersion des nanocristaux sous forme d'une solution colloïdale dans l'acide chlorhydrique pour réaliser des dépôts par voie chimique. Son travail s'appuie, au préalable, sur une étude du potentiel zêta d'une suspension de poudres ($R = \text{Ti/TMAOH} = 0,8$) en fonction du pH dans laquelle elle montre que les suspensions sont stables à pH très acide. Ici, nous avons adopté une stratégie similaire. Au lieu de partir d'une poudre sèche, une suspension en milieu basique a été préparée avec la suspension issue de la synthèse sans séchage intermédiaire du précipité de TiO₂. D'une part, cela permet de limiter l'agglomération des cristaux qui a lieu lors d'une étape de séchage des poudres. En effet, les particules peuvent former des liaisons chimiques entre elles par déshydratation comme cela est expliqué dans le **Schéma 7**. De telles liaisons chimiques sont un obstacle supplémentaire à la redispersion. D'autre part, il est possible de réaliser directement une étude de zétamétrie sur ces suspensions.

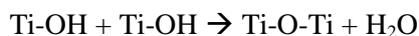
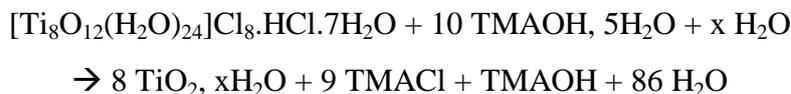


Schéma 7. Formation d'une liaison chimique par déshydratation entre les groupements hydroxyles de surface de deux particules de TiO₂.

III.1.1.a Protocole de préparation de la suspension en milieu basique

En premier lieu, les cristaux de TiO₂ sont préparés selon le même protocole que celui développé dans les travaux antérieurs⁶⁻⁷ et dans la partie II.1. Les cristaux ($d = 20 - 30$ nm, variété anatase) sont obtenus en milieu aqueux par une hydrolyse de Ti₈O₁₂ en présence de

TMAOH avec $R = 0,8$ à basse température ($T = 120^{\circ}\text{C} / 48 \text{ h}$). L'équation globale attendue pour cette réaction est la suivante (**Équation 1**) :



Équation 1 : Hydrolyse du précurseur Ti_8O_{12} en présence de TMAOH, 5 H_2O pour $R = 0,8$.

En sortie d'autoclave, l'échantillon se présente sous la forme d'une suspension blanche et laiteuse (10 mL environ) avec une concentration $c(\text{TiO}_2) \approx 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans un deuxième temps, cette solution est directement diluée dans un volume de 150 mL d'eau ultrapure sans lavage ou séchage préalable. ($[\text{TiO}_2] \approx 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$). La suspension est agitée pendant 1 h et traitée aux ultra-sons pendant 15 min. Ceci conduit à l'obtention d'une solution colloïdale opalescente, notée R08 dans la suite.

III.1.1.b Evolution du potentiel zêta avec le pH : cas de R08-diluée

L'étude du potentiel zêta en fonction du pH pour la solution R08 a été réalisée. La solution R08 a du être diluée 5 fois avec de l'eau distillée, notée R08-diluée dans la suite, pour que l'appareil puisse effectuer les mesures avec fiabilité. En effet, la solution R08 est très concentrée en ions ce qui conduit à une conductivité élevée qui n'est pas acceptée par l'instrument.

Pour l'étude de zétamétrie, le pH est ajusté avec des solutions aqueuses de HCl et NaOH ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ dans les deux cas) puis la solution est agitée jusqu'à stabilisation du pH (5 min environ). Pour chaque échantillon, le pH est mesuré avec une électrode classique de type Ag/AgCl au KCl saturée dans l'eau. Les mesures ont été faites sur un grand volume de solution ($V = 200 \text{ mL}$) afin de limiter les effets de dilution de la solution lors des ajouts d'HCl ou NaOH. Aucun sel n'a été rajouté à R08-diluée pour maintenir une force ionique car la suspension contient déjà du TMACl en grande quantité (voir **Équation 1**).

La courbe de zétamétrie pour la suspension R08-diluée est présentée à la **Figure 55**. Le point de charge nulle (PCN) est obtenu pour un pH de 3,8 ce qui est similaire aux résultats de C.-E. Liu. Cependant, cette valeur est plus faible que la valeur de $\text{pH} = 5 - 6$ attendue pour l'anatase.⁸⁻⁹ La plus faible valeur du PCN pour notre échantillon peut être attribuée à la présence des carbonates adsorbés à la surface du TiO_2 comme dans le cas de C.-E. Liu et d'autres travaux similaires.^{7, 10} En particulier, Kosmulski *et al.*¹¹ observent que le PCN

d'oxydes de métaux est déplacé vers des valeurs de pH plus basses lorsque des carbonates sont adsorbés à leurs surfaces. Pour nos cristaux, les carbonates ont été détectés à leurs surfaces dans les études précédentes⁷ par diverses techniques incluant la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie Infra-Rouge et l'ATG couplée à la SdM. C'est donc probablement les carbonates adsorbés en surface des cristaux qui sont responsables du déplacement du PCN vers un pH plus faible.

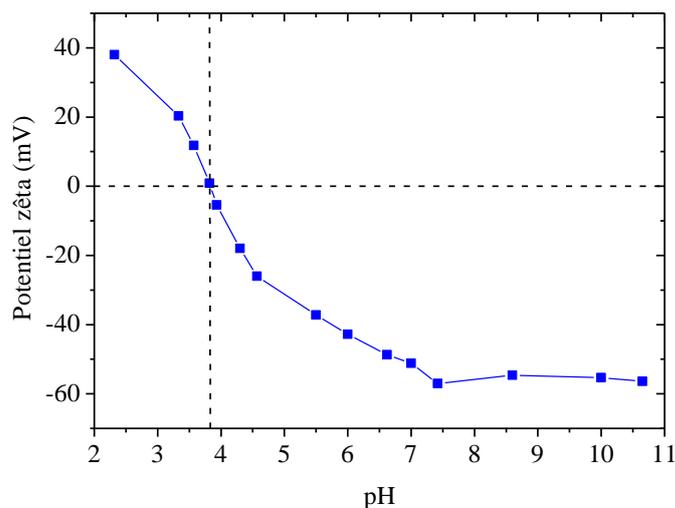


Figure 55. Courbe de zétamétrie : potentiel zêta en fonction du pH pour la solution R08-diluée ($[Ti^{4+}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$). Les lignes en pointillés permettent de situer le PCN ($\zeta = 0$).

La stabilité d'une suspension colloïdale couramment admise est obtenue pour un potentiel zêta ζ supérieur à 30 mV en valeur absolue. La solution R08-diluée est donc instable dans la gamme de pH située entre 3 et 5, par contre elle est stable à des pH très acides et basiques.

III.1.1.c Redispersion en milieu acide, dans 10 mL d'HCl dilué (0,1 mol.L⁻¹)

Afin de stabiliser la suspension R08-diluée à pH inférieur à 3, nous l'avons redispersée dans une solution d'HCl dilué ($[HCl] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 1). Pour cela, 4 mL de la suspension R08 sont flocculés en ajoutant un excès d'éthanol (25 ml). Après centrifugation (7800 rpm/15 min), le précipité résultant au fond du tube est redispersé dans 10 mL d'HCl (0,1 mol.L⁻¹). La suspension résultante est homogénéisée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 1 h ce qui conduit à une suspension colloïdale translucide dans l'acide dilué avec une concentration $c(TiO_2) \approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette suspension est notée R08-HCl (**Figure 56**).

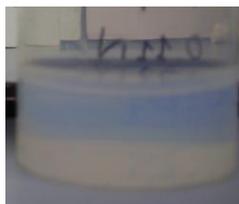


Figure 56. Photo de la suspension colloïdale R08-HCl.

III.1.1.d Stabilité des sols : PCS et Zétamétrie

La stabilité des sols a été étudiée par zétamétrie et par spectroscopie de corrélation de photons (PCS). Les résultats de PCS pour les solutions obtenues à chaque étape de la redispersion des cristaux sont montrés à la **Figure 57**. Dans les trois cas, les courbes indiquent des distributions de taille quasi monodisperses qui sont centrés sur 22, 25 et 27 nm pour R08, R08-diluée et R08-HCl, respectivement. Ceci correspond bien aux tailles de 20 - 30 nm déterminées antérieurement par DRX et MET. Les particules sont bien dispersées avec peu d'agglomérats révélant l'efficacité du procédé de redispersion.

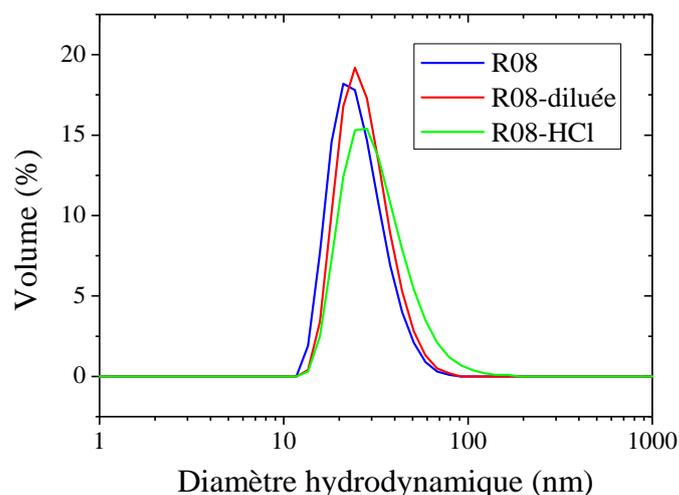


Figure 57. Distributions de tailles des particules en solution pour les échantillons suivants : (a) R08, (b) R08-diluée et (c) R08-HCl.

De plus, la stabilité de chacune des solutions est confirmée par les mesures de zétamétrie avec des valeurs de potentiel zêta supérieures aux valeurs limites (± 30 mV). Typiquement, les valeurs de $\zeta = -60$, -57 et $+40$ mV sont relevées pour R08, R08-diluée et R08-HCl, respectivement. Les particules peuvent donc bien être stabilisées pour des pH > 5 et

en milieu très acide ($\text{pH} < 3$). On remarque que la dilution affecte peu la stabilité de la suspension R08. La courbe de distribution du potentiel zêta n'a pu être tracée que pour R08-diluée (**Figure 58**) car les conductivités des deux autres solutions sont trop élevées pour l'appareil utilisé (milieu trop basique avec R08 et trop acide avec R08-HCl). La distribution du potentiel zêta pour R08-diluée est monodisperse confirmant les mesures de PCS.

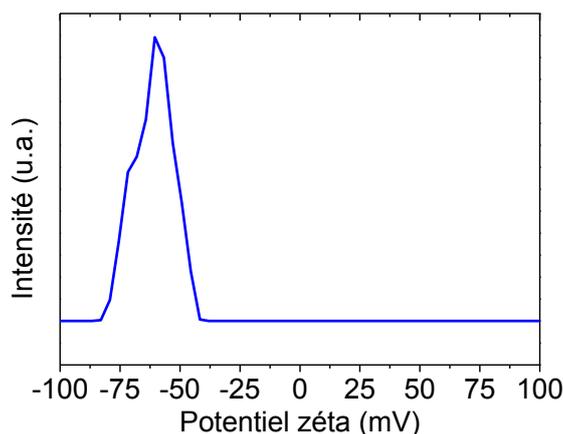


Figure 58. Potentiel zêta des particules pour l'échantillon R08-diluée.

Les suspensions stables R08-HCl seront utilisées pour des redispersions dans un mélange à base d'éthanol (*cf.* partie III.3).

III.1.2 Nanocristaux de TiO_2 à morphologie contrôlée : Traitement de surface et redispersion en milieu acide

La nécessité d'enlever les agents structurants adsorbés à la surface du TiO_2 a été démontrée dans le cadre de plusieurs études portant sur l'intégration de nanoparticules de TiO_2 dans des dispositifs photovoltaïques de 3^{ème} génération.³ Pour les enlever, un traitement chimique de surface avec l'acide nitrique dilué a été mis en place. Des traitements assez similaires ont été déjà utilisés dans la littérature pour éliminer ces ligands.¹ En particulier, l'oleylamine se dégrade facilement avec l'acide sulfurique.⁴

III.1.2.a Protocole : traitement de surface et redispersion

Nous avons traité la surface des cristaux de TiO_2 de forme contrôlée obtenus pour différents rapports molaires $R = \text{OA}/\text{OM}$ (chapitre II, partie 2.2). Deux protocoles de traitement et de redispersion ont été utilisés et sont décrits ci-dessous.

1) Traitement des poudres avec HNO_3 (0,1 ou 1 mol.L⁻¹)

L'effet du traitement en milieu acide sur chacun des surfactants, OA et OM, adsorbés a été évalué sur des poudres sèches obtenues pour différents rapports R ($R = 7/3$, $4/6$ ou $R = 0/5$) avec $T = 180^\circ\text{C}/18$ h. Pour cela, 50 mg de chaque poudre sont dispersés dans 40 mL de HNO_3 (0,1 ou 1,0 mol.L⁻¹) à l'aide d'une sonde ultrasons pendant 1 h. Après agitation magnétique pendant 48 h, les solutions obtenues sont laiteuses. Chacune d'elle est séparée dans deux tubes à centrifuger (35 mL) et complétée avec de l'acétone (20 mL). Les poudres traitées sont récupérées par centrifugation (12000 rpm/10 min). Les étapes de lavage et centrifugation sont répétées deux fois pour éliminer les surfactants et l'acide résiduels. Pour finir, les poudres sont séchées à l'étuve à 70°C pendant 1 nuit.

2) Formation d'une solution colloïdale dans HNO_3 (0,1 mol.L⁻¹) : cas de $R = 0/5$

Dans ce cas, l'échantillon utilisé est celui avec le rapport $R = 0/5$ obtenu pour $T = 180^\circ\text{C}/18$ h. En premier lieu, le précipité non séché obtenu après le dernier lavage avec le mélange EtOH/acétone (chapitre II, partie 2.2) est directement redispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique dilué ($[\text{HNO}_3] = 0,1$ mol.L⁻¹). La suspension est d'abord placée aux ultrasons pendant 1 h puis agitée magnétiquement pendant 48 h. L'aspect de la suspension passe progressivement de laiteux à opalescent indiquant la formation d'une suspension colloïdale au terme de ce traitement. Ensuite, la suspension aqueuse est introduite dans une ampoule à décanter avec 20 mL de n-décane et est récupérée par extraction.



Figure 59. Photo de la solution colloïdale de TiO_2 ($R = 0/5$) notée R0-5_ HNO_3 . Le logo de l'IMN est vu par transparence à travers la suspension.

Ces deux étapes sont réalisées deux fois pour enlever les surfactants résiduels de la phase aqueuse. Ainsi une suspension colloïdale stable est obtenue dans l'acide HNO_3 dilué, notée R0-5_ HNO_3 dans la suite (**Figure 59**).

III.1.2.b Etude PCS : mesures de taille et zétamétrie

La suspension colloïdale de TiO_2 obtenue après traitement dans HNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), nommée R0-5_ HNO_3 , a été étudiée par PCS. La **Figure 60** présente les distributions de taille de cette suspension pour différents temps de vieillissement. La suspension fraîchement préparée ($t = 1 \text{ h}$) révèle une distribution de taille volumique quasi monodisperse centrée sur 18 nm. Les résultats sont très proches de ceux obtenus par les études DRX et TEM dans le chapitre II et indiquent que les particules sont bien dispersées avec peu d'agglomérats. D'autre part, aucune agglomération n'est observée jusqu'à 1 mois de vieillissement à l'ambiante puisque les courbes pour $t = 15 \text{ jours}$ et $t = 1 \text{ mois}$ ont des allures identiques. Ceci met en évidence une très bonne stabilité des solutions dans l'acide dilué qui est confirmée par un potentiel zêta de + 57 mV pour les trois échantillons. Après plusieurs mois de conservation à l'ambiante, la solution ne montre pas non plus de sédimentation significative et reste opalescente. Dans la suite de ce chapitre, la suspension R0-5_ HNO_3 sera réutilisée pour procéder à des redispersions en milieu organique ou des dépôts par voie humide.

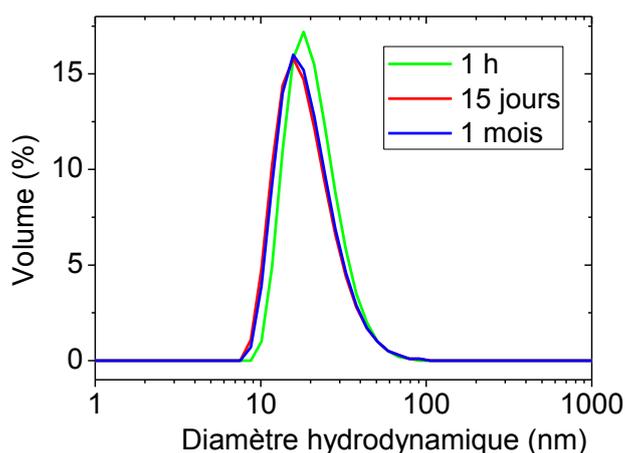


Figure 60. Distributions de taille des agglomérats de particules pour l'échantillon R0-5_ HNO_3 mesurées par PCS pour différents temps de vieillissement.

III.1.2.c. Etude de la stabilité des suspensions colloïdales

Comme cela a été vu précédemment, l'échantillon R0-5_HNO₃ se présente sous la forme d'une suspension colloïdale très stable dans l'acide HNO₃ à pH≈1. C'est pourquoi nous avons étudié plus en détails la stabilité des nanocristaux synthétisés en présence des surfactants et traités à l'acide. Dans cette étude, nous avons redispersé la totalité des cristaux obtenus avec un rapport assez proche, $R = OA/OM = 4/6$, traités avec HNO₃ (1 mol.L⁻¹ / 48 h, partie III.1.2.a) dans 200 mL d'HCl dilué (pH = 2) que l'on notera R4-6_HCl. Ensuite, la quantité nécessaire de NaCl ($c = 0,01$ mol.L⁻¹) est rajoutée dans la solution précédente afin d'imposer une force ionique. La suspension colloïdale résultante est homogénéisée aux ultrasons (30 min). Cette nouvelle suspension, notée R4-6_HCl_NaCl, a été caractérisée par zétamétrie, comme décrit ci-dessous. Pour cette étude, le pH est ajusté avec des solutions de NaOH et HCl (0,25 mol.L⁻¹) et relevé, après mise à l'équilibre, avec une électrode de type Ag/AgCl dans le KCl saturé.

La stabilité de la suspension 4-6_HCl a été mesurée par spectroscopie de corrélation de photons et zétamétrie (**Figure 61**). Une heure après sa préparation, la courbe de PCS obtenue pour la suspension 4-6_HCl est similaire à celle obtenue avec R0-5_HNO₃ confirmant la bonne stabilité en milieu acide (**Figure 61**). Même si ces échantillons ont été obtenus pour deux rapports R différents, le traitement préalable avec HNO₃ (1 mol.L⁻¹) semble avoir été efficace dans les deux cas. Il est important de noter qu'il y a davantage d'agglomérats pour R4-6_HCl mis en évidence par une dispersion de taille plus large. Contrairement au cas de R0-5_HNO₃, l'appareil de mesure a permis de tracer la courbe de zétamétrie pour la suspension R4-6_HCl car elle a pH moins acide (**Figure 61 (b)**).

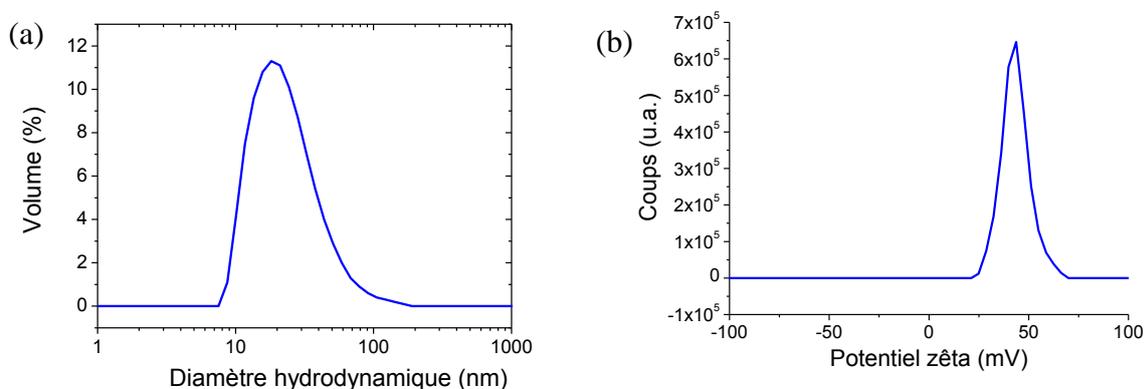


Figure 61. Mesures de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) pour l'échantillon R4-6_HCl :
 (a) distribution de taille des particules et (b) zétamétrie.

La valeur du potentiel zêta est centrée à + 47 mV ce qui est inférieure à celle relevée avec R0-5_HNO₃ ($\zeta = +57$ mV). Etant à un pH plus élevé, la protonation de la surface de TiO₂ est moins importante ce qui peut expliquer la baisse du potentiel zêta.

L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour R4-6_HCl_NaCl est montrée à la **Figure 62**. La valeur du pH initial vaut 2,2. Le point de charge nulle est atteint pour un pH légèrement inférieur à 6,3 ce qui est légèrement supérieur aux valeurs couramment obtenues pour le TiO₂ anatase pur (pH = 5-6). Les nitrates adsorbés pendant l'étape de traitement de surface (cf. partie III.1.3) ne semblent pas provoquer de déplacement du PCN contrairement au cas avec les carbonates pour lesquels le PCN vaut environ 4 (*i.e.* R08_HCl). Le re-largage des carbonates en suspension pourrait conduire à une modification de la suspension du fait du caractère acido-basique du CO₂ en solution, ce qui n'est pas le cas des nitrates. En résumé, les cristaux synthétisés avec un excès d'oleylamine (*i.e.* R = 0/5 et R = 4/6) sont stables pour un pH inférieur à 4,8 et supérieur à 8,8. Cela confirme la très bonne stabilité des solutions mesurée pour R4-6_HCl et R0-5_HNO₃ en milieu très acide et en milieu basique.

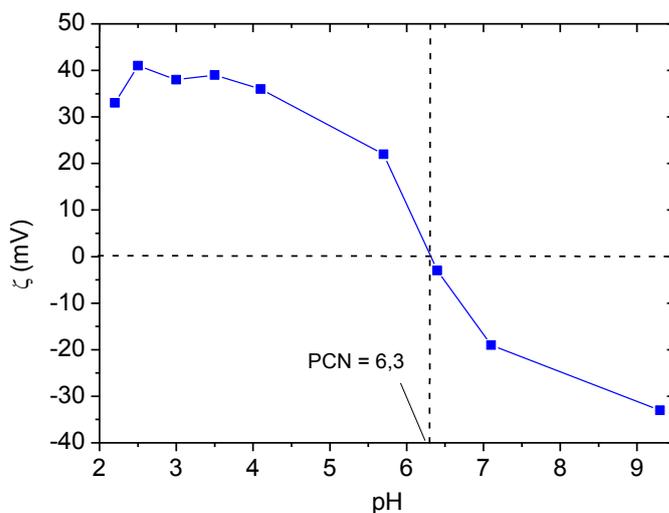


Figure 62. Courbe de zétamétrie : potentiel zêta en fonction du pH pour l'échantillon R4-6_HCl_NaCl.

III.1.3 Analyse de surface et traitement du TiO₂ : cas des cristaux à morphologie contrôlée

Dans cette partie, des caractérisations de surface des poudres de TiO₂ obtenues avec le couple OA/OM ont été réalisées par différentes techniques telles que la spectroscopie

Infra-Rouge et l'Analyse thermogravimétrique (ATG). L'objectif de cette partie est d'identifier la nature des ligands adsorbés et des liaisons sur le TiO_2 ainsi que l'influence du traitement à l'acide nitrique sur la surface des cristaux. La connaissance du caractère hydrophile/hydrophobe des cristaux est essentielle pour leur redispersion dans divers milieux. Une dernière partie a été consacrée à l'étude de leurs propriétés optiques sur poudres.

III.1.3.a. Spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses FTIR ont été réalisées en transmission sur des poudres avec le protocole décrit dans la partie II.1.1. La **Figure 63** présente les spectres FTIR mesurés pour différents rapports $R = \text{OA}/\text{OM}$ avant et après traitement à l'acide nitrique. Quant aux positions et aux attributions des bandes de vibration Infra-Rouge, elles sont rassemblées dans le **Tableau 8**. Suite aux étapes de lavage/séchage après synthèse, l'acide oléique et l'oleylamine sont toujours présents à la surface du TiO_2 . Ceci est mis en évidence par plusieurs bandes caractéristiques des surfactants (**Figure 63 (a) et (b)**). Les plus intenses, situées dans la gamme de fréquence, $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux différents modes de vibration des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des chaînes alkyles. De plus, deux modes de vibration caractéristiques des oléates sont identifiés avec deux elongations symétriques, $\nu_s -\text{COO}^-$ centrés à 1410 cm^{-1} et 1429 cm^{-1} et un mode asymétrique à 1525 cm^{-1} .

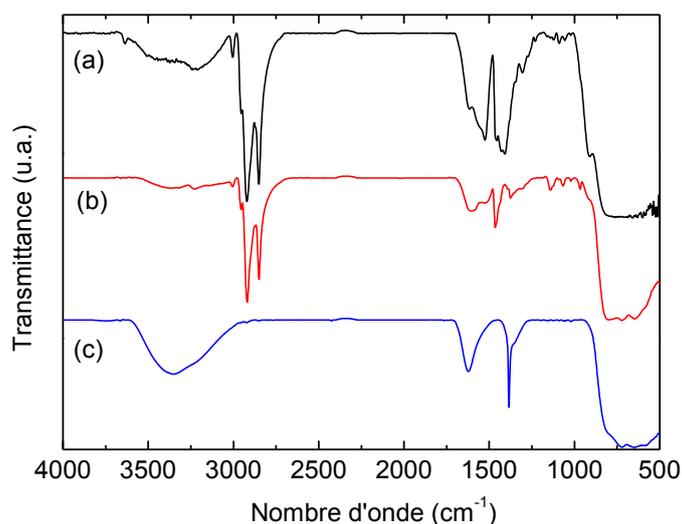


Figure 63. Spectres FTIR pour les échantillons synthétisés à $T = 180^\circ\text{C}/18 \text{ h}$ avec différents rapports $R = \text{OA}/\text{OM}$: (a) $R = 6/4$, (b) $R = 0/5$ avant traitement avec HNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et (c) $R = 0/5$ après le traitement avec HNO_3 .

D'après la littérature, la différence entre les modes symétriques et asymétriques, de 96 et 115 cm^{-1} , respectivement, révèle des coordinations de type bidentate des oléates avec les cations Ti^{4+} dont les énergies de liaison sont différentes.^{1,12} Il est difficile d'identifier clairement d'autres modes de vibration des oléates dans cette zone car de nombreuses bandes semblent se chevaucher. Pour l'OM, les bandes sont détectées dans la gamme, 1550 – 1610 cm^{-1} . Elles peuvent être attribuées aux modes de vibration des groupements NH_2 ou NH_2^+ liés de manière monodentate.¹²⁻¹⁴ En accord avec des travaux antérieurs,¹⁵ la présence de ces bandes dans les échantillons non traités (**Figure 63 (a) et (b)**)) suggère que l'OM peut se lier chimiquement à la surface du TiO_2 via des interactions de type Lewis (Ti^{4+}) et/ou de type Brønsted (Ti-OH) comme cela a été abordé précédemment dans le chapitre II.

D'autre part, la bande à 1620 cm^{-1} , attribuée à la vibration de déformation, $\delta(\text{H-O-H})$, de la molécule d'eau, est retrouvée dans tous les échantillons, en accord avec l'attribution des bandes larges de vibration, $\nu\text{O-H}$, observées dans la gamme 3400-3200 cm^{-1} . Pour finir, les bandes larges et intenses détectées en dessous de 1000 cm^{-1} proviennent des modes de vibration du réseau cristallin, Ti-O-Ti, du TiO_2 anatase.

Tableau 8. Attribution des différentes bandes de vibration des spectres FTIR obtenus à la **Figure 63**.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3400	$\nu\text{O-H}/ \nu\text{N-H}$	1610-1550	$\nu(\text{NH}_2)/ \nu(\text{NH}_2^+)$
3200	$\nu\text{O-H}$	1525	$\nu_{\text{as}}-\text{COO}^-$
3005	cis $\nu(-\text{C-H} =)$	1460	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)/ \nu(\text{CH}_2)$
2954	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	1429	$\nu_{\text{s}}-\text{COO}^-$
2922	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	1410	$\nu_{\text{s}}-\text{COO}^-$
2852	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	1385	$\nu_{\text{as}} \text{NO}_3^-$
1620	$\delta \text{H}_2\text{O}$	1000-500	$\nu \text{Ti-O}$

Il apparait clairement que les pics caractéristiques des deux surfactants sont quasi absents après le traitement dans l'acide ce qui montre son efficacité (**Figure 63 (c)**). De plus, seule la poudre traitée avec HNO_3 présente une bande fine et intense située à 1385 cm^{-1} et

attribuée au mode de vibration asymétrique du groupement NO_3^- des nitrates.¹⁶⁻¹⁷ Ce spectre montre également une augmentation de l'intensité relative des pics caractéristiques de l'eau adsorbée (3400, 3200 and 1620 cm^{-1}) indiquant, qualitativement, que la surface du TiO_2 devient plus hydroxylée et/ou hydratée par le traitement dans l'acide. Par conséquent, les surfactants adsorbés initialement sont pour la plupart remplacés par des nitrates et des molécules d'eau adsorbés à la surface du TiO_2 . Il est important de noter que la surface devient également fortement protonée après un tel traitement.

Plusieurs travaux ont montré que la réaction de HNO_3 avec les particules de TiO_2 est un processus irréversible et dissociatif formant des nitrates de surface fortement liés qui ne peuvent pas être désorbés sous vide.¹⁸ En outre, H.S. Jung *et al.*¹⁶ observent que les performances de cellules à colorant à base de TiO_2 peuvent être améliorées par un traitement à l'acide nitrique de la surface du TiO_2 . Ils démontrent que l'adsorption d'anions comme les nitrates engendre une meilleure collecte des électrons photogénérés en réduisant les recombinaisons électron-trou. Enfin, par comparaison avec l'image de la **Figure 36 (e)** du chapitre II (ici, **Figure 64 (a)**), il est important de noter que ce traitement ne modifie pas la cristallinité et la morphologie des cristaux (**Figure 64 (b)**).

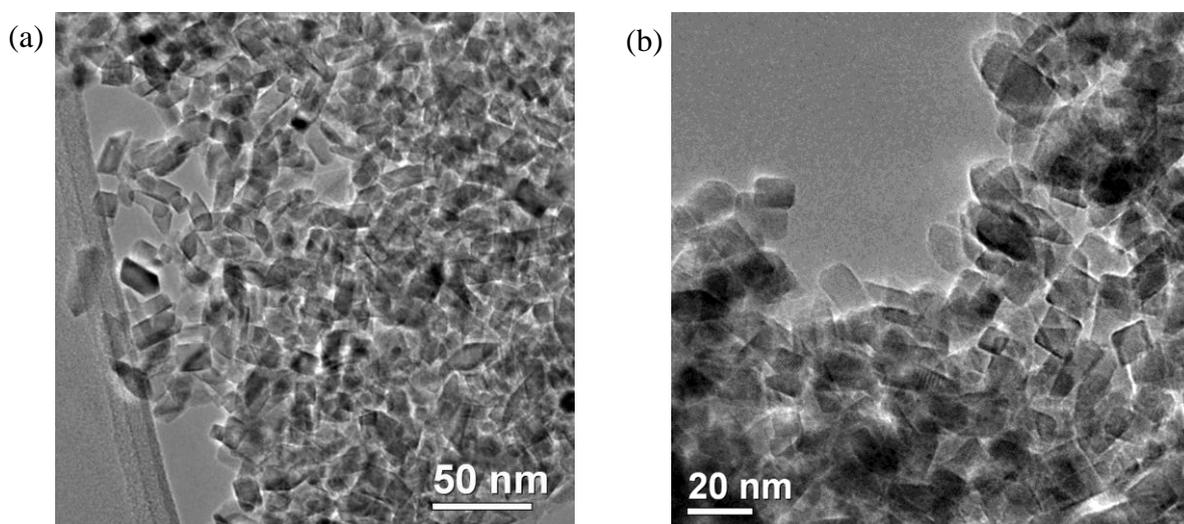


Figure 64. Image MET des nanocristaux de TiO_2 ($R = 0/5$, $T = 180^\circ\text{C}/18$ h) avant (a) et après (b) traitement avec HNO_3 dilué.

III.1.3.b. Analyse thermogravimétrique

Une étude complémentaire par analyse thermogravimétrique a été menée pour $R = 7/3$ et $R = 0/5$ (**Figure 65**). Ces analyses confirment les modifications de surface engendrées par le traitement avec l'acide, particulièrement pour $R = 0/5$. Dans les deux cas, la première perte

de masse située entre 20 et 220 °C est attribuée principalement au départ d'H₂O et/ou à l'éthanol physisorbé et la seconde entre 230 et 500 °C correspond à la dégradation des surfactants. Aucune perte de masse n'est observée après 500 °C indiquant que l'eau et les surfactants ont été entièrement enlevés. Il faut noter que la seconde perte de masse est plus élevée pour R = 7/3 que pour R = 0/5 ce qui révèle qu'il y a plus de surfactants adsorbés dans le premier cas. Cela pourrait être dû à la plus grande quantité de surfactants introduite pour R = 7/3 mais également à la nature du surfactant. L'acide oléique est connu pour former des liaisons plus fortes avec la surface du TiO₂ que l'oleylamine.¹⁹ Cette différence provient notamment de la plus forte affinité électronique de la fonction carboxylate que la fonction amine avec le cation métallique Ti⁴⁺.²⁰⁻²¹

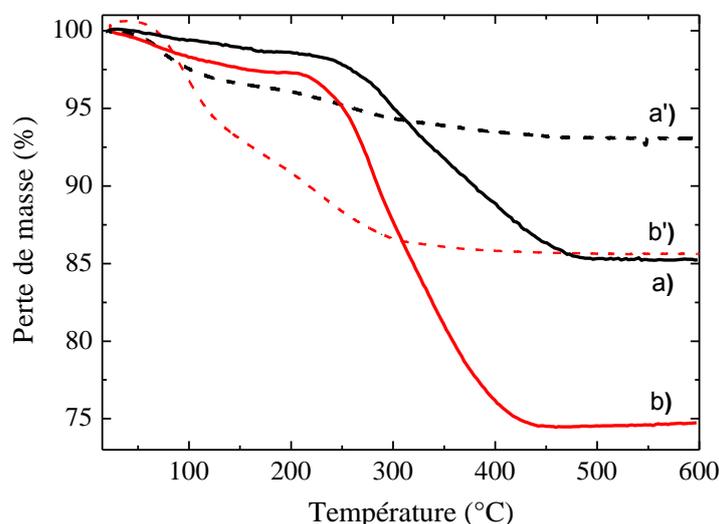


Figure 65. Courbes d'ATG obtenues pour les poudres synthétisées à T = 180°C/18 h avec R = 0/5 (en noir) et R = 7/3 (en rouge) avant, (a), (b) et après, (a'), (b') un traitement HNO₃ (1 mol.L⁻¹), respectivement.

Pour R = 0/5, la perte de masse associée à l'eau augmente de 2 à 6% en masse avant et après traitement acide (0,10 à 0,30 H₂O/TiO₂), respectivement, alors que celle attribuée aux surfactants est réduite à 2 % en masse, soit de 0,042 OM/TiO₂ à 0,006. Dans le cas de R = 0/5, le procédé de nettoyage, décrit dans le paragraphe III.1.2, a permis de retirer la plupart des molécules d'OM adsorbées. Par contre, pour R = 7/3, les surfactants sont encore présents et en plus grande proportion après le traitement HNO₃ comparés à R = 0/5. Il semble qu'il reste encore une grande partie de surfactants chimisorbés. Ainsi, un traitement avec l'acide nitrique est efficace pour enlever l'OM. Par contre, pour retirer les oléates de manière

efficace, un traitement plus complexe est nécessaire qui demande de traiter les poudres au préalable avec un agent permettant de réduire l'OA. En effet, Joo *et al.* et D'Arienzo *et al.* utilisent une solution concentrée de lithium triéthylborohydrure dans du tétrahydrofurane (THF).^{1,4} Cependant, un tel traitement est complexe à mettre en œuvre et plus coûteux qu'un simple lavage à l'acide.

En résumé, il semblerait que notre procédé ne soit pas efficace pour enlever les oléates. Nous attribuons la majeure partie de la perte de masse associée aux ligands organiques à l'oleylamine dans les deux échantillons. Par conséquent, les cristaux synthétisés avec l'oleylamine seule (R = 0/5) ont été privilégiés pour la suite de ce travail. Ces résultats montrent également un bon accord avec l'étude FTIR précédente. Après le traitement avec l'acide nitrique, la surface du TiO₂ deviendrait donc plus hydrophile ce qui pourrait favoriser la redispersion des nanocristaux en milieu aqueux ou organique polaire.

Par contre, les nanocristaux de TiO₂ non traités à l'acide présentent un grand nombre de surfactants adsorbés ce qui leur procure un caractère hydrophobe de surface. Nous verrons comment il est possible d'exploiter cette propriété spécifique dans la suite de ce chapitre (*cf.* partie III.3).

III.1.3.c Etude par spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques de poudres de TiO₂ obtenues avec différents rapports R = OA/OM ont été déduites à partir de mesures UV-Visible. Les mesures ont été effectuées en réflectance diffuse avec le spectrophotomètre UV-Visible-NIR (Lambda 1050, Perkin Elmer) dans la gamme spectrale de 200 à 800 nm. Pour extraire la bande interdite du TiO₂, il a été nécessaire de convertir le coefficient de réflexion R en réflectance diffuse notée K/S, à l'aide de la théorie de Kubelka-Munk²² qui, dans sa forme la plus simple, définit le coefficient de réflectance diffuse K/S comme :

$$K/S = (1-R)^2/(2R)$$

où K est le coefficient d'absorption, S est le coefficient de diffusion et R, le coefficient de réflexion de la poudre considérée.

La longueur d'onde est également convertie en énergie (eV) pour pouvoir tracer des courbes K/S = f(E) et avoir accès directement à la valeur du gap. Une fois cette conversion réalisée, on considère que les courbes de réflectance diffuse obtenues pour chaque composé sont comparables.²³ La détermination du gap s'effectue par extrapolation des lignes de bases

sur le spectre obtenu. Cette méthode graphique permet une bonne estimation de la valeur de la bande interdite des poudres de TiO_2 . La **Figure 66** rassemble les spectres UV-Visible de réflexion diffuse pour des poudres obtenues avec $R = 7/3$ et $0/5$ avec ou sans traitement avec HNO_3 dilué. Dans la gamme $400 - 700 \text{ nm}$, une absorption significative est mise en évidence pour trois échantillons : $R = 7/3$, avant et après le traitement et $R = 0/5$, avant le traitement à l'acide.

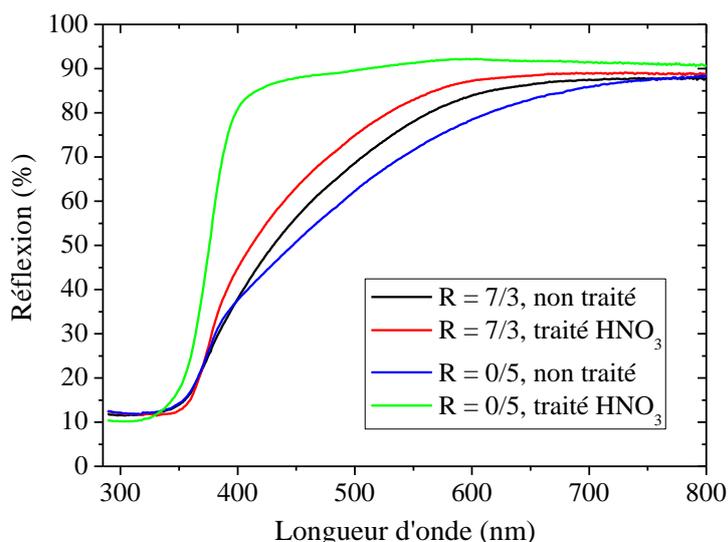


Figure 66. Spectres UV-Visible de la réflexion diffuse en fonction de la longueur d'onde pour des poudres avec différents rapports R avec ou sans traitement à l'acide nitrique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 48 h).

En outre, ceci se caractérise à l'œil nu par une coloration jaune-orangée des poudres, en particulier pour les poudres non traitées (non montrées ici). Cette absorption dans le visible est probablement due à la présence des surfactants, adsorbés sur les cristaux de TiO_2 . En effet, ceci n'est pas observé après la procédure de lavage à l'acide nitrique pour $R = 0/5$. Pour ce dernier, le pourcentage de réflexion diffuse conserve une valeur proche de 90 % sur toute la gamme $400 - 800 \text{ nm}$. La légère absorption résiduelle dans cette gamme pourrait être due à la présence d'une faible quantité d'oleylamine encore adsorbée comme indiqué par les résultats FTIR et ATG précédents.

Les transformées de Kubelka-Munk sont présentées à la **Figure 67** pour les deux échantillons précédents traités à l'acide. Les spectres obtenus montrent des allures similaires avec un léger décalage en énergie. Les valeurs de bande interdite obtenues par extrapolation à $K/S = 0$ sont $E = 3,2$ et $3,3 \text{ eV}$ pour $R = 7/3$ et $R = 0/5$. Ces valeurs sont très proches de la

référence pour la variété TiO₂ anatase (*i.e.* $E = 3,2 \text{ eV}$). Par conséquent, que ce soit en présence d'un excès d'OA ou d'OM, les cristaux obtenus présentent des propriétés optiques conformes à celles décrites dans le cahier des charges (*cf.* chapitre I).

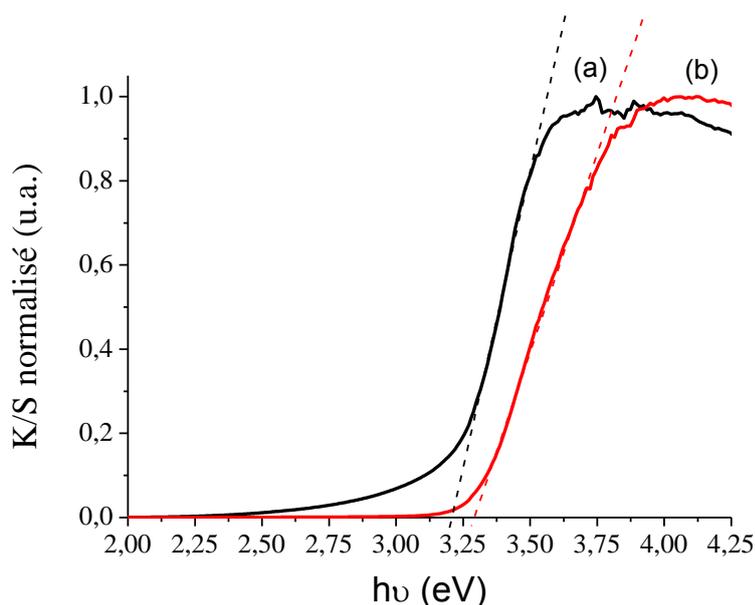


Figure 67. Transformées de Kubelka-Munk pour les spectres UV-Visible des poudres synthétisées avec (a) $R = 7/3$ et (b) $R = 0/5$ après traitement avec HNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) pendant 48 h. Les lignes en pointillés représentent les droites d'extrapolation et servent de guides pour les yeux.

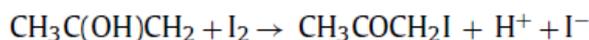
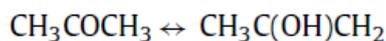
III.2 Redispersion du TiO₂ en milieu alcoolique pour l'électrophorèse

Précédemment, le traitement des cristaux de TiO₂ en milieu acide de type HCl ou HNO₃ a permis de modifier leur surface pour la rendre plus hydrophile. Cette étape est indispensable pour redisperser ces cristaux dans un solvant polaire comme l'éthanol. En effet, les cristaux de TiO₂ traités ont été dispersés dans une solution organique à base d'éthanol avec un peu d'acétone, de diiode et d'eau. Ce mélange est très souvent utilisé dans la littérature pour le dépôt par électrophorèse (EPD)²⁴⁻²⁸. Cette solution organique confère aux particules une charge de surface positive suffisante pour réaliser des dépôts par électrophorèse dits cathodiques. Par ailleurs, ce mélange est relativement stable dans la gamme de potentiel utilisé contrairement aux solutions aqueuses utilisées dans certains travaux comme cela a été vu dans le chapitre I. Les réactions électrochimiques parasites telles que l'électrolyse de l'eau sont à réduire au maximum pour parvenir à un contrôle fin du dépôt à l'échelle nanométrique.

De plus, contrairement à certains additifs couramment employés, ceux-ci s'éliminent facilement à basse température car tous les composants sont volatiles et/ ou possèdent une température d'ébullition (EtOH, eau, acétone) ou de sublimation basse (I_2). La solution à base d'éthanol est souvent nommée « solution de charge » dans ces diverses études.

III.2.1 Protocole de redispersion

La solution de charge utilisée ici est similaire à celle élaborée par Grinis *et al.*²⁶ Le solvant est l'éthanol dans lequel sont ajoutées de petites quantités d'acétone, de diiode (I_2) et d'eau. Dans ce système, Koura *et al.*²⁹ proposent que la charge de surface positive acquise par les particules en solution provienne de l'adsorption de protons issus de la réaction de type céto-énol de l'acétone modifié par le diiode, catalysée par l'eau, suivant :



Par conséquent, cette stratégie de dispersion conduit à une stabilisation des particules de façon purement électrostatique. La solution de charge est préparée de la manière suivante : 54 mg de diiode sont dissous dans une solution constituée de 200 mL d'éthanol, 8 mL d'acétone et 4 mL d'eau ultrapure. Après agitation pendant 2 jours, cette solution passe progressivement d'une couleur orangée à transparente indiquant la réaction progressive du diiode avec l'acétone. En effet, le diiode dissout donne une solution orangée dans l'éthanol alors que les ions iodures sont incolores. La coloration de la solution permet de rendre compte qualitativement de l'avancement de la réaction. La solution résultante sera notée EtOH- I_2 .

III.2.1.a. Redispersion des cristaux de TiO_2 du sol R08-HCl en milieu organique

La suspension R08-HCl a été redispersée dans la solution EtOH- I_2 . Pour cela, un excès d'éthanol (25 mL) est rajouté à 5 mL de R08-HCl conduisant à sa floculation. Ensuite l'échantillon est centrifugé à 12 000 rpm/10 min. Ces deux étapes sont répétées deux fois puis le précipité est redispersé dans 20 mL de la solution EtOH- I_2 . La suspension obtenue est finalement traitée dans un bain ultrason pendant 1 h pour aboutir à la suspension notée R08_EtOH- I_2 qui présente un aspect opalescent. La concentration de cette suspension est environ $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. La détermination de cette concentration est donnée en **Annexe 2** de ce chapitre.

III.2.1.b Redispersion des cristaux de TiO_2 de la suspension R0-5_ HNO_3 en milieu organique

Dans ce cas, deux méthodes de redispersion ont été testées. La première est basée sur la floculation puis la redispersion de la suspension R0-5_ HNO_3 (cf. protocole N°2, partie III.1.2.a). La deuxième consiste à disperser directement les cristaux traités avec HNO_3 (1 mol.L^{-1}) obtenus à partir de poudres (cf. protocole N°1, partie III.1.2.a).

Pour la première méthode, la floculation de 3 mL de la solution R0-5_ HNO_3 est effectuée à l'aide d'un excès d'acétone (25 mL). Ensuite, la poudre est récupérée par centrifugation puis lavée à nouveau avec de l'acétone. Ces étapes de centrifugation/redispersion avec l'acétone sont répétées deux fois afin d'éliminer l'acide nitrique en excès. Pour finir, la poudre non séchée est redispersée dans 30 mL de la solution EtOH- I_2 et homogénéisée par bain ultrason pendant 1 h conduisant à la solution notée R0-5_ HNO_3 _EtOH- I_2 (**Figure 68**). La concentration en TiO_2 du sol est d'environ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (**Annexe 2**).



Figure 68. Photo de la solution colloïdale de TiO_2 ($R = OA/OM = 0/5$) notée R0-5_ HNO_3 _EtOH- I_2 .

La floculation de la solution R0-5_ HNO_3 lors de l'ajout d'acétone en excès peut s'expliquer par l'abaissement de la constante diélectrique du mélange due à la différence de nature et de constante diélectrique de l'eau et de l'acétone. L'acétone est un solvant aprotique possédant une constante diélectrique ($\epsilon = 20,1$) plus faible que celle de l'eau ($\epsilon = 78,9$). Ainsi, l'ajout d'acétone conduit à la modification de la double couche électrique des colloïdes et favorise leur agglomération.

III.2.2 Stabilité des suspensions colloïdales : PCS et zêtamétrie

Dans la suite de cette partie, des mesures par PCS et zêtamétrie ont été conduites sur les différentes solutions colloïdales citées précédemment.

III.2.2.a. Suspension R08_EtOH-I₂

La **Figure 69** montre les courbes de PCS et zêtamétrie pour l'échantillon R08_EtOH-I₂. Ces résultats révèlent une suspension stable avec un potentiel zêta centrée sur +34 mV avec une distribution assez large s'étalant sur 100 mV environ et recouvrant la zone de non-stabilité (-30 à +30 mV) (**Figure 69 (b)**). Le mélange I₂/acétone permet donc bien de donner une charge positive aux colloïdes de TiO₂. Néanmoins, de nombreux agglomérats sont présents en solution avec des tailles allant de 30 à 200 nm ce qui est à corrélérer avec la large distribution du potentiel zêta (**Figure 69 (a)**). Cela indique qu'une agglomération importante a eu lieu. Ce résultat est confirmé par l'aspect laiteux de la suspension. La large distribution de taille est à relier à celle du potentiel zêta. En effet, les agglomérats et les particules individuelles possèdent des potentiels zêta différents qui dépendent de leur taille respective. Etant obtenu dans l'éthanol comme solvant, cette suspension stable pourra être utilisée plus tard pour faire des dépôts par EPD (*cf.* chapitre IV).

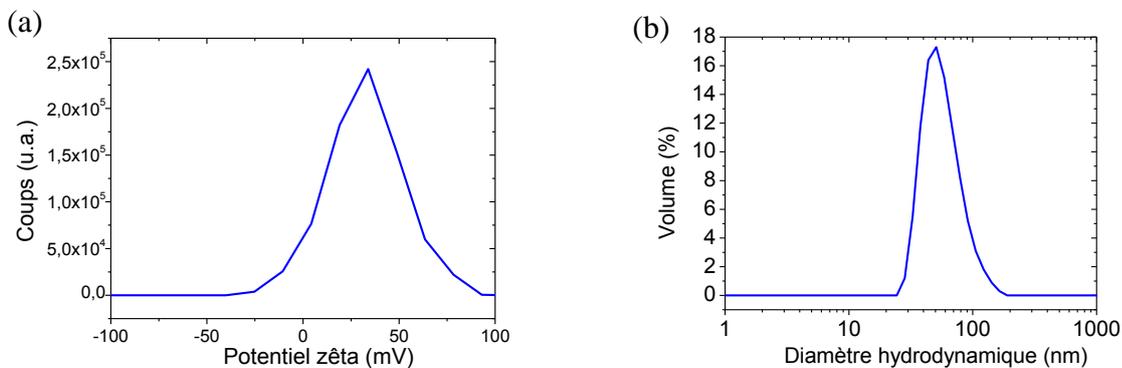


Figure 69. Mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour l'échantillon R08_EtOH-I₂ : (a) zêtamétrie et (b) distribution de taille des particules.

III.2.2.b. Suspensions basées sur les cristaux obtenus en présence des surfactants OA/OM

Dans cette partie, la stabilité des solutions colloïdales obtenues après les différents traitements avec HNO₃ et les dispersions dans la solution EtOH-I₂ décrits dans la partie III.2.1.b ont été étudiées. La **Figure 70** rassemble les différentes mesures effectuées par la

technique de DLS avec le Zetasizer sur les échantillons avec différents rapports R, dispersés dans la solution EtOH-I₂. Tout d'abord, des solutions colloïdales relativement stables sont obtenues dans les trois cas indiquant l'efficacité du procédé de redispersion. Les courbes de distribution du potentiel zêta ont des allures assez proches avec des valeurs de maxima de ζ comprise entre + 23 mV et + 33 mV pour R0-5_EtOH-I₂ et R0-5_HNO₃_EtOH-I₂, respectivement (**Figure 70 (d)**).

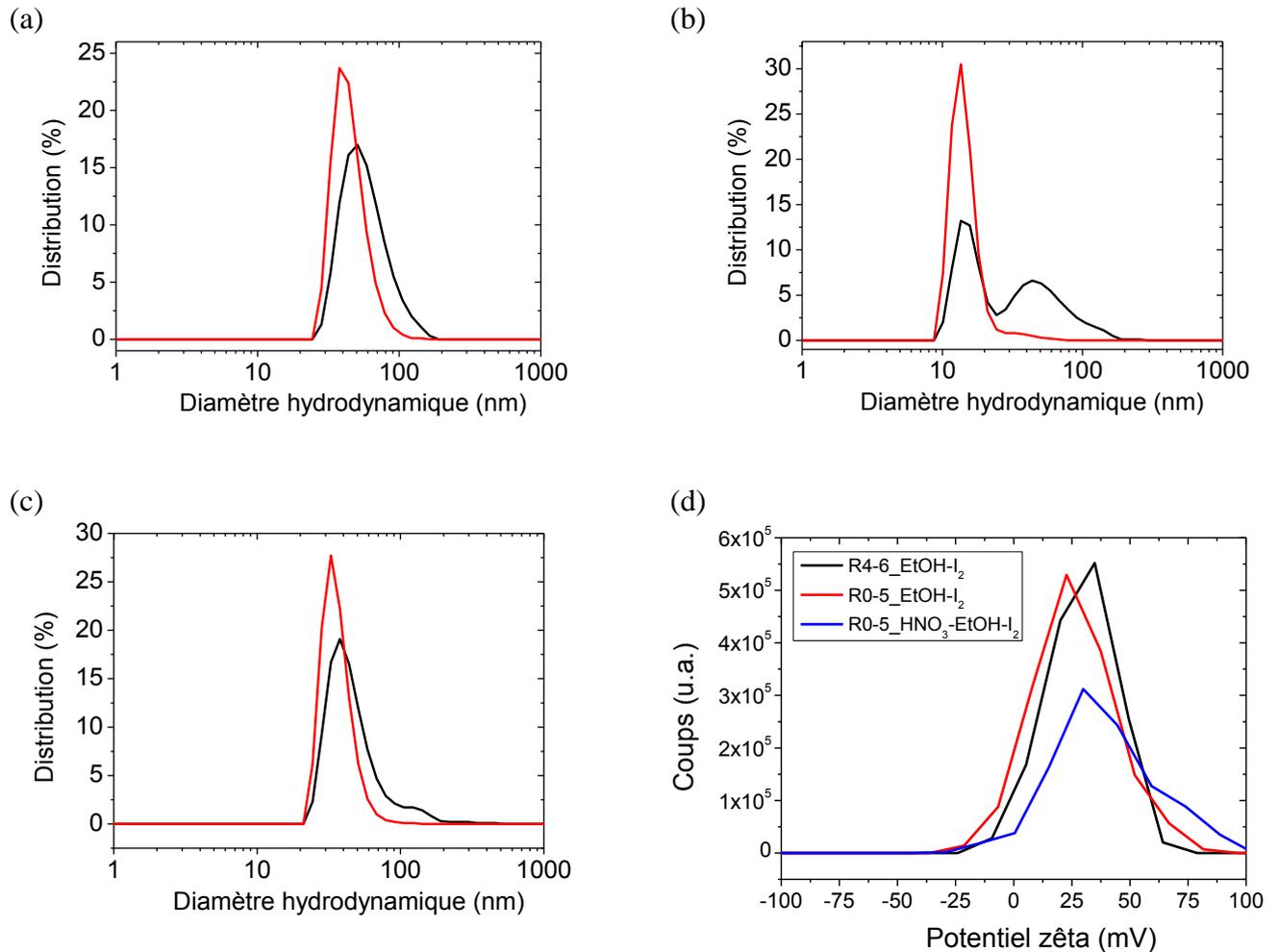


Figure 70. Mesures de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) pour différentes solutions colloïdales ; Distributions de taille en volume (en noir) et en nombre (en rouge) pour : (a) R0-5_HNO₃_EtOH-I₂, (b) R4-6_EtOH-I₂ et (c) R0-5_EtOH-I₂. (d) Courbes de zétamétrie pour les échantillons correspondants.

Les trois échantillons sont donc à la limite de stabilité couramment admise pour des solutions colloïdales. Comme pour le cas précédent, R08_EtOH-I₂, une large distribution du potentiel zêta est observée. Ceci suggère que la dispersion dans EtOH-I₂ est moins efficace que dans les milieux acides précédemment étudiés. Cette différence de stabilité pourrait être

due au pH plus basique de la solution de charge EtOH-I₂. Cette dernière possède un pH proche de 4 environ. Ayant en tête les résultats de la **Figure 62**, il est normal d'observer une baisse du potentiel zêta après redispersion dans le mélange EtOH-I₂. En se rapprochant du PCN, l'écart entre les forces électrostatiques de répulsion coulombienne et les forces d'attraction (van der Waals) diminue. Par conséquent, l'agglomération des colloïdes augmente. Il est important de noter également qu'on passe d'un solvant aqueux à un alcool lors de cette procédure, ce qui facilite probablement l'agglomération des particules du fait de l'abaissement de la constante diélectrique du milieu.

L'agglomération des particules est plus facilement identifiable sur les courbes de PCS (**Figure 70 (a), (b) et (c)**). La comparaison des distributions de taille en volume et en nombre permet de mieux rendre compte des proportions respectives des particules et des agglomérats.

Des allures de courbes similaires sont mises en évidence pour les échantillons R0-5_EtOH-I₂ (**Figure 70 (c)**) et R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ (**Figure 70 (a)**) avec une double distribution de taille située autour de 25 – 30 nm et 40 – 50 nm, respectivement. La taille est supérieure à celle relevée par DRX et MET, *i.e.* 17 – 19 nm, ce qui s'explique par l'agglomération des particules. Dans les deux cas, quelques agglomérats pouvant atteindre 200 nm de diamètre hydrodynamique sont ainsi relevés. La présence d'agglomérats mais également une proportion élevée de particules individuelles dans le sol R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ a pu être confirmée par MET (**Figure 71**).

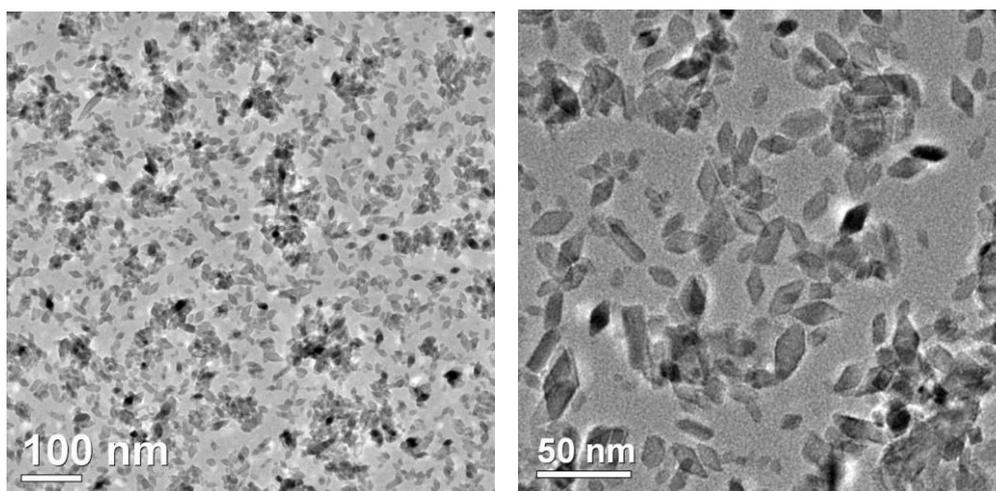


Figure 71. Photos MET à différents grossissements de la suspension 0-5_HNO₃_EtOH-I₂ séchée sur une grille de MET.

Bien que le protocole N°1 permette de mieux redisperser les cristaux de TiO_2 que le protocole N°2 (partie III.1.1.a), sa reproductibilité est moindre ce qui nous a amené à conserver le protocole N°2 pour réaliser la majeure partie des études de dépôt par électrophorèse (EPD) dans le chapitre IV. En outre, l'échantillon R4-6_EtOH-I₂ (**Figure 70 (b)**) présente une distribution de taille très différente des deux cas précédents. Cet échantillon semble être mieux dispersé comme l'indique une grande proportion de particules individuelles avec un pic de distribution de taille centré sur 14 nm. Ce diamètre hydrodynamique correspond bien à la taille des cristaux mesurée par DRX et MET au chapitre précédent (environ 12 à 13 nm). Cependant, il faut noter également la proportion élevée d'agglomérats de taille comprise entre 30 à 150 nm environ.

En résumé, le procédé de redispersion est plutôt efficace dans la plupart des cas mais il semble difficile d'éviter la présence, d'agglomérats de cristaux dans les suspensions. L'agglomération des nanoparticules dans les suspensions colloïdales est peu souhaitable pour les dépôts par électrophorèse (*cf.* chapitre IV).

III.3 Redispersion du TiO_2 en milieu non polaire

Dans la partie III.1.3, nous avons mis en évidence la présence des surfactants, acide oléique et oleylamine, adsorbés chimiquement sur la surface des cristaux de TiO_2 obtenus après synthèse. Ces ligands organiques à longue chaîne carbonée confèrent une surface hydrophobe aux cristaux de TiO_2 rendant possible leur redispersion dans des solvants non polaires comme le toluène. Ce système a été étudié plus en détails dans cette partie.

III.3.1 Protocole de redispersion

Le protocole de synthèse avec les surfactants OA/OM ($R = 7/3, 4/6$ et $0/5$) est identique à celui décrit dans le chapitre II. Une fois sortie de l'autoclave, le TiO_2 se présente sous la forme d'un précipité blanc. La sédimentation des particules de TiO_2 pendant la synthèse s'explique par l'hydrophobicité de la surface du TiO_2 . En effet, une séparation de phase se produit entre les cristaux hydrophobes, de densité élevée et le solvant polaire, l'éthanol. Pour redisperser directement ces cristaux, il est nécessaire donc d'utiliser un solvant non polaire tel que le toluène, qui est satisfaisant pour redisperser des cristaux synthétisés en présence de surfactants.^{19, 30-31}

Pour cela, le précipité blanc obtenu en sortie d'autoclave est lavé avec un mélange acétone/éthanol (50/50 en volume) puis récupéré par centrifugation (12 000 rpm/10 min). Le précipité est dispersé avec 5 mL de toluène donnant une suspension translucide ou transparente suivant les rapports molaires (**Figure 72**). Un excès d'acétone (25 mL) est ensuite introduit dans la suspension pour la faire flocculer, puis l'ensemble est centrifugé. Les deux étapes précédentes sont répétées deux fois afin d'enlever les surfactants en excès, dans le surnageant. Pour finir, les cristaux lavés sont dispersés directement dans 20 mL de toluène à l'aide d'un bain à ultrasons (15 min) conduisant à une suspension colloïdale transparente ou opalescente suivant le rapport molaire $R = OA/OM$ (**Figure 72**). Dans la suite, ces différentes solutions sont notées sous la forme ROA-OM_toluène. Il est important de noter que les solutions avec un rapport R faible, soit R4-6_toluène et R0-5_toluène, montrent une sédimentation plus importante à l'œil nu que la solution R7-3_toluène qui est transparente. Par conséquent, seuls les surnageants ont été prélevés pour réaliser les caractérisations et les dépôts suivants en ce qui concerne ces sols.

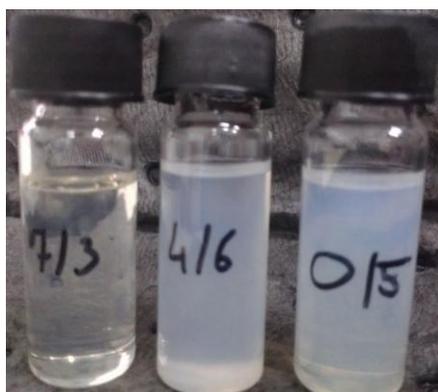


Figure 72. Photo des suspensions colloïdales, R7-3_toluène, R4-6_toluène et R0-5_toluène, obtenues après redispersion des cristaux respectifs dans le toluène.

III.3.2 Stabilité des suspensions : PCS

Les mesures de spectroscopie de corrélation de photons (PCS) pour les trois solutions colloïdales dans le toluène sont rassemblées dans la **Figure 73**. Les différentes distributions de taille montrent des maxima de population à 7,5, 16 et 17,5 nm pour R7-3_toluène, R4-6_toluène et R0-5_toluène, respectivement. Le diamètre hydrodynamique dans chacun des cas est relativement proche de la taille moyenne des cristallites déterminée par les études DRX et MET dans le chapitre II indiquant une bonne dispersion. De plus, les distributions de

taille sont monodisperses sauf pour le rapport $R = 4/6$ dans lequel davantage d'agglomérats sont identifiés. Ceci met en évidence la bonne stabilité des solutions colloïdales obtenues dans le toluène. Hormis pour la solution $R = 4/6$, la majorité des particules est présente sous leur forme individuelle en solution. L'échantillon qui présente la meilleure dispersion de taille est R7-3_toluène *i.e.* obtenu à partir des cristaux synthétisés en présence d'acide oléique majoritairement, ce qui se caractérise par une solution colloïdale optiquement transparente. Etant donné la très faible conductivité du toluène, il n'a pas été possible de réaliser des mesures de zétamétrie mais la stabilité des échantillons a pu être constatée à l'œil nu puis par les mesures de PCS. Contrairement aux dispersions dans la solution EtOH-I₂, c'est une stabilisation stérique des particules qui est mise en jeu ici. C'est l'interaction entre les chaînes alkyles des surfactants adsorbés et les molécules de toluène qui permettent de maintenir les solutions colloïdales stables (> 1 mois).

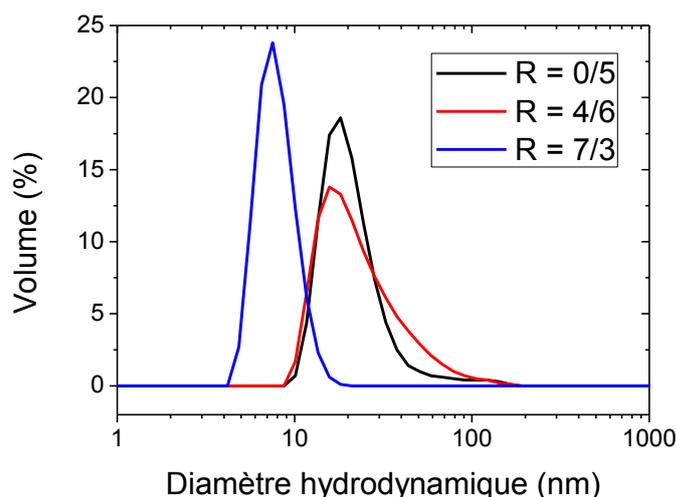


Figure 73. Distributions de taille en volume des particules après redispersion dans le toluène pour différents rapports $R = OA/OM$.

Les différences relevées entre les trois échantillons en termes de dispersion peuvent avoir plusieurs origines. Tout d'abord, le protocole de redispersion peut influencer sur la qualité de la solution colloïdale finale. Néanmoins, dans cette étude, nous attribuons principalement ces différences à la nature et à la proportion des différents surfactants adsorbés sur les cristaux, autrement dit, au rapport molaire R . La stabilisation de nanoparticules de TiO_2 dans des solvants organiques dépend des modifications apportées à sa surface.¹³ La nature du solvant organique, la longueur de la chaîne alkyle du surfactant adsorbé, sa quantité ou bien sa nature (acide carboxylique ou amine) sont des paramètres influant fortement sur la

dispersibilité et la stabilité. Nakayama *et al.*¹³ observent que la stabilisation de cristaux de TiO₂ avec, à la fois, de l'acide propénoïque et de l'hexylamine adsorbés en surface est meilleur dans le toluène qu'avec l'hexylamine seule. De plus, ils démontrent que cette stabilité est favorisée dans les solvants apolaires lorsque la longueur de la chaîne alkyle de l'amine primaire augmente. En effet l'accroissement de la longueur des chaînes alkyl renforce les interactions de van der Waals entre chaînes, limitant ainsi les rotations autour de l'axe alkyl, ce qui favorise la stabilisation des nanoparticules. Nos résultats sont donc en bon accord avec ces travaux.

Par ailleurs, l'hydrophobicité de la surface peut varier en fonction de l'adsorption spécifique de chacun des surfactants, OA et OM et de leur quantité en surface. Précédemment, nous avons vu que l'OA se lie plus fortement au cation métallique que l'OM. Plusieurs équipes ont expliqué qu'une grande quantité de l'OM adsorbée sur la surface de particules est éliminée lors des cycles de lavage/redispersion.^{19, 21} Par contre, ce n'est pas le cas de l'acide oléique qui reste fortement attaché en surface. Dans le cas présent, il est possible qu'une partie de l'oleylamine soit désorbée par les étapes de lavage amenant à une diminution de l'hydrophobicité de la surface des particules. En résumé, la modification de la surface du TiO₂ durant les différentes étapes de la procédure de lavage/redispersion pourrait contribuer aux différentes dispersibilités en milieu apolaire constatées en fonction de R = OA/OM. Une analyse IR couplée à l'ATG sur les cristaux, avant et après lavage, seraient cependant nécessaire pour confirmer la présence des surfactants dans le solvant.

III.3.3. Effet de l'illumination UV sur les cristaux de TiO₂ non traités à morphologie contrôlée

III.3.3.a Cas de solutions colloïdales dans le toluène

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de l'illumination UV sur les solutions colloïdales dans le toluène. Comme nous avons vu dans le chapitre I, A. Karpinski³² a montré que l'exposition aux rayons UV ($\lambda = 365$ nm) de colloïdes de TiO₂ peut avoir une influence sur leur dispersion en solution. En outre, après illumination UV, l'intégration de ces colloïdes sous forme de couche mince dans une cellule solaire, à base de polymères donneur et accepteur, ont permis une amélioration de la performance initiale du système.³³ Pour notre étude, 3 mL de chacune des solutions colloïdales dans le toluène sont introduits dans des piluliers en verre fermés hermétiquement. Les solutions sont placées à une distance de 3 cm

d'une LED émettant dans l'UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, puissance = 10 mW.cm^{-2}) puis illuminées pendant 4 h. L'aspect des solutions colloïdales après illumination UV est visible sur la **Figure 74**. La solution R7-3_toluène ne présente pas de différence visible à l'œil nu, avant et après illumination UV ; la solution demeure transparente. La légère coloration jaune avant et après illumination UV, est attribuée à la présence d'OA en solution.

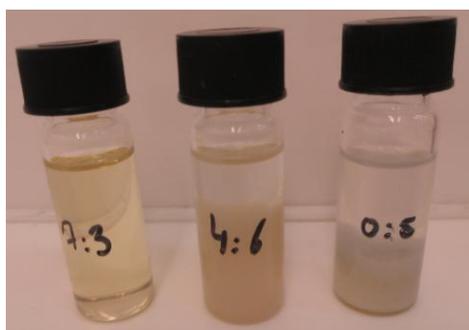


Figure 74. Photo des solutions colloïdales, R7-3_toluène, R4-6_toluène et R0-5_toluène, après illumination UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) pendant 4 h.

Au contraire, les échantillons R4-6_toluène et R0-5_toluène présentent une sédimentation des colloïdes de TiO_2 avec l'apparition d'un précipité blanc dans le pilulier. L'illumination UV a donc une influence importante sur la stabilité des colloïdes et ce en fonction du rapport $R = \text{OA}/\text{OM}$ au regard des trois suspensions. Il semble que la surface des cristaux des échantillons R4-6_toluène et R0-5_toluène soit modifiée par le traitement UV. Des résultats assez similaires ont été obtenus par Loiudice *et al.*³ pour des oléates adsorbés sur des nanobâtonnets de TiO_2 anatase. D'après leurs travaux, deux phénomènes principaux expliquent ce changement : la dégradation photocatalytique des surfactants et l'hydrophilisation de la surface du TiO_2 sous illumination UV. Ces deux phénomènes contribuent à modifier la surface du TiO_2 . Par conséquent, une séparation de phases se forme entre les cristaux devenus hydrophiles et le toluène, hydrophobe, expliquant la sédimentation observée. Dans notre cas, il semble que ce soit plutôt l'oleylamine qui soit surtout photodégradée puisque la sédimentation est beaucoup plus marquée pour les échantillons synthétisés avec un excès d'OM ou avec l'OM seule. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses IR ont été effectuées sur poudres après illumination UV (voir paragraphe suivant).

III.3.3.b Cas des nanocristaux sous forme de poudre

La photodégradation UV de ces deux ligands organiques a été approfondie par des études sur poudres. Pour cela, les poudres synthétisées avec $R = 6/4$ et $R = 0/5$ non traitées avec HNO_3 ont été sélectionnées. Environ 50 mg de chaque poudre sont déposés de manière uniforme dans des cristallisoirs en verre. L'illumination des poudres est réalisée à l'ambiante et à l'air pendant 18 h avec une LED UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) située à une distance de 5 cm du fond du cristallisoir. La poudre initialement blanche légèrement jaunâtre devient orangée avec le traitement UV. L'étude FTIR est réalisée en transmission après pastillage de 5 mg de la poudre traitée sous UV avec 300 mg de KBr.

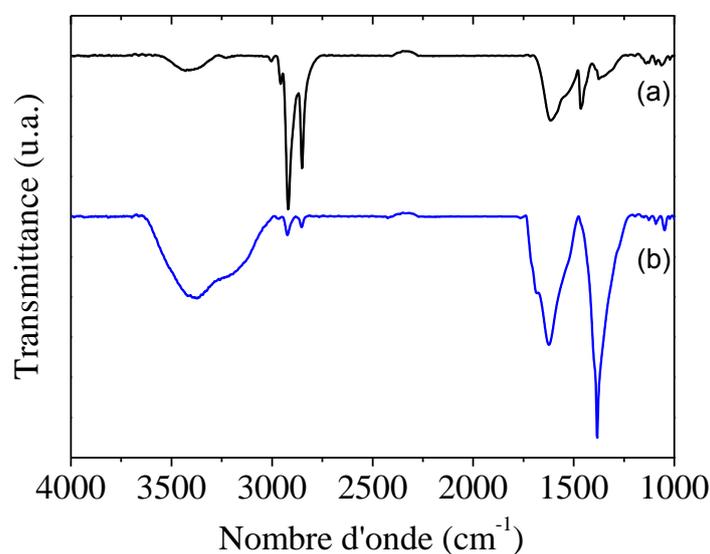


Figure 75. Spectres FTIR pour les poudres synthétisés à $T = 180^\circ\text{C}/18 \text{ h}$ avec $R = 0/5$: (a) avant et (b) après illumination UV pendant 18 h.

Les spectres FTIR des poudres $R = 0/5$ et $R = 6/4$, non traitées à l'acide, avant et après traitement UV sont rassemblés dans les **Figure 75** et **Figure 76**, respectivement. L'illumination UV pendant 18 h provoque la dégradation photocatalytique importante de l'oleylamine chimisorbée sur le TiO_2 (**Figure 75**). En effet, les bandes de vibration associées aux chaînes alkyles dans la région $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ont une intensité fortement diminuée suite au traitement. En outre, une hydrophilisation de la surface du TiO_2 est mise en évidence par la présence de bandes larges de forte intensité relative aux molécules d'eau adsorbées et aux groupements hydroxyles à 1624 , 3200 et 3400 cm^{-1} (voir également **Tableau 8**, paragraphe III.1.2.b). Ces résultats concordent avec ce qui a été observé pour le traitement

UV de ces cristaux dans le toluène. Une autre bande fine et intense est détectée pour $\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$. D'après l'étude FTIR précédente elle est attribuée à des ions nitrates adsorbés à la surface des cristaux. La présence de ces nitrates peut provenir du produit de la réaction d'oxydation photocatalytique de l'oleylamine en présence d'oxygène à la surface du TiO_2 . D'après Low *et al.*,³⁴ les amines aliphatiques peuvent subir une série de réactions photochimiques catalysée par le TiO_2 activée sous UV. En partant des groupements amines, cette série de réactions photocatalytiques conduit à la formation d'ions nitrates (en milieu oxydant) et ammonium (en milieu réducteur).

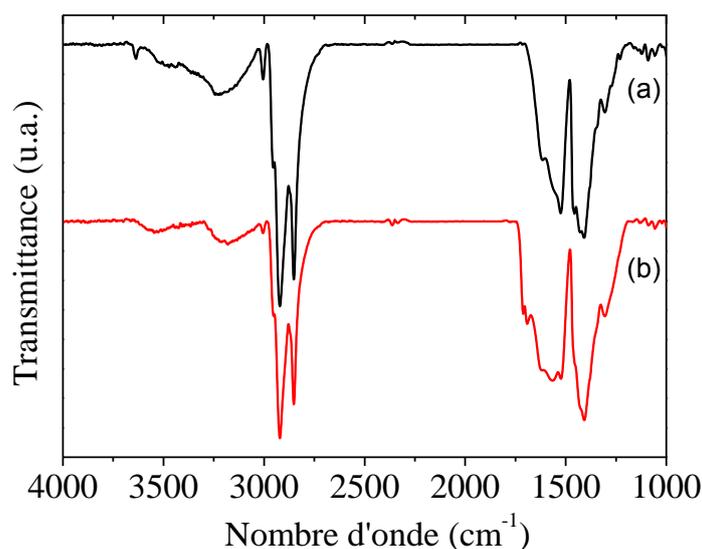


Figure 76. Spectres FTIR pour les échantillons synthétisés à $T = 180^\circ\text{C}/18 \text{ h}$ avec $R = 6/4$ avant (a) et après (b) illumination UV pendant 18 h.

Les chaînes alkyles sont quant à elles dégradées sous forme de CO_2 . Ces réactions successives sont facilitées en présence d'oxygène et d'humidité de l'air. Dans un processus similaire, Zahardis *et al.* démontrent que l'oxydation progressive de l'octadecylamine sous ozone conduit à la formation de nitrates et d'acide nitrique.³⁵ Par conséquent, même si la majeure partie de l'OM est photodégradée dans le cas présent, une quantité non négligeable de produits réactionnels issus du traitement UV, comme les nitrates, reste adsorbés sur le TiO_2 . D'autres bandes de vibration sur ce spectre sont identifiées à 1685 et 1710 cm^{-1} qui sont attribués au mode de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ révélant probablement la présence d'un aldéhyde, issu du processus photochimique de conversion partiel de l'oleylamine comme cela a déjà été observé pour le n-pentylamine.³⁴

Contrairement à l'échantillon précédent, le cas de $R = 6/4$ ne montre pas de différence significative avant et après traitement UV (**Figure 76**). Cependant, une faible diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des surfactants est mise en évidence suite à l'illumination UV. Ceci confirme la faible dégradation photocatalytique de l'acide oléique comparée à l'oleylamine. Néanmoins, des bandes de vibration sont renforcées sous l'effet des UV à 1689 et 1710 cm^{-1} comme dans le cas de l'oleylamine décrit ci-dessus. Dans ce cas, l'origine de la bande à 1710 cm^{-1} peut révéler également le mode de vibration de la liaison C=O des molécules d'acide oléique sous la forme dimère, liées au TiO_2 via des liaisons hydrogènes.^{21, 30} Quant à la bande à 1689 cm^{-1} , il est possible qu'elle soit issue d'autres produits de photodégradation qui n'ont pas pu être identifiés. Ici aussi, une hydrophilisation de la surface du TiO_2 est mise en évidence.

Il est important de noter également que les couches de TiO_2 présentées n'ont pas subi de lavage après UV, ceci pourrait expliquer pourquoi des produits de photodégradation du TiO_2 sont détectés aussi facilement. En résumé, la dégradation photocatalytique sous UV est particulièrement efficace pour retirer l'oleylamine mais n'est pas suffisante pour mettre à nu la surface du TiO_2 . D'autres espèces viennent ainsi s'adsorber sur sa surface très réactive.

III.4. Réalisation de dépôts de TiO_2 anatase par voie humide

Le but de l'étude qui va suivre était de réaliser un dépôt dense de TiO_2 anatase d'une épaisseur de l'ordre de 20 – 30 nm pour être intégrée dans une cellule solaire. Une telle couche, dite barrière, permet d'éviter les courts-circuits lors de la collecte des électrons par l'anode comme cela a été expliqué dans le chapitre I. Les substrats choisis sont de type $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO)/verre fabriqués par Solems. Les substrats ITO/verre présentent une bonne conductivité électronique et une transmission satisfaisante dans le domaine du visible. Leur principal inconvénient est leur coût élevé.

Pour ne pas endommager le substrat à base de verre, il est préférable d'éviter de monter à de hautes températures ($T=400-450^\circ\text{C}$) pour réaliser les dépôts, en raison de la formation d'indium métallique en surface. Dans les parties précédentes de ce chapitre, nous avons procédé à la stabilisation de cristaux de TiO_2 anatase sous forme de solutions colloïdales stables dans différents solvants. En particulier, les nanocristaux de TiO_2 anatase à morphologie contrôlée synthétisés avec le couple OA/OM ont pu être dispersés sous forme de solutions colloïdales stables dans l'acide nitrique et dans le toluène. La réalisation de couches

denses de TiO₂ anatase constituées de cristaux avec un degré élevée de cristallinité à l'échelle locale et de forme anisotrope est nécessaire pour améliorer la collecte et le transport des électrons. Les dépôts suivants ont donc été faits à l'aide de ces différentes solutions colloïdales en mettant en œuvre des techniques de dépôt par voie humide simples, peu coûteuses, reproductibles et avec pour objectif d'éviter un recuit à haute température. Ainsi, l'enduction centrifuge (« spin-coating ») et le trempage-retrait (« dip-coating ») ont été privilégiés. Ces techniques de dépôt ont été brièvement décrites dans l'**Annexe 1**.

III.4.1. Dépôt par trempage-retrait à partir du TiO₂ stabilisé dans l'acide nitrique dilué

III.4.1.a Protocole de dépôt

Les dépôts suivants ont été faits par trempage-retrait à partir de la suspension R0-5_HNO₃ stabilisée dans l'acide nitrique (0,1 mol.L⁻¹). L'appareil de dépôt est un dip-coater Nima DC Multi 12/16 (Nima Technology).

Les substrats choisis sont de type ITO/verre (Solems, épaisseur ITO = 100 nm) avec les dimensions 2 cm x 3 cm. La séquence de lavage des substrats est constituée par des bains aux ultrasons dans différents solvants suivis par des séchages intermédiaires à l'aide d'un jet d'azote comprimé dont voici le détail :

- éthanol (5 min)
- acétone (5 min)
- isopropanol (5 min)
- eau ultrapure (5 min)
- séchage final à l'azote comprimé (5 min)

Le solvant pour le dernier bain ultrason est l'eau ultrapure car il est préférable d'avoir une surface hydrophile pour tenir compte de l'affinité des particules, elles-mêmes, hydrophiles avec ce type de surface. Il faut noter également que le dépôt se déroule en milieu aqueux. Dans certains cas, une étape supplémentaire est ajoutée à la fin de celles énumérées précédemment. En effet, nous avons étudié l'influence d'un prétraitement UV/ozone sur la qualité des dépôts. Pour cela, les substrats lavés et séchés ont été traités pendant 30 min dans un générateur d'UV/ozone (UV Ozone Cleaner, ProCleaner Plus). Un tel traitement permet, entre autre, de rendre la surface du substrat hydrophile.

Pour chaque dépôt, le substrat est plongé verticalement (2 cm d'immersion) pendant 20 min dans la suspension R0-5_HNO₃. Plusieurs vitesses de trempage-retrait ont été étudiées : 15, 50 et 100 mm/min notamment en se basant sur les travaux antérieurs de C.-E. Liu.⁷ Pour finir, les dépôts sont séchés à l'étuve à 120 °C pendant 24 h.

III.4.1.b. Analyse MEB

Les dépôts ont été caractérisés principalement par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'instrument utilisé est un JEOL 7600F. Pour l'imagerie, la tension d'accélération des électrons choisie est 5 kV.

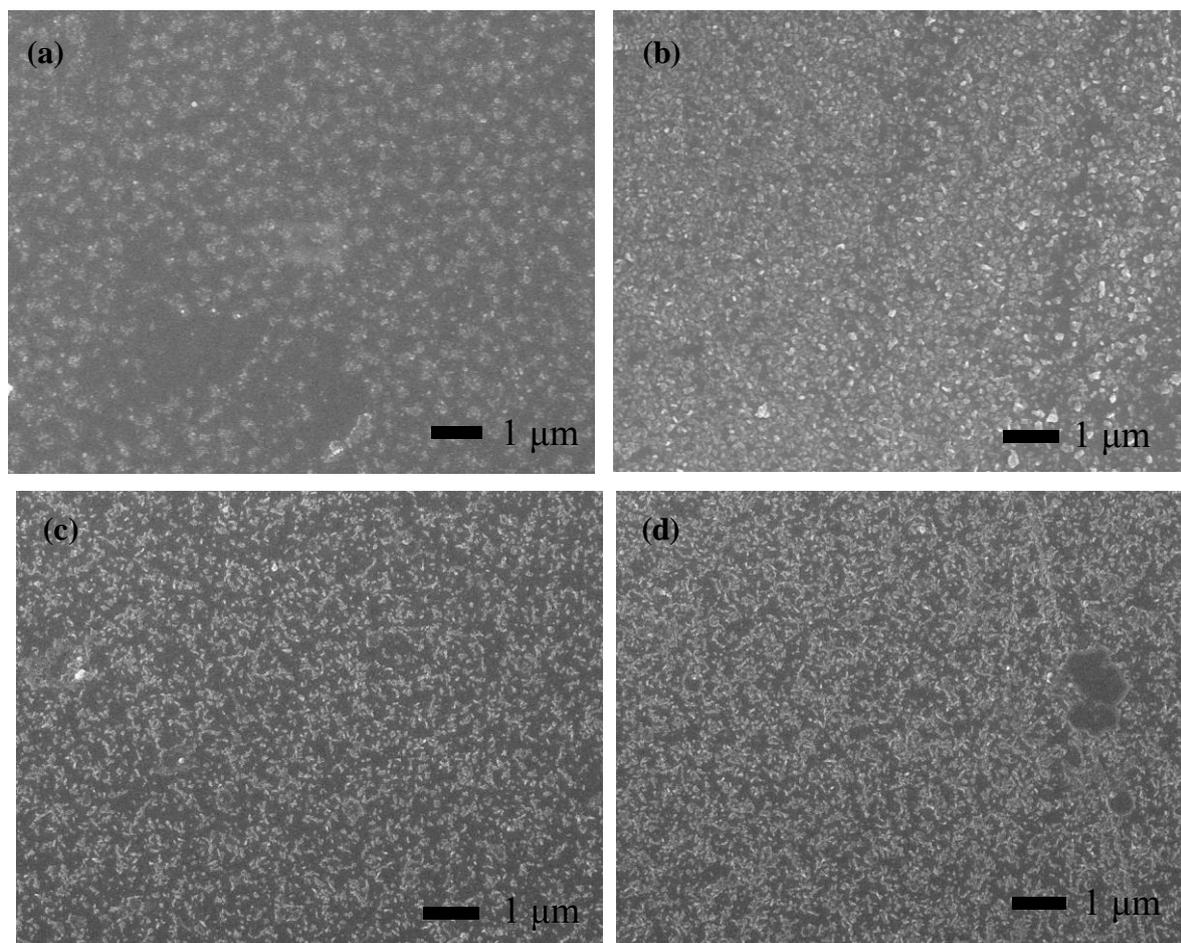


Figure 77. Clichés MEB de la surface d'échantillons obtenus par trempage-retrait avec le sol R0-5_HNO₃ avec différentes cinétiques de dépôt : (a), (b) $v = 15$ mm / min et $v = 100$ mm/min, respectivement, sans prétraitement UV/ozone et (c), (d) $v = 50$ mm / min et $v = 100$ mm/min, respectivement, avec prétraitement UV/ozone. Les nanocristaux de TiO₂ apparaissent en gris clair.

La **Figure 77** montre les images MEB réalisées pour les dépôts par trempage-retrait à partir du sol R0-5_HNO₃ dans différentes conditions. Le dépôt effectué avec $v = 15$ mm/min, sans prétraitement (**Figure 77 (a)**), révèle que la surface du substrat est partiellement

recouverte avec des cristaux de TiO_2 qui sont regroupés en ilots. L'augmentation de la cinétique de dépôt à 100 mm/min conduit à un meilleur taux de recouvrement de la surface par les cristaux mais la couche n'est pas continue (**Figure 77 (b)**). Cette amélioration du recouvrement est attendue et est à corrélérer avec une augmentation de l'épaisseur du dépôt. L'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de trempage-retrait dans une telle solution suit la loi de Landau-Levich³⁶⁻³⁸ (cf. **Annexe 3**). L'épaisseur de dépôt est donc proportionnelle à la vitesse de trempage-retrait comme ce qui est observée ici.

Les dépôts réalisés après un prétraitement UV/ozone des substrats sont sensiblement différents (**Figure 77 (c) et (d)**). En particulier, pour $v = 50$ mm/min, la couche semble plus homogène avec une morphologie en ilots beaucoup moins marquée que le cas précédent. Cependant, même en doublant la vitesse de trempage/retrait, le dépôt ne recouvre pas toute la surface du substrat. Si l'on compare les deux surfaces préparées à $v = 50$ mm/min, le prétraitement UV/ozone ne permet pas d'améliorer l'accroche des cristaux sur la couche d'ITO. Il faut noter qu'un prétraitement de la surface du substrat avec une solution diluée de TiOCl_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) n'a pas non plus permis une amélioration du procédé de trempage-retrait (étude non présentée ici).

Le faible recouvrement de la surface du substrat est attribué principalement à la faible concentration de la solution de dépôt R0-5_ HNO_3 , $c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 g.L^{-1}). D'autre part, la vitesse de trempage-retrait n'a pas donné de meilleurs résultats car cela conduit à des effets de goutte important lors du retrait du substrat. Par conséquent, sachant qu'il n'a pas été possible d'augmenter la concentration de ce sol, nous n'avons pas poursuivi ce type de dépôt. La partie suivante sera consacrée à une autre stratégie de dépôt impliquant l'enduction centrifuge avec d'autres solutions colloïdales.

III.4.2. Dépôt par enduction centrifuge à partir de nanocristaux de TiO_2 à morphologie contrôlée, redispersés dans le toluène

Le dépôt par enduction centrifuge à partir des suspensions préparées précédemment dans le toluène a été mis place.

III.4.2.a Protocole de dépôt

Les dépôts par enduction centrifuge ont été réalisés à partir des trois suspensions colloïdales préparées dans le toluène. Les substrats sont lavés avec un protocole similaire à celui décrit précédemment (partie III.4.1) excepté la dernière étape qui ne comprend pas de

nettoyage à l'eau ultrapure mais à l'isopropanol (bain ultrason, 5 min). Pour chaque échantillon, un volume de 200 μL de solution est déposé sur le substrat d'ITO lavé et séché. Le programme de dépôt est le suivant : 300 rpm/10 sec puis 1500 rpm/60 sec. La couche ainsi formée est séchée à l'air puis placée à l'étuve à 120°C pendant une 1 h afin d'évaporer le toluène résiduel.

III.4.2.b Analyse MEB

La **Figure 78** présente les différents clichés MEB en vue de dessus et en coupe des dépôts par enduction centrifuge réalisés avec R7-3_toluène, R4-6_toluène et R0-5_toluène. Une première observation montre que les couches obtenues de TiO_2 anatase sont homogènes pour chaque échantillon avec un recouvrement du substrat satisfaisant. En outre, ces photos mettent en évidence la formation de couches denses et continues ce qui est conforme à nos attentes pour les applications en tant que couche barrière. Deuxièmement, les épaisseurs mesurées sont 26, 34 et 36 nm pour R7-3_toluène, R4-6_toluène et R0-5_toluène, respectivement. Nos résultats sont assez proches de ceux observés par Loiudice et al dans des conditions de dépôt similaires.³ Une légère augmentation de l'épaisseur est observée ici quand R diminue ce qui pourrait être corrélé à l'augmentation de la taille des cristaux de $R = 7/3$ à $R = 0/5$. La morphologie et l'épaisseur des dépôts par cette technique rentrent bien dans le cahier des charges.

Ces couches de TiO_2 sont obtenues à basse température sans recuit, ce qui constitue un avantage considérable pour leur insertion en tant que couche barrière dans des cellules. Cependant, aucun traitement post-synthèse de surface des cristaux n'a été effectué dans ce procédé. Les surfactants adsorbés à la surface du TiO_2 sont donc toujours présents. Comme cela a été discuté précédemment, les surfactants adsorbés chimiquement agissent comme une couche isolante et hydrophobe en surface des cristaux. Ceci peut se traduire par exemple par des pertes significatives en terme de rendement de cellules solaires lorsque la couche de TiO_2 est intégrée dans une photoanode.³ De plus, nous avons montré la possibilité de modifier la surface des cristaux d'anatase sous illumination UV (partie III.3). Dans la partie suivante, nous avons appliqué ce traitement aux couches minces et déterminé son effet.

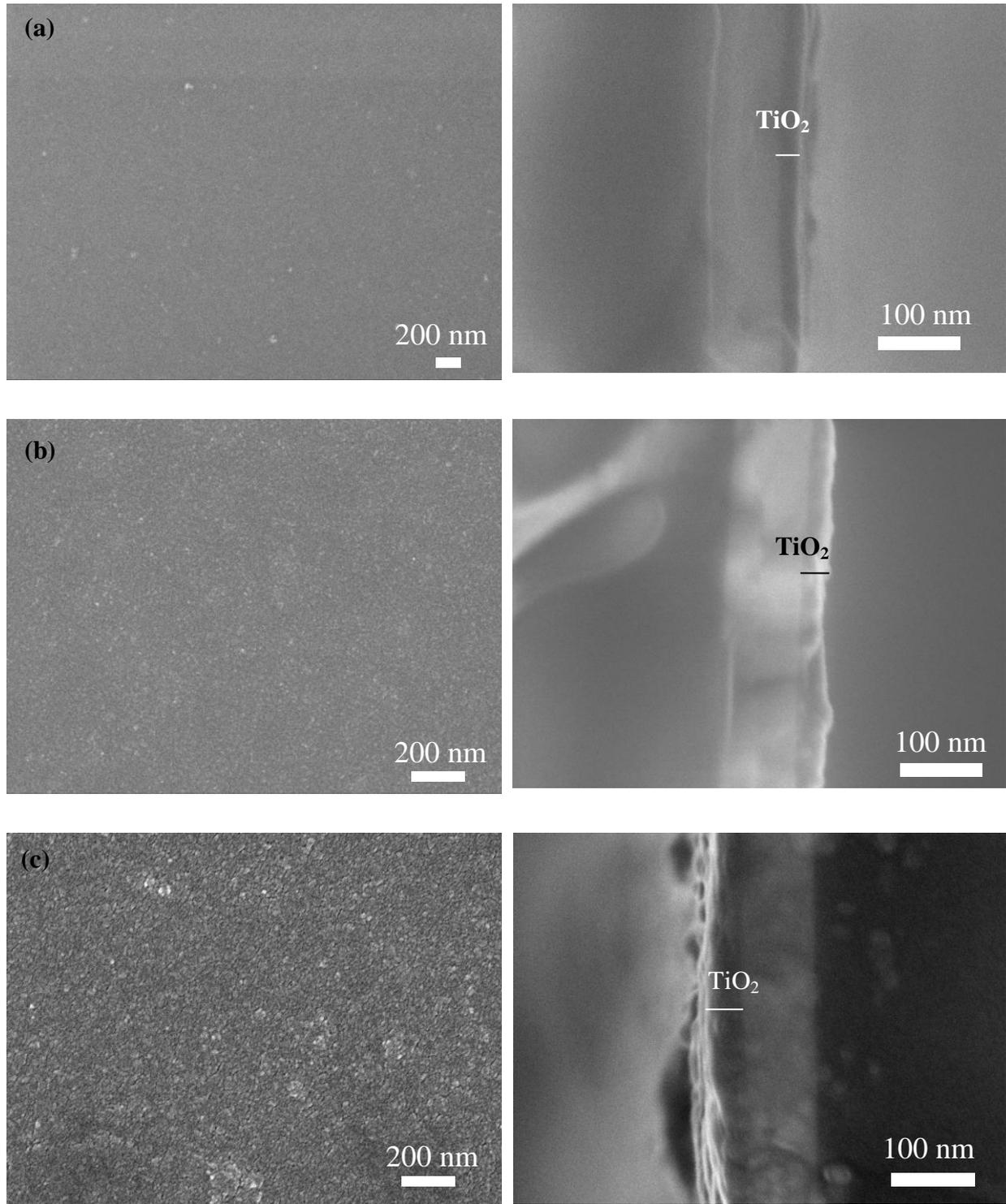


Figure 78. Clichés MEB de la surface (à gauche) et des coupes transversales (à droite) des dépôts obtenus sur substrats ITO/verre par enduction centrifuge à partir de : (a) R7-3_toluène, (b) R4-6_toluène et (c) R0-5_toluène.

III.4.2.c. Effet du traitement UV : analyse FTIR

L'étude s'est focalisée sur deux rapports R : 7/3 et 0/5 et concerne des dépôts de TiO₂ obtenus par enduction centrifuge sur des substrats monocristallins de Si (dimensions : 1 cm²) dopés n et orientés (100). Les substrats de Si utilisés sont suffisamment fins et conducteurs pour être transparents dans la fenêtre de détection des surfactants en infra-rouge contrairement aux substrats ITO/verre. Au préalable, les substrats sont lavés par des bains ultrasoniques successivement aux ultrasons, pendant 5 min chacun, dans l'eau distillée, l'éthanol, l'acétone et enfin l'isopropanol. Chaque lavage est suivi par un séchage avec un jet d'azote. Les couches de TiO₂ sont réalisées par enduction centrifuge sur les substrats de silicium avec le même protocole que celui décrit dans la partie III.4.2.a. Pour finir, les couches sont séchées à l'étuve pendant 1 h à 120°C. Certains échantillons ont ensuite été soumis au traitement UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$, $P = 10 \text{ mW.cm}^{-2}$) pendant 4 h avant d'être analysés par spectroscopie FTIR. Nous avons choisi de travailler sur ce type de substrat car cela autorise les mesures FTIR en transmission sur une gamme du spectre suffisante pour détecter la présence des surfactants. La ligne de base de chaque spectre a été corrigée avec le spectre de référence d'un substrat de Si. Les spectres FTIR obtenus dans la gamme 4000-500 cm⁻¹ pour différentes couches de TiO₂ avant et après illumination UV sont rassemblés dans la **Figure 79**.

Les bandes de vibration très larges détectées dans la gamme 2000 – 500 cm⁻¹ sont attribuées au substrat de silicium, en particulier aux vibrations du réseau Si-O-Si. Ces bandes du réseau Si-O-Si occultent celles permettant d'identifier les modes de liaison des surfactants OA/OM. Par conséquent, seule la photo-dégradation des chaînes alkyles est observable. Ces bandes de vibration diffèrent de façon significative avant et après le traitement UV ce qui pourrait être dû à la modification de la surface du substrat sous UV. D'autre part, les deux surfactants sont détectés dans la gamme 3500 – 2500 cm⁻¹ avec les bandes de vibration caractéristiques des chaînes alkyles déjà mises en évidence précédemment sur poudres (*cf.* **Figure 63** et **Tableau 8**). Ainsi, on retrouve les bandes de vibration centrées à 2855, 2926 et 2956 cm⁻¹ pour les modes $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_{as}(\text{CH}_3)$, respectivement avec des valeurs proches de celles relevées sur poudre. De plus, l'intensité de ces pics pour les deux rapports R diminue nettement après illumination UV indiquant que la photo-dégradation des surfactants à la surface des cristaux de la couche a eu lieu. Cependant, dans les deux cas, les pics sont toujours détectés après le traitement UV. Ce traitement permet donc de ne pas photo-dégrader

qu'une partie des surfactants en surface du TiO₂ et/ou la surface de la couche au contact avec l'oxygène.

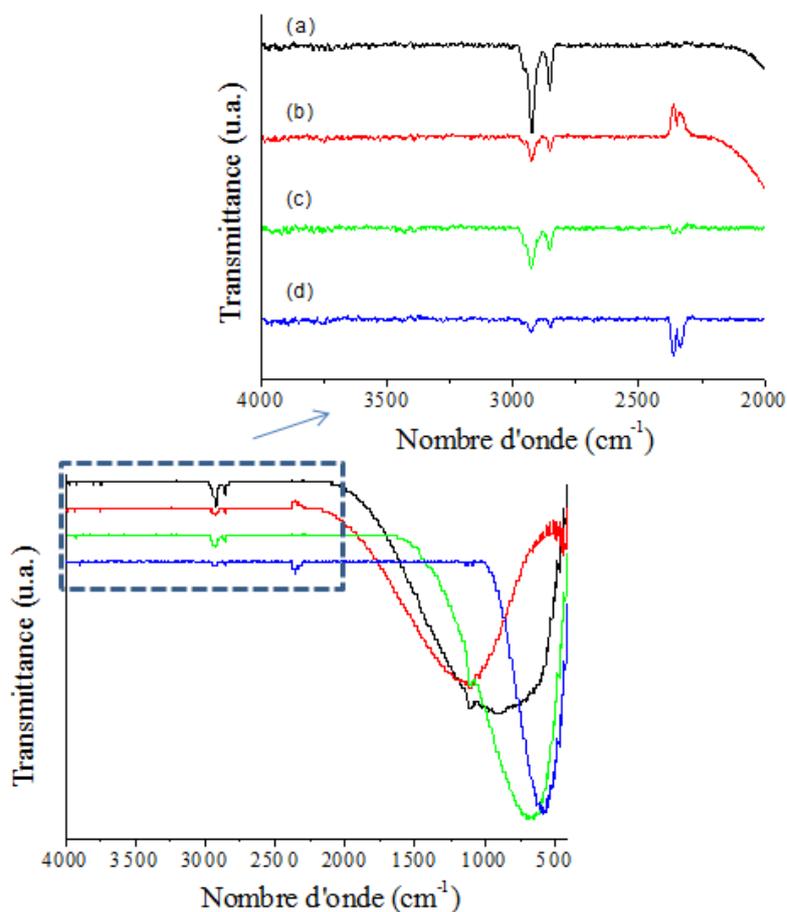


Figure 79. Spectres FTIR pour les couches de TiO₂ obtenues avec différentes solutions :

(a) R7-3_toluène et (b) R0-5_toluène avant illumination UV ; (c) R7-3_toluène et (d) R0-5_toluène après illumination UV, respectivement.

L'agrandissement du spectre révèle également la présence de CO₂ adsorbé sur le TiO₂ pour les échantillons illuminés sous UV (**Figure 79 (c) et (d)**). Les bandes de vibration correspondantes au CO₂ sont détectées à 2331, 2338 et 2361 cm⁻¹ ce qui est accord avec la littérature.³⁹ L'intensité de ces bandes est particulièrement élevée pour l'échantillon avec R = 0/5. Des résultats similaires ont déjà été observés par S. Civiš *et al.*⁴⁰ après la photo-dégradation d'acide formique adsorbé sur des nanoparticules de TiO₂. Les ligands adsorbés sont dégradés sous UV libérant les sites actifs à la surface du TiO₂ et autorisant l'adsorption des produits de décomposition comme le CO₂. En outre, la forte réactivité de nanocristaux de TiO₂ anatase vis-à-vis du CO₂ atmosphérique avait aussi été mise en

évidence lors de la thèse de C.-E. Liu.⁷ Il est à noter qu'aucune modification de surface au MEB n'a été observée après illumination.

L'efficacité du procédé de photodégradation semble être proche pour ces couches au regard des intensités relatives avant et après illumination. De la même façon, de nombreuses équipes ont démontré l'efficacité d'un traitement UV pour la dégradation photocatalytique de ligands tels que l'acide oléique ou l'oleylamine.^{3, 35, 41-42} G. Caputo *et al.*⁴³⁻⁴⁵ ont également montré que le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface du TiO₂ sous forme de couche peut également être ajusté dans certaines conditions de manière réversible avec des cycles d'illumination UV et de mise en obscurité. En outre, la proportion de ligands organiques dégradés dépend essentiellement de la durée d'illumination et de la puissance de la lampe. L'humidité de l'air et la présence d'autres gaz réactifs influencent également ce processus. Néanmoins, nous n'avons pas étudié ces paramètres.

En résumé, nos résultats sont encourageants mais demandent à être optimisés. Le traitement UV est un procédé très intéressant pour éliminer tout ou une partie des surfactants adsorbés sur le TiO₂. Cette technique est simple, peu coûteuse et peu polluante comparée à un traitement purement chimique. Par conséquent, ceci devient intéressant pour une extrapolation à grande échelle, d'autant plus lorsqu'elle est combinée à une technique de dépôt telle que l'enduction centrifuge.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré principalement à l'étude de la stabilité de nanocristaux de TiO_2 de variété anatase redispersés sous forme de suspensions colloïdales stables en milieux aqueux ou organiques.

Dans une première partie, des nanocristaux de TiO_2 anatase ont été dispersés en milieu acide dilué (HCl ou HNO_3) conduisant à des suspensions colloïdales stables. En particulier, un protocole de redispersion a été mis au point pour les cristaux synthétisés par la méthode développée au cours de la thèse de C.-E. Liu en présence de TMAOH. Ces suspensions sont stables en milieu très acide avec un PCN mesuré de 4. La faible valeur du PCN a été attribuée aux carbonates adsorbés sur ces cristaux. D'autre part, après un traitement avec de l'acide nitrique dilué (0,1 ou 1 mol.L⁻¹), les cristaux à morphologie contrôlée ont pu être dispersés sous forme de suspensions stables dans l'acide (*cf.* chapitre II.2). Les cristaux traités ($R = 4/6$) présentent un PCN de 6,3 ce qui concorde avec les valeurs de la littérature pour le TiO_2 anatase.

La surface des cristaux d'anatase à morphologie contrôlée obtenus en présence des surfactants, OA et/ou OM a été analysée par spectroscopie IR et par ATG. Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de ces deux surfactants adsorbés chimiquement sur les cristaux. Plus particulièrement, nous avons démontré que les oléates et l'oleylamine sont adsorbés de manières bidentate et monodentate, respectivement. En traitant les cristaux dans de l'acide nitrique dilué pendant 48 h, la majorité des surfactants a pu être éliminée des cristaux sans affecter leur cristallinité et leur morphologie. Les analyses ATG couplées à la spectroscopie FTIR ont montré que cette procédure est efficace, en particulier pour l'oleylamine. Les propriétés optiques des poudres traitées à l'acide nitrique pour $R = 7/3$ et $0/5$ ont également été mesurées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats montrent des bandes interdites de 3,2 et 3,3 eV qui sont très proches de $E = 3,2$ eV attendue pour le TiO_2 anatase. L'effet du confinement quantique est donc nul ou faible pour ces échantillons.

Par ailleurs, l'influence de l'illumination UV sur ces cristaux a été étudiée en détails montrant une photo-dégradation des surfactants inhomogène. L'oleylamine est presque complètement photo-dégradée par ce procédé, que ce soit en solution, sur poudres ou sur couches minces. Cependant, des produits issus des réactions de photocatalyse restent tout de même adsorbés sur le réseau TiO_2 . En outre, le même procédé appliqué aux oléates s'est

avéré beaucoup moins efficace. La photo-dégradation sous UV est une méthode prometteuse pour retirer les surfactants de façon simple et peu polluante comparée au traitement acide.

Dans une dernière partie, nous avons exploré deux techniques de dépôt par voie chimique afin de réaliser des couches denses de TiO_2 anatase sur des substrats de type ITO/verre à basse température. La première est le dépôt par trempage-retrait. Nous avons mis en œuvre cette méthode avec une suspension colloïdale contenant les cristaux anisotropes ($R = \text{OA}/\text{OM} = 0/5$) dans HNO_3 dilué mais cela n'a pas permis d'obtenir des couches de TiO_2 satisfaisantes. L'autre technique qui a été employée est le dépôt par induction centrifuge. Dans ce cas, nous avons montré la possibilité de former des couches denses de TiO_2 à partir de suspensions colloïdales stables en milieu non polaire (toluène). Les épaisseurs sont situées entre 25 et 55 nm, en fonction du rapport $R = \text{OA}/\text{OM}$ ce qui est proche des valeurs souhaitées (20 – 30 nm). Par conséquent, ces résultats sont encourageants en vue de l'intégration de ces dépôts comme couche barrière dans des cellules de 3^{ème} génération. La procédure de dépôt mise au point dans ce travail est relativement simple et entièrement à basse température ce qui présente un avantage considérable pour une éventuelle extrapolation à grande échelle.

Bibliographie

- ¹ Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15297-15302.
- ² Pan, J.; Liu, G.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2133-2137.
- ³ Loiudice, A.; Rizzo, A.; De Marco, L.; Belviso, M. R.; Caputo, G.; Cozzoli, P. D.; Gigli, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (11), 3987-3995.
- ⁴ D'Arienzo, M.; Carbajo, J.; Bahamonde, A.; Crippa, M.; Polizzi, S.; Scotti, R.; Wahba, L.; Morazzoni, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **2011** *133* (44), 17652-17661.
- ⁵ Dong, A.; Ye, X.; Chen, J.; Kang, Y.; Gordon, T.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **2011** *133* (4), 998-1006.
- ⁶ Thèse de l'Université de Nantes, A. Rouet, *De la polycondensation des oxydes de titane à la génération d'une photobatterie.* **2005**.
- ⁷ Thèse de l'Université de Nantes, C. Liu, *Synthèse et caractérisation de nano-cristallites de TiO₂ à basse température : stabilisation de solutions colloïdales et dépôts par voie chimique.* **2008**.
- ⁸ Soltys, M. M.; Yaremko, Z. M.; Tkachenko, N. H.; Havryliv, V. D., *Adsorpt. Sci. Technol.* **2002**, *20* (7), 633-645.
- ⁹ Moser, J.; Punchihewa, S.; Infelta, P. P.; Graetzel, M., *Langmuir* **1991**, *7* (12), 3012-3018.
- ¹⁰ Liao, D. L.; Wu, G. S.; Liao, B. Q., *Colloids and Surfaces A* **2009**, *348* (1-3), 270-275.
- ¹¹ Kosmulski, M.; Próchniak, P.; Rosenholm, J. B., *J. Dispers. Sci. Technol.* **2009**, *30* (5), 589-591.
- ¹² Mohamed, M. B.; AbouZeid, K. M.; Abdelsayed, V.; Aljarash, A. A.; El-Shall, M. S., *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2766-2772.
- ¹³ Nakayama, N.; Hayashi, T., *Colloids and Surfaces A* **2008**, *317* (13), 543-550.
- ¹⁴ Shukla, N.; Liu, C.; Jones, P. M.; Weller, D., *J. Magn. Mater.* **2003**, *266* (1-2), 178-184.
- ¹⁵ Farfan-Arribas, E.; Madix, R. J., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (14), 3225-3233.
- ¹⁶ Jung, H. S.; Lee, J.-K.; Lee, S.; Hong, K. S.; Shin, H., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (22), 8476-8480.
- ¹⁷ Mir, N.; Salavati-Niasari, M., *Electrochim. Acta* **2013**, *102* (0), 274-281.
- ¹⁸ Goodman, A. L.; Bernard, E. T.; Grassian, V. H., *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (26), 6443-6457.
- ¹⁹ Gonzalo-Juan, I.; McBride, J. R.; Dickerson, J. H., *Nanoscale* **2011**, *3* (9), 3799-3804.
- ²⁰ Niu, W.; Wu, S.; Zhang, S., *J. Mater. Chem.* *21* (29), 10894-10902.
- ²¹ Bu, W.; Chen, Z.; Chen, F.; Shi, J., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (28), 12176-12185.
- ²² Kubelka, P., *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, *38* (5), 448-448.
- ²³ Thèse de l'Université de Nantes, M. Souilah, *Etude cristallographique de semiconducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces.* **2009**.
- ²⁴ Chen, L.-C.; Ting, J.-M.; Lee, Y.-L.; Hon, M.-H., *J. Mater. Chem.* *22* (12), 5596-5601.

- ²⁵ Dor, S.; Rühle, S.; Ofir, A.; Adler, M.; Grinis, L.; Zaban, A., *Colloids and Surfaces A* **2009**, *342* (1-3), 70-75.
- ²⁶ Grinis, L.; Dor, S.; Ofir, A.; Zaban, A., *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198* (1), 52-59.
- ²⁷ Zhitomirsky, I., *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, *97* (1-3), 277-315.
- ²⁸ Affoune, A. M.; Prasad, B. L. V.; Sato, H.; Enoki, T., *Langmuir* **2000**, *17* (2), 547-551.
- ²⁹ Koura, N.; Tsukamoto, T.; Shoji, H.; Hotta, T., *Jpn. J. Appl. Phys* **1995**, *34* (3 Pt 1), 1643-1647.
- ³⁰ Cozzoli, P. D.; Kornowski, A.; Weller, H., *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14539-14548.
- ³¹ Gordon, T. R.; Cargnello, M.; Paik, T.; Mangolini, F.; Weber, R. T.; Fornasiero, P.; Murray, C. B., *J. Amer. Chem. Soc.* *134* (15), 6751-6761.
- ³² Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques.* **2011**.
- ³³ Karpinski, A.; Berson, S.; Terrisse, H.; Mancini-Le Granvalet, M.; Guillerez, S.; Brohan, L.; Richard-Plouet, M., *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **2013**, *116* (0), 27-33.
- ³⁴ Low, G. K. C.; McEvoy, S. R.; Matthews, R. W., *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25* (3), 460-467.
- ³⁵ Zahardis, J.; Geddes, S.; Petrucci, G. A., *Atmosph. Chem. Phys.* **2008**, *8* (5), 1181-1194.
- ³⁶ L. Landau; B. Levich, *Acta Physicochim. URSS.* **1942**, *17*, 42-54.
- ³⁷ Ghosh, M.; Fan, F.; Stebe, K. J., *Langmuir* **2007**, *23* (4), 2180-2183.
- ³⁸ Krechetnikov, R.; Homsy, G. M., *Phys. Fluids* **2005**, *17* (10), 102108-16.
- ³⁹ Liao, L. F.; Lien, C. F.; Shieh, D. L.; Chen, M. T.; Lin, J. L., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (43), 11240-11245.
- ⁴⁰ Civiš, S.; Ferus, M.; Zúkalová, M.; Kubát, P.; Kavan, L., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (20), 11200-11205.
- ⁴¹ Caputo, G.; Nobile, C.; Buonsanti, R.; Kipp, T.; Manna, L.; Cingolani, R.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A., *J. Mater. Sci.* **2008**, *43* (10), 3474-3480.
- ⁴² Rathouský, J.; Kalousek, V.; Kolář, M.; Jirkovský, J.; Barták, P., *Catal. Today* **2011**, *161* (1), 202-208.
- ⁴³ Caputo, G.; Cingolani, R.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (19), 3692-3700.
- ⁴⁴ Caputo, G.; Cortese, B.; Nobile, C.; Salerno, M.; Cingolani, R.; Gigli, G.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (8), 1149-1157.
- ⁴⁵ Caputo, G.; Nobile, C.; Kipp, T.; Blasi, L.; Grillo, V.; Carlino, E.; Manna, L.; Cingolani, R.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (3), 701-714.

Annexe 1 : Stabilisation de suspensions colloïdales

Les procédés de dépôt utilisés dans ce chapitre et le chapitre suivant font appels à la science des colloïdes. La maîtrise de la dispersion des particules en suspension permet d'accéder de manière reproductible à des couches minces et denses avec une épaisseur contrôlée. La monodispersité, la taille et la charge des particules sont des paramètres cruciaux pour atteindre cet objectif. Les mécanismes de stabilisation de particules en suspension et les techniques de caractérisation de suspensions colloïdales sont décrits dans les paragraphes suivants.

Suspension colloïdale et charge de surface

Une suspension colloïdale peut être définie comme une phase continue dispersée dans une autre phase. La phase dispersée contient des particules comprises entre 1 et 1000 nm subissant le mouvement Brownien. La stabilité d'une suspension colloïdale est gouvernée par l'énergie totale du potentiel inter-particulaire.¹ Les forces entre particules dominantes dans ce type de système sont : (a) les forces attractives de van der Waals, (b) les forces répulsives électrostatiques (double couche) et (c) les forces stériques (polymériques). Dans le but de former des suspensions bien stabilisées, les particules dispersées dans le milieu doivent avoir des forces de répulsion suffisantes pour surpasser l'attraction de van der Waals. L'agglomération peut être empêchée via plusieurs mécanismes² (**Figure A**) :

- Stabilisation électrostatique (double couche) : Les particules ont souvent une charge électrique de surface et peuvent donc s'attirer ou se repousser. Cette charge peut être ajustée au moyen d'un dispersant adapté, en contrôlant le pH de la suspension ou en ajoutant des électrolytes.
- Stabilisation stérique : par l'attachement physique ou chimique de grandes molécules, surfactants, polymères, pour éviter un contact entre les particules.
- Stabilisation par déplétion : des polymères libres en suspension créent des forces répulsives entre les particules.

¹ Moreno, R.; Ferrari, B., *Electrophoretic deposition of nanomaterials*. Springer: 2012, 81-82.

² Zhitomirsky, I., *Adv. Colloid Interface Sci.* 2002, 97 (1-3), 277-315.

Souvent plusieurs mécanismes sont présents, par exemple des stabilisations à la fois électrostatique et électrosterique, on parle alors de stabilisation électrosterique. Un contrôle de ces forces inter-particulaires est essentiel pour former des suspensions colloïdales stables.

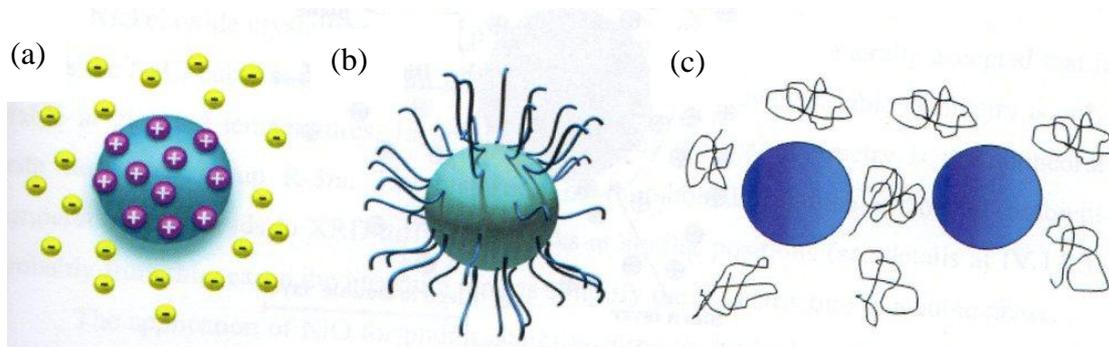


Figure A. Représentation schématique des différents mécanismes de dispersion : (a) électrostatique, (b) stérique et (c) stabilisation par déplétion (polymères). Reproduit des travaux d'A. Karpinski.³

Stabilisation électrostatique

La surface des oxydes hydratés est amphotère et peut être modélisée par les réactions acido-basiques suivantes : $M-OH + H^+ \rightleftharpoons MO-H_2^+$ (charge de surface positive en milieu très acide) et $M-OH + OH^- \rightleftharpoons M-O^- + H_2O$ (charge de surface négative en milieu très basique). La charge nette mise en évidence par les réactions ci-dessus est contrôlée par le pH et leur constante de réaction de dissociation respective.⁴ Le **Point de Charge Nulle (PCN)** est la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, ce qui provoque la déstabilisation de la suspension.

De plus, la charge de surface de nanoparticules dispersées dans un liquide est liée à l'ionisation des groupements chimiques de surface et également à l'adsorption d'espèces (organiques ou non) neutres ou ioniques (ex : tensio-actifs). La stabilité des suspensions colloïdales peut être plus facilement expliquée en termes de double couche électrique (« Electric Double Layer » ou EDL) qui sera décrite dans le paragraphe suivant.

Le modèle de la double couche électrique ou modèle de Stern rend compte de la couche de liquide entourant la particule *i.e.* elle inclut les ions de charge opposée à la surface qui sont en plus grande concentration que dans le reste de la solution (**Figure B**). La première couche, interne, nommée couche de Stern (notée b, **Figure B**) correspond à la région la plus

³ Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques*. 2011.

⁴ Jolivet, J. P., *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences ; Paris. 1994.

proche de la surface et regroupe une partie des contre-ions adsorbés sur la surface de la particule par attraction électrostatique. Le solvant est également structuré dans cette zone. Le plan de Stern, hypothétique, est défini comme le plan passant par les centres de gravité des ions de cette couche et marque la frontière entre les deux couches de la double couche. Dans la seconde couche, externe, la couche de Gouy (encore appelée couche diffuse, notée c **figure B**), les forces d'attraction diminuent avec la distance se traduisant par une distribution ionique déterminée à la fois par les forces électriques et par les mouvements thermiques aléatoires.

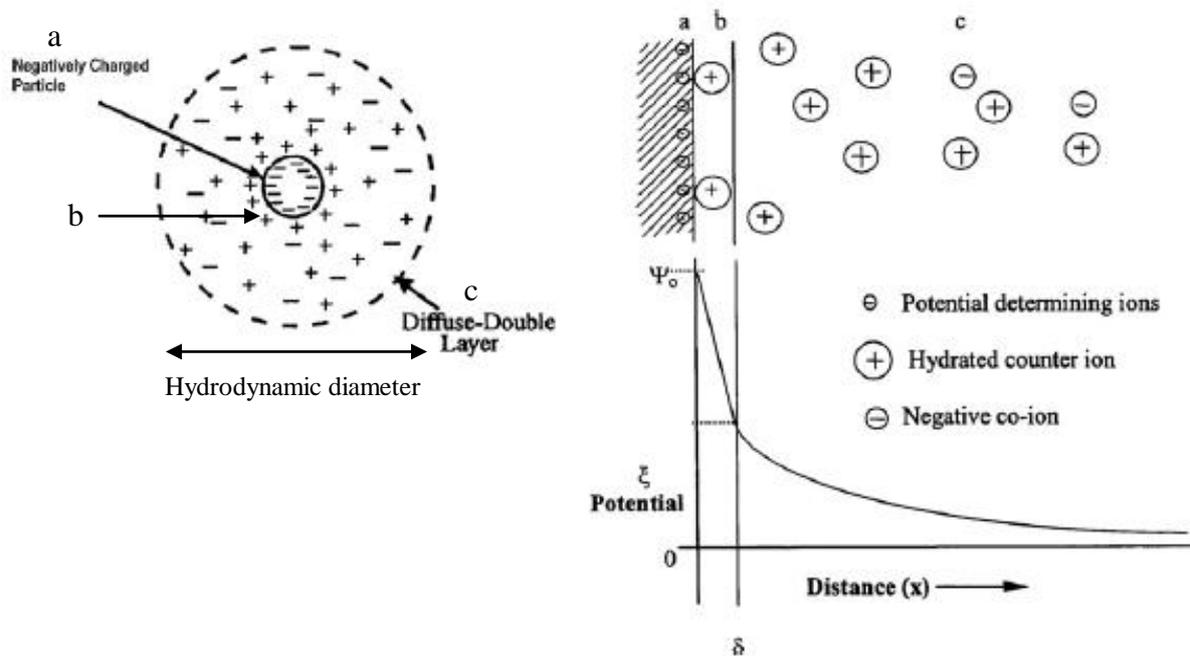


Figure B. Représentation schématique de la double couche électrique et de la chute de potentiel à travers la double couche : (a) charge de surface, (b) couche de Stern et (c) couche diffuse de contre-ions. Ce schéma est reproduit et adapté de l'article de Besra *et al.*⁵

L'interaction entre les particules chargées en suspension est gouvernée principalement par le chevauchement des couches diffuses et en conséquence, le potentiel pertinent est (Ψ_δ) à l'interface entre le plan de Stern et la couche diffuse plutôt que le potentiel à la surface de la particule (Ψ_0).^{5, 6} La différence de potentiel entre le plan de Stern et la couche diffuse est appelée **potentiel zêta** (ζ) et peut être obtenu via des mesures électrocinétiques. Le potentiel zêta (exprimé en mV) renseigne sur la charge d'une particule dans un milieu liquide donné

⁵ Besra, L.; Liu, M., *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52 (1), 1-61.

⁶ Van der Biest, O. O.; Vandeperre, L. J., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29 (1), 327-352.

(nature du solvant, force ionique, ...). Le diamètre de la sphère dans laquelle les contre ions suivent le déplacement de la particule est nommé diamètre hydrodynamique (**Figure B**). Le potentiel zêta permet d'estimer convenablement la stabilité cinétique d'une suspension colloïdale : $|\zeta| \geq 30$ mV pour une suspension stable et $|\zeta| \leq 10$ mV pour une suspension instable.

La zétamétrie permet d'avoir accès, par diffusion de la lumière, à la vitesse des particules sous l'effet d'un champ électrique appliqué entre les deux bornes d'un capillaire (en verre ou plastique) afin d'en déduire leur potentiel zêta.

Stabilisation stérique

La stabilisation stérique est un mécanisme, qui explique la capacité de certains additifs à limiter l'agglomération des particules. Les forces de stabilisation électrostatique agissent sur de courtes distances (souvent < 2 nm). Les additifs les plus couramment employés sont des polymères ou des surfactants qui s'adsorbent à la surface des particules et par leur structure massive (longue chaîne carbonée par exemple) empêche l'agglomération.⁷ Dans les systèmes stabilisés de façon stérique, une bonne dispersion peut être assurée même pour des concentrations en sels élevées ou lorsque que le potentiel zêta est nul.

Spectroscopie de corrélation de photons

En général, la mesure du potentiel zêta est suffisante pour diagnostiquer la bonne stabilité d'une suspension mais elle ne permet pas de rendre directement compte de la qualité de la dispersion. Une fois en suspension, la taille des particules n'est pas donnée seulement par leur diamètre hydrodynamique mais également par leur degré d'agglomération. La connaissance de ces deux derniers paramètres est primordiale pour la réalisation de dépôts par voie chimique ou par électrophorèse.

La spectroscopie de corrélation de photons (« Photons Correlation Spectroscopy » ou PCS) est un outil indispensable pour l'obtention de ces paramètres. Cette technique est basée sur la diffusion de la lumière laser par les particules soumises au mouvement brownien. La lumière diffusée est collectée par un photomultiplicateur qui produit alors un courant proportionnel à l'intensité lumineuse. En fait, cette méthode exploite le fait que l'intensité de la lumière diffusée fluctue avec un temps caractéristique, proportionnel à la constante de

diffusion (D) de ces particules dans le fluide. L'agitation thermique est à l'origine de cette fluctuation qui dépend de la température T , du diamètre hydrodynamique des particules d_H (en nm) et de la viscosité du fluide η (en mPa.s). Le diamètre hydrodynamique des ces particules est de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs microns.

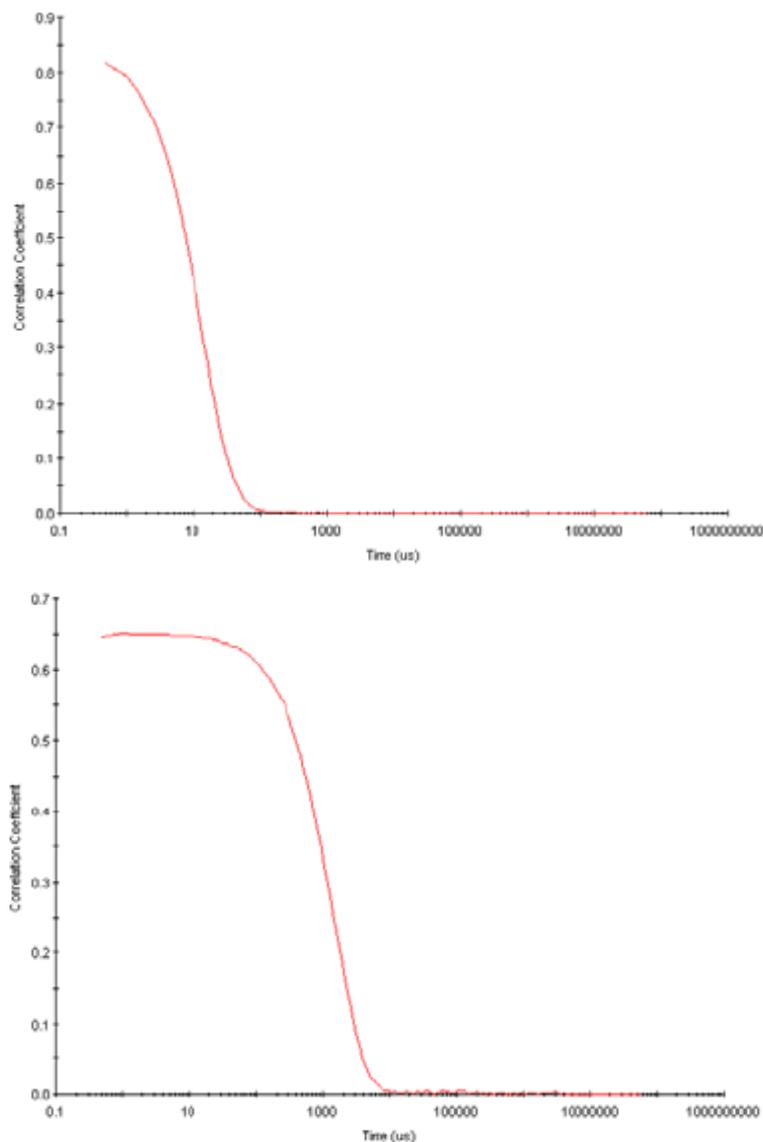


Figure C. Représentation graphique de la fonction d'auto-corrélation (ACF) pour des échantillons contenant (a) de petites particules et (b) de grosses particules.⁸

⁷ Striolo, A.; Egorov, S., *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 014902.

⁸ http://www.malverninstruments.fr/labfre/technology/dynamic_light_scattering/dynamic_light_scattering.htm

Il peut être déterminé à partir de la relation de Stokes-Einstein : $d_H = (k.T)/(3\pi.\eta.D)$ où k est la constante de Boltzmann, T est la température, η est la viscosité et D est le coefficient de diffusion pour une particule sphérique. La fonction d'auto-corrélation (ACF) de l'intensité diffractée est construite par un corrélateur numérique en comparant le signal à des intervalles de temps croissants ($t+\tau$, $t+2\tau$, ...) et très petits pour que deux signaux soient bien corrélés. Le profil de l'ACF est une exponentielle décroissante et représente la probabilité de retrouver une particule à un instant $t+\tau$ au même point de l'espace où elle se trouvait à l'instant t .

La **figure C** montre que l'ACF s'annule plus rapidement pour les petites particules du fait de leurs vitesses de déplacement plus élevées que les grosses particules.

Pour des particules monodisperses, la fonction est simplement une exponentielle décroissante alors que pour un échantillon polydisperse, c'est la somme d'exponentielles décroissantes pour chaque taille distincte qui est réalisée. Un programme informatique est nécessaire leur séparation.⁹ Pour finir, les résultats sont obtenus sous la forme d'un histogramme représentant l'intensité de lumière diffusée en fonction du diamètre des particules.

⁹ Svanberg, C.; Bergman, R., *Photon Correlation Spectroscopy*. 2005.

Annexe 2 : calculs de concentration des suspensions

La concentration de chaque suspension colloïdale a pu être obtenue par un traitement thermique à haute température ($T = 400^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$) d'un volume connu de sol introduit dans un creuset en platine.

La masse du creuset avant l'introduction du sol et après le traitement thermique est mesurée avec une balance de haute précision (Mettler Toledo, précision $\pm 0,1 \text{ mg}$). Connaissant le volume de solution initiale et la masse de TiO_2 anatase après recuit, la concentration massique en TiO_2 a pu être déduite avec une précision satisfaisante.

Annexe 3 : dépôt par voie chimique en solution

Les procédés de dépôt par voie chimique en solution (Chemical Solution Deposition ou CSD) appliqués aux céramiques reposent essentiellement sur l'utilisation de suspensions colloïdales pour l'élaboration de films minces par des méthodes telles que : le trempage-retrait (dip-coating), l'enduction centrifuge (spin coating), la pulvérisation (spraying) et l'impression jet d'encre (ink-jet printing). En plus du moindre coût de l'équipement, comparé à des techniques par voie physique comme le CVD ou PVD, ces procédés autorisent un contrôle précis de la microstructure du dépôt, autrement dit le volume et la taille des pores ainsi que leur surface spécifique. Ils offrent la possibilité de travailler à basse température et à pression atmosphérique.

La principale nécessité pour cette voie est de disposer d'une suspension colloïdale suffisamment stable pour accéder des dépôts homogènes et une bonne reproductibilité. La mise en œuvre de ces procédés est particulièrement attrayante pour réaliser des dépôts transparents sur substrat en verre ou en plastique. Ce type de procédé est idéal pour la formation de couches denses de TiO₂. Le dépôt par trempage retrait et l'enduction centrifuge seront brièvement décrits dans les deux prochaines paragraphes.

Trempage-retrait

Le trempage-retrait consiste à tremper un substrat (préalablement lavé/traité) dans un sol de précurseur ou une suspension colloïdale tout en contrôlant la vitesse d'immersion, de retrait, le temps d'immersion et le nombre de trempages (**figure D (a)**). Les particules déposées sont stabilisées par les charges de surface du substrat, au fur et à mesure que le solvant s'évapore, le dépôt se densifie. L'épaisseur de liquide h adhérent au substrat s'exprime selon l'équation de Landau-Levich¹⁰ avec η la viscosité de la solution, v la vitesse de retrait, γ_{LV} la pression de surface entre liquide et vapeur, ρ la densité de la suspension et g l'accélération de la pesanteur :

$$h = 0.94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

¹⁰ L. Landau; B. Levich, *Acta Physicochim. URSS*. **1942**, 17, 42-54.

La vitesse de retrait est donc proportionnelle à l'épaisseur de couche déposée. La vitesse d'évaporation influe également sur l'épaisseur de dépôt et dépend de nombreux paramètres (nature du solvant, conditions climatiques et de séchage).

Enduction centrifuge

La méthode de l'enduction centrifuge est basée sur le dépôt d'une solution sur un disque horizontal en rotation qui, en accélérant (avec une vitesse contrôlée), induit l'éjection du liquide en excès et la formation d'une couche mince sur le substrat. Les forces d'adhésion à l'interface liquide/substrat et la force centrifuge agissent sur le liquide en rotation conduisant à son étalement sur le substrat (**Figure D (b)**).

Cette technique autorise l'obtention de dépôt très uniforme sur des surfaces planes (jusqu'à 30 cm de diamètre) avec une bonne reproductibilité. L'épaisseur du film est donnée par la relation empirique suivante : $h = k\omega^\alpha$ où ω est la vitesse de rotation, k et α sont des constantes empiriques issues des paramètres physiques de la suspension de dépôt et du substrat.¹¹ Les principaux désavantages de cette technique résident dans la perte de matériau lors de la rotation et la difficulté d'accéder à des structures 1D, 2D ou 3D.

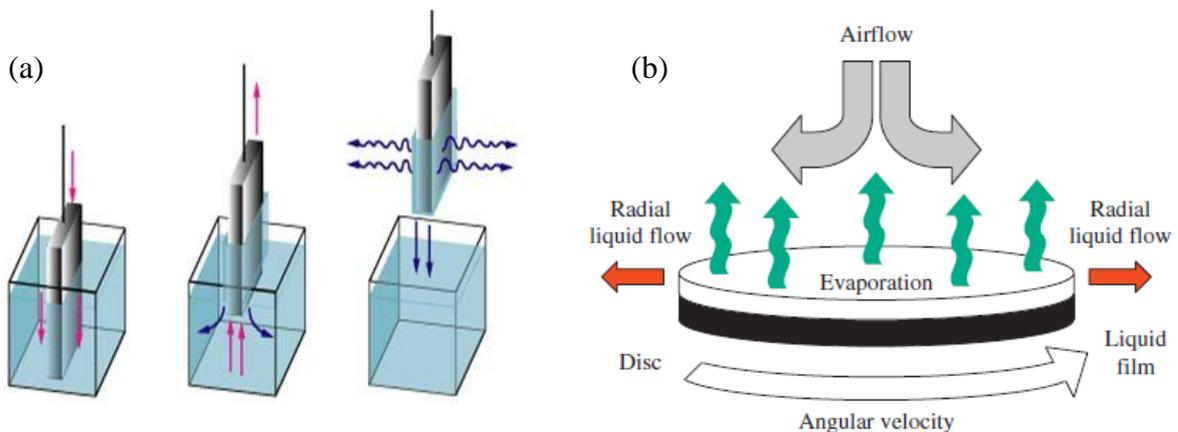


Figure D. Illustration des techniques de dépôt par : (a) trempage-retrait¹² et (b) enduction centrifuge⁹.

¹¹ Krebs, F. C., *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **2009**, 93 (4), 394-412.

¹² <http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating>.

Chapitre IV

**Dépôt de TiO₂ par électrophorèse : de la
couche dense au réseau nanostructuré**

Sommaire

Introduction	185
IV.1. Dépôt de TiO₂ par EPD sur substrats plans	187
IV.1.1. Conditions de l'EPD	187
IV.1.1.a. Montage de l'EPD sur substrats plans	187
IV.1.1.b. Caractéristiques des suspensions colloïdales pour l'EPD sur substrats plans.....	188
IV.1.2. Influence de la nature de la suspension	189
IV.1.2.a. Suspensions colloïdales obtenues dans le mélange propylène carbonate/propylène glycol.....	190
IV.1.2.b. Suspension R08_EtOH-I ₂	192
IV.1.2.c. Suspension R4-6_EtOH-I ₂	193
IV.1.3. Influence du potentiel appliqué	196
IV.1.4. Influence du temps de dépôt	198
IV.1.4.a. Courbes I-t	199
IV.1.4.b. Analyse MEB	199
IV.1.4.c. Mesures UV-Visible	202
IV.1.5 Discussion : EPD sur substrats à géométrie plane.....	204
IV.2. Assemblage de nanocristaux de TiO₂ dans des membranes poreuses par électrophorèse	206
IV.2.1. Protocole expérimental	207
IV 2.1.a. Montage de la cellule électrochimique.....	207
IV 2.1.b. Protocole de l'EPD	208
IV.2.2. Influence de la nature de la suspension	209
IV 2.2.a. Courbes I-t	209
IV 2.2.b. Analyse MEB	211
IV.2.3. Suspensions colloïdales de type Sol-PC/PG-0.05M	216
IV.2.3.a Influence du potentiel appliqué	216
IV.2.3.b. Influence du temps de dépôt	217
IV.2.3.c. Influence de la conductivité de la suspension	218
IV.2.4. EPD de suspensions colloïdales de TiO ₂ dans les membranes poreuses d'alumine : discussion	221

Conclusion.....	225
Bibliographie.....	227
Annexe 1	229
Annexe 2	230
Annexe 3	231

Introduction

Le dépôt par électrophorèse est une technique peu onéreuse et souple exploitant les solutions colloïdales. Notamment, des couches de TiO₂ anatase denses ou poreuses sur des substrats conducteurs ont pu être obtenues à basse température avec cette technique dans de nombreux travaux (chapitre I, paragraphe I.5.2). La mise en œuvre de cette technique nécessite de préférence l'utilisation de suspensions colloïdales stables et monodisperses. D'autre part, la nanostructuration de l'architecture du TiO₂ est primordiale pour les applications visées comme cela a été précisé dans le chapitre I. En effet, l'un des objectifs principaux de ce travail est de former des réseaux ordonnés de nanofils de TiO₂ cristallisés par un procédé entièrement à basse température. Un des points forts du procédé EPD est son adaptabilité avec des méthodes de structuration à l'échelle nanométrique telles que la méthode dite « template » ou membrane poreuse. Cette voie a déjà été reportée à plusieurs reprises dans la littérature pour former des réseaux de nanofils de TiO₂ à dimensionnalité contrôlée (voir chapitre I, paragraphe I.3.3). Cette technique consiste à remplir les pores d'une membrane par EPD puis dissoudre la membrane chimiquement. A notre connaissance, la plupart des recherches menées à ce sujet dans le cas du TiO₂ font appel à la voie sol-gel combinée à l'électrophorèse. Par contre, cette approche nécessite systématiquement des recuits à haute température pour cristalliser le TiO₂ dans la phase désirée et pour améliorer la tenue mécanique des nanostructures réalisées. Peu d'études sont consacrées à l'assemblage de nano-objets ou nanoparticules sous forme de suspensions colloïdales dans des membranes via l'électrophorèse.¹⁻³ En particulier, l'utilisation de cette technique sans post-traitement thermique à haute température reste un défi technologique.

Dans la continuité des chapitres précédents, le travail exposé dans ce chapitre fait partie prenante de la stratégie à basse température. Le but est d'élaborer un réseau de TiO₂ dense ou nanostructuré par électrophorèse sur divers substrats à partir des suspensions stables contenant les nanocristaux d'anatase (voir chapitres II et III). Un atout important de cette stratégie est qu'aucun recuit n'est nécessaire pour obtenir le TiO₂ anatase. Le premier paragraphe de ce chapitre a été consacré aux dépôts par électrophorèse sur des substrats conducteurs transparents à géométrie plane, à partir des suspensions colloïdales préparées dans le chapitre III. Dans la deuxième partie, l'EPD dans des membranes poreuses en alumine (AAO) à partir des mêmes suspensions a également été étudié. Le but est de structurer le

réseau particulaire de TiO_2 en nano-piliers ou en nanofils. Pour finir, les mécanismes d'EPD possibles avec l'utilisation des membranes AAO ont été discutés.

IV.1. Dépôt de TiO₂ par EPD sur substrats plans

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la technique de dépôt par électrophorèse pour la réalisation de couches de TiO₂ sur des substrats conducteurs transparents à géométrie plane. Dans cette configuration, cette technique est largement répertoriée dans la littérature pour la réalisation de couches de TiO₂ d'épaisseur et de porosité variables sur ce type de substrat (*cf.* chapitre I, partie I.5). Dans le cas présent, l'objectif est d'arriver à former des couches denses ou poreuses d'épaisseur modulable à basse température à partir des solutions colloïdales stables préparées précédemment en milieu organique (voir chapitre III). Ici, plusieurs paramètres de dépôt ont été étudiés tels que la nature de la suspension, le potentiel appliqué et la durée du dépôt. En vue de la réalisation de dépôt avec des géométries plus complexes (*cf.* partie IV.2), il semble indispensable d'étudier au préalable le comportement électrophorétique des suspensions sur des systèmes simples et déjà bien connus. Les principaux types de substrats utilisés sont les suivants :

- In₂O₃:Sn/verre (ITO/verre)
- SnO₂:F/verre (FTO/verre)

La morphologie et l'épaisseur des couches formées ont été essentiellement caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour l'EPD, les dépôts ont été effectués à tension constante, ainsi la cinétique de dépôt a été suivie par des mesures de l'intensité du courant en fonction du temps.

IV.1.1. Conditions de l'EPD

IV.1.1.a. Montage de l'EPD sur substrats plans

Les substrats ont été préalablement nettoyés et séchés avec une procédure décrite à la partie III.4.2 (voir chapitre III). Le dépôt par électrophorèse (EPD) sur substrats plans est réalisé dans un bécher. Ce montage consiste en deux électrodes positionnées verticalement et parallèlement l'une à l'autre. L'électrode de travail (cathode, les particules de TiO₂ en suspension étant chargée positivement) consiste en un substrat de type TCO/verre (largeur = 2 cm) dont la face conductrice est positionnée face à la contre-électrode. La contre-électrode (ou anode) est une plaque de platine (1,5 x 1,5 cm²) ou un substrat de verre transparent conducteur (« transparent conductive oxide » ou TCO) de dimension similaire à l'électrode de

travail. La distance entre les électrodes est fixe et égale à 0,8 cm. Les substrats sont immergés sur 1 cm dans la suspension. La tension est ensuite appliquée entre les deux électrodes à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research). La tension maximale applicable sur cet appareil est ± 10 V. Le montage est représenté de manière schématique ci-dessous (**Schéma 8**). Les dépôts ont été effectués sans électrode de référence pour éviter la pollution des suspensions par l'électrolyte.

Dans la plupart des cas, les dépôts ont été effectués presque systématiquement en mode tension constante ou potentiostatique ; le courant est mesuré en fonction du temps. La majorité des travaux concernant l'EPD dans la littérature est réalisée avec ce mode de dépôt. Seul le dépôt réalisé avec la solution colloïdale Sol-PC/PG-0.05M (partie IV.1.2.c) a été effectué en mode galvanostatique (ou courant constant).

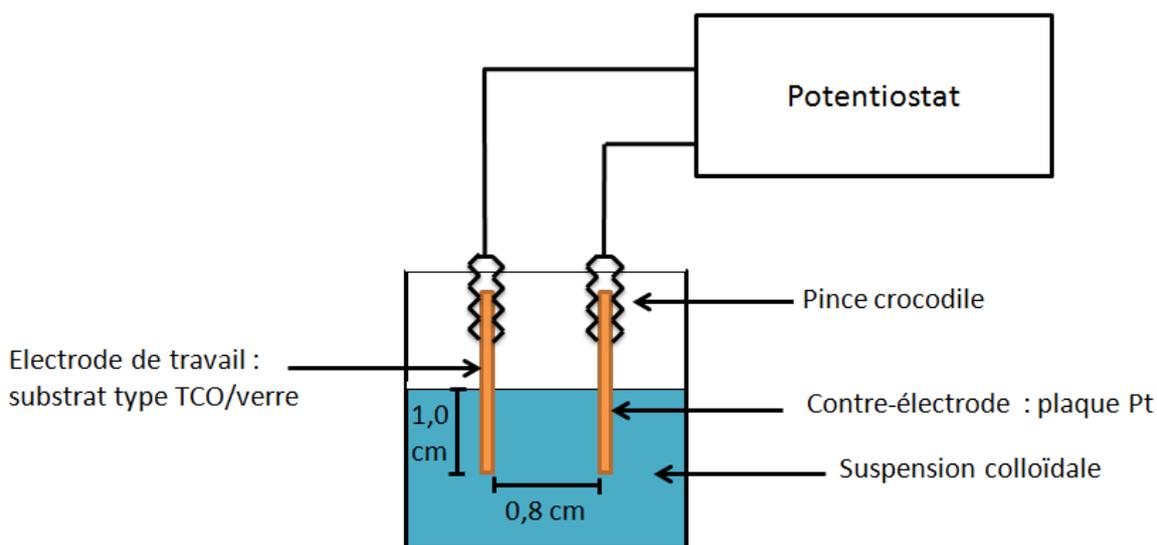


Schéma 8. Schéma du montage EPD utilisé pour les substrats plans.

IV.1.1.b. Caractéristiques des suspensions colloïdales pour l'EPD sur substrats plans

Dans le chapitre précédent, plusieurs suspensions colloïdales stables en milieu organique ont été préparées. Dans cette partie, les dépôts par EPD ont été réalisés principalement avec les suspensions obtenues dans le mélange I_2 /acétone/eau dans l'éthanol (EtOH- I_2) à partir de diverses méthodes de synthèses de cristaux d'anatase (*cf.* chapitre III). Les solutions colloïdales synthétisées par A. Karpinski⁴⁻⁵ ont été également étudiées dans cette section. Les caractéristiques propres à chaque suspension et les traitements qui ont été faits sur ces dernières pour l'EPD sont rassemblées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9. Paramètres expérimentaux utilisés pour les dépôts par EPD sur substrats plans

Dénomination de la suspension colloïdale	Sol-PC/PG-0.05M ⁴	R08_EtOH-I ₂	R4-6_EtOH-I ₂	R0-5_HNO ₃ _EtOH-I ₂
Taille des particules synthétisées (nm)	4	20-30	~ 12	~ 17
Morphologie des particules	sphérique	ovoïde	rhombique	rhombique
Traitement de surface des cristaux	Aucun	HCl dilué	HNO ₃ dilué	HNO ₃ dilué
Solvant	Propylène carbonate/Propylène glycol	EtOH	EtOH	EtOH
Additifs	–	Acétone/eau/I ₂	Acétone/eau/I ₂	Acétone/eau/I ₂
Diamètre hydrodynamique en nombre (nm)	4	50-60	15-20	50-60
Potentiel zêta (mV)	+ 40	+ 33	+ 30	+ 35
Concentration TiO ₂ (mol.L ⁻¹)	0,05	0,01	7,0.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³
Conductivité (μS.cm ⁻¹)	~ 10	~ 70	~ 40	~ 30
Temps d’ultrasons avant dépôt (min)	15	15	15	15
Durée du dépôt (min)	1	60	30	0,5 – 30
Mode EPD	I constant 0,1 mA	U constant - 5V	U constant - 5V	U constant 0 à - 20 V
Séchage du substrat après dépôt	Ambiante / 18 h 120°C / 4 h	Ambiante / 18 h 120°C / 4 h	Ambiante /18 h 120°C / 4 h	Ambiante / 18 h 120°C / 4 h

IV.1.2. Influence de la nature de la suspension

Préalablement aux études présentées ici, des dépôts par électrophorèse avaient été testés sur substrats FTO/verre à partir des suspensions colloïdales redispersées en milieu aqueux acide (*cf.* chapitre III, partie III.1). Cependant, les couches obtenues n’ont pas permis d’obtenir de résultats satisfaisants. En effet, le fait de travailler en milieu aqueux et sous une

différence de potentiel élevée a conduit à de nombreux problèmes de stabilité électrochimique comme cela a été évoqué dans le chapitre I (paragraphe I.5.2). En particulier, des perturbations d'origine électrochimique favorisées en milieu très acide telles que l'électrolyse de l'eau, la corrosion des électrodes et la réduction du titane (IV) en titane (III) ont empêché la réalisation de couches de TiO₂ par EPD (résultats non montrés). Par ailleurs, la formation des films sur les substrats dans ce cas s'est révélée être plutôt issue d'un processus de trempage-retrait que d'origine électrophorétique. Différents paramètres de l'EPD ont été étudiés pour réduire ces effets néfastes au dépôt mais la grande instabilité électrochimique des suspensions acides nous a conduit à privilégier un milieu organique comme milieu de redispersion.

Ici, l'influence de la nature des suspensions obtenues dans le mélange EtOH-I₂ (**Tableau 9**) sur la qualité des dépôts par EPD a été étudiée. Il est important de noter que les suspensions à base d'EtOH-I₂ prennent une couleur marron orangée lors du dépôt. Cette couleur résulte de l'oxydation anodique des ions iodures en diiode à la contre-électrode selon l'**Équation 2** :



Équation 2. Réaction d'oxydation des ions iodures (I⁻) en diiode (I₂) à l'anode.

IV.1.2.a. Suspensions colloïdales obtenues dans le mélange propylène carbonate/propylène glycol

Les travaux de cette thèse ont été initiés par l'EPD avec la solution colloïdale notée Sol-PC/PG-0.05M dont les caractéristiques physico-chimiques sont en adéquation avec le procédé EPD. La synthèse de ces suspensions a été rappelée précédemment (chapitre I, partie I.6.2). Ces solutions ont été étudiées car elles sont très bien dispersées en milieu organique (*i.e.* propylène glycol principalement) avec un diamètre hydrodynamique moyen de 4 nm et un potentiel zêta positif égal à + 40 mV. De plus, la quantité d'eau présente dans ces suspensions est présente à l'état de traces. Cette solution colloïdale synthétisée possède une concentration en TiO₂ de 0,05 mol.L⁻¹. Le dépôt a été réalisé sur un substrat de type FTO/verre. La densité de courant appliquée est de 0,13 mA.cm⁻² pendant 1 min. Ici, le choix du mode courant constant et de la valeur de l'intensité du courant sur ces suspensions a été inspiré par les travaux de Dor *et al.*⁶⁻⁷ En particulier, ces auteurs observent que le mode

courant constant est plus efficace et plus facilement contrôlable que le mode potentiostatique dans certaines conditions.

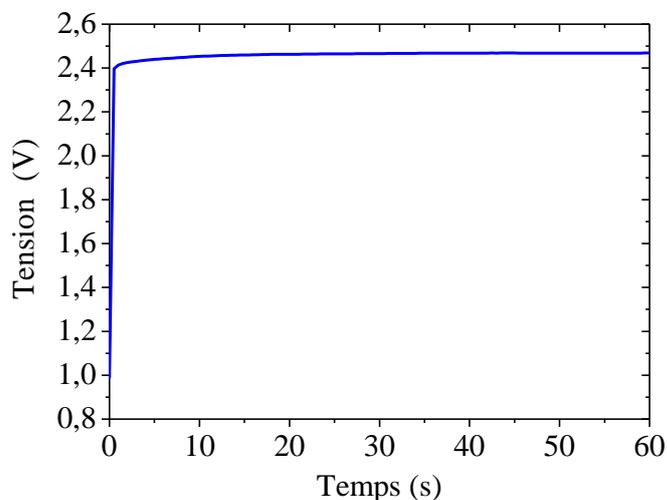


Figure 80. Tension mesurée en fonction du temps pour le dépôt avec la suspension colloïdale Sol-PC/PG-0.05M.

La courbe U-t obtenue pour l'EPD avec cette solution colloïdale avec $I = 0,1$ mA et $t = 1$ min dans la **Figure 80**. Après une courte période transitoire, la tension se stabilise à une valeur proche de 2,5 V. La **Figure 81** présente le cliché MEB correspondant à ce dépôt. La couche de TiO_2 obtenue est très dense et craquelée (**Figure 81 (a)**). L'origine possible des craquelures observées sera traitée à la fin de cette partie.

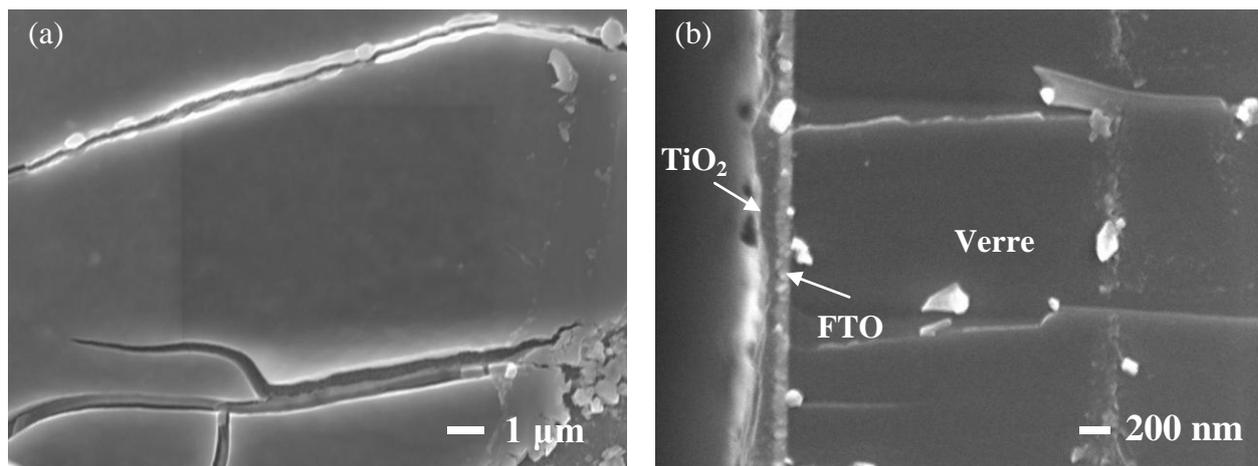


Figure 81. Clichés MEB des couches de TiO_2 formées avec les solutions colloïdales Sol-PC/PG-0.05M : (a) surface du dépôt et (b) coupe transversale.

L'épaisseur obtenue est située entre 100 et 200 nm mais n'est pas uniforme (**Figure 81 (b)**). Il convient de noter que cette épaisseur a été obtenue avec un temps de dépôt de 1 min seulement. Cependant, le procédé EPD s'applique relativement bien pour ce type de suspension colloïdale. Mise à part la présence de craquelures, les colloïdes de TiO_2 se sont condensés sous forme d'une couche dense sur le substrat. Les dépôts sur substrats plans n'ont pas été poursuivis avec ces suspensions car des analyses XPS sur ces dépôts ont montré la présence non négligeable de carbonates (non montrés ici). Comme il a été vu précédemment, ces carbonates peuvent être néfastes pour la cristallinité du TiO_2 . Malgré cela, l'excellente stabilité et la bonne dispersion de ces solutions colloïdales organiques nous a conduit à étudier leur comportement électrophorétique de manière approfondie dans la partie IV.2, notamment pour le remplissage de membranes poreuses par EPD. Il convient de noter que des suspensions colloïdales de cette nature n'avaient jamais été utilisées auparavant pour faire des dépôts par électrophorèse.

IV.1.2.b. Suspension R08_EtOH-I₂

Les clichés MEB pour le dépôt réalisé à un potentiel $E = -5$ V (électrode de travail) pendant 30 min sur un substrat de type FTO/verre sont rassemblés dans la **Figure 82**. Un dépôt de TiO_2 est bien formé mais ne couvre pas toute la surface du substrat. De plus, il est très craquelé avec des zones où la couche se détache (**Figure 82 (a)**). De ce point de vue, c'est assez similaire au dépôt précédent. Dans les zones de dépôt, les nanoparticules sont condensées sous forme de plaquettes, de plusieurs microns, denses et relativement épaisses (**Figure 82 (b)**).

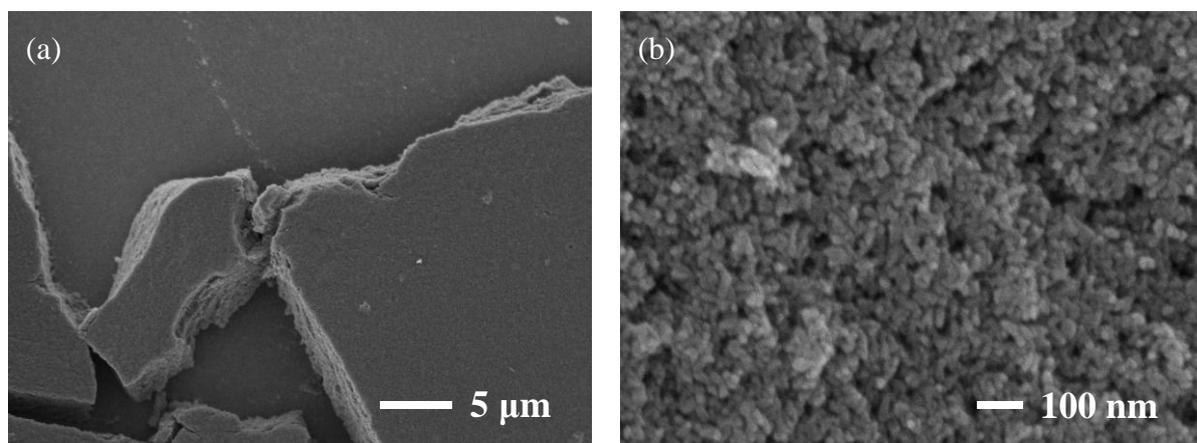


Figure 82. Clichés MEB de la surface à deux grossissements pour les couches de TiO_2 formées avec la suspension R08_EtOH-I₂, $E = -5$ V et $t = 60$ min. Substrat : FTO/verre.

L'épaisseur n'a pas été mesurée dans ce cas mais cela a été fait sur d'autres dépôts dans la suite de ce travail (*cf.* paragraphe suivant et partie IV.1.4). L'effet de l'épaisseur des couches sur la formation des craquelures est analysé plus en détails dans la partie IV.1.4.

IV.1.2.c. Suspension R4-6_EtOH-I₂

Des dépôts ont également été réalisés avec les suspensions stables contenant des cristaux à morphologie contrôlée traités à l'acide nitrique (*cf.* chapitre III, partie III.1.2.b). La suspension mise à contribution pour cette étude est R4-6_EtOH-I₂ (**Tableau 9**). Les conditions de dépôts sont similaires aux précédentes. La **Figure 83** présente les clichés MEB du dépôt obtenu avec cette suspension sur un substrat de type FTO/verre. Ici aussi, le dépôt ne couvre pas le substrat de façon uniforme. De nombreuses craquelures sont également observées dont la taille peut atteindre environ 1 μm (**Figure 83 (a)**). L'adhérence de ces dépôts apparaît faible car des parties du film sont décollées.

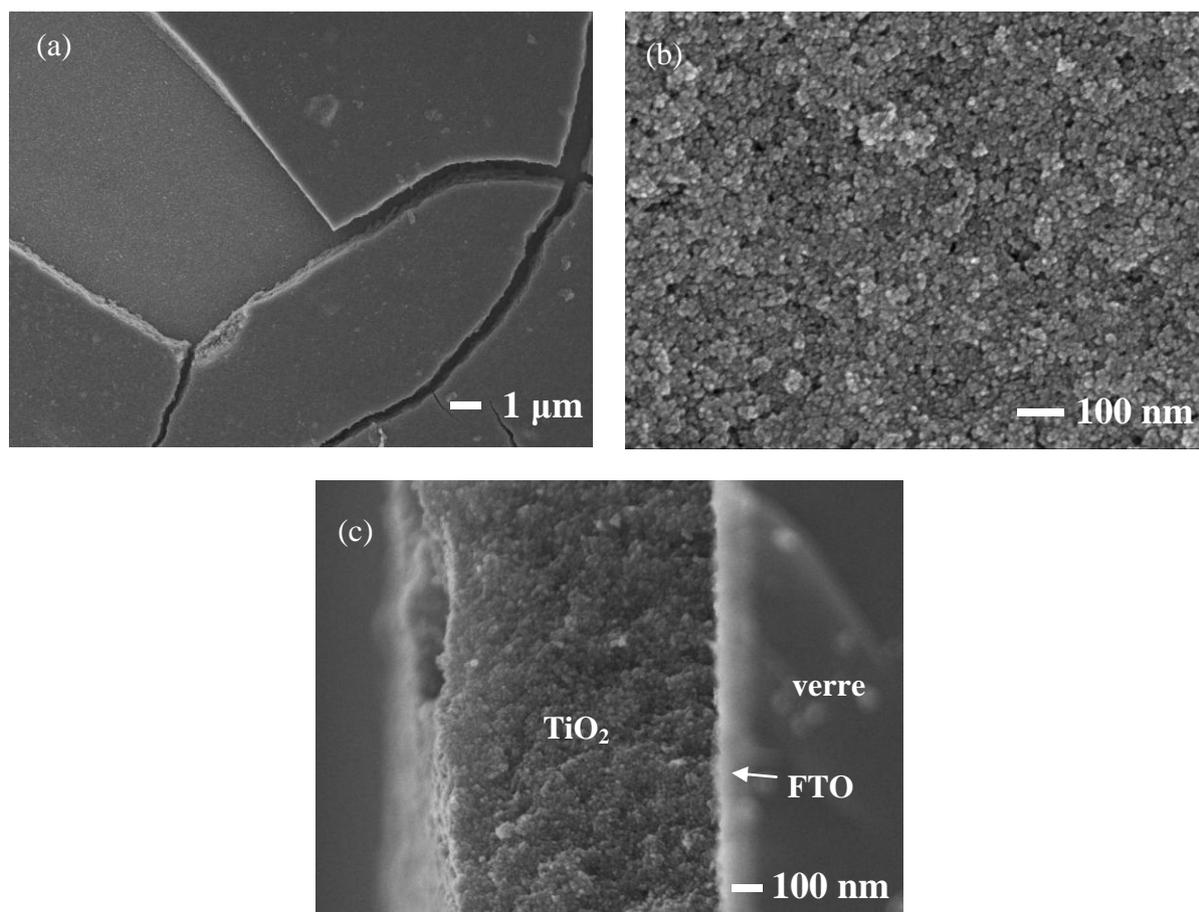


Figure 83. Clichés MEB de la surface des couches de TiO₂ formées avec R4-6_EtOH-I₂ obtenues à différents grossissements pour : (a), (b) surface du dépôt et (c) coupe transversale. Conditions EPD : E = -5V et t = 30 min. Substrat : FTO/verre.

La morphologie des dépôts est similaire à celle obtenue avec R08_EtOH-I₂. La **Figure 83 (b)** révèle que les zones couvertes sont constituées de cristaux nanométriques agglomérées. La densité du dépôt semble être plus élevée que pour l'échantillon R08_EtOH-I₂. Ceci pourrait provenir de la meilleure dispersion de la suspension R4-6_EtOH-I₂ comparée à R08_EtOH-I₂ (voir **Tableau 9** et partie III.3.1). Lorsque les particules sont moins agglomérées, celles-ci peuvent se déposer individuellement et de façon plus compacte à la surface du substrat.⁸ L'épaisseur mesurée pour R4-6_EtOH-I₂ est environ 900 nm (**Figure 83 (c)**).

La courbe de densité de courant J mesurée pour R4-6_EtOH-I₂ est montrée à la **Figure 84 (b)**. Elle est comparée avec celle de R08_EtOH-I₂ (**Figure 84 (a)**). Les allures des deux courbes sont similaires mais avec une densité de courant environ dix fois plus élevée pour R08_EtOH-I₂ que pour R4-6_EtOH-I₂. Cet écart pour la valeur de J peut provenir de trois paramètres qui diffèrent entre les deux dépôts : l'état de charge des particules, leur concentration dans la dispersion et surtout la conductivité des suspensions (**Tableau 9**).

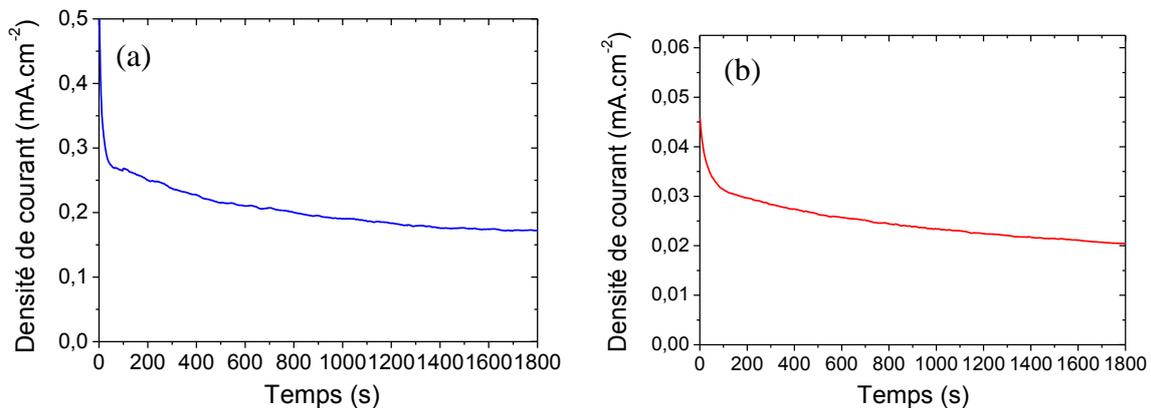


Figure 84. Densité de courant en fonction du temps de dépôt pour les couches obtenues avec :

(a) R08_EtOH-I₂ et (b) R4-6_EtOH-I₂.

Qualitativement, la valeur de conductivité et la concentration plus élevée de R08_EtOH-I₂ sont cohérentes avec l'établissement d'une densité de courant plus grande. D'autre part, les courbes peuvent être divisées en deux parties distinctes. La première située entre 0 et environ 50 s (dans le résumé de ce paragraphe) correspond à une phase transitoire pendant laquelle s'établit la tension entre les électrodes par le biais de la suspension. Ceci se traduit par une première baisse importante du courant du fait de l'impédance électrique équivalente de la suspension. Dans la suite du tracé, une diminution progressive du courant

est observée. Elle est attribuée à la formation à la surface de la cathode d'une couche de nanoparticules de TiO_2 agglomérées, couche moins conductrice que l'électrolyte. La diminution de la densité de courant avec la durée du dépôt est discutée plus en détails dans la partie IV.1.5.

Nous avons montré que l'utilisation de suspensions de natures différentes a permis d'obtenir des couches avec des morphologies et des épaisseurs variables. Plusieurs types de suspension peuvent être donc utilisés pour faire de l'EPD. Néanmoins, il apparaît difficile d'éviter la présence des craquelures qui restent le problème majeur dans la réussite du procédé d'EPD dans notre étude. La formation de craquelures peut avoir plusieurs origines dont les principales sont généralement : l'évaporation rapide des solvants dans la couche et la diminution de la force de liaison entre les particules quand le dépôt s'épaissit.⁹⁻¹¹

Le premier est souvent majoritaire. Des contraintes sont générées dans la couche dues aux forces de capillarité entraînant des craquelures.¹² Ces forces sont importantes lorsque les solvants sont très volatiles (ex : éthanol, acétone). Un séchage contrôlé de la couche fraîchement formée par EPD peut limiter ces effets.¹² Dans notre cas, les dépôts ont été d'abord séchés à température ambiante pendant 18 h afin de limiter les craquelures puis séchés à 120 °C pendant 4 h pour s'assurer que les solvants et additifs soient complètement éliminés. Néanmoins, les clichés MEB révèlent que les précautions prises pour le séchage des films n'ont pas été suffisantes. D'après Sarkar *et al.*,¹² un solvant à faible tension de surface comme l'éthanol ($\sigma = 21,82 \text{ mN/m}$ à 25°C)¹³ doit également permettre de limiter les forces de capillarité lors du séchage après EPD mais cela n'a pas permis d'améliorer la qualité du dépôt avec R08_EtOH-I₂. Le mélange EtOH-I₂ comprend également de l'acétone ($\sigma = 24,01 \text{ mN/m}$ à 25°C)¹⁴ et surtout de l'eau ($\sigma = 72,01 \text{ mN/m}$ à 25°C)¹³ en faibles proportions qui peuvent contribuer à augmenter légèrement la tension de surface totale du mélange.

La tension de surface du mélange propylène glycol/propylène carbonate ($\sigma = 37 - 40 \text{ mN/m}$)⁵ est aussi relativement élevée ce qui pourrait expliquer la présence de craquelures pour cet échantillon.

L'épaisseur des dépôts obtenus est également un facteur important de craquelures dont l'effet sera traité plus en détails dans le paragraphe (IV.1.4). Une des raisons qui pourrait expliquer la mauvaise adhérence des dépôts et l'apparition de craquelures est la mauvaise cohésion des particules entre elles. Cela peut se traduire par un effet de retrait entre la couche et le substrat. Avant séchage, les particules sont probablement faiblement liées entre elles et

au substrat via des liaisons physiques. En outre, la force de ces liaisons peut être fortement liée au potentiel appliqué (voir paragraphe suivant).

La suite de ce travail sera consacrée à l'effet de différents paramètres d'EPD sur l'adhérence et la cohésion des films de TiO_2 . Un des objectifs de cette partie est de former des couches uniformes, denses et non craquelées d'épaisseur située entre 20 et 100 nm.

IV.1.3. Influence du potentiel appliqué

Pour contrôler l'épaisseur et la morphologie par EPD, il est possible de modifier le potentiel appliqué. Dans cette partie, l'influence de ce paramètre sur la qualité du dépôt a été étudiée. Les substrats utilisés ici sont de type ITO/verre. L'étude a été focalisée sur une suspension qui montre la meilleure reproductibilité en termes de dispersibilité et stabilité, R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ (cf. chapitre III, partie III.2.1.b). Les cristaux à morphologie contrôlée sont également les plus prometteurs pour les applications visées. Ces caractéristiques principales sont rappelées dans le **Tableau 9**.

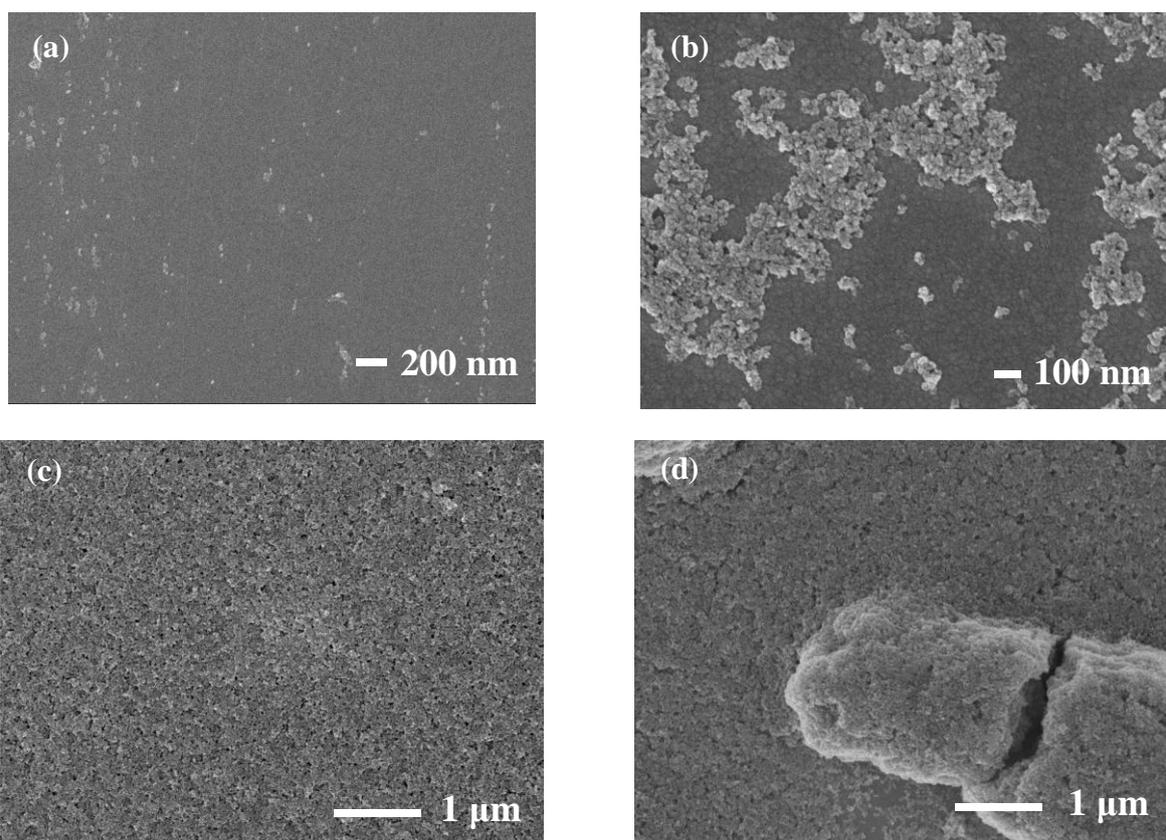


Figure 85. Clichés MEB des couches de TiO_2 formées avec R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ avec un temps de dépôt de 10 min pour divers potentiels appliqués : (a) 0 V, (b) $E = -3$ V, (c) $E = -10$ V et $E = -20$ V.

En premier lieu, un dépôt par trempage-retrait a été effectué sans potentiel appliqué ($E = 0 \text{ V}$) en conservant les autres paramètres identiques. Le substrat est maintenu dans la suspension pendant 10 min puis retiré à une vitesse de 60 mm/min environ. Dans un deuxième temps, l'effet du potentiel appliqué sur la qualité des dépôts a été étudié. Les différents clichés MEB de la surface des dépôts correspondants à cette étude sont rassemblés dans la **Figure 85**. La **Figure 85 (a)** révèle que très peu d'agglomérats de particules sont présents sur le substrat lorsque le potentiel appliqué est nul. En outre, le recouvrement du substrat par les particules est très faible. Ceci indique que l'effet de dépôt par trempage-retrait est négligeable avec ses suspensions. Tout dépôt observé par la suite peut donc être attribué au mécanisme d'électrophorèse.

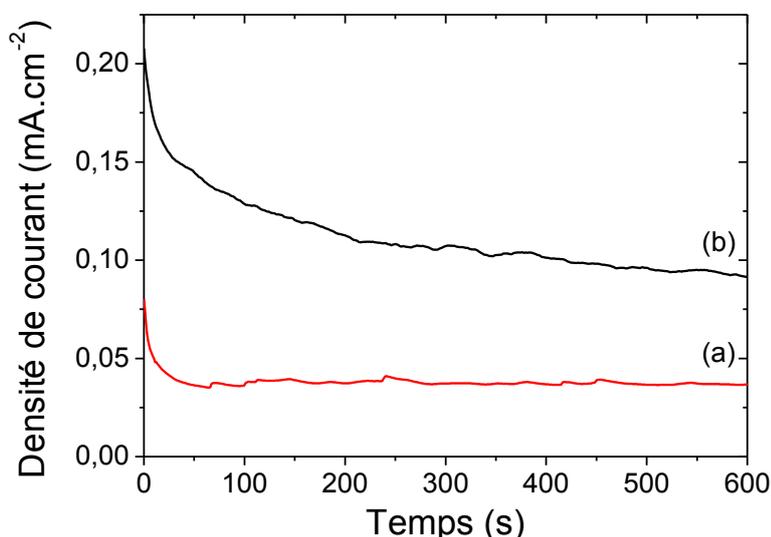


Figure 86. Densité de courant en fonction du temps de dépôt pour les couches obtenues à partir de la suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ avec $t = 10 \text{ min}$ et différentes tensions appliquées : (a) $E = -3 \text{ V}$ et (b) $E = -10 \text{ V}$.

Pour $E = -3 \text{ V}$, un dépôt de TiO₂ hétérogène à la surface est mis en évidence (**Figure 85 (b)**). Le recouvrement du substrat est plutôt faible. Il semble que le champ électrique appliqué pour cette tension (3,75 V/cm) soit suffisant pour induire le déplacement des particules vers l'électrode mais trop faible pour provoquer une agglomération forte des colloïdes sur le substrat. Les particules ont pu également se détacher du substrat lors du retrait des électrodes de la suspension. Lorsqu'un potentiel de -10 V est appliqué, un dépôt uniforme est obtenu sur le substrat ITO sans craquelures significatives (**Figure 85 (c)**). Le dépôt est conforme à nos attentes dans ces conditions. Comme il a été vu précédemment, une étroite

relation existe entre la formation de la couche de TiO_2 et l'allure des courbes I-t. Les allures de courbe de densité de courant pour $E = -3 \text{ V}$ et $E = -10 \text{ V}$ sont différentes (**Figure 86**).

L'allure de la courbe pour $E = -10 \text{ V}$ (**Figure 86 (b)**) présente également une zone transitoire suivie d'une diminution graduelle comme pour les courbes I-t obtenues à -5 V à avec les suspensions R08_EtOH-I₂ et R4-6_EtOH-I₂. Pour $E = -3 \text{ V}$ (**Figure 86 (a)**) après la période transitoire (50 s), la densité de courant reste constante. La diminution de la densité de courant peut avoir plusieurs origines. Si l'on exclut l'appauvrissement de la solution en nanoparticules chargées, cela provient du point de vue électrique d'une impédance - en série entre les électrodes - qui augmente progressivement. Dans notre cas, la formation d'une couche de nanoparticules de TiO_2 anatase (donc isolant) agglomérées qui couvre la totalité de la surface de la cathode provoque inévitablement une chute de tension, qui réduit par conséquent la force d'entraînement des charges et donc de la densité de courant. Si cette couche est discontinue en revanche, un effet de « court-circuit » par les zones non couvertes intervient. La faible couverture du substrat pour $E = -3 \text{ V}$ permet donc d'expliquer l'existence de cette densité de courant constante.

Pour $E = -20 \text{ V}$, la morphologie du film est plus irrégulière que pour $E = -10 \text{ V}$ malgré un bon recouvrement du substrat (**Figure 85 (d)**). Pour cet échantillon, la présence de craquelures ainsi que des variations importantes de l'épaisseur de la couche sont observées. L'augmentation de la formation de craquelures avec la tension appliquée a déjà été reportée dans la littérature dans des conditions similaires au cas présent.¹⁵ Elle est étroitement liée à l'augmentation de l'épaisseur et de la porosité plus grande de la couche avec la tension appliquée. Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas que le séchage impliqué dans la formation de craquelures mais qu'il existe un effet lié à l'intensité du potentiel imposé, *i.e* le champ électrique.

IV.1.4. Influence du temps de dépôt

Un dernier paramètre a été étudié pour les dépôts sur substrats plans : le temps de dépôt. Ici encore, la suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ a été utilisée. Comme il a été montré dans l'étude précédente, une tension appliquée de -10 V permet d'obtenir la meilleure qualité de couche de TiO_2 . Cette valeur a donc été conservée pour la suite du travail. Dans les cas précédemment traités, nous avons observé à l'œil nu une perte de dépôt après coupure du champ électrique et lors du retrait des électrodes de la suspension. Ceci est probablement dû à une faible cohésion des particules entre elles, permettant leur redispersion en suspension

après coupure du potentiel. Pour limiter cet effet, **le potentiel a été maintenu pendant le retrait des électrodes** de la suspension (vitesse de retrait ≈ 60 mm/min) après dépôt.

IV.1.4.a. Courbes I-t

Les courbes ampérométriques enregistrées pour différentes durées de dépôt sont présentées dans la **Figure 87**. Des allures de courbe similaires sont observées pour les différents temps de dépôt allant de 30 s à 10 min malgré de légères différences en densité de courant à $t = 0$. Ceci atteste d'une bonne reproductibilité de dépôt avec ces suspensions colloïdales. L'évolution de la densité de courant avec le temps est également en accord avec celle obtenue dans la partie IV.1.2. La chute de la densité de courant brutale jusqu'à zéro à la fin de chaque dépôt est due au retrait des électrodes de la suspension, le potentiel étant maintenu pendant cette étape. La densité de courant diminue progressivement jusqu'au retrait complet des électrodes de la suspension.

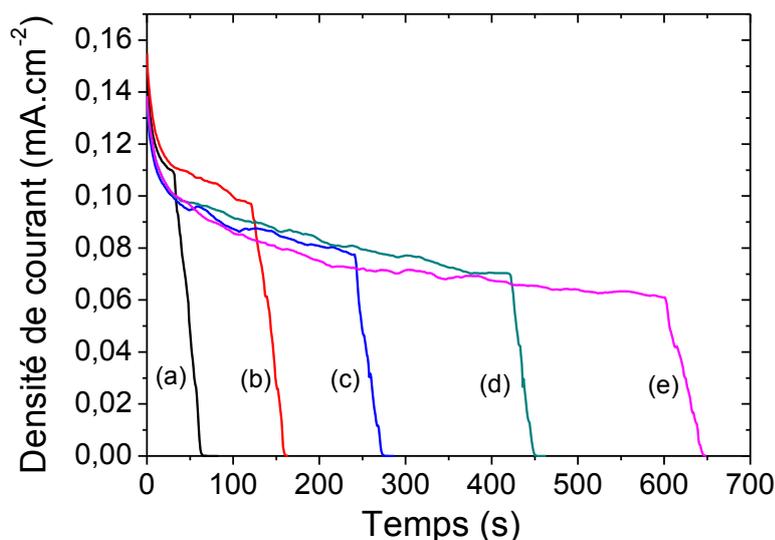


Figure 87. Densité de courant en fonction du temps de dépôt pour les couches obtenues avec R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ et E = -10 V pour différents temps de dépôts : (a) 30 s, (b) 2 min et (c) 4 min, (d) 7 min et (e) 10 min.

IV.1.4.b. Analyse MEB

Les clichés MEB effectués sur les dépôts pour E = -10 V avec des temps de dépôts de 2, 4 et 7 minutes sont rassemblés dans la **Figure 88**. Le dépôt le plus uniforme est obtenu pour t = 4 min de dépôt (**Figure 88 (c)**). De plus, ce film adhère plutôt bien au substrat et ne

montre pas de craquelures. L'épaisseur atteint environ 550 nm (**Figure 88 (d)**). Pour un temps de dépôt de 2 minutes, l'observation de la surface et de la vue en coupe révèle que l'épaisseur de la couche est plutôt homogène mais avec des zones un peu moins épaisses (en blanc sur cliché de la **Figure 88 (a)**).

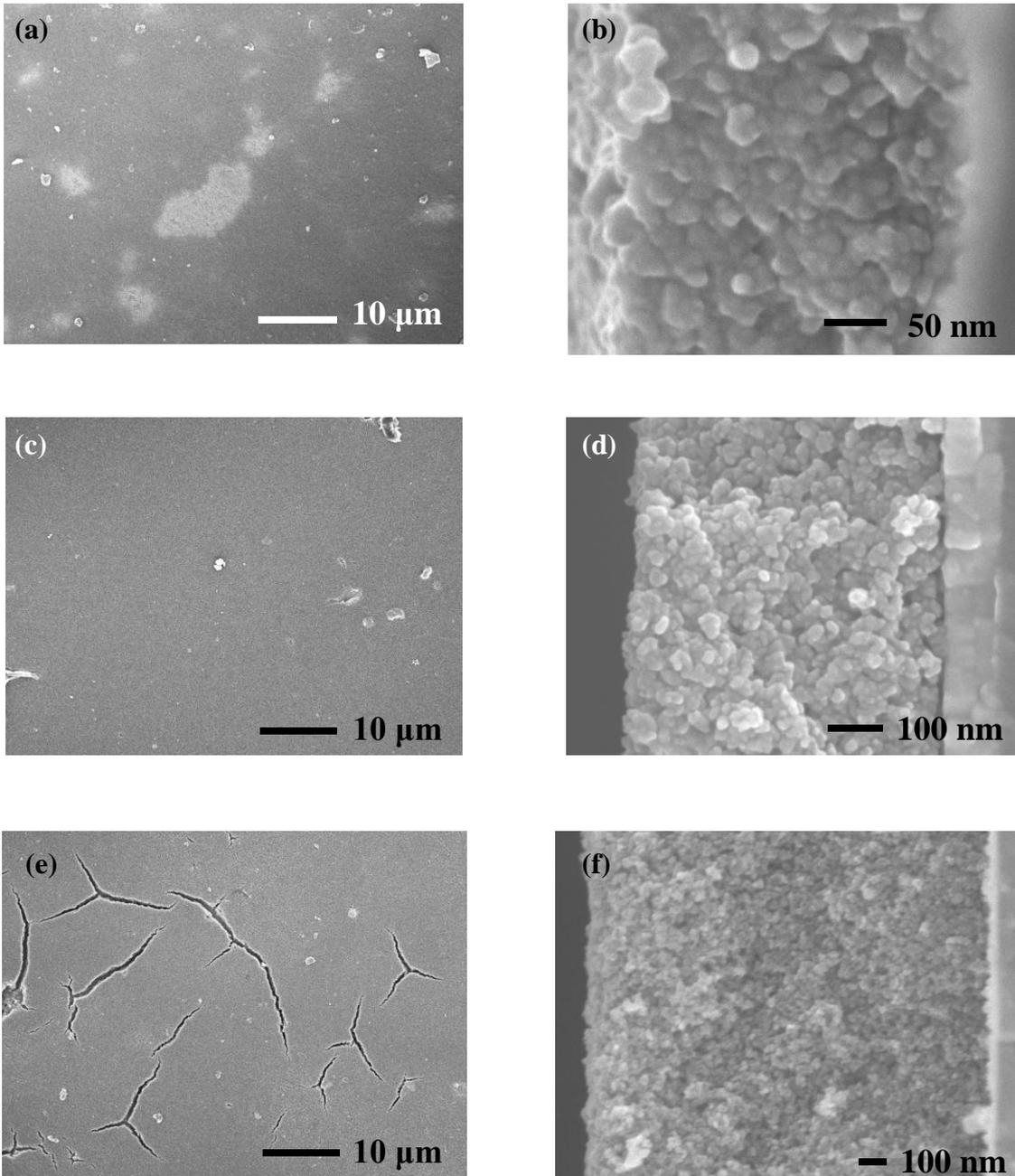


Figure 88. Clichés MEB des couches de TiO_2 formées avec $\text{R0-5_HNO}_3\text{-EtOH-I}_2$ avec $E = -10 \text{ V}$ et différents temps de dépôt : (a), (b) 2 min, (c), (d) 4 min et (e), (f) 7 min. Les surfaces des dépôts et les coupes transversales correspondantes sont dans les colonnes de gauche et de droite, respectivement.

L'uniformité du dépôt est tout de même suffisante pour relever son épaisseur. Pour $t = 2$ min, elle est de 280 nm environ (**Figure 88 (b)**). Au contraire, pour $t = 7$ min, le dépôt paraît là encore d'épaisseur homogène et égale à environ 1500 nm avec la présence significative de craquelures (**Figure 88 (e) et (f)**). Il semble donc que ce soit l'épaisseur élevée du film qui provoque son décollement du substrat à plusieurs endroits. L'adhésion au substrat étant alors insuffisante par rapport aux contraintes mécaniques (effet de retrait entre la couche et le substrat) qui interviennent vraisemblablement lors du séchage, comme discuté par la suite.

Par ailleurs, pour ces différents temps de dépôt, les particules constituant les films semblent agglomérées de façon compacte dans la couche, en particulier pour les temps de dépôt les plus courts. On peut considérer que cet objectif du point de vue du matériau est atteint. Il conviendra par la suite d'évaluer les films dans un dispositif photovoltaïque. Cependant, pour conserver l'intégralité du dépôt avant séchage, la nécessité de maintenir le champ électrique appliqué pendant le retrait du substrat s'est avérée être primordiale. En outre, nous avons observé que l'intégrité du film est également meilleure lorsque le substrat est retiré lentement de la suspension.

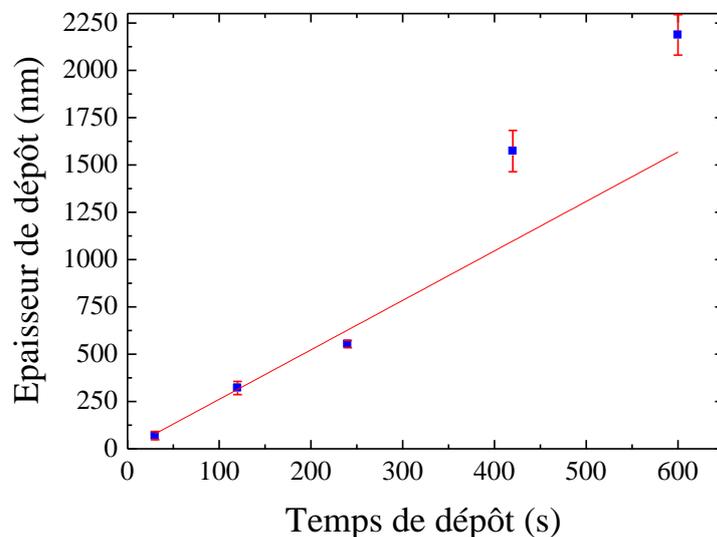


Figure 89. Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour $E = -10V$. Les barres d'erreur sont indiquées en rouge.

Dans le cas présent, le maintien du champ électrique ($|E_{\text{théorique}}| \approx 12,5 \text{ V.cm}^{-1}$ pour une tension de 10 V et $d = 0,8 \text{ cm}$) pendant le retrait du substrat révèle une meilleure

adhérence de dépôt. Ceci permet d'éviter qu'une partie des particules déposées se redisperse dans la suspension. Néanmoins, cet effet n'a pas été quantifié dans cette étude.

L'évolution de l'épaisseur mesurée expérimentalement en fonction de la durée de l'EPD est présentée dans la **Figure 89**. L'épaisseur augmente de façon quasi linéaire avec le temps de dépôt avec une vitesse de dépôt proche de 2,6 nm/s. Bien que le nombre de points soit limité, il semble que pour les temps de dépôt plus longs la vitesse de dépôt soit supérieure (environ 3,7 nm/s). Un mécanisme possible pour expliquer cette augmentation de la vitesse de dépôt pour les temps longs est à relier à une légère agglomération des particules de TiO₂ sous l'influence du champ électrique. Une augmentation de la vitesse de dépôt est *a priori* en contradiction avec la diminution de la densité de courant observée lorsque le dépôt est plus long. En fait, cela semble corroborer l'hypothèse de particules agglomérées car le dépôt de particules plus grosses conduit en général à la formation d'une couche moins compacte, et donc plus épaisse.

D'après Sarkar & Nicholson⁸ et Anné *et al.*¹⁶, la cinétique de croissance du dépôt par EPD pour une cellule électrochimique en géométrie plane peut être approximée par un modèle linéaire pour des durées relativement courtes, similaire au modèle proposé par Hamaker¹⁷⁻¹⁸. Nos résultats sont donc en bon accord avec la littérature. Il serait possible de comparer l'évolution de l'épaisseur mesurée expérimentalement avec celle déterminée par le modèle d'Hamaker en prenant en compte les paramètres physico-chimiques des suspensions. Cependant, sans la connaissance de la porosité exacte des différents dépôts, la masse déposée ne peut pas être calculée. Ce dernier paramètre n'a pas été mesuré ici, par conséquent, cette analyse n'a pas pu être présentée.

IV.1.4.c. Mesures UV-Visible

Les propriétés optiques des couches de TiO₂ préalablement obtenues à différentes durées d'EPD ont été estimées à partir de mesures UV-Visible en transmission. En considérant le coefficient d'absorption optique α de l'indice d'extinction k (partie complexe de l'indice de réfraction), il est possible de calculer α à partir de la transmittance T via la relation de Beer-Lambert : $T = \exp(-\alpha d)$ où d est l'épaisseur du film et T sa transmittance.

La relation entre le coefficient d'absorption (α) et un photon d'énergie $h\nu$, appelée équation de Tauc, s'écrit comme suit¹⁹ :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A_n (h\nu - E_g)$$

où A_n est une constante, E_g correspond au gap du matériau et n est l'exposant dépendant du type de transition : $n = 2$ et $n = 0,5$ pour un gap E_g indirect et direct, respectivement. Une transition de type indirect est communément admise pour le TiO_2 anatase.²⁰ La valeur de $n = 2$ a donc été utilisée.

La **Figure 90 (a)** rassemble les courbes de transmittance pour différentes épaisseurs de dépôt après soustraction des lignes de base (substrat ITO/verre). La valeur de transmittance de la couche la plus fine (épaisseur $e \sim 70$ nm) est d'environ 95 % sur toute la gamme 450 - 800 nm. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans la littérature pour des couches déposées par pulvérisation cathodique (PVD pour Physical Vapor Deposition).²¹⁻²² Néanmoins, la transmittance diminue de 10 % environ en dessous de $\lambda = 450$ nm ce qui peut être attribué à la légère coloration de la couche de TiO_2 due à l'adsorption résiduelle des surfactants comme ce qui a été présenté sur poudres (voir chapitre III, partie III.3.3).

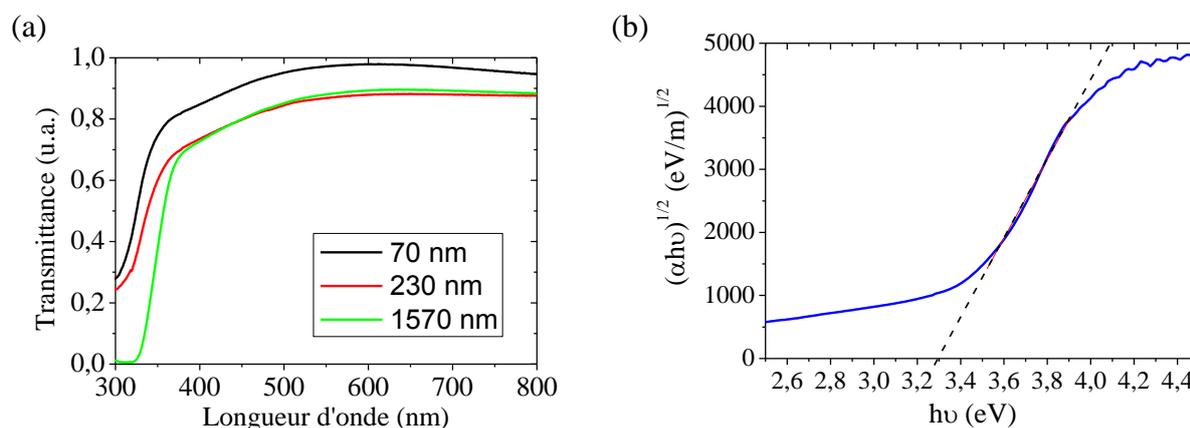


Figure 90. Mesures UV-Visible en transmission effectuées pour les couches de TiO_2 anatase obtenues à différents temps de dépôt avec R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ et $E = -10$ V : (a) courbe de transmittance pour différentes épaisseurs de dépôt et (b) tracé de Tauc ($n = 0,5$) de la couche obtenue avec $e \sim 1570$ nm.

Une baisse similaire est mise en évidence pour les deux autres couches ($e \sim 320$ nm et $e \sim 1570$ nm) en dessous de $\lambda = 450$ nm. Par ailleurs, ces deux couches dont l'épaisseur est relativement importante montrent une plus faible transmittance entre 450 et 800 nm avec $T = 85$ %. L'origine de cette diminution de transmittance pour des dépôts plus épais peut s'expliquer par une plus faible compacité des films. Cette étude semble donc confirmer l'hypothèse d'une augmentation de la porosité lorsque l'épaisseur augmente, hypothèse émise plus haut pour expliquer la relation entre densité de courant et épaisseur de couches. On peut mentionner que des étapes supplémentaires sont souvent incorporées après l'EPD pour

augmenter la densification des couches formées comme la compression mécanique ou le recuit à haute température.²³⁻²⁴

La bande interdite du TiO₂ peut être estimée par extrapolation de la région linéaire de la transformée de Tauc à $\alpha = 0$ (**Figure 90 (b)**). La valeur du gap obtenue pour la couche de TiO₂ avec une épaisseur de 1570 nm est d'environ 3,3 eV, l'imprécision de la méthode étant de $\pm 0,1$ eV. On a donc une valeur identique à 3,2 eV, valeur couramment admise pour le TiO₂ anatase.²⁰ Ces résultats sont très proches de ceux obtenus sur poudres après traitement à l'acide nitrique dilué (*cf.* chapitre III, paragraphe III.3.3).

IV.1.5 Discussion : EPD sur substrats à géométrie plane

Morphologie et épaisseurs des dépôts

Plusieurs couches de TiO₂ ont été formées sur FTO/verre ou ITO/verre dans les différentes parties ci-dessus. La nature de la suspension, le potentiel appliqué et la durée de dépôt ont montré qu'il s'agit de paramètres importants pour le contrôle de la morphologie et de l'épaisseur des couches formées. Néanmoins, la présence des craquelures semble difficile à éviter surtout pour des dépôts épais (de l'ordre du micromètre). De manière générale, une faible adhérence des dépôts au substrat a été également relevée dans la plupart des cas traités ci-dessus. L'origine de ce phénomène est corrélée avec celles des craquelures. Etant donné que des sauts dans les chrono-ampérogrammes n'ont pas été observés, il est probable que ces craquelures, qui révèlent la surface d'électrode, n'interviennent qu'après la synthèse. Elles sont probablement issues d'une compétition entre la cohésion de la couche, les forces de capillarité durant le séchage et la faible adsorption des particules sur l'électrode. Ces craquelures sont d'autant plus importantes que l'épaisseur du dépôt augmente, comme attendu lorsque les forces de cohésion au sein de la couche diminuent.

Par ailleurs, un dépôt uniforme et non craquelé a été obtenu pour $E = -10V$ et $t = 2$ et $t = 4$ min (épaisseurs : 230 et 550 nm, respectivement) avec la suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ en maintenant le champ électrique appliqué pendant le retrait des électrodes. L'intensité du champ électrique s'avère très importante pour réussir un dépôt y compris lors du retrait des électrodes. D'un côté, un potentiel électrique trop faible semble empêcher la coagulation des particules de façon uniforme sur le substrat (*i.e.* pour $E = -3V$). D'un autre côté, si le potentiel est trop fort, le dépôt obtenu est très hétérogène et trop épais provoquant des craquelures et des décollements de la couche ($E = -20V$). Dans ce dernier

cas, la force d'entraînement des nanoparticules est telle qu'elle peut provoquer un dépôt moins compact, soit car la vitesse de dépôt est trop rapide (pas de réarrangement des particules à la surface), soit car une agrégation des nanoparticules de TiO_2 est favorisée en solution.

Un autre paramètre primordial dans le contrôle de l'épaisseur des dépôts est la concentration de la suspension.²⁵ Il n'a pas été étudié avec précision dans cette partie mais il pourrait avoir un impact important sur la qualité du dépôt. Pour les dépôts les plus fins, aucune craquelure n'est relevée ce qui est satisfaisant car l'objectif principal de cette partie est d'arriver à former des films minces et denses (20 – 100 nm d'épaisseur idéalement).

Evolution de la densité de courant avec le temps de dépôt

L'évolution de la densité de courant avec la durée du dépôt s'est avérée être similaire pour la plupart des cas décrits précédemment. D'après Van der Biest & Vandeperre,²⁶ la baisse de la densité de courant au cours du temps pour l'EPD en mode potentiostatique peut avoir trois origines principales : une résistance spécifique du dépôt plus élevée que celle de la suspension, une baisse de la conductivité de la suspension et une polarisation de concentration à la cathode. Le plus souvent, le premier est mis en cause dans la chute du courant avec la durée du dépôt.⁹ La formation progressive d'une couche résistive par l'agglomération des particules sur le substrat conduit généralement à une baisse de la cinétique de l'EPD au cours du temps en mode potentiostatique.⁹ Une étude détaillée a été réalisée par Dusoulier sur la cinétique de dépôt électrophorétique de suspensions colloïdales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) basées sur un mélange de type acétone-diiodé.²⁷ Ces travaux ont démontré que la baisse de la densité de courant est surtout liée à l'apparition d'un élément résistif dans le système, en l'occurrence le dépôt d'YBCO à la cathode. L'auteur mesure notamment une résistance du dépôt légèrement supérieure à celle de la suspension. La mesure de ces résistances n'a pas été faite dans ce travail mais notre système est relativement proche de celui de Dusoulier. Par conséquent, la baisse de la densité de courant dans notre étude peut être attribuée principalement à l'augmentation de la résistance du système induite par la formation de la couche résistive de TiO_2 sur le substrat.

D'autre part, il a été vu précédemment que l'évolution de la densité de courant avec le temps peut être divisée en deux parties distinctes. En premier lieu, la première portion de la courbe située entre $t = 0$ à $t = 50$ s environ se caractérise par une forte diminution de la densité de courant. Cette période initiale pourrait correspondre au temps nécessaire pour

couvrir la surface du substrat par les premières monocouches de particules colloïdales et stabiliser ainsi l'interface électrode de travail/dépôt.²⁸ Koura *et al.* ont également attribué la première baisse brutale du courant au cours de l'EPD de suspensions d'YBaCuO dans l'acétone/I₂ à des réactions électrochimiques à la cathode contrôlée par un phénomène de diffusion. A partir de $t = 50$ s de dépôt, une période de transition est mise en évidence. En effet, l'intensité du courant diminue toujours mais de façon beaucoup moins prononcée. L'évolution du courant pour cette deuxième portion provient vraisemblablement de la formation des couches supérieures du dépôt de TiO₂.

En résumé, une étude approfondie des mécanismes de dépôt serait nécessaire dans notre cas pour pouvoir conclure sur le comportement électrochimique des suspensions utilisées. Cela implique notamment de fixer certains paramètres EPD et de mettre en œuvre *in situ* une batterie d'appareils de mesure tels que des électrodes de référence, une micro-balance à quartz électrochimique, des électrodes de pH et de conductivité adaptées à ces suspensions permettant de mesurer l'évolution des paramètres EPD, au niveau des électrodes et entre elles, pendant les dépôts. Sans une étude précise et des outils adaptés, il semble ambitieux de proposer un mécanisme de dépôt sur substrats plans pour nos suspensions.

IV.2. Assemblage de nanocristaux de TiO₂ dans des membranes poreuses par électrophorèse

La partie précédente nous a permis d'acquérir des informations sur le comportement électrophorétique de nanocristaux de TiO₂ anatase dispersés sous forme de suspensions stables en milieu organique. L'EPD classique sur substrats plans est une méthode efficace pour former des films minces mais n'est pas suffisante pour former des nanostructures de TiO₂ à dimensionnalité contrôlée tels que des réseaux de nanofils ordonnés sur un substrat conducteur. Une stratégie possible pour former ce type de nanostructure à basse température a donc été étudiée dans cette partie. Elle consiste à combiner la technique d'EPD avec l'utilisation de membranes poreuses (ou « template »). Cette stratégie a déjà été abordée dans le chapitre I. L'objectif est d'assembler des nanocristaux de TiO₂ anatase dans ces membranes via l'EPD. La cristallisation du matériau à l'échelle des nanoparticules ayant déjà été effectuée dans les étapes antérieures du procédé, aucun traitement à haute température ne serait *a priori* nécessaire.

IV.2.1. Protocole expérimental

IV 2.1.a. Montage de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique (ou « cellule EPD ») utilisée pour l'étude qui va suivre est montrée à la **Figure 91**. La configuration du dispositif est à deux électrodes placées parallèlement et horizontalement l'une par rapport à l'autre à une distance fixe de 1 cm. (**Figure 91**, à droite). L'électrode de travail est une plaque en acier inox (**Figure 91 (d)**) sur laquelle est posée une membrane poreuse (**Figure 91, (e)**). Le contact entre la membrane poreuse et l'électrode de travail est assuré par une couche d'or déposée sur un côté de la membrane (épaisseur 400 nm environ).

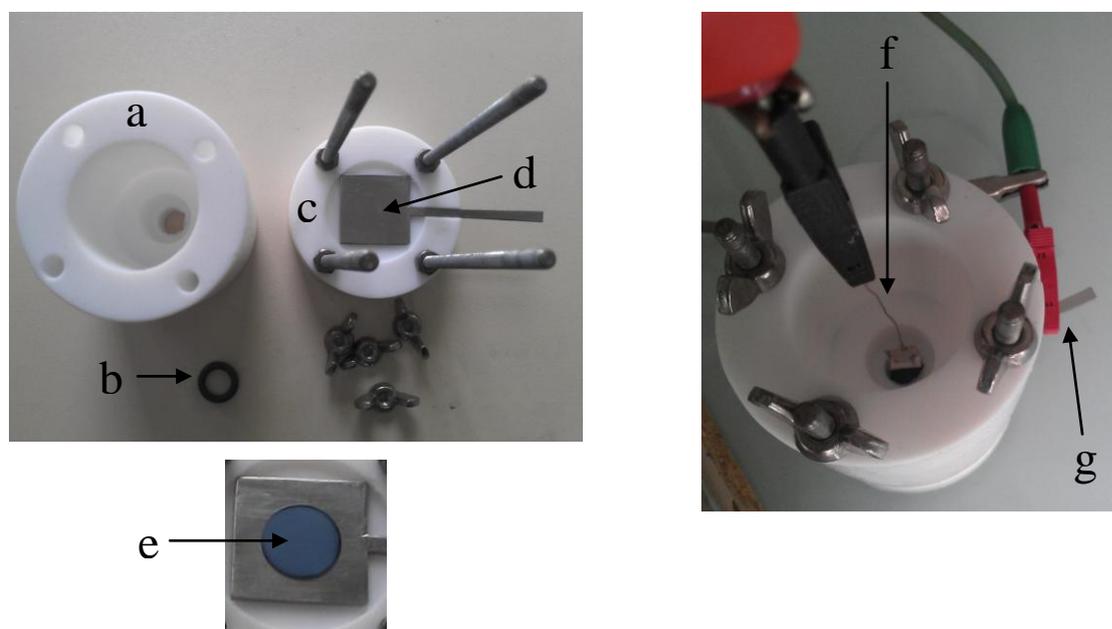


Figure 91. Clichés de la cellule électrochimique en téflon utilisée pour l'EPD dans des membranes poreuses (vue du dessus) avant (à gauche) et après son assemblage (à droite) avec : (a) partie supérieure de la cellule compartimentée, (b) joint en polypropylène, (c) partie inférieure de la cellule, (d) plaque en acier inox, (e) membrane poreuse en alumine (AAO) métallisée à l'or, (f) contre-électrode et (g) électrode de travail.

Cette couche d'or sert également comme substrat métallique pour le dépôt. La métallisation de la membrane à l'or est réalisée préalablement par évaporation sur l'une des deux faces. La contre-électrode est constituée d'une plaque en platine reliée à un fil de platine (**Figure 91, (f)**). Un joint en polypropylène de diamètre inférieur à 1 cm (**Figure 91, (b)**), mis en sandwich entre la membrane (**Figure 91, (e)**) et la partie supérieure de la cellule (**Figure**

91, (a)), permet d'assurer l'étanchéité du dispositif. La distance entre les électrodes est d'environ 1 cm.

IV 2.1.b. Protocole de l'EPD

Avant chaque dépôt, chaque suspension a été homogénéisée par traitement ultra-sons pendant 15 min. Une fois la cellule assemblée, la suspension colloïdale pour l'EPD est introduite à l'aide d'une pipette jusqu'à immersion complète de la contre-électrode (~ 3 mL de suspension). Le temps d'imprégnation de la membrane par la suspension est fixé à 20 min dans tous les cas. Dans la suite de ce chapitre, tous les dépôts ont été faits en mode potentiostatique (tension appliquée constante) à l'aide du potentiostat (voir partie IV.1). Un générateur de tension (GW Instek PSP-603) a dû être utilisé dans certains cas (partie IV.2.5) au lieu du potentiostat pour pouvoir accéder à des tensions plus élevées allant jusqu'à 60 V.

Des membranes poreuses en alumine (« Anodic Aluminum Oxide » ou AAO) ont été sélectionnées pour toute cette étude en raison de leurs bonnes stabilités chimique et mécanique en présence des différentes suspensions colloïdales. Les caractéristiques des membranes de type AAO, AAO-200 ou AAO-150, sont rassemblées dans l'**Annexe 1**. Les pores sont de géométrie cylindrique disposés perpendiculairement à la surface et formant un réseau plus ou moins hexagonal s'apparentant à une structure en nid d'abeille. Un diamètre de pores de 150 ou 200 nm a été sélectionné de manière à favoriser la pénétration des particules en suspension et éviter, autant que possible, la formation de bouchons. L'utilisation de membranes poreuses en polycarbonate (PC) n'a pas été possible avec les suspensions de type EtOH-I₂. L'imprégnation avec ce type de suspension provoque le gonflement et de l'enroulement de la membrane PC sur elle-même ce qui est rédhibitoire par rapport à notre objectif.

Il est possible d'éliminer la membrane d'alumine en milieu fortement basique²⁹ ou en milieu acide phosphorique dilué³⁰. Il convient ici de ne pas utiliser de conditions qui pourraient induire la redispersion des nanoparticules via la modification de leur charge de surface. C'est pourquoi nous avons privilégié les conditions acides plus douces. La membrane AAO a donc été dissoute dans une solution d'acide phosphorique dilué ($[H_3PO_4] = 3\%$ massique) puis rincée à l'eau distillée avant d'être séchée à nouveau à l'étuve à 120°C. La concentration en acide phosphorique a été choisie par rapport aux résultats rapportés par Hu *et al.*³⁰ Ces auteurs ont montré que la dissolution d'une telle membrane dans une solution

d'H₃PO₄ à 3% massique est facilement contrôlable. En particulier, avec H₃PO₄ (3%) la perte de masse d'alumine pendant la dissolution (durée = 6 h) suit une cinétique linéaire.

IV.2.2. Influence de la nature de la suspension

Cette partie porte sur l'étude de l'influence de la nature de la suspension sur le remplissage de membranes poreuses par l'EPD. Les conditions EPD pour chaque suspension étudiée sont répertoriées dans le **Tableau 10**.

Tableau 10. Conditions EPD pour les suspensions de nature différente étudiées dans la partie IV.2.2

	R08_EtOH-I ₂	R0-5_HNO ₃ _EtOH-I ₂	R4-6_EtOH-I ₂
Tension appliquée (V)	-2	-5	-5
Temps de dépôt (min)	90	60	120
Type de membrane poreuse	AAO-200	AAO-150	AAO-200
Distance d entre les électrodes (cm)	1	1	1

IV 2.2.a. Courbes I-t

Le calcul des densités de courant est effectué dans chaque cas après estimation de la surface de l'électrode en or en contact avec la suspension. Ce calcul prend en compte la porosité du bas des pores des membranes AAO-150 et AAO-200 qui est d'environ 32 % et 25 %, respectivement. La **Figure 92** rassemble les chronoampérogrammes pour des dépôts en membranes poreuses réalisés avec les conditions du **Tableau 10**. Dans tous les cas, l'allure des courbes est similaire à celle observée en géométrie plane. Cependant, les densités de courant après la période transitoire sont supérieures à celles relevées sur substrats plans. Les densités de courant obtenues pour l'échantillon R4-6_EtOH-I₂ sur substrats plans (FTO/verre) et dans une membrane AAO-200 ont été reportées dans la **Figure 93**. En tenant compte de la porosité de la membrane AAO-200 au niveau de l'électrode en or (*i.e.* 25 % environ), la densité de courant est bien supérieure pour le dépôt avec AAO-200 ce qui est contre-intuitif.

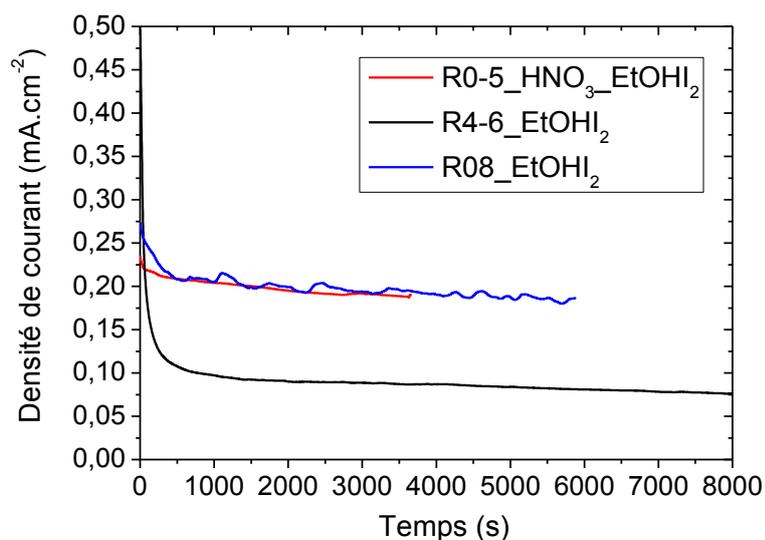


Figure 92. Courbes I-t relevées pour différents suspensions dans des membranes poreuses de type AAO-150 ou AAO-200.

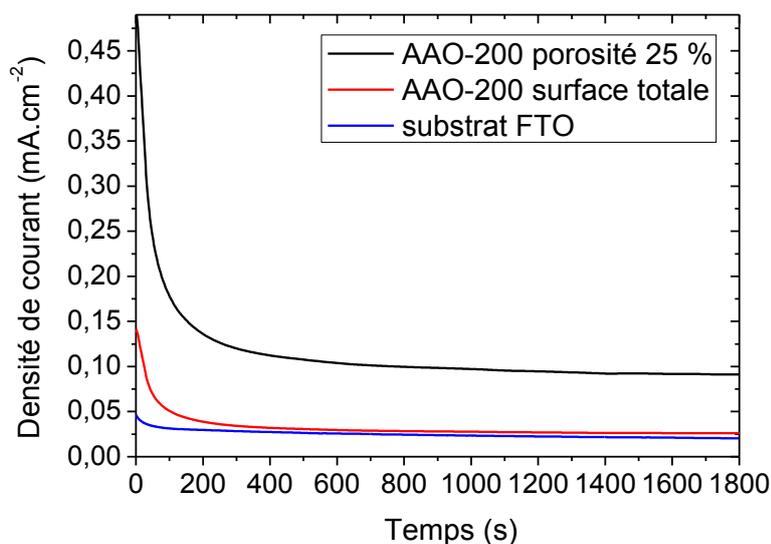


Figure 93. Comparaison des courbes I-t obtenues sur substrats plans (FTO) et avec une membrane AAO-200 pour des conditions de dépôt similaires ($E = -5V$, $d = 1cm$) avec la suspension R4-6_EtOH-I₂.

En effet, on s'attend à avoir une chute de courant plus importante au niveau de l'électrode à cause de la présence de la membrane, résistive, qui peut être considérée comme une impédance en série. D'après les observations MEB le dépôt s'effectue sur la totalité de la surface de la membrane AAO (voir analyse MEB ci-après). Nous avons donc calculé la

densité de courant pour une surface de dépôt égale à la surface supérieure de la membrane. La densité ainsi calculée est très proche de celle mesurée pour un dépôt sur film mince (**Figure 93**).

IV 2.2.b. Analyse MEB

Suspension R4-6_EtOH-I₂

Cette stratégie de dépôt a été appliquée pour la suspension R4-6_EtOH-I₂ qui présente une bonne dispersion et une bonne stabilité. Pour cet échantillon, la tension appliquée est de -5 V avec une durée de dépôt de 2 h (**Tableau 10**). Des clichés MEB ont été pris avant (**Annexe 2**) et après (**Figure 94**) dissolution de la membrane pour ce dépôt. Un recouvrement inhomogène de la surface supérieure de la membrane par des amas de particules de TiO₂ est mis en évidence avant dissolution (**Annexes 2 (a) et (b)**). Au fond et au milieu des pores, quelques agglomérats de particules tapissent les parois de façon sporadique (**Annexe 2 (c) et (d)**). Le remplissage de la membrane à ce niveau est très faible même si de petites portions de pores bouchés par les agglomérats peuvent être observées (**Annexe 2 (c)**).

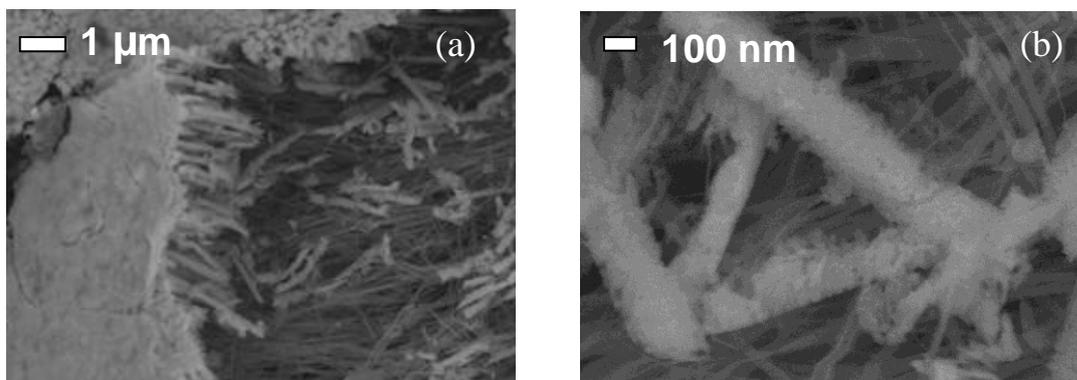


Figure 94. Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) à différents grossissements de la surface du substrat d'or après dissolution partielle de la membrane AAO-200 avec H₃PO₄ (3%) pendant 6 h : (a) réseaux de nanopiliers de TiO₂ (en contraste clair) et (b) image à fort grossissement des nanofils. Conditions EPD : suspension R4-6_EtOH-I₂ avec E = -5 V, t = 120 min et d = 1 cm.

Après dissolution partielle de la membrane, une structure formant des réseaux de nano-piliers s'apparentant à des peignes est pourtant révélée sur une partie de l'échantillon (**Figure 94 (a)**). Les nano-piliers de TiO₂ ne doivent pas être confondus avec les restes d'alumine non dissous qui apparaissent sous la forme de fils en contraste gris foncé sur les différents clichés MEB. Les nano-piliers possèdent une longueur proche de 3 µm et un diamètre d'environ 200 nm correspondant à celui des pores AAO-200 (**Figure 94 (b)**). Le

réseau de nano-piliers est constitué de particules de TiO_2 agrégées formant un réseau compact. Il convient de noter que les nano-piliers observés se maintiennent seuls sans recuit à haute température ($T \leq 120^\circ\text{C}$). A première vue, il est peu probable que les nano-piliers se soient formés par agglomération de particules au fond des pores, autrement dit, au niveau de la couche d'or puisque ils ne sont pas visibles dans cette zone sur les coupes transversales de MEB avant dissolution. Les observations du MEB indiquent plutôt que les piliers se forment en surface, à l'entrée des pores de la membrane. Un mécanisme de formation possible pour ces structures sera proposé dans le paragraphe **Discussion** de cette section.

Suspension R08_EtOH-I₂

La **Figure 95** montre plusieurs clichés MEB obtenus après EPD ($E = -2\text{V}$, $t = 120\text{ min}$) avec la suspension R08_EtOH-I₂ dans une membrane poreuse métallisée, identique au cas précédent.

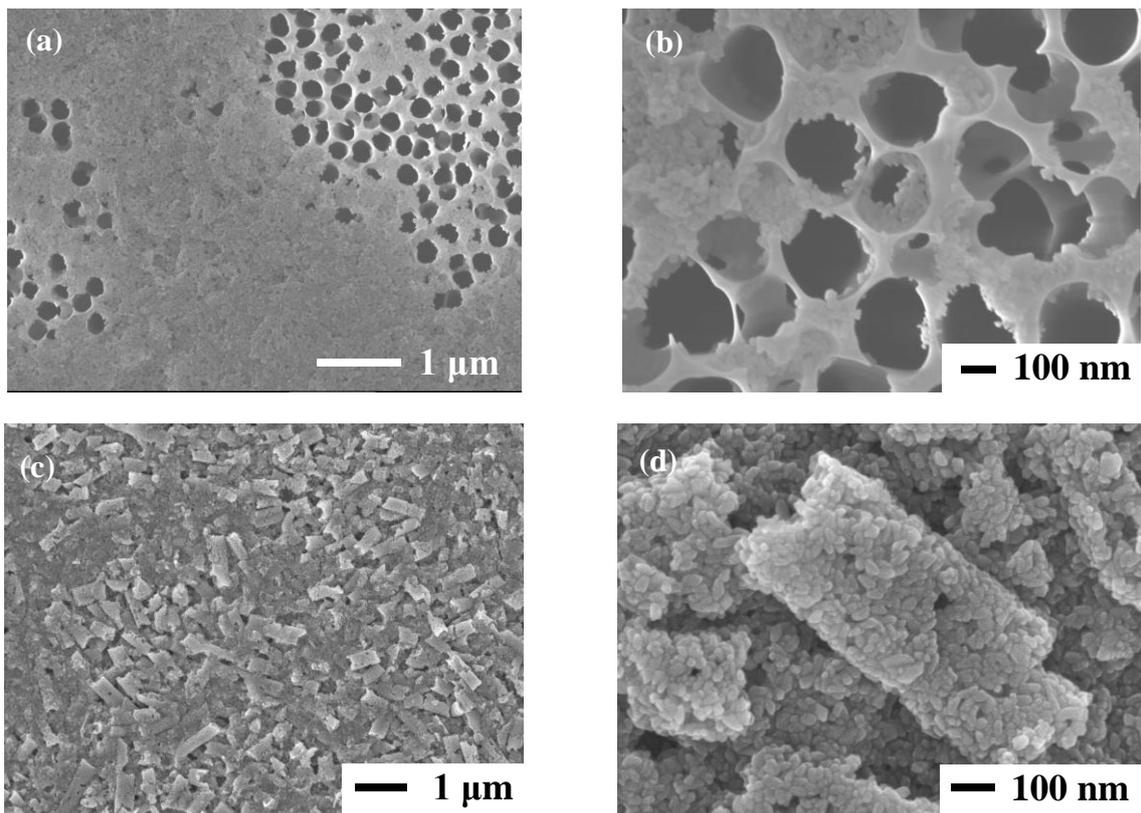


Figure 95. Clichés MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO_2 réalisé dans une membrane AAO-200 avec $E = -2\text{ V}$ et $t = 90\text{ min}$ avec la suspension R08_EtOH-I₂ : (a), (b) surface de la membrane avant dissolution à différents grossissements, (c) et (d) surface de la couche d'or de métallisation après dissolution de AAO-200 avec H_3PO_4 (3 %) pendant 18 h.

Avant dissolution, la surface de la membrane est couverte de manière hétérogène par une couche de TiO_2 qui bouche une partie des pores (**Figure 95 (a)**) ce qui s'apparente à ce qui a été vu précédemment pour R4-6_EtOH-I₂. Comme le montre la **Figure 95 (b)**, les particules semblent se déposer d'abord sur l'extérieur des parois puis vers le centre des pores formant en dernier lieu des bouchons à la surface de la membrane. L'accumulation des particules en surface de la membrane et les bouchons finissent par former une couche compacte de TiO_2 sur de larges zones. Il est possible de corroborer ces observations MEB avec l'analyse des densités de courant (**Figure 93**). Mise à part la durée de la phase transitoire, l'allure des courbes est similaire au cas des dépôts en géométrie plane. En particulier, après la phase transitoire, une baisse progressive de la densité de courant est mise en évidence. D'après les conclusions de la partie IV.1, ceci pourrait être la signature de la formation de la couche en surface de la membrane.

Une fois la membrane dissoute, un amas de nano-piliers de TiO_2 cassés et répartis aléatoirement sur le substrat d'or est observé sur une partie du substrat après dissolution de la membrane (**Figure 95 (c)**). Les nano-piliers ainsi obtenus sont constitués de nanocristaux de TiO_2 agglomérés (**Figure 95 (d)**). Leurs longueurs n'excèdent pas 1 – 2 μm et leur diamètre est similaire à celui des pores de la membrane ($d \approx 200 \text{ nm}$). Les morphologies et les tailles obtenues sont comparables à celles obtenues pour R4-6_EtOH-I₂ suggérant un mécanisme de formation similaire.

Suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂

Néanmoins, l'obtention des nano-piliers pour les deux échantillons précédents montre une faible reproductibilité. En particulier, les tentatives de reproduction de la suspension R4-6_EtOH-I₂ en termes de dispersion/stabilité se sont révélées pour la plupart infructueuses. Dans la majorité des essais, le procédé de redispersion conduit à une mauvaise dispersion/stabilité avec une majorité de particules présentes sous la forme d'agglomérats. En raison de ce problème, nous avons orienté notre étude vers l'utilisation d'une suspension de nature proche, R0-5_HNO₃_EtOH-I₂, mais beaucoup plus facile à reproduire pour laquelle le traitement de surface à l'acide nitrique est le plus efficace. Cependant, il a été vu précédemment que cette suspension est moins bien dispersée (*cf.* **Tableau 9**). Les membranes de type AAO-150 employées avec cette suspension présentent une meilleure qualité des pores tout le long de leur épaisseur contrairement aux membranes AAO-200 (*cf.* **Annexe 1**). L'effet de trempage-retrait a été étudié en premier lieu en imprégnant la membrane dans la

suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ pendant 20 min sans champ électrique appliqué. Ensuite l'excédent de suspension a été retiré avec une pipette et la membrane a été séchée à l'étuve à 120°C.

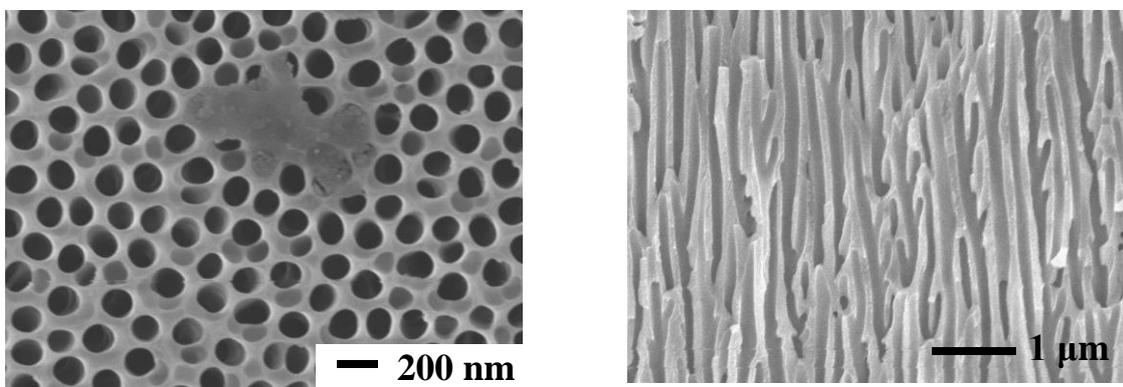


Figure 96. Clichés MEB de (a) la surface et (b) la coupe transversale d'une membrane AAO-150 imprégnée par la suspension R0-5_HNO₃_EtOH-I₂ pendant 20 min.

La **Figure 96**, correspondant à cette expérience, ne montre pas d'effet significatif de dépôt spontané lié au trempage-retrait. Quelques zones de la surface de la membrane comportent des agglomérats de cristaux qui sont sans doute formés lors de l'étape d'évaporation-condensation de la suspension résiduelle à l'étuve. En outre, l'intérieur des pores est exempt de particules. La formation de bouchons en surface de la membrane n'est donc pas issue principalement d'un phénomène de trempage-retrait. Ainsi, ceci corrobore le fait que c'est surtout le champ électrique appliqué qui permet le dépôt.

Les clichés MEB du dépôt réalisé avec cette suspension dans une membrane de type AAO-200 sont rassemblés à la **Figure 97**. Tout d'abord, la surface de la membrane (avant dissolution) est recouverte par une couche de nanoparticules de TiO₂ après EPD (**Figure 97 (a) et (b)**). Ceci a déjà été observé pour les deux dépôts précédents avec R08_EtOH-I₂. La majeure partie des particules se sont accumulées à l'entrée des pores et non à l'intérieur se traduisant par une couche en surface. Par ailleurs, la présence de particules au fond des pores et en particulier au contact du substrat d'or est négligeable indiquant que les particules n'ont pas réussi à pénétrer l'ensemble de la structure (**Figure 97 (c)**). La **Figure 97 (d)** met en évidence que le film de TiO₂ revêt la majorité de la surface de la membrane avec une épaisseur d'environ 100 nm.

La formation de ces bouchons pourrait avoir un impact important sur la pénétration des particules dans les pores. Des observations assez similaires ont été faites pour les deux échantillons précédents indiquant que l'agrégation des particules en surface est systématique

dans ces conditions de dépôt même avec des membranes symétriques. D'autre part, aucune nanostructure particulière n'a pu être observée sur le substrat d'or après dissolution de cette membrane (**Annexe 3**). Seule la couche d'or est observée, elle se présente sous la forme de petits plots en forme croissant.

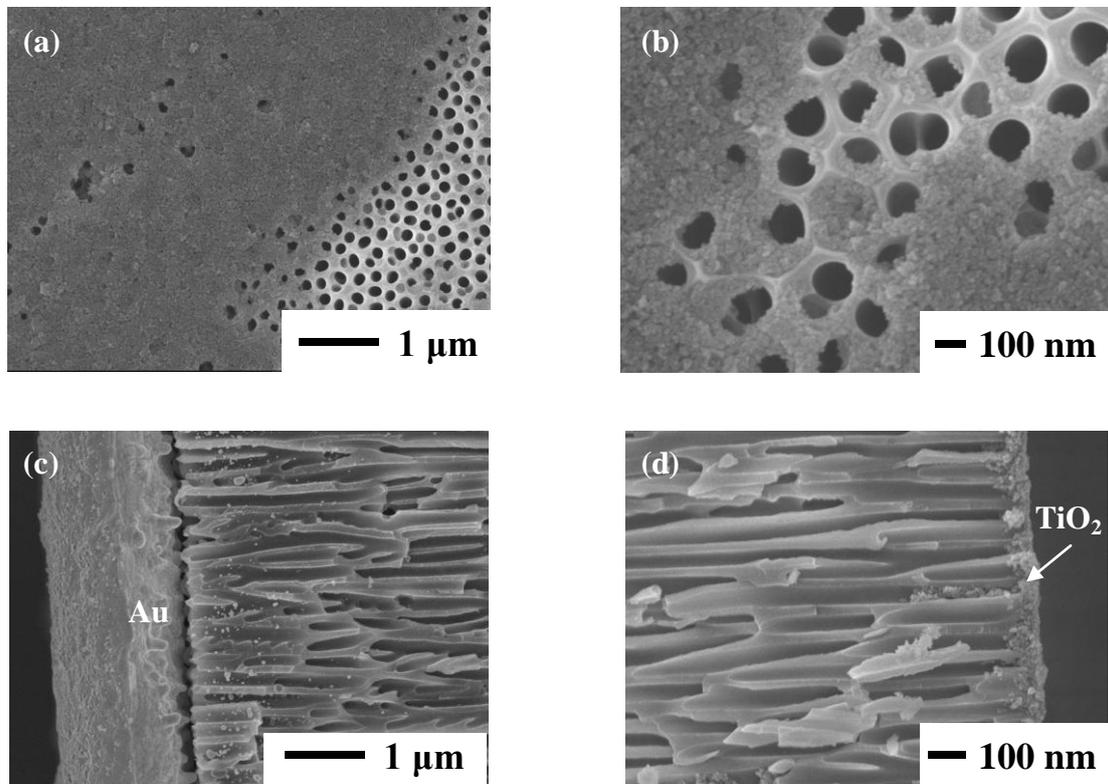


Figure 97. Clichés MEB (électrons secondaires) du dépôt de TiO_2 réalisé dans une membrane AAO-150 avec $E = -5 \text{ V}$ et $t = 60 \text{ min}$ avec la suspension R0-5_ HNO_3 _EtOH- I_2 : (a), (b) surface de la membrane avant dissolution à différents grossissements, (c) et (d) coupe transversale du bas et du haut de la membrane, respectivement.

La faible pénétration des particules à l'intérieur des pores de la membrane constatée pour les trois échantillons traités précédemment peut avoir plusieurs origines : la taille des particules et la formation d'agglomérats et la faible force d'entraînement électrophorétique du fait du choix de potentiel inférieur à 10 V. La suspension colloïdale Sol-PC/PG-0.05M (*cf.* partie IV.1) a été mise en œuvre dans le but de vérifier la première hypothèse. La taille des particules est plus petite ($\sim 4 \text{ nm}$) et leur distribution est monodisperse. Dans la suite de ce chapitre, l'utilisation de ce type de suspension colloïdale a été étudiée de manière approfondie pour réaliser des EPD dans des membranes AAO-150. La seconde hypothèse a également été testée en appliquant des potentiels jusqu'à 60 V pour une autre solution (voir étude en fin de chapitre).

IV.2.3. Suspensions colloïdales de type Sol-PC/PG-0.05M

IV.2.3.a Influence du potentiel appliqué

L'effet du potentiel appliqué sur l'EPD de la suspension Sol-PC/PG-0.05M dans des membranes AAO-150 a été étudié dans cette partie. Cette suspension nous servira de modèle pour tester différents paramètres de dépôt. Ici, la distance entre les électrodes est toujours de 1 cm mais le temps de dépôt a été fixé à 20 min. Pour cette partie, trois dépôts ont été faits avec des tensions respectives de 4, 7 et 10 V.

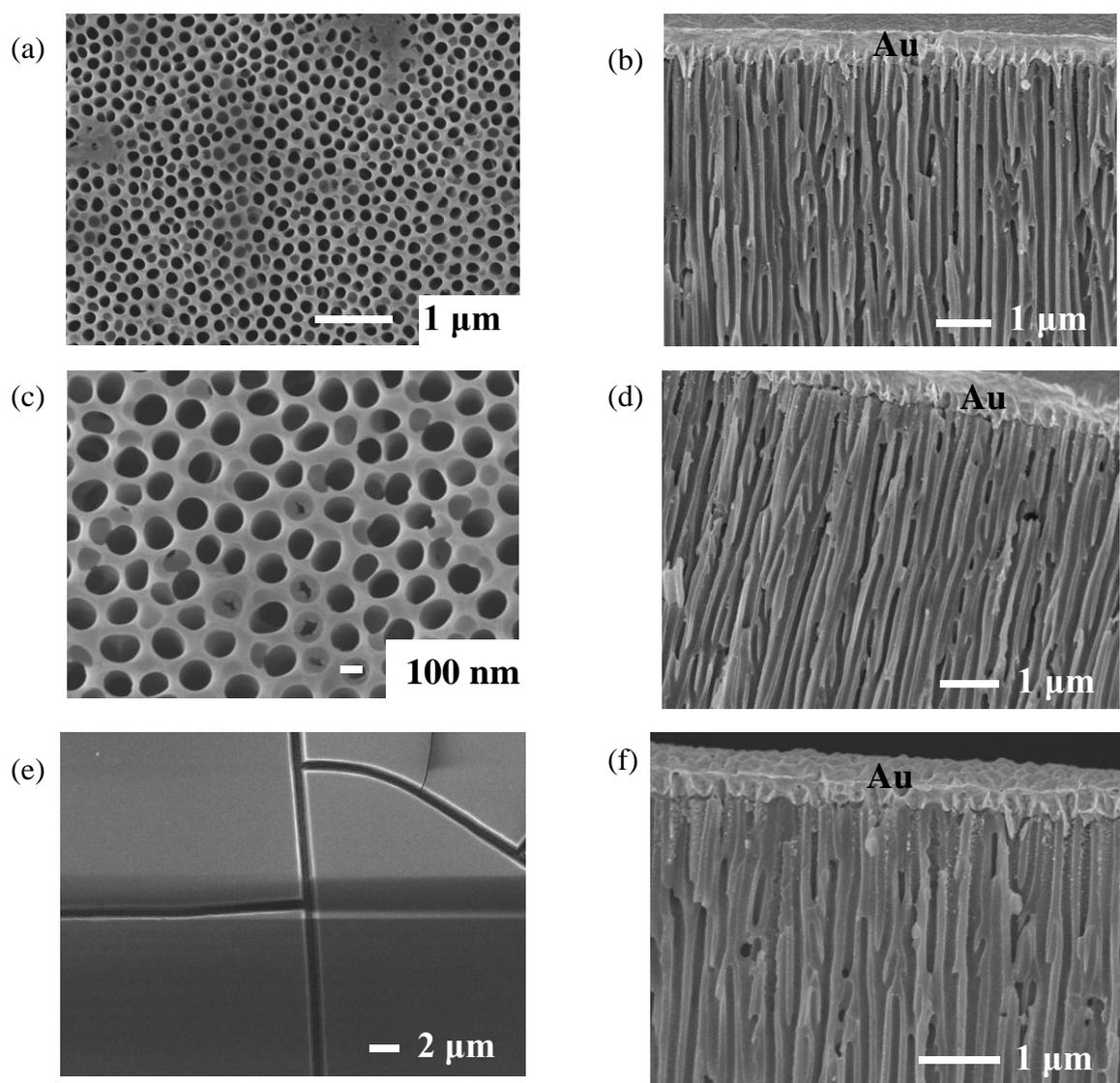


Figure 98. Clichés MEB de l'EPD réalisé dans une membrane AAO-150 avec la suspension Sol-PC/PG-0.05M pour $t = 20$ min et avec différents potentiels appliqués : surface (gauche) et coupe transversale (droite) pour (a), (b) $E = -4$ V, (c), (d) $E = -7$ V et (e), (f) $E = -10$ V.

Les morphologies des différents dépôts dans les membranes non dissoutes sont montrées à la **Figure 98**. Plusieurs amas de particules répartis de manière hétérogène sont observés à la surface des membranes pour les tensions appliquées de 4 et 7 V (**Figure 98 (a) et (c)**). Cependant, très peu de nanoparticules sont observées dans la partie inférieure de la membrane ((**Figure 98 (b) et (d)**). Cela suppose que le phénomène d'électrophorèse n'a pas été suffisant dans ces conditions pour remplir les pores de la membrane. Quelques bouchons sont également présents à l'entrée des pores. Pour $E = -10$ V, une couche très dense et craquelée de TiO_2 est mise en évidence en surface de la membrane (**Figure 98 (e)**). La morphologie de cette couche est similaire à celle obtenue sur substrats plans avec une suspension identique. Par ailleurs, une faible proportion de particules tapisse le fond des pores, ce qui suggère que les particules se sont surtout déposées à la surface de la membrane (**Figure 98 (f)**). Ce phénomène a déjà été observé dans les paragraphes précédents pour les suspensions préparées à partir de la solution EtOH- I_2 . L'augmentation du potentiel semble favoriser la création d'une couche bloquante de TiO_2 en surface. Ce résultat est corroboré avec les conclusions tirées de la partie IV.1 pour les dépôts sur substrats plans. L'augmentation du potentiel pourrait favoriser l'agglomération des particules en solution, il s'ensuit une création plus rapide de bouchons en surface pour des potentiels relativement élevés et, par suite la formation d'une couche bloquante de TiO_2 . Malgré l'utilisation d'une suspension avec des particules plus petites, mieux dispersés et très stable, la formation de bouchons ou de couches en haut de la membrane n'a pas pu être évitée.

IV.2.3.b. Influence du temps de dépôt

Après avoir étudié l'effet de la tension appliquée sur l'EPD avec les membranes AAO-150, nous nous sommes intéressés à l'effet de sa durée. Pour cela, la tension appliquée a été fixée à 7 V. Pour un temps de dépôt de 3 h, la surface de la membrane est complètement recouverte par un film de TiO_2 (**Figure 99 (a)**). Cette couche très craquelée est similaire à celle observée pour $E = -10$ V dans l'étude précédente. Ceci implique que l'augmentation du temps de dépôt contribue également à augmenter l'épaisseur du dépôt en surface. Le comportement électrophorétique est donc comparable à celui sur substrats plans. Malheureusement, la présence d'agrégats au voisinage de l'électrode d'or est plutôt faible (**Figure 99 (b)**). La majorité de l'entrée des pores est remplie par les particules formant des bouchons et une couche compacte. Après dissolution de la membrane, des réseaux de nanopiliers sont observés de façon hétérogène sur l'échantillon (**Figure 99 (c)**). Ces nano-piliers

sont probablement issus de l'agglomération des particules à l'entrée des pores, en surface de la membrane. Quelques piliers cassés et répartis aléatoirement sur le substrat sont également mis en évidence (**Figure 99 (d)**).

Il est très probable que ces nano-piliers soient formés avec un mécanisme similaire que ceux obtenus pour R4-6_EtOH-I₂. Ici encore, on peut exclure une structuration dans le fond des pores sur le substrat d'or puisque le remplissage est négligeable à ce niveau. Notre hypothèse est la suivante : les bouchons et la couche épaisse observés dans la **Figure 99 (a)** se sont retournés pendant les étapes de dissolution et de lavage à l'eau permettant d'exposer les nano-piliers vers le haut (**Figure 99 (c)**). Les nano-piliers sont formés par l'agglomération des particules de TiO₂ à l'entrée des pores. Un temps suffisamment long semble important pour observer ces structures particulières même si leur formation reste hétérogène.

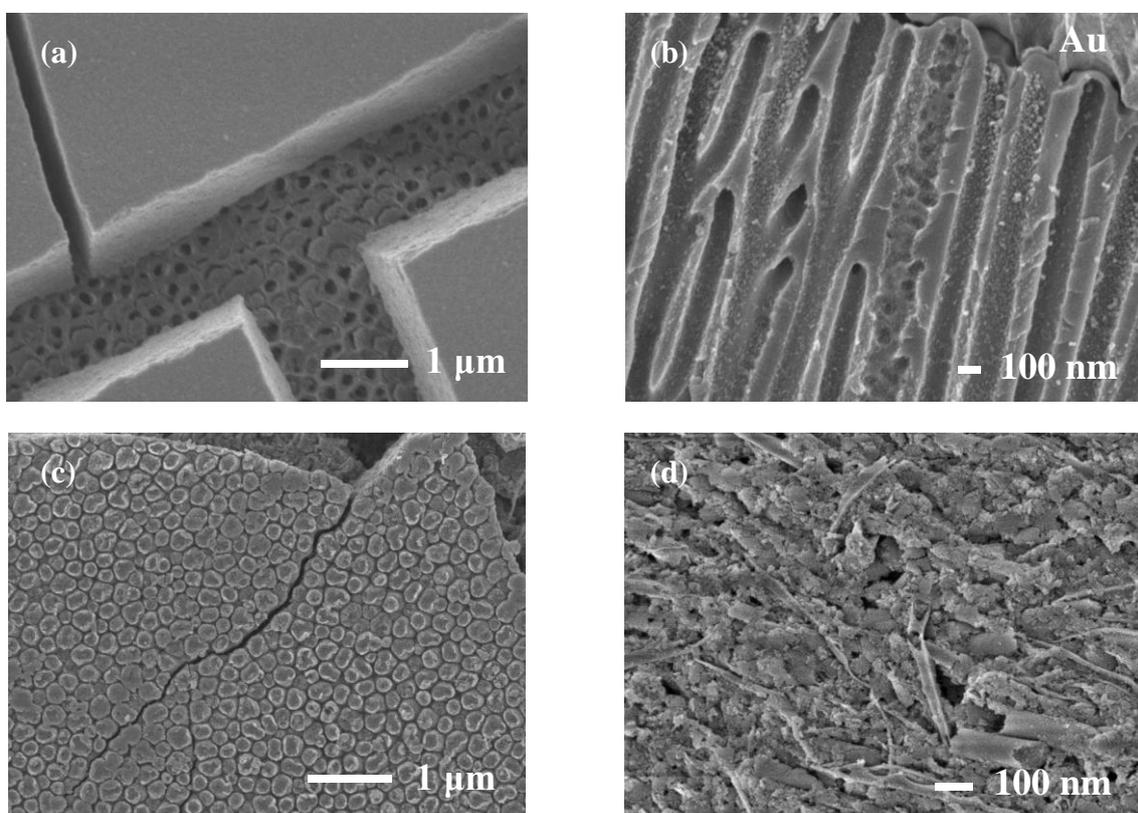


Figure 99. Clichés MEB (SE) de l'imprégnation électrophorétique réalisée dans une membrane AAO-150 avec la suspension Sol-PC/PG-0.05M avec $E = -7$ V et pour $t = 3$ h : (a) surface et (b) coupe transversale avant dissolution et (c), (d) après dissolution de la membrane dans H₃PO₄ (3%).

IV.2.3.c. Influence de la conductivité de la suspension

Récemment, Fori *et al.*¹ ont publié des travaux sur l'imprégnation électrophorétique de membranes d'alumine (10 μm d'épaisseur) par des nanoparticules de silice commerciales.

Dans leurs études, les conditions de succès de remplissage des pores se sont avérées tenir essentiellement à deux paramètres: la conductivité de la suspension colloïdale et l'intensité du champ électrique imposé dans la suspension. En particulier, les auteurs montrent que la conductivité de la suspension doit posséder une valeur minimale d'environ $45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour observer la pénétration des particules dans les pores. En parallèle, ils précisent que cette conductivité doit être associée à un champ électrique élevé (minimum $40 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour observer le remplissage des pores. D'après ces travaux, l'augmentation de ces deux paramètres au-delà de ces valeurs limites permet également d'augmenter la profondeur de pénétration des particules dans la membrane.

Pour élucider la difficulté des particules à pénétrer l'intérieur de la membrane et à s'agglomérer dans le fond des pores, l'influence de ces deux paramètres a été étudiée. Pour la suspension Sol-PC/PG-0.05M, la conductivité électrique est seulement de $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (mesurée avec un conductimètre). Cette suspension a donc été modifiée pour remédier à cette faible valeur de conductivité. Un sel de iodure d'ammonium (NH_4I) a été introduit comme électrolyte secondaire dans la suspension initial Sol-PC/PG-0.05M afin d'augmenter la conductivité de la suspension. L'effet du champ électrique a également été étudié avec ou sans la présence de ce sel. Pour cela, différentes tensions ont été utilisées : 10, 20, 50 et 60 V.

1) Protocole de préparation de la suspension

Pour cette étude, la quantité d'électrolyte nécessaire à l'obtention d'une concentration de $4 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en NH_4I est dissoute dans la suspension Sol-PC/PG-0.05M. La suspension résultante est homogénéisée avec un bain ultrason pendant 15 min. Elle sera notée Sol-PC/PG-0.05M $_{\text{NH}_4\text{I}}$ dans la suite. Sa conductivité est environ $220 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2) Courbes I-t

Les dépôts ont été réalisés avec les membranes AAO-150 avec un temps de 20 min et $d = 1 \text{cm}$. Une gamme de tension située entre 10 et 60 V a été utilisée dans le but d'augmenter le champ électrique appliquée ($10 \text{ à } 60 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Un générateur de tension est mis à contribution dans ce cas car il permet de monter jusqu'à 60 V contrairement au potentiostat (10 V). La densité de courant obtenue pour deux échantillons, Sol-PC/PG-0.05M et Sol-PC/PG-0.05M $_{\text{NH}_4\text{I}}$ a été tracée (**Figure 100**). Une forte augmentation de la densité de courant est révélée avec l'ajout du sel dans la suspension Sol-PC/PG-0.05M. Elle est attribuée

essentiellement à l'augmentation de la conductivité de la suspension avec l'ajout de NH_4I . Après la phase transitoire ($\sim 50 - 100$ s), l'allure des deux courbes est similaire. Le courant baisse légèrement au cours du dépôt mais cela reste très modéré.

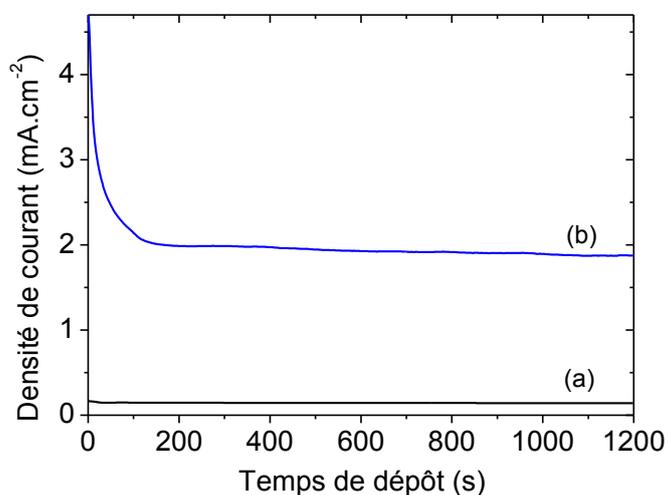


Figure 100. Courbes I-t mesurées pour l'EPD avec les suspensions : (a) Sol-PC/Pg-0.05M et (b) Sol-PC/Pg-0.05M_ NH_4I . Conditions : $E = -10$ V et $t = 20$ min.

3) Analyse MEB

La **Figure 101** rassemble les clichés MEB correspondant aux mesures I-t des échantillons précédents. Des particules condensées dans le fond des pores sont mises en évidence pour une tension de 10 V (**Figure 101 (a)**). Une partie du fond des pores est remplie de façon hétérogène par les particules de TiO_2 . Des bouchons sont ainsi formés dans la partie inférieure de la membrane. Néanmoins, beaucoup d'entre eux ne sont pas en contact avec l'électrode en or. Ce résultat est meilleur que celui obtenu avec la suspension Sol-PC/Pg-0.05M. Ceci suggère que l'augmentation de la conductivité de la suspension permet d'augmenter le remplissage de la partie inférieure des pores. Pour une tension appliquée de 20 V, le remplissage des pores n'est pas amélioré (**Figure 101 (b)**). Il semble également que le taux de pores rempli soit plus faible que pour 10 V. En outre, le remplissage des pores s'avère être encore plus faible pour des tensions supérieures de 50 et 60 V (clichés MEB non montrés ici). Ce phénomène est imputé aux réactions électrochimiques qui ont lieu aux électrodes. En effet, un dégagement gazeux important est observé dans la suspension pendant le dépôt dès 20 V. Celui-ci augmente fortement jusqu'à 60 V. Cela indique que la suspension est instable dans ces conditions provoquant son électrolyse ou d'autres réactions

d'oxydo-réduction électrochimiques aux électrodes qui n'ont pas été identifiées dans ce travail.

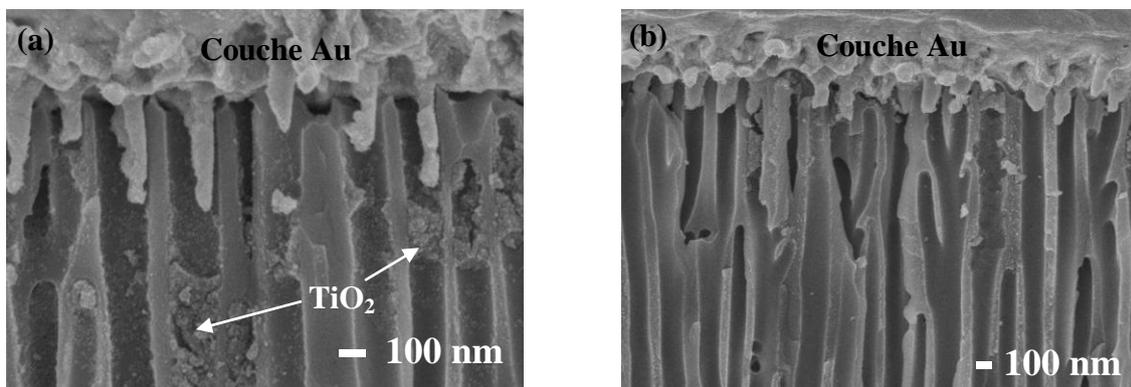


Figure 101. Vues en coupe transversale (MEB) des membranes de type AAO-150 après EPD avec la suspension Sol-Arek-0.05M_NH₄I. Les dépôts ont été faits avec $t = 20$ min et avec différentes tensions appliquées : (a) 10 V et (b) 20 V.

Par conséquent, des tensions élevées doivent être évitées avec ce type de suspension. Finalement, l'augmentation de la conductivité est bénéfique dans notre cas mais pour des tensions modérées (≤ 10 V). Le remplissage des pores demeure toujours faible indiquant qu'une forte conductivité n'est pas encore suffisante pour réussir à faire pénétrer les particules sur toute l'épaisseur de la membrane. Une conductivité plus élevée contribue tout de même à une nette augmentation d'agglomérats dans le fond des pores, proche de l'électrode en or. L'origine de ce phénomène sera explicitée dans le prochain paragraphe.

IV.2.4. EPD de suspensions colloïdales de TiO₂ dans les membranes poreuses d'alumine : discussion

Formation des nano-piliers et courbes I-t

L'obtention de réseaux de nano-piliers a pu être observée dans certains échantillons étudiés précédemment (partie IV.2.1). Cette stratégie d'élaboration de TiO₂ nanostructuré semble donc accessible. Il en demeure toujours une inhomogénéité pour les nanostructures obtenues et une difficulté à les observer, en particulier avant la dissolution de la membrane. Des nanostructures ont été obtenues pour des tensions modérées, - 2V pour R08_EtOH-I₂, -5V pour R4-6_EtOH-I₂ et -10 V pour le Sol-PC/PG-0.05M avec des temps de dépôt de 90 min, 120 min et 180 min, respectivement. Comme cela a été abordé précédemment, les nano-piliers se sont probablement formés à la surface de la membrane et non au fond des

pores. La formation progressive d'une couche en surface lors du dépôt dans les membranes permet d'expliquer relativement bien l'allure des courbes I-t correspondantes. En effet, après la courte période transitoire, la densité de courant est quasiment stabilisée, seule une légère diminution du courant est mise en évidence. Ce résultat est à corrélérer à l'allure des courbes I-t sur substrats plans qui est similaire. L'analyse combinée des clichés MEB avec les courbes I-t nous a permis de proposer le mécanisme suivant pour la formation des nano-piliers (**Schéma 9**) :

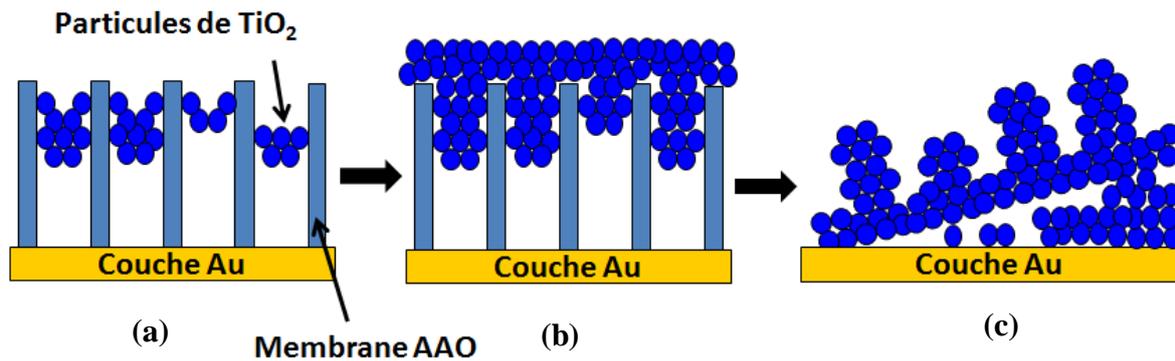


Schéma 9. Schéma de formation possible des nano-piliers de TiO₂ par EPD au cours du temps dans des membranes poreuses de type AAO : (a) formation de bouchons à l'entrée des pores (début EPD), (b) formation d'un film compact et (c) redéposition des nano-piliers auto-maintenus après les étapes de dissolution de la membrane, lavage à l'eau et séchage.

Sous l'influence du champ électrique, les particules se déplacent vers la membrane AAO. Au lieu de pénétrer la totalité de la longueur des pores pour s'agglomérer au niveau de la couche d'or, les particules s'accumulent à l'entrée des pores sur de courtes profondeurs, de l'ordre de 100 nm à quelques μm s (**Schéma 9 (a)**). Ceci pourrait engendrer des bouchons de particules dans les pores, autrement dit, des nano-piliers. Au fur et à mesure du dépôt et selon les conditions expérimentales, une couche recouvrant l'ensemble de la surface se forme (**Schéma 9 (b)**). Cette couche est suffisamment dense après séchage pour maintenir l'intégrité de la nanostructure. Au cours de la dissolution de la membrane AAO, les nano-piliers pourraient se réorienter de manière aléatoire sur le substrat d'or. Un tel mécanisme permet d'expliquer convenablement les résultats décrits ci-dessus, que ce soit les courbes I-t et les clichés MEB.

Influence des paramètres EPD

Une bonne dispersion des particules (*i.e.* avec le moins d'agglomérats possible) ne s'avère pas cruciale dans la réussite de ce procédé. Les suspensions de type Sol-PC/PG-0.05M (très bien dispersées) ne montrent pas d'amélioration significative de la pénétration des particules dans le fond des pores. Cependant, il apparaît que la durée du dépôt doit être suffisamment longue (> 1 h) pour observer la formation de nano-piliers. Un autre paramètre important est la conductivité de la suspension. Ce dernier a permis de mettre en évidence une agglomération significative des particules dans le fond des pores, proche de la couche d'or. Un phénomène similaire a déjà été observé auparavant par Fori *et al.*¹ et nos résultats sont bien en accord avec leurs travaux.

Les mécanismes de l'EPD associés à l'imprégnation électrophorétique de membranes poreuses par des nanoparticules ou nano-objets sont rarement discutés. A notre connaissance, seuls les travaux récents de Fori *et al.* proposent une explication à certains phénomènes observés pendant un tel procédé de dépôt. Ces auteurs ont rapporté l'EPD dans des membranes AAO avec des suspensions comparables à celles utilisées dans le cas présent. En particulier, ils démontrent que l'intensité du champ électrique et la conductivité de la suspension sont des paramètres cruciaux pour remplir la membrane avec les nanoparticules chargées (en l'occurrence, particules de SiO_2). En deçà d'une conductivité et d'un champ électrique limites, respectivement de $40 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et de $40 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, ils constatent que la pénétration des particules dans la membrane est quasi nulle. En outre, seule une couche de particules en surface de la membrane est observée empêchant le remplissage des pores.

Dans notre étude, la plupart des suspensions utilisées ont des conductivités allant de 10 à $70 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (sauf Sol-PC/PG-0.05M_ NH_4I) avec des champs électriques appliqués relativement faibles ($\leq 20 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Par conséquent, le remplissage négligeable par les particules de TiO_2 observée dans la partie inférieure de la membrane pour la majorité des échantillons de notre étude pourrait donc être issue, à la fois, d'une trop faible conductivité des suspensions et également d'une intensité de champ électrique appliqué insuffisante.

Il convient de noter que l'application de champs électriques élevés n'a pas pu être réalisée dans notre étude à cause de perturbations d'origine électrochimique (électrolyse, bullage, corrosion des électrodes, ...) pour des tensions appliquées > 10 V. Une suspension stable vis-à-vis de ces phénomènes néfastes est indispensable pour étudier l'influence du champ électrique sur l'assemblage des particules dans son intégralité.

Pour finir, un des paramètres qui mérite d'être discuté et qui pourrait expliquer le faible remplissage des pores dans notre étude est l'épaisseur de la membrane. Dans notre cas, elle fait 60 μm d'épaisseur. A notre connaissance, les meilleurs résultats de pénétration avec des nanoparticules sont ceux de Fori *et al.* avec le remplissage complet d'une membrane de 10 μm d'épaisseur.¹ Quelque soit le facteur de forme, il y a aussi l'état de surface des pores qui peut favoriser des interactions avec les nanoparticules favorisant la formation de bouchons. La membrane AAO étant isolante, son épaisseur et sa porosité influent sur la chute du potentiel à travers la membrane. Le champ électrique effectif à l'intérieur des pores et donc la principale force motrice des particules en suspension sont affectés. Des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour comprendre l'influence de ces différents paramètres et les mécanismes exacts de formation de nano-piliers. Comme pour le cas des dépôts sur substrats plans, des caractérisations *in situ* lors de l'EPD seraient nécessaire pour confirmer nos hypothèses et avancer un mécanisme d'EDP confiné dans les membranes AAO avec ces suspensions colloïdales.

Conclusion

La dernière étape de la stratégie à basse température de cette thèse, la technique de dépôt par électrophorèse, a été explorée dans ce chapitre sur des substrats conducteurs transparents à géométrie plane et dans des membranes poreuses en alumine (type AAO). Pour cela, des suspensions colloïdales de TiO_2 anatase de différentes natures, stabilisées en milieu organique, ont été mises en œuvre.

Sur substrats plans, cette technique a permis de réaliser des dépôts cathodiques de TiO_2 relativement épais sur des substrats de type FTO/verre ou ITO/verre après séchage à 120°C . Des suspensions colloïdales contenant des nanocristaux sphériques ou anisotropes et stabilisées dans l'éthanol avec des additifs (acétone/eau/ I_2) ont pu être déposées avec succès sur ces substrats. Une solution colloïdale stable de TiO_2 obtenue dans un mélange propylène carbonate/propylène glycol, mise au point par A. Karpinski, a été reproduite et a pu être également déposée par électrophorèse. L'influence du potentiel appliqué et du temps de dépôt a été étudiée avec une suspension stable contenant des plaquettes de forme rhombique d'anatase. Un dépôt uniforme et non craquelé a été obtenu pour $E = -10\text{V}$ et $t = 4\text{ min}$ (épaisseur $e = 550\text{ nm}$) avec la suspension R0-5_ HNO_3 _EtOH- I_2 en maintenant le champ électrique appliqué pendant le retrait des électrodes. L'épaisseur évolue linéairement avec le temps de dépôt passant de $\sim 70\text{ nm}$ pour $t = 30\text{ sec}$ à $\sim 2,2\text{ }\mu\text{m}$ pour $t = 10\text{ min}$. Des mesures UV-Visible ont révélé une transmittance dans le visible satisfaisante malgré l'absence de recuit de la couche et une bande interdite d'environ $3,2\text{ eV}$ ($e = 550\text{ nm}$), conforme à la variété anatase à l'état massif. Des films minces et denses ont donc pu être obtenus par EPD à basse température avec des propriétés optiques satisfaisantes.

L'assemblage de particules de TiO_2 par électrophorèse dans des membranes poreuses (métallisées à l'or sur une face) est une approche originale et a été étudié. Dans certaines conditions, des réseaux de nano-piliers de TiO_2 , constitués de nanocristaux agglomérés, ont pu être formés de façon hétérogène sur substrats métalliques. Pour aboutir à de meilleurs résultats et de manière reproductible, une suspension colloïdale « modèle » contenant des particules plus petites et mieux dispersées a été étudiée de manière approfondie en faisant varier différents paramètres expérimentaux. L'obtention de nano-piliers dans ce cas s'est avérée faisable mais relativement difficile. Cependant, en augmentant la conductivité de la suspension, le remplissage des pores de la membrane a pu être amélioré. Les tentatives pour accéder à des champs électriques très élevées, pouvant faciliter la pénétration des particules

dans les pores, ont été infructueuses. Des potentiels trop élevés provoquent notamment une déstabilisation de la suspension d'étude.

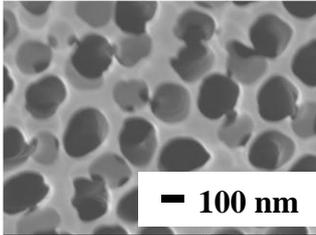
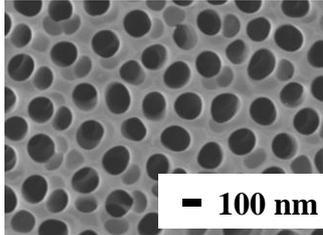
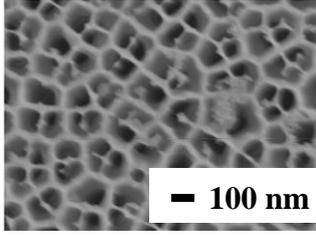
L'assemblage de particules dans une membrane poreuse de type AAO apparaît comme beaucoup plus difficile et plus complexe que pour des substrats plans. Le mécanisme de formation possible de nano-piliers pour différents dépôts a été proposé. Il semblerait que ces nanostructures se forment via l'agglomération des particules à la surface de la membrane, plus précisément, à l'entrée des pores sur des distances courtes (100 nm à quelques microns). Après séchage et dissolution de la membrane, l'intégrité des nanopiliers serait conservée notamment grâce à la couche compacte formée en surface. Une étude approfondie des mécanismes mis en jeu au cours du dépôt et des paramètres influençant l'assemblage des particules dans les pores serait nécessaire. Des mesures physiques, *in situ*, pourraient apporter des informations sur ces phénomènes électrophorétiques. Il serait particulièrement intéressant d'étudier l'influence de l'épaisseur de la membrane sur la pénétration et l'agglomération des particules dans les pores. Dans cette optique, il semble plus raisonnable de travailler avec des membranes d'épaisseur beaucoup plus faibles, par exemple de 100 nm à 5-10 μm .

Bibliographie

- ¹ Fori, B.; Taberna, P.-L.; Arurault, L.; Bonino, J.-P.; Gazeau, C.; Bares, P., *Colloids and Surfaces A* **2012**, *415* (0), 187-194.
- ² Gultepe, E.; Nagesha, D.; Casse, B. D. F.; Selvarasah, S.; Busnaina, A.; Sridhar, S., *Nanotechnology* **2008**, *19* (45), 455309.
- ³ Gultepe, E.; Nagesha, D.; Menon, L.; Busnaina, A.; Sridhar, S., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (16), 163119-3.
- ⁴ Thèse de l'Université de Nantes, A. Karpinski, *Couches interfaciales TiO₂ et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques.* **2011**.
- ⁵ Karpinski, A.; Berson, S.; Terrisse, H.; Mancini-Le Granvalet, M.; Guillerez, S.; Brohan, L.; Richard-Plouet, M., *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **2013**, *116* (0), 27-33.
- ⁶ Dor, S.; Rühle, S.; Ofir, A.; Adler, M.; Grinis, L.; Zaban, A., *Colloids and Surfaces A* **2009**, *342* (1-3), 70-75.
- ⁷ Grinis, L.; Dor, S.; Ofir, A.; Zaban, A., *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198* (1), 52-59.
- ⁸ Sarkar, P.; Nicholson, P. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79* (8), 1987-2002.
- ⁹ Jarernboon, W.; Pimanpang, S.; Maensiri, S.; Swatsitang, E.; Amornkitbamrung, V., *Thin Solid Films* **2009**, *517* (16), 4663-4667.
- ¹⁰ Chiu, R. C.; Cima, M. J., *J. Amer. Ceram. Soc.* **1993**, *76* (11), 2769-2777.
- ¹¹ Chiu, R. C.; Garino, T. J.; Cima, M. J., *J. Amer. Ceram. Soc.* **1993**, *76* (9), 2257-2264.
- ¹² Dickerson, J. H.; Boccaccini, A. R., *Electrophoretic deposition of nanomaterials.* Springer: 2012, 198-199.
- ¹³ Vazquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M., *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* (3), 611-614.
- ¹⁴ Ouyang, G.; Yang, Y.; Lu, S.; Huang, Z.; Kang, B., *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *49* (2), 330-332.
- ¹⁵ Jarernboon, W.; Pimanpang, S.; Maensiri, S.; Swatsitang, E.; Amornkitbamrung, V., *J. Alloys Compounds* **2009**, *476* (1-2), 840-846.
- ¹⁶ Anné, G.; Vanmeensel, K.; Vleugels, J.; Van der Biest, O., *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88* (8), 2036-2039.
- ¹⁷ Hamaker, H. C., *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35* (0), 279-287.
- ¹⁸ Hamaker, H. C.; Verwey, E. J. W., *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35* (0), 180-185.
- ¹⁹ Pankove, J. I., *Optical processes in semiconductors.* Prentice-Hall, **1971**; p 34.
- ²⁰ Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; Coss, R. d.; Oskam, G., *Nanotechnology* **2008**, *19* (14), 145605.
- ²¹ Gracia, F.; Yubero, F.; Holgado, J. P.; Espinos, J. P.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Girardeau, T., *Thin Solid Films* **2006**, *500* (1-2), 19-26.
- ²² Viseu, T. M. R.; Almeida, B.; Stchakovsky, M.; Drevillon, B.; Ferreira, M. I. C.; Sousa, J. B., *Thin Solid Films* **2001**, *401* (1-2), 216-224.
- ²³ Chang, H.; Su, H.-T.; Chen, W.-A.; David Huang, K.; Chien, S.-H.; Chen, S.-L.; Chen, C.-C., *Sol. Energy* **2010**, *84* (1), 130-136.
- ²⁴ Chen, L.-C.; Ting, J.-M.; Lee, Y.-L.; Hon, M.-H., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (12), 5596-5601.
- ²⁵ Sarkar, J.; De, D.; Uchikoshi, T.; Besra, L., *Electrophoretic deposition of nanomaterials.* Springer: 2012, 188-189.
- ²⁶ Van der Biest, O. O.; Vandeperre, L. J., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29* (1), 327-352.
- ²⁷ Thèse de l'Université de Liège, L. Dusoulier, *Elaboration de dépôts d'YBa₂Cu₃O_{7-x} par électrophorèse et projection plasma.* **2007**.
- ²⁸ Baldisserrri, C.; Gardini, D.; Galassi, C., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *347* (1), 102-111.
- ²⁹ Shankar, K. S.; Raychaudhuri, A., *Nanotechnology* **2004**, *15* (9), 1312.
- ³⁰ Hu, G.; Zhang, H.; Di, W.; Zhao, T., *Appl. Phys. Research* **2009**, *1* (2), P78.
- ³¹ Anné, G.; Neirinck, B.; Vanmeensel, K.; Biest, O.; Vleugels, J., *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (3), 823-828.

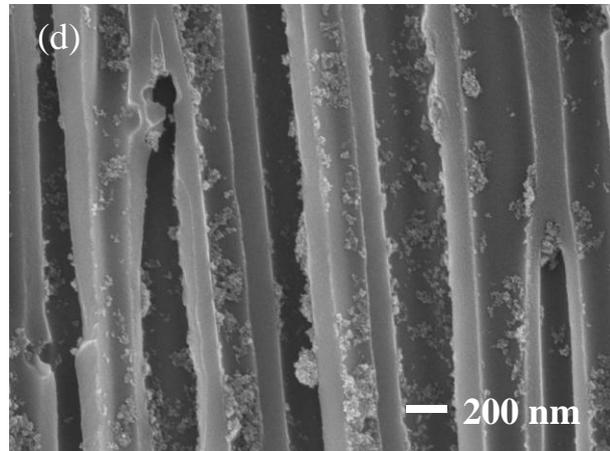
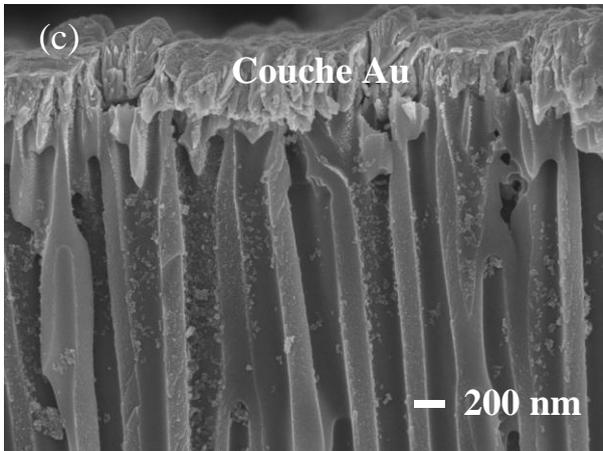
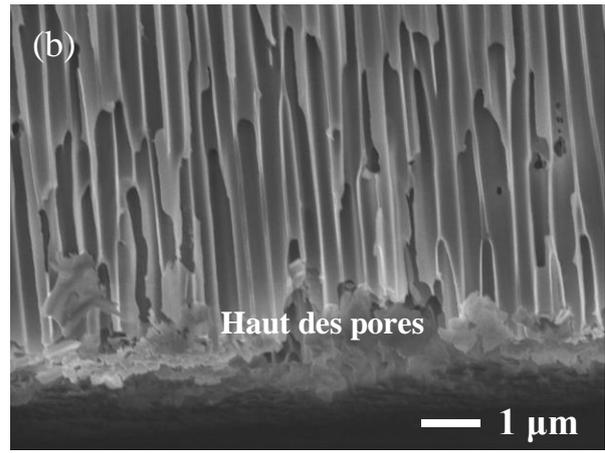
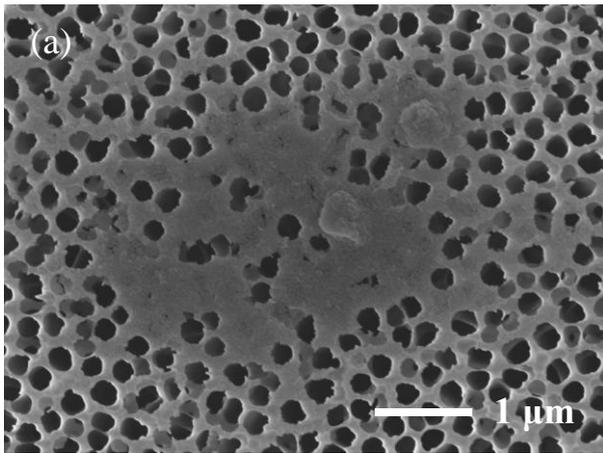
Annexe 1

Caractéristiques des membranes poreuses en alumine (AAO). Les données sont celles fournies par les fournisseurs sauf les clichés.

	AAO-200	AAO-150
Désignation de la membrane	AAO-200	AAO-150
Type de membrane, <i>fournisseur</i>	Anodisc 13, <i>Whatman</i>	<i>Synkera Technologies</i>
Nature de la membrane	Alumine (Al ₂ O ₃)	Alumine (Al ₂ O ₃)
Type de pore	Cylindrique asymétrique	Cylindrique symétrique
Diamètre de la membrane (mm)	13	13
Diamètre moyen des pores (nm)	200	150
Densité moyenne des pores	5.10 ⁸ cm ⁻²	2.10 ⁹ cm ⁻²
Épaisseur moyenne (µm)	60	49
Porosité (%)	25 à 50	32 (estimée par le fournisseur)
Aspect de la surface supérieure de la membrane (côté électrolyte)		
Aspect de la surface inférieure de la membrane avant métallisation (côté contact)		Idem que face supérieure (avant métallisation)

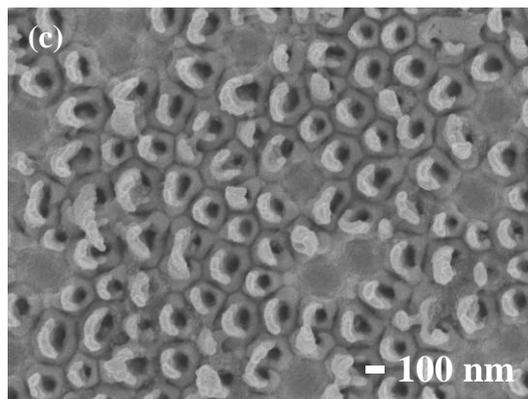
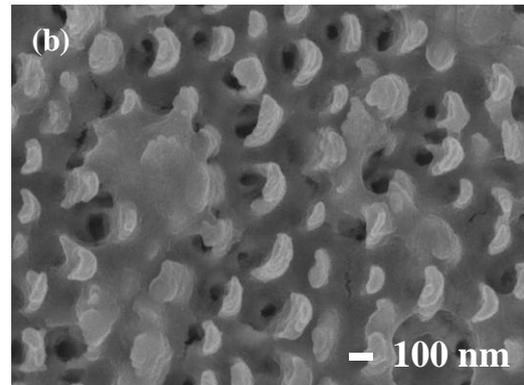
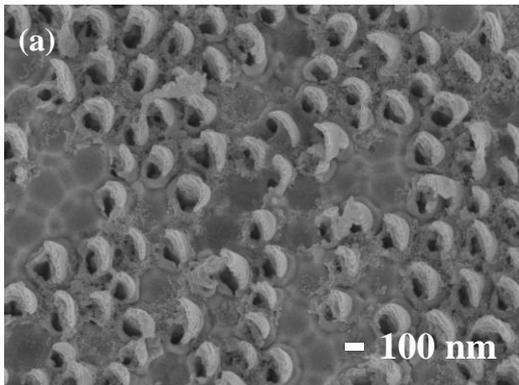
Annexe 2

Clichés MEB (électrons secondaires) de l'échantillon obtenu après EPD dans une membrane AA0-200 avec la suspension R4-6_EtOH-I₂. Les différents clichés représentent diverses parties de la membrane : (a), surface (b) vue en coupe transversale du haut, (c) du bas et (d) du milieu de la membrane. Conditions EPD : $E = -5 \text{ V}$ et $t = 120 \text{ min}$.



Annexe 3

Clichés MEB de la surface de l'échantillon après dissolution dans H_3PO_4 obtenu après EPD dans une membrane de type AA0-150 avec la suspension Sol-PC/PG-0.05M pour $t = 20$ min et avec différents potentiels appliqués : (a) $E = -4$ V, (b) $E = -7$ V et (c) $E = -10$ V.



Conclusion générale et perspectives

Les travaux menés durant cette thèse ont visé à améliorer les caractéristiques du TiO_2 (taille, morphologie, dimensionnalité, nature de la surface, ...) et les conditions de dépôt (épaisseur, structuration, température, ...) qui influent fortement sur les processus photo-induits et par suite sur le rendement des dispositifs photovoltaïques. En particulier, ces améliorations ont pour objectif d'optimiser la collecte et le transport des charges photogénérées au sein d'une cellule solaire de III^{ème} génération développée à l'IMN. La formation des deux types de couches de TiO_2 a été envisagée à travers une stratégie globale à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) permettant de s'affranchir d'un recuit à haute température. Elle implique trois étapes que nous avons explorées : la synthèse de nanocristaux de TiO_2 à morphologie contrôlée par chimie douce, la formation de suspensions colloïdales stables et leurs dépôts par voie chimique ou par électrophorèse.

Les études antérieures effectuées au laboratoire nous ont montré que le contrôle de la polycondensation aux différentes étapes de la synthèse peut conduire à différentes variétés d'oxyde de titane à partir de l'hydrolyse de $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (noté Ti_8O_{12}) par l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) en milieu aqueux, à basse température. Des nanocristaux d'anatase peuvent être obtenues pour un rapport molaire $\text{Ti}/\text{TMAOH} = 0,8$ qui présentent cependant des distorsions structurales induites par l'adsorption de carbonates pendant la synthèse. De plus, d'autres travaux avec ce précurseur ont permis de former des suspensions colloïdales stables contenant des nanocristaux de TiO_2 dans un mélange propylène carbonate/propylène glycol en une seule étape. Ces résultats prometteurs nous ont incités à poursuivre cette recherche.

A partir des résultats précédents, la synthèse du TiO_2 issue de l'hydrolyse du précurseur Ti_8O_{12} en présence du TMAOH ($\text{Ti}/\text{TMAOH} = 0,8$) a été étendue ici par la mise en œuvre de solutions alcooliques. La substitution de l'eau par l'éthanol ou l'isopropanol conduit majoritairement au TiO_2 anatase avec un peu de rutil. Des distorsions locales et irrégulières du réseau TiO_2 , attribuées à l'adsorption de carbonates de manière bidentate pontant, ont été observées par microscopie électronique à transmission dans ces deux systèmes. Une source majeure de carbonates est révélée : la carbonatation directe, par le CO_2 atmosphérique, du réactif TMAOH, 5 H_2O .

Afin de s'affranchir de la présence de carbonates, une nouvelle stratégie de synthèse a été étudiée. Elle repose sur l'hydrolyse contrôlée du Ti_8O_{12} dans l'éthanol à l'aide de surfactants, l'acide oléique (OA) et/ou l'oleylamine (OM). Des cristaux sphériques ou anisotropes de TiO_2 anatase sont obtenus de façon homogène avec une taille contrôlée à

température modérée ($T \leq 180^\circ\text{C}$) par voie solvothermale et en une seule étape. En ajustant le rapport molaire $R = \text{OA}/\text{OM}$, la morphologie et la taille des cristallites est contrôlée. La taille des cristaux d'anatase augmente de 9 à 17 nm environ de $R = 5/0$ à $R = 0/5$, respectivement, s'accompagnant d'une augmentation de la cristallinité et une plus large distribution en taille des particules. Pour $R \leq 5/5$, les nanocristaux se présentent sous la forme de plaquettes rhombiques exposant préférentiellement les faces $\{101\}$, les plus stables pour cette variété, et les faces $\{001\}$ de hautes réactivités, avec une évolution de leurs proportions respectives avec le rapport R . L'adsorption sélective de l'OA et de l'OM sur les faces $\{001\}$ et $\{101\}$ serait responsable des morphologies obtenues. Pour $R \geq 5/5$, les nanocristaux adoptent majoritairement une forme sphérique. Des plaquettes allongées ($L \sim 27$ nm, $l \sim 8$ nm) sont synthétisées à $140^\circ\text{C}/18$ h pour $R = 0/5$ alors qu'une majorité de phase amorphe est obtenue à 120°C . Par ailleurs, une modification de la concentration en titane $[\text{Ti}^{4+}]$ ou en surfactants ($Y = \text{Ti}/\text{OM} = 1/1,25$ et $Y = 1/20$) influe également sur la taille et la forme des cristallites. La synthèse de TiO_2 anatase bien cristallisé est accessible pour des temps de synthèse aussi courts que 3 h mais ce paramètre demande à être optimisé.

Une étude par spectroscopies infra-rouge et UV-visible a été effectuée pour préciser le rôle des surfactants dans la formation et la structure des nanocristaux. Par spectroscopie IR, nous avons montré que les deux surfactants s'adsorbent sur le réseau TiO_2 dans différentes configurations : bidentate pour les oléates et monodentate pour l'oleylamine. Des distorsions locales dans le réseau TiO_2 sont mises en évidence par MET pour les échantillons obtenus avec un excès en acide oléique ($R \geq 5/5$). Ces modifications structurales sont similaires à celles observées pour les carbonates. Une partie des anions oléates adsorbées sur le réseau TiO_2 serait en configuration bidentate pontant conduisant à des alternances de distances Ti-Ti courtes et longues. Les cristaux obtenus avec un excès d'oleylamine ne révèlent pas de telles distorsions. Des mesures UV-Visible sur les poudres contenant les cristaux de forme contrôlée révèlent que la bande interdite du TiO_2 est de l'ordre 3,2 eV, conforme à la variété anatase à l'état massif.

La formation et l'optimisation de suspensions colloïdales de ces nanocristaux ont été effectuées. La présence de surfactants adsorbés sur la surface du TiO_2 lui confère un caractère hydrophobe permettant de former des suspensions colloïdales stables dans un solvant non polaire comme le toluène, en particulier pour les nanocristaux obtenus avec un excès d'OA. La mise en œuvre de l'enduction centrifuge conduit à la réalisation de couches minces relativement homogènes d'épaisseur 25~55 nm suivant le rapport R des cristaux à

morphologie contrôlée. Ainsi des films denses peuvent être réalisés par dépôt chimique en solution à basse température. Un traitement de surface des nanocristaux avec de l'acide dilué, l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide nitrique (HNO₃), permet de désorber une partie des surfactants adsorbés en surface sans modifier leur morphologie. Des analyses thermogravimétriques et infra-rouge ont révélé qu'un tel traitement avec HNO₃ s'avère plus efficace pour l'oleylamine et s'accompagne de l'adsorption d'ions nitrates sur le réseau TiO₂. Les particules traitées ont été ensuite redispersées sous la forme de suspensions colloïdales stables et monodisperses dans HNO₃. Le traitement chimique de surface autorise également la dispersion et la stabilisation des nanocristaux dans une solution de charge composée d'éthanol, d'acétone, de diiode et d'eau (EtOH-I₂) pouvant être exploitée pour le dépôt par électrophorèse. La stabilité des sols obtenus excède 1 mois indiquant l'efficacité de procédé de redispersion.

Un autre traitement de surface basé sur les propriétés photocatalytiques du TiO₂ a été étudié sur poudres, couches minces et sur des suspensions colloïdales dans le toluène. Sous illumination UV, la surface du TiO₂ devient plus hydrophile et une partie des surfactants OA et OM est photodégradée mais cela s'accompagne également de l'adsorption de produits de dégradation photocatalytique. Il est apparu que l'oleylamine est plus efficacement photodégradée que les oléates à la surface du TiO₂. Le traitement sous UV pour la dégradation photocatalytique des surfactants s'avère efficace sur les différentes formes (poudres, couches, suspensions, ...) de nanocristaux de TiO₂.

Par ailleurs, les suspensions colloïdales de TiO₂ stabilisées dans la solution EtOH-I₂ et celles développées par A. Karpinski pendant son doctorat ont été mises en œuvre dans un procédé de dépôt par électrophorèse. En géométrie plane, des couches ont été obtenues sur substrats conducteurs transparents (SnO₂:F ou In₂O₃:Sn) à partir des différentes suspensions pour des potentiels appliqués de -2 à -5 V. Après optimisation, un dépôt dense, homogène et non craquelé a été obtenu pour E = - 10V (mode potentiostatique) et t = 4 min (épaisseur ~ 550 nm) avec la suspension EtOH-I₂ contenant des nanocristaux de forme rhombique (R=0/5) en maintenant le champ électrique appliqué pendant le retrait des électrodes de la suspension. Ce dernier paramètre permet de maintenir la cohésion de la couche avant séchage (T=120°C). L'épaisseur des dépôts est facilement ajustable avec le temps de dépôt : ~70 nm pour t = 30 sec et ~ 2,2 µm pour t = 10 min. En lien avec l'analyse des chrono-ampérogrammes, l'étude de la transmittance de la couche suggère que la couche est dense surtout aux temps courts, et ce malgré l'absence de recuit. Ainsi, des films minces et denses

peuvent être réalisés en un temps très court et à basse température avec le dépôt par électrophorèse.

En parallèle, l'assemblage par électrophorèse de nanocristaux de TiO_2 confiné dans des membranes poreuses (« template ») en alumine (AAO) a été étudié. Cette approche originale repose sur l'utilisation des solutions colloïdales précédemment citées. Sous certaines conditions de dépôt, des réseaux de nano-piliers de TiO_2 ($\varnothing = 150\text{-}200$ nm et $L = 1\text{-}3$ μm) constitués de nanocristaux agglomérés, sont formés de façon hétérogène sur électrode d'or sans recuit à haute température. La nature de la solution et sa dispersion affectent fortement la reproductibilité des résultats. Des analyses par microscopie électronique à balayage couplées à celles de chrono-ampérogrammes mesurés au cours du dépôt suggèrent que ces nanostructures se forment principalement à la surface de la membrane par agrégation des cristaux bloquant l'entrée des pores sur de faibles épaisseurs et non pas au fond des pores, au niveau du substrat. L'influence de différents paramètres de dépôt comme le champ électrique appliqué, le temps de dépôt, la nature de la solution colloïdale et la conductivité a été étudiée pour une suspension de TiO_2 « modèle » (mélange propylène glycol/propylène carbonate). Dans les gammes explorées pour les différents paramètres, seule l'augmentation de la conductivité de la solution colloïdale provoque une amélioration de la pénétration et l'agglomération des nanocristaux à la base de pores indiquant un rôle crucial dans la réussite de ce procédé.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives pour la réalisation à basse température de dépôts denses ou poreux et/ou nanostructurés de TiO_2 anatase qui pourront être explorés et devront être validés dans des cellules solaires de III^{ème} génération.

Par ailleurs, de nombreux points restent à préciser et à exploiter méritant des travaux futurs. Tout d'abord, les mécanismes de polycondensation du réseau Ti-O-Ti en présence des surfactants OA/OM sont à éclaircir. La caractérisation avancée des espèces initialement formées avec le précurseur $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissous en solution éthanolique pourrait apporter des éléments de réponse. La spectrométrie de masse en phase liquide, déjà exploitée pour l'identification des espèces contenues dans les sol/gel photosensibles d'oxyde de titane, apparaît adaptée pour cette étude. Une étude plus précise des conditions de synthèse avec OA/OM ou d'autres surfactants demande à être réalisée. D'autre part, les propriétés d'auto-assemblage des surfactants en solution (OA/OM, ...) sont à explorer car ils peuvent former des structures orientées (réseaux hexagonaux, nanotubes, ...) en micro-émulsions

directes ou inverses sous certaines conditions.¹ En particulier, une collaboration a été initiée pendant cette thèse avec l'équipe « Interface et Systèmes dispersés » de l'INRA de Nantes qui travaille sur les propriétés d'auto-assemblage d'acide gras en solution potentiellement utilisables comme « template » pour la croissance d'oxydes. Ces assemblages, constitués de tubes d'acide gras et dispersés en milieu aqueux, peuvent également s'orienter sous champ électrique.² Cette voie de synthèse, relativement proche de l'ambiante et s'apparentant aux synthèses biomimétiques, est très attrayante.

La technique de dépôt par électrophorèse couplée à la méthode « template » demande à être approfondie, tant au niveau des conditions d'obtention de nano-piliers de TiO₂, qu'au niveau des mécanismes d'infiltration des particules en espace confiné sous champ électrique. Pour valider ce concept, il serait intéressant de travailler avec des membranes en alumine de plus faible épaisseur (100 à 1-5 µm) en phase avec le cahier des charges pour les cellules, ou encore d'étudier les interactions entre la surface d'alumine (hydroxyde d'aluminium) et les nanocristaux car l'aggrégation et la formation de bouchons est un obstacle à la réussite de ce procédé. Une autre stratégie initiée en fin de thèse consiste à exploiter une électrode nanostructurée formée d'un réseau verticalement ordonné de nanofils de métal déposé par électrochimie (or, nickel, cuivre, ...). Un film mince de nanocristaux de TiO₂ pourrait alors être déposé par électrophorèse afin de recouvrir la nanostructure métallique. Ce concept a déjà été validé lors des travaux de L. Bazin³ avec des particules d'oxydes de silicium et d'étain déposées sur une électrode nanostructurée en cuivre.

¹ Correa, N. M.; Silber, J. J.; Riter, R. E.; Levinger, N. E., *Chem. Rev.* **2012**, 112 (8), 4569-4602.

² Fameau, A.-L.; Houinsou-Houssou, B.; Novales, B.; Navailles, L.; Nallet, F.; Douliez, J.-P., *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 341 (1), 38-47.

³ Thèse de l'Université de Toulouse, L. Bazin, *Anodes nanostructurées pour microbatteries 3D Li-ion*. **2009**.

Titre : Nanocristaux de dioxyde de titane à morphologie contrôlée : synthèse, suspensions colloïdales et dépôt par électrophorèse

Le dioxyde de titane, doté de propriétés photoactives uniques, est un matériau clé dans la fabrication d'une cellule photovoltaïque de III^{ème} génération. Dans la stratégie envisagée à l'IMN, son intégration optimale dans ce dispositif nécessite l'élaboration d'une fine couche dense de TiO₂ surmontée par un dépôt nanostructuré et poreux. Afin de fabriquer ces deux couches, un procédé à basse température (< 200°C) a été développé. La première étape de ce travail a porté sur l'étude de la synthèse exploitant l'hydrolyse du précurseur [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈.HCl.7H₂O en milieu alcoolique et en présence de surfactants dans des conditions solvothermales. Diverses morphologies de nanocristaux de TiO₂ anatase (sphère, barre, plaquette rhombique) avec une bonne cristallinité ont pu être obtenues en présence d'acide oléique et/ou d'oleylamine et contrôlées par un choix judicieux des paramètres, en particulier le rapport molaire entre ces deux surfactants.

Ensuite, la surface de ces cristaux a été caractérisée puis optimisée pour permettre la préparation de suspensions colloïdales stables dans des solvants appropriés pour le dépôt par voie humide ou par électrophorèse. Des dépôts denses d'une épaisseur de 25 à 60 nm ont été réalisés par enduction centrifuge alors que des dépôts poreux d'épaisseur modulable (70 nm à 2,2 µm) ont pu être réalisés par électrophorèse sur substrats plans. Enfin, la formation de nano-pilliers de TiO₂ (diamètre ~ 150-200 nm, L ~ 1-3 µm) a été effectuée par électrophorèse confinée dans les pores de membranes nanoporeuses.

Mots-clés : TiO₂ anatase, solvothermale, nanocristaux, surfactants, solutions colloïdales, dépôt par électrophorèse, méthode *template*

Titre : Shape-controlled titanium dioxide nanocrystals : synthesis, colloidal solutions and electrophoretic deposition

Titanium dioxide, owing unique photoactive properties, is a key material for the fabrication of a IIIrd generation photovoltaic cell. In the strategy developed in IMN, its optimal incorporation in this device requires the elaboration of a thin and dense TiO₂ layer surmounted by a nanostructured and porous layer. To make these deposits, a low temperature process (< 200°C) has been developed. First of all, this work has concerned the study of a synthetic strategy based on the hydrolysis of the [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈.HCl.7H₂O precursor in alcoholic media with surfactants in solvothermal conditions. Many different TiO₂ anatase nanocrystal morphologies (spherical, rod-like, rhombic platelets) with a good cristallinity have been obtained with both, oleic acid and/or oleylamine, as surfactants and controlled with a judicious choice of experimental parameters, such as the molar ratio between these two surfactants.

Then, the surface nanocrystals has been characterized and optimized to allow the preparation of stable colloidal solutions in appropriated solvents in order to elaborate deposits by wet or electrophoretic (EPD) routes. Dense TiO₂ layers with a 25 to 60 nm thickness have been realized by spin-coating, whereas porous deposits with tunable thickness (from 70 nm to 2.2 µm) have been performed by EPD on plane substrates. Finally, the formation of TiO₂ nanopillars (diameter ~ 150-200 nm, L ~ 1-3 µm), by electrophoresis confined inside the pores of nanoporous templates, has been performed.

Keywords : anatase TiO₂, solvothermal, nanocrystals, surfactants, colloidal solutions, electrophoretic deposition, template method