



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.

Catherine Pighini

► To cite this version:

Catherine 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.. Matériaux. Université de Bourgogne, 2006. Français. NNT : . tel-00129329v1

HAL Id: tel-00129329

<https://theses.hal.science/tel-00129329v1>

Submitted on 6 Feb 2007 (v1), last revised 13 Mar 2007 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



LABORATOIRE DE RECHERCHES SUR LA RÉACTIVITÉ DES SOLIDES
UMR 5613 - UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE - CNRS
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES - ECOLE DOCTORALE CARNOT

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne
Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique

présentée par Catherine PIGHINI

**Synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase
à distribution de taille contrôlée.
Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et
étude des propriétés de surface.**

soutenue le 30 novembre 2006 devant la commission d'examen :

Président :

M. Gilles BERTRAND Professeur à l'Université de Bourgogne

Rapporteurs :

M. Jean-Pierre JOLIVET Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI

M. Jens KREISEL Chargé de Recherches à l'Institut Polytechnique National
de Grenoble

Examineurs :

Mme Sylvie BEGIN-COLIN Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg

M. Sylvain DUBOIS Professeur à l'Université de Poitiers

M. Frédéric BERNARD Professeur à l'Université de Bourgogne

Directeurs de thèse :

Mme Nadine MILLOT Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne

M. Lucien SAVIOT Chargé de Recherches à l'Université de Bourgogne

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur le Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne. J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Gilles BERTRAND, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de celui-ci. Je le remercie également sincèrement pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement honorée que Monsieur Jean-Pierre JOLIVET, Professeur au Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris IV), ait accepté de rapporter ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour ses remarques scientifiques très enrichissantes.

Que Monsieur Jens KREISEL, Chargé de Recherches au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, reçoive ici l'expression de ma sincère sympathie pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je le remercie également pour le temps qu'il a consacré à cette étude et pour l'intérêt qu'il a porté à mes résultats.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Sylvie BEGIN-COLIN, Professeur à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg pour avoir acceptée de participer à mon jury de thèse. Je la remercie vivement pour m'avoir permis de réaliser les tests photocatalytiques sur mes poudres de TiO_2 et de l'intérêt qu'elle a porté aux résultats de ces expériences.

Je tiens à remercier Monsieur Sylvain DUBOIS, Professeur au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Poitiers, d'avoir accepté de juger ce travail.

Ce travail de recherches a été co-dirigé par Madame Nadine MILLOT, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne et Monsieur Lucien SAVIOT, Chargé de Recherches à l'Université de Bourgogne. Je les remercie pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur bonne humeur quotidienne. J'ai appris énormément, à leurs côtés que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Je remercie Nadine pour ses remarques et la confiance qu'elle a su m'accorder. Je remercie Lucien pour l'intérêt toujours renouvelé qu'il a porté à ce travail et ses judicieux conseils. Je le remercie également pour

Remerciements

m'avoir fait découvrir et apprécier la spectroscopie Raman, le monde de Linux... ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients (minimes!).

Ce travail est le fruit de nombreuses collaborations. Je voudrais remercier pour leur participation : Herrade BIEBER, Valérie KELLER, Nicolas KELLER, Frédéric VILLIÉRAS, Manuel PELLETIER, Olivier HUMBERT, Yves FORT, Hsiang-Lin LIU, Daniel MURRAY, Caleb NETTING, Jean-Pierre BELLAT, Christian PAULIN, Didier STUERGA, Elodie MICHEL-GRESSEL, Olivier HEINTZ, Rémi CHASSAGNON, Marie MESNIER, Farouk AZZAZ.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur Frédéric BERNARD, animateur de l'équipe « MATériaux NAnostrutturés : Phénomènes à l'Interface », pour m'avoir accueillie au sein de celle-ci et d'avoir participé à mon jury de thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il a montré pour ce travail.

Je remercie également Daniel AYMES pour ses judicieux conseils lors de la synthèse de poudres.

Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe « MATériaux NAnostrutturés : Phénomènes à l'Interface » pour leur aides techniques, scientifiques ou administratives. Merci à Florence BARAS, Olivier BIDAULT, Agnès BIROT, Frédéric BOUYER, Sophie LE GALLET, Jean-Claude NIEPCE, Elisabeth SCIORA, Foad NAÏMI.

Merci aux stagiaires et étudiants qui ont participé à ce travail : Eduardo, Jasmine, Florian, Jean-Philippe, Jean-Marie, Julian, Omar, Céline, Cécile, Lucie.

Un grand merci à Anne-Laure, Caroline, Anne, Ludivine, Gwen, Mostapha, Sébastien, Bao-wei et tous les stagiaires qui sont « passés » au 4^{ème} étage pour leur bonne humeur, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils m'ont apportés.

Un merci particulier à toute ma famille et mes amis (en particulier Gwladys) pour leur soutien moral.

Enfin, mes derniers remerciements vont à Thomas pour son soutien, sa patience et pour m'avoir supportée dans la dernière ligne droite (surtout un « fameux » dimanche). **MERCI!**

A mes Grands-Parents

Table des matières

Remerciements	iii
Dedicace	v
Table des matières	vii
Introduction	1
1 Applications de la spectroscopie Raman à l'étude des nanocristaux	7
1.1 La diffusion Raman	7
1.1.1 Principe de la spectroscopie Raman	7
1.1.2 Approche classique	8
1.1.3 Phonons dans TiO ₂ massif	10
1.1.4 Effet de la réduction de la taille des nanocristaux sur le spectre Raman .	12
1.2 Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques	12
1.2.1 Modes de vibrations de TiO ₂ anatase et rutile en spectroscopie Raman .	12
1.2.2 Exemples de la littérature pour TiO ₂ anatase	14
1.2.2.1 Effets de la taille des nanocristaux sur la bande $E_{g(ref)}$	14
1.2.2.2 Effets de la non-stœchiométrie sur la bande $E_{g(ref)}$	17
1.2.2.3 Effets de la pression sur la bande $E_{g(ref)}$	18
1.2.2.4 Conclusions	19
1.2.3 Exemples de la littérature pour SnO ₂	19
1.2.4 Le modèle de confinement de phonons : un moyen de relier déplacement et élargissement des raies Raman à la taille des cristaux	21
1.2.5 Limites de ce modèle et conclusions	25
1.3 Les modes de vibrations acoustiques	26
1.3.1 Les vibrations acoustiques dans les nanocristaux	26
1.3.1.1 Cas d'un système à une dimension : analogie avec une corde . .	26
1.3.1.2 Cas d'un système à trois dimensions : les nanocristaux	27
1.3.1.2.1 Spectroscopie Raman : règles de sélection	27
1.3.1.2.2 Calcul de la taille des nanocristaux à partir des énergies de vibrations	27

1.3.2	Exemples de la littérature	29
1.3.2.1	La diffusion par les modes acoustiques des nanocristaux de TiO_2	29
1.3.2.2	La diffusion par les modes acoustiques des nanocristaux de SnO_2	30
1.3.3	Limites de ce modèle et conclusions	31
1.4	Le choix des matériaux modèles	32
1.4.1	Caractéristiques structurales et applications de TiO_2 , SnO_2 et ZnS	32
1.4.1.1	Le dioxyde de titane TiO_2	33
1.4.1.2	Le dioxyde d'étain SnO_2	34
1.4.1.3	Le sulfure de zinc ZnS	35
1.4.2	Stabilité thermodynamique des différentes phases de TiO_2 et de ZnS . . .	36
1.4.2.1	Stabilité des phases TiO_2 anatase et rutile	37
1.4.2.2	Stabilité des phases ZnS sphalérite et wurtzite	39
1.5	Conclusions	39
2	Synthèses et caractérisations de nanocristaux de TiO_2 de taille et distribution de taille contrôlées : apport de la spectroscopie Raman	43
2.1	A la recherche de procédés conduisant à des lots de nanopoudres de TiO_2 monodisperses en taille : approche bibliographique et quelques essais	43
2.1.1	Essais de séparation de tailles par des méthodes physiques	44
2.1.1.1	Séparation par centrifugation	44
2.1.1.2	Séparation par électrophorèse capillaire	45
2.1.2	Le broyage d'une poudre de TiO_2 : procédé pour obtenir des lots de poudres monodisperses en taille?	47
2.1.3	Condensation de Ti^{4+} en solution aqueuse : approche bibliographique . .	48
2.1.4	Thermohydrolyse activée par chauffage micro-ondes	50
2.1.5	Synthèses de nanocristaux d'oxydes en milieu organique	52
2.1.5.1	Synthèses par réduction d'un sel métallique en milieu organique : premiers essais	52
2.1.5.1.1	Principe de ces synthèses	52
2.1.5.1.2	Synthèses et caractérisations de TiO_2	53
2.1.5.2	Synthèse de nanocristaux à partir de précurseurs organométalliques : approche bibliographique	54
2.1.5.3	Conclusions	55
2.1.6	Conclusions sur ces voies de synthèses	55
2.2	Synthèses et caractérisations de nanopoudres TiO_2 par hydrolyse d'alcoxydes de titane Ti(OR)_4 : poudres « chimie douce »	55
2.2.1	Principe de l'hydrolyse d'un alcoxyde	56
2.2.2	Synthèse de TiO_2 par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane	56

2.2.3	Caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique et mesures de surface spécifique des poudres « chimie douce »	57
2.2.3.1	Caractérisations de la poudre brute	57
2.2.3.2	Obtention de l'anatase par traitement thermique	58
2.2.4	Modifications du spectre Raman lors des traitements thermiques de la poudre « chimie douce »	61
2.2.4.1	Comparaison entre la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman	62
2.2.4.2	Evolution de la bande $E_{g(ref)}$ lors des traitements thermiques de la poudre de TiO_2 « chimie douce »	62
2.2.4.3	Etude des modes acoustiques de la poudre de TiO_2 « chimie douce » lors de traitements thermiques : détermination de la distribution de taille	63
2.2.5	Conclusions	64
2.3	Synthèses et caractérisations de nanopoudres de TiO_2 par microémulsion inverse	65
2.3.1	Approche bibliographique	65
2.3.2	Synthèses par microémulsion inverse à partir d'alcoxydes de titane	66
2.3.3	Caractérisations par ATG, diffraction des rayons X, mesures de surface spécifique et microscopie électronique en transmission	67
2.3.4	Caractérisations par spectroscopie Raman des poudres ME-1T et ME-2T	72
2.3.5	Conclusions	73
2.4	Synthèses et caractérisations de nanopoudres de TiO_2 en milieu hydrothermal continu	74
2.4.1	Approche bibliographique de la synthèse hydrothermale de TiO_2	75
2.4.1.1	La synthèse de TiO_2 en réacteur fermé	75
2.4.1.2	La synthèse de TiO_2 en continu	76
2.4.2	Synthèses en continu de nanopoudres de TiO_2 dans des conditions sous et supercritiques à partir d'ALT	77
2.4.2.1	Choix du précurseur	77
2.4.2.2	Les synthèses réalisées dans ce travail	78
2.4.3	Caractérisations par DRX, mesures de surfaces spécifiques et MET des poudres de TiO_2 obtenues en continu dans les conditions sous et supercritiques	80
2.4.4	Etude par spectroscopie Raman des poudres de TiO_2 hydrothermales pour les modes optiques et pour les modes acoustiques	85
2.4.4.1	Evolution de la bande $E_{g(ref)}$ pour les poudres hydrothermales	85
2.4.4.2	Evolution du pic « basses fréquences » pour les poudres hydrothermales	88

2.4.4.3	Comparaison des distributions de tailles obtenues à partir des micrographies MET et des spectres Raman « basses fréquences »	89
2.4.5	Caractérisation par absorption infrarouge lointain : approche complémentaire à la spectroscopie Raman « basses fréquences »	91
2.4.6	Valorisation des poudres de TiO_2 hydrothermales : tests photocatalytiques	93
2.4.6.1	Approche bibliographique	93
2.4.6.2	Tests photocatalytiques	95
2.4.6.3	Conclusions des tests photocatalytiques	98
2.5	Conclusions sur les différentes voies de synthèses développées	98
3	Synthèses et caractérisations de nanopoudres de ZnS et SnO_2 : étude par spectroscopie Raman « basses fréquences »	101
3.1	L'exemple de ZnS	101
3.1.1	Synthèse et caractérisations du sulfure de zinc ZnS	101
3.1.1.1	Synthèse de ZnS par précipitation	102
3.1.1.2	Caractérisations de la poudre de ZnS (DRX, MET, BET)	103
3.1.1.3	Caractérisation par spectroscopie Raman de la poudre de ZnS	104
3.1.1.4	Caractérisation par spectroscopie UV-visible de la poudre de ZnS	105
3.1.1.5	Conclusions	106
3.2	L'exemple de SnO_2	107
3.2.1	Synthèse et caractérisations du dioxyde d'étain SnO_2	107
3.2.1.1	Synthèse par thermohydrolyse micro-ondes de SnO_2	107
3.2.1.2	Caractérisations de SnO_2 par DRX et MET	107
3.2.1.3	Caractérisations par spectroscopie Raman des nanopoudres de SnO_2	109
3.2.1.4	Conclusions	110
3.3	Conclusions sur l'utilisation de la spectroscopie Raman « basses fréquences » appliquée à ZnS et SnO_2	111
4	Etude des propriétés de surface dans le cas de l'adsorption d'eau sur des nanocristaux de TiO_2 : apport de la spectroscopie Raman	113
4.1	Généralités sur l'adsorption d'eau sur TiO_2	114
4.2	Adsorption d'eau sur les nanopoudres de TiO_2 hydrothermales	117
4.2.1	Isotherme d'adsorption d'eau sur la poudre TiO_2 HT-4	117
4.2.2	Chimie de surface des poudres de TiO_2 : étude de la valence du titane et des groupes hydroxyles par XPS	120
4.2.3	Analyse des différents sites d'adsorption sur la surface de TiO_2 HT-4 par volumétrie en quasi-équilibre	123
4.2.4	Conclusions	128

4.3	Essais de spectroscopie Raman sous vide	128
4.3.1	Evolutions structurales de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lors de l'adsorption d'eau : rappels	128
4.3.2	Evolutions du spectre Raman pour les nanocristaux de TiO_2 anatase . .	129
4.3.2.1	Evolution de la bande $E_{g(ref)}$ de la poudre HT-2	130
4.3.2.2	Evolution du pic « basses fréquences » de la poudre HT-2 . . .	132
4.3.3	Conclusions	135
4.4	Conclusions sur l'adsorption d'eau sur TiO_2	135
Conclusions et Perspectives		137
Bibliographie		143
A Caractéristiques des instruments utilisés		159
B Détermination de la taille des nanoparticules de TiO_2 à partir la raie $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} en spectroscopie Raman		161
C Analyses des profils de raies de diffraction		165
D Analyses des images HRTEM		171
E Les mesures de surfaces spécifiques		175
F La spectroscopie XPS		177
G Valorisations de ces travaux		179
Table des figures		183
Liste des tableaux		191

Introduction

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux Nanostructurés : Phénomènes à l'Interface » du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne. La problématique de cette équipe de recherches est l'élaboration, la caractérisation et la compréhension des propriétés granulo-dépendantes des matériaux nanostructurés.

Le contexte de cette étude

A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques et chimiques des matériaux présentent des modifications parfois spectaculaires comparées à celles des matériaux dits « à gros grains ». Un exemple emprunté à l'industrie cosmétique montre que le degré de filtrage des rayons UV est directement lié à la taille des nanoparticules de TiO_2 contenues dans les crèmes solaires (Fig 1.a). La figure 1.b illustre les effets quantiques qui apparaissent dans les matériaux semi-conducteurs quand leurs dimensions diminuent. Eclairés en ultraviolet, ces nanocristaux émettent de la lumière dont la longueur d'onde varie en fonction de la taille. Ces matériaux peuvent, par exemple, être utilisés comme marqueurs luminescents de systèmes biologiques.

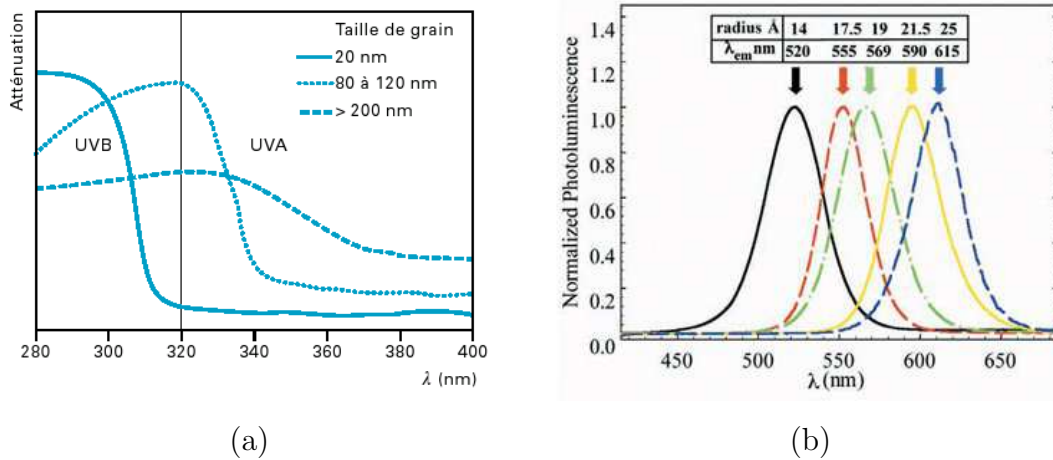


FIG. 1 – (a) Limite d'absorption UV de TiO_2 en fonction de la taille des grains [1]. (b) Photoluminescence de cœur/couronne CdSe/ZnS pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm [2].

Etat intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, une nanoparticule possède des propriétés chimiques (réactivité de surface, catalyse...) et physiques (structurales, magnétiques, électriques, optiques...) originales qui résultent de deux effets importants : l'effet de dimensionnalité et l'effet de surface [3]. L'effet de dimensionnalité, ou confinement, est lié au petit volume de matière considéré, c'est-à-dire à la taille finie de l'objet. Cet effet intervient quand une propriété dépend d'une grandeur caractéristique. L'évolution de cette propriété en fonction de la taille des nanocristaux peut être non monotone et présenter un extremum lorsqu'il y a accord parfait entre la taille du nanocristal et la grandeur caractéristique de la propriété. Les exemples de la figure 1 illustrent cet effet de dimensionnalité. Pour la photoluminescence, le diamètre de l'exciton est la grandeur caractéristique. Dans le cas des propriétés électriques, la grandeur caractéristique est la taille des domaines ferroélectriques. Ainsi, dans le cas du titanate de baryum, matériau très étudié au sein de l'équipe par le passé, la taille de grains optimale pour la permittivité électrique est de 750 nm environ [4, 5].

L'effet de surface est lié à la forte proportion des atomes de surface. Alors que dans un matériau massif (100 nm et plus) cette proportion est négligeable, elle peut atteindre 50% par exemple pour des particules de 3 nm de diamètre. Les propriétés des nanomatériaux sont, par conséquent, modifiées par rapport à celles des matériaux classiques. Il en résulte une réactivité extrêmement élevée ainsi qu'une énergie de surface considérable capable de stabiliser des structures cristallines inhabituelles aux conditions normales de température et de pression. C'est le cas, par exemple, de ZrO_2 tétragonal, de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de TiO_2 anatase [6]. Il est cependant évident que les effets de dimensionnalité et les effets de surface peuvent coexister dans un même matériau.

La compréhension et la maîtrise des propriétés des solides à une échelle toujours plus petite constituent un objectif de recherche universel et fondamental dont le but est l'obtention d'un matériau aux propriétés contrôlées. La synthèse des nanomatériaux à taille de grains parfaitement maîtrisée et les caractérisations structurales, morphologiques et chimiques des nanomatériaux sont par conséquent une étape nécessaire à la compréhension de ces phénomènes.

Les objectifs de ce travail

Afin d'étudier la granulo-dépendance des propriétés des matériaux, il est nécessaire de disposer de lots de poudres avec une distribution granulométrique resserrée. Le premier objectif de cette thèse est donc d'obtenir des poudres de taille nanométrique avec une distribution de taille la plus étroite possible. Dans ce but, de multiples protocoles de synthèse ont été testés. Certaines synthèses ont été privilégiées en raison soit de leur potentialité de transfert industriel (synthèse en continu) soit de leur simplicité de mise en œuvre (précipitation).

Parmi les techniques de caractérisations les plus utilisées pour déterminer la taille des cristallites nanométriques, la diffraction des rayons X est souvent privilégiée. Cependant cette

méthode atteint ses limites pour des cristallites dont la taille est inférieure à 10 nanomètres à cause de l'élargissement des raies de diffraction qui peut conduire au recouvrement de celles-ci. Le deuxième objectif de ce travail est de montrer que la spectroscopie Raman, étant sensible aux ordres à courtes distances, pourrait permettre de caractériser des poudres de tailles de grains de l'ordre de 10 nm voire moins. Ceci rendrait cette technique complémentaire à la diffraction des rayons X.

Enfin, de nombreuses molécules (H_2O , CO_2 , etc...) s'adsorbent à la surface des matériaux. Les nanomatériaux sont encore plus sensibles à cette pollution puisque les phénomènes de surface sont exacerbés. De précédentes études menées au L.R.R.S. ont montré la non-linéarité de l'évolution du paramètre de maille dans le cas de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) lors de l'isotherme d'adsorption d'eau et notamment la diminution de celui-ci lors de la désorption [7]. L'objectif est ici d'utiliser la spectroscopie Raman *in-situ* pour suivre la désorption de l'eau présente en surface des nanocristaux de TiO_2 et étudier l'influence de l'état d'adsorption sur le spectre.

L'organisation de ce mémoire

Ce document est composé de quatre parties principales :

- La première partie présente la spectroscopie Raman et son application à l'étude des nanocristaux. A partir d'exemples tirés de la littérature, nous expliquerons les avantages et les inconvénients des deux modèles utilisés pour déterminer la taille des cristallites à partir d'un spectre Raman : le modèle de confinement de phonons et le modèle appliqué aux modes de vibrations acoustiques. Cette étude a été menée autour de trois matériaux modèles : le dioxyde de titane TiO_2 anatase, le dioxyde d'étain SnO_2 et le sulfure de zinc ZnS . Nous discuterons de leur choix et de leur stabilité en fonction de la taille des nanocristaux et de leur état de surface.
- La deuxième partie concerne les synthèses et les caractérisations de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée. Afin d'obtenir des lots de poudres les plus monodisperses possibles, plusieurs voies de synthèses ont été envisagées. Trois types de synthèses seront particulièrement développés : la synthèse par précipitation à partir d'alcoxydes, la synthèse par microémulsion inverse et la synthèse hydrothermale en continu et en conditions sous et supercritiques. La caractérisation des poudres obtenues a été effectuée par diffraction des rayons X, par microscopie électronique et par des mesures de surface spécifique. L'analyse des modes de vibrations optiques et acoustiques a permis de déterminer la taille et la distribution de taille de ces poudres. Des mesures d'absorption infrarouge lointain complémentaires à l'étude des modes de vibrations acoustiques ont été menées. Enfin, des tests photocatalytiques ont été réalisés sur les poudres obtenues par synthèse hydrothermale ; ces tests ont été comparés à ceux obtenus pour une poudre

de référence (TiO_2 P25 Degussa).

- L'étude des modes acoustiques de ZnS et SnO_2 constitue la troisième partie de ce mémoire. Ce chapitre permet de confirmer la pertinence de l'approche par spectroscopie Raman « basses fréquences » pour déterminer la taille et la distribution de tailles de nanopoudres. Ces deux poudres ont été préparées par précipitation pour le sulfure de zinc et par thermohydrolyse activée par micro-ondes pour SnO_2 .
- Enfin, le dernier chapitre aborde l'influence de l'état d'adsorption de la surface des nanocristaux de TiO_2 obtenus par synthèse hydrothermale, sur leur structure. L'isotherme d'adsorption d'eau de TiO_2 a été analysée. Les divers sites d'adsorption de la surface des nanopoudres ont été étudiés par volumétrie en quasi-équilibre basse pression. La composition chimique de surface a été déterminée par XPS. L'influence de la désorption des molécules sur les modes acoustiques et optiques lors des expériences de spectroscopie Raman *in-situ* est présentée.

Chapitre 1

Applications de la spectroscopie Raman à l'étude des nanocristaux

LA spectroscopie Raman est très utilisée pour caractériser les phases présentes dans un matériau mais très peu pour déterminer la taille ainsi que la distribution granulométrique des nanoparticules. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'évolution du spectre lors de la réduction de la taille des nanocristaux. Cet effet de taille se manifeste sur les modes de vibrations optiques, d'une part, et sur les modes de vibrations acoustiques, d'autre part. Le modèle de confinement de phonons et les énergies de vibrations acoustiques déduites du modèle de Lamb permettent de relier l'évolution du spectre à la taille des nanocristaux. Pour ce travail, il est nécessaire d'opter pour des matériaux modèles adaptés. Trois matériaux ont été choisis : deux oxydes, TiO_2 et SnO_2 , et un sulfure, ZnS . Si TiO_2 et SnO_2 font l'objet de nombreuses publications dans ce domaine, il n'existe, à notre connaissance, aucune publication sur la caractérisation par spectroscopie Raman « basses fréquences » sur ZnS .

1.1 La diffusion Raman

L'interaction rayonnement-matière conduit à de nombreux phénomènes physiques différents : la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique) de la radiation excitatrice par le milieu, etc... La diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière) permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau.

1.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est, avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons ou de rayons X, une spectroscopie vibrationnelle. L'effet Raman a été découvert en 1922 par le physicien indien C. V. Raman (prix Nobel de physique en 1930). Le principe physique repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Lors de l'interaction des photons avec la matière, un photon incident peut être détruit et conduire à l'émission d'un

photon diffusé et à la création ou l'annihilation d'une vibration (phonon dans un cristal). Ce processus est appelé diffusion Stokes si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident et diffusion anti-Stokes sinon. Cet effet étant très faible, typiquement un million de fois moins intense que la diffusion élastique, il est donc très difficile à observer.

Ainsi, dans les années 1940 et 50, la spectroscopie infrarouge est privilégiée au détriment de la spectroscopie Raman considérée comme réservée à des spécialistes. Dans les années 1960, celle-ci commence à se développer. En effet, l'apparition des lasers qui permettent de bénéficier de sources de lumière monochromatiques intenses et les progrès en optique, microélectronique et informatique (photomultiplicateur puis plus tard caméra CCD (Charged Coupled Device)...) se sont traduits par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications. Ainsi, l'utilisation de la spectroscopie Raman a été favorisée notamment dans le domaine de la caractérisation des matériaux.

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques μm^3) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin). La très faible diffusion de la molécule d'eau fait de l'effet Raman un outil de choix pour l'étude des solutions aqueuses. De plus, cette technique est susceptible d'applications nombreuses même dans des milieux peu accessibles (hautes pressions, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

Néanmoins, les matériaux étudiés doivent être stables vis-à-vis de l'échauffement dû au laser. De plus, la spectroscopie Raman souffre fortement du phénomène de photoluminescence (forte émission lumineuse venant de l'échantillon et qui peut masquer le faible effet Raman). La gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir de ce problème, le spectre Raman se déplaçant avec l'excitation au contraire de la photoluminescence. Un choix judicieux de la longueur d'onde du rayonnement incident peut donc améliorer la détection Raman en s'écartant de la zone spectrale de photoluminescence.

1.1.2 Approche classique

Lorsqu'un cristal est excité par une onde électromagnétique, les électrons se déplacent par rapport au noyau de l'atome créant un moment dipolaire électrique. La réponse du système de charges va alors être dictée par la susceptibilité diélectrique χ du milieu qui détermine la capacité du cristal à se déformer sous l'effet du champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ de la lumière incidente. La polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$, à la position $\vec{r}$ et au temps t , est définie à partir du tenseur susceptibilité $\chi(\vec{r}, t)$ et de $\vec{E}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre, c'est-à-dire les vibrations du réseau atomique, module la susceptibilité diélectrique χ . Si on considère que les vibrations dans un cristal sont des ondes planes $\vec{u}(\vec{r}, t)$, de fréquence Ω et de vecteur d'onde $\vec{q}$, cette dépendance peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\chi(\vec{r}, t) = \chi_0 + \left(\frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial \vec{u}(\vec{r}, t)} \right)_0 \vec{u}(\vec{r}, t) \quad \text{avec} \quad \vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \Omega t) \quad (1.2)$$

Le champ électrique incident, sous la forme d'une onde plane électromagnétique de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ et de fréquence ω_i s'écrit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (1.3)$$

La combinaison des équations (1.1), (1.2) et (1.3) permet d'explicitier la polarisation sous la forme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_0 \vec{u}_0}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{u}} \right)_0 (\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \Omega)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \Omega)t]) \quad (1.4)$$

Le premier terme est associé à une radiation émise correspondant à la diffusion Rayleigh, radiation diffusée avec la même fréquence ω_i que la lumière incidente. Le deuxième terme traduit l'émission de deux rayonnements de fréquences égales à $(\omega_i - \Omega)$, appelé diffusion Stokes et $(\omega_i + \Omega)$, appelé diffusion anti-Stokes. Le déplacement Raman correspond à $(\omega_i \pm \Omega)$. L'approche classique prédit la même intensité pour la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes. Expérimentalement, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes. Ceci peut être décrit par une approche quantique du phénomène qui ne sera pas détaillée ici.

L'approche classique simple permet de mettre en lumière les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman dans un cristal : la conservation de l'énergie et la conservation du vecteur d'onde permise par la symétrie de translation du cristal.

$$\omega_i = \omega_d \pm \Omega \quad \text{et} \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} \quad (1.5)$$

ω_i et $\vec{k}_i$ caractérisent le rayonnement incident, ω_d et $\vec{k}_d$ le rayonnement diffusé et Ω et $\vec{q}$ la vibration de réseau.

La figure 1.1 représente la conservation de l'énergie lors de la diffusion Raman et lors de la diffusion Rayleigh. Le niveau intermédiaire virtuel n'a pas de signification physique réelle au sens où le processus Raman fait intervenir deux photons au cours de la même étape. Seuls les états électroniques initiaux et finaux doivent être des états électroniques réels. Dans le cas où un niveau électronique réel proche en énergie du niveau intermédiaire virtuel existe, le processus

1.1. La diffusion Raman

peut être résonnant ce qui se traduit par une plus grande probabilité de transition, donc un signal Raman plus intense.

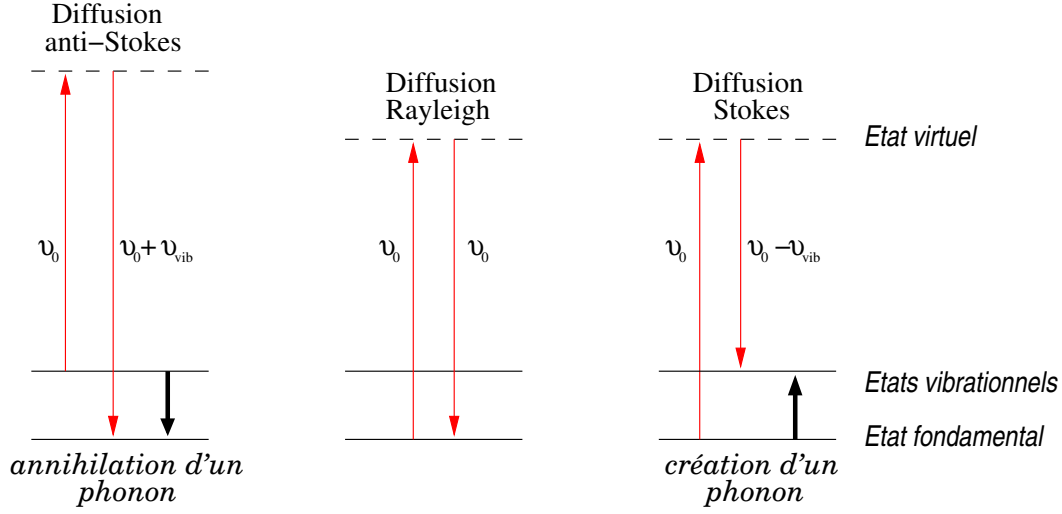


FIG. 1.1 – Schéma des différentes transitions mises en jeu lors de la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh.

1.1.3 Phonons dans TiO_2 massif

Les courbes de dispersion de phonons (vibrations) qui établissent la relation entre fréquence ω et vecteur d'onde $\vec{q}$ sont déterminées par diffusion inélastique de neutrons (ou de rayons X). La figure 1.2 représente la courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile.

Des cristaux à N atomes par maille possèdent $3N$ branches de phonons. Les modes de vibrations se répartissent en 3 branches acoustiques et en $(3N - 3)$ branches optiques. Pour des cristaux ne possédant qu'un atome par maille, tels que l'or ou l'argent, il n'y a donc que des branches acoustiques. De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses).

Un moment dipolaire électrique est associé aux vibrations optiques dans les matériaux polaires. Ces vibrations correspondent aux $(3N - 3)$ branches supérieures des courbes de dispersion de phonons, dont la dérivée est nulle au centre de la zone de Brillouin. Leur dénomination optique vient du fait que dans un cristal polaire tel que NaCl , ces modes peuvent interagir avec les ondes électromagnétiques. Pour un mode optique, les ions vibrent en opposition de phase : les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau se rapprochent et s'éloignent les uns des autres en créant un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps. Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement.

Les vibrations acoustiques correspondent aux trois branches inférieures, dont la fréquence s'annule au centre de la zone de Brillouin. Pour ces modes, les ions se déplacent en phase. De même, les phonons acoustiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LA et TA respectivement. Il y a une branche LA et deux branches TA qui peuvent être éventuellement dégénérées.

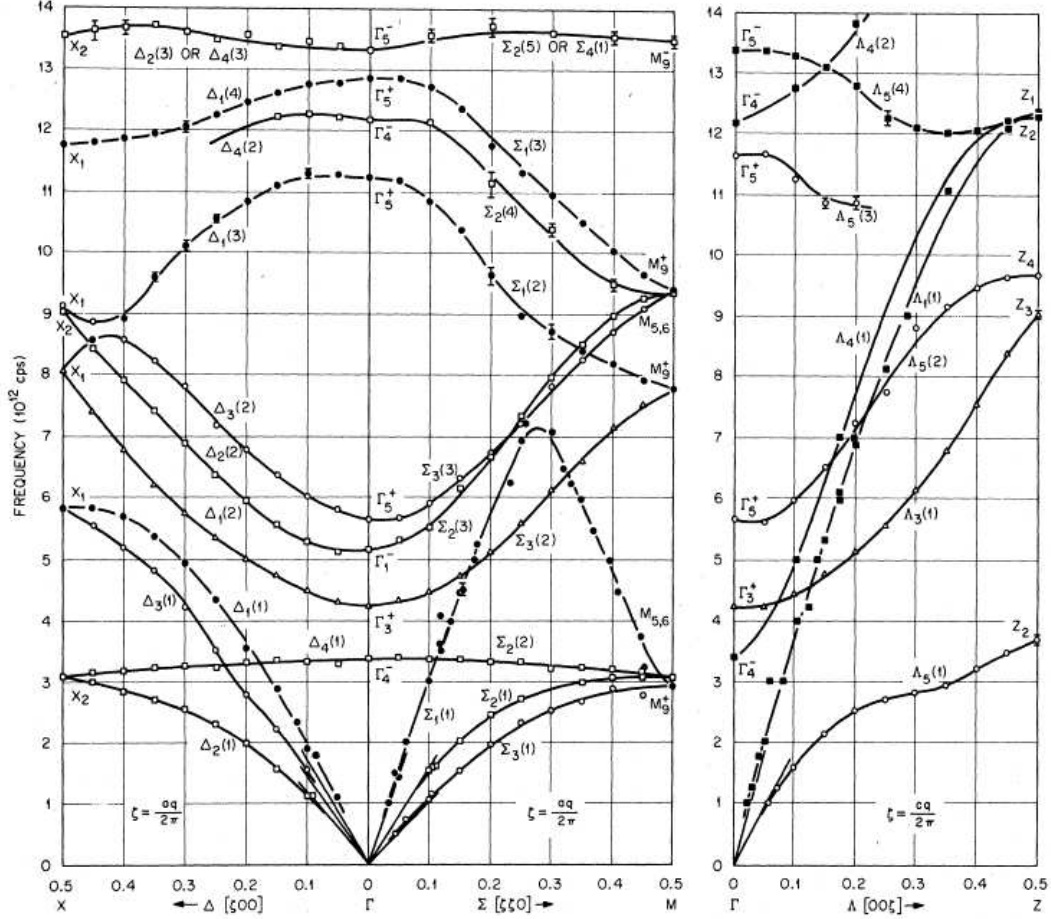


FIG. 1.2 – Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile suivant les directions $[\xi 00]$, $[\xi \xi 0]$ et $[00\xi]$ déterminée par diffusion inélastique de neutrons d'après Traylor [8]. La bande B_{1g} correspond à la bande Γ_3^+ .

La dispersion des modes optiques près du centre de la zone de Brillouin a une dérivée nulle. On peut donc considérer que $q = 0$ lorsqu'on s'intéresse à ces modes. Pour les modes acoustiques, la pente des courbes de dispersion au voisinage du centre de la zone de Brillouin, qui est non nulle, est la vitesse du son (longitudinale ou transverse). La diffusion par les modes acoustiques, connue sous le nom de diffusion Brillouin, est observable pour les décalages Raman de quelques cm^{-1} . Ce type de diffusion est en général impossible à observer avec un montage de spectroscopie Raman usuel. En effet, il faut pouvoir enregistrer les fréquences proches de la raie Rayleigh.

1.1.4 Effet de la réduction de la taille des nanocristaux sur le spectre Raman

La diffusion Raman dans un cristal est régie par les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde (Eq. 1.5). Si l'énergie est toujours conservée dans le processus Raman lorsque la taille des cristaux diminue, en revanche la symétrie de translation est rompue et le vecteur d'onde n'est plus conservé. En conséquence, le spectre Raman d'un nanocristal sera sensiblement différent de celui d'un cristal infini du même matériau. Pour les modes optiques, la modification se traduit par le déplacement et l'élargissement des bandes Raman. Pour les modes acoustiques, la diffusion par ces modes devient observable sur le spectre Raman et se traduit par l'apparition d'un pic au pied du pic de diffusion Rayleigh.

Ces modifications du spectre Raman pour les modes optiques et acoustiques peuvent être reliées à la taille des nanocristaux par différents modèles qui seront développés dans les paragraphes 1.2 et 1.3.

1.2 Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques

Nous venons de voir d'un point de vue qualitatif que la réduction de la taille des nanocristaux entraîne, dans le cas des modes optiques, l'élargissement et le déplacement de bandes Raman. Cet effet a été décrit de nombreuses fois dans la littérature pour deux des matériaux modèles choisis, TiO_2 et SnO_2 . Pour ces deux oxydes, les exemples tirés de la littérature pourront nous permettre de comprendre de quelle façon est affecté le spectre Raman lors de la diminution de taille des grains.

1.2.1 Modes de vibrations de TiO_2 anatase et rutile en spectroscopie Raman

La figure 1.3 représente le spectre Raman de deux formes cristallines de TiO_2 : la forme anatase et la forme rutile.

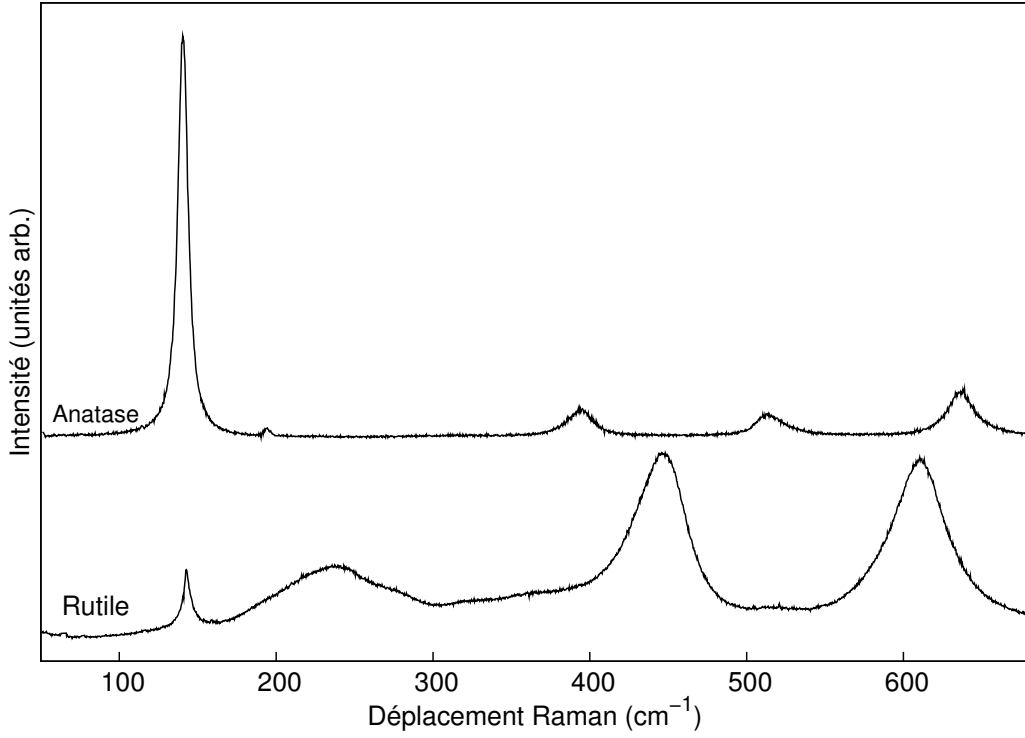


FIG. 1.3 – Spectres Raman de TiO_2 rutile et TiO_2 anatase. La bande située à 250 cm^{-1} sur le spectre du rutile est due à une transition à 2 phonons [9].

La maille anatase est tétragonale et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{19} (I_{41}^{41}md)$. La maille primitive de l'anatase (et du rutile) possède deux groupements TiO_2 (donc 6 atomes) par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles ($3 \times 6 - 3$). La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (1.6)$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 6 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [10].

Comme l'anatase, le rutile est tétragonal et appartient au groupe d'espace $D_{4h}^{14} (P_{42}^{42}nm)$. Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \quad (1.7)$$

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les quatre modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge et le mode A_{2g} est silencieux [9].

1.2. Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques

Le tableau 1.1 résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures, obtenue par l'analyse de la théorie des groupes.

Anatase [10]		Rutile [9]	
Mode	Fréquence (cm^{-1})	Mode	Fréquence (cm^{-1})
E_g	144 ^a	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612
A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

^aLa bande E_g à 144 cm^{-1} sert de référence et sera appelée $E_{g(ref)}$ dans la suite de ce travail.

TAB. 1.1 – Fréquences des différentes bandes Raman de TiO_2 anatase et rutile.

Dans la suite, nous nous intéresserons à l'évolution de la bande E_g à 144 cm^{-1} de l'anatase en fonction de la taille des nanocristaux parce qu'elle est la plus intense et la plus fine ce qui facilite l'observation de ses déplacements. Cette raie sera nommée $E_{g(ref)}$. Cette bande est également celle qui est utilisée dans la littérature.

1.2.2 Exemples de la littérature pour TiO_2 anatase

La bande $E_{g(ref)}$, située à 144 cm^{-1} , dans le spectre Raman de l'anatase est la bande qui subit les plus grandes modifications lors de la réduction de taille des cristaux. Ainsi il est possible de quantifier le déplacement et l'élargissement de cette raie en fonction de la taille des cristaux.

1.2.2.1 Effets de la taille des nanocristaux sur la bande $E_{g(ref)}$

De nombreux auteurs [11–19] ont rapporté le déplacement et l'élargissement de la bande Raman $E_{g(ref)}$ pour des nanocristaux de TiO_2 synthétisés par différentes voies (sol-gel, chimie douce, pyrolyse). Leurs résultats sont résumés dans les figures 1.4 et 1.5. Ces deux figures montrent que le déplacement et l'élargissement de cette bande sont notables pour des tailles de cristallites inférieures à 15 nm. Au-delà de cette taille, aucune modification du spectre Raman n'est observée. Dans un souci de cohérence et afin de comparer les résultats de différents auteurs, la position et la largeur expérimentale ont été ramenées à la position et la largeur de référence choisies par chaque auteur. ΔE correspond à la différence $\Delta E = E_{g(exp)} - E_{g(ref)}$ et l'élargissement $\Delta\Gamma$ à la différence $\Delta\Gamma = \Gamma_{exp} - \Gamma_{ref}$. Dans les deux cas, la dispersion des points suivant les auteurs est assez importante. Ces différences peuvent provenir des différents types

de synthèses de TiO_2 ou lors du calcul de la taille des cristallites par diffraction des rayons X.

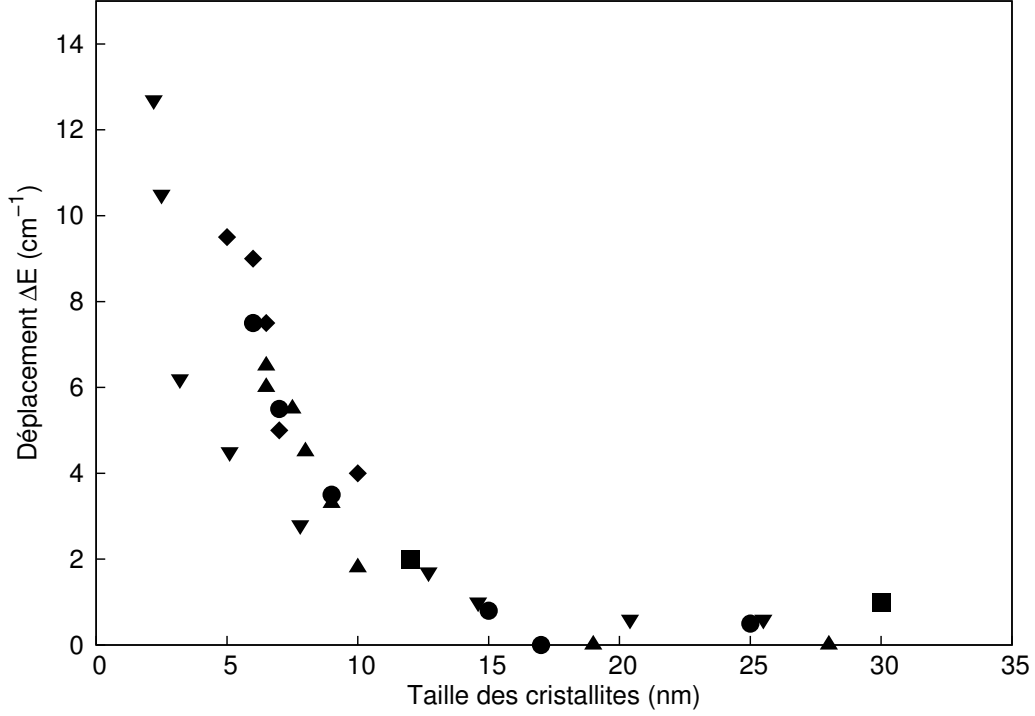


FIG. 1.4 – Déplacement $\Delta E = E_{g(\text{exp})} - E_{g(\text{ref})}$ par rapport à la position de référence de la bande $E_{g(\text{ref})}$ ($E_{g(\text{ref})} = 142 \text{ cm}^{-1}$ pour [11, 14], 143 cm^{-1} pour [12, 20] et 144 cm^{-1} pour [13]) de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Kelly et al. • [11], Zhu et al. ▼ [12], Zhang et al. ▲ [13], Pottier et al. ◆ [14], Choi et al. ■ [20].

Quelques résultats issus de la littérature sont repris afin d'illustrer concrètement l'effet de taille sur la bande Raman $E_{g(\text{ref})}$. Kelly et al. [11] observent que la diminution de la taille (gamme 5-25 nm) des cristaux d'un aérogel de TiO_2 entraîne un élargissement asymétrique et un déplacement vers les hautes fréquences de la bande $E_{g(\text{ref})}$ ($E_{g(\text{exp})} > E_{g(\text{ref})}$). La taille, la distribution de taille ainsi que la morphologie de cet aérogel sont modifiées par des traitements thermiques. A une taille moyenne fixée, un élargissement de la distribution de taille produit un faible déplacement vers les basses fréquences. Ainsi, l'élargissement de la distribution de taille et la diminution de la taille moyenne des nanocristaux entraînent un déplacement de la bande $E_{g(\text{ref})}$ dans des sens opposés. En outre, cet élargissement est plus marqué pour une taille de 4 nm que pour une taille de 11 nm. Cependant, le déplacement dû à l'élargissement de la distribution de taille est beaucoup plus faible que celui dû à l'effet de taille. La taille des nanocristaux influence donc plus la position de la bande $E_{g(\text{ref})}$.

Zhu et al. [12] montrent les mêmes effets de dépendance de la taille pour des nanocristaux de TiO_2 obtenues par hydrolyse du butoxyde de titane (gamme de taille : 2-25 nm). La croissance

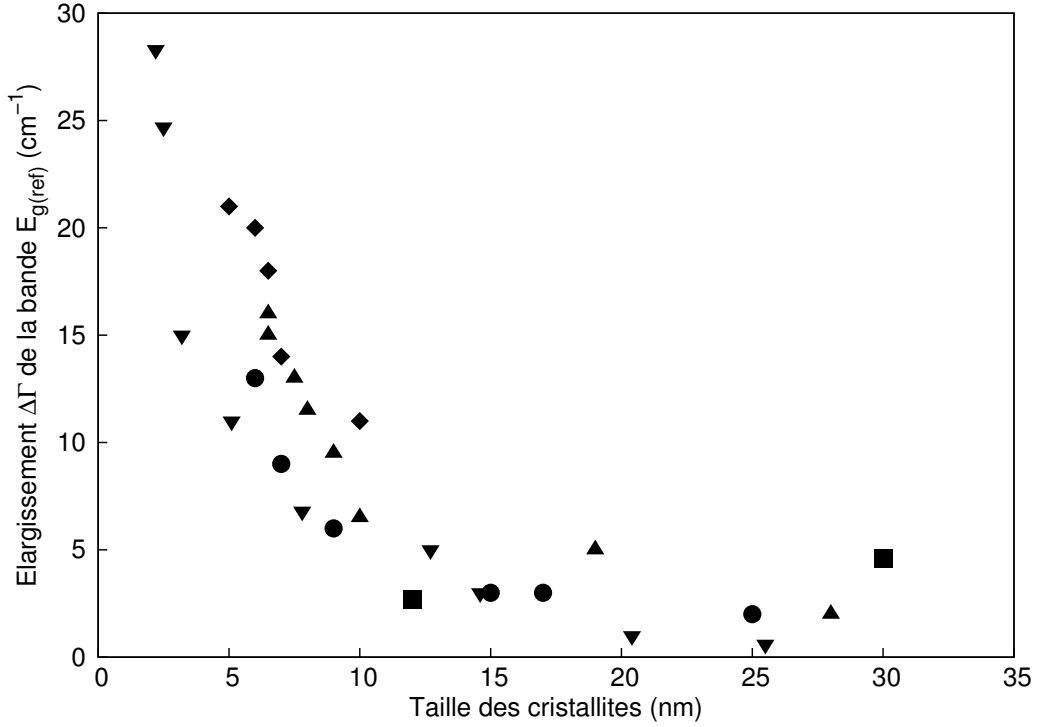


FIG. 1.5 – *Elargissement $\Delta\Gamma = \Gamma_{exp} - \Gamma_{ref}$ par rapport à la largeur à mi-hauteur de référence : 7 cm^{-1} pour [11–14] et $8,5 \text{ cm}^{-1}$ pour [20], de la bande $E_{g(ref)}$ de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Kelly et al. ● [11], Zhu et al. ▼ [12], Zhang et al. ▲ [13], Pottier et al. ◆ [14], Choi et al. ■ [20].*

des nanocristaux se fait aussi par traitement thermique. La diffraction des rayons X montre la présence d'un mélange brookite-anatase pour une température de traitements thermiques inférieure à 600°C et l'apparition de rutile au-dessus de cette température. Le modèle qu'ils utilisent (expliqué au paragraphe 1.2.4) permet de relativement bien prendre en compte le déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ ainsi que son élargissement. L'élargissement expérimental plus grand que celui calculé est expliqué par la non-stœchiométrie de leurs poudres. Des effets similaires sont observés par Zhang et al. [13] pour des nanocristaux de TiO_2 anatase obtenus aussi par hydrolyse de butoxyde de titane.

En résumé, la diminution de la taille des nanocristaux de TiO_2 entraîne le déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ vers les hautes fréquences ainsi que son élargissement, qui est asymétrique. La confrontation du modèle théorique avec l'expérience permet de montrer l'influence de la taille des nanocristaux sur la position et la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ de l'anatase. L'écart entre la théorie et l'expérience peut être expliqué par la distribution de taille des nanocristaux ou par leur non-stœchiométrie en oxygène.

1.2.2.2 Effets de la non-stœchiométrie sur la bande $E_{g(ref)}$

Ce déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ souvent attribué à un effet de taille peut aussi être dû à la non-stœchiométrie ou à un effet de pression induit par la taille nanométrique. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la non-stœchiométrie par des méthodes de synthèses différentes de celles utilisées pour étudier l'effet de taille.

Ainsi, d'après Parker et Siegel [21], l'origine du déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ est la non-stœchiométrie de TiO_2 . La synthèse de TiO_2 s'effectue, dans leur cas, par évaporation-condensation. Des clusters de titane sont formés par évaporation de titane dans de l'hélium gazeux puis ces clusters sont rapidement oxydés dans un flux d'oxygène. Ce procédé de synthèse conduit à une hétérogénéité de l'échantillon avec la présence de la phase anatase et de la phase rutile mais aussi à une non-stœchiométrie due à l'oxydation rapide et incontrôlée de TiO_2 . En effet, à l'issue de la synthèse, ils estiment le rapport O/Ti à 1,89 (déduit d'une analyse thermogravimétrique).

Parker et Siegel [21] étudient l'influence de la non-stœchiométrie de TiO_2 sur le spectre Raman en faisant des recuits sous air et sous argon de deux échantillons entre 400°C et 600°C. La bande $E_{g(ref)}$ se déplace de 154 cm^{-1} à 148 cm^{-1} lors d'un recuit à 400°C sous air. Ils notent aussi une diminution de la largeur à mi-hauteur. Aucun déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ n'est observé lors d'un recuit consécutif sous argon à 600°C bien qu'il y ait croissance cristalline. Puis un recuit sous air, toujours à 600°C, entraîne un déplacement de la raie de 148 cm^{-1} à 144 cm^{-1} . Une autre série de recuits est conduite sur le deuxième échantillon, seulement sous air. A 600°C, la position de la bande $E_{g(ref)}$ se trouve à 144 cm^{-1} . Ils observent une diminution de la largeur à mi-hauteur lors de ce recuit. Cependant, ils ne prennent pas en compte la croissance des grains ni les transitions de phase lors des recuits. Lors d'un recuit sous air, les nanograins passent de 12 à 24 nm [22]. Ils éliminent l'influence de la taille des grains sur leur spectre Raman parce qu'aucun déplacement n'est observé lors d'un recuit sous argon et qu'une réduction des échantillons complètement oxydés montre un déplacement à 154 cm^{-1} . D'après ces auteurs, l'effet prédominant est donc la non-stœchiométrie.

Afin d'étudier seulement l'influence de la stœchiométrie sur l'évolution de la bande $E_{g(ref)}$, Pottier et al. [14] ont inclus dans une matrice de silice des nanocristaux de TiO_2 synthétisés par hydrolyse de TiCl_4 (gamme : 5-12 nm). Après un traitement thermique à 400°C sous oxygène, la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ passe de 27 à 21 cm^{-1} alors qu'aucun déplacement de cette bande n'est observé (149 cm^{-1}). La silice permet de prévenir la diffusion et la croissance des nanocristaux. L'effet de taille est le mécanisme dominant responsable du déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ du spectre Raman d'un échantillon contenant des nanocristaux de petites tailles. La non-stœchiométrie n'influencerait, quant à elle, que la largeur à mi-hauteur de cette raie. De leur côté, Bersani et al. [23] estime à 5 cm^{-1} l'élargissement

1.2. Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques

dû à la non-stœchiométrie, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui trouvé par Pottier.

Enfin, Li Bassi et al. [19] ont synthétisé, par pyrolyse de l'isopropoxyde de titane (gamme de taille : 5-33 nm), deux lots de poudres de TiO_2 (mélange anatase-rutile) : un lot stœchiométrique et un lot sous-stœchiométrique en oxygène. Pour des nanocristaux de même taille, le déplacement et l'élargissement de la raie $E_{g(ref)}$ sont systématiquement plus grands pour des poudres sous-stœchiométriques que pour des poudres stœchiométriques. L'effet dû à la stœchiométrie s'ajouterait à l'effet de taille sur le spectre Raman. Le déplacement dû à la non-stœchiométrie se fait dans le même sens que pour la diminution de taille. De plus, ils trouvent un élargissement supplémentaire de l'ordre de 5 cm^{-1} pour les poudres non-stœchiométriques comme Bersani et al. [23].

Pour résumer, la non-stœchiométrie influence la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ mais certains auteurs [19, 21] montrent que, en plus de l'élargissement de la raie, la sous-stœchiométrie induite par la méthode de synthèse non contrôlée, entraîne un déplacement de la bande $E_{g(ref)}$. L'évaporation-condensation de clusters de titane et la pyrolyse de l'isopropoxyde de titane conduisent à des poudres de TiO_2 sous-stœchiométriques. En effet, les poudres, à l'issue de la synthèse, ont une couleur bleu clair et non blanche, ce qui indique une poudre **fortement** sous-stœchiométrique. Dans ce cas, la bande $E_{g(ref)}$ s'élargit et se déplace vers les plus hautes fréquences. Pour une poudre **légèrement** sous-stœchiométrique, la modification n'interviendrait que sur la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$.

1.2.2.3 Effets de la pression sur la bande $E_{g(ref)}$

La réduction de la taille des nanocristaux entraîne une augmentation de la pression interne d'après la loi de Laplace (Eq. 1.8) :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.8)$$

avec γ l'énergie de surface et r le rayon de courbure du grain.

Plusieurs auteurs considèrent que cet effet de pression est à l'origine du déplacement et de l'élargissement de la raie $E_{g(ref)}$.

Choi et al. [20] ont étudié la relation entre la taille des cristaux et les bandes Raman de nanopoudres de TiO_2 de 30 et 12 nm en confrontant leurs résultats à ceux obtenus par ailleurs par la spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES et EXAFS). Quand la taille des nanocristaux diminue, la structure anatase est conservée sans changement de l'état d'oxydation du titane comme le montre les spectres XANES mais ils observent une contraction du volume des cristaux, déduite des spectres EXAFS. Selon eux, cette contraction qui se produit dans les nanocristaux, est due à la pression radiale induite par la taille nanométrique. Les tailles des

cristaux étudiés, 12 et 30 nm, sont plus grandes que celles étudiées par les auteurs précédents (Fig. 1.4) [11–14]. De plus, ils ne discutent pas l'élargissement de la raie, qui est de 13 cm^{-1} au lieu de 7 cm^{-1} pour des cristaux de 30 nm (Fig. 1.5). Finalement, l'effet de pression invoqué par ces auteurs peut se rapporter à l'effet de taille couramment utilisé pour expliquer le déplacement de la raie $E_{g(ref)}$.

Ma et al. [17] suggèrent, quant à eux, que la tension de surface exerce une pression radiale qui pourrait agir de manière similaire à une pression hydrostatique et conduire au déplacement de la raie $E_{g(ref)}$ de l'anatase.

1.2.2.4 Conclusions

De multiples facteurs (taille, stoechiométrie, pression) sont responsables du déplacement et de l'élargissement de la bande $E_{g(ref)}$ dans le dioxyde de titane.

Suivant le mode de synthèse utilisé, un de ces effets est privilégié :

- Pour les synthèses par chimie douce, la variation de la taille est prépondérante et serait responsable du déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ et de son élargissement. Ce type de synthèse conduit à des poudres stoechiométriques ou très peu sous-stoechiométriques. La sous-stoechiométrie, quand elle n'est pas dans des proportions trop grandes, n'aurait pas d'effet sur la position mais, au contraire, sur la largeur à mi-hauteur de cette bande.
- Les méthodes de synthèse de type physique (évaporation-condensation, pyrolyse) permettent d'obtenir des poudres fortement sous-stoechiométriques. Celles-ci entraînent l'élargissement de la bande $E_{g(ref)}$ mais aussi son déplacement qui ne serait pas dû seulement à la taille des nanocristaux.
- Enfin, certains auteurs choisissent de parler de l'effet de la pression interne pour expliquer la modification du spectre Raman de TiO_2 . Mais la pression interne est reliée à la taille par la loi de Laplace donc l'effet de la pression serait équivalent à l'effet de taille.

Peu d'auteurs discutent de l'effet de la distribution de taille responsable d'une partie de l'élargissement de la bande $E_{g(ref)}$.

1.2.3 Exemples de la littérature pour SnO_2

Comme pour le dioxyde de titane, des changements similaires ont été observés, dans la littérature, pour le dioxyde d'étain sur le spectre Raman.

Le dioxyde d'étain appartient au même groupe de symétrie que TiO_2 rutile (D_{4h}^{14}) et donc les modes A_{1g} (123 cm^{-1}), E_g (476 cm^{-1}), A_{1g} (638 cm^{-1}) et B_{2g} (782 cm^{-1}) sont actifs en

Raman [24].

La bande de référence choisie dans le cas de SnO_2 est la bande A_{1g} à 638 cm^{-1} qui sera nommée par la suite $A_{1g(ref)}$. La figure 1.6 montre l'évolution du déplacement de la bande $A_{1g(ref)}$. L'effet est notable pour des tailles des cristallites inférieures à 20 nm environ. L'évolution de la bande A_{1g} est similaire à celle de la bande $E_{g(ref)}$ de TiO_2 .

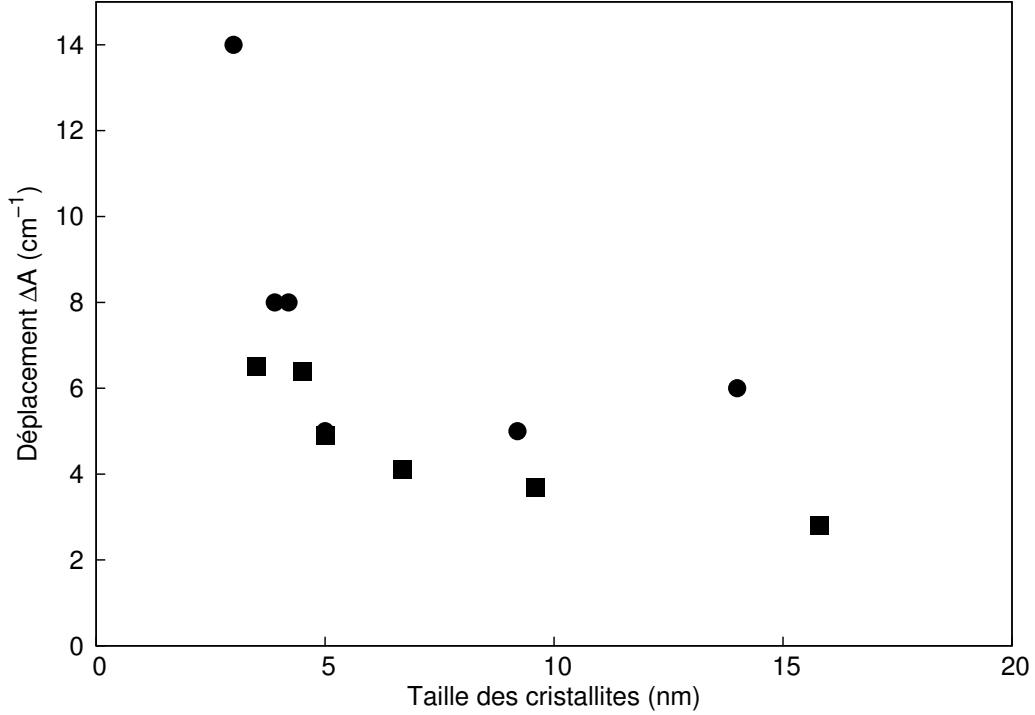


FIG. 1.6 – Déplacement $\Delta A = A_{1g(exp)} - A_{1g(ref)}$ par rapport à la position de référence de la bande $A_{1g(ref)}$ de SnO_2 en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Dieguez et al. ■ [25] et Shek et al. • [26].

Dieguez et al. [25] ont étudié l'évolution de la bande $A_{1g(ref)}$ pour le dioxyde d'étain. Pour des tailles de nanocristaux inférieures à 15 nm, les points expérimentaux s'écartent du modèle théorique (qui sera expliqué au paragraphe 1.2.4) à cause de la distribution de taille mais aussi en raison de la présence de défauts de surface. En effet, pour de très petites tailles, de nouvelles bandes apparaissent entre 490 cm^{-1} et 575 cm^{-1} et sont attribuées à la présence de SnO_x non stœchiométrique en surface. La présence d'espèces adsorbées en surface des nanocristaux peut également, d'après les auteurs, expliquer cette différence (voir paragraphe 4.3).

Contrairement à TiO_2 , deux bandes supplémentaires apparaissent dans le spectre Raman de SnO_2 lorsque la taille des cristaux diminue. Ces bandes seraient dues à la présence de désordre en surface sur une profondeur de 1 nm environ. Le déplacement et l'élargissement de la bande $A_{1g(ref)}$ dépendent principalement de la taille des cristaux de SnO_2 et ne sont influencés que

par la distribution de taille des particules et leur stœchiométrie pour des diamètres inférieures à 10 nm.

1.2.4 Le modèle de confinement de phonons : un moyen de relier déplacement et élargissement des raies Raman à la taille des cristaux

Les exemples précédents montrent que certaines bandes du spectre Raman de TiO_2 et SnO_2 sont modifiées lorsque la taille des cristaux diminue. Le modèle de confinement de phonons permet de relier le déplacement et l'élargissement de ces bandes à la taille des cristaux.

Le modèle présenté dans cette partie est celui qui est utilisé par de nombreux auteurs pour étudier l'effet de taille sur le spectre Raman. Le spectre Raman d'un cristal est constitué de raies correspondant aux énergies des phonons au centre de la zone de Brillouin. Seuls les phonons possédant des symétries compatibles avec celle du tenseur Raman sont observés. Dans les nanocristaux, ces raies Raman sont déplacées et élargies. Ceci est attribué au fait que la symétrie par translation du cristal est rompue et que la règle de conservation du vecteur d'onde est donc brisée. Cette dernière est d'autant moins vérifiée que la taille des cristaux est petite. Cela explique que le spectre Raman est de plus en plus modifié pour les petites tailles.

En 1981, Richter [27] a proposé un modèle permettant de relier le déplacement et l'élargissement de la bande Raman du silicium microcristallin à la taille des cristallites. Dans un cristal parfait infini, seuls les modes de vibrations optiques situés au centre de la zone de Brillouin ($q \approx 0$) sont observables. Dans un matériau amorphe, qui ne possède donc pas d'ordre à longue distance, la règle de sélection est rompue. Les nanocristaux présentent un comportement intermédiaire. Les phonons à $q \neq 0$ contribuent alors au spectre Raman. Selon ce modèle, pour des cristaux de taille finie, l'intensité Raman peut s'écrire suivant l'équation (1.9) :

$$I(\omega) = \int \exp\left(-\frac{q^2 r^2}{4a^2}\right) \frac{d^3 q}{((\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2)} \quad (1.9)$$

avec

- $I(\omega)$ l'intensité Raman
- r le rayon des cristaux ;
- $\vec{q}$ le vecteur d'onde (exprimé dans les unités $2\pi/a$) ;
- ω le déplacement Raman ;
- $\omega(q)$ la dispersion des phonons considérés. Celle-ci est supposée identique dans toutes les directions ;
- Γ_0 la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$, $\Gamma_0 = 7 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de TiO_2 [28]. Cette valeur a été déterminée pour une poudre de TiO_2 gros grains.

1.2. Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques

- a le paramètre de maille, $a = 0,379$ nm dans le cas de TiO_2 . Dans ce modèle, la maille de TiO_2 est considérée comme cubique.

Ce modèle est celui utilisé par Ivanda et al. [28] et sera également utilisé dans ce travail. Il ne prend pas en compte la distribution de taille. La fonction de confinement est une gaussienne, fonction la plus couramment utilisée :

$$|C(0, \vec{q})|^2 = \exp(-q^2 r^2 / 16\pi^2) \quad (1.10)$$

Comme q est exprimé en unités de $2\pi/a$, l'expression (1.10) peut se simplifier :

$$|C(0, \vec{q})|^2 = \exp(-q^2 r^2 / 4a^2) \quad (1.11)$$

L'expression 1.9 fait directement apparaître l'expression de $|C(0, \vec{q})|^2$.

L'expression de la courbe de dispersion $\omega(q)$ choisie est la suivante :

$$\omega(q) = \omega_0 + \Delta \sin^2 \left(\frac{q\pi}{x} \right) \quad (1.12)$$

avec $\omega_0 = 143,5 \text{ cm}^{-1}$ la position de la bande E_g dans l'anatase, Δ et x sont des paramètres. Leurs valeurs sont déduites à partir de l'ajustement de la courbe de dispersion de phonons donnée par Traylor [8]. Les valeurs trouvées par Ivanda sont $\Delta = 164 \text{ cm}^{-1}$ et $x = 1,51779$.

Les figures 1.7 et 1.8 donnent la position et la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ en fonction de la taille des nanoparticules, déduite des équations 1.9 et 1.12. La variation de la position et de la largeur est importante pour des tailles inférieures à 10 nm. C'est à partir de ces courbes que dans la suite seront déterminées les tailles des différents lots de poudres de TiO_2 .

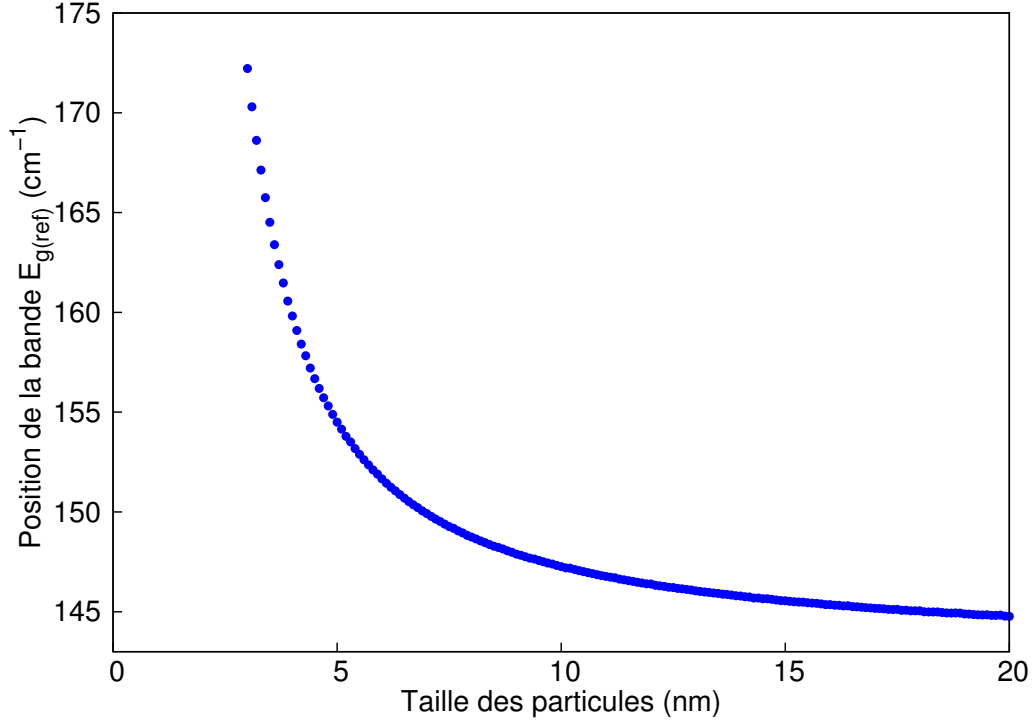


FIG. 1.7 – Position de la bande $E_{g(ref)}$ en fonction de la taille de nanoparticules déduite de l'équation 1.9.

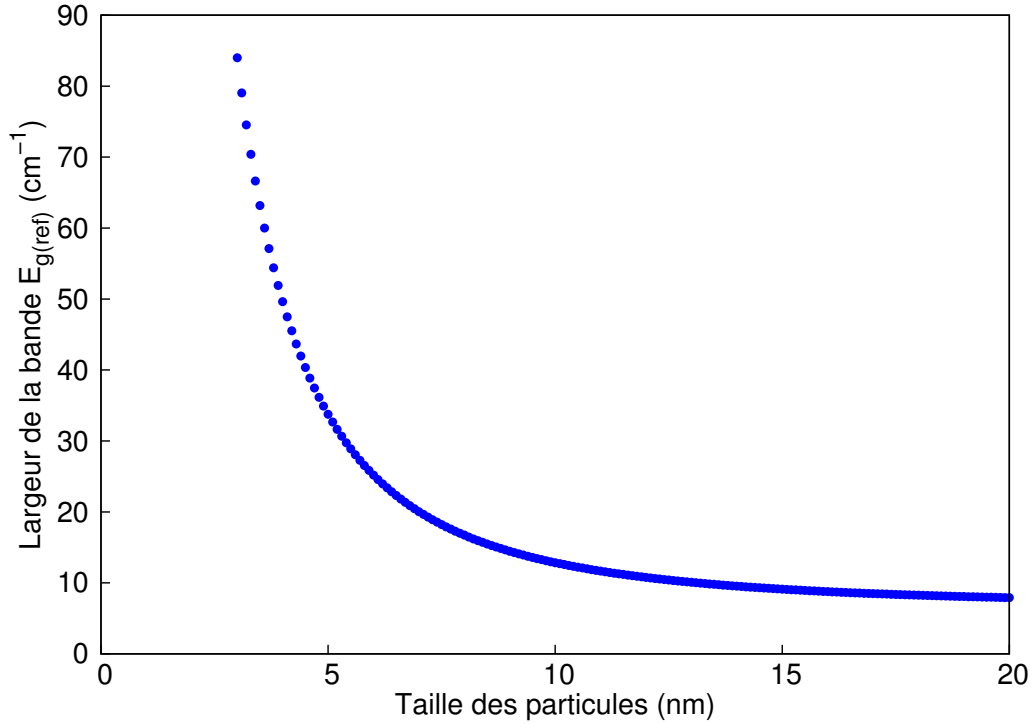


FIG. 1.8 – Largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ en fonction de la taille de nanoparticules déduite de l'équation 1.9.

1.2. Effets de taille sur les fréquences de vibrations optiques

La figure 1.9 montre l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ pour différentes tailles de nanoparticules, tracée à partir du modèle de confinement de phonons (Eq. 1.9 et 1.12). Pour des tailles de particules très petites (7 nm), la bande $E_{g(ref)}$ s'élargit de manière asymétrique et se déplace vers les plus grandes fréquences (150 cm^{-1}).

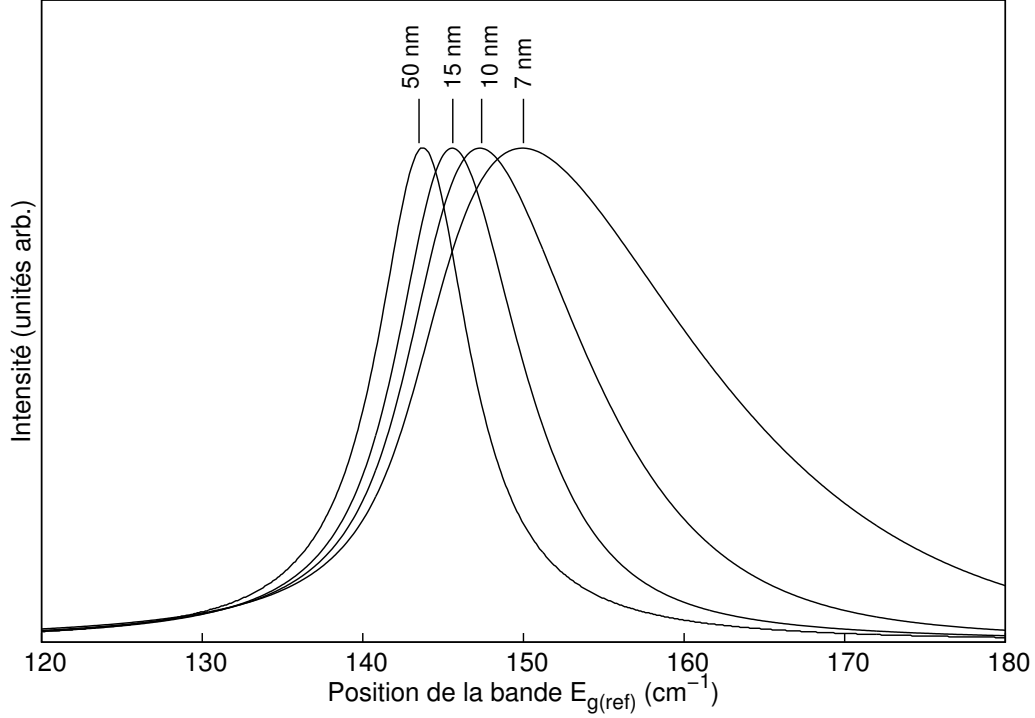


FIG. 1.9 – Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ en fonction de la taille de nanoparticules.

La pente de la courbe de dispersion de phonons (Fig. 1.2) détermine la nature de la modification du spectre Raman en fonction de la taille des cristallites. Une courbure négative correspond à un déplacement vers les plus basses fréquences de la bande Raman alors qu'une courbure positive a comme conséquence un déplacement vers les plus hautes fréquences. L'élargissement résultant est toujours asymétrique. La courbe de dispersion de phonons de l'anatase n'est pas connue expérimentalement. La courbe de dispersion du rutile (Fig. 1.2) est utilisée à la place. Des calculs *ab initio* montrent que le mode B_{1g} (Γ_3^+) à 142 cm^{-1} du rutile est similaire au mode $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} de l'anatase [8].

Il faut noter qu'il existe plusieurs fonctions de confinement et diverses expressions de la courbe de dispersion de phonons. La courbe de dispersion de phonons donnée par Ivanda et al. est la plus proche des données expérimentales puisqu'elle résulte d'une interpolation. Le choix de la forme de la fonction de confinement n'a que très peu d'influence.

1.2.5 Limites de ce modèle et conclusions

Le modèle de confinement de phonons utilisé présente plusieurs inconvénients. Ce modèle, qui est un modèle phénoménologique, a été développé, au départ, pour les matériaux non-polaires tels que le silicium ou le carbone. Les vibrations optiques dans les cristaux monoatomiques (exemple : Si, C) n'ont pas de moment dipolaire associé. On parle de modes optiques non-polaires dans ce cas et de modes optiques polaires sinon. Pour les vibrations optiques non-polaires dans les nanocristaux, il y a seulement une condition aux limites mécaniques à la surface du cristal. Pour les vibrations polaires, il faut ajouter une condition de continuité électrostatique. Une approche prenant en compte toutes les conditions aux limites a toutefois été développée par Roca pour les semiconducteurs mais elle est difficilement adaptable à un matériau tel que TiO_2 [29].

Dans le cas du silicium, Ossadnik et al. ont montré que le modèle de confinement de phonons ne peut pas être utilisé seul sans des données additionnelles provenant de la diffraction des rayons X ou de la microscopie électronique en transmission [30]. La position et la largeur des bandes Raman peuvent être utilisées pour estimer la taille moyenne des cristallites mais avec une précision limitée.

Dans le cas de TiO_2 , l'effet prédominant est l'effet de taille sur la position et la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ mais la non-stoechiométrie ainsi que la distribution de taille peuvent jouer un rôle important sur l'élargissement de cette bande.

De plus, la courbe de dispersion de phonons de l'anatase n'est pas connue expérimentalement, ce qui est le problème majeur de ce modèle. La courbe de dispersion du rutile sert de référence. Selon les auteurs, l'expression de la courbe de dispersion n'est pas la même mais celle utilisée par Ivanda (Eq. (1.12)) est la plus proche des données expérimentales [19].

Le modèle de confinement de phonons est très utilisé mais possède de nombreux inconvénients. Si les tailles des nanocristaux obtenus par ce modèle sont souvent en accord avec les tailles obtenues par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique en transmission, les désaccords avec le modèle sont attribués à la non-stoechiométrie ou à la distribution de taille. De plus, en général un seul effet est pris en compte, l'effet de taille ou l'effet de non-stoechiométrie, pour expliquer le déplacement de la raie $E_{g(ref)}$ ou $A_{1g(ref)}$ dans le cas de TiO_2 ou de SnO_2 respectivement. La modification du spectre Raman dans le cas de nanocristaux est un phénomène complexe car il dépend de multiples paramètres (taille, stoechiométrie, distribution de taille). Ce modèle, en première approximation, est un modèle valable car les résultats obtenus sont toutefois en accord avec les techniques de caractérisation habituellement utilisées.

Cependant, pour des nanocristaux de très petites tailles (< 20 nm) la diffusion par les modes acoustiques est observable, dans certaines conditions, à l'aide d'un spectromètre micro-Raman. Ces modes sont peu sensibles à la stœchiométrie en oxygène, aux défauts ou à la température. Un pic Raman « basses fréquences » est donc directement relié à la structure à l'échelle nanométrique et permet d'obtenir la taille ainsi que la distribution de taille, grâce à la théorie qui sera expliquée au paragraphe 1.3.

1.3 Les modes de vibrations acoustiques

S'il est possible de déterminer la taille de nanocristaux à partir des modes de vibrations optiques, la taille peut être aussi calculée à partir des modes de vibrations acoustiques. Lorsque le volume du cristal diminue, les modes de vibrations de ce cristal passe d'un nombre infini (cas d'un cristal infini) à un nombre fini (cas d'un nanocristal). Il est alors possible de connaître ces énergies de vibrations.

1.3.1 Les vibrations acoustiques dans les nanocristaux

Par rapport au cas des vibrations optiques décrites dans le paragraphe 1.2.4, les vibrations acoustiques sont beaucoup plus simples à modéliser. Il s'agit d'ondes sonores qui seront modélisées dans la suite grâce à la théorie de l'élasticité des milieux continus. Le problème qui se pose alors est de calculer les fréquences d'une onde sonore confinée dans une sphère. Ce problème a été résolu par H. Lamb en 1882 [31]. La première observation des modes « basses fréquences » a été faite par Duval et al. [32] sur des nanocristaux de spinelles $MgCr_2O_4 - MgAl_2O_4$ inclus dans un verre.

Le problème équivalent, à une dimension, est celui de la description des vibrations d'une corde et permet d'expliciter simplement cette théorie.

1.3.1.1 Cas d'un système à une dimension : analogie avec une corde

Si une corde est très longue, alors elle peut vibrer à de très nombreuses fréquences, très proches les unes des autres. Dans le cas de solides cristallins, ces fréquences correspondent aux branches acoustiques de phonons, branches qui sont en fait des bandes d'énergies permises aux vibrations. Si la longueur de la corde est réduite, la corde va vibrer naturellement à des fréquences bien déterminées, comme une corde de guitare par exemple. Il existe donc un mode de vibration fondamental d'énergie différente de zéro. Ces modes de vibrations peuvent être calculés à partir de l'équation du mouvement de la corde et des conditions aux limites imposées aux extrémités de la corde. Une démarche similaire est nécessaire pour calculer les énergies de vibrations de nanocristaux, qui sont assimilés à des sphères.

1.3.1.2 Cas d'un système à trois dimensions : les nanocristaux

Le calcul des modes propres de vibrations de sphères homogènes isotropes est basé sur la résolution des équations du mouvement. L'équation du mouvement, appelée aussi équation de Navier dans le cas de vibrations acoustiques, est donnée par la relation suivante :

$$v_L^2 \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - v_T^2 \vec{\nabla} x (\vec{\nabla} x \vec{u}) = -\omega^2 \vec{u} \quad (1.13)$$

avec $\vec{u}$ le déplacement de la forme $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{r}) \exp(i\omega t)$, v_L et v_T sont les vitesses du son longitudinale et transverse.

Dans la suite, on considère que la surface de la particule n'est soumise à aucune force et est donc libre de tout mouvement.

Il existe deux familles de modes de vibration : les modes de torsion (sans déplacement radial donc la vibration est à volume constant) et les modes sphéroïdaux (avec déplacement radial et changement de volume). Nous ne nous intéresserons dans la suite qu'aux modes sphéroïdaux puisque eux seuls sont actifs en spectroscopie Raman. Chaque mode possède un mode fondamental ($n = 0$) et des harmoniques ($n \geq 1$). Dans le cas des modes sphéroïdaux, le mode fondamental ($\ell = 0, n = 0$) est aussi appelé mode de respiration.

1.3.1.2.1 Spectroscopie Raman : règles de sélection

Seuls certains modes de vibration d'une sphère peuvent être observés en spectroscopie Raman. Ces règles de sélection ont été calculées à partir de la théorie des groupes par Duval dans le cas des spectroscopies Raman et infrarouge [33].

Les modes $\ell = 0$ (mode de respiration) et $\ell = 2$ (mode quadrupolaire) sont observables en spectroscopie Raman. Le mode $\ell = 0$ ne dépolarise pas la lumière incidente contrairement au mode $\ell = 2$. Il est donc possible de séparer ces deux modes en spectroscopie Raman. Le mode $\ell = 2$ est actif en position parallèle et croisée et donne le pic à la plus basse fréquence. Pour l'infrarouge lointain, le mode $\ell = 1$ est actif.

1.3.1.2.2 Calcul de la taille des nanocristaux à partir des énergies de vibrations

En spectroscopie Raman, les modes sphéroïdaux avec $\ell = 0$ ou 2 sont observables. Pour des nanocristaux assimilés à des sphères homogènes de diamètre d , la fréquence ω_ℓ exprimée en cm^{-1} d'un mode de vibration, caractérisé par le nombre ℓ , est inversement proportionnelle à leur taille.

$$\omega_\ell = S_\ell \frac{v_L}{dc} \quad (1.14)$$

S_ℓ est un coefficient sans dimension qui dépend des vitesses du son longitudinale v_L et transverse v_T du matériau, d est le diamètre des nanocristaux en cm et c est la vitesse de la

1.3. Les modes de vibrations acoustiques

lumière. c et v_L sont exprimés dans la même unité.

Les vitesses du son longitudinale v_L et transverse v_T des trois matériaux étudiés sont données dans le tableau 1.2. Les vitesses du son de TiO_2 anatase ne sont pas connues donc les vitesses du son du TiO_2 rutile sont utilisées.

	TiO_2 rutile [34]	ZnS [35]	SnO_2 [36]
v_L (m/s)	8610	5450	6530
v_T (m/s)	5160	2920	3120

TAB. 1.2 – Vitesses du son longitudinales v_L et transverses v_T pour TiO_2 rutile, ZnS et SnO_2 .

L'expression (1.14) peut être simplifiée en posant $A_\ell = S_\ell(v_L/c)$, qui est une constante. Si A_ℓ est donnée en $\text{cm}^{-1}.\text{nm}$ alors d est directement en nm pour ω_ℓ en cm^{-1} .

$$\omega_\ell = \frac{A_\ell}{d} \quad (1.15)$$

Les valeurs des coefficients A_ℓ pour les modes $\ell = 0$ et $\ell = 2$ ont été calculées dans le tableau 1.3.

	TiO_2	ZnS	SnO_2
A_0 ($\text{cm}^{-1}.\text{nm}$)	228,6	154,4	193,2
A_2 ($\text{cm}^{-1}.\text{nm}$)	144,4	82,0	87,9

TAB. 1.3 – Valeurs du coefficient A_ℓ pour le mode fondamental $\ell = 0$ et le mode $\ell = 2$.

L'équation 1.14 permet de déterminer une valeur moyenne du diamètre des nanocristaux mais il est possible de déduire une distribution de taille à partir du pic « basses fréquences ».

Considérons que nos poudres possèdent une distribution de taille $P(r)$, où $P(r).dr$ représente la proportion de nanocristaux ayant un rayon entre r et $r + dr$. L'intensité Raman Stokes $I(\omega).d\omega$, mesurée entre ω et $\omega + d\omega$ due aux nanocristaux de rayon r compris entre r et $r + dr$ est donnée par l'équation suivante :

$$I(\omega).d(\omega) = C(r)P(r) (n(\omega, T) + 1) dr \quad (1.16)$$

$C(r)$ est le coefficient de couplage électron-phonon. Dans le cas d'un couplage de type « potentiel de déformation », Takagahara a montré que $C(r)$ varie en $1/r^2$ [37].

$n(\omega, T)$ est le facteur de Bose-Einstein :

$$n(\omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.17)$$

k_B est la constante de Boltzmann et $\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck.

Si l'on dérive l'expression 1.15, on obtient :

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{1}{r^2} \quad (1.18)$$

La distribution de taille, après simplification est donnée par l'expression suivante (1.19) :

$$P(r) = \frac{I(\omega)}{n(\omega, T) + 1} \quad (1.19)$$

Dans la suite, la distribution de taille des nanograins pourra être déduites à partir des spectres Raman « basses fréquences ».

1.3.2 Exemples de la littérature

Le confinement des modes acoustiques se traduit par un signal « basses fréquences » situé au pied du pic de diffusion Rayleigh, sur un spectre Raman.

1.3.2.1 La diffusion par les modes acoustiques des nanocristaux de TiO_2

La figure 1.10 fait la synthèse de travaux de la littérature concernant l'évolution du pic « basses fréquences » en fonction de la taille des nanocristaux de TiO_2 . Il faut remarquer que la taille des nanocristaux maximale obtenue pour cette approche est de 15 nm.

En 1996, Gotić et son groupe sont les premiers à appliquer la méthode de Duval [32] pour déterminer la taille de nanocristaux de TiO_2 non inclus dans une matrice. Les nanopoudres de TiO_2 sont obtenues par hydrolyse d'un alcoxyde de titane. Les poudres peuvent être immobilisées par du polyéthylène glycol ou de la cellulose [38, 39, 41]. Enfin, ils essaient de prendre en compte l'effet de la distribution de taille des nanocristaux sur le pic « basses fréquences » ainsi que sur la bande $E_{g(ref)}$ [28].

Récemment, Montagna et al. [40] ont étudié des guides d'ondes $\text{SiO}_{2(1-x)}\text{-TiO}_{2(x)}$ ($x = 0,07\text{-}0,2$) par spectroscopie Raman basse fréquence. L'erreur commise sur la taille est d'environ 20% par rapport à la taille déterminée par diffraction des rayons X, certainement à cause de la présence conjointe d'anatase et de brookite.

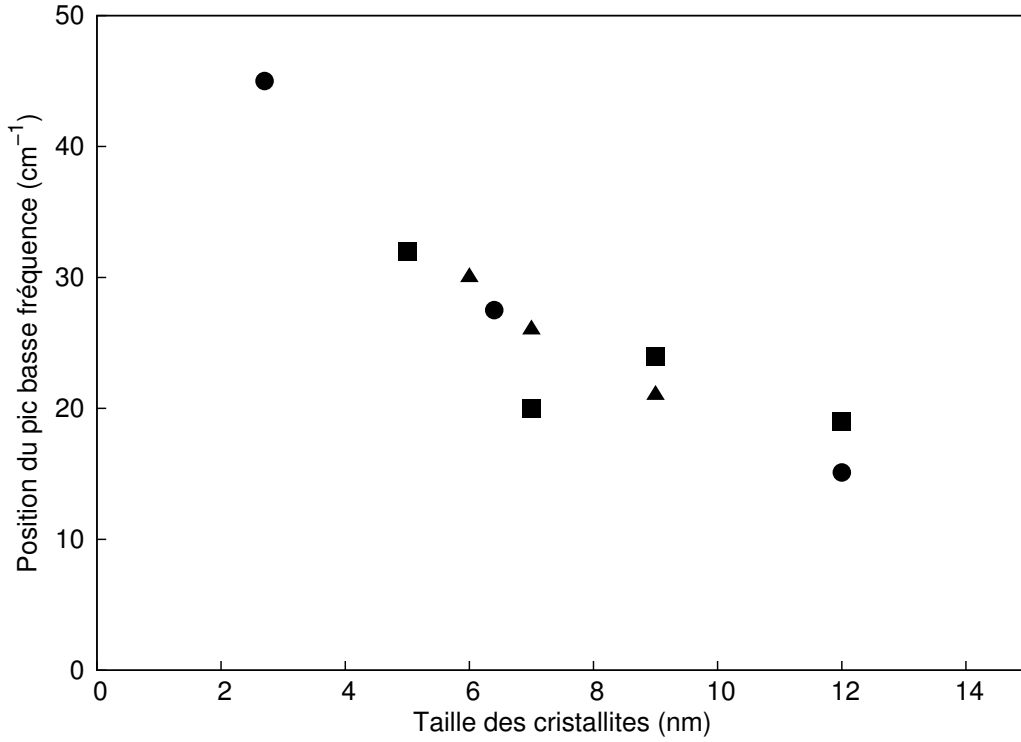


FIG. 1.10 – Position du pic « basses fréquences » de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Musić et al. ▲ [38], Gotić et al. ■ [39], Montagna et al. ● [40].

1.3.2.2 La diffusion par les modes acoustiques des nanocristaux de SnO_2

La figure 1.11 montre l'évolution de la position de la bande « basses fréquences » en fonction de la taille des nanocristaux de SnO_2 .

Par cette technique de spectroscopie Raman « basses fréquences », Ristić et al. [42] ont déterminé la taille de cristaux produits par hydrolyse de SnCl_4 et d'isopropoxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$. Ces poudres subissent différents traitements (traitements thermiques ou traitements hydrothermaux) pour faire croître leurs tailles de grains. Les poudres sont toutes cristallisées (sauf une) avec des tailles moyennes entre 2 et 6 nm. Les tailles obtenues par spectroscopie Raman « basses fréquences » correspondent aux tailles mesurées par diffraction des rayons X sauf pour les échantillons issus de la synthèse par hydrolyse de l'isopropoxyde d'étain. Dans ce cas, la taille Raman est deux fois la taille obtenue par diffraction des rayons X. Ristić et al. supposent que ces échantillons sont constitués de plusieurs cristallites ce qui expliquerait la différence de tailles observée. Des mesures BET ou par microscopie électronique en transmission pourraient confirmer ces hypothèses.

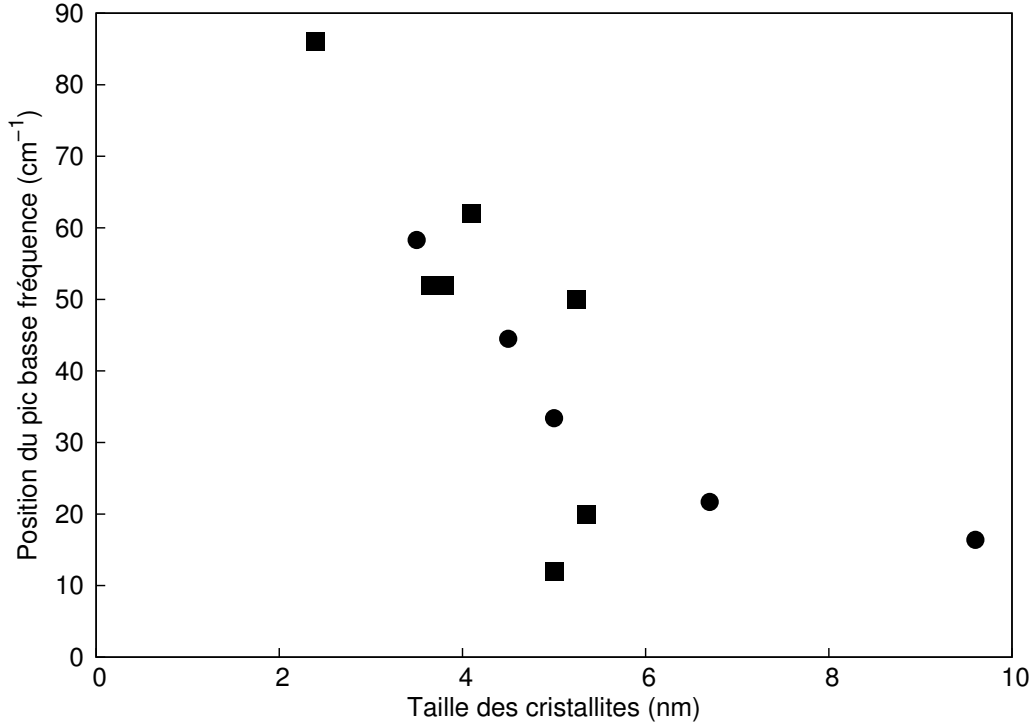


FIG. 1.11 – Position du pic « basses fréquences » de SnO_2 en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X pour Ristić et al. ■ [42] et par microscopie électronique en transmission pour Dieguez et al. • [25].

Dieguez et al. [25, 43] ont eux aussi étudié la partie basses fréquences des spectres Raman de SnO_2 préparé par addition d'ammoniaque dans une solution aqueuse de SnCl_4 . À partir du spectre « basses fréquences », ils recalculent la distribution de taille et la comparent avec celle obtenue à partir d'un cliché de microscopie électronique en transmission. Les résultats concordent sauf pour les tailles supérieures à 7 nm. Ils expliquent ce phénomène par l'influence de la raie Rayleigh qui vient perturber le signal « basses fréquences ». Plus la taille des nanocristaux augmente, plus le pic « basses fréquences » se déplace vers le laser et donc à ce pic basse fréquence vient s'ajouter la contribution du laser qui est difficile à estimer. Ceci contribue à fausser les résultats.

1.3.3 Limites de ce modèle et conclusions

Le pic « basses fréquences » est observable, à l'aide d'un spectromètre Raman adapté, pour les petites tailles de nanocristaux (inférieures à 15 nm environ) avec une faible distribution de taille. Ce mode acoustique est peu sensible à la non-stœchiométrie contrairement aux modes optiques. Le modèle utilisé pour les modes acoustiques est plus simple que celui utilisé pour les modes optiques et facilement applicables à des oxydes tels que TiO_2 [44], SnO_2 , des nanoparticules métalliques tel que l'argent [45] ou des semiconducteurs ZnS (voir paragraphe 3.1), CdS , CdSe [46].

Cependant, ce modèle est valable pour des cristaux sphériques, avec des tailles faibles et des distributions de taille relativement étroites. Pour que le pic « basses fréquences » soit observable avec le spectromètre Raman disponible au laboratoire, il a été nécessaire de synthétiser des poudres avec des tailles de cristallites inférieures à 10 nm, des distributions granulométriques faibles et des structures contrôlées (phase, stœchiométrie, état de surface).

1.4 Le choix des matériaux modèles

L'équipe MaNaPI travaille depuis de nombreuses années sur les oxydes nanométriques afin de comprendre la relation propriétés des nanomatériaux/taille des cristallites. Deux grandes familles d'oxydes polycationiques sont étudiées : les pérovskites, de formule ABO_3 avec $A = Ba, Sr$ et $B = Ti, Zr$, pour leurs propriétés électriques [47, 48] et les ferrites de structure spinelle $Fe_{3-x}M_xO_4$ avec M un cation métallique qui vient en substitution du fer, pour leurs propriétés magnétiques [7, 49]. L'objectif est de contrôler la taille, la stœchiométrie et l'état de surface des nanopoudres en maîtrisant les procédés de synthèse. Plusieurs techniques de synthèses sont utilisées tels que la coprécipitation, la microémulsion, la mécanosynthèse et la synthèse hydrothermale en continu afin de répondre à ces exigences.

Mais les oxydes de structure spinelle ou de structure pérovskite ne se sont pas révélés les meilleurs candidats pour une étude par spectroscopie Raman (section efficace de diffusion Raman faible). Notre choix s'est donc porté sur des oxydes simples tels que TiO_2 et SnO_2 et sur ZnS , matériaux présentant une très bonne section efficace de diffusion Raman. De plus, des champs d'applications nouveaux pour l'équipe (catalyse pour TiO_2 , céramique transparente pour ZnS) ont ainsi été abordés.

1.4.1 Caractéristiques structurales et applications de TiO_2 , SnO_2 et ZnS

Le choix des matériaux modèles s'est porté sur TiO_2 , SnO_2 et ZnS car ils possèdent une section efficace de diffusion Raman importante. Ainsi il sera plus aisé d'étudier l'effet de taille par spectroscopie Raman. D'autre part, TiO_2 et SnO_2 ont déjà été très étudiés au LRRS (par XPS et sous forme de couches minces au sein de l'équipe SIOM [50] et sous forme pulvérulente au sein de l'équipe GERM [51]) et sont assez facilement synthétisables en laboratoire à l'échelle nanométrique. Une littérature conséquente sur l'étude par spectroscopie Raman de ces deux oxydes existe. Enfin, on peut noter que, dans le cas de TiO_2 , un des précurseurs possible pour sa synthèse est l'alcoxyde de titane qui est aussi le précurseur dans la synthèse des pérovskites ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$) préparées au sein de l'équipe [48].

Dans la suite, nous rappellerons les principales caractéristiques structurales de ces matériaux ainsi que quelques-unes de leurs applications.

1.4.1.1 Le dioxyde de titane TiO_2

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure 1.12 et le tableau 1.4 résume les données cristallographiques de ces trois phases.

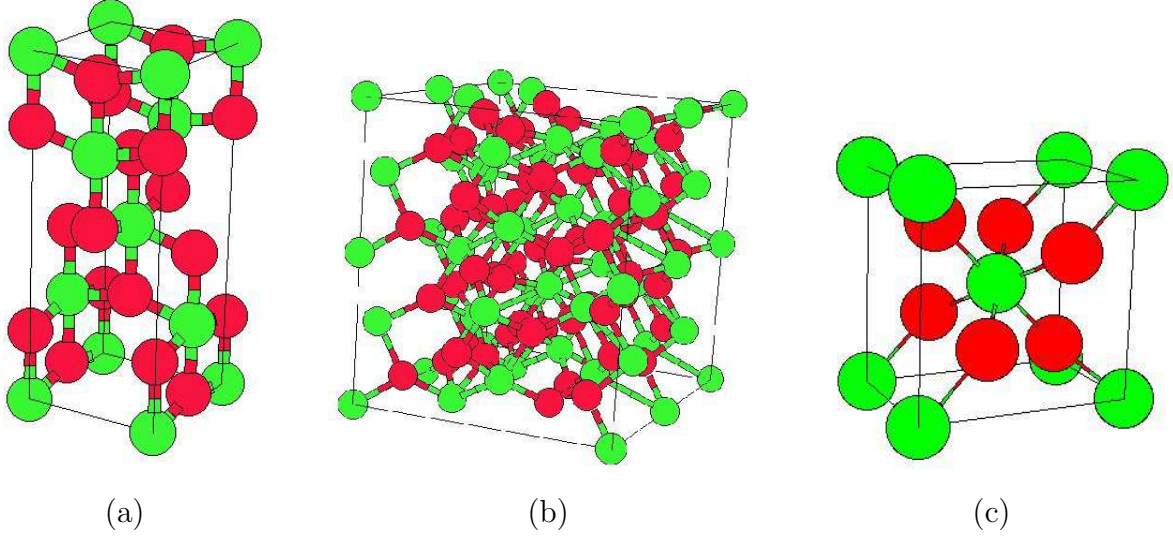


FIG. 1.12 – Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En clair Ti^{4+} et en foncé O^{2-} .

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. TiO_2 possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile.

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I_{a4}^{41}md$	$P_{m4}^{42}nm$	$Pbca$
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,7852$ $c = 9,5139$	$a = 4,5930$ $c = 2,9590$	$a = 5,4558$ $b = 9,1819$ $c = 5,1429$
Z	4	2	8

TAB. 1.4 – Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane.

Les applications de TiO_2 peuvent être classées en quatre catégories relatives à ses propriétés optiques, photocatalytiques, électriques et ses propriétés d'hydrophobicité [52].

Une des plus anciennes applications du dioxyde de titane est la protection contre les UV grâce à ses propriétés optiques (absorption dans la région UV, voir Fig. 1.a). Il est aussi très utilisé en catalyse hétérogène, comme photocatalyseur [53] dans les cellules solaires pour la production d'énergie électrique [54] et la production d'hydrogène, comme détecteur de gaz [55], comme pigment blanc (dans les peintures et les cosmétiques), comme couche protectrice à la corrosion, et dans les composants électroniques comme les varistors. Il peut aussi trouver des applications dans les films électrochromes [56, 57] et dans les batteries à base de lithium. De plus, il est biocompatible. Les propriétés photoélectriques et photochimiques sont les plus intéressantes. Ces applications peuvent être la purification des effluents liquides, la désinfection basée sur les propriétés bactéricides de TiO_2 (par exemple, dans les salles d'opérations des hôpitaux) et l'utilisation de dépôts autonettoyants sur les vitres de voitures ou d'immeubles [58].

1.4.1.2 Le dioxyde d'étain SnO_2

Les données cristallographiques du dioxyde d'étain sont résumées dans le tableau 1.5. La cassitérite SnO_2 possède la même structure cristallographique que TiO_2 rutil, la structure tétragonale (groupe d'espace $P_{\frac{42}{m}}nm$).

Le dioxyde d'étain est principalement utilisé comme oxyde transparent conducteur, comme catalyseur et comme capteur de gaz [59]. SnO_2 possède une faible résistance électrique et une large bande interdite (3,6 eV). Il peut être utilisé comme électrode dans les cellules solaires ou dans des dispositifs optoélectroniques. SnO_2 est transparent dans le visible et possède un indice de réfraction élevé dans l'infrarouge. L'utilisation comme dépôt sur les fenêtres permet de transmettre la lumière mais de garder la chaleur à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments. Il peut aussi être utilisé dans des dispositifs électrochromes.

Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Z
Tétragonale	$P_{\frac{42}{m}}nm$	$a = 4,7370$ $c = 3,1860$	2

TAB. 1.5 – *Données cristallographiques du dioxyde d'étain.*

SnO_2 est sensible au monoxyde de carbone, aux oxydes d'azote et à l'hydrogène. C'est pourquoi il est devenu l'oxyde le plus utilisé pour les alarmes domestiques ou industrielles [60]. Associé au platine ou au palladium, l'oxyde d'étain est utilisé comme électrode dans les piles à combustibles. La capacité d'oxydation de l'hydrogène par le platine se dégrade rapidement par la présence de monoxyde de carbone. Or l'hydrogène est produit par le reformage des hydrocarbures qui contiennent du monoxyde de carbone. L'utilisation d'électrode Pt/SnO_2 permet

d'oxyder sélectivement le monoxyde de carbone [61]. Comme de nombreux semiconducteurs, SnO_2 peut lui aussi trouver des applications en photocatalyse hétérogène pour la purification de l'air ou de l'eau [62].

1.4.1.3 Le sulfure de zinc ZnS

Le tableau 1.6 résume les données cristallographiques du sulfure de zinc : la forme cubique (ou sphalérite) et la forme hexagonale (ou wurtzite) et les structures cristallographiques sont présentées dans la figure 1.13.

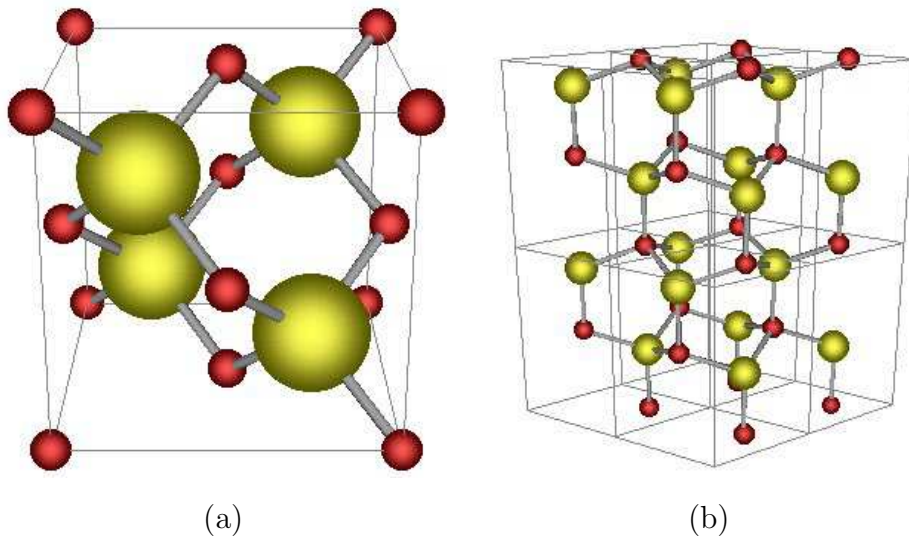


FIG. 1.13 – Structures cristallographiques de : (a) ZnS sphalérite, (b) ZnS wurtzite. En noir les ions Zn^{2+} et en clair les ions S^{2-} .

Le sulfure de zinc est un semiconducteur avec une large bande interdite (3,6 eV). Les applications majeures concernent le domaine de l'optoélectronique ou le domaine de la biologie avec les sondes fluorescentes. Il peut aussi être utilisé comme dispositif électroluminescent. Cependant son efficacité est accrue lorsqu'il est dopé par des métaux de transition (manganèse, cuivre) ou par des terres rares. ZnS possède aussi des propriétés photocatalytiques. Les propriétés optiques et électriques des nanocristaux de ZnS varient de façon significative avec la taille, comme l'ont montré Nanda et al. [63], par exemple. Quand la taille des cristallites diminue, la largeur de la bande interdite augmente pour atteindre une valeur maximum de 4,8 eV pour une taille de 1,8 nm.

	Sphalérite	Wurtzite
Structure	Cubique	Hexagonale
Groupe d'espace	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$
Paramètre de maille (Å)	$a = 5.4060$	$a = 3,820$ $c = 6,260$
Z	4	2

TAB. 1.6 – *Données cristallographiques des phases sphalérite et wurtzite du sulfure de zinc.*

1.4.2 Stabilité thermodynamique des différentes phases de TiO_2 et de ZnS

Afin d'obtenir les matériaux précédemment cités avec des tailles différentes, il est nécessaire de s'intéresser à la stabilité thermodynamique de ces différentes structures.

Le comportement particulier des nanomatériaux peut, comme nous l'avons vu en introduction, s'expliquer par un effet de surface. A l'échelle nanométrique, une quantité importante d'atomes se trouve en surface des grains. En conséquence, les propriétés des matériaux présentent des modifications importantes par rapport aux mêmes matériaux à gros grains. Ainsi, l'énergie de surface, appelée γ , explique qu'une phase soit thermodynamiquement stable en dehors des domaines de stabilité classiques.

N. Millot a montré une extension du domaine de stabilité de la phase spinelle dans le cas du système Fe-Ti-O pour des nanograins présentant des interfaces solide/gaz. Les interfaces sont de type solide/gaz pour des poudres préparées par chimie douce ou par des synthèses hydrothermales. Cette extension de stabilité n'est pas observée dans le cas des poudres préparées par mécanosynthèse car les interfaces entre les cristallites sont alors de type solide/solide pour des poudres préparées par broyage. Les énergies d'interface solide/solide sont inférieures aux énergies d'interface solide/gaz donc la stabilisation de la phase spinelle n'est pas permise dans le cas des poudres broyées [64].

Navrotsky et son groupe ont étudié les transitions de phases dans les nanomatériaux tels que ZrO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 [6, 65]. L'énergie de surface de chaque phase est déterminée par des mesures de microcalorimétrie et/ou par simulations en dynamique moléculaire. Ces mesures prennent en compte l'orientation cristallographique du plan de surface, de sa reconstruction éventuelle et de la quantité d'eau qui y est chimisorbée. La phase qui a l'énergie de surface (exprimée en J.m^{-2}) la plus faible sera stabilisée pour les surfaces spécifiques les plus grandes.

Dans la suite, les transitions de phases TiO_2 anatase/ TiO_2 rutile et ZnS cubique/ ZnS hexagonal sont détaillées.

1.4.2.1 Stabilité des phases TiO_2 anatase et rutile

Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface γ des matériaux.

Banfield et al. [66] ont étudié la stabilité de diverses phases polymorphes de TiO_2 par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Banfield (Fig. 1.14) a montré que pour des nanocristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brookite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée dans cette étude expérimentalement, est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [67]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

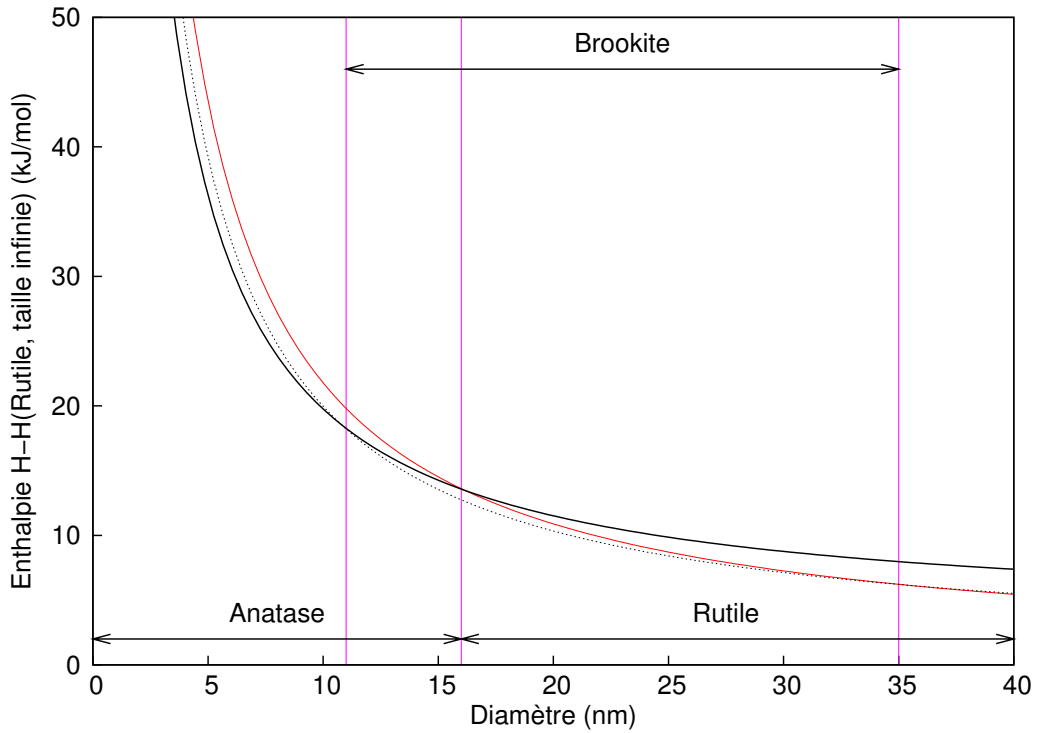


FIG. 1.14 – Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.

Barnard et al. [68] ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile était fonction de l'état de surface des nanocristaux. L'adsorption d'eau sur la surface de l'anatase conduit à augmenter sa stabilité par rapport à la phase rutile

1.4. Le choix des matériaux modèles

(Fig. 1.15). En effet, la phase anatase est stable jusqu'à une taille de 15 nm pour une surface hydratée alors que pour un nanocristal d'anatase avec une surface sans molécules d'eau ou groupes hydroxyles adsorbés à la surface, cette taille critique passe à 9,6 nm. La taille de 15 nm prédite par Barnard correspond aux tailles expérimentales (16 nm) et calculées (14 nm) par Banfield, précédemment. Une étude similaire montre l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la transition anatase/rutile. Pour représenter les conditions acides, la surface de TiO_2 est saturée en hydrogène (tous les sites de surface sous-coordinés sont terminés par un atome d'hydrogène). Une surface neutre correspond à l'adsorption d'eau sur cette surface et pour des conditions basiques, les atomes de titane sous-coordinés sont terminés par des atomes d'oxygène [69]. Plus les conditions sont acides, plus la phase anatase est stabilisée. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide et 7 nm pour une surface basique [70]. Ce résultat expliquerait pourquoi la synthèse de nanocristaux de TiO_2 anatase serait favorisée en milieu acide.

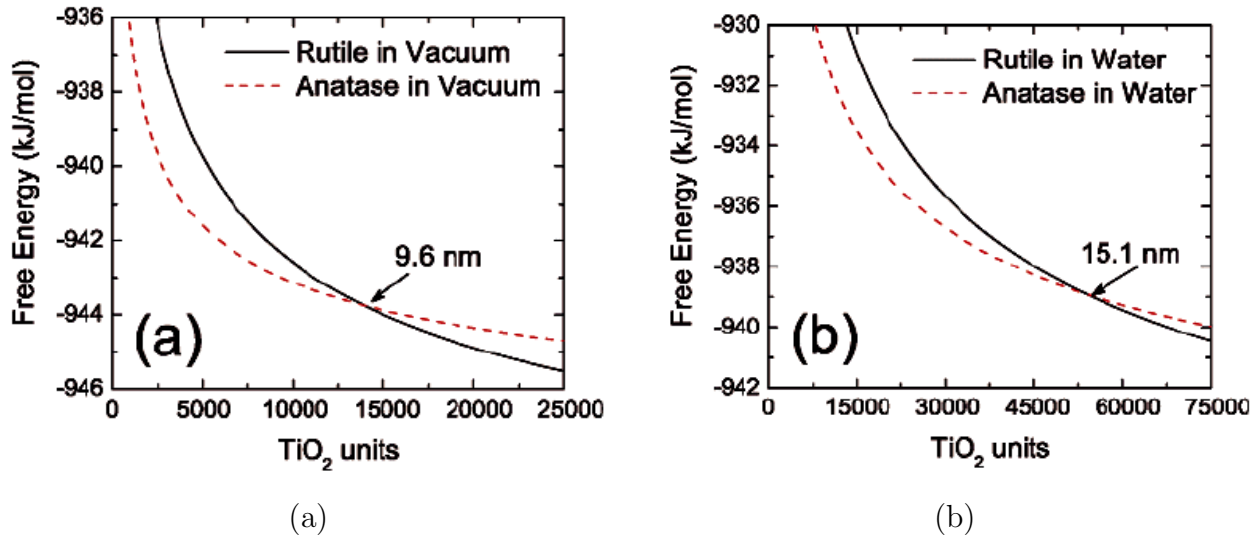


FIG. 1.15 – *Stabilité thermodynamique des phases TiO_2 anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard et al. [68] : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.*

Enfin, des nanocristaux de TiO_2 anatase inclus dans une matrice de silice sont stables jusqu'à des températures supérieures à 1000°C sans changement de la taille des cristaux. En effet, la présence de la silice empêche la diffusion et la croissance des grains. Au contraire, une poudre de ces mêmes cristaux d'anatase chauffée à 600°C pendant 1 heure montre que leur taille est multipliée par deux et que la conversion en rutile est complète à 800°C [14].

Cependant, il est possible d'obtenir une phase anatase métastable dont la taille des cristaux est supérieure à 16 nm : la formation de l'anatase à partir du précurseur doit être plus rapide que la formation du rutile à une température donnée. La cinétique de transformation est dépendante de l'histoire du matériau (méthode de synthèse, contre-ions, présence d'impuretés, atmosphère)

[71].

Pour conclure, la transition de phase TiO_2 anatase/ TiO_2 rutile dépend de la taille des cristaux mais aussi de leur état de surface.

1.4.2.2 Stabilité des phases ZnS sphalérite et wurtzite

La modification de l'état de surface de TiO_2 stabilise ou déstabilise la phase anatase pour une taille donnée. Ce même phénomène est rencontré pour des nanocristaux de ZnS. La transition cubique-hexagonale est la conséquence du changement de l'environnement à la surface du sulfure de zinc. Les nanocristaux de ZnS synthétisés dans le méthanol anhydre ont une taille moyenne de 3 nm. L'ajout d'eau montre un changement de structure sans croissance des nanocristaux. En présence d'eau, la structure sphalérite est privilégiée [72].

Une étude par dynamique moléculaire menée par Zhang et al. [73] montre l'influence de l'adsorption d'eau sur la stabilité de la phase cubique de ZnS. Pour une taille de 3 nm et pour des cristaux exempts de molécules d'eau adsorbées en surface, la phase wurtzite est plus stable que la phase sphalérite comme le prédit la simulation numérique, alors qu'expérimentalement, les nanocristaux de ZnS cristallisent en phase sphalérite. En prenant en compte l'adsorption d'eau lors de la simulation, la phase sphalérite est bien stabilisée.

Récemment, des synthèses de ZnS réalisées en milieu aqueux ou dans l'éthanol ont conduit à la formation de la phase cubique pure ou de la phase hexagonale pure [74]. La synthèse en milieu aqueux a conduit à la structure cubique avec des cristaux ayant avec une large distribution de taille de grains (20-70 nm) alors que la synthèse en présence d'éthanol a conduit à la structure hexagonale avec des tailles de grains allant de 3 à 6 nm environ.

1.5 Conclusions

La spectroscopie Raman est principalement utilisée en reconnaissance de phase. Néanmoins, il est possible de l'utiliser afin de calculer la taille des nanocristaux et ceci de deux façons différentes :

- Le modèle de confinement de phonons, développé pour le silicium (matériau non polaire), a été utilisé pour des oxydes tels que TiO_2 et SnO_2 . Cependant ces oxydes sont polaires, or, la condition aux limites électrostatique est souvent négligée. De plus, de nombreux auteurs supposent que le déplacement et l'élargissement de la raie $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} sont seulement dûs à un effet de taille et négligent l'effet de la non-stœchiométrie. L'effet de taille est le plus marquant pour des tailles inférieures à 15 nm.
- Le deuxième modèle étudié ici, est basé sur les vibrations acoustiques des nanocristaux. Il s'agit de calculer les fréquences sonores confinées dans une sphère. Cette approche, plus simple que le modèle de confinement de phonons, permet de s'affranchir des effets

de la non-stœchiométrie, qui n'a qu'un faible impact sur les propriétés élastiques. De plus, il permet aussi d'obtenir une distribution de taille.

L'oxyde principalement étudié dans ce travail est le dioxyde de titane TiO_2 . Il possède plusieurs phases polymorphes dont les plus communes sont l'anatase, le rutile et la brookite. De nombreuses études ont montré que la stabilité des différentes phases dépend de la taille des nanocristaux (plus précisément de la surface spécifique) ainsi que de leur état de surface. La taille critique de transition anatase-rutile est d'environ 15 nm. Récemment, la même étude a été menée sur ZnS . La transition ZnS cubique/ ZnS hexagonal dépend des molécules adsorbées à la surface des nanocristaux.

Dans la suite, l'objectif a été de synthétiser TiO_2 sous forme anatase, de taille inférieure à 15 nm avec une distribution de taille étroite afin de pouvoir étudier l'effet de la taille sur le spectre Raman. Des approches similaires seront développées pour SnO_2 et ZnS .

Chapitre 2

Synthèses et caractérisations de nanocristaux de TiO_2 de taille et distribution de taille contrôlées : apport de la spectroscopie Raman

LE dioxyde de titane de structure anatase a été choisi pour cette étude car c'est un oxyde simple, assez facilement synthétisable en laboratoire. En outre, ce matériau possède de nombreuses applications technologiques. La section efficace de diffusion Raman importante de cet oxyde permettra d'étudier les effets de taille et de distributions de taille sur le spectre et ainsi d'utiliser une méthode alternative de détermination de taille, complémentaire à la diffraction des rayons X, à la microscopie électronique et aux mesures de surfaces spécifiques.

D'autre part, le contrôle de la taille des nanocristaux formés mais aussi de leur distribution de taille est nécessaire d'un point de vue fondamental autant qu'appliqué. Les propriétés particulières des nanomatériaux sont dues, en partie, à l'effet de taille. La maîtrise des distributions granulométriques des poudres permettra de mieux comprendre l'effet de dimensionnalité sur les propriétés optiques, électriques, magnétiques ou mécaniques des nanomatériaux. Un tel effort sur la maîtrise des distributions granulométriques n'avait pas encore été entrepris dans l'équipe.

2.1 A la recherche de procédés conduisant à des lots de nanopoudres de TiO_2 monodisperses en taille : approche bibliographique et quelques essais

L'un des objectifs de cette thèse est d'obtenir des lots de poudres de différentes tailles les plus monodisperses possibles de TiO_2 de structure anatase. En tout premier lieu, nous avons souhaité tester les méthodes de séparation de tailles de grains. En raison des résultats obtenus,

différentes synthèses de TiO_2 ont ensuite été envisagées. Toutes n'ont pas conduit à leur étude par spectroscopie Raman. Elles seront cependant présentées dans ce paragraphe afin de discuter leurs avantages et leurs inconvénients.

2.1.1 Essais de séparation de tailles par des méthodes physiques

Les larges distributions de tailles obtenues parfois lors des synthèses des nanomatériaux limitent leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Les méthodes de séparation ont donc été envisagées pour resserrer cette distribution. Elles peuvent être appliquées à des poudres possédant une distribution granulométrique non contrôlée et donc un coût de production souvent peu élevé.

Deux méthodes de séparation de taille ont été envisagées. La séparation par centrifugation a été testée sur une poudre de TiO_2 commerciale (Degussa P25) tandis que la séparation par électrophorèse capillaire a fait l'objet d'une étude bibliographique.

2.1.1.1 Séparation par centrifugation

Quand une poudre est dispersée dans un solvant, l'agrégation des nanoparticules, due aux interactions de type Van der Waals, conduit à une faible stabilité de la suspension colloïdale. Pour y remédier, il a été envisagé de recouvrir les nanoparticules avec des molécules à longues chaînes carbonées [75].

Fried et al. [76] ont séparé, par centrifugation, des lots de poudres de 6 nm et de 2 nm de magnétite Fe_3O_4 avec une distribution de taille de 10 à 20 %. Le principe est de recouvrir la surface des nanocristaux d'acide oléique, qui joue le rôle de tensioactif, puis de centrifuger dans un mélange hexane-acétone.

J.C. Liu et al. ont de même montré que, pour disperser des poudres d'alumine γ nanométriques dans un solvant non polaire, la surface d'alumine doit être modifiée avec de l'acide oléique [77]. Celui-ci forme un oléate d'aluminium à la surface et modifie le caractère hydrophile de la surface en caractère hydrophobe. Une suspension stable est alors obtenue lorsqu'une quantité critique d'oléate recouvre la surface. Ainsi, dans le cas de nanoparticules de fer, le taux de recouvrement par l'acide oléique est de 98 % pour une taille de 7 nm et seulement de 62 % pour 19 nm. Il semble donc que le taux critique décroît avec l'augmentation de la taille des particules [78]. En outre, les résultats de ces auteurs confirment que la stabilité est obtenue par un mécanisme de répulsion stérique des nanoparticules.

Cette méthodologie a été employée pour réaliser une sélection en taille de nanoparticules de TiO_2 . Ainsi, le protocole développé par Fried [76] est le suivant : les particules recouvertes d'acide oléique sont dispersées dans un solvant non polaire : l'hexane ($d = 0,659 \text{ g/mL}$). L'addition d'un volume équivalent d'un solvant polaire comme l'acétone ($d = 0,791 \text{ g/mL}$) permet de faire flocculer la suspension. Lors de la centrifugation, les plus grosses particules sont séparées les premières à cause de leur plus grandes interactions de Van der Waals [78].

Avec la même méthodologie et dans le cadre de cette thèse, des essais de centrifugation afin de séparer les différents lots de tailles d'une poudre de TiO_2 (poudre commerciale P25 Degussa) ont été tentés. Cette poudre est constituée de deux phases : anatase et rutile. Elle a été choisie d'une part car nous en disposons dans de grandes quantités, et d'autre part car la taille de ses grains est plus élevée que dans le cas de la majorité des poudres préparées dans ce travail ($\phi > 15$ nm). Le diamètre moyen des nanocristaux est de 16 nm pour l'anatase et de 23 nm pour le rutile. Des essais en faisant varier le temps et la vitesse de centrifugation ont été réalisés.

La figure 2.1 montre qu'il a été possible de séparer les deux phases, anatase et rutile, de la poudre P25 en faisant varier le temps et la vitesse de centrifugation. De plus, l'utilisation de la spectroscopie Raman a permis, par des temps d'acquisition très courts ($t < 5$ minutes) de tester la pertinence de cette technique de séparation. Cependant, cette étude n'est que préliminaire.

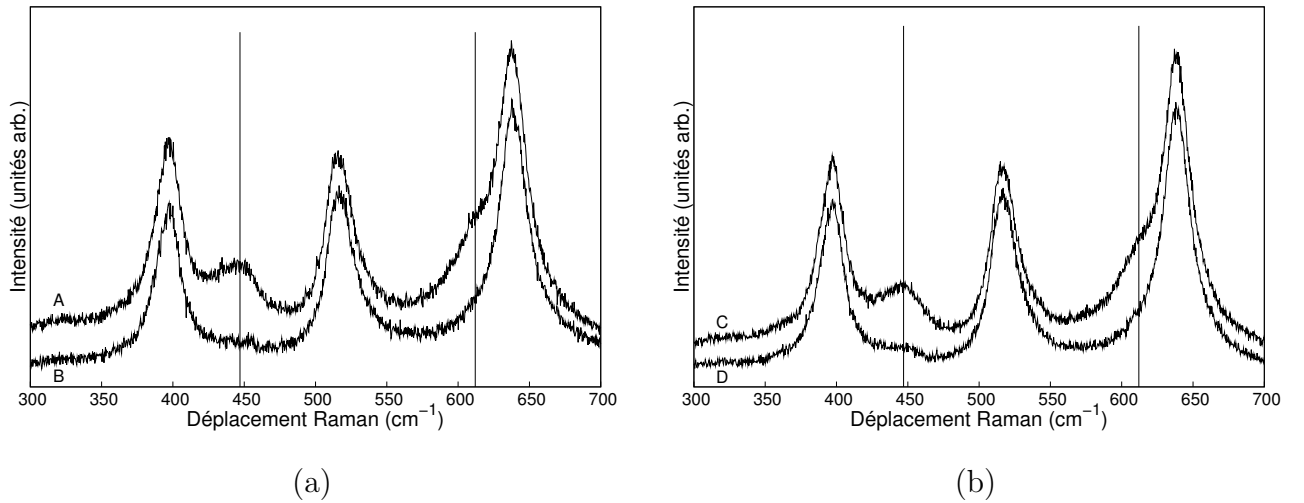


FIG. 2.1 – Spectres Raman de la poudre de TiO_2 P25 lors des essais de centrifugation en faisant varier : (a) la vitesse de centrifugation pour 1 min de centrifugation, A : 2000 tr/min B : 13000 tr/min , (b) le temps de centrifugation pour une vitesse de 3000 tr/min C : 1 min D : 10 min. Les traits verticaux indiquent la phase rutile.

La quantité d'acide oléique, les volumes d'acétone et d'hexane sont d'autres paramètres à prendre en considération pour obtenir des lots de poudres monodisperses. Ainsi, l'acide oléique est un composé difficile à éliminer, un autre tensioactif pourrait être choisi afin de diminuer la contamination des poudres. Des études plus poussées sont donc nécessaires afin d'optimiser cette méthode de séparation. Néanmoins, elle pourrait être effectuée à l'issue de la synthèse puisque la centrifugation est une étape du lavage des poudres.

2.1.1.2 Séparation par électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire permet, sous l'influence d'un champ électrique E , la séparation de particules chargées. La vitesse des particules appelée mobilité électrophorétique μ_{ep} est donnée

par la formule suivante [79] :

$$\mu_{ep} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (2.1)$$

avec q la charge de la particule, η la viscosité du solvant, r le rayon de la particule.

La mobilité de la particule est proportionnelle à sa charge et inversement proportionnelle à son rayon.

La mobilité dépend aussi du solvant et de la forme des particules. Dans la suite, nous considérerons les particules comme sphériques. Sous l'effet de ce champ électrique, le solvant se met en mouvement dans le capillaire. Ce flux, appelé flux électroosmotique μ_{eo} dépend de la concentration et du pH par le biais de divers paramètres :

$$\mu_{eo} = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\eta} \quad (2.2)$$

avec ϵ la constante diélectrique du solvant, η la viscosité du solvant et ζ le potentiel zeta.

Le temps de migration peut être exprimé par :

$$t = \frac{lL}{(\mu_{ep} + \mu_{eo})V} \quad (2.3)$$

avec l la distance entre le point d'injection et le détecteur et L la longueur du capillaire.

La différence de mobilité relative entre deux matériaux détermine la sélectivité lors de la séparation par électrophorèse capillaire.

Le premier essai de séparation de solutions colloïdales inorganiques a été effectué par McCormick en 1991 sur des nanoparticules de silice [80]. Différents lots dans la gamme de taille de 5 à 500 nm ont été obtenus. Des particules d'or [79, 81], de polystyrène [79, 82, 83] et de latex [84] ont pu être séparées.

Il est aussi possible de séparer différents oxydes (mélange de nanocristaux de TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ par exemple) ou des particules polymères et des particules inorganiques [79, 85].

Cette technique de séparation n'a pas été testée lors de ce travail mais pourrait être très intéressante pour séparer des nanocristaux de tailles différentes puisqu'elle ne fait pas intervenir un tensioactif, qui peut être difficile à éliminer.

Devant la difficulté de séparer des lots de poudres de TiO₂ de tailles différentes, dans la gamme nanométrique et sans introduire d'agent polluant (comme un tensioactif), nous nous sommes tournés vers des méthodes de synthèses pouvant conduire à des nanopoudres. La première méthode envisagée, l'a été par le biais d'une collaboration : il s'agit du broyage à haute énergie.

2.1.2 Le broyage d'une poudre de TiO_2 : procédé pour obtenir des lots de poudres monodisperses en taille ?

Ce type de broyage de poudres permet d'obtenir des nanomatériaux par voie mécanique. C'est une technique peu coûteuse et simple à mettre en œuvre car elle n'utilise pas, dans le cas présent, de phase liquide. Cette étude en collaboration avec le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie de Nancy (LSG2M).

Les poudres de TiO_2 Degussa P25 broyées lors de la thèse de O. Humbert (LSG2M, Nancy) [86], ont été étudiées par spectroscopie Raman à Dijon dans le cadre de mon travail. Les broyages ont été effectués dans un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7. La vitesse du plateau est de $710 \text{ tours.min}^{-1}$ avec des temps de broyage variant de 0 à 30 min. Comme cela a déjà été signalé, la poudre P25 est composée d'un mélange anatase - rutile. Le broyage entraîne la transformation de l'anatase en rutile via la phase TiO_2 II. La structure de cette phase est orthorhombique (GP : Pbcn) et est observée lors du broyage de TiO_2 (Fig. 2.2 et [86]).

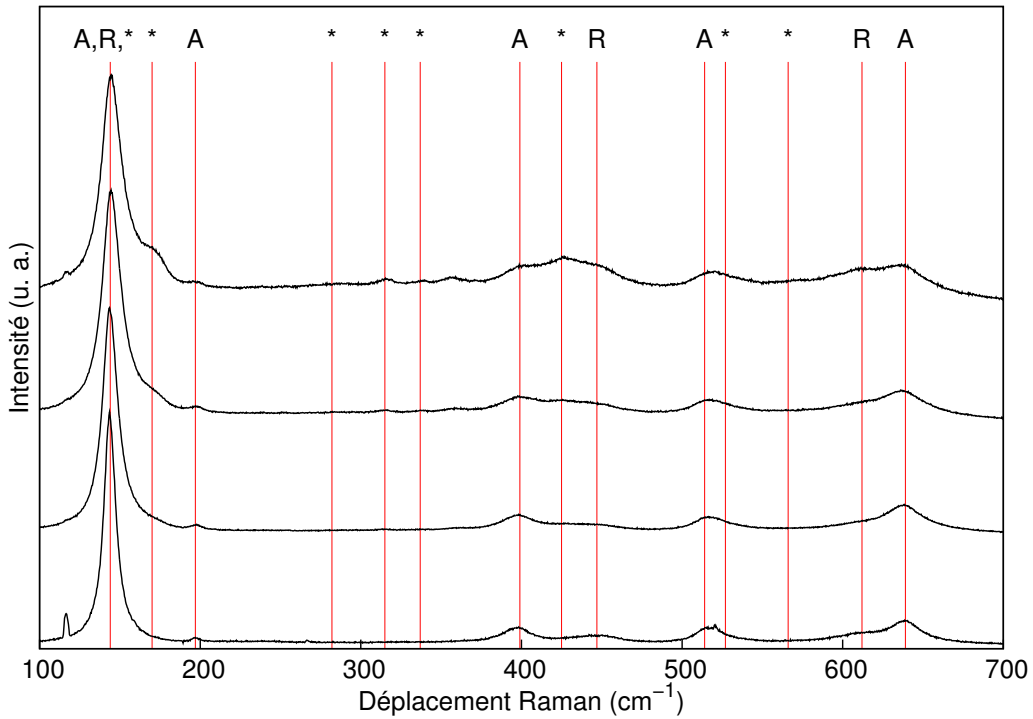


FIG. 2.2 – Spectres Raman des poudres de TiO_2 Degussa P25 broyées pendant 0, 5, 15 et 30 minutes (de bas en haut). A : Anatase, R : Rutile et * : TiO_2 II

La présence de trois phases cristallines et de défauts induits par le broyage rend difficile l'interprétation de la position de la raie $E_{g(ref)}$ en terme de taille et de distribution de taille. Néanmoins, la spectroscopie Raman a pu mettre en évidence l'apparition de la phase TiO_2 II dès cinq minutes de broyage, ce qui n'a été observé par diffraction des rayons X qu'à partir 15 minutes de broyage [86].

Gajovic et al [87] observent les mêmes transitions de phases lors du broyage d'une poudre de TiO_2 anatase. Dans leur cas, la phase TiO_2 II apparaît après 3 minutes de broyage avec l'utilisation de billes en carbure de tungstène mais seulement après 14 minutes de broyage avec des billes en agate. Ils ne peuvent attribuer le déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ à un effet de taille puisque le broyage permet de diminuer la taille des particules mais génère aussi des défauts. Cependant, l'étude basse fréquence du spectre Raman de ces poudres broyées montre des pics très larges situés entre 10 et 30 cm^{-1} . Ils en déduisent que l'élargissement de cette bande est due à une large distribution de taille des particules induite par le broyage. Les tailles moyennes déduites varient entre 7 et 21 nm.

Aucune observation de pic « basses fréquences » n'a été possible dans le cas des poudres broyées lors de la thèse d'O. Humbert. Une taille moyenne des nanocristaux plus grande et/ou une distribution de taille plus élargie sont deux explications possibles.

Devant la difficulté d'obtenir des poudres monodisperses et sans défauts par broyage à haute énergie, des techniques de synthèses en solution ont été envisagées.

2.1.3 Condensation de Ti^{4+} en solution aqueuse : approche bibliographique

La synthèse à partir de chlorure de titane est une des voies chimiques possibles pour obtenir des nanocristaux de TiO_2 . Dans la suite de ce paragraphe, des résultats marquants de la littérature sont repris (cette voie de synthèse n'ayant pas été testée dans le cadre de ce travail).

Les cations tétravalents subissent une hydrolyse spontanée à cause de leur charge élevée. La déshydratation spontanée de l'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_4$ par oxolation conduit à l'oxyde MO_2 . Dans le cas de TiO_2 et selon les conditions de précipitation, la phase anatase cristallise de façon préférentielle à la phase rutile. Ainsi, en milieu très acide et à température élevée, TiO_2 est sous forme rutile mais dans des conditions moins acides, la phase anatase est privilégiée [88].

Wang et al. [89] forment à partir de TiCl_4 , en présence d'alcool (éthanol, méthanol ou 2-propanol) et d'acide chlorhydrique pour des températures de synthèse comprises entre 40 et 90°C, des cristaux de rutile dont la taille varie entre 100 et 800 nm en fonction de l'alcool utilisé et du rapport alcool/eau. En l'absence d'alcool, les nanocristaux de rutile ont une forme irrégulière et une distribution en taille plus grande. L'alcool affecte de façon significative la formation des nanocristaux. De plus, le rapport alcool/eau contrôle la taille finale des nanoparticules de TiO_2 .

La gélification durant plusieurs jours d'une solution TiCl_4 -éthanol en présence d' HCl gazeux, conduit à la formation de nanocristaux d'anatase [90]. L'augmentation du temps de gélification entraîne l'augmentation de la cristallinité de la phase ainsi que la taille des nanocristaux (10 nm après 5 jours de gélification) et la disparition des composés organiques issus des précurseurs (éthanol). Les conditions de synthèse moins acides par rapport à Wang pourrait expliquer la formation de l'anatase préférentiellement au rutile.

Cependant la phase anatase peut être obtenue sans la présence d'alcool à partir de chlorure de titane. Des nanocristaux de TiO_2 anatase de 15 nm sont formés après 6 heures de synthèse à une température de 70-100°C [91]. Un mélange de phase anatase-rutile est obtenu après des temps de synthèse plus courts (30 min à 2 heures) mais les températures d'hydrolyse doivent être supérieures à 60°C [92]. Jolivet a montré que l'acidité de la solution et la nature des anions influencent la phase des nanocristaux de TiO_2 obtenus. Ainsi, la présence d'ions SO_4^{2-} favorise la nucléation et la croissance de la phase anatase [93] alors que la formation de la phase brookite serait favorisée en présence d'ions Cl^- [94].

D'une manière générale, l'acidité de la solution, la nature des anions, la température sont les paramètres contrôlant la formation des oxydes et la taille des nanocristaux. Dans le cas de TiO_2 anatase, la taille de la particule diminue lorsque le pH de précipitation est inférieur au point de charge nulle (PCN), comme le montre la figure 2.3. Le PCN de l'anatase est de 5,3. Dans le cas de TiO_2 anatase, la force ionique n'influence que très peu la taille des nanoparticules contrairement au pH.

Pour expliquer l'influence du pH et de la force ionique, Jolivet et al. [14, 95] ont mis en avant des termes énergétiques tels que l'énergie de surface fA (f l'énergie interfaciale et A l'aire de la surface spécifique des nanoparticules) qui est la contribution la plus importante de l'enthalpie libre du système. Pour que le système soit thermodynamiquement stable, l'énergie du système doit être minimale donc le système doit diminuer la surface spécifique, par conséquent augmenter la taille des particules. C'est le « mûrissement d'Ostwald ». L'énergie interfaciale est responsable de la diminution de l'aire de la surface donc de la minimisation de l'énergie libre. Mais l'énergie interfaciale peut être diminuée par l'adsorption d'espèces à la surface des nanoparticules, dans ce cas, le système peut augmenter l'aire de la surface des nanoparticules. Le pH et la force ionique imposent la charge de surface des nanoparticules en agissant sur le taux de protonation/déprotonation des hydroxyles de surface. Il est ainsi possible de diminuer stabiliser d'autres phases et ceux pour une taille donnée.

Cette technique de synthèse ayant déjà été très étudiée et paramétrée dans la littérature, nos efforts se sont tournés vers d'autres procédés.

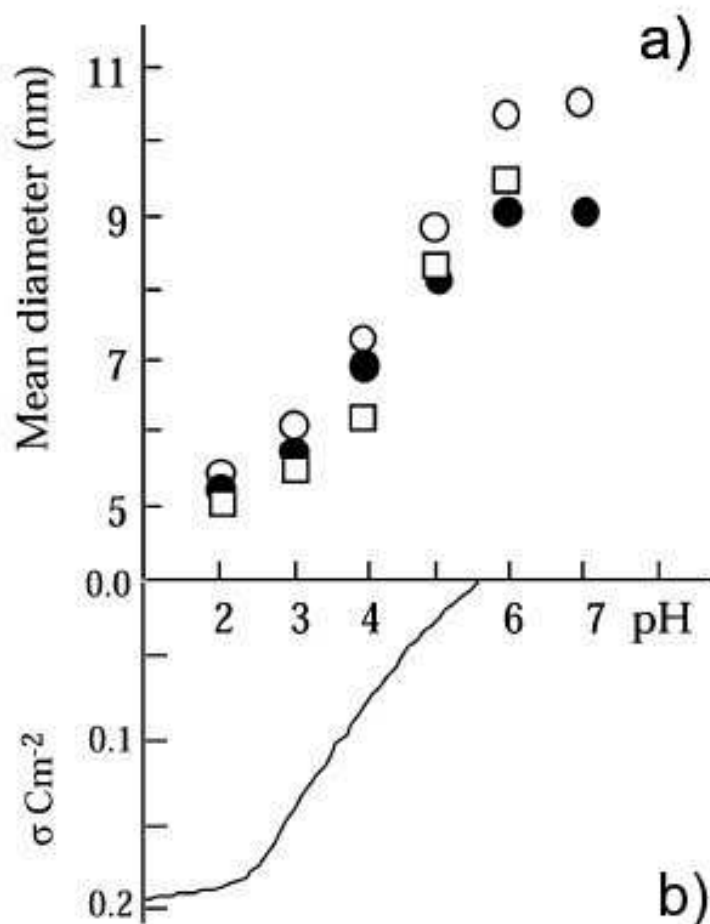


FIG. 2.3 – (a) Taille moyenne des particules d'anatase formées à différents pH et forces ioniques ($[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) après 24 heures (●) et après une semaine à 60°C (○). □ : Taille moyenne après une semaine à 60°C et une force ionique ajustée avec une solution de NaCl à 3 mol.L^{-1} . (b) Variation de la densité de charges de surfaces de particules d'anatase formées à un pH = 3 après 3 jours à 60°C . Les mesures ont été effectuées à 25°C et une force ionique ajustée à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ par addition de NaNO_3 . Données tirées de [14].

2.1.4 Thermohydrolyse activée par chauffage micro-ondes

Depuis quelques années, la synthèse par thermohydrolyse micro-ondes se développe. L'avantage de cette technique est un temps de synthèse relativement réduit, de quelques secondes à quelques minutes, par rapport aux synthèses hydrothermales conventionnelles en réacteur fermé. Les rampes de températures sont très élevées, supérieures à 10°C par minute, pour atteindre la température de synthèse. Enfin, la cinétique de cristallisation est, elle aussi, très élevée car la présence de champ micro-onde conduit à un chauffage homogène de la solution. Cette technique est développée et maîtrisée dans l'équipe GERM du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides et a été testée dans le cadre de cette thèse (voir paragraphe 3.2).

Le précurseur principalement utilisé est le chlorure de titane TiCl_4 en présence d'acide chlorhydrique afin d'éviter la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes avant le traitement micro-ondes [51, 96, 97]. Suivant les paramètres expérimentaux (temps, température de synthèse et concentration en réactifs), la phase rutile ou un mélange de phase anatase-rutile est souvent obtenu. Cependant lorsque les temps de synthèse sont très courts (< 5 min) la phase anatase est privilégiée. Ce type de synthèse conduit aussi à des croissances privilégiées selon certaines directions cristallographiques. La figure 2.4 montre le cliché MET d'un nanocristal de TiO_2 anatase soumis à un traitement micro-ondes de 30 secondes à 500 W. Ce cliché montre un cristal pseudo-cubique [51]. Différents lots de poudres préparés par E. Michel ont été analysés par spectroscopie Raman : aucun pic « basses fréquences » n'a pu être observé, sans doute en raison d'une distribution granulométrique trop importante.

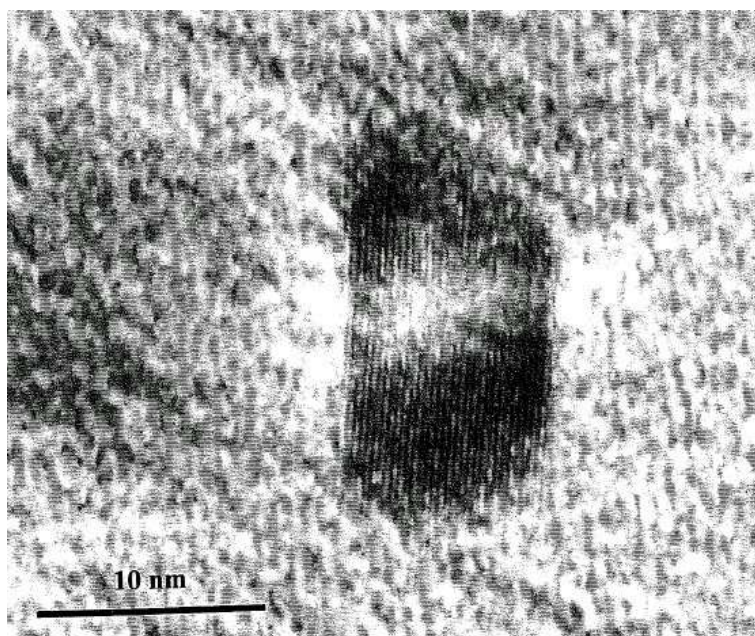


FIG. 2.4 – Cliché MET d'un nanocristal de TiO_2 de structure anatase obtenu par thermohydrolyse activée par chauffage micro-ondes pour une puissance de 500 W et un temps de synthèse de 30 secondes d'après [51].

D'autres précurseurs sont envisagés dans la littérature. Ainsi, la synthèse de TiO_2 à partir d'isopropoxyde de titane en présence d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium conduit à une phase anatase avec la présence de traces de rutile et de TiOF_2 . L'intérêt de ce type de synthèse réside dans la présence d'ions fluorure qui permettent de limiter la transition anatase-rutile [98]. De plus, l'adsorption des anions F^- privilégiée sur certaines faces des cristaux conduit à une croissance privilégiée, confirmée par les images de microscopie électronique en transmission montrant des cristaux de TiO_2 de forme ellipsoïdale [99] (Fig. 2.5). Cependant, de telles poudres sont polluées par TiOF_2 .

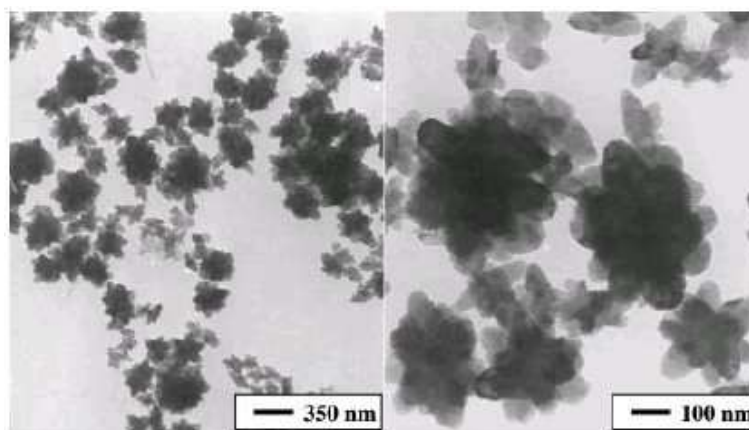


FIG. 2.5 – Clichés MET d'une poudre de TiO_2 synthétisée à partir d'isopropoxyde de titane en présence d'acide fluorhydrique par thermohydrolyse micro-ondes d'après [99]. Le temps de synthèse est de 2 heures pour une puissance de 60 W.

En conclusion, la synthèse par thermohydrolyse micro-ondes ne semble pas permettre d'obtenir des cristaux d'anatase de distribution de taille resserrée sans présence de la phase rutile ou de pollutions issues de la synthèse telles que TiOF_2 . En outre, la croissance privilégiée dans une direction peut être intéressante pour certaines applications mais risque de compliquer l'étude Raman que nous souhaitons mener et la comparaison avec d'autres techniques de détermination de la taille des grains.

2.1.5 Synthèses de nanocristaux d'oxydes en milieu organique

Les synthèses d'oxydes à partir de précurseurs organiques sont réputées conduire à des poudres parfaitement calibrées en taille. Deux types de synthèses ont été étudiées :

- la réduction d'un sel métallique
- la synthèse à partir de précurseurs organométalliques [100].

2.1.5.1 Synthèses par réduction d'un sel métallique en milieu organique : premiers essais

Ces synthèses ont été réalisées au Laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes de l'Université Henri Poincaré de Nancy, dans l'équipe du Professeur Y. Fort (équipe « Synthèse Organique et Réactivité »), où j'ai été accueillie quelques jours.

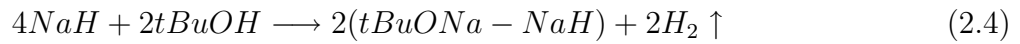
2.1.5.1.1 Principe de ces synthèses

Cette technique est basée sur la réduction d'un sel métallique en milieu organique. Ce type de synthèse permet le contrôle de la morphologie des grains, de leur agglomération et de la taille des nanocristaux de l'ordre d'une dizaine de nanomètres avec une distribution de taille resserrée [101]. Ainsi, différents oxydes tels que NiO , Cu_2O et ZnO ont pu être obtenus.

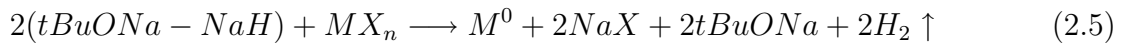
Par exemple, des oxydes de nickel dont la taille de grains varie entre 1 à 4 nm, déduite de clichés MET, ont été synthétisés. Au vu de ces résultats, ce type de synthèse a été envisagé pour obtenir des nanopoudres de TiO_2 avec une distribution de taille resserrée. A notre connaissance, aucune synthèse de dioxyde de titane n'a été réalisée de cette façon.

La réduction s'effectue à partir d'une base forte relativement stable, l'hydruure de sodium NaH , qui présente une quasi-insolubilité dans les solvants organiques. En présence d'alcool, cette base forme un complexe hydruure activé ($\text{NaH} - t\text{BuONa}$) partiellement soluble qui possède un pouvoir réducteur appréciable. La technique de synthèse nécessite l'addition d'hydruure dans le milieu réactionnel, en quantité suffisante d'une part pour engendrer l'alcoolate et d'autre part pour obtenir la réduction du sel métallique. Les réactions de synthèse sont les suivantes :

Formation de l'alcoolate et du complexe hydruure activé :



Réduction du sel métallique :



où MX_n est le sel métallique.

Le solvant utilisé est un solvant polaire, le tétrahydrofurane ($T_{\text{reflux}} = 63^\circ\text{C}$). L'utilisation d'hydruure de sodium implique la nécessité de travailler en l'absence de traces d'eau. La verrerie est séchée à l'étuve, le THF est conservé sur fil de sodium. L'hydruure de sodium est en excès et toute la synthèse s'effectue sous atmosphère d'azote. Le dégagement de dihydrogène permet de suivre l'avancement de la réaction. L'oxydation du métal M^0 peut se faire soit par un traitement oxydant *in situ* par ajout d'un mélange gazeux $\text{O}_2\text{-N}_2$ dans la suspension métallique soit par un traitement thermique oxydant une fois la poudre récupérée.

2.1.5.1.2 Synthèses et caractérisations de TiO_2

Trois synthèses de TiO_2 ont été envisagées à partir de trois précurseurs de titane différents : le chlorure de dicyclopentadiène de titane (IV) TiCp_2Cl_2 , le butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3))_4$ et le chlorure de titane TiCl_4 . Seule, la synthèse à partir de TiCp_2Cl_2 a conduit à la formation d'une poudre. Cette poudre est récupérée par évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif. Les synthèses à partir de butoxyde de titane et de chlorure de titane n'ont pas conduit à l'apparition de nanoparticules en suspension dans la solution.

La diffraction des rayons X montre la présence de NaCl , seule phase présente à l'issue de la synthèse. Les traitements thermiques sous oxygène à 800°C et les lavages à l'eau et à l'acétone

(élimination de NaCl et des composés organiques provenant de la synthèse) ne permettent pas d'obtenir une phase TiO_2 anatase pure. Lors de ces lavages, une perte de masse de 70% est observée due à la dissolution de NaCl . De plus, d'une manière générale, les traitements thermiques entraînent la croissance des nanocristaux et ont pour conséquence l'élargissement de la distribution granulométrique ce qui voulait être évité par le choix de ce type de synthèse.

Bien que cette synthèse ait permis d'obtenir des nanocristaux d'oxydes comme NiO , ZnO ou Cu_2O , [101], il n'a pas été possible d'obtenir l'oxyde de titane. D'autres synthèses pourraient être envisagées afin d'obtenir des poudres de TiO_2 monodisperses par cette méthode d'élaboration.

2.1.5.2 Synthèse de nanocristaux à partir de précurseurs organométalliques : approche bibliographique

Depuis quelques années, la synthèse des nanocristaux obtenus à partir de précurseurs organométalliques se développe et conduit à des poudres monodisperses.

Tang et al. [102] ont proposé une méthode de synthèse de nanocristaux de TiO_2 à partir de dicyclooctatétraène de titane et de diméthylsulfoxyde, qui joue le rôle d'oxydant dans la synthèse. L'ajout d'oxyde de trioctylphosphine, un tensioactif, permet d'obtenir des nanocristaux d'une taille moyenne de 15 nm avec une très faible distribution de taille pour une température de synthèse de 120°C , comme le montre la figure 2.6.

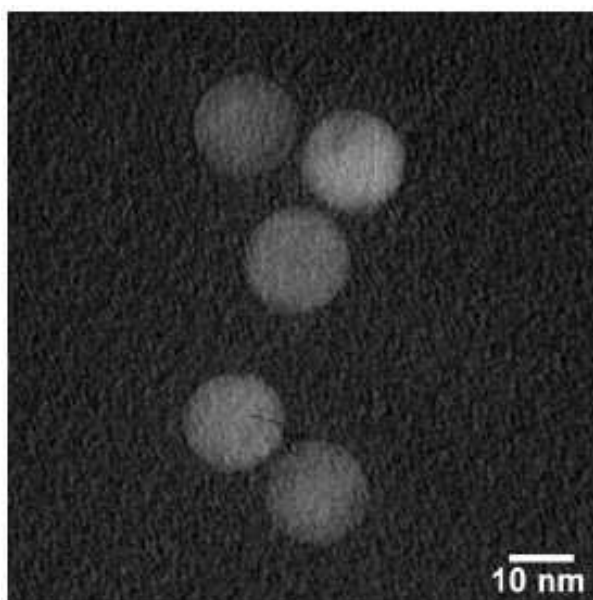


FIG. 2.6 – Image MET de nanocristaux de TiO_2 obtenus à partir de précurseurs organométalliques pour une température de synthèse de 120°C d'après [102].

Ce type de synthèse est actuellement développé en collaboration avec le Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques de l'Université de Bourgogne. La matériau

choisi est la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les premières études ont permis d'obtenir des nanocristaux de l'ordre de 10 nm et monodisperses. Cependant, la présence d'impuretés organiques, résidus des précurseurs de la synthèse, a été mis en évidence, phénomène passé sous silence dans la littérature. Ce protocole de synthèse peut être adapté à d'autres oxydes tel que TiO_2 .

2.1.5.3 Conclusions

Ces synthèses en milieu organiques sont très intéressantes puisqu'elles conduisent à des nanocristaux monodisperses. Cependant, la difficulté de ce type de synthèse réside dans l'utilisation de composés organiques. Ces composés sont difficiles à éliminer. Or, il est nécessaire d'avoir une surface la plus propre possible si nous voulons étudier les effets structuraux induit par la surface. En outre, les quantités de poudres obtenues sont en général très faibles, limitant les applications potentielles.

2.1.6 Conclusions sur ces voies de synthèses

Ces différentes voies de synthèse du dioxyde de titane n'ont pas été poussées plus avant car elles conduisent à un mélange de phase (broyage, thermohydrolyse activée par chauffage micro-ondes) ou à des pollutions (synthèses organiques). Ces synthèses n'ont pas permis d'obtenir rapidement des nanocristaux de TiO_2 de taille inférieure à 10 nm avec une distribution de taille resserrée. Leur étude par spectroscopie Raman, notamment par spectroscopie Raman « basses fréquences », n'a pas été possible. Il aurait fallu plus de développements sur certaines d'entre elles (synthèses organiques) pour atteindre nos objectifs : obtenir des lots de poudres monodisperses.

Ainsi, pour satisfaire ces critères, trois autres types de synthèse ont été retenues et développées dans le cadre de cette thèse : la synthèse par chimie douce et par microémulsion inverse à partir d'alcoxydes de titane et la synthèse hydrothermale en milieu sous et super-critique. Ces synthèses sont présentées dans la suite de ce chapitre.

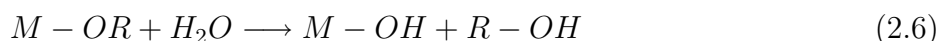
2.2 Synthèses et caractérisations de nanopoudres TiO_2 par hydrolyse d'alcoxydes de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$: poudres « chimie douce »

L'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ou du butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ sont les précurseurs les plus utilisés pour synthétiser, par hydrolyse, des nanocristaux de TiO_2 étudiés ensuite en spectroscopie Raman [11–13, 15, 17, 18, 20, 38, 39, 41]. En outre, ce type de précurseur est aussi utilisé lors de la synthèse de pérovskites, BaTiO_3 et SrTiO_3 , composés qui sont très étudiés dans l'équipe MaNaPI, nos efforts se sont tournés vers ces synthèses.

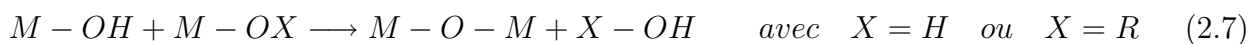
2.2.1 Principe de l'hydrolyse d'un alcoxyde

Les alcoxydes de métaux de transition $M(OR)_z$ sont très réactifs parce qu'ils possèdent des groupes alkoxy (OR) très réactifs qui stabilisent le métal M dans l'état d'oxydation le plus élevé. L'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation (réactions d'olation et d'oxolation) des produits hydrolysés conduit à la gélification du système [103, 104].

La première étape est l'hydrolyse de l'alcoxyde de titane ($R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ou $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ et $M = \text{Ti}$) suivant la réaction :



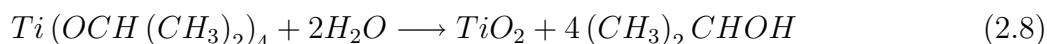
Les réactions d'oxolation et d'olation (Eq. 2.7) se déroulent de la manière suivante :



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant sont fortement dépendantes de la contribution relative de chacune de ces réactions.

2.2.2 Synthèse de TiO_2 par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane

La méthode de synthèse retenue est l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane. L'équation 2.8 est l'équation de la réaction :



Les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau 2.1.

isopropoxyde de titane	eau	butanol
0,2 mol	400 mL	$\simeq 50$ mL

TAB. 2.1 – Conditions de synthèse de TiO_2 par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane.

L'isopropoxyde de titane, en solution dans le butanol (afin d'éviter la précipitation de TiO_2 par l'humidité de l'air), est ajouté lentement à l'eau, préalablement chauffée à 90 - 95°C. Un précipité blanc apparaît immédiatement. La poudre est ensuite centrifugée, lavée à l'acétone (2 fois) et lyophilisée. Puis elle est chauffée jusqu'à 300°C avec une rampe de température de 2°C/min, sous un flux d'air (0,2 L/min). Cette température a été maintenue pendant différents paliers de temps : 2 heures, 4 heures, 6 heures et 15 heures. Ces poudres seront appelées par la suite « chimie douce ».

2.2.3 Caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique et mesures de surface spécifique des poudres « chimie douce »

Les différents lots de poudres « chimie douce » ont, en premier lieu, été caractérisés (phase, taille) par diffraction des rayons X, par mesure de surface spécifique et observés en microscopie électronique en transmission. Ces résultats seront ensuite confrontés aux résultats obtenus par spectroscopie Raman.

2.2.3.1 Caractérisations de la poudre brute

La figure 2.7 représente le spectre Raman de la poudre brute à l'issue de la lyophilisation. Ce spectre montre une phase amorphe, ce qui est également mis en évidence par diffraction des rayons X (Fig. 2.10).

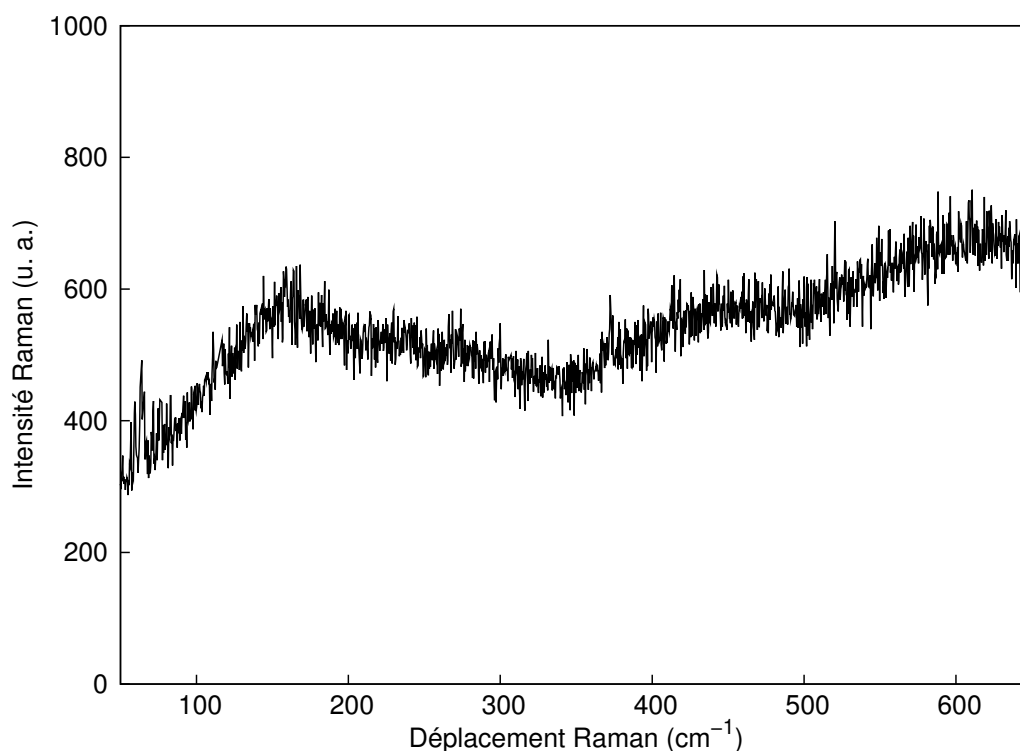


FIG. 2.7 – *Spectre Raman de la poudre brute de TiO_2 obtenue par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane.*

Cette poudre présente une grande surface spécifique de $500 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$. L'étape de lyophilisation (extraction du solvant par sublimation sous vide primaire, le solvant étant récupéré dans un piège à azote liquide entre la poudre et la pompe) a permis d'obtenir une poudre hautement divisée (présentée dans le tableau 2.2). Une bande caractéristique de liaisons -OH apparaît vers 3500 cm^{-1} dans le spectre Raman.

2.2.3.2 Obtention de l'anatase par traitement thermique

Il apparaît nécessaire de traiter thermiquement la poudre brute afin d'obtenir des nanoparticules cristallisées. L'oxyde de titane présente trois phases : brookite, anatase et rutile. La suite de cette étude portera uniquement sur la recherche de la forme anatase. Le choix de la température de traitement doit respecter les deux critères suivants : obtenir la structure anatase et limiter le grossissement des nanocristaux. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la phase anatase est la phase thermodynamiquement stable pour des tailles de cristallites inférieures à 15 nm environ [67]. La température de traitement thermique choisie ne doit pas être trop élevée pour éviter la croissance des grains.

Le suivi de la perte de masse lors d'une montée en température est représenté figure 2.8. Le départ de l'essentiel des composés se fait pour des températures inférieures à 100°C et correspond vraisemblablement au départ d'eau physisorbée, eau observée sur le spectre Raman par une bande caractéristique vers 3500 cm^{-1} . A partir d'une température de 300°C , la perte de masse est nulle. De plus, ce traitement permet d'enlever tous les résidus de synthèses et de lavages. L'analyse thermique différentielle, lors d'une hydrolyse incomplète, montre la pyrolyse des composés organiques pour une température de 230°C [15]. Dans notre cas, l'hydrolyse de l'alcoxyde de titane est complète.

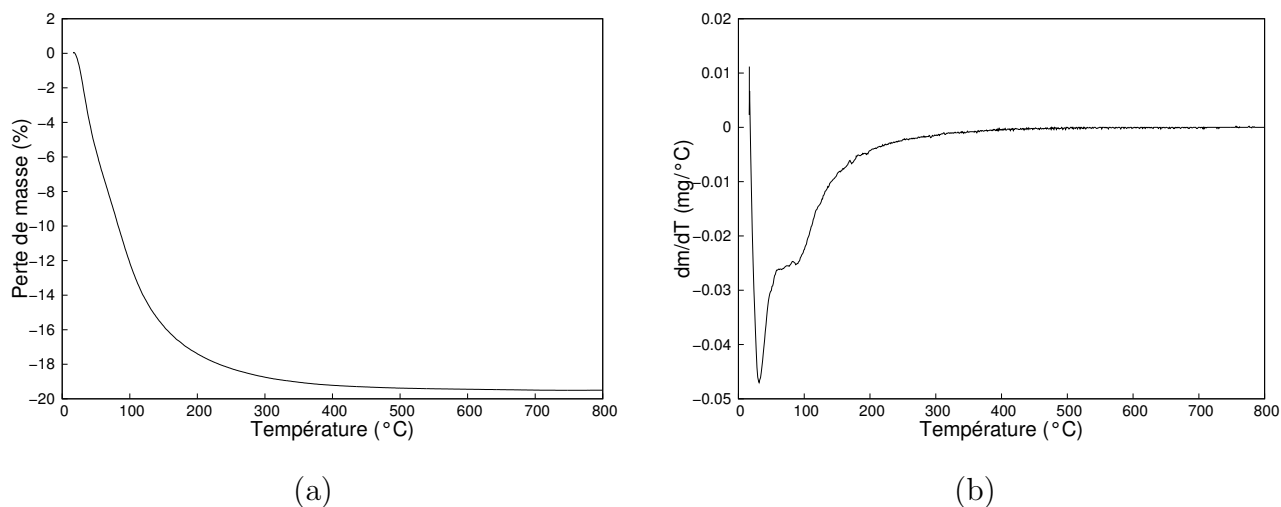


FIG. 2.8 – (a) Perte de masse de la poudre brute de TiO_2 « chimie douce » lors d'une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'air reconstitué ($0,16\text{ L}/\text{min}$), (b) dérivée ATG de la poudre brute de TiO_2 « chimie douce ».

Des études montrent que pour des synthèses de TiO_2 à partir de butoxyde de titane, l'apparition du rutile est détectée en spectroscopie Raman à partir de 350°C [17] mais seulement à partir de 500°C par diffraction des rayons X pour un traitement sous air pendant une heure [12]. Si on suppose que les poudres de TiO_2 obtenues à partir de l'isopropoxyde de titane ont le même comportement que celles obtenues à partir du butoxyde de titane, la température de 300°C semble un choix judicieux pour effectuer les traitements thermiques de la poudre

brute de TiO_2 afin d'obtenir la phase anatase pure et éviter la transition anatase/rutile. La lyophilisation a permis d'obtenir une poudre très divisée, ce qui devrait permettre de limiter la croissance intergranulaire lors de traitements thermiques ultérieurs.

Les figures 2.9 et 2.10 représentent les spectres Raman et les diffractogrammes de la poudre brute traitée à 300°C pendant différents temps de palier (2 heures, 4 heures, 6 heures et 15 heures). La spectroscopie Raman étant sensible à l'ordre à courte distance, la poudre apparaît beaucoup mieux cristallisée après 2 heures de traitement thermique (300°C sous air) alors qu'elle est encore vue comme amorphe en DRX (figure 2.10). La transition anatase/rutile n'a pas été observée après 15 heures de traitement à 300°C .

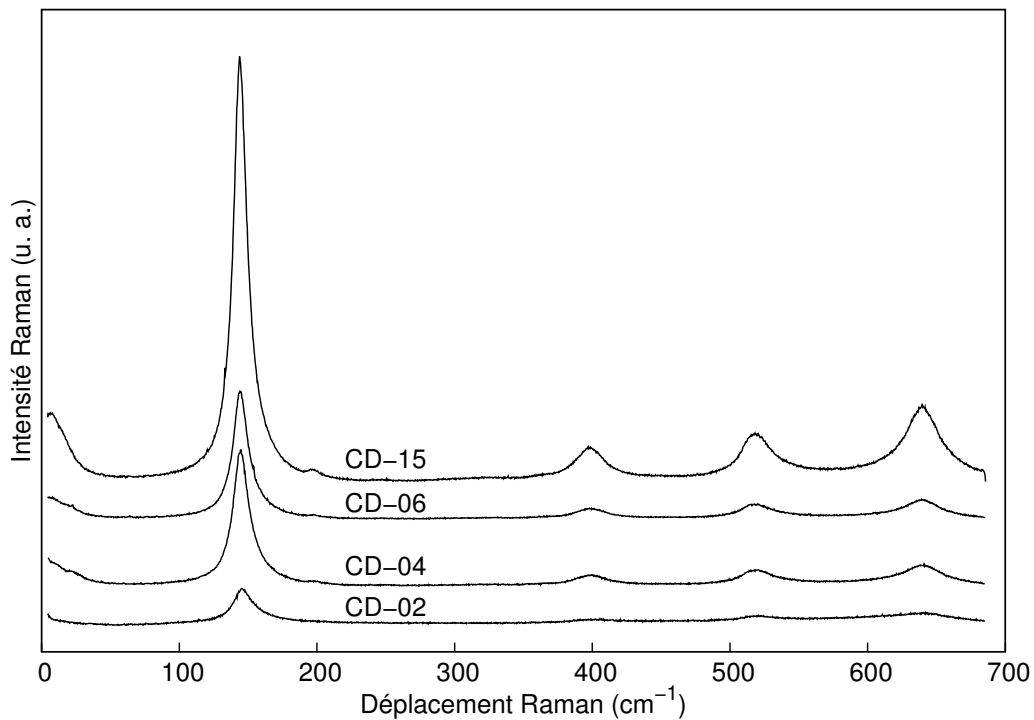


FIG. 2.9 – Spectres Raman des poudres de TiO_2 « chimie douce » traitées thermiquement à 300°C sous flux d'air reconstitué ($0,2\text{L}/\text{min}$) pendant 2, 4, 6, 15 heures (de bas en haut). La rampe de température est de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

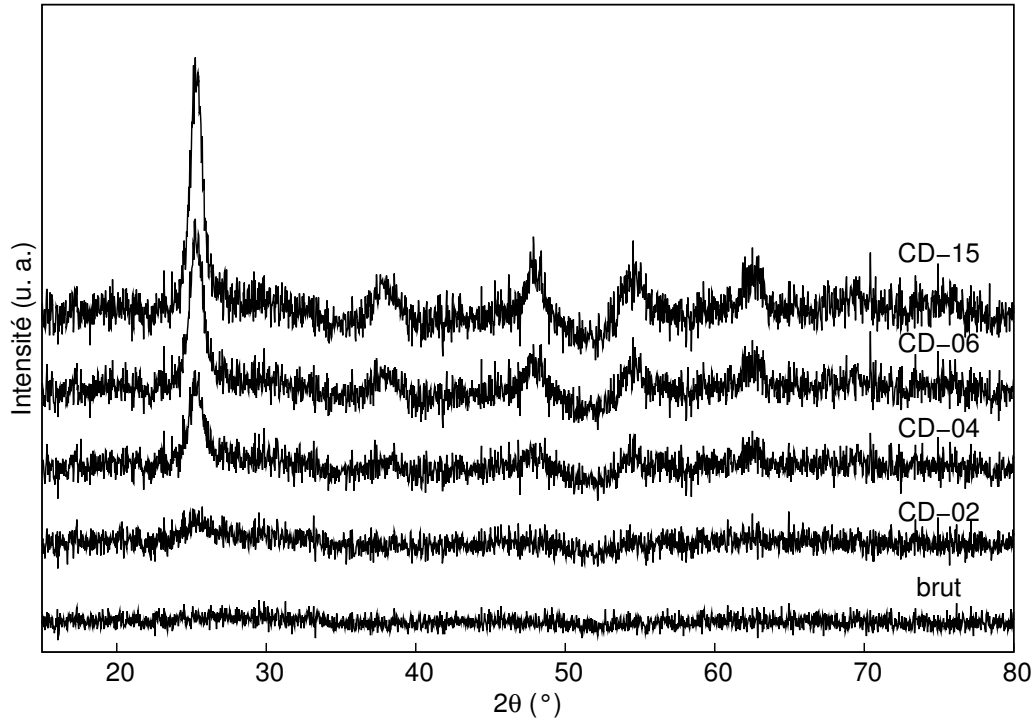


FIG. 2.10 – Diffractogrammes de la poudre brute et des poudres de TiO_2 « chimie douce » traitées thermiquement à 300°C sous flux d'air reconstitué ($0,2\text{L}/\text{min}$) pendant 2, 4, 6, 15 heures (de bas en haut).

Le tableau 2.2 résume les tailles obtenues à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de DRX et celles déduites des mesures de surface spécifique des poudres dans l'hypothèse de grains sphériques sans porosité.

Echantillon	brut	CD-02	CD-04	CD-06	CD-15
Durée du palier à 300°C (heures)	0	2	4	6	15
Phase DRX	Amorphe	Amorphe	Anatase	Anatase	Anatase
d_{DRX} (± 1 nm)	/	/	8,9	10,1	11,8
S_{BET} (m^2/g) ($\Delta S/S=5\%$)	500	140	126	94	94
d_{BET} (± 1 nm)	/	11,0	12,2	16,4	16,4

TAB. 2.2 – Tailles des cristallites de l'oxyde de titane TiO_2 anatase traité thermiquement à 300°C , sous air, après une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant différents temps de paliers. La taille des domaines cohérents de diffraction X est obtenue à partir de la méthode d'Halder-Wagner [105].

L'augmentation du temps de palier à 300°C entraîne la cristallisation de la phase anatase et l'augmentation de la taille moyenne des cristallites. Cependant, il est possible que des ponts entre les grains soient apparus lors du traitement thermique puisque la taille moyenne BET est supérieure à la taille moyenne DRX. Malgré tout, la croissance des nanocristaux est limitée

même après un palier de 15 heures à 300°C . N. Millot a mis en évidence le rôle du titane comme inhibiteur de croissance dans les titanomagnétites. La mobilité du titane est limitée puisque sa valence est +4 ce qui renforce la liaison métal-oxygène [49].

Une image de microscopie électronique en transmission haute résolution (Fig 2.11) de la poudre de TiO_2 anatase traitée à 300°C pendant 6 heures montre des cristallites d'environ 10 nm. Cette taille est en accord avec la taille obtenue par DRX. Le traitement des images haute résolution dans l'espace de Fourier permet de mieux visualiser une famille de plans (méthode expliquée en annexe D). Les nanocristaux étant supposés monocristallins, l'image de la famille de plans correspond à un cristal.

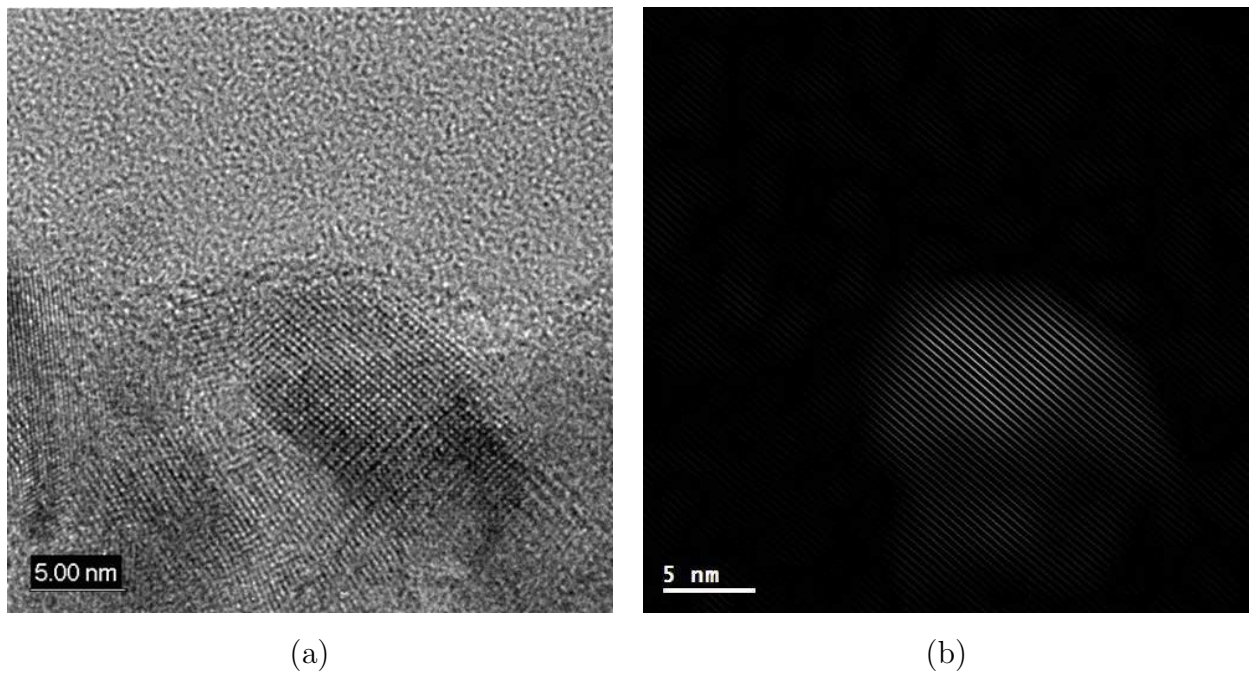


FIG. 2.11 – (a) Cliché MET de la poudre de TiO_2 anatase traitée pendant 6 heures à 300°C . (b) Traitement dans l'espace de Fourier du cliché MET de la poudre de TiO_2 anatase traitée pendant 6 heures à 300°C . (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)

2.2.4 Modifications du spectre Raman lors des traitements thermiques de la poudre « chimie douce »

La synthèse par hydrolyse d'un alcoxyde de titane a permis d'obtenir des lots de poudres de TiO_2 (tailles comprises entre 9 et 12 nm) ayant la structure anatase. Disposant de ces poudres, il a été possible d'étudier l'évolution de leur spectre Raman en fonction de la taille des cristallites. Tout d'abord, la technique de diffraction de rayons X, méthode bien connue pour déterminer la taille des cristaux, a été comparée à la spectroscopie Raman.

2.2.4.1 Comparaison entre la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman

La figure 2.12 montre les évolutions du pic de diffraction X (101) et de la bande Raman $E_{g(ref)}$ de l'anatase en fonction de la durée du traitement thermique. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction X diminue lorsque la taille des nanocristaux augmente. Sur la figure 2.12.b., la bande $E_{g(ref)}$ se déplace vers les hautes fréquences quand la taille diminue.

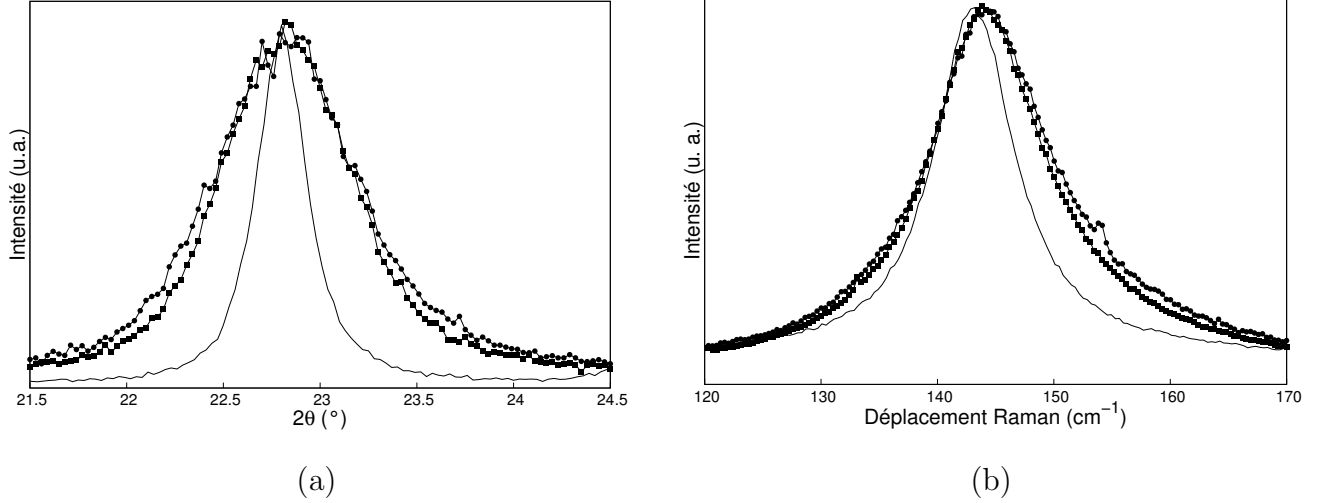


FIG. 2.12 – Evolution (a) du pic de diffraction X (101), (b) de la raie Raman $E_{g(ref)}$ d'une poudre traitée à 300°C pendant un palier de 6 heures (●), un palier de 15 heures (■) et un cristal d'anatase gros grains (—).

Comme en DRX, l'effet de taille est visible en spectroscopie Raman. Diffraction des rayons X et spectroscopie Raman sont donc des méthodes de caractérisations complémentaires, pour déterminer une taille moyenne de nanocristaux.

2.2.4.2 Evolution de la bande $E_{g(ref)}$ lors des traitements thermiques de la poudre de TiO_2 « chimie douce »

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la taille des nanocristaux peut être calculée à partir des modes optiques et à partir des modes acoustiques. La bande $E_{g(ref)}$ se déplace vers les plus hautes fréquences lorsque la taille diminue. Le modèle de confinement de phonons, détaillé au paragraphe 1.2, permet de quantifier cette taille en fonction de la position et de la largeur de la bande $E_{g(ref)}$.

Le tableau 2.3 résume les tailles des cristaux obtenues à partir de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ déduites des figures 1.7 et 1.8. d_{Raman,ω_0} correspond à la taille obtenue à partir de la position de la bande $E_{g(ref)}$ et d_{Raman,Γ_0} correspond à la taille obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur de cette bande. Un exemple de déconvolution est présentée en annexe B.

Echantillon	CD-02	CD-04	CD-06	CD-15
Position de la bande $E_{g(ref)} \omega_0$ (cm^{-1})	$147,3 \pm 0,2$	$145,4 \pm 0,1$	$145,1 \pm 0,1$	$144,8 \pm 0,1$
Largeur à mi-hauteur Γ_0 (cm^{-1})	$19,0 \pm 0,6$	$15,0 \pm 0,1$	$14,1 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,05$
d_{Raman,ω_0} (nm)	$10,0 \pm 0,5$	$16,0 \pm 1,0$	$17,5 \pm 1,0$	$19,5 \pm 2,0$
d_{Raman,Γ_0} (nm)	$7,5 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,5$	$9,2 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$
d_{DRX} (± 1 nm)	/	8,9	10,1	11,8

TAB. 2.3 – *Tailles des cristallites de l'oxyde de titane TiO_2 anatase obtenu par hydrolyse du l'isopropoxyde de titane et traité thermiquement à 300°C , sous air, pendant différents temps de paliers. Les tailles sont déterminées par DRX (méthode de Halder-Wagner) et par spectroscopie Raman à partir de la position d_{Raman,ω_0} , d'une part, et de la largeur à mi-hauteur d_{Raman,Γ_0} , d'autre part.*

En utilisant le modèle de confinement de phonons, la taille déduite de la largeur à mi-hauteur, d_{Raman,Γ_0} , est plus proche de la taille déduite par diffraction des rayons X, d_{DRX} . La taille d_{Raman,ω_0} , déduite de la position est surestimée d'un facteur 2 environ pour les échantillons CD-04, CD-06 et CD-15. Pour l'échantillon CD-02, d_{Raman,ω_0} et d_{Raman,Γ_0} sont proches.

Le modèle de confinement de phonons que nous utilisons, donne des tailles d_{Raman} cohérentes avec la DRX si la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ est utilisée pour déterminer la taille. L'utilisation de la position de la bande $E_{g(ref)}$ conduit à des tailles deux fois supérieures. Dans le cas de l'échantillon CD-02, l'écart entre les valeurs d_{Raman,ω_0} et d_{Raman,Γ_0} est moins important. Le modèle utilisé permet de déduire la taille à partir de la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ d'une manière satisfaisante contrairement à l'utilisation de la position de cette même bande. Pour les plus petites tailles (poudre CD-02), l'erreur commise sur la taille d_{Raman,ω_0} est plus petite que pour les autres poudres. Il serait donc plus judicieux d'utiliser la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ pour déterminer la taille des grains de TiO_2 par spectroscopie Raman.

2.2.4.3 Etude des modes acoustiques de la poudre de TiO_2 « chimie douce » lors de traitements thermiques : détermination de la distribution de taille

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, il est possible de déterminer la taille et la distribution de taille à partir de la partie basse fréquence du spectre Raman.

La figure 2.13.a montre les spectres bruts des poudres de TiO_2 CD-04, CD-06 et CD-15 dans la région $0-80 \text{ cm}^{-1}$.

Aucun pic « basses fréquences » bien marqué n'est visible sur les spectres brutes des poudres

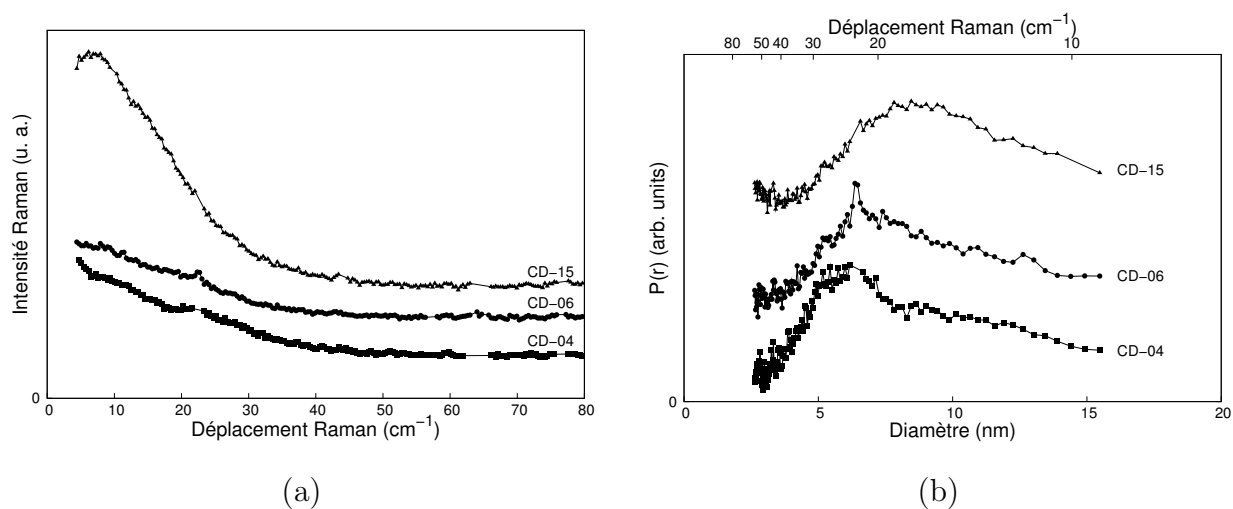


FIG. 2.13 – (a) Spectres de la poudre de TiO_2 obtenue par hydrolyse de l'isopropoxyde de titane puis traitée à 300°C . (b) Distribution de taille de cette même poudre de TiO_2 . De bas en haut, CD-04 (■), CD-06 (●), CD-15 (▲).

« chimie douce » (Fig. 2.13.a). Ceci est équivalent à ce qui est observé dans la littérature [38, 39, 41]. Les pics « basses fréquences » apparaissent une fois réduit du facteur de Bose-Einstein (figure non représentée ici). Une fois cette opération mathématique effectuée, la distribution granulométrique peut être représentée (Fig. 2.13.b). Pour la poudre CD-02, il n'a pas été possible de déterminer un pic « basses fréquences ». Ceci peut être due à la mauvaise cristallisation de la poudre. Le pic « basses fréquences » pour les poudres CD-04 et CD-06 se situe vers 25 cm^{-1} alors que pour la poudre CD-15 le pic « basses fréquences » est vers 15 cm^{-1} . Le décalage vers les basses fréquences montre l'augmentation de la taille des nanocristaux. Ce résultat va dans le même sens que la DRX et les mesures de surfaces spécifiques. Plus le temps de palier augmente lors du traitement thermique, plus la taille des cristallites augmente et la distribution de taille s'élargit. La taille moyenne est centrée sur 7 nm environ pour les échantillons CD-04 et CD-06 et 9 nm pour le poudre CD-15. Ces valeurs sont très légèrement inférieures à celles trouvées en utilisant les modes optiques ($d_{\text{Raman}, \Gamma_0}$).

2.2.5 Conclusions

La synthèse des poudres de TiO_2 par « chimie douce » à partir d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ conduit à des nanocristaux de structure anatase après un traitement thermique à 300°C . Les tailles des différents lots de poudres obtenus en changeant la durée de ce traitement varient de 8 à 12 nm. Les tailles déduites de la largeur à mi-hauteur des pics de DRX et de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman $E_{g(\text{ref})}$ sont concordantes. Puisque la poudre CD-02 apparaît cristallisée sur le spectre Raman contrairement à la diffraction des rayons X, il a été possible de déterminer une taille (7,5 nm) à partir des modes optiques.

Aucun pic « basses fréquences » résolu n'est observé sur les spectres bruts des poudres

« chimie douce ». Une taille moyenne ainsi que la distribution de taille n'ont pu pas être déterminées sur la poudre CD-02. Sur les trois autres échantillons (CD-04, CD06 et CD-15), les tailles moyennes trouvées sont inférieures aux tailles déduites de la DRX et de la largeur à mi-hauteur des modes optiques. Une large distribution de taille des nanoparticules peut expliquer cette différence.

2.3 Synthèses et caractérisations de nanopoudres de TiO_2 par microémulsion inverse

Les poudres « chimie douce » que nous avons obtenues n'ont pas une distribution granulométrique resserrée. De plus, la nécessité d'un traitement thermique afin d'obtenir la structure anatase contribue à augmenter cette distribution. Afin de contrôler la dispersion granulométrique de nos poudres et la forme des nanocristaux, des synthèses par microémulsion inverse ont été envisagées.

2.3.1 Approche bibliographique

La formation d'une microémulsion inverse nécessite des tensioactifs. Ce sont des molécules qui possèdent une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Les tensioactifs dissous dans des solvants organiques forment, en présence ou en absence d'eau, des agrégats sphéroïdaux, appelés micelles inverses (Fig. 2.14).

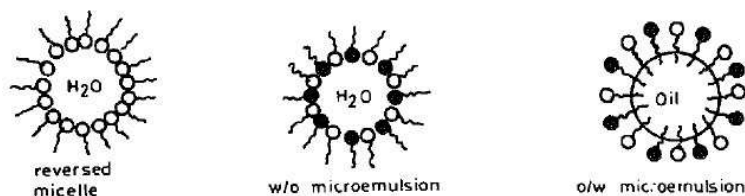


FIG. 2.14 – Schéma d'un micelle, d'une microémulsion de type eau dans l'huile et d'une microémulsion de type huile dans l'eau d'après [106].

Les agrégats de tensioactifs, que l'on veut former, sont constitués d'un cœur aqueux entouré d'une monocouche de tensioactifs, et sont dispersés dans une phase organique. Ces gouttelettes sont utilisées comme des nanoréacteurs pour la synthèse de nanoparticules. Une microémulsion peut être définie comme une solution thermodynamiquement stable isotrope de deux liquides non miscibles composés de microdomaines d'un ou deux liquides stabilisés par un film interfacial de tensioactifs [107]. Elle est caractérisée par le rapport molaire eau/tensioactif $\mathbf{R}$. Ce rapport contrôle la taille des gouttelettes donc la taille des particules que l'on veut former [108]. De plus, si $\mathbf{R}$ est relativement élevé, le nombre de molécules d'eau libre est assez grand : l'hydrolyse et la condensation sont favorisées et la probabilité de nucléation est élevée.

2.3. Synthèses et caractérisations de TiO_2 par microémulsion inverse

Dans le cas contraire (**R** faible), les molécules d'eau sont liées aux molécules de tensioactifs et la nucléation est plus difficile (Fig. 2.15) [109].

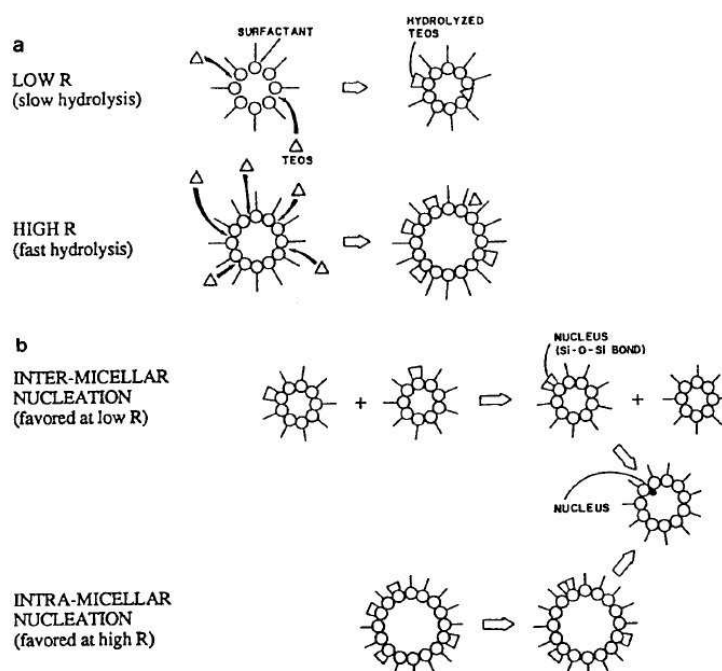


FIG. 2.15 – Schéma de la formation de nanoparticules par microémulsion inverse d'après [109].

La plupart des synthèses par microémulsion inverse ont été réalisées à partir d'isopropoxyde de titane [107, 110–113]. Les principaux tensioactifs utilisés sont non-ioniques : Brij[®], Tween[®], Igepal[®] et Triton[®] X-100. Ils contiennent des groupements éthoxyl ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) hydrophiles. Les groupements hydrophobes correspondent aux longues chaînes carbonées. La formation des cœurs aqueux dans les microémulsions inverses se produit à partir de la dispersion de l'eau par les groupes hydrophiles du tensioactif. La diminution de la longueur de la chaîne hydrophile entraîne l'augmentation de la taille des cristallites. Les micelles ne sont plus sphériques. Quand la longueur des chaînes carbonées augmente, la taille des micelles inverses décroît parce que les chaînes carbonées empêchent l'accès de l'eau près des micelles [111].

2.3.2 Synthèses par microémulsion inverse à partir d'alcoxydes de titane

La synthèse de TiO_2 par microémulsion inverse a été réalisée d'après le protocole de Kim et al [110]. Le système qu'ils utilisent comprend une phase organique (cyclohexane), une phase aqueuse et un tensioactif, le polyoxyéthylène (5) nonylphényl éther : NP-5 (Igepal[®] 520) qui est composé de 5 groupes éthoxyl. Le précurseur utilisé est l'isopropoxyde de titane. Plusieurs synthèses ont été réalisées afin de tester l'influence des paramètres **R**, rapport molaire eau/tensioactifs, et **h**, rapport molaire eau/isopropoxyde de titane. La valeur de **R** varie entre

0,25 et 6,67 pour leurs synthèses. Pour des valeurs de $\mathbf{R}$ et de $\mathbf{h}$ faibles ($\mathbf{R} = 0,53$ et $\mathbf{h} = 1$), aucune nanoparticule de TiO_2 n'est formée. Pour des valeurs plus grandes de $\mathbf{R}$ et de $\mathbf{h}$ ($\mathbf{R} = 2,5$ et $\mathbf{h} = 5$), la solution devient immédiatement turbide lors de l'ajout de l'alkoxyde de titane indiquant la formation de TiO_2 . La taille moyenne des cristallites d'anatase varie entre 12 et 18 nm après traitement thermique.

Deux synthèses ont été réalisées à partir de deux précurseurs de titane différents : l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (**ME-1**) et le butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ (**ME-2**). Les valeurs choisies, pour $\mathbf{R}$ et $\mathbf{h}$, sont $\mathbf{R} = n_{\text{eau}}/n_{\text{NP-5}} = 5$ et $\mathbf{h} = n_{\text{eau}}/n_{\text{Ti}(\text{OR})_4} = 6$. La valeur de $\mathbf{R}$ choisie devrait conduire à une nucléation privilégiée donc à de petites particules.

Le tensioactif NP-5 est ajouté au cyclohexane (environ 320 cm^3) sous agitation. Ensuite, la quantité d'eau nécessaire à la réaction est ajoutée. La solution doit être limpide. L'alkoxyde de titane diluée dans 20 mL de butanol est ajouté goutte à goutte. La solution devient immédiatement turbide. Les synthèses sont réalisées à température ambiante. Le tableau 2.4 résume les conditions retenues pour les synthèses.

	Précurseur	$n_{\text{Ti}(\text{OR})_4}$ (mol)	$n_{\text{NP-5}}$ (mol)	$n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol)	$\mathbf{R}$	$\mathbf{h}$
ME-1	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	0,0130	0,0156	0,078	5	6
ME-2	$\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$	0,0132	0,0156	0,078	5	5,91

TAB. 2.4 – Conditions de synthèse de TiO_2 par microémulsion inverse.

À l'issue de la synthèse, la poudre est lavée à l'éthanol (1 fois) puis à l'acétone (3 fois). Après chaque lavage, la poudre est centrifugée 5 minutes à 15000 tr/min. Enfin elle est séchée sous cloche à vide en présence de H_2SO_4 concentré. La masse de TiO_2 synthétisée est plus grande que celle attendue (19% pour ME-1 et 27% pour ME-2) et peut provenir de résidus organiques non éliminés lors du lavage. La poudre est ensuite finement broyée au mortier.

2.3.3 Caractérisations par ATG, diffraction des rayons X, mesures de surface spécifique et microscopie électronique en transmission

À l'issue de l'étape de séchage, la poudre est de couleur jaune claire et amorphe (rayons X et spectroscopie Raman). Ce résultat est comparable à celui obtenu par Kim puisqu'à l'issue de la synthèse, la poudre élaborée par cette méthode n'était pas cristallisée. Dans son cas, après un traitement thermique de 2 heures à 500°C sous air, les pics de diffraction X caractéristiques de la structure anatase sont détectés. La taille, calculée à partir de l'équation de Scherrer est de 11,7 nm environ. La transition anatase - rutile commence à 650°C et les pics de l'anatase ne sont plus détectables sur le diffractogramme à partir d'un traitement à 700°C pendant 2 heures [110].

Afin de connaître la température de traitement minimale pour obtenir la phase anatase et éliminer les impuretés issues de la synthèse (tensioactifs, alcoxyde...), des ATG ont été réalisées sur le tensioactif seul (figure 2.16) et sur les poudres ME-1 et ME-2 (figure 2.17). L'analyse thermogravimétrique du tensioactif NP-5 seul (Fig. 2.16) montre que le composé est pyrolysé à partir de 250°C environ.

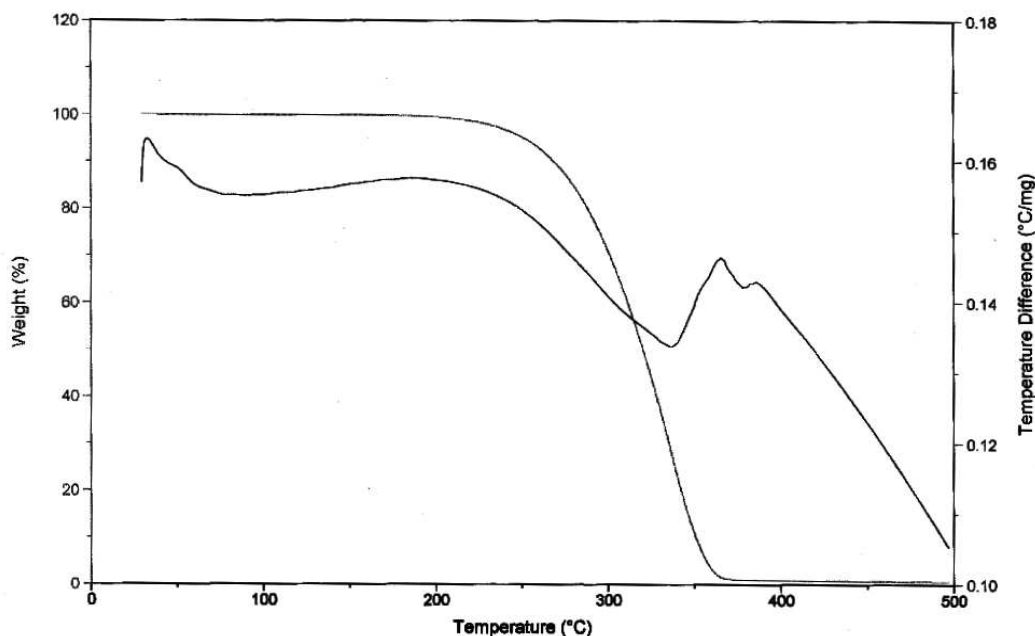


FIG. 2.16 – Analyse thermogravimétrique du tensioactif NP-5, pour une rampe de température de 5°C/min sous flux d'azote.

Les pertes de masses de poudres ME-1 et ME-2 obtenues sont semblables et montrent, sur la courbe dérivée, trois pics. Jusqu'à 200°C, on peut imputer la perte de masse observée à l'élimination de l'eau physisorbée (avant 100°C) et des groupes hydroxyles chimisorbés. En effet, seule une légère perte de masse est observée avant 200°C pour le tensioactif (figure 2.16). Les trois pics entre 200°C et 450°C correspondent vraisemblablement à l'élimination du tensioactif et la perte de masse est d'environ 10%, malgré les quatre lavages à l'alcool et l'acétone.

D'après les mesures thermogravimétriques, un traitement thermique supérieur à 450°C permettra d'éliminer les impuretés. De plus, Kim observe la transition amorphe - anatase à partir de 500°C et la transition anatase - rutile à partir de 650°C [110]. La température de 500°C a donc été choisie pour limiter la croissance des grains, la poudre n'a pas subi de palier de température. Les poudres ME-1 et ME-2 ont donc été chauffées jusqu'à 500°C avec une montée en température de 2°C/min, sous un débit d'oxygène de 0,2 L/min. Puis elles ont subi une trempe à l'air.

Les diffractogrammes des poudres ME-1T et ME-2T (figure 2.18) montrent, qu'à l'issue du traitement thermique, seule la phase anatase est obtenue. De plus, aucune trace de rutile ou de brookite n'est détectée.

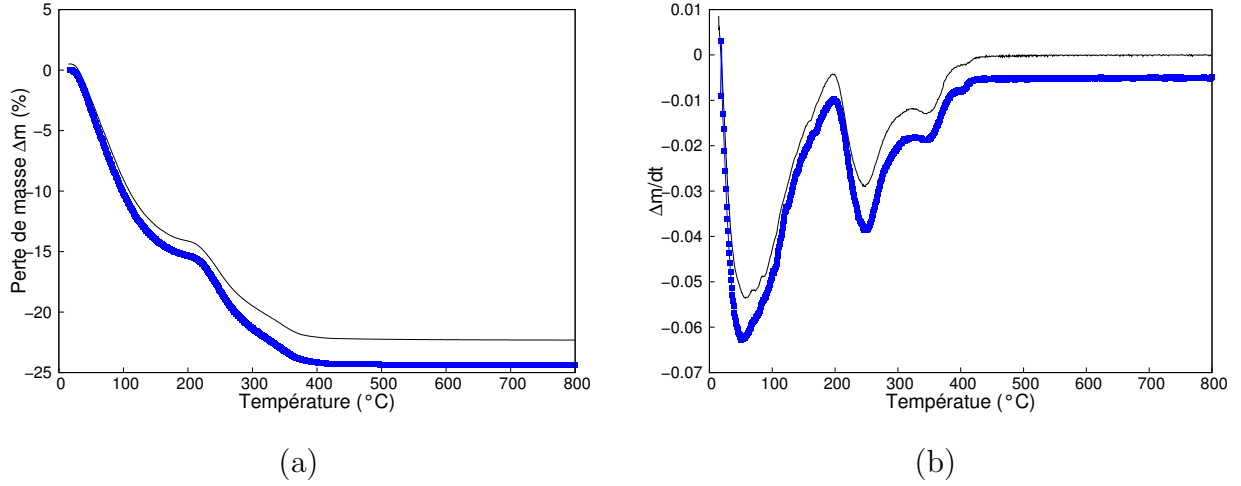


FIG. 2.17 – (a) Perte de masse pour les poudres ME-1 (■) et ME-2 (–) lors d’une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d’oxygène ($0,16\text{ L}/\text{min}$), (b) dérivée ATG pour les poudres ME-1 (■) et ME-2 (–).

Le traitement thermique oxydant a permis d’éliminer le tensioactif encore présent après l’étape de lavage mais aussi de cristalliser la phase anatase seule. Les pics de diffraction X (103), (004) et (112) et les pics (105) et (211) situés respectivement vers 34° et 49° ne sont pas résolus pour la poudre ME-2T, indiquant une taille des domaines cohérents de diffraction X plus petits que pour la poudre ME-1T (figure 2.18.a). La taille moyenne, déterminée par le logiciel Topas[®] (voir annexe C), est de 21 nm pour la poudre ME-1T et 10 nm pour la poudre ME-2T (Tableau 2.5). Les spectres Raman (figure 2.18.b) des deux poudres ME-1T et ME-2T sont caractéristiques de la phase anatase et aucune évolution de la bande $E_{g(\text{ref})}$ n’est observée.

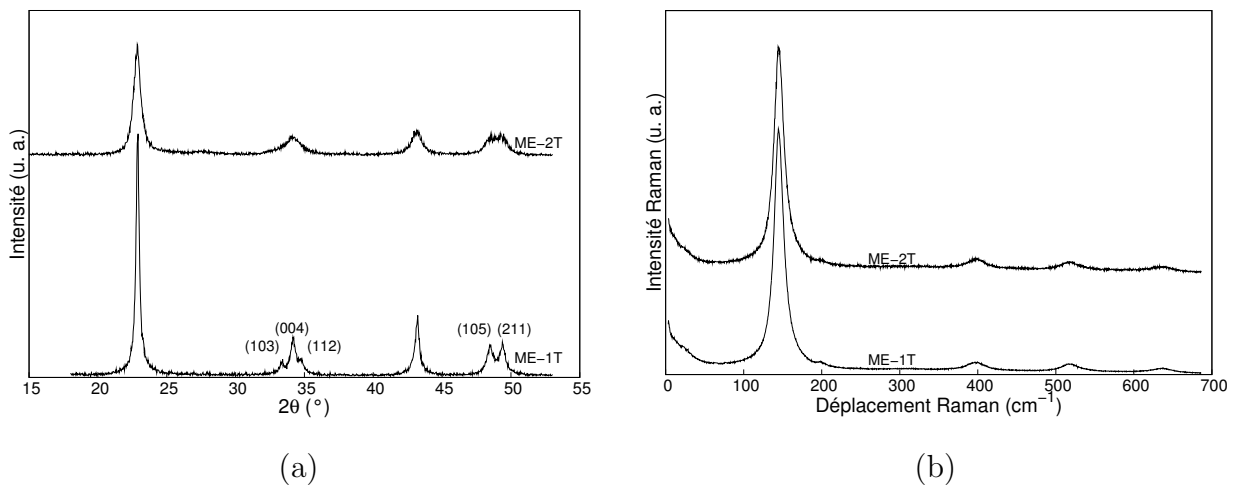


FIG. 2.18 – (a) Diffractogrammes des poudres ME-1T et ME-2T (de haut en bas), (b) Spectres Raman des poudres ME-1T et ME-2T (de bas en haut).

L'analyse d'image MET de la poudre ME-1T (figure 2.19) en champ clair et en champ sombre montre que les grains sont épitaxiés. Des agglomérats d'une vingtaine de nanomètres sont visibles mais aussi des grains d'une dizaine de nanomètres. Ces agglomérats pourraient être constitués de cristaux plus petits qui auraient la même orientation cristalline.

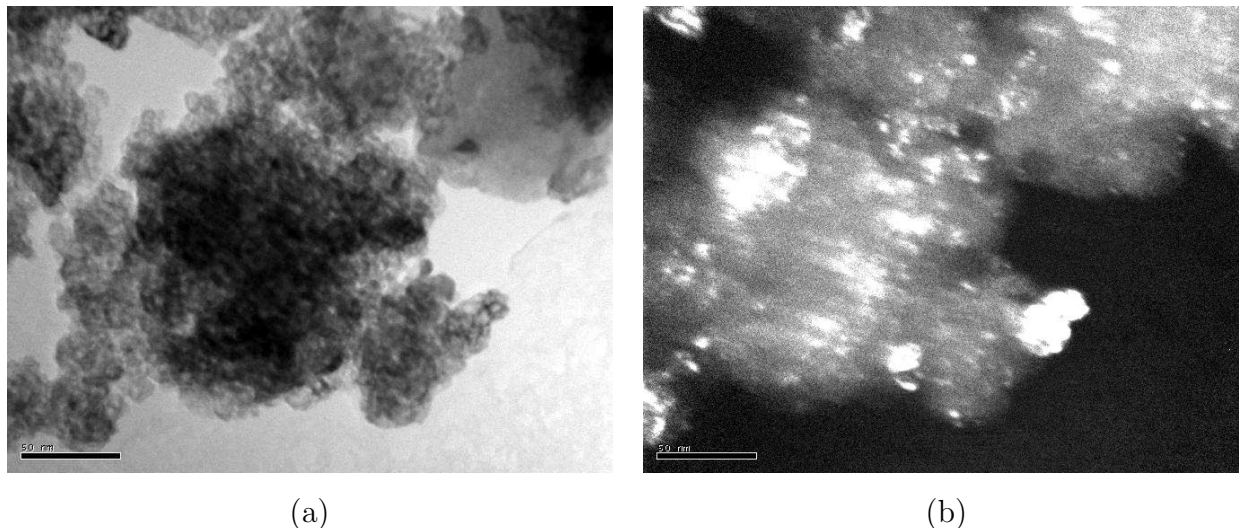


FIG. 2.19 – Micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T (a) en champ clair, (b) en champ sombre. La barre d'échelle correspond à 50 nm. (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)

Une micrographie MET haute résolution de la poudre ME-1T a été réalisée et est présentée figure 2.20 pour confirmer ces résultats. Afin de discerner les particules, une analyse d'image, dont le principe est expliqué en annexe D, a été effectuée (figure 2.20). Le même contraste d'image correspond à une même famille de plans. L'image MET en haute résolution montre une cohérence cristalline sur une vingtaine de nanomètres, valeur qui correspond à la taille des domaines cohérents de diffraction X. Il semble donc que les grains de la poudre ME-1T soient polycristallins.

Des résultats similaires ont été observés dans la thèse de F. Perrot-Sipple pour des pérovskites SrTiO_3 synthétisées dans une émulsion eau-butanol entretenue par agitation. Lors de ce travail, il a été montré que la germination a lieu à l'interface interne de la microgouttelette. Sur cette interface, plusieurs germes voisins apparaissent suivant des directions cristallographiques identiques et présentent donc la même orientation cristallographique. Pour les faibles fractions volumiques de la phase aqueuse ($G = 0,13$) les microgouttelettes sont très petites, les germes qui apparaissent à l'interface disposent donc de peu de matière à précipiter. Les particules résultantes sont très fines et précipitent de manière indépendante à l'interface eau-butanol alors qu'elles le font en se recouvrant partiellement pour les fractions volumiques plus élevées ($G = 0,55$) et conduisent ainsi à des grains polynucléaires monocristallins (la quantité de matière à précipiter étant plus importante) [47]. Un mécanisme de ce même type pourrait être envisagé dans notre cas.

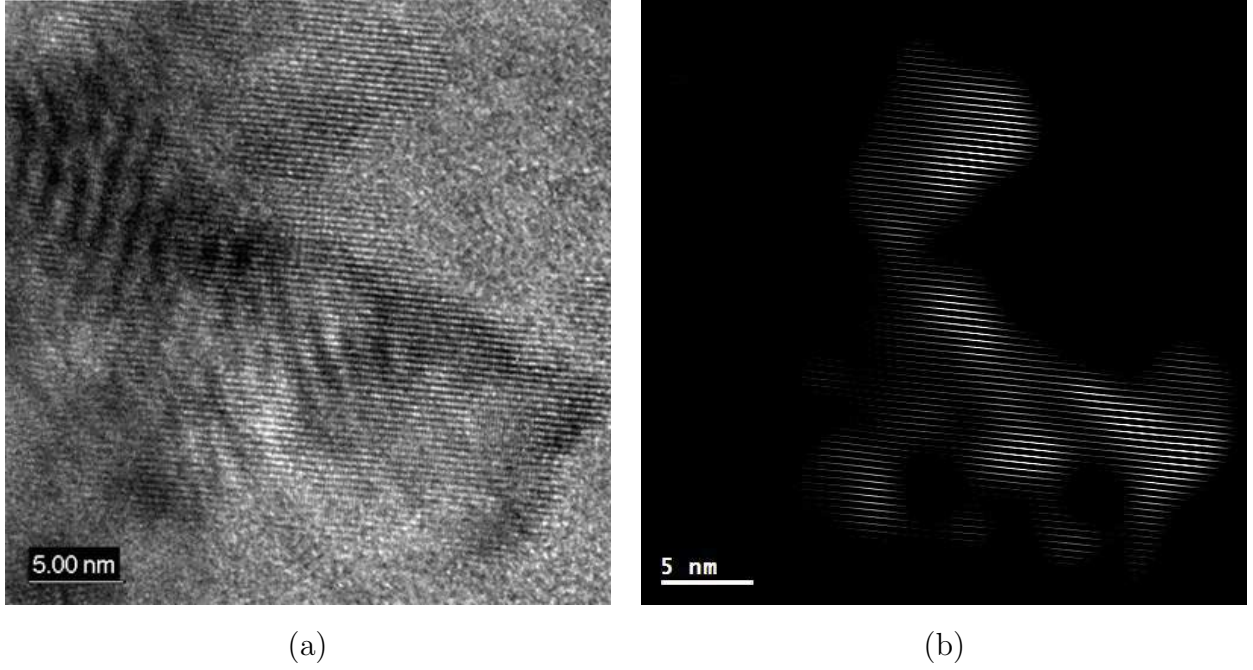


FIG. 2.20 – (a) Micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T, (b) Traitement dans l'espace de Fourier de la micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)

Les caractérisations par spectroscopie Raman des poudres obtenues par microémulsion devrait permettre d'apporter des informations supplémentaires sur leur microstructure.

2.3.4 Caractérisations par spectroscopie Raman des poudres ME-1T et ME-2T

D'après la figure 2.18.b et le tableau 2.5, la position de la bande $E_{g(ref)}$ des deux poudres ME-1T et ME-2T est la même, 145 cm^{-1} ainsi que la largeur à mi-hauteur de cette bande, 15 cm^{-1} (voir annexe B). Il n'y a aucune influence du précurseur sur la bande $E_{g(ref)}$ contrairement à la DRX.

Comme dans le cas des poudres « chimie douce », la taille déduite de la position d_{Raman, ω_0} est de 17 nm pour les deux poudres ME-1T et ME-2T alors qu'elle est de 8 nm quand le calcul est effectué à partir de la largeur à mi-hauteur (d_{Raman, Γ_0}). Pour une position de 145 cm^{-1} , la largeur à mi-hauteur, d'après le modèle de confinement de phonons, est de $8,5 \text{ cm}^{-1}$. Or comme dans le cas des poudres « chimie douce », la largeur à mi-hauteur est plus grande que celle qui doit être observée pour une position de 145 cm^{-1} . L'approche « basses fréquences », effectuée dans la suite, permettra de déterminer de façon plus précise la taille moyenne et la distribution de taille de ces deux poudres.

La figure 2.21 représente les spectres bruts et la distribution de taille des poudres ME-1T

2.3. Synthèses et caractérisations de TiO₂ par microémulsion inverse

Poudre	ME-1T	ME-2T
Phase	Anatase	Anatase
d_{DRX} (nm)	$23,2 \pm 0,3$	$13,1 \pm 0,2$
Taux de défauts	$0,15 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,03$
Paramètre de maille (Å)	$a = 3,7824 \pm 0,0003$ $c = 9,480 \pm 0,001$	$a = 3,7850 \pm 0,0005$ $c = 9,484 \pm 0,002$
S_{BET} (m ² /g) ($\Delta S/S=5\%$)	71,6	73,5
d_{BET} (± 1 nm)	21,5	21
Position de la raie $E_{g(ref)} \omega_0$ (cm ⁻¹)	$145,1 \pm 0,1$	$145,2 \pm 0,1$
Largeur à mi-hauteur Γ_0 (cm ⁻¹)	$15,1 \pm 0,1$	$15,6 \pm 0,1$
d_{Raman,ω_0} (nm)	$17,5 \pm 1$	17 ± 1
d_{Raman,Γ_0} (nm)	$8,6 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,5$

TAB. 2.5 – *Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres de TiO₂ préparées par microémulsion inverse et traitées à 500 °C. La taille des domaines cohérents de diffraction X et les paramètres de maille ont été calculés à l'aide du logiciel Topas[©] (Annexe C).*

et ME-2T. Tout comme pour les poudres « chimie douce », le pic « basses fréquences » n'est pas clairement visible sur les spectres bruts (figure 2.21.a). La figure 2.21.b indique une large distribution de tailles entre 5 et 15 nm. De plus, la taille moyenne de l'échantillon ME-1T serait légèrement supérieure à celle de l'échantillon ME-2T. En effet, le maximum du pic « basses fréquences » de ME-1T est à 25 cm⁻¹ alors que celui de ME-2T à 20 cm⁻¹. Tout comme le modèle de confinement de phonons (d_{Raman,Γ_0}), le modèle « basse fréquence » conduit à des nanocristaux d'une dizaine de nanomètres avec une distribution granulométrique assez large.

Les poudres ME-1T et ME-2T seraient constituées de nanocristaux d'une dizaine de nanomètres (spectroscopie Raman). Il y aurait une cohérence cristalline entre les nanocristaux pour l'échantillon ME-1T vue par MET qui ne serait pas présente dans l'échantillon ME-2T. Par contre, ce phénomène qui serait peut-être juste initié dans la cas de la poudre ME-2T, aurait permis la formation de ponts entre les nanocristaux et expliquerait la taille de 20 nm trouvée par BET. De façon générale, le traitement thermique ou l'étape de précipitation en microémulsion sont susceptibles de conduire à une cohérence cristalline entre les nanocristaux. On peut aussi remarquer que le paramètre de maille c est inférieur au paramètre de maille théorique $c_{th} = 9,5139$ Å alors que le paramètre de maille a est voisin de la valeur théorique $a_{th} = 3,7852$ Å. Cette différence pourrait trouver son origine soit dans le fait que les valeurs théoriques de a et c sont données pour un matériau massif soit que la stœchiométrie n'est pas respectée (voir paragraphe 4.2.2).

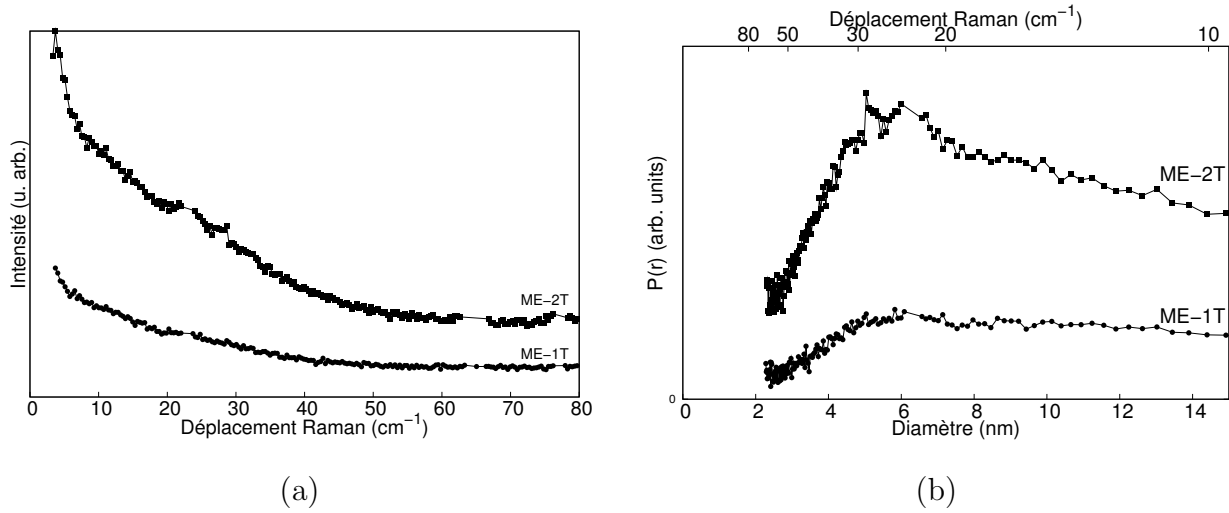


FIG. 2.21 – (a) Spectres bruts de la poudre de TiO_2 obtenue par microémulsion inverse : de bas en haut, ME-1T (■), ME-2T (●), (b) Distribution de taille de la poudre de TiO_2 obtenue par microémulsion inverse : de bas en haut, ME-1T (■), ME-2T (●).

2.3.5 Conclusions

La synthèse par microémulsion inverse a permis d'obtenir des poudres de TiO_2 anatase de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La formation des micelles inverses nécessite des tensioactifs qui sont difficilement éliminés par les lavages. Un traitement thermique ultérieur permet d'éliminer le tensioactif et d'obtenir la structure anatase. L'inconvénient de ce traitement thermique est de favoriser la croissance des grains et d'augmenter la distribution granulométrique. Cette synthèse n'a pas permis de façon pertinente de resserrer la distribution de taille des grains car les pics « basses fréquences » sont difficilement observables sur les spectres Raman bruts. La maîtrise des paramètres de synthèse ($\mathbf{R}$ et $\mathbf{h}$) et le choix d'autres tensioactifs pourrait permettre de mieux contrôler la synthèse.

La dernière synthèse envisagée dans ce travail est la synthèse par voie hydrothermale continu, synthèse développée dans l'équipe MaNaPI depuis quelques années et qui est réputée conduire à des poudres nanométriques avec une distribution de taille resserrée. Cette synthèse et les caractérisations des poudres obtenues font l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

2.4 Synthèses et caractérisations de nanopoudres de TiO_2 en milieu hydrothermal continu

Un des avantages de cette technique serait de produire des poudres monodisperses. Suite à la publication en 1992 par Adschiri et al. [114], D. Aymes, dans le cadre de la thèse de B. Xin [48] a développé un dispositif de synthèses de poudres inorganiques en milieu hydrothermal

2.4. Synthèses et caractérisations de TiO_2 en milieu hydrothermal continu

sous et supercritique et en continu. De nombreux oxydes tels que des pérovskites BaZrO_3 , des ferrites (Fe_2CoO_4 , Fe_2NiO_4 , Fe_2TiO_4 , $\text{Fe}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4\ldots$), des oxydes simples (Fe_2O_3 , $\text{ZrO}_2\ldots$) [48], des composés pour les batteries lithium (LiFePO_4) [115] ont été synthétisés.

Un fluide supercritique possède des propriétés physiques et chimiques étonnantes. Le diagramme pression - température de l'eau est représenté sur la figure 2.22. En effet, ces propriétés sont intermédiaires entre les propriétés des gaz et celles des liquides. A pression et température ambiantes, l'eau est polaire et sa constante diélectrique ϵ est élevée ($\epsilon \simeq 80$). Cette constante diélectrique chute progressivement pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 2 dans le domaine supercritique, les composés inorganiques et notamment ioniques ne sont plus solubles dans l'eau alors que les molécules organiques le deviennent. Le pK_e de l'eau varie également considérablement des conditions normales au domaine supercritique.

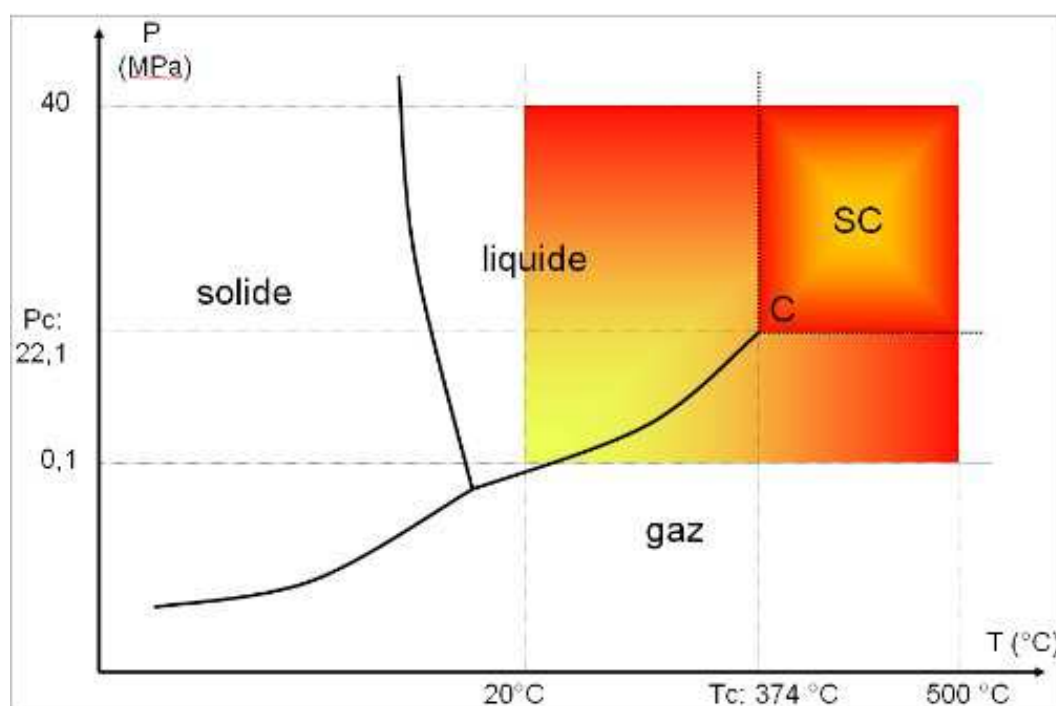


FIG. 2.22 – *Diagramme schématique Pression-Température de l'eau. C est le point critique et SC indique le milieu supercritique.*

L'avantage d'un tel dispositif de synthèse est de diminuer le temps de réaction (de l'ordre de quelques secondes seulement) par rapport à un réacteur fermé (temps de synthèses de quelques heures). De plus, température et pression sont fixées de manière indépendante l'une de l'autre dans un dispositif en continu.

La synthèse par voie sol-gel ou par précipitation nécessite souvent des traitements thermiques postérieurs, traitements inutiles pour des conditions de synthèses hydrothermales sous et super critiques. Le broyage, quant à lui, conduit à des temps de synthèse importants et à des

contaminations.

La synthèse en milieu hydrothermal continu, avec des temps de synthèses courts et générant peu de pollutions, pourrait permettre de contrôler la taille et la forme des nanoparticules en ajustant la température et la pression puisqu'elles affectent la constante diélectrique, le pK_e , la densité, la diffusivité de l'eau ... [116]

2.4.1 Approche bibliographique de la synthèse hydrothermale de TiO_2

Dans cette partie, nous ne nous intéresserons qu'à la synthèse de TiO_2 en milieu hydrothermal et non en milieu CO_2 supercritique, qui est pourtant le fluide le plus utilisé à l'heure actuelle. Cependant, le choix technologique de notre équipe de recherche s'est orienté vers l'eau, développant ainsi un dispositif unique en France.

2.4.1.1 La synthèse de TiO_2 en réacteur fermé

Kolen'ko et al. [117–119] ont synthétisé du TiO_2 en réacteur fermé dans des conditions hydrothermales batch à partir de plusieurs précurseurs, TiOSO_4 , $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ et des gels amorphes de $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Suivant les conditions de synthèses (concentration des précurseurs, température, temps de synthèse), les poudres sont obtenues soit en phase anatase, soit en phase rutile, soit en mélange des deux.

Hayashi et Torii [120], quant à eux, ont obtenu des poudres de TiO_2 à partir d'isopropoxyde de titane dans des conditions sous et supercritiques, aussi en réacteur fermé. Les températures de synthèses étaient fixées entre 100°C et 400°C pour des pressions variant de 0,2 MPa à 24 MPa et des temps de synthèses entre 2 et 24 h. Ils obtiennent des poudres cristallines en phase anatase et de grandes surface spécifiques.

La synthèse hydrothermale à partir de TiCl_4 , en réacteur clos, conduit à la formation d'un mélange anatase-rutile [121]. La proportion de rutile est fonction de la concentration en TiCl_4 , du temps et de la température de réaction. En présence d'acides (acide chlorhydrique, fluorhydrique, nitrique ou citrique), il est possible de former seulement la phase anatase [122, 123].

Möckel et al. [124] ont choisi le bis(ammoniolactato)dihydroxotitane (IV), que l'on appellera dans la suite ALT, en présence ou non de lactate d'ammonium, pour synthétiser des poudres de TiO_2 . Les synthèses ont été effectuées en ampoules scellées. Ils ont étudié l'influence de la concentration en ALT, du temps de synthèse, de la température de réaction et de la concentration en lactate d'ammonium. L'influence de la concentration du précurseur est négligeable sur la taille des nanocristaux d'anatase de même que le temps de synthèse (de 3 heures à 6 jours). La température de synthèse a, quant à elle, plus d'influence. Ainsi, à une température de synthèse de 120°C , la taille moyenne des nanocristaux est de 2 nm alors qu'à 300°C , les cristaux atteignent une taille de 20 nm. Plus la température est élevée, plus les nanocristaux sont gros

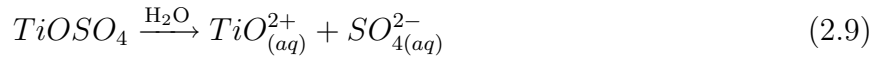
et plus la distribution de taille est large. Il faut noter que la taille des nanocristaux n'évolue pas linéairement avec la température pour des temps de synthèse allant jusqu'à 24 heures.

2.4.1.2 La synthèse de TiO₂ en continu

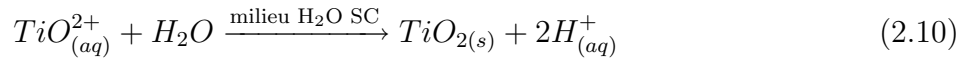
Contrairement aux synthèses en réacteur fermé, très peu de synthèses de TiO₂ ont été effectuées dans des dispositifs en continu. Arai [114] a synthétisé des poudres de TiO₂ à partir de deux précurseurs TiOSO₄ et TiCl₄ dans des conditions supercritiques. Il s'agit de « thermohydrolyse pure », c'est-à-dire sans ajout de base. Les nanocristaux de TiO₂ ont une taille d'environ 20 nm. Dans le cas de la synthèse à partir de TiCl₄, les cristaux formés ont la structure anatase. La phase obtenue n'est pas précisée dans le cas des synthèses à partir de TiOSO₄. Les images de microscopie électronique en transmission montrent des distributions de taille relativement étroites.

Xin [48] a synthétisé une poudre de TiO₂ à partir de sulfate de titanyl TiOSO₄. TiOSO₄ est soluble en milieu sulfurique et les conditions opératoires retenues correspondent à une température de 400°C et une pression de 35 MPa : il s'agit de conditions supercritiques ((T_c > 374,1°C et P_c > 22,1 MPa)). Le temps de réaction est de 10 secondes, il correspond au temps de passage du milieu réactionnel dans le réacteur. Il est directement fonction des débits de chaque solution.

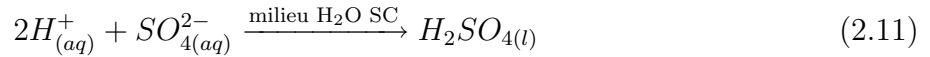
Les différentes étapes réactionnelles sont décrites ci-dessous. En amont du réacteur :



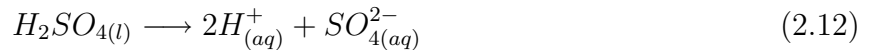
La réaction 2.10 correspond à la thermohydrolyse dans le réacteur :



L'acide sulfurique est non dissocié car la constante diélectrique de l'eau ϵ_{H_2O} est faible.



Enfin, en aval du réacteur, l'acide sulfurique est dissocié car la constante diélectrique de l'eau ϵ_{H_2O} est de nouveau forte, puisque l'on n'est plus dans les conditions supercritiques.



La poudre de TiO₂ obtenue est de structure anatase. La taille moyenne des cristallites déduite de la diffraction des rayons X est de l'ordre de 4-5 nm. L'analyse BET confirme cet ordre de grandeur puisque la surface spécifique de cette poudre est de 240 m².g⁻¹ (d_{BET} = 5-6 nm). Cependant, le spectre Raman « basses fréquences » de cette poudre ne fait apparaître aucun pic « basses fréquences » clairement défini.

2.4.2 Synthèses en continu de nanopoudres de TiO₂ dans des conditions sous et supercritiques à partir d'ALT

Les synthèses des poudres de TiO₂ réalisées dans ce travail, sont basées sur la publication de Möckel [124] d'oxydes de titane à partir d'ALT en réacteur fermé et ont été adaptées au dispositif de synthèse en continu et en milieu hydrothermal disponible au laboratoire [48, 125]. L'ALT a été préféré à des précurseurs tels que TiOSO₄ ou TiCl₄. En effet, le sulfate de titanyl ne conduit pas à des cristaux assez monodisperses puisqu'aucun pic « basses fréquences » n'est observé. Le chlorure de titane, quant à lui, génère en solution des ions Cl⁻ qui sont très corrosifs en milieu supercritique [126]. L'ALT semble un précurseur plus adapté à la synthèse de nanocristaux de TiO₂ que TiOSO₄ et TiCl₄. Ses avantages seront présentés ci-dessous.

2.4.2.1 Choix du précurseur

Le bis(ammoniolactato)dihydroxotitane (IV) de formule [CH₃CH(O)CO₂NH₄]₂Ti(OH)₂ est un précurseur soluble dans l'eau, très stable à température ambiante dans une solution neutre contrairement aux alcoxydes de titane. Ce précurseur s'hydrolyse lentement. Il est donc possible de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. En conséquence, la décomposition de l'ALT conduit à des nanocristaux de TiO₂ monodisperses [127–131]. De plus, la poudre ne sera pas contaminée par des contre ions tels que Cl⁻, Na⁺...

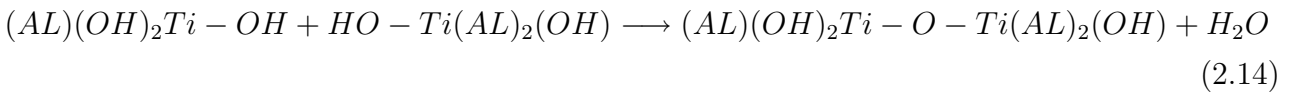
Les réactions d'hydrolyse et de condensation de l'ALT peuvent s'écrire de la façon suivante, d'après Möckel et al. [124] :

Hydrolyse de l'ALT

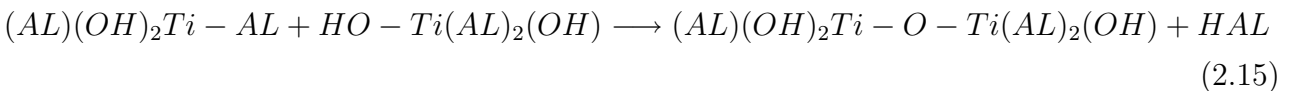


avec AL= lactate d'ammonium CH₃-HC(O)-COONH₄

Suivi de la condensation avec une autre molécule d'ALT

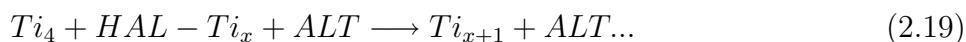


ou



Les réactions suivantes peuvent se produire suivant une multitude de processus réactionnels.





Des réactions analogues à 2.15 permettent d'obtenir des clusters en trois dimensions. De plus, les oligomères Ti_x pourraient réagir entre eux ou sur les clusters suivant leur concentration. Des réactions intramoléculaires ont encore lieu conduisant à la fois à la formation de ponts oxo et au relargage de molécules de lactate d'ammonium. Le système excessivement complexe des réactions possibles est prohibitif pour un traitement quantitatif de formation d'anatase à partir de l'ALT. Toujours d'après Möckel, la première étape de formation d'un cristallite est la réaction $2ALT \longrightarrow Ti_2 + HAL$ et quand celui-ci a atteint une taille suffisante, les atomes de titane et d'oxygène se réarrangent pour former un cristallite d'anatase.

L'équation de la réaction de synthèse est finalement résumée de la façon suivante :



2.4.2.2 Les synthèses réalisées dans ce travail

Plusieurs conditions de synthèses allant du milieu hydrothermal classique au milieu super-critique ont été testées. Les conditions de synthèses sont résumées dans le tableau 2.6.

Echantillon	HT-1	HT-2	HT-3	HT-4	HT-5	HT-6	HT-7	HT-8
T (°C)	250	250	250	300	300	300	350	400
P (MPa)	10	10	20	10	25	30	20	25
Débit _{ALT} (mL/min)	20	10	10	10	30	20	10	10
Durée de réaction (s)	12	25	25	25	8	12	25	25

TAB. 2.6 – Paramètres de synthèse des différentes poudres de TiO₂ obtenues par voie hydrothermale continue. Seule la poudre HT-8 a été obtenue dans des conditions supercritiques ($T_c=374,1^\circ C$ et $P_c=22,1$ MPa).

La figure 2.23 représente le schéma du dispositif expérimental et permet d'expliquer les étapes de la synthèse.

Le volume d'ALT est dilué dans 500 mL d'eau ($V_{ALT} = 12$ ou 24 mL suivant la quantité de TiO₂ désirée) et est versé dans le réservoir (1). Le réservoir (2) contient 500 mL d'eau. Le débit des pompes 1 et 2 est le même et est ajusté avant chaque synthèse. Lors de cette synthèse, le réservoir (3) n'est pas utilisé (Partie 1). La pression de l'ensemble est fixée par le déverseur situé en fin de dispositif. Les fours 1 et 2 sont préchauffés à la température désirée.

L'eau est pressurisée et chauffée à la température T_1 de synthèse dans le four 1. L'ALT est ajouté au point de mélange M et subi une montée en température très rapide. La réaction chimique a lieu au point M et le milieu réactionnel est maintenu à température T_2 constante dans le four 2. Le temps de séjour est fonction du débit des pompes mais n'est que de quelques secondes (Partie 2). Par exemple, le temps de synthèse est de 25 secondes pour un débit de

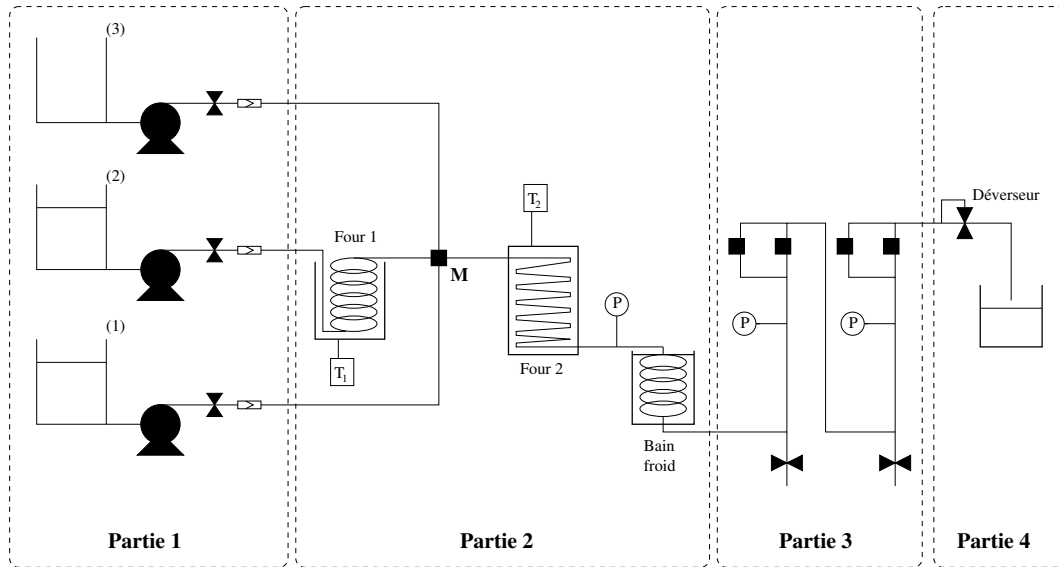


FIG. 2.23 – Schéma du dispositif de synthèse hydrothermale en continu.

10 mL/min. Après la réaction, la suspension est ensuite refroidie par trempe dans un bain d'eau froide puis est filtrée ($7\ \mu\text{m}$ puis $2\ \mu\text{m}$) afin d'enlever les plus gros agglomérats (Partie 3). La suspension est dépressurisée puis récupérée sous forme de suspension (Partie 4).

La suspension est ensuite centrifugée 30 minutes. La poudre est lavée une dizaine de fois à l'eau distillée puis lyophilisée. La lyophilisation conduit à une poudre très dispersée et « volatile ».

Des synthèses réalisées à des températures inférieures à $250\ ^\circ\text{C}$ n'ont pas permis de récupérer de poudre.

2.4.3 Caractérisations par DRX, mesures de surfaces spécifiques et MET des poudres de TiO_2 obtenues en continu dans les conditions sous et supercritiques

Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X, par mesures de surfaces spécifiques et en microscopie électronique en transmission. Le tableau 2.7 résume les tailles obtenues.

Contrairement aux synthèses effectuées précédemment (précipitation et microémulsion inverse), la poudre est cristallisée à l'issue de la synthèse dans la phase anatase avec des tailles moyennes de cristallites comprises entre 3 et 10 nm. Un traitement thermique ultérieur n'est pas nécessaire ce qui évitera ainsi la croissance des nanocristaux et l'élargissement de la distribution de taille des grains.

2.4. Synthèses et caractérisations de TiO₂ en milieu hydrothermal continu

Echantillon	Phase DRX	d_{DRX} (± 1 nm)	Taux de défauts	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)	S_{BET} ($\Delta S/S = 5\%$)	d_{BET} (± 1 nm)
HT-1	A(+R)	4,0	0,01 $\pm 0,001$	$a = 3,7927 \pm 0,0007$ $c = 9,509 \pm 0,003$	352	4,4
HT-2	A	3,1	$0,11 \pm 0,05$	$a = 3,7964 \pm 0,0007$ $c = 9,507 \pm 0,004$	308	5,0
HT-3	A	4,1	$0,09 \pm 0,01$	$a = 3,8012 \pm 0,0007$ $c = 9,507 \pm 0,003$	329	4,7
HT-4	A	5,9	$0,14 \pm 0,05$	$a = 3,7905 \pm 0,0005$ $c = 9,518 \pm 0,004$	298	5,2
HT-5	A(+R)	3,8	$0,13 \pm 0,05$	$a = 3,7941 \pm 0,0007$ $= 9,518 \pm 0,004$	351	4,4
HT-6	A(+R)	4,4	$0,06 \pm 0,01$	$a = 3,7856 \pm 0,0007$ $c = 9,516 \pm 0,007$	473	3,3
HT-7	A	7,9	$0,14 \pm 0,03$	$a = 3,7884 \pm 0,0004$ $c = 9,502 \pm 0,002$	240	6,4
HT-8	A	8,7	$0,14 \pm 0,03$	$a = 3,7839 \pm 0,0004$ $c = 9,488 \pm 0,002$	205	7,5

TAB. 2.7 – *Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres de TiO₂ obtenues par synthèse hydrothermale. Les paramètres de maille théoriques sont $a_{théo} = 3,7852 \text{ \AA}$ et $c_{théo} = 9,5139 \text{ \AA}$.*

La présence de rutile dans les échantillons HT-1, HT-5 et HT-6 est en fait minime. Elle se traduit par l'asymétrie du pic (101) de l'anatase et correspond aux synthèses pour lesquelles le débit du précurseur était égal à 20 ou 30 mL/min (au lieu de 10 mL/min) (figure 2.24). Pour des températures élevées et des pressions élevées, seule la phase anatase est présente si le débit est maintenue à 10 mL/min. Néanmoins la présence de rutile n'a pas pu être quantifiée.

Les diffractogrammes sont représentés en figure 2.24. Les pics de DRX sont très larges et se recouvrent impliquant une faible taille des cristallites. Le diamètre des nanocristaux d_{DRX} ainsi que les paramètres de maille expérimentaux a_{exp} et c_{exp} sont calculés à partir du logiciel Topas[©] (voir annexe C).

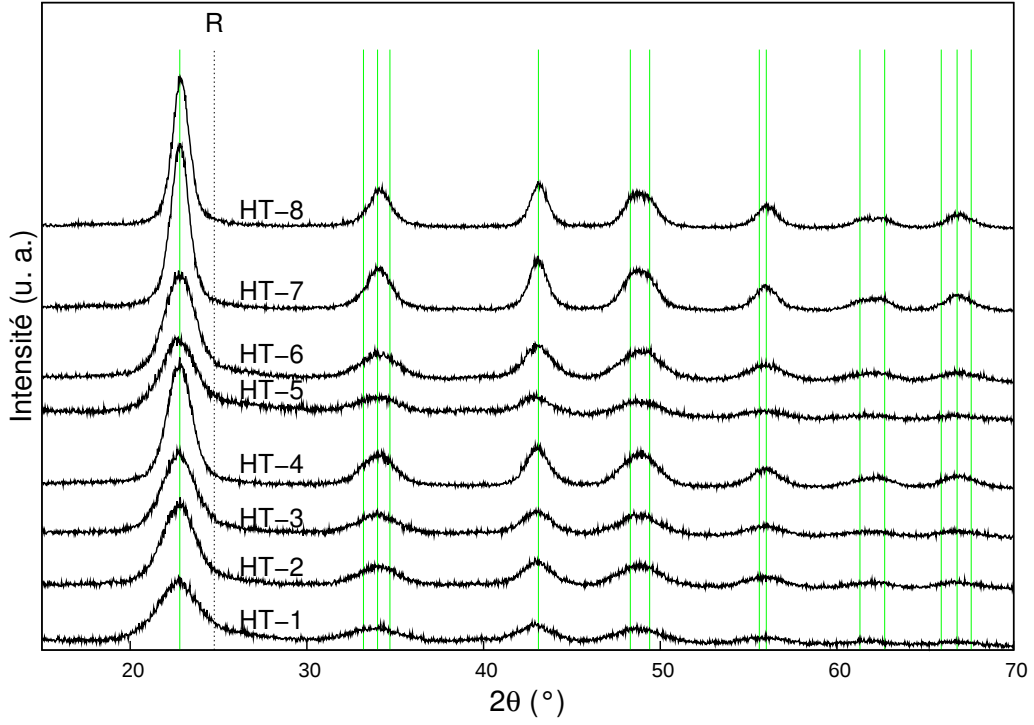


FIG. 2.24 – *Diffractogrammes des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale. De bas en haut : HT-1 à HT-8. Les traits verticaux indiquent les réflexions de l'anatase (fiche ICDD 021-1272) et le trait en pointillés la raie (110) du rutile (fiche ICDD 034-0180).*

La figure 2.25 montre l'évolution du paramètre de maille a_{exp} et c_{exp} en fonction de la taille des nanocristaux. Le paramètre de maille a_{exp} est plus élevé que le paramètre de maille $a_{théo}$ mais il ne varie pas très significativement lorsque la taille des nanocristaux diminue, contrairement à ce que montrait Tonejc et al. [132]. La paramètre de maille c_{exp} oscille, quant à lui, autour de la valeur $c_{théo}$. La synthèse hydrothermale en continue conduit à des poudres de TiO_2 stœchiométriques. On peut remarquer de plus que, l'application d'une pression élevée lors de la synthèse n'a aucune influence sur les paramètres de maille de TiO_2 . Voici un exemple supplémentaire de non évolution du paramètre de maille avec la taille des grains, si tant est que la stœchiométrie et la propreté du matériau nanostructuré soit contrôlée. Le même type de clarification fut apporté dans le cas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7] et SrTiO_3 [64].

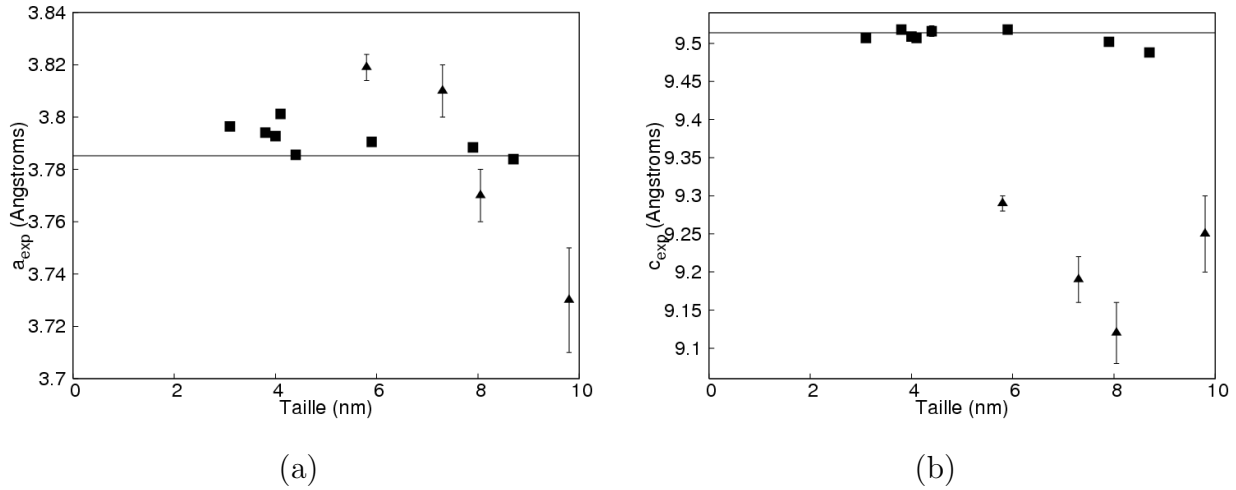


FIG. 2.25 – (a) Evolution du paramètre de maille a_{exp} , (b) Evolution du paramètre de maille c_{exp} en fonction de la taille des cristallites. Le trait horizontal indique le paramètre de maille théorique de TiO_2 stœchiométrique : $a_{\text{théo}} = 3,7852 \text{ Å}$ et $c_{\text{théo}} = 9,5139 \text{ Å}$. Les valeurs de paramètres de maille a et c sont représentés par : (■) pour ce travail, (▲) pour le travail de Tonejc [132].

Les images de microscopies électroniques en champ clair et en champ sombre montrent (figures 2.26 et 2.27), pour deux poudres hydrothermales HT-4 et HT-7, des cristallites avec une taille inférieure à 10 nm et une distribution de taille très resserrée. Contrairement aux synthèses par microémulsion, les grains de ces poudres sont monocristallins et ne sont pas épitaxiés.

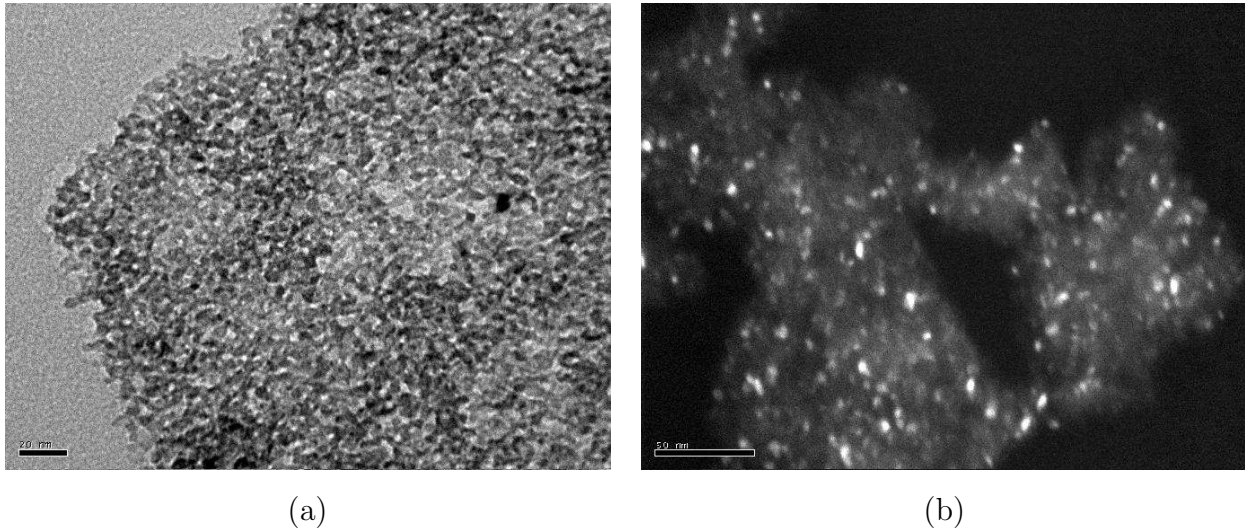


FIG. 2.26 – Images MET de la poudre hydrothermale HT-4 (a) en champ clair (échelle : 20 nm), (b) en champ sombre (échelle : 50 nm). (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)

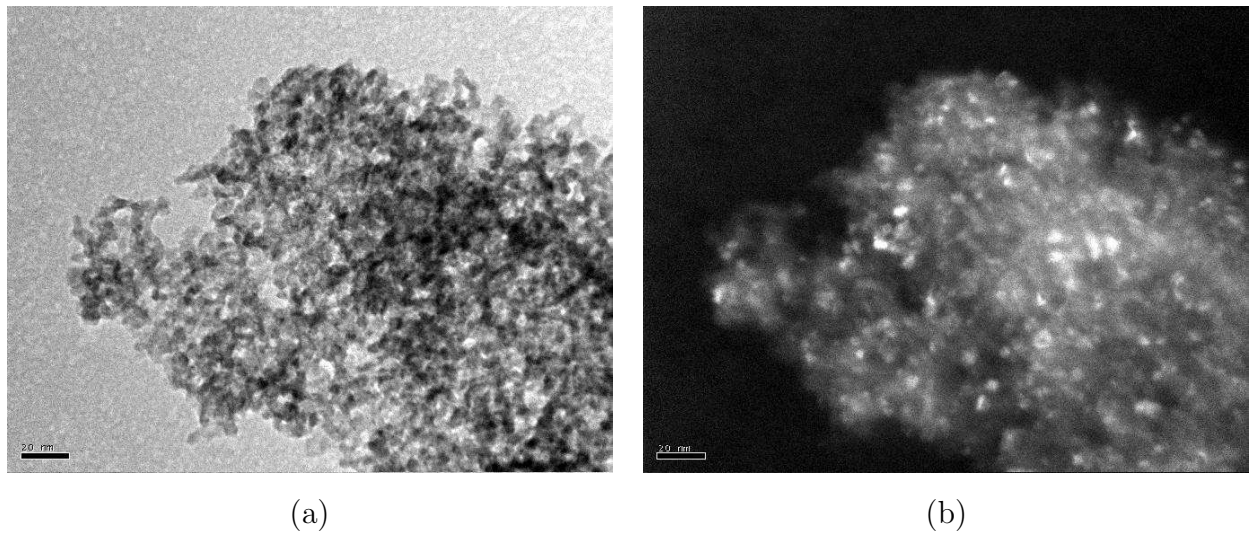


FIG. 2.27 – Images MET de la poudre hydrothermale HT-7 (a) en champ clair, (b) en champ sombre. (échelle : 20 nm). (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)

La figure 2.28 représente une image MET haute résolution de la poudre HT-7. Ce cliché montre des cristaux avec différentes orientations cristallines. Ces grains ont une morphologie quasiment sphérique avec une taille moyenne de 6 nm environ. Ces observations confirment les résultats de DRX et de BET.

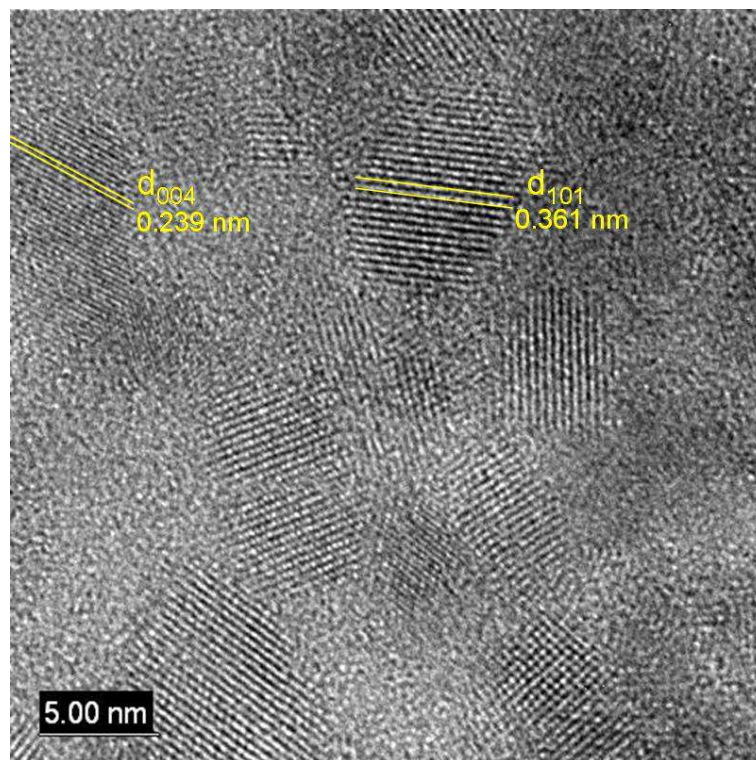


FIG. 2.28 – Image MET haute résolution de la poudre HT-7. (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)

L'utilisation du dispositif hydrothermal a permis de synthétiser différents lots de poudres de TiO_2 anatase, cristallisés à l'issue de la synthèse avec des tailles inférieures à 10 nm. De plus, les images MET prouvent que la distribution de taille est resserrée. L'étude de ces poudres hydrothermales par spectroscopie Raman fait l'objet du paragraphe suivant.

2.4.4 Etude par spectroscopie Raman des poudres de TiO_2 hydrothermales pour les modes optiques et pour les modes acoustiques

Contrairement aux poudres obtenues par précipitation et microémulsion inverse, la synthèse hydrothermale en continu a permis de maîtriser la distribution de taille et de forme des poudres de TiO_2 . Ceci en fait les candidats idéaux pour l'étude de l'influence de la taille sur les modes de vibrations optiques, d'une part et les modes de vibrations acoustiques, d'autre part.

2.4.4.1 Evolution de la bande $E_{g(ref)}$ pour les poudres hydrothermales

La figure 2.29 montre les spectres Raman des poudres obtenues par la synthèse hydrothermale en continu. Les pics sont caractéristiques de l'anatase. Le rutile ou la brookite ne sont pas détectés. En effet, les bandes caractéristiques de ces deux phases sont très peu intenses par rapport à la bande $E_{g(ref)}$ de l'anatase.

Sur tous ces spectres, un pic « basses fréquences » apparaît clairement entre 0 et 100 cm^{-1} . Ce pic n'était pas aussi marqué dans les spectres des poudres de TiO_2 obtenues par précipitation et microémulsion inverse (voir les figures 2.13.(a) et 2.21.(a)). De plus la position de la raie E_g est décalée par rapport à sa position de référence à 144 cm^{-1} et cette bande s'élargit quand la taille des nanocristaux diminue (voir Tab 2.7). La présence du pic « basses fréquences » indique que la distribution de taille est plus resserrée que dans le cas des poudres « chimie douce » et « microémulsion inverse ». La position de la bande $E_{g(ref)}$ est décalée d'environ 10 cm^{-1} par rapport à sa position de référence (144 cm^{-1}), à l'exception de la poudre HT-8.

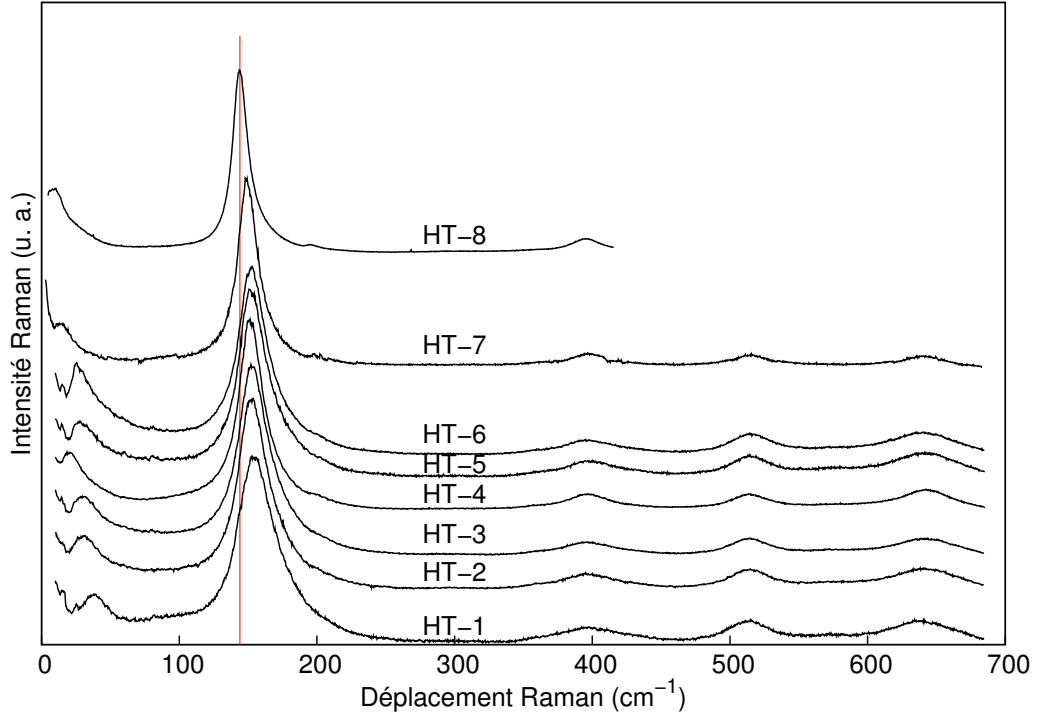


FIG. 2.29 – Spectres Raman des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale continue. De bas en haut : HT-1 à HT-8. Le trait vertical indique la position de la raie $E_{g(\text{ref})}$ dans le cristal massif. (Le spectre HT-8 n'a été enregistré qu'entre 0 et 450 cm^{-1} .)

Le tableau 2.8 résume les positions ω_0 et les largeurs à mi-hauteur Γ_0 ainsi que les tailles déduites à l'aide du modèle de confinement de phonons à partir de la position $d_{\text{Raman},\omega_0}$ et la largeur à mi-hauteur $d_{\text{Raman},\Gamma_0}$ (nm) de la bande $E_{g(\text{ref})}$ (voir annexe B). Les tailles déduites de la DRX, d_{DRX} , et des surfaces spécifiques, d_{BET} , sont rappelées à titre de comparaison.

Echantillon	ω_0	Γ_0	$d_{\text{Raman},\omega_0}$ (nm)	$d_{\text{Raman},\Gamma_0}$ (nm)	d_{DRX} ($\pm 1 \text{ nm}$)	d_{BET} ($\pm 1 \text{ nm}$)
HT-1	$155,5 \pm 0,1$	$32,3 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	4,0	4,4
HT-2	$153,5 \pm 0,1$	$26,6 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	3,1	5,0
HT-3	$153,7 \pm 0,1$	$26,6 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	4,1	4,7
HT-4	$152,1 \pm 0,1$	$21,9 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,1$	5,9	5,2
HT-5	$153,3 \pm 0,1$	$25,4 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,1$	3,8	4,4
HT-6	$152,9 \pm 0,1$	$24,4 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	4,4	3,3
HT-7	$149,7 \pm 0,1$	$18,1 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,1$	7,9	6,4
HT-8	$144,4 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$	$24,0 \pm 2$	$9,0 \pm 0,2$	8,7	7,5

TAB. 2.8 – Position ω_0 et largeur à mi-hauteur Γ_0 de la bande $E_{g(\text{ref})}$ pour les poudres de TiO_2 synthétisées par voie hydrothermale et en continu.

Pour les poudres hydrothermales synthétisées en conditions sous-critiques, c'est-à-dire les échantillons HT-1 à HT-7, les tailles déduites de la position et de la largeur sont semblables, contrairement à ce qui a été vu pour les poudres « chimie douce » et microémulsion. Au vu de ces résultats, il semble donc que le modèle de confinement de phonons utilisé ici soit parfaitement adapté à des poudres de taille moyenne inférieure à 8 nm avec une distribution de taille resserrée et une forme sphérique. Ces tailles déduites de la position et de la largeur à mi-hauteur sont semblables aux tailles déduites de la DRX et des mesures de surfaces spécifiques. Cependant, pour les poudres HT-1, HT-5 et HT-6 qui possèdent une quantité minime de rutile, d_{Raman,ω_0} et d_{Raman,Γ_0} sont très légèrement surestimés. Dans le cas de la DRX, il n'a pas été possible de quantifier la phase rutile puisque les raies (101) de l'anatase et (110) du rutile sont trop proches et très larges donc la raie (101) n'a été ajustée qu'avec une seule fonction lorentzienne d'où une erreur possible sur d_{DRX} mais qui reste faible. En résumé, pour les poudres obtenues dans des conditions sous-critiques, les tailles déduites par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et par les mesures de surfaces spécifiques conduisent à des résultats similaires. La spectroscopie Raman apparaît réellement complémentaire de la diffraction des rayons X dans cette gamme de taille.

Les tailles d_{Raman,ω_0} et d_{Raman,Γ_0} pour la poudre HT-8 obtenue dans des conditions supercritiques ne sont pas similaires. En effet, la taille déduite de la position nous donne une taille moyenne de 24 nm alors qu'elle est de 9 nm si la largeur à mi-hauteur sert de référence. En outre, d_{Raman,Γ_0} est semblable aux tailles déduites de la DRX et des mesures de surfaces spécifiques. Ce résultat est semblable aux résultats obtenus pour les poudres « chimie douce ». Ceci pourrait être expliqué par une distribution de taille plus importante dans le cas de la poudre HT-8 que pour les poudres synthétisées dans des conditions sous-critiques. L'observation ou non des modes de vibrations acoustiques pourrait nous donner une réponse.

La figure 2.30 montre la position et la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ des poudres de TiO₂ « chimie douce », TiO₂ microémulsion inverse et synthèse hydrothermale et elles sont comparées aux données de Kelly [11] et Zhu [12]. Le modèle de confinement de phonons est tracé comme référence.

La figure 2.30.a compare les tailles DRX à la position de la bande $E_{g(ref)}$ pour les poudres de TiO₂ obtenues dans ce travail et les résultats de Kelly [11] et Zhu [12]. La première remarque est que nos résultats sont en accord avec ceux observés dans la littérature puisque nos points expérimentaux suivent l'allure des résultats de Kelly (●) et Zhu (▼). Pour des tailles supérieures à 10 nm, le déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ est faible ce qui induit une très grande incertitude sur la taille déduite par le modèle de confinement de phonons. Les valeurs de la position pour les poudres hydrothermales obtenues en conditions sous-critiques (△) sont très proches du modèle de confinement de phonons. Ce n'est pas le cas des poudres obtenues par « chimie douce » (□) et microémulsion (○). La distribution de taille des poudres semble avoir une grande influence sur la position de la bande $E_{g(ref)}$. Les poudres dont la distribution de taille est contrôlée ont

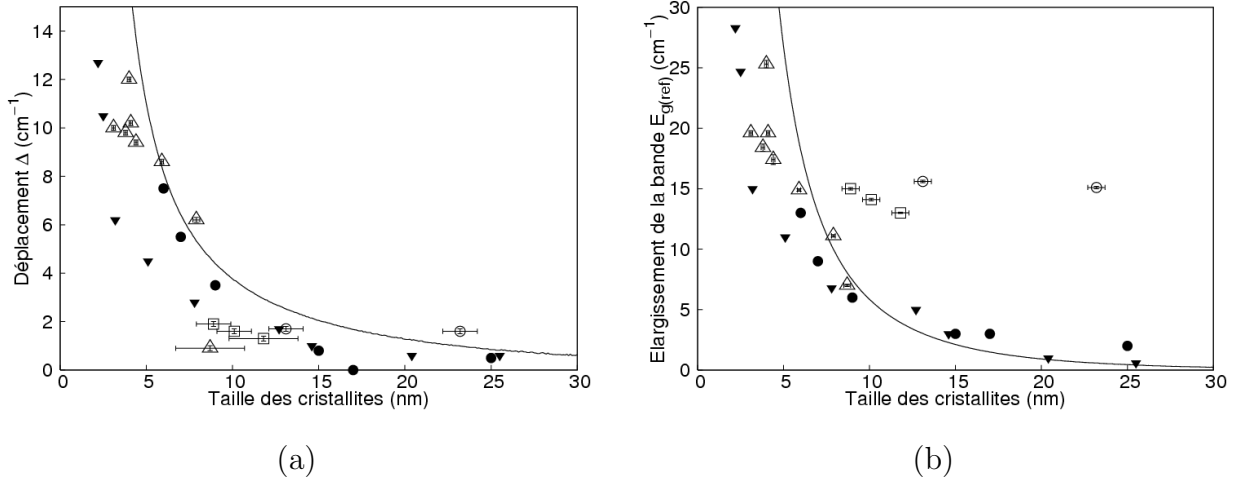


FIG. 2.30 – (a) Déplacement $\Delta = E_g - E_{g(\text{ref})}$ par rapport à la position de référence de la bande $E_{g(\text{ref})}$ ($E_{g(\text{ref})} = 142 \text{ cm}^{-1}$ pour [11], 143 cm^{-1} pour [12]) de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par DRX, (b) Elargissement par rapport à la largeur à mi-hauteur de référence (7 cm^{-1} pour [11], [12]) de la bande $E_{g(\text{ref})}$ de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par DRX d'après Kelly et al. • [11], Zhu et al. ▼ [12], synthèse chimie douce □, synthèse microémulsion inverse ○, synthèse hydrothermale △. Le trait plein représente le modèle de confinement de phonons.

des tailles « Raman » (déduite de la position ω_0) en accord avec la taille DRX.

La figure 2.30.b représente la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(\text{ref})}$ en fonction de la taille DRX pour les poudres de TiO_2 « chimie douce », microémulsion et hydrothermale ainsi que les résultats de Kelly et Zhu. La dispersion est moins importante que dans le cas de la position de la bande $E_{g(\text{ref})}$. De plus, le modèle de confinement de phonons est plus proche des valeurs expérimentales que dans le cas précédent. Pour les poudres hydrothermales (△), la taille déduite de la largeur de la bande $E_{g(\text{ref})}$ correspond assez bien à la taille DRX. Cependant, cette relation n'est pas vérifiée pour les poudres « chimie douce » (□) et microémulsion (○). Toutefois, l'erreur commise sur la taille $d_{\text{Raman}, \Gamma_0}$ est moins importante que sur la taille $d_{\text{Raman}, \omega_0}$ pour les poudres « chimie douce ».

En conclusion, le modèle de confinement de phonons utilisé à partir de la largeur à mi-hauteur est plus pertinent que le modèle de confinement de phonons utilisé à partir de la position. Cette taille $d_{\text{Raman}, \Gamma_0}$ est comparée à la taille déduite à partir du pic « basses fréquences ». Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

2.4.4.2 Evolution du pic « basses fréquences » pour les poudres hydrothermales

La figure 2.31 montre d'une part, les spectres Raman « basses fréquences » bruts des poudres hydrothermales et les distributions de taille que l'on en déduit. Contrairement aux synthèses par précipitation et par microémulsion inverse, un pic « basses fréquences » est clairement observé

sur les spectres Raman bruts (Fig 2.31.a). Cela indique un meilleur contrôle de la distribution de taille des poudres hydrothermales. Plus la taille moyenne des cristallites augmente, plus le pic « basses fréquences » est déplacé vers la raie Rayleigh. De plus, la largeur de la distribution de taille augmente lorsque la température de synthèse augmente. L'augmentation de la taille moyenne et de la distribution de taille lorsque la température augmente conduit à conclure que la croissance des grains est privilégiée sous l'effet d'une augmentation de température.

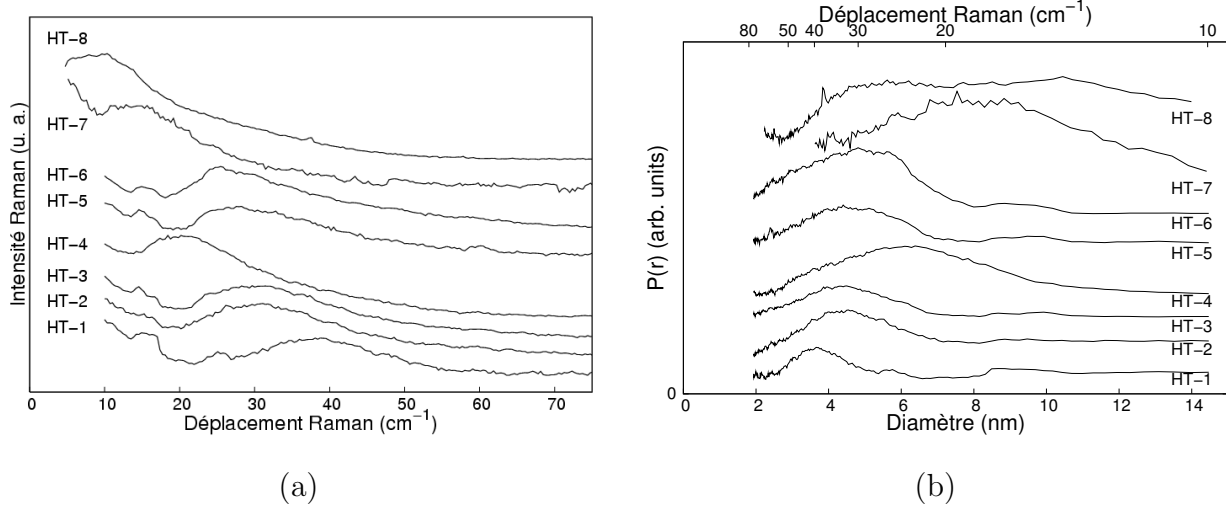


FIG. 2.31 – (a) Spectres bruts des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale en continu (b) Distribution de taille des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale en continu.

Le pic « basses fréquences » de la poudre HT-8 est très peu marqué ce qui correspond à une large distribution de taille. Ceci est en accord avec les précédentes observations de l'évolution de la bande $E_{g(ref)}$. Les conditions de synthèse supercritiques conduisent à élargir la distribution de taille. Pour des conditions douces, 250°C et 10 MPa (c'est-à-dire la poudre HT-1), la distribution est très étroite comme le montre 2.31.b. Au contraire, la poudre HT-7 présente une distribution granulométrique plus large et cela correspond à des conditions de synthèse plus dures (350°C et 20 MPa).

Enfin, les tailles trouvées à partir de la position du pic « basses fréquences » correspondent aux tailles déduites de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ dans le cas des poudres HT-1 à HT-7.

2.4.4.3 Comparaison des distributions de tailles obtenues à partir des micrographies MET et des spectres Raman « basses fréquences »

Les distributions de tailles déduites des pics « basses fréquences » (Fig. 2.31) ont été comparées aux distributions de tailles obtenues à partir des clichés MET (Fig. 2.26 et Fig. 2.27) pour les poudres HT-4 et HT-7 de taille moyenne $d_{Raman, \Gamma_0} = 6,6 \text{ nm}$ et $d_{Raman, \Gamma_0} = 7,5 \text{ nm}$,

respectivement, afin de valider nos résultats obtenus en spectroscopie Raman.

La figure 2.32 représente les distributions granulométriques des poudres HT-4 (Fig. 2.32.a) et HT-7 (Fig. 2.32.b).

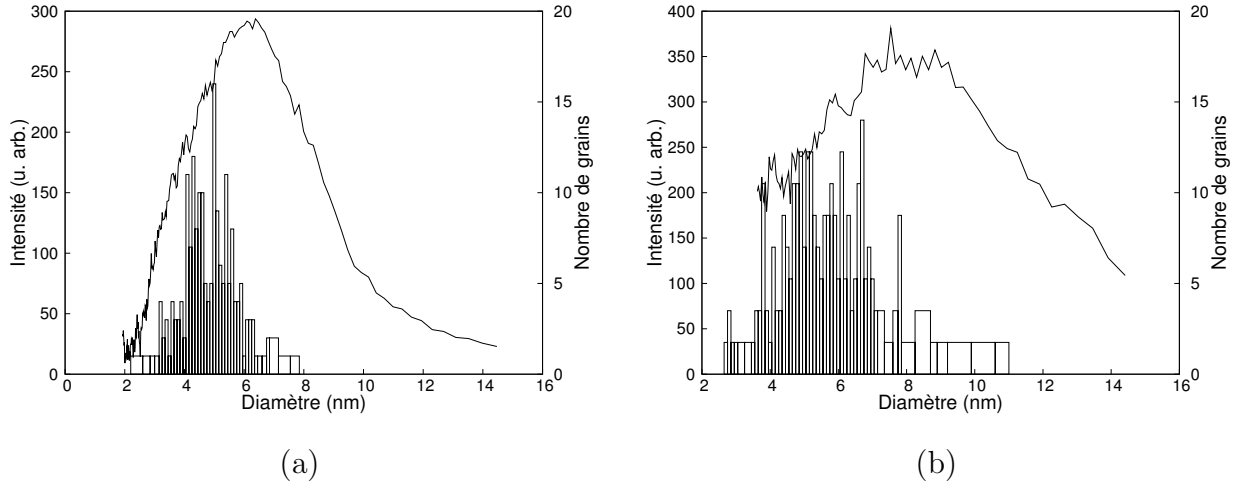


FIG. 2.32 – Distribution granulométrique obtenue à partir du pic « basses fréquences » en spectroscopie Raman (–) et par comptage manuel sur une centaine de grains à partir d'un cliché MET (a) poudre HT-4 (b) poudre HT-7.

Dans le cas de la poudre HT-4 élaborée à 300°C et 10 MPa, la distribution de taille déduite des deux méthodes précédemment citées est étroite alors que cette distribution est plus large pour la poudre HT-7 synthétisée à 350°C et sous une pression de 20 MPa. Dans les deux cas, l'allure des distributions granulométriques pour ces deux poudres de TiO_2 obtenues dans des conditions différentes est donc semblable. Cependant, pour expliquer le décalage observé entre ces distributions déduites des clichés MET est des modes acoustiques en spectroscopie Raman, plusieurs explications peuvent être avancées. En ce qui concerne les distributions obtenues par microscopie, les erreurs de mesure de la taille lors du comptage ou une mauvaise focalisation du microscope peuvent entraîner une mauvaise estimation de la taille des cristallites. En revanche, les mesures par spectroscopie Raman montrent que la taille moyenne est plus grande que celle obtenue à partir des clichés MET. La surestimation des grandes tailles est due à l'influence de la raie Rayleigh. En effet, la diffusion élastique de la lumière n'est pas totalement éliminée lors de l'enregistrement du spectre « basses fréquences » et peut ainsi expliquer le décalage observé entre les deux distributions granulométriques. Enfin, un million de particules environ est analysé en spectroscopie Raman contre une centaine pour la microscopie électronique. Les distributions de taille déduites de la spectroscopie Raman « basses fréquences » sont donc plus représentatives de l'échantillon.

En conclusion, les distributions de tailles déduites par l'approche des modes acoustiques en

spectroscopie Raman est en accord avec les distributions granulométriques déduites des clichés MET.

2.4.5 Caractérisation par absorption infrarouge lointain : approche complémentaire à la spectroscopie Raman « basses fréquences »

Les poudres précédemment synthétisées par la voie hydrothermale, qui sont les mieux contrôlées en taille et en distribution de taille, nous ont permis de tester une nouvelle approche : la recherche des modes de vibrations acoustiques en infrarouge lointain.

La complémentarité de la spectroscopie Raman et de l'absorption infrarouge est connue depuis longtemps. En effet, ces deux techniques permettent de mesurer des fréquences de vibration mais avec des règles de sélection différentes. Ainsi, certains modes peuvent être actifs en spectroscopie Raman mais pas en infrarouge et inversement. Il est donc naturel d'utiliser cette approche pour les modes « basse fréquence ».

Les règles de sélection pour la spectroscopie Raman mais aussi pour l'absorption infrarouge ont été déterminées par Duval il y a plus de dix ans [33]. Elles ont été utilisées de nombreuses fois pour interpréter des spectres Raman « basses fréquences ». Cependant, il n'existe aucun résultat expérimental dans l'infrarouge lointain sur des nanoparticules montrant des bandes d'absorption qui pourraient être dues à des modes de vibration acoustiques. Ceci est dû à la difficulté de réaliser de telles mesures dans le domaine spectral qui nous intéresse. Les nanopoudres de TiO_2 préparées dans cette étude sont suffisamment petites pour que les modes acoustiques ne soient pas trop loin dans l'infrarouge. De plus, les distributions de taille sont étroites ce qui permet d'envisager l'observation de bandes d'absorption bien résolues.

C'est dans cette optique que des mesures d'absorption infrarouge lointain ont été réalisées par le professeur H. L. Liu de l'Université de Taiwan sur les poudres hydrothermales HT-3 et HT-7. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le professeur D. B. Murray et C. H. Netting de l'Université de Colombie Britannique (Canada) [133].

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 66v entre 15 et 200 cm^{-1} . Pour la mesure, les poudres sont collées sur un ruban adhésif qui absorbe peu dans ce domaine spectral. Les spectres en transmission du ruban adhésif seul ($I_{TO}(\omega)$) et des nanopoudres de TiO_2 ($I_T(\omega)$) sont enregistrés pour obtenir la transmission des nanopoudres. De la même façon que pour l'absorption infrarouge lointain par une nanoparticule métallique, un signal variant comme le carré de la fréquence est observé mais des structures apparaissent par dessus ce signal. Ce fond a donc été enlevé des spectres présentés dans la figure 2.33 pour révéler ces structures. La figure 2.33 montre les résultats obtenus pour les poudres HT-3 et HT-7.

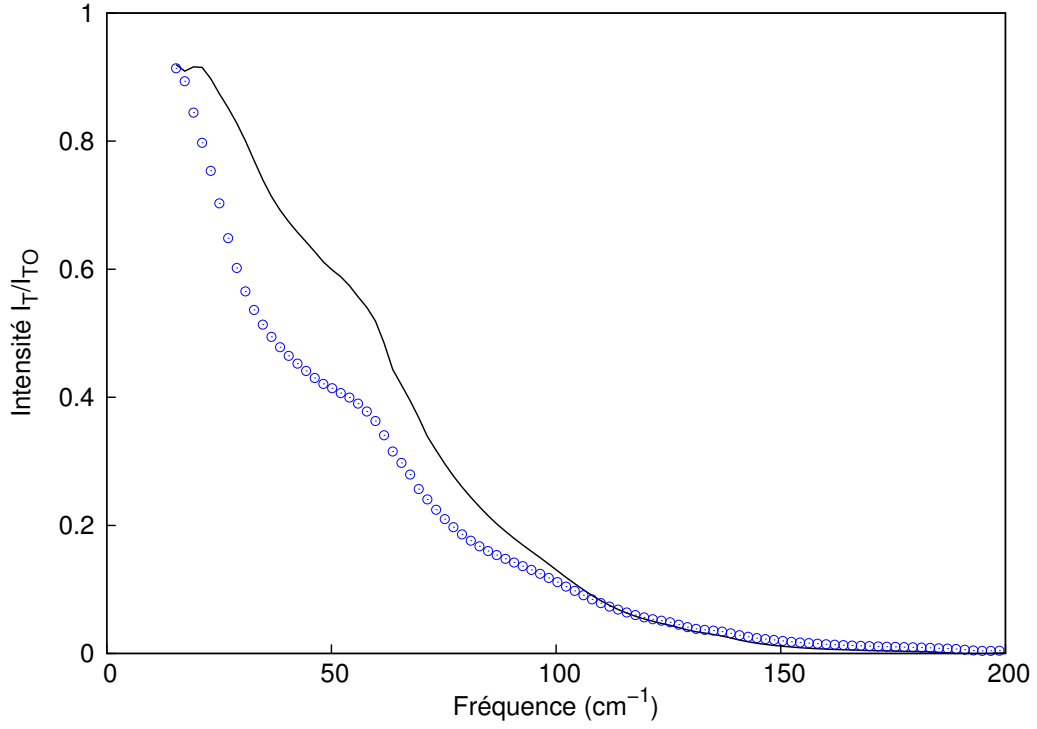


FIG. 2.33 – Excès de transmission dans l'infrarouge lointain des poudres HT-3 (o) et HT-7 (-).

L'excès d'absorption s'écrit :

$$\sigma_{ex}(\omega) = -\frac{A}{N} \ln \left(\frac{I_T}{I_{TO}} \right) - C\omega^2 \quad (2.21)$$

où A est l'aire de l'ouverture dans laquelle est placée l'échantillon, N le nombre de nanoparticules de l'échantillon, C est une constante qui est ajustée à partir du spectre expérimental. $\sigma_{ex}(\omega)$ est la portion de l'absorption dû aux mécanismes qui s'appliquent seulement à certaines fréquences.

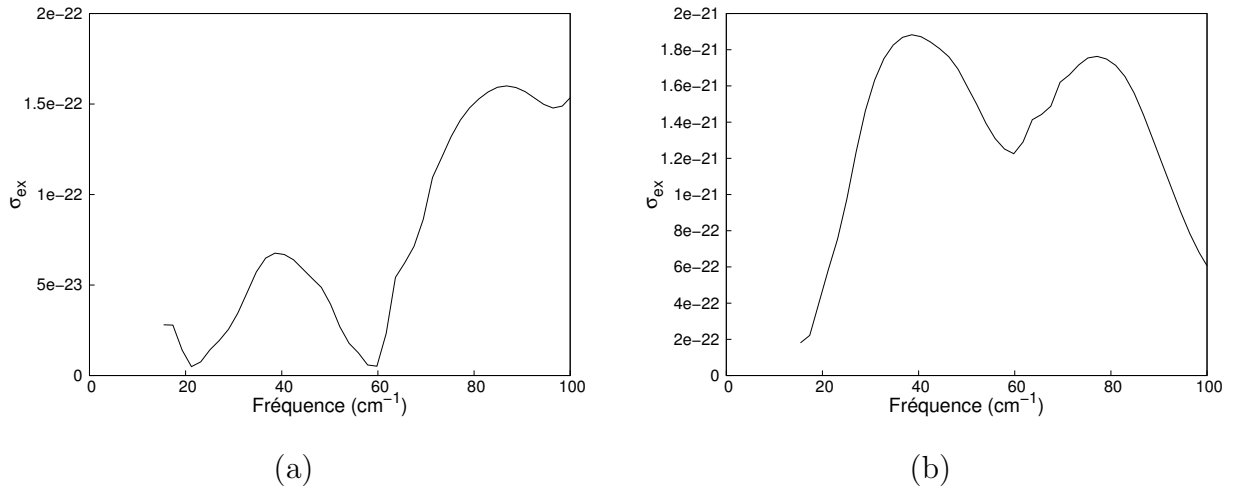


FIG. 2.34 – Excès d'absorption pour les poudres (a) HT-3, (b) HT-7.

Pour les deux poudres, il apparaît un pic vers 40 cm⁻¹. Les règles de sélection montrent que seul le mode sphérique $\ell = 1$ absorbe dans l'infrarouge lointain. Ce pic correspond au mode (SPH,1,0,0) pour la poudre HT-3 ($\omega = 40.87$ cm⁻¹) et (SPH,1,0,1) pour la poudre HT-7 ($\omega = 47.87$ cm⁻¹).

Il semble donc qu'il soit possible d'observer une signature des modes acoustiques dans les spectres d'absorption infrarouge lointain. Cependant, les phénomènes ne sont pas totalement expliqués. En effet, alors qu'on espérait observer un pic dont la position varie en fonction de l'inverse de la taille des cristallites, les deux spectres sont interprétés avec deux modes de vibrations distincts. Il est donc nécessaire de confirmer ces résultats sur d'autres nanopoudres de TiO₂ aussi bien que sur d'autres matériaux.

2.4.6 Valorisation des poudres de TiO₂ hydrothermales : tests photocatalytiques

La lutte contre la pollution est un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle. Les polluants émis par l'activité humaine sont nombreux : les gaz acides (NO_x, SO₂) issus de la circulation routière et des industries lourdes, les composés organiques volatiles (COV) (solvants, hydrocarbures) ... La photocatalyse est une technique prometteuse de dépollution puisqu'elle demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires [134].

Le dioxyde de titane apparaît comme le catalyseur le plus intéressant. Il est inerte, non toxique, peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique et la structure anatase est la forme cristalline la plus active. C'est pourquoi l'activité photocatalytique de nos poudres hydrothermales a été testée.

Les tests photocatalytiques sur les poudres de TiO₂ ont été réalisés aux laboratoires *Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse* (V. Keller et N. Keller) et à l'*Institut de Physique et Chimie des Matériaux* (S. Bégin-Colin et H. Bieber) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

2.4.6.1 Approche bibliographique

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible par diminution de l'énergie d'activation. La photocatalyse résulte de la catalyse hétérogène, c'est-à-dire que la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur.

La photocatalyse est basée sur la double aptitude du photocatalyseur, TiO₂ par exemple, d'adsorber simultanément des réactifs et des photons.

Une réaction catalytique se déroule en cinq étapes :

- le transfert des réactifs de la phase gazeuse ou liquide à la surface du catalyseur,
- l'adsorption des réactifs à la surface,

- la réaction catalytique dans la phase adsorbée,
- la désorption des produits,
- le transfert des produits de la surface du catalyseur à la phase gazeuse ou liquide.

La réaction photocatalytique se produit dans la phase adsorbée. La seule différence avec la catalyse classique est le mode d'activation du catalyseur dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique. Si l'énergie des photons est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_{bg}) ($h\nu > E_{bg}$) alors un électron (e^-) peut migrer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et peut créer un trou (h^+), comme le montre la figure 2.35.

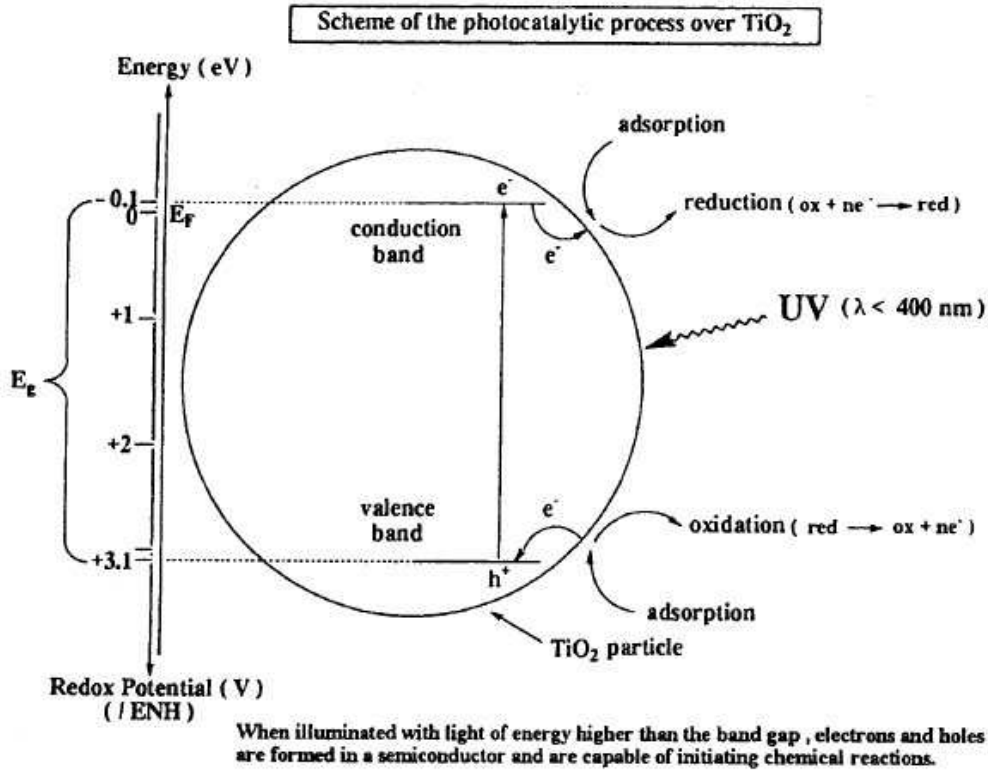
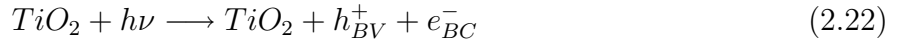


FIG. 2.35 – Principe de la photocatalyse hétérogène pour un nanocristal de TiO_2 , d'après [135].

Les trous h^+ , qui sont des sites d'oxydation, réagissent avec les donneurs d'électrons, tels H_2O et les groupements hydroxyles OH^- pour former des radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$ mais aussi avec les composés organiques adsorbés $R_{ads}^\bullet$. Les radicaux hydroxyles sont des composés très oxydants qui peuvent augmenter la dégradation des produits organiques.





Les électrons, qui sont des sites de réduction, réagissent avec l'oxygène, un accepteur d'électrons, pour donner des radicaux $O_2^{\bullet-}$.



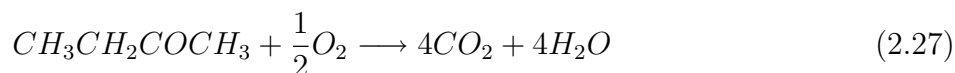
Dans la plupart des cas, les polluants organiques, $C_xH_yO_z$ sont totalement dégradés en CO₂ et H₂O en présence des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet-}$ [135].

La durée de vie des paires électron-trou est de quelques nanosecondes. La principale limitation des performances de la photocatalyse de TiO₂ est la recombinaison des paires électron-trou. Cette recombinaison diminue la densité de porteurs de charges en surface du catalyseur, qui initie les réactions d'oxydoréduction.

2.4.6.2 Tests photocatalytiques

Deux poudres hydrothermales HT-6 et HT-7 ont été testées pour l'oxydation photocatalytique de la 2-butanone (CH₃CH₂COCH₃), appelé dans la suite MEK pour MethylEthylKetone.

La réaction photocatalytique est la suivante :



Le réacteur (Fig. 2.36) est composé de tubes coaxiaux en Pyrex d'une longueur de 300 mm et d'un diamètre extérieur de 35 mm. 440 mg de TiO₂, en suspension dans l'éthanol, sont déposés sur la surface interne du tube externe par évaporation de l'éthanol. Le réacteur est ensuite mis à l'étuve à 110°C pendant 30 min. La MEK et l'eau sont introduits dans le réacteur à température et pression ambiante par un flux d'air. Le débit est maintenu constant à 200 mL/min. Le flux d'air est saturé en eau et en MEK par un bullage dans l'eau et la MEK. La quantité de MEK est maintenue constante à 1500 ppm et l'humidité relative est de 50% en volume. Le catalyseur est d'abord saturé en MEK jusqu'à l'équilibre. Puis le catalyseur est illuminé à l'aide d'une lampe UV ($\lambda = 380$ nm), positionnée dans le tube interne. TiO₂ anatase possède une bande interdite de 3,2 eV, qui correspond à une longueur d'onde d'adsorption de 388 nm. Cette forme cristalline absorbe donc toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à celle-ci. Les produits de réaction (CO₂, MEK, H₂O...) sont analysés par chromatographie gazeuse (HP microCG M200H).

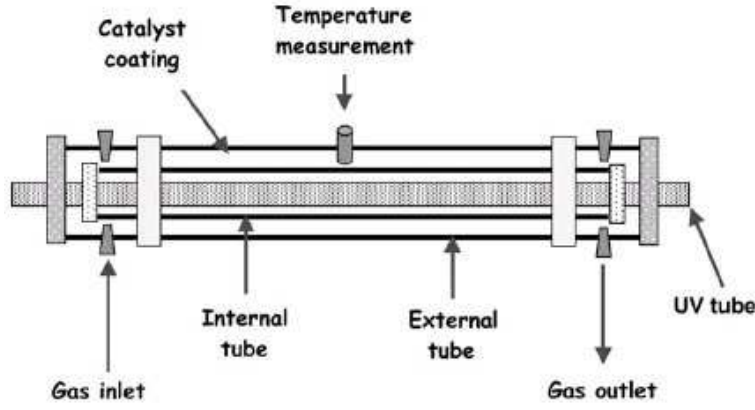


FIG. 2.36 – Schéma du réacteur utilisé lors des tests photocatalytiques.

Lors de la réaction, le taux de conversion de la MEK (Eq. 2.28) et la sélectivité en CO_2 (Eq. 2.29) sont suivis.

$$\% \text{ de conversion de la MEK} = 100 \times \left(\frac{MEK(t = 0, ppm) - MEK(t, ppm)}{MEK(t = 0, ppm)} \right) \quad (2.28)$$

$$\% \text{ de sélectivité en } \text{CO}_2 = 100 \times \left(\frac{CO_2(t, ppm)}{(MEK(t = 0, ppm) - MEK(t, ppm)) \times 4} \right) \quad (2.29)$$

Le facteur 4 intervient dans l'équation puisque quatre molécules de CO_2 sont formées pour une molécule de MEK.

La figure 2.37 montre l'évolution du taux de conversion de la MEK et de la sélectivité en CO_2 au cours du temps, pour les deux poudres hydrothermales HT-6 et HT-7 et la poudre de TiO_2 Degussa P25. Cette dernière sert de référence car elle est la plus étudiée en photocatalyse.

Les poudres HT-7 et P25 montrent une activité photocatalytique de 96% et 89% alors que la poudre HT-6 n'a une activité que de l'ordre de 55% (Fig.2.37.a). Pour les trois poudres, la sélectivité en CO_2 est d'environ 35% (Fig.2.37.b). La sélectivité en CO_2 étant inférieure à 100%, l'oxydation de la MEK en CO_2 n'est pas totale. Cependant, aucun produit organique secondaire n'a été formé. Dans ce cas, deux hypothèses sont possibles :

- la MEK reste adsorbée sur la surface du catalyseur et n'est pas oxydée,
- la MEK est oxydée en produits organiques secondaires qui ne se désorbent pas

A terme, cela conduit à la désactivation du catalyseur.

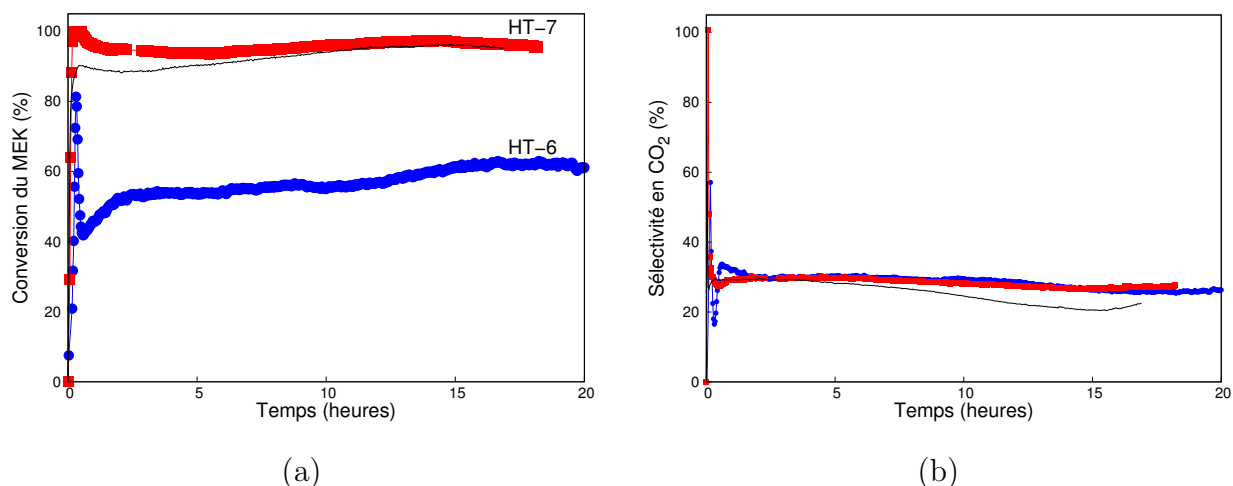


FIG. 2.37 – (a) Taux de conversion de la MEK et (b) de la sélectivité en CO₂ pour les poudres hydrothermales HT-6 (●), HT-7 (■) et la poudre Degussa P25 (-).

Le tableau 2.9 résume les caractéristiques des trois poudres testées en photocatalyse.

Echantillon	TiO ₂ P25	HT-6	HT-7
Taille des cristallites d_{DRX} (nm)	25	4,4	7,9
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	50	473	240
O/Ti déduit de l’XPS	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,2
Taux d’hydroxyles en surface (%)	12	30	18
Conversion du MEK (%)	89	55	96
MEK adsorbée par m ² de TiO ₂ (μmol.m ⁻²)	2,2	1,1	1,2
H ₂ O adsorbé par m ² de TiO ₂ (mmol.m ⁻²)	0,01	0,07	0,07

TAB. 2.9 – Données XPS et taux d’adsorption du MEK et de H₂O pour les poudres HT-6, HT-7 et Degussa P25.

D’après la littérature, le taux d’hydroxyles de surface influence les performances catalytiques. Cependant, nous observons un effet contraire [136, 137]. La poudre HT-6 a le plus faible taux de conversion en MEK bien que le pourcentage en OH de surface soit le plus élevé : 30% au lieu de 18% pour la poudre HT-7. On ne peut expliquer les différences de taux de conversion de la MEK par les quantités de MEK et d’eau adsorbées sur les poudres. En effet, il apparaît que les quantités de MEK et d’eau adsorbées sont les mêmes sur les poudres HT-6 et HT-7 alors que la poudre HT-7 a un taux de conversion bien meilleur. Il faudrait donc chercher l’origine de cette différence à partir de la morphologie de ces poudres. Si on compare les deux poudres hydrothermales, l’activité photocatalytique est plus grande pour la poudre HT-7 dont la taille des cristallites est la plus élevée, 7,9 nm, au lieu de 4,4 nm pour la poudre HT-6. Ceci est en accord avec les observations qu’une taille de particules trop petite entraîne une diminution de l’activité photocatalytique [138]. Les mesures de photoluminescence montrent, quant à elles,

que la recombinaison des paires électrons /trous est limitée pour la poudre HT-7. Or, comme dit précédemment, cette recombinaison est un frein à l'activité catalytique. Dans les particules très petites (cas de la poudre HT-6), le taux de recombinaison des charges se produisant à la surface est très élevé. Or, la plupart des électrons et des trous photogénérés le sont près de la surface et la recombinaison de surface est plus rapide que le transfert de charges. La taille des cristallites plus élevée dans le cas de HT-7 explique donc les meilleures performances catalytiques de cette poudre [139].

2.4.6.3 Conclusions des tests photocatalytiques

Deux poudres hydrothermales, HT-6 et HT-7, ont été testées en photocatalyse et comparées à la poudre Degussa P25, poudre référence. Les poudres HT-7 et P25 ont des performances catalytiques semblables, contrairement à la poudre HT-6. L'activité photocatalytique ne dépendrait pas du taux d'hydroxyles en surface et de la capacité de la poudre à adsorber le MEK et les molécules d' H_2O . Ces tests photocatalytiques confirment par contre qu'il existe une taille de cristaux optimale, puisque la poudre HT-7 a un taux de conversion de 96% au lieu de 55% pour la poudre HT-6. La probabilité de recombinaison des porteurs de charges de surface est plus grande quand la taille des particules diminue, ce qui limite l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il faut enfin noter que la poudre HT-7 présente des performances plus élevées que la poudre P25, poudre référence dans le domaine de la photocatalyse.

2.5 Conclusions sur les différentes voies de synthèses développées

Trois types de synthèses ont été mises en œuvre pour obtenir différents lots de poudres de TiO_2 anatase avec une taille de cristallites inférieure à 20 nm et une distribution granulométrique la plus resserrée possible : la synthèse par précipitation, la synthèse par microémulsion inverse et la synthèse en milieu hydrothermal et en continu.

Les deux premières synthèses ont été réalisées à partir d'alcoxydes de titane, composés très réactifs vis-à-vis de l'eau. Les poudres brutes sont amorphes et les traitements thermiques ont permis la cristallisation de la phase anatase. L'étude des modes acoustiques par spectroscopie Raman de ces poudres montrent que le pic « basses fréquences » n'est pas clairement résolu. La distribution granulométrique est encore trop large pour son observation. De plus, la synthèse par microémulsion inverse n'a pas permis d'obtenir des lots de poudres plus monodisperses que les synthèses par précipitation.

La synthèse en milieu hydrothermal continu et l'utilisation d'un précurseur, l'ALT, moins réactif que les alcoxydes de titane, a permis de synthétiser des lots de poudres entre 4 et 9 nm avec une distribution de taille resserrée. Cela se traduit par l'observation d'un pic « basses fréquences » sur le spectre Raman, pic jamais observé aussi clairement dans la littérature dans

le cas de poudres de TiO_2 .

L'étude des modes optiques et acoustiques des différentes poudres de TiO_2 montre que les tailles déduites par ces deux méthodes sont sensiblement égales à celles obtenues par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission ou à partir de la mesure des surfaces spécifiques. La position et la largeur de la bande $E_{g(ref)}$ sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans la littérature. La taille calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ semble plus juste. Le modèle de confinement de phonons est une bonne approximation pour calculer la taille des particules à partir des modes optiques. Cependant, les modes acoustiques sont plus simples à modéliser et sont moins sensibles à la stoechiométrie en oxygène. En outre, la distribution de taille des poudres, en plus de la taille des cristallites, peut être calculées à partir du pic « basses fréquences ». De plus, il existe un bon accord entre les distributions de tailles déduites des modes acoustiques et celles déduites des clichés MET ce qui valide cette approche « basses fréquences » en spectroscopie Raman. Enfin, les poudres « modèles » obtenues par synthèse hydrothermale en continu ont permis de mettre en évidence pour la première fois des modes acoustiques en infrarouge lointain et des propriétés photocatalytiques intéressantes.

Chapitre 3

Synthèses et caractérisations de nanopoudres de ZnS et SnO₂ : étude par spectroscopie Raman « basses fréquences »

LA maîtrise de la distribution de taille est une des conditions pour l'observation du pic « basses fréquences ». La deuxième condition est que les nanocristaux soit suffisamment petits pour que ce phénomène soit visible à l'aide du spectromètre Raman disponible au laboratoire. Nous avons vu, au chapitre précédent, que seules les poudres de TiO₂ synthétisées par la voie hydrothermale ont permis de disposer de lots de poudres avec une taille inférieure à 10 nm et une distribution de taille resserrée. Afin de valider cette méthode sur d'autres matériaux présentant une section efficace de diffusion importante, l'étude par spectroscopie Raman « basses fréquences » de poudres de ZnS et de SnO₂, synthétisées par chimie douce et thermohydrolyse activée par micro-ondes, a été réalisée.

3.1 L'exemple de ZnS

Le spectre Raman de ZnS a déjà été étudié [140–142] mais aucune référence dans la littérature ne concerne les modes acoustiques de ZnS. La synthèse de nanocristaux de ZnS dont la taille est relativement faible avec une distribution resserrée est nécessaire pour étudier les modes acoustiques de ce composé.

3.1.1 Synthèse et caractérisations du sulfure de zinc ZnS

Le sulfure de zinc peut être obtenu par diverses méthodes telles que la synthèse par chimie douce regroupant la précipitation [143], la synthèse sol-gel [144] et les techniques de microémulsion [145, 146], mais aussi la mécanosynthèse [147], la synthèse solvothermale [148],

ou la thermohydrolyse activée micro-ondes [149]. Le sulfate de zinc est le réactif le plus utilisé en association avec le sulfure de sodium mais il peut être remplacé par le nitrate ou l'acétate de zinc et le sulfure de sodium par la thiourée (H_2NCSNH_2) [150].

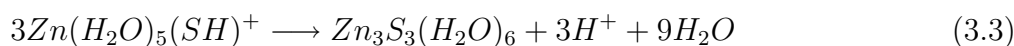
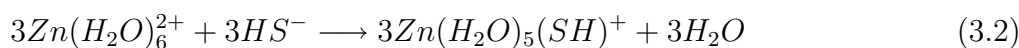
Ces synthèses conduisent à la formation de sulfure de zinc cubique (sphalérite) avec des nanocristaux de taille variant de 2 à 10 nm de diamètre. Nous avons opté pour une synthèse par précipitation qui est la plus simple à mettre en oeuvre et qui conduit à des cristaux de taille inférieure à 10 nm.

3.1.1.1 Synthèse de ZnS par précipitation

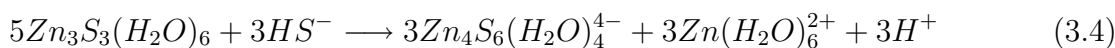
Le sulfure de zinc ZnS a été synthétisé par précipitation à 80°C. Le sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) est solubilisé dans 1,5 L d'eau distillée et acidifié avec de l'acide sulfurique à 95% pour un pH final de 2,5. Parallèlement, une solution de sulfure de sodium Na_2S (Aldrich) est préparée en excès par rapport au sulfate de zinc. Dans l'eau, Na_2S se dissocie en S^{2-} et Na^+ . S^{2-} est une base de Lewis et réagit avec H_3O^+ pour former HS^- et H_2S , suivant l'équation 3.1.



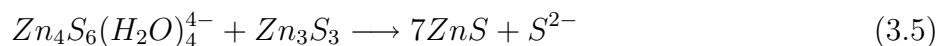
Luther a montré dans une étude détaillée que la formation du sulfure de zinc était un processus par étapes [151]. Les cations Zn^{2+} réagissent avec les anions HS^- pour former des clusters aqueux $[\text{Zn}_3\text{S}_3]$ selon les équations suivantes :



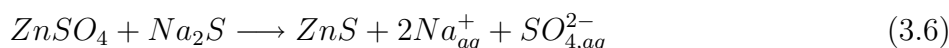
Ensuite, ces clusters $[\text{Zn}_3\text{S}_3]$ réagissent avec HS^- pour former un cluster $[\text{Zn}_4\text{S}_6^{4-}]$.



Enfin les clusters $[\text{Zn}_4\text{S}_6^{4-}]$ se condense avec Zn_3S_3 pour former ZnS avec un changement de coordination de S de 2 à 4.



L'équation-bilan de la réaction de synthèse est la suivante :



La solution de sulfate de zinc est ajoutée à la solution de sulfure de sodium sous agitation et laissée 30 min à 80°C pour permettre le mûrissement d'Ostwald. Un précipité blanc se forme immédiatement. La poudre est ensuite lavée plusieurs fois jusqu'à pH 7 et lyophilisée.

3.1.1.2 Caractérisations de la poudre de ZnS (DRX, MET, BET)

A l'issue de la synthèse, le sulfure de zinc cristallise dans une structure cubique F comme le montre la figure 3.1.

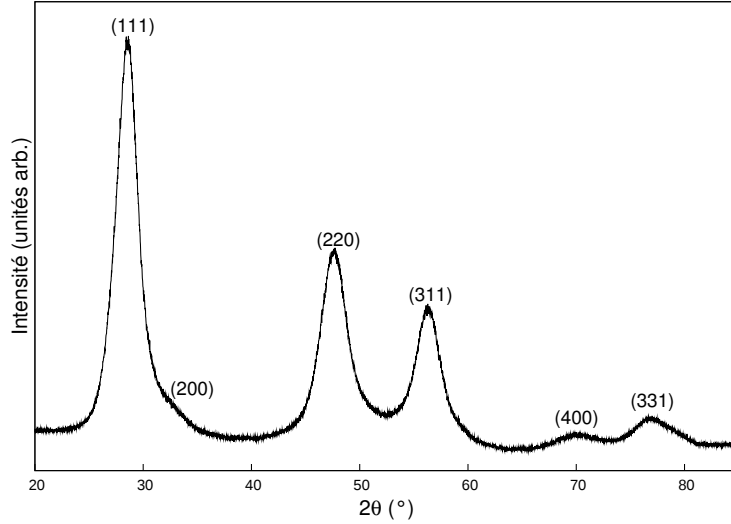


FIG. 3.1 – *Diffractogramme de la nanopoudre de ZnS obtenue par précipitation à partir de sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 9H_2O$ et de sulfure de sodium Na_2S .*

Les pics de diffraction sont très larges ce qui indique une taille des cristallites très petite. Le tableau 3.1 montre la taille des cristallites calculée à l'aide du logiciel Topas[®]. Cette taille est d'environ 3 nm. Elle est comparable à la taille trouvée par la méthode de Halder-Wagner.

La surface spécifique de cette poudre est de 275 m².g⁻¹, ce qui correspond à une taille moyenne de 5 nm en considérant les nanocristaux sphériques et lisses. Cette taille est en accord avec la taille déduite de la diffraction des rayons X. Le paramètre de maille expérimental a_{exp} est égal à $5,402 \pm 0,001$ Å et est très proche de la valeur théorique ($a_{théorique} = 5,406$ Å). La micrographie, prise au microscope électronique à transmission en haute résolution (figure 3.2) montre une poudre cristallisée mais très agglomérée. La taille des cristallites de l'ordre de 3-5 nm est confirmée. La distribution de taille est assez étroite.

S_{BET} (m ² /g)	d_{BET} (± 1 nm)	d_{HW} (± 1 nm)	Taux de défauts	d_{Topas} (± 1 nm)	Taux de défauts	a_{exp} (Å)
275	5	3,6	0,005	3,3	$0,025 \pm 0,008$	$5,402 \pm 0,001$

TAB. 3.1 – *Tailles des nanocristaux de ZnS obtenus par précipitation déterminées à partir du logiciel Topas[®] pour d_{Topas} , par la méthode de Halder-Wagner d_{HW} (voir annexe C) et de la surface spécifique pour d_{BET} .*

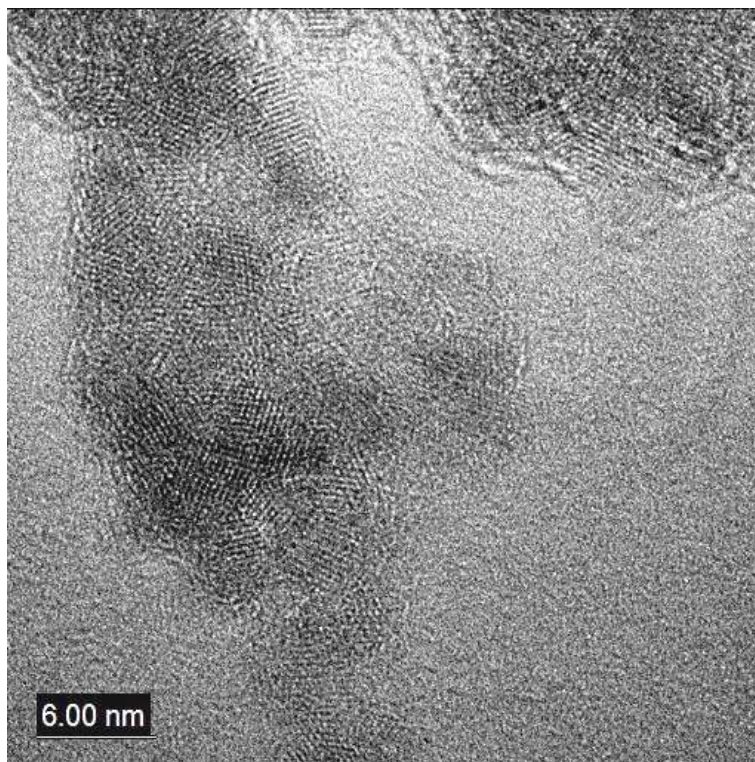


FIG. 3.2 – Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution des nanocristaux de ZnS. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)

La synthèse par précipitation du sulfure de zinc a conduit à des nanocristaux de taille moyenne de 3 nm, agglomérés. La structure obtenue est la structure cubique (sphalérite). La faible taille des nanocristaux permet l'étude par spectroscopie Raman « basses fréquences ».

3.1.1.3 Caractérisation par spectroscopie Raman de la poudre de ZnS

La poudre de ZnS précédemment synthétisée et caractérisée a été étudiée par spectroscopie Raman et plus particulièrement par spectroscopie Raman « basses fréquences » [152]. Le spectre Raman est représenté sur la figure 3.3. Les pics à 267 cm^{-1} et à 346 cm^{-1} sont caractéristiques de la structure cubique [141] et correspondent aux modes TO et LO, respectivement. La faible intensité et le déplacement peuvent être dû à la taille nanométrique des cristallites.

Un pic à 40 cm^{-1} est observable sur le spectre basse fréquence. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, ce pic « basses fréquences » est relié à la taille des nanocristaux et la largeur du pic à la distribution de taille. Le spectre Raman est le même en configuration parallèle et croisée. Un seul pic « basses fréquences » dépolarisé apparaît ce qui signifie que le mode $\ell = 2$ est observé.

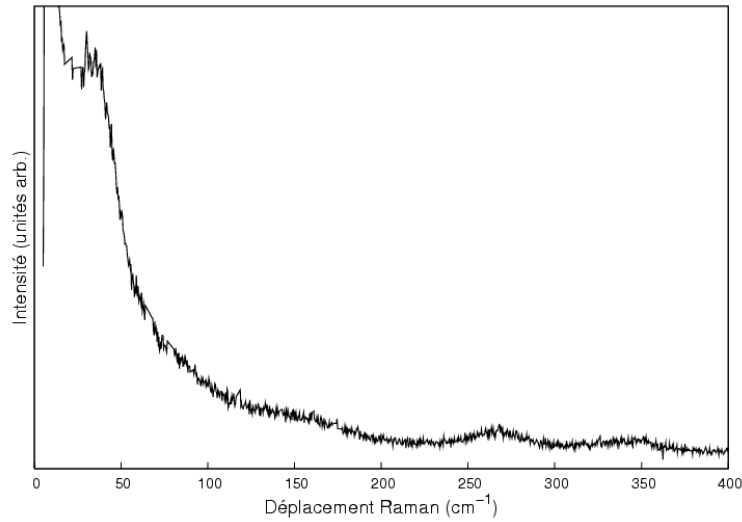


FIG. 3.3 – Spectre Raman de la poudre de ZnS préparée par précipitation à partir de sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de sulfure de sodium Na_2S .

Les figures 3.4.a et 3.4.b représentent le pic « basses fréquences » et la distribution de taille de la nanopoudre de ZnS. La taille moyenne est d'environ 3 nm ce qui correspond à la taille trouvée par diffraction des rayons X. L'interprétation à l'aide du mode $\ell = 2$ semble donc correcte.

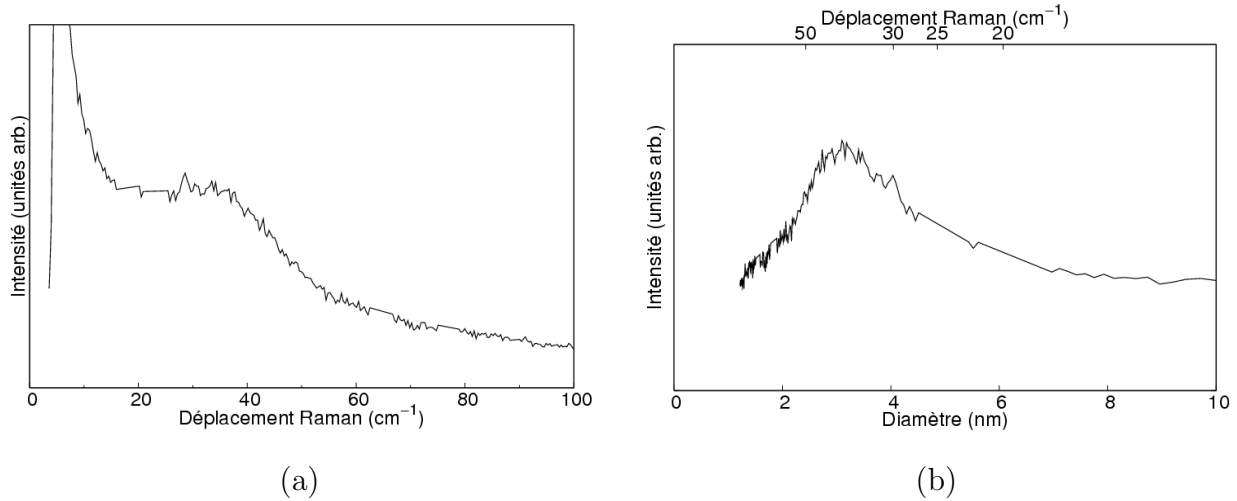


FIG. 3.4 – (a) Pic basses fréquences de la poudre ZnS, (b) Distribution de taille déduite du pic basses fréquences de la poudre ZnS.

3.1.1.4 Caractérisation par spectroscopie UV-visible de la poudre de ZnS

La mesure de la largeur de la bande interdite d'un semiconducteur peut se faire par des mesures spectroscopiques, telles que l'absorption optique dans l'UV-Visible. L'énergie minimale des photons capable de provoquer le passage d'un électron de la bande de valence à la bande

3.1. L'exemple de ZnS

de conduction peut être déduite du spectre d'absorption par la relation suivante :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{absorption}} \quad (3.7)$$

La taille des nanoparticules r peut être déduite de l'énergie de la bande interdite par la formule suivante [153] :

$$E_g = E_g^0 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Mr^2} \quad (3.8)$$

avec $E_g^0 = 3,6$ eV, $M = m_e + m_h$ ou m_e et m_h sont les masses effectives d'un électron et d'un trou ($m_e = 0,34m_0$ et $m_h = 0,23m_0$) et $m_0 = 9,109.10^{-31}$ kg la masse de l'électron [154]. Cette équation est valable pour un régime de confinement faible, c'est-à-dire pour r supérieur au rayon de Bohr de l'exciton. Dans le cas de ZnS, r_{Bohr} vaut 2,5 nm [155].

Un spectre UV-Visible (Fig. 3.5) de la poudre de ZnS (dispersée dans l'éthanol) préparée par précipitation montre une absorption à $\lambda = 333$ nm ce qui correspond à une énergie de la bande interdite de 3,72 eV et un diamètre des nanocristaux égal à 5 nm qui correspond à la valeur trouvée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

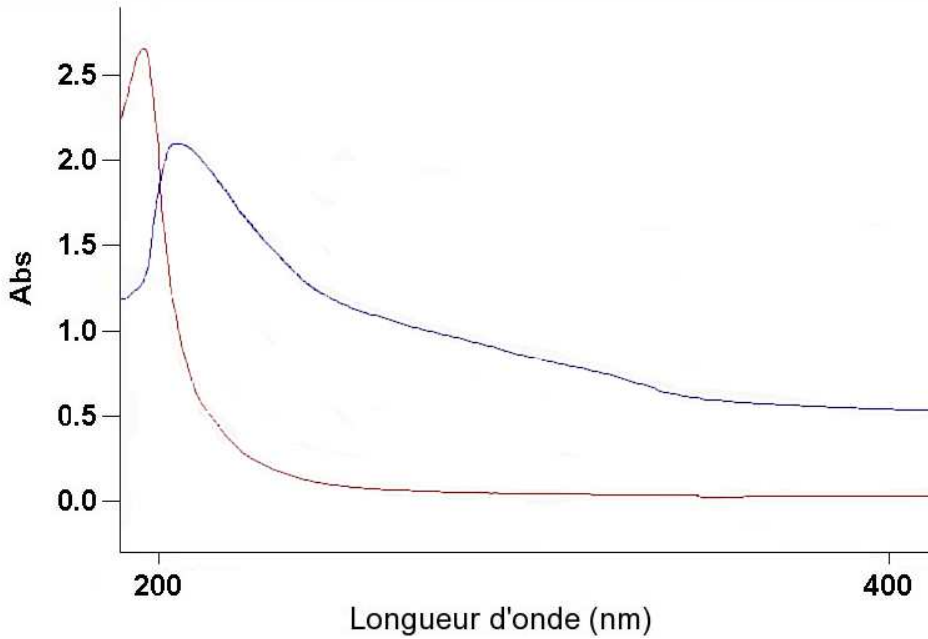


FIG. 3.5 – Absorption de la poudre de ZnS en suspension dans l'éthanol. En bas : Spectre d'absorption de l'éthanol seul, en haut : spectre d'absorption de la poudre de ZnS dispersée dans l'éthanol

3.1.1.5 Conclusions

La synthèse par précipitation du sulfure de zinc ZnS conduit à des cristaux nanométriques (3-5 nm) de structure cubique F. La distribution de taille est relativement étroite puisque l'on

observe le pic « basses fréquences » vers 40 cm⁻¹. La taille déduite du spectre Raman « basses fréquences » (4 nm) concorde avec les tailles déduites par les autres techniques (DRX, MET, BET). Cette taille a été confirmée par spectroscopie UV-visible.

3.2 L'exemple de SnO₂

Les modes acoustiques de nanocristaux de SnO₂ ont déjà été étudiés dans la littérature (paragraphe 1.3.2.2). La thermohydrolyse activée par micro-ondes conduit à des cristaux nanométriques avec des distributions de taille étries. Les poudres de SnO₂ synthétisées par cette voie sont des candidats idéaux pour leur étude en spectroscopie Raman « basses fréquences ».

3.2.1 Synthèse et caractérisations du dioxyde d'étain SnO₂

Les poudres de SnO₂ ont été synthétisées par thermohydrolyse activée par micro-ondes, au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (équipe GERM) au cours de la thèse d'Elodie Michel-Gressel [51].

3.2.1.1 Synthèse par thermohydrolyse micro-ondes de SnO₂

Le dioxyde d'étain a été obtenu par hydrolyse forcée sous champ micro-ondes. Une solution de chlorure d'étain (IV) (Aldrich) est diluée dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M puis est placée dans l'autoclave, dans lequel est appliquée une contre-pression d'argon de 4 bar. L'autoclave est ensuite soumis à l'action du champ micro-ondes pendant une durée de 60 secondes. Le générateur délivre une puissance initiale de 1 kW. La puissance est ajustée en cours de synthèse pour respecter la pression de consigne de 10 bar. Chaque synthèse dure 60 secondes. A l'issue de celle-ci, la poudre est centrifugée, lavée et lyophilisée.

3.2.1.2 Caractérisations de SnO₂ par DRX et MET

Les caractérisations présentées ici, sont complémentaires à celles réalisées par E. Michel-Gressel [51, 156]. Les conditions de synthèse, qu'elle a utilisée, sont résumées dans le tableau 3.2.

	A	B
Concentration en SnCl ₄	0,01M	0,2M
Température de synthèse	150 °C	170 °C

TAB. 3.2 – Conditions de synthèse des poudres de SnO₂. La concentration en HCl a été fixée à 0,1M. La durée de chauffage micro-ondes est de 60 secondes. La contre-pression d'argon est de 4 bar.

3.2. L'exemple de SnO_2

La micrographie MET de la poudre B (figure 3.6) montre une poudre bien cristallisée mais très agglomérée, avec une taille moyenne de cristallites de 3 nm. La figure 3.6.b présente le traitement dans l'espace de Fourier de l'image 3.6.a (Annexe D). Globalement, la distribution de taille des cristallites semble étroite.

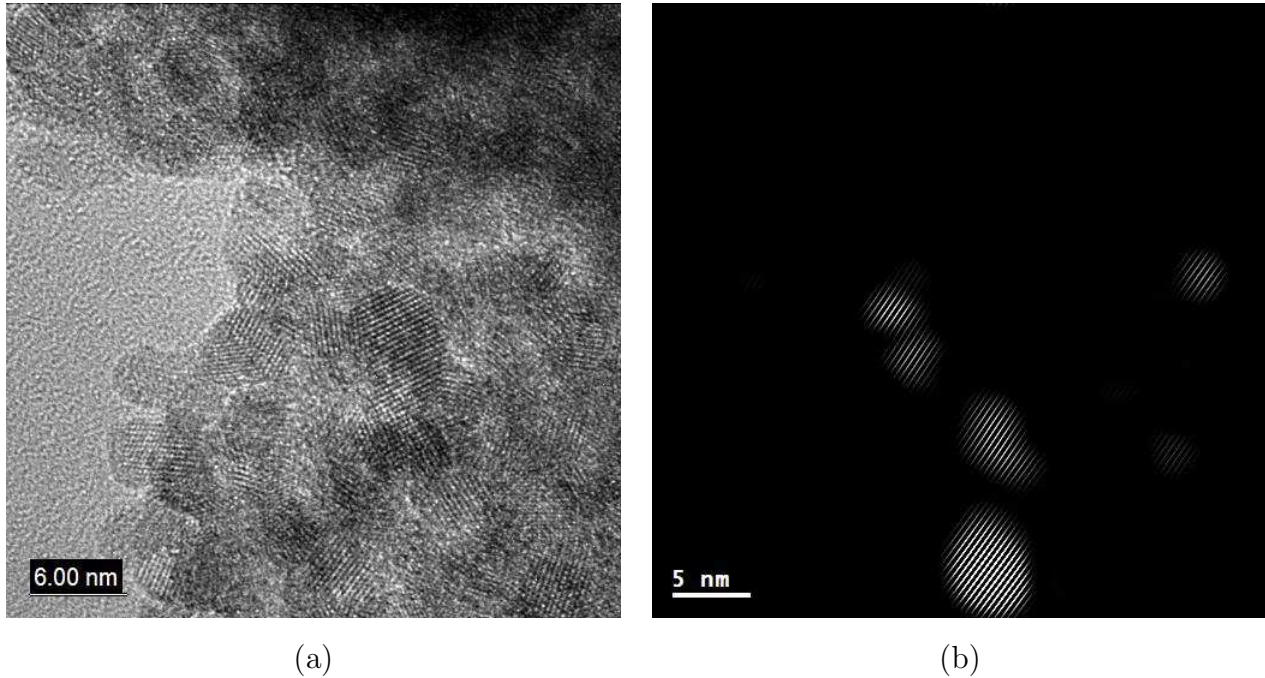


FIG. 3.6 – (a) Cliché MET de la poudre B de SnO_2 , (b) Traitement dans l'espace de Fourier de la micrographie MET de la poudre de cassitérite SnO_2 B. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)

La concentration en chlorure d'étain ne semble pas avoir d'influence significative sur la taille des nanoparticules, comme le montre le tableau 3.3.

	A	B
d_{MET} (nm)	3 ± 2	4 ± 2
d_{DRX} (nm)	$2,7 \pm 1$	$3,4 \pm 1$
Taux de défauts	$0,0003 \pm 0,0001$	$0,0002 \pm 0,0001$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4,744 \pm 0,002$ $c = 3,186 \pm 0,002$	$a = 4,761 \pm 0,002$ $c = 3,181 \pm 0,002$

TAB. 3.3 – Taille des cristallites des poudres de cassitérite A et B. d_{DRX} est déterminée à partir du logiciel Topas[©] (Annexe C). Les paramètres de maille théoriques sont égaux à $a_{théo} = 4,737$ Å et $c_{théo} = 3,186$ Å.

La figure 3.7 représente le diffractogramme de la poudre de SnO_2 B. Les pics caractéristiques de la cassitérite apparaissent. Les raies de diffraction X sont très élargies et l'intensité des raies n'est pas respectée indiquant peut être une forme en plaquettes des particules (tendance

à s'orienter dans la même direction sous l'effet de la pression lors de la mise en forme pour l'analyse DRX). Cette forme a déjà été mise en évidence pour des particules d'hématite élaborées par cette voie de synthèse [157].

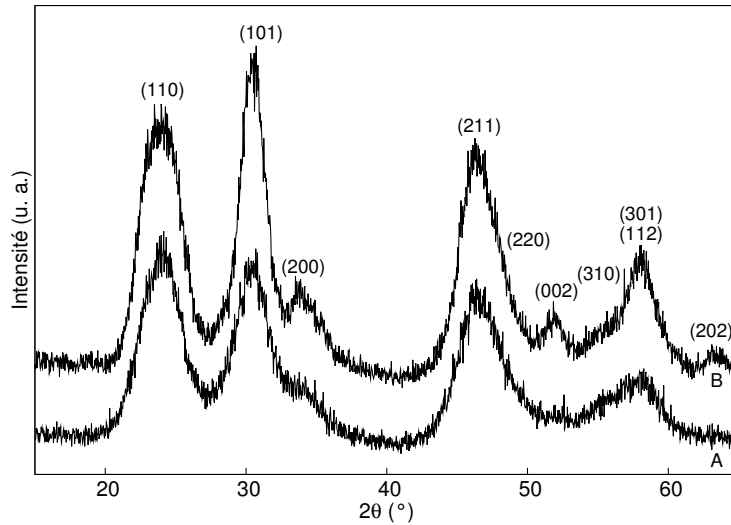


FIG. 3.7 – *Diffractogrammes de la poudre SnO₂ A et SnO₂ B.*

3.2.1.3 Caractérisations par spectroscopie Raman des nanopoudres de SnO₂

Les spectres Raman des deux poudres de cassitérite ont été enregistrés et sont représentés en figure 3.8.

Un pic « basses fréquences » est visible autour de 60 cm⁻¹. De plus, le pic vers 573 cm⁻¹ est similaire à celui observé par Dieguez et al. [25]. En effet, pour une taille de cristallites de 3,5 nm leur pic est situé à 575,8 cm⁻¹ et le pic « basses fréquences » est situé à 58,3 cm⁻¹. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans ce travail alors que les tailles de cristallites déterminées par DRX sont de 2,7 et 3,4 nm, pour les poudres SnO₂ A et SnO₂ B, respectivement.

Pour ces deux poudres, la distribution de taille a été déduite des spectres Raman « basses fréquences » et est représentée sur la figure 3.9. Les distributions de taille sont similaires pour les deux poudres. La taille moyenne est d'environ 2,8 nm pour la poudre A et 3,2 nm pour la poudre B. Ces valeurs correspondent aux tailles déduites de la diffraction des rayons X et des images MET. Pour les deux poudres, la distribution de taille est comprise entre 2 et 6 nm.

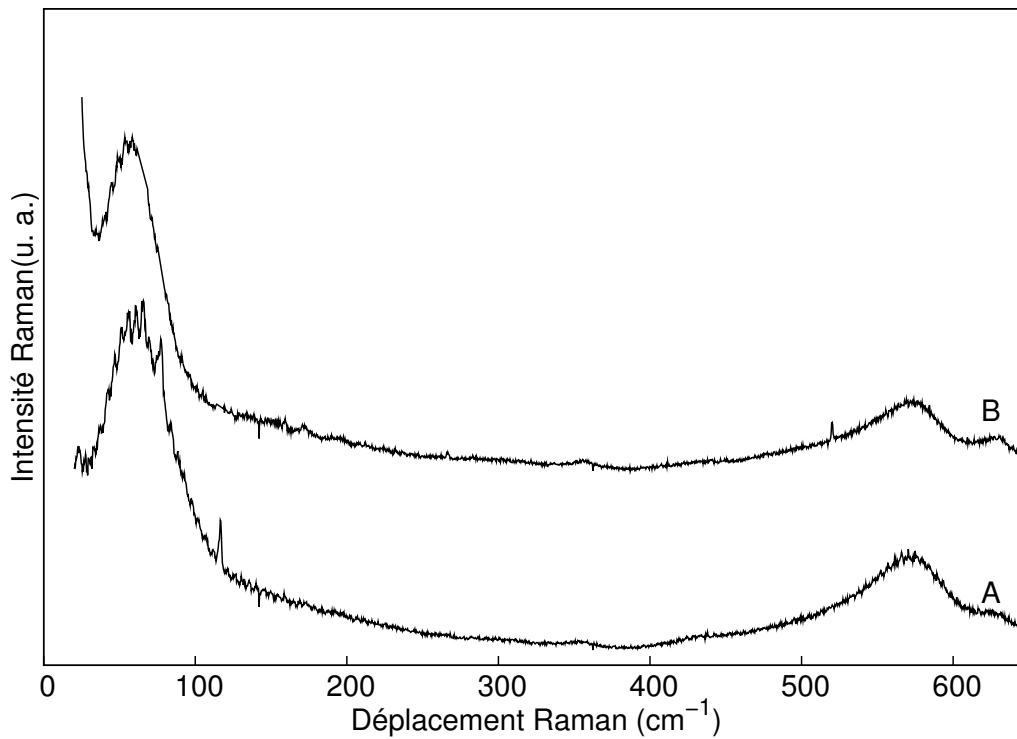


FIG. 3.8 – *Spectres Raman des poudres de cassitérite A et B.*

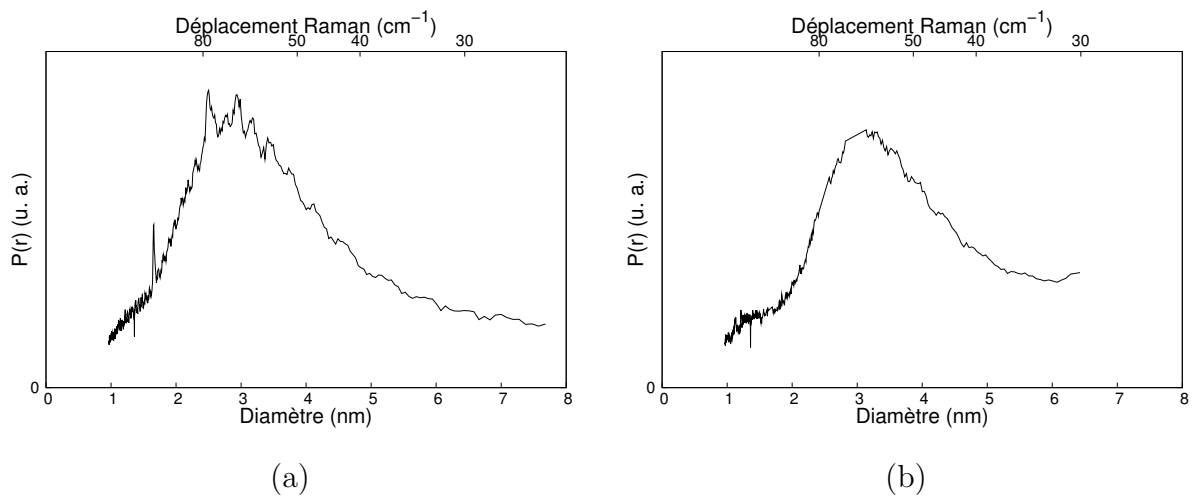


FIG. 3.9 – *Distribution de taille déduite du spectre Raman des poudres : (a) SnO_2 A, (b) SnO_2 B.*

3.2.1.4 Conclusions

La synthèse de SnO_2 par thermohydrolyse activée par micro-ondes conduit à des nanopoudres cristallisées avec des tailles d'environ 3 nm. Les spectres Raman de ces poudres montrent un pic « basses fréquences » vers 60 cm^{-1} . Les tailles déduites de ces spectres sont voisines des tailles déduites de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique en transmission. En complément, la distribution de taille est obtenue.

3.3 Conclusions sur l'utilisation de la spectroscopie Raman « basses fréquences » appliquée à ZnS et SnO₂

Les poudres de ZnS et SnO₂, synthétisées par précipitation et thermohydrolyse activée par micro-ondes, ont été étudiées par spectroscopie Raman « basses fréquences ». Sur ces deux composés, les pics « basses fréquences » observés conduisent à des tailles semblables à celles trouvées par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une étude sur ZnS par spectroscopie Raman « basses fréquences » a été menée. En outre, il faut noter qu'une distribution de taille est obtenue rapidement et simplement par cette technique.

Chapitre 4

Etude des propriétés de surface dans le cas de l'adsorption d'eau sur des nanocristaux de TiO_2 : apport de la spectroscopie Raman

L'interaction de l'eau avec les surfaces de TiO_2 est un sujet de recherches important puisqu'elle joue un rôle majeur, notamment en photocatalyse [158]. De nombreuses études ont été menées sur TiO_2 rutile mais depuis quelques années celles-ci se concentrent sur la structure anatase. Cependant, très peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de l'état d'adsorption de la surface des nanocristaux sur leur structure.

Le précédent travail réalisé dans l'équipe MaNaPI montre l'évolution non monotone du paramètre de maille d'un oxyde de fer de structure spinelle ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en fonction de la quantité d'eau adsorbée à sa surface [7]. Il est apparu nécessaire de poursuivre ce travail avec un matériau de taille plus petite mais aussi avec une distribution de taille contrôlée. En outre, la spectroscopie Raman *in-situ* est un outil d'investigation complémentaire à ceux mis en place précédemment (DRX *in-situ*, Infra-rouge *in-situ*). Les poudres de TiO_2 précédemment synthétisées par voie hydrothermale continue sont des matériaux modèles adaptés à cette étude. Ces échantillons possèdent en effet une taille nanométrique plus petite que les oxydes de fer de la thèse de T. Belin (8 - 12 nm) et une distribution de taille resserrée ce qui pourrait permettre d'exacerber les phénomènes observés. De plus, TiO_2 est un matériau plus adapté à une étude en spectroscopie Raman que les oxydes de fer.

Après un bref rappel sur l'adsorption d'eau sur TiO_2 , nous présenterons les résultats obtenues sur les poudres HT-2 et HT-4 par gravimétrie, volumétrie en quasi-équilibre et spectroscopie Raman *in situ*.

4.1 Généralités sur l'adsorption d'eau sur TiO_2

En surface des oxydes, les groupes hydroxyles ou l'eau sont toujours présents. Ceux-ci peuvent contribuer à stabiliser une phase, comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.4.2.2. Ainsi, la phase cubique de ZnS est la phase stable en présence d'eau alors que la phase hexagonale est stabilisée en présence de méthanol anhydre pour des tailles de grains identiques [72]. Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'organisation des groupes hydroxyles et des molécules d'eau à la surface de TiO_2 , décrite dans la littérature.

Les différentes méthodes de préparations de TiO_2 conduisent à des morphologies de cristaux différentes. Cependant, des clichés MET de nanocristaux d'anatase montrent que la surface expose principalement les plans (101), (100) et (010) [159, 160]. Des calculs *ab initio* de l'énergie de formation de surfaces montrent que ces surfaces, après reconstruction, peuvent être classées de la manière suivante (de l'énergie de surface la plus faible à la plus élevée) : $(101) < (100) < (001) < (103) < (110)$ et conduisent à la construction de Wulff représentée en figure 4.1 [161, 162].

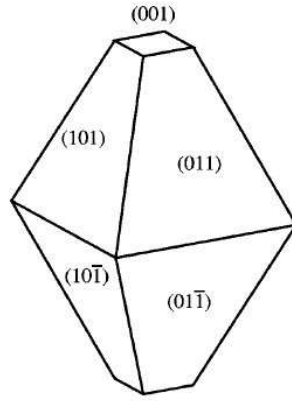


FIG. 4.1 – Construction de Wulff de l'anatase d'après [161, 162].

La surface la plus stable (101) constitue plus de 94% de la surface totale du cristal. Les surfaces (001), (101) et (100) présentent des atomes de titane de coordinence cinq alors que les surfaces (103) et (110) possèdent des atomes de titane de coordinence quatre. Les énergies de surface de toutes les faces de l'anatase sont reliées à la présence d'atomes de titane sous-coordinés : les surfaces présentant des atomes de titane de coordinence quatre ont une énergie de surface plus grande que celles ayant des atomes de titane de coordinence cinq [161, 162].

La question de savoir si l'adsorption d'eau est de nature plutôt moléculaire ou dissociative n'est toujours pas tranchée. Ces contradictions peuvent être expliquées par les différentes méthodes de préparations des échantillons qui conduisent à des morphologies différentes. Vittadini et al. ont étudié l'adsorption d'eau sur les surfaces (101) et (001) par des calculs numériques *ab*

initio en fonction du taux de couverture θ [163]. Pour la surface (101), l'adsorption d'eau est de type moléculaire quelque soit le taux de couverture θ . En revanche, pour la surface (001), le type d'adsorption, moléculaire ou dissociative, varie en fonction de θ . Pour $\theta \leq 0,5$, les molécules d'eau se dissocient spontanément sur la surface alors que pour $\theta \geq 0,5$, les molécules d'eau sont adsorbées de manière dissociative jusqu'à la moitié d'une monocouche et les molécules restantes forment des liaisons hydrogène avec les groupes OH de surface et les oxygènes pontés.

Cette étude a été confirmée par Arrouvel en 2004 [164]. Leur approche combine des simulations numériques *ab initio* et une approche thermodynamique. Ils en concluent que l'eau peut être, en premier, chimisorbée dans un état non dissocié sur un atome de titane, qui se comporte comme un site acide de Lewis. L'eau peut ensuite se dissocier sur un atome de titane et sur un atome d'oxygène, site basique de Lewis, conduisant à la formation de deux groupes hydroxyles à la surface. Le troisième mode d'adsorption (se produisant à un taux de couverture élevé) est la physisorption des molécules d'eau sur les groupes OH de surface précédemment formés impliquant des liaisons hydrogène.

Les études expérimentales confirment les résultats obtenus par simulations numériques. Des mesures de désorption en température (TDP) et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) montrent que l'adsorption d'eau est de type moléculaire sur la surface (101) de l'anatase. Les molécules d'eau sont liées aux atomes de titane de coordinence 5 et d'oxygène de coordinence 2. La présence de lacunes d'oxygène favorise la dissociation d'eau or il serait plus difficile de former des lacunes d'oxygène sur la surface (101) de l'anatase [165].

Nosaka et al. déduisent de mesures par RMN du proton que les molécules d'eau adsorbées pourraient être séparées en trois couches (Fig. 4.2) [166]. La couche I serait constituée de molécules d'eau ou de groupes hydroxyles avec une mobilité réduite près de la surface, la couche II de molécules d'eau plus mobiles enfin la couche III contiendrait les molécules d'eau les plus mobiles.

En spectroscopie infra-rouge, l'observation de bandes correspondant aux vibrations $\delta(\text{Ti-O-H})$ (zone voisine de 1200 cm^{-1}) s'explique par trois types de groupements OH en surface. La bande à 1222 cm^{-1} correspond à la vibration de groupes hydroxyles liés à des molécules d'eau physisorbées. Les bandes à 1137 cm^{-1} et 1048 cm^{-1} sont attribuées à des groupes OH formant des liaisons plus fortes avec les molécules d'eau (molécules d'eau chimisorbées) (Fig 4.3). La bande d'absorption à 3375 cm^{-1} caractérise les groupements OH de Ti-O-H avec lesquels l'eau physisorbée forme des liaisons hydrogène faibles [167]. La bande à 3120 cm^{-1} , quant à elle, correspond à l'eau fortement liée à la surface de TiO_2 (chimisorption) [168].

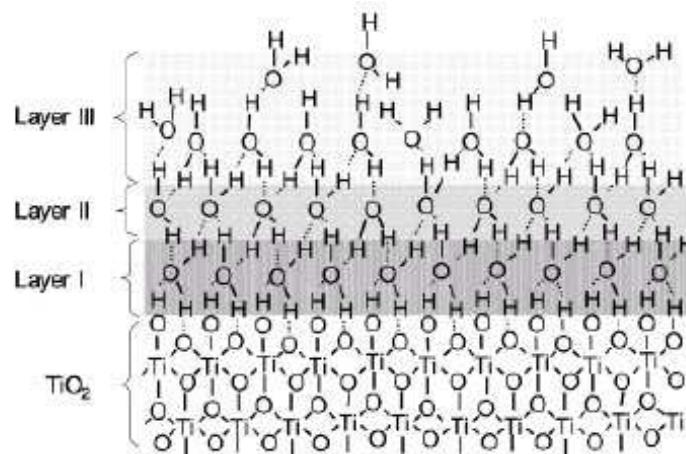


FIG. 4.2 – Structure hypothétique des couches d'eau sur une surface idéale de TiO_2 déduite des observations en RMN du proton d'après [166].

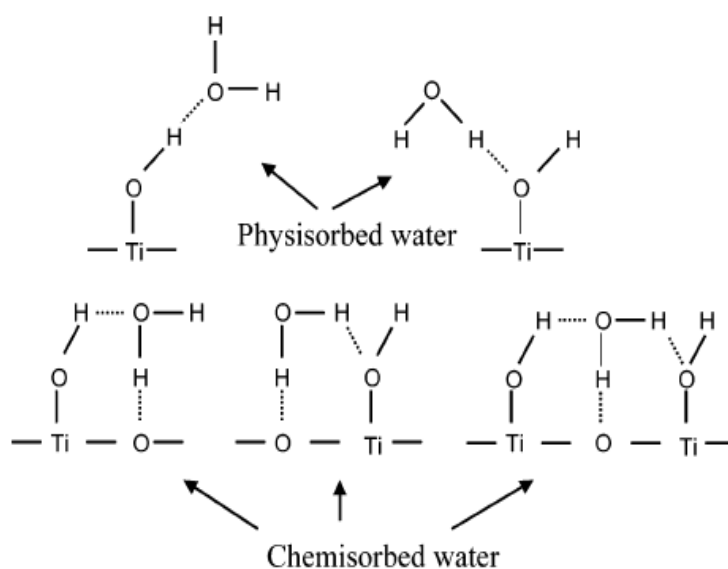


FIG. 4.3 – Structure de l'eau sur la surface de TiO_2 d'après [167].

Pour conclure, l'adsorption d'eau sur l'anatase a été étudiée de manière théorique et expérimentale. La surface (101) est la plus stable et suivant les surfaces exposées les atomes de titane présentent des coordinences 4 ou 5. L'eau est préférentiellement chimisorbée de manière dissociative comme le montrent les simulations numériques. Au contraire, les expériences montrent que l'adsorption d'eau n'est dissociative que dans le cas de la présence de lacunes d'oxygène. De plus, les mesures infra-rouge montrent que les groupements OH ne sont pas liés de la même façon à la surface de TiO_2 .

4.2 Adsorption d'eau sur les nanopoudres de TiO_2 obtenues par voie hydrothermale

Les deux poudres choisies pour étudier l'influence de l'état de surface des nanocristaux de TiO_2 sont les poudres HT-2 et HT-4, de taille moyenne déterminée par spectroscopie Raman « basses fréquences » de 5 et 7 nm, respectivement. La thermogravimétrie a permis d'obtenir l'isotherme d'adsorption d'eau alors que la volumétrie en quasi équilibre permet de déterminer les spectres de distribution des énergies d'adsorption de la surface. En parallèle, des analyses par XPS des différentes poudres de TiO_2 préparées dans ce travail ont été réalisées.

4.2.1 Isotherme d'adsorption d'eau sur la poudre TiO_2 HT-4

Avant d'adsorber de l'eau ou toute autre molécule sur notre poudre, un traitement d'activation est nécessaire. Celui-ci permettra d'enlever les molécules d'eau, de CO_2 , les groupements hydroxyles... qui sont adsorbés à la surface de l'échantillon. Le traitement d'activation ainsi que l'isotherme d'adsorption d'eau, ont été réalisés dans l'équipe « Adsorption sur Solides Poreux » du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides. La poudre est placée dans une enceinte dans laquelle un vide secondaire ($P = 10^{-5}$ mbar) est réalisé. L'activation de la poudre HT-4 a été suivie par thermogravimétrie et est représentée en figure 4.4. Le chauffage lors de l'activation est obtenu par incrément de température à partir de paliers de masses et non par une rampe de température. Chaque point est donc un point d'équilibre.

A la mise sous vide de l'échantillon à 25°C , la perte de masse est d'environ 9,5%. Ensuite la perte de masse supplémentaire est de 1,5% jusqu'à 100°C et 1,5% jusqu'à 250°C . La perte de masse totale est donc de 12%. La température d'activation de 100°C a été choisie. Cette température est un compromis afin d'éliminer le maximum de molécules adsorbées en surface de la poudre, d'éviter la croissance des nanocristaux et de ne pas modifier la stoechiométrie de surface. Pour comparaison, sous ultra-vide (10^{-9} Torr) à une température de 100°C , le taux de défauts est relativement faible; en effet, le rapport $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ est alors de 3% [169].

Li et al. ont montré, quant à eux, que l'hydratation de la surface joue un rôle important dans la stabilisation des nanoparticules de TiO_2 [168]. La figure 4.5 résume leurs résultats. Une poudre d'une taille de 8 nm environ, chauffée à 500°C , perd 12% de sa masse (OH , H_2O de surface) contre 7% si elle n'est chauffée qu'à 100° sous air. Cependant la taille des particules est multipliée par un facteur 3 pour une température de 500°C . Au vu de ces résultats, une activation à 100°C permettra de conserver la taille et la stoechiométrie initiale de nos nanocristaux.

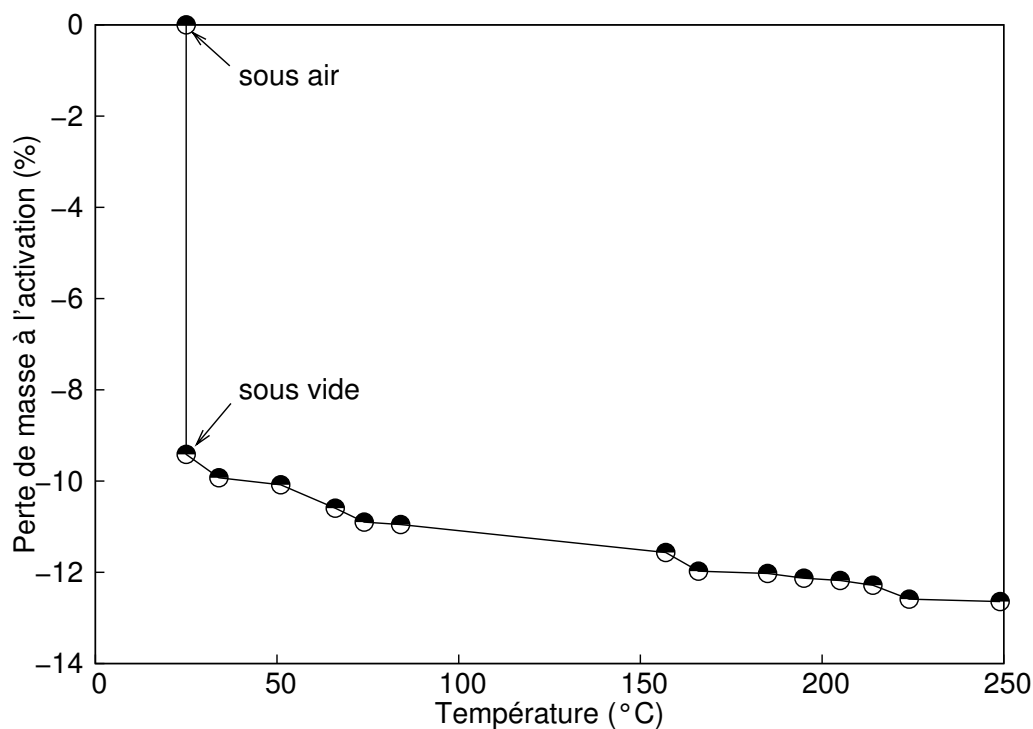


FIG. 4.4 – Activation de la poudre TiO₂ HT-4 jusqu'à une température de 250°C sous un vide dynamique de 10⁻⁵ mbar.

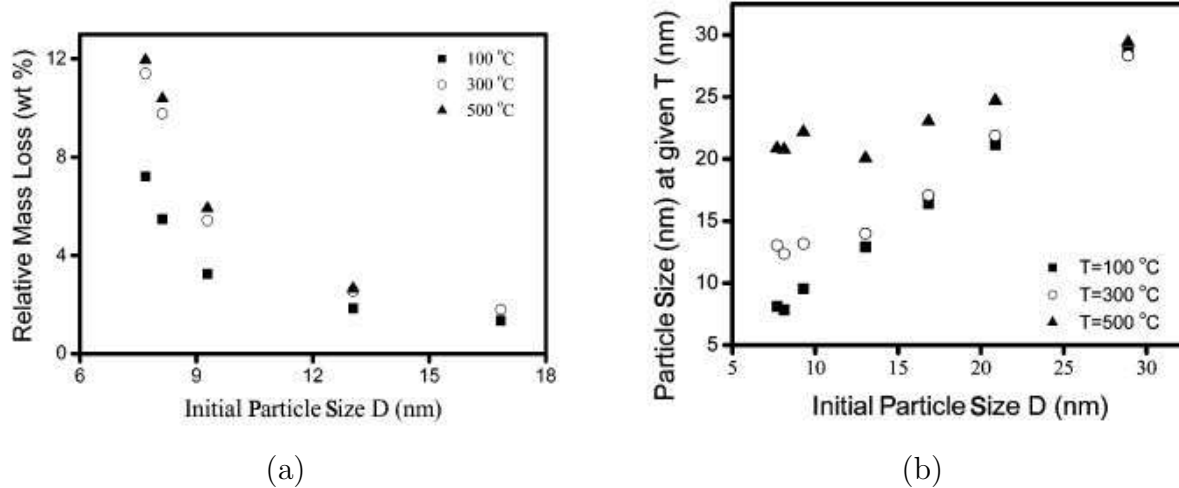


FIG. 4.5 – (a) Evolution de la perte de masse de nanocristaux de TiO₂ anatase en fonction de leur taille et à une température donnée (chauffage 2 heures sous air), (b) Evolution de la taille de nanocristaux de TiO₂ anatase après chauffage à une température donnée pendant 2 heures d'après [168].

La technique utilisée, pour construire l'isotherme d'adsorption d'eau, est la thermogravimétrie (balance de type MacBain) sous pression de vapeur contrôlée.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'eau obtenue est représentée en figure 4.6.

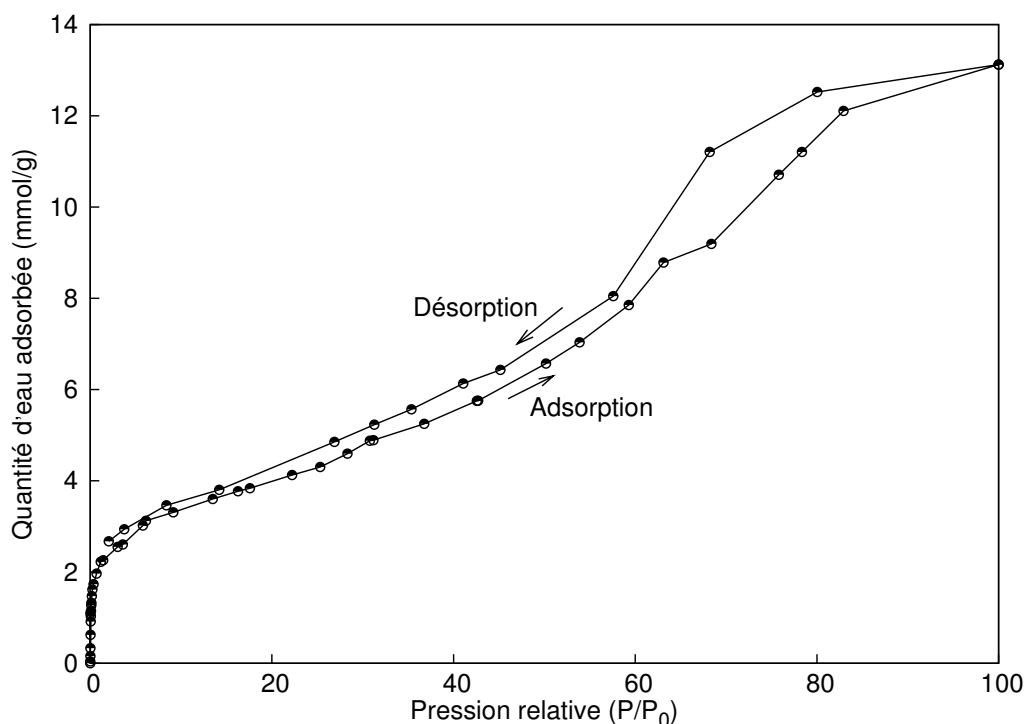


FIG. 4.6 – *Isotherme d'adsorption-désorption d'eau sur TiO_2 HT-4 à 25°C.*

Cette isotherme présente une branche d'adsorption et une branche de désorption avec une boucle d'hystérésis et est de type IV selon la classification IUPAC, caractéristique des solides mésoporeux. L'allure de l'isotherme est identique à celle obtenue à l'azote. Le plateau à fort P/P_0 indique une capacité d'adsorption finie (espace intergrains). La petite boucle d'hystérèse en désorption est la preuve d'une condensation capillaire intergrains.

La boucle d'hystérèse se referme ce qui indique qu'il n'y a pas chimisorption de l'eau, seulement une physisorption. La température d'activation choisie est trop basse. Lors de l'activation, seules les molécules d'eau physisorbées et les groupements hydroxyles faiblement liés à la structure ont été éliminés. Une température d'activation de 150°C aurait permis d'enlever une partie de l'eau chimisorbée à la surface de TiO_2 et ainsi de pouvoir observer la chimisorption sur l'isotherme d'adsorption de l'eau. Pour des raisons de fort taux d'occupation de cet appareil, de nouvelles mesures n'ont pas pu être entreprises. Cette température a cependant été retenue pour les mesures d'adsorption à basses pressions (paragraphe 4.2.3).

4.2.2 Chimie de surface des poudres de TiO_2 : étude de la valence du titane et des groupes hydroxyles par XPS

Des mesures XPS sur les poudres de TiO_2 ont été envisagées afin de connaître leur chimie de surface et de vérifier leur stœchiométrie, notamment la présence de Ti^{3+} et Ti^{2+} .

4.2. Adsorption d'eau sur les nanopoudres de TiO₂ hydrothermales

Les spectres de photoélectrons X ont été enregistrés sur quatre poudres de TiO₂ : la poudre CD-15 obtenue par précipitation de l'isopropoxyde de titane, la poudre ME-1T obtenue par microémulsion et les poudres HT-6 et HT-7 au lieu de HT-2 et HT-4 synthétisées par voie hydrothermale en continu (ces poudres ont été analysées en priorité car ce sont celles qui ont fait l'objet des tests photocatalytiques (paragraphe 2.4.6). De part leurs surfaces spécifiques, elles semblent représentatives de ces synthèses.) Les pics O 1s, Ti 2p et C 1s ont été enregistrés pour chaque poudre. Le pic du carbone 1s, situé à 284,5 eV, a permis de corriger le décalage en énergie.

L'analyse des pics Ti 2p_{1/2} et Ti 2p_{3/2} montre que, pour toutes les poudres, le titane est à la valence +4. Ces deux pics sont symétriques et aucun épaulement caractéristique des cations Ti³⁺ et Ti²⁺ n'est visible [170]. La figure 4.7 représente, quant à elle, la dessomation du pic O 1s des poudres de TiO₂ obtenues par les trois types de synthèses. Ce pic est asymétrique. Ceci s'explique par le biais des deux contributions : celle de l'oxygène de réseau, caractéristique de la liaison O-Ti à une énergie de liaison de 529 eV, à laquelle s'ajoute la contribution des hydroxyles chimisorbés, à une énergie de liaison de 531 eV.

La quantification, en pourcentages atomiques, pour les différentes poudres de TiO₂ est obtenue à partir de la dessomation des pics O 1s et Ti 2p et ces résultats sont résumés dans le tableau 4.1.

Echantillon	d_{Raman} (nm)	$x_{O^{2-}}$ (%)	x_{OH} (%)	$x_{Ti^{4+}}$ (%)	Formule générale
TiO ₂ CD-15	9,5	60,3	10,2	29,5	TiO _{2,04}
TiO ₂ ME-1T	17,5	63,9	6,9	29,2	TiO _{2,19}
TiO ₂ HT-6	5,5	54,4	20,1	25,5	TiO _{2,13}
TiO ₂ HT-7	7	59,6	12,1	28,3	TiO _{2,10}

TAB. 4.1 – *Quantification XPS, en pourcentages atomiques, de l'oxygène de réseau $x_{O^{2-}}$, des groupes hydroxyles x_{OH} et du titane $x_{Ti^{4+}}$ ainsi que la formule générale TiO_x pour les poudres CD-15, ME-1T, HT-6 et HT-7.*

Pour toutes les poudres et quelles que soient les conditions de synthèse, des groupes hydroxyles sont présents en surface de TiO₂. On peut noter que la quantité de groupements hydroxyles augmente lorsque la taille des grains diminue. Ainsi, pour une taille de 17 nm, la surface de TiO₂ est recouverte d'environ 7% de groupes OH alors que pour une taille de 5,5 nm ce taux augmente pour atteindre une valeur de 20%. Ce résultat est comparable à ceux observés dans la littérature [168]. La déviation par rapport à la stœchiométrie en oxygène est, quant à elle, plus importante pour les poudres élaborées par microémulsion et par synthèse hydrothermale. Il faut remarquer que la profondeur d'analyse de l'XPS est de

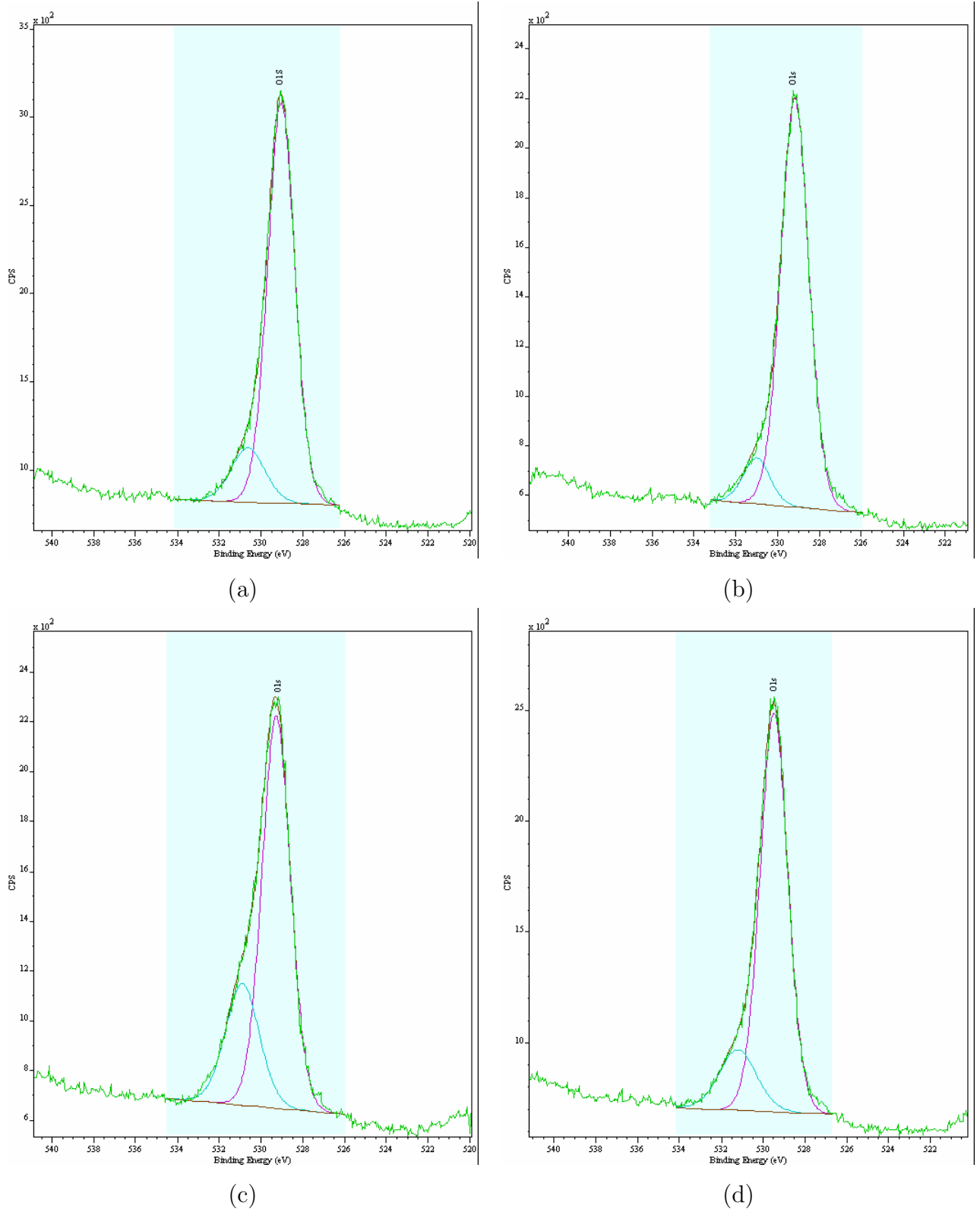


FIG. 4.7 – Spectres XPS du pic O 1s des poudres de TiO_2 synthétisées : (a) par précipitation à partir de l'isopropoxyde de titane puis traitée 15 heures sous flux d'air reconstitué : CD-15, (b) par microémulsion inverse ME-1T, par synthèse hydrothermale en continu (c) HT-6 et (d) HT-7. (Appareil utilisé : AES-ESCA-ELS-MAG2, K_α Al, résolution 1,2 eV, LRRS)

2-3 nm environ. La surface de la poudre ME-1T ($d_{\text{Raman}} = 17,5$ nm) est par conséquent juste sondée alors que les nanoparticules des poudres HT-6 et HT-7 sont analysées dans leur globalité.

Si les résultats concernant la non-stœchiométrie en oxygène de TiO_2 ne peuvent pas être discutés en absolu (en raison des erreurs cumulées sur chaque dessomation), les analyses et les méthodes de calculs ayant été réalisées de la même façon pour chaque poudre, on peut du moins les comparer entre elles. La poudre ME-1T présente une sur-stœchiométrie en oxygène par rapport à la poudre CD-15, même si la quantité d'oxygène est toujours sur-estimée par cette technique. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette sur-stœchiométrie. Le traitement thermique de la poudre ME-1T est effectué à 500°C alors que pour la poudre CD-15, la température de traitement thermique n'est que de 300°C . Cette température plus élevée pour la poudre ME-1T, pourrait expliquer une oxydation de surface plus importante de cette poudre par rapport à la poudre CD-15. Cependant, cette sur-stœchiométrie apparente pourrait provenir aussi de la présence de liaisons C-O (contribution non prise en compte lors de la dessomation du pic O 1s). En effet, cette pollution par le carbone aurait pour origine les résidus de tensioactifs (utilisés pour la synthèse en microémulsion) qui ne seraient pas totalement éliminés par le traitement thermique. Enfin, cette sur-stœchiométrie est peut-être plus marquée pour la poudre ME-1T car pour cette poudre, l'analyse XPS est réellement une analyse de surface (grains de 17 nm de diamètre pour une profondeur d'analyse de quelques nanomètres).

Les analyses XPS montrent que le pic Ti 2p ne présente pas d'épaule caractéristique de la présence de Ti^{3+} et Ti^{2+} . De plus, il a été montré que la présence de groupements hydroxyles à la surface de TiO_2 augmente quand la taille des grains diminue. Dans la suite, les expériences de volumétrie en quasi-équilibre permettront d'analyser les sites d'adsorption présents en surface de TiO_2 .

4.2.3 Analyse des différents sites d'adsorption sur la surface de TiO_2 HT-4 par volumétrie en quasi-équilibre

Il est possible de connaître les différents sites d'adsorption d'une surface à partir des isothermes dérivées d'adsorption à basses pressions relatives. Ces isothermes ont été réalisées au « Laboratoire Environnement et Minéralurgie » de l'Institut National Polytechnique de Lorraine dans l'équipe de F. Villieras. Dans le cas de matériaux divisés, l'approche la plus adaptée consiste à étudier les conditions d'adsorption de molécules sondes dans le domaine énergétique relatif au dépôt de la première couche afin d'obtenir le spectre de distribution des énergies d'adsorption. Pour une sonde donnée (azote, argon ou eau), ces spectres peuvent être alors considérés comme étant caractéristiques de ces solides. L'utilisation de molécules sondes présentant des propriétés différentes (taille, polarité...) permet d'isoler les propriétés spécifiques des sites superficiels.

Les isothermes d'adsorption d'eau, d'azote et d'argon ont été enregistrées sur un dispositif utilisé en volumétrie et en quasi-équilibre. Un faible flux d'adsorbat continu et constant est introduit dans le système grâce à une microfuite. La vitesse du flux est constante et peut être ajustée par la pression imposée avant la fuite. Si la vitesse d'introduction est assez faible, les pressions enregistrées peuvent être considérées comme en quasi-équilibre. A partir des pressions de quasi-équilibre enregistrées en fonction du temps et connaissant le débit de la fuite et le volume de l'enceinte, il est possible de recalculer l'isotherme d'adsorption. Trois capteurs MKS de pressions différentielles sont utilisés pour mesurer les pressions dans les gammes 0 - 1,3 Pa, 0 - $1,3 \times 10^2$ Pa et 0 - $1,3 \times 10^5$ Pa.

Grâce à la grande quantité de points expérimentaux enregistrés, la dérivée de la quantité adsorbée en fonction du logarithme de la pression relative peut être calculée exactement. La dérivée de l'isotherme d'adsorption est beaucoup plus sensible à la nature du système d'adsorption que l'isotherme lui-même. L'isotherme dérivée représente ainsi l'empreinte énergétique caractéristique d'un couple solide-molécule sonde. Les différents pics peuvent être ajustés avec des dérivées d'isothermes d'adsorption théoriques. En utilisant un dispositif en volumétrie en quasi-équilibre, l'adsorbat peut être considéré comme une sonde scannant les hétérogénéités énergétiques de la surface qui peuvent être quantifiées par la méthode de sommation des isothermes dérivées [171].

Dans la méthode de sommation des isothermes dérivées (D.I.S.) et à température T et pression P données, l'isotherme d'adsorption expérimentale d'une surface hétérogène est simulée par la somme de dérivées d'isothermes d'adsorption théoriques « locales » d'une surface homogène [171] :

$$\theta_t(P, T) = \sum_{i=1}^{i=n} X_i \theta_{it}(P, T) \quad (4.1)$$

où n est le nombre de différentes faces, θ_{it} est l'isotherme d'adsorption pour la $i^{\text{ème}}$ face et X_i la fraction de la surface totale.

L'isotherme d'adsorption expérimentale $\theta_t(P, T)$ peut être définie comme suit :

$$\theta_t(P, T) = \frac{N_t(P, T)}{M} \quad (4.2)$$

où $N_t(P, T)$ est la quantité adsorbée mesurée expérimentalement et M est le nombre total de sites d'adsorption sur la surface investiguée, exprimée dans les mêmes unités que $N_t(P, T)$.

La méthode D.I.S. consiste à affiner la courbe $\frac{\partial N_t}{\partial \ln(P)}$.

$$\frac{\partial N_t}{\partial \ln(P)} = \sum_{i=1}^{i=n} M_i \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial \ln(P)} \right) \quad (4.3)$$

4.2. Adsorption d'eau sur les nanopoudres de TiO₂ hydrothermales

Les isothermes dérivées d'adsorption ont été enregistrées pour trois molécules sondes différentes : la molécule d'eau, la molécule d'azote et la molécule d'argon, plus ou moins polaire sur la poudre HT-4. Avant adsorption, la poudre a été activée à 150°C pendant 17 heures sous vide secondaire afin d'éliminer les molécules adsorbées en surface de la poudre. Le tableau 4.2 résume les résultats des paramètres d'affinements. ω décrit les interactions latérales entre les molécules sondes alors que Q_{ads} traduit l'intensité du pic.

Molécule sonde	$\ln(P/P_0)$	$\omega(kT)$	Q_{ads} (mmol.g ⁻¹)
Argon	-10,47	0,6	15,46
H ₂ O	-7,22	2,5	1,34
Azote	-19,10	3,10	0,48
	-17,61	2,5	0,90
	-16,65	2,5	3,04
	-15,55	2,80	2,70
	-14,35	1,6	13,30
	-12,32	0,7	3,51

TAB. 4.2 – Ensemble des paramètres d'affinements des isothermes d'adsorption d'argon, d'eau et d'azote obtenu avec la méthode D.I.S. sur la poudre HT-4.

La distribution des énergies d'adsorption étant spécifique à un couple adsorbat-adsorbant, la comparaison des résultats obtenus avec des sondes polaires et non polaires permet d'établir des relations phénoménologiques entre l'hydrophobie de la surface, les mécanismes d'adsorption de vapeur d'eau et de gaz.

L'argon est une sonde apolaire sensible aux propriétés géométriques des solides (faces cristallines, pores...). De taille similaire, l'azote, du fait de sa polarisabilité, permet de mettre en évidence des sites polaires de surface. Cette technique permet de sonder à l'interface solide/gaz des hétérogénéités énergétiques concernant la morphologie des particules ou leur réactivité [172].

Les isothermes dérivées sont représentées sur les figures 4.8, 4.9 et 4.10. L'abscisse $\ln(P/P_0)$ est proportionnelle à l'énergie d'interaction de la molécule sonde avec la surface. L'interaction sera d'autant plus forte que la valeur sera grande.

Les trois isothermes dérivées ont des formes similaires puisqu'elles présentent toutes un massif vers les hautes énergies (c'est-à-dire les valeurs de $\ln(P/P_0)$ les plus négatives) quelle que soit la molécule sonde. La remontée vers les valeurs les moins négatives de $\ln(P/P_0)$ correspond à l'adsorption multicouche. En l'absence de sites polaires à la surface du solide,

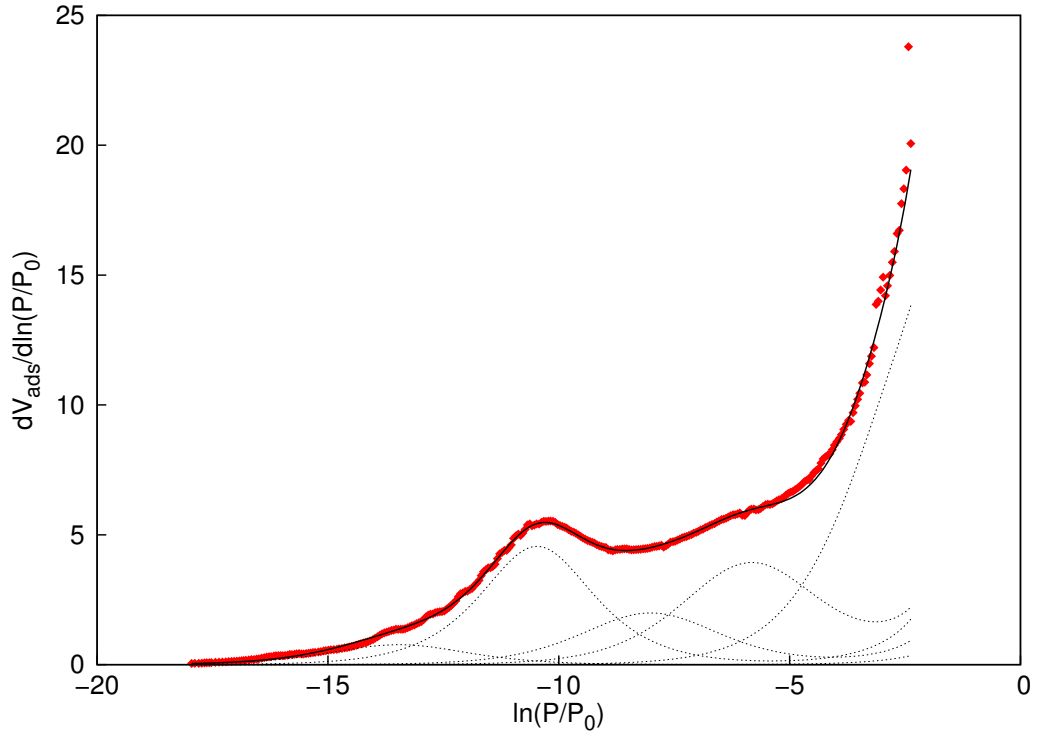


FIG. 4.8 – Dérivée de l'isotherme d'absorption d'argon sur la poudre HT-4.

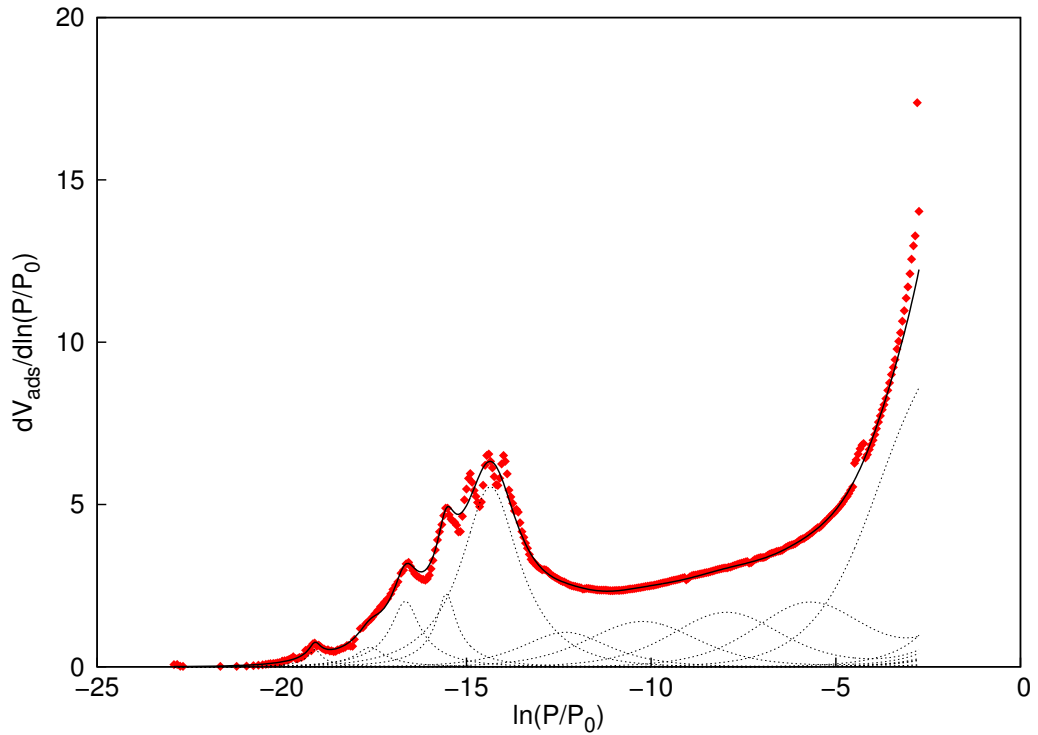


FIG. 4.9 – Dérivée de l'isotherme d'absorption d'azote sur la poudre HT-4. Les quatre raies situées vers $\ln(P/P_0) = -10$ permettent d'ajuster le fond qui correspond à une adsorption multicouche.

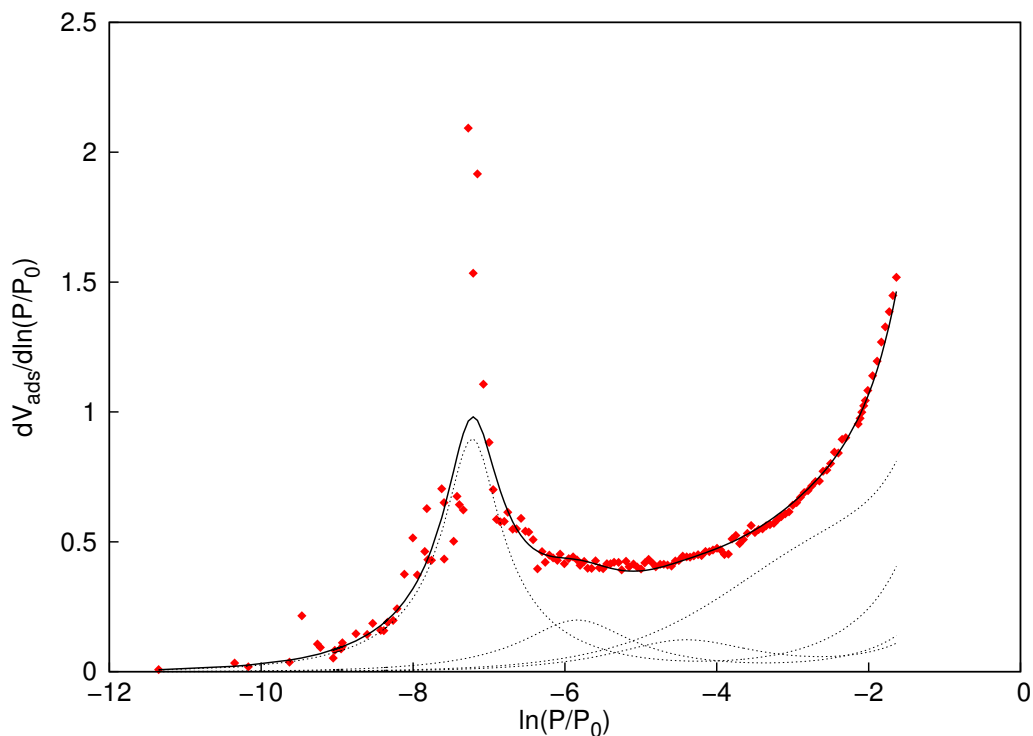


FIG. 4.10 – Dérivée de l'isotherme d'adsorption d'eau sur la poudre HT-4.

les mécanismes de remplissage de la monocouche sont identiques pour les deux gaz, azote et argon. Au contraire, en présence de sites polaires, la polarisation spécifique de l'azote modifie totalement la séquence de remplissage de la monocouche telle qu'observée par adsorption d'argon. Ces expériences confirment que la surface de TiO₂ est polaire.

L'isotherme dérivée à l'argon présente un seul pic situé à $\ln(P/P_0) = -10,47$ (Fig. 4.8 et Tab. 4.2). La molécule d'argon s'adsorbe sur toute la surface de la poudre et nous donne une information géométrique sur celle-ci et prouve que nos échantillons sont des poudres de grandes surfaces spécifiques bien cristallisées en surface.

L'isotherme dérivée à l'azote présente plusieurs sites d'adsorption pour des valeurs de $\ln(P/P_0)$ comprises entre -20 et -12 (Fig. 4.9 et Tab. 4.2). Ces sites n'ont pas la même énergie d'interaction avec la molécule sonde et décrivent les hétérogénéités de la surface. Il existe donc plusieurs façons d'adsorber l'azote sur cette surface de TiO₂. La présence d'atomes de titane de coordinence réduite (4 ou 5) sur les différentes faces exposées pourraient être une explication de la présence de multiples sites d'adsorption à haute énergie. L'isotherme dérivée à l'azote de la poudre de TiO₂ P25 Degussa ne présente qu'un seul maximum [86]. Les différences entre les deux isothermes d'adsorption pour ces poudres montrent que les sites présents en surface de ces poudres ne sont pas les mêmes. Ces différences peuvent expliquer le comportement différent en photocatalyse (voir paragraphe 2.4.6).

L'isotherme dérivée à l'eau présente un seul maximum à $\ln(P/P_0) = -7,22$ (Fig. 4.10 et Tab. 4.2). La courbe est fortement bruitée à cause de l'appareillage. Dans le cas de l'eau, la limite de résolution du capteur est atteinte. Les hétérogénéités trouvées à l'azote ne se retrouvent pas avec l'eau ce qui peut être éventuellement dû au bruit observé. Un seul site d'adsorption est observé à l'eau.

Il est difficile de faire une corrélation quantitative entre les trois isothermes. Suivant la sonde utilisée, l'interaction avec la surface n'est pas la même et entraîne un décalage en $\ln(P/P_0)$. D'un point de vue qualitatif, l'utilisation de trois sondes de polarités différentes permet de décrire toutes les hétérogénéités de surface. La surface de notre échantillon présente donc différents sites d'adsorption ayant une polarité plus ou moins sensible à la molécule sonde utilisée : plusieurs sites pour l'azote, un seul site d'adsorption pour l'eau.

4.2.4 Conclusions

L'activation de la poudre HT-4 nous montre que la majorité des molécules adsorbées désorbent à la mise sous vide. Le traitement thermique à 250°C permet de perdre 2,5% en masse de plus que lors de la mise sous vide à température ambiante. La majorité des molécules d'eau adsorbées à la surface sont physisorbées et pour observer la chimisorption, une température d'activation supérieure à 100°C est nécessaire.

Les isothermes dérivées à basse pression relatives fournissent des indications sur la surface de la poudre de TiO_2 . En utilisant différentes molécules sondes avec des polarités différentes, il a été possible de mettre en évidence une hétérogénéité de la surface. Elle présenterait plusieurs sites d'adsorption à l'azote mais a priori un seul à l'eau. Enfin, la présence d'un pic à relativement haute énergie à l'argon montre que la surface de la poudre HT-4 est cristallisée.

4.3 Essais de spectroscopie Raman sous vide

Ce travail sur l'état d'adsorption des nanocristaux de TiO_2 suivi par spectroscopie Raman *in situ* est le prolongement du travail débuté sur la maghémite au sein de l'équipe [7]. Dans la suite, un des résultats historiques obtenu sur la maghémite est présenté avant de détailler les expériences de spectroscopie Raman réalisées sur les poudres de TiO_2 hydrothermales.

4.3.1 Evolutions structurales de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lors de l'adsorption d'eau : rappels

T. Belin a étudié l'influence de l'état d'adsorption d'eau d'un nanocristal de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par des études *in-situ* en diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge [7, 173].

Cette étude a montré la variation non monotone du paramètre de maille avec la pression

relative de vapeur d'eau (figure 4.11). Jusqu'à une pression relative de vapeur d'eau $P/P_0 = 0,1$, le paramètre de maille décroît puis ré-augmente pour les pressions relatives plus fortes. Ce phénomène a été expliqué par une réorganisation des molécules d'eau physisorbées à la surface du nanograin. Pour des pressions relatives $P/P_0 < 0,1$, la formation d'une monocouche de molécules d'eau contraint la surface et explique la diminution du paramètre de maille. Pour des pressions relatives supérieures à 0,1, l'adsorption se fait sous forme de multicouches d'eau. Ces multicouches d'eau auraient une organisation typique des liquides et conduiraient à la relaxation des contraintes de surface et à la ré-augmentation du paramètre de maille (Fig. 4.11).

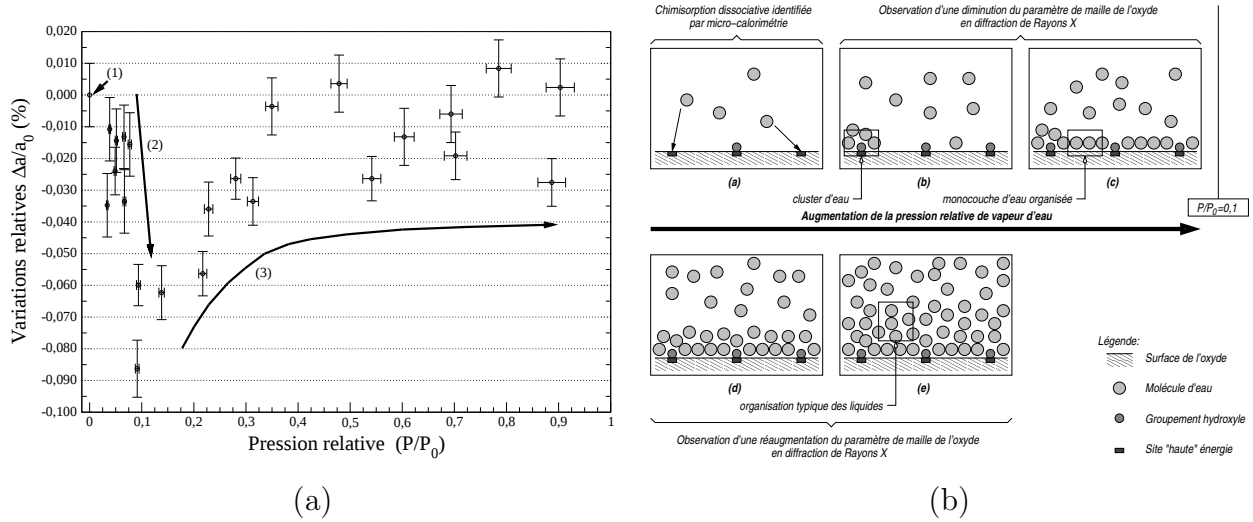


FIG. 4.11 – (a) Variations relatives du paramètre de maille de nanocristaux de maghémite γ - Fe_2O_3 ($d_{\text{DRX}} = 11 \text{ nm}$) lors de l'adsorption de vapeur d'eau, (b) Schéma hypothétique de l'organisation des couches d'eau lors de l'adsorption expliquant la variation non monotone du paramètre de maille d'après [7, 173].

A la suite de ces résultats, l'étude de l'état d'adsorption de nanocristaux de TiO_2 par spectroscopie Raman *in situ* a été envisagée. La poudre de TiO_2 HT-2 synthétisée par voie hydrothermale possède une taille moyenne de cristallites de 5 nm avec une distribution assez resserrée. Cette taille plus petite pourrait permettre d'exacerber les phénomènes observés par le passé. De plus, les oxydes de fer ne possèdent pas une section efficace de diffusion Raman assez importante pour permettre de mener cette étude par cette technique, TiO_2 a été privilégiée. Enfin, la spectroscopie Raman pourrait être une approche complémentaire à la diffraction des rayons X dans la compréhension de ce phénomène.

4.3.2 Evolutions du spectre Raman pour les nanocristaux de TiO_2 anatase

Disposant de nanocristaux de très petites tailles avec une distribution de taille contrôlée obtenus par synthèse hydrothermale en continu, il a été possible d'étudier par spectroscopie

Raman l'influence de l'état d'adsorption sur la structure du grain. L'évolution des modes optiques et acoustiques de TiO_2 anatase est suivie, par spectroscopie Raman *in situ*, lors de l'activation de l'échantillon HT-2, de taille moyenne 5,5 nm déduite de spectre « basses fréquences » ($d_{\text{DRX}} = 3,1$ nm et $d_{\text{Raman}} = 5,5$ nm).

L'échantillon est placé dans une cellule Linkam TS1500, équipée d'un système de chauffage permettant d'obtenir une température jusqu'à 1500°C . Le vide est effectué à l'aide d'une pompe primaire. Le vide maximum pouvant être obtenu dans la cellule est de l'ordre de 10^{-3} mbar.

Les spectres Raman ont été enregistrés à température et pression ambiantes, puis après 12 heures à pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Bien que la cellule soit conçue pour un vide de 10^{-3} mbar, un vide de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar au mieux a pu être obtenu. La poudre a été ensuite chauffée à 200°C toujours sous vide dynamique pendant 20 heures.

4.3.2.1 Evolution de la bande $E_{g(\text{ref})}$ de la poudre HT-2

L'évolution de la bande Raman $E_{g(\text{ref})}$ a été enregistrée lors de l'activation de la poudre HT-2 et est représentée en figure 4.12.

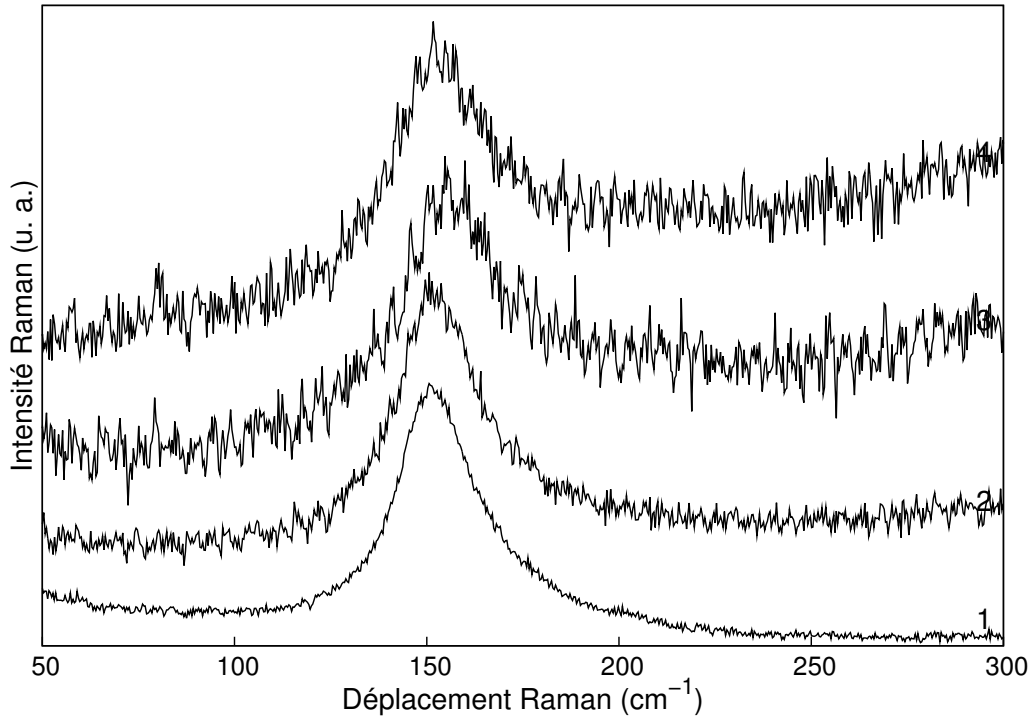


FIG. 4.12 – Spectres Raman de la bande $E_{g(\text{ref})}$ sur l'échantillon HT-2 : (1) à température ambiante et pression ambiante, (2) après 12 heures sous une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar à température ambiante, (3) sous une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar et une température de 200°C , (4) sous une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar à température ambiante après 20 heures d'activation à 200°C . Ces spectres ont été normalisés.

Sous une pression réduite, la position de la bande $E_{g(\text{ref})}$ passe de 152 à 153 cm^{-1} (Tab.

4.3. Essais de spectroscopie Raman sous vide

4.3). Le vide réalisé dans la cellule n'est qu'un vide primaire. On peut supposer que la poudre HT-2 perd une partie des molécules (groupements hydroxyles et molécules d'eau physisorbés) présentes en surface des cristaux lors de la mise sous vide. En effet, le traitement d'activation de la poudre HT-4 (Fig. 4.4), réalisé sous un vide secondaire, montre une perte de masse de 10% environ à la température ambiante et les poudres HT-2 et HT-4 ont été obtenues dans des conditions de synthèses similaires. La variation de 1 cm^{-1} n'est pas vraiment significative vu la mauvaise qualité du signal mais elle pourrait être attribuée à la perte d'une partie des molécules adsorbées. Lors de l'activation à 200°C , la position de $E_{g(ref)}$ passe à 159 cm^{-1} . Ce décalage de 7 cm^{-1} est dû d'une part au changement de température mais peut-être également à la désorption d'autres molécules. Cette température a été maintenue pendant 20 heures. Une fois revenu à la température ambiante, cette bande se situe à $154,9 \text{ cm}^{-1}$. L'ajustement de la position de la bande par une fonction lorentzienne est difficile. La présence de la cellule et les vibrations de celle-ci dues au pompage entraînent une perte de signal donc un signal plus bruité. Néanmoins, ce décalage de 3 cm^{-1} est de toute évidence dû à la désorption des molécules adsorbées en surface uniquement. Dans la cellule, l'impossibilité de reproduire les mêmes conditions de vide que lors de l'activation, ne permet pas d'avoir une estimation de la quantité des molécules qui a pu être désorbée. De plus, les bandes de l'eau et des groupements hydroxyles n'ont pas pu être enregistrées du fait de la faiblesse du signal.

Conditions	T = 25°C P atm	T = 25°C P réduite	T = 200°C P réduite	T = 25°C P réduite
Position de la bande $E_{g(ref)}$ (cm^{-1})	$152,4 \pm 0,1$	$153,3 \pm 0,2$	$159,0 \pm 0,4$	$154,9 \pm 0,4$
Γ_0 (cm^{-1})	$25,1 \pm 0,3$	$28,3 \pm 0,8$	/	$33,2 \pm 1,7$

TAB. 4.3 – Position et largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ avant, pendant et après une activation de 20 heures à 200°C sous un vide primaire.

Lors de la désorption des molécules d'eau à la surface de TiO_2 , le déplacement de la bande $E_{g(ref)}$ vers les plus hautes fréquences ainsi que son élargissement est observé. Le traitement d'activation n'a pas fait croître les nanocristaux de TiO_2 puisque la position de la bande E_g n'est pas inférieure à la position de départ (152 cm^{-1}). Ce décalage observé est difficilement interprétable dans le cadre du modèle de confinement de phonons développé au paragraphe 1.2.4. Plusieurs explications peuvent être envisagées pour expliquer le décalage observé.

Un modèle de confinement de phonons qui décrirait les interactions entre TiO_2 et H_2O doit-il être utilisé ? Une approche telle que celle utilisée par Roca, fait intervenir les constantes diélectriques des deux milieux [29]. La constante diélectrique du milieu environnant la nanoparticule de TiO_2 change lorsque les molécules d'eau sont désorbées donc les fréquences propres du système changent. Cependant, du fait de la faiblesse de nos résultats expérimentaux, ce modèle n'a pas été utilisé pour interpréter nos résultats. La deuxième hypothèse est la modification de

la stœchiométrie de TiO_2 lors du traitement d'activation qui expliquerait le décalage vers les plus hautes fréquences de la bande $E_{g(ref)}$. En effet, Parker et Siegel ont montré un décalage de 6 cm^{-1} pour des poudres de TiO_2 non-stœchiométriques [21, 22]. Enfin, la troisième hypothèse est un effet de pression. D'après les observations de Hearne [174], l'application d'une pression hydrostatique sur une poudre de TiO_2 d'une taille de 12 nm entraîne le déplacement de la raie $E_{g(ref)}$ vers les hautes fréquences. Le décalage vers les hautes fréquences que nous observons indiquerait alors que la pression exercée sur la nanoparticule est plus forte lorsqu'une partie de l'eau adsorbée est enlevée. Ce résultat peut être corrélé aux travaux réalisés précédemment. Dans le cadre de la thèse de T. Belin, lors de l'adsorption de vapeur d'eau, la contrainte appliquée sur les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ augmente (partie **1** de la figure 4.13) puis rediminue (partie **2** de la figure 4.13). Dans le cas de la désorption réalisée dans l'enceinte Raman, nous nous trouvons vraisemblablement au niveau de l'étape **2** de la figure 4.13, le vide appliqué dans l'enceinte n'étant pas très élevé. Dans cette zone les contraintes de compression augmentent et entraînent l'augmentation de la pression interne lorsque les molécules d'eau sont désorbées. Ceci pourrait expliquer le décalage de la bande $E_{g(ref)}$ vers les plus grandes fréquences.

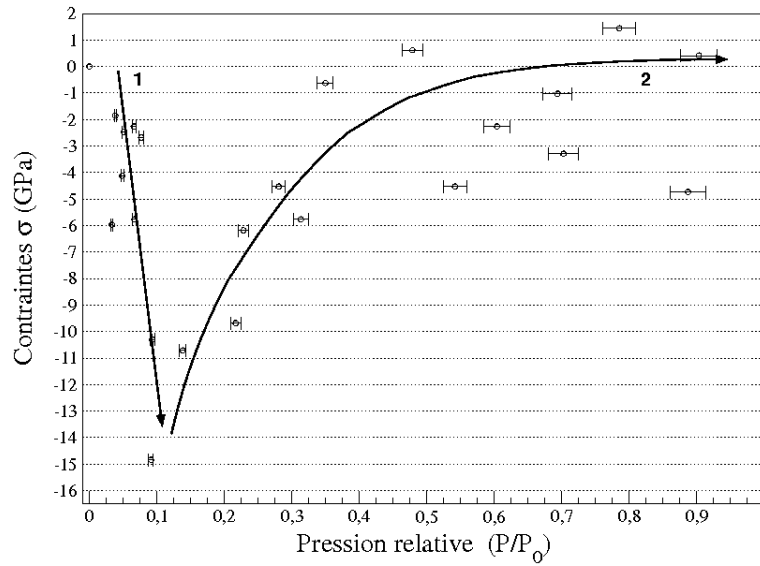


FIG. 4.13 – Evolution des contraintes de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de la pression relative de vapeur d'eau.

4.3.2.2 Evolution du pic « basses fréquences » de la poudre HT-2

Il a semblé intéressant de regarder l'évolution du pic « basses fréquences » puisque ce pic est moins sensible au problème de stœchiométrie que la bande $E_{g(ref)}$. De plus, il pourrait apporter des informations complémentaires aux résultats observés sur la bande $E_{g(ref)}$.

L'évolution de la bande Raman « basses fréquences » a été enregistrée lors de l'activation de la poudre HT-2 et est représentée figure 4.14.

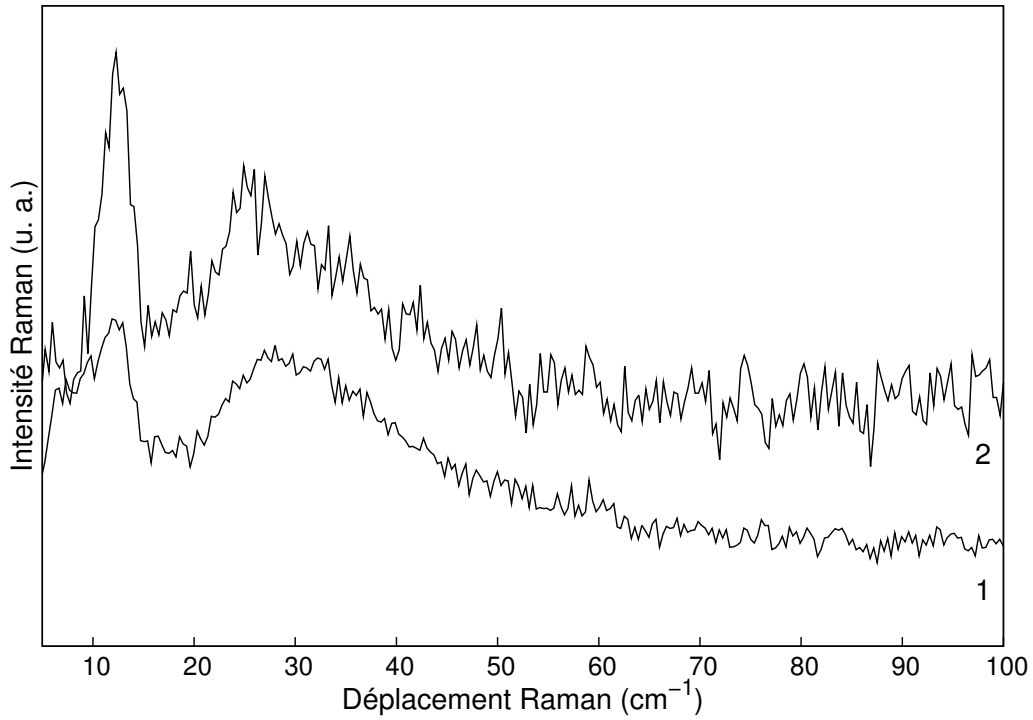


FIG. 4.14 – Spectres Raman « basses fréquences » sur l'échantillon HT-2 : (1) à température ambiante et pression ambiante, (2) après 12 heures sous une pression de 2.10^{-2} mbar à température ambiante . Le pic à 15 cm^{-1} correspond à une raie plasma du laser.

La bande « basses fréquences » semble moins sensible que la bande $E_{g(ref)}$ au traitement d'activation de la poudre. Après 12 heures sous un vide de 2.10^{-2} mbar, la position moyenne de la bande « basses fréquences » passe de 32 cm^{-1} à 30 cm^{-1} . Le chauffage à 200°C vient perturber le signal et il est difficile d'observer un pic « basses fréquences » bien défini. Les spectres « basses fréquences » pendant et après activation à 200°C ne sont pas montrés puisque la perte de signal est trop importante. Il a donc été impossible de les exploiter.

Dans l'hypothèse où le maintien sous vide de la poudre pendant 12 heures a permis de désorber une partie des molécules présentes à la surface, la vibration de la particule est légèrement modifiée. Dans un modèle simpliste, on s'attend à ce que les fréquences de vibrations varient en $1/\sqrt{m}$, où m est la masse totale du système. Lors de la mise sous vide, les nanoparticules perdent 10% de leur masse (voir figure 4.4). Les nanoparticules peuvent être représentées par un système cœur-coquille : le cœur est la nanoparticule de TiO_2 de rayon R entourée d'une couche d'eau d'épaisseur e . La diffusion de la lumière par l'eau étant très peu intense, la diffusion de TiO_2 est observée et celle-ci est peu modifiée par la présence ou non de la coquille.

La figure 4.15 montre l'énergie des modes de vibrations en fonction de l'épaisseur e de la coquille d'eau. Les traits horizontaux représentent les énergies de vibration de la nanoparticule seule alors que les modes de vibrations cœur-coquille sont représentés par les cercles. En estimant

une perte de masse de 10%, on trouve une valeur de $e/R \simeq 0,12$. Cette figure n'est qu'indicative puisque le modèle est basé sur un système cœur-coquille où le cœur et la coquille sont deux solides (par exemple, des nanoparticules entourées de silice). Ce modèle utilise les vitesses transverses v_T du son or dans le cas d'un liquide cette vitesse est nulle. Ainsi pour modéliser la couche de liquide, la valeur de v_T a été choisie arbitrairement et est égale à 500 m.s^{-1}). Sur la figure 4.15, les modes de vibrations sont représentés pour le système TiO_2 -coquille d'eau (o). Sur le premier mode pour $e/R = 0,12$, les énergies de vibrations de l'eau seule (+) sont les mêmes que celles du système TiO_2 -coquille d'eau. La couche d'eau va se déformer alors que la nanoparticule ne va pas vibrer. Or, l'eau diffuse peu en spectroscopie Raman donc ce mode ne sera pas visible. Le deuxième mode de vibration du système TiO_2 -coquille d'eau est proche du mode de vibration de la nanoparticule seule (-). C'est ce deuxième mode qui serait observé sur le spectre Raman. Il n'est que très peu influencé par la quantité d'eau de surface et correspond au décalage de 2 cm^{-1} observé sur la figure 4.14. Les modes de vibrations acoustiques des nanopoudres de TiO_2 sont donc moins influencés que les modes optiques par l'état de surface des nanoparticules.

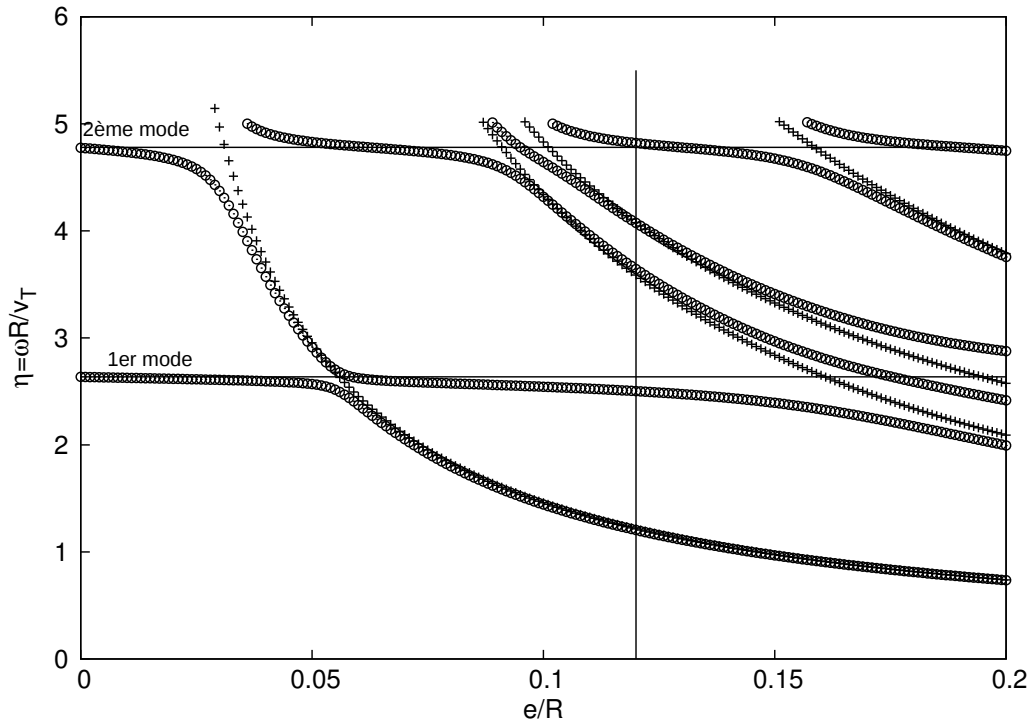


FIG. 4.15 – *Energie des modes de vibrations en fonction de e/R . e est l'épaisseur de la coquille d'eau et R le diamètre de la nanoparticule de TiO_2 ($R \simeq 3 \text{ nm}$). Les traits horizontaux représentent les énergies de vibrations de la particule de TiO_2 seule. Les modes de vibrations de l'ensemble TiO_2 /eau sont représentés par des cercles; les croix indiquent les modes de vibrations de l'eau seule. ω est la fréquence du mode de vibration, v_T est la vitesse du son transverse pour TiO_2 .*

4.3.3 Conclusions

Cette étude par spectroscopie Raman de l'état de surface sur la structure de nanograins de TiO₂ est originale car aucun travail expérimental similaire n'a été publié. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le déplacement vers les hautes fréquences de la bande $E_{g(ref)}$ sans que ce phénomène ne soit réellement compris. Pour les modes acoustiques, la diffusion de TiO₂ n'est pas modifiée par la présence ou non de molécules en surface. Cependant de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de ces expériences. La cellule disponible ne permet pas de recréer des conditions de vide similaire à celle de l'activation (vide secondaire). Le pompage entraîne des vibrations faibles de la table qui ont un résultat catastrophique lors de l'enregistrement des spectres Raman sous l'objectif du microscope. Les nanopoudres conduisent mal la chaleur apportée par le laser ce qui conduit à un échauffement local et un déplacement des bandes Raman. Ceci est amplifié lors des expériences sous vide. Il est nécessaire d'utiliser des filtres afin de diminuer la puissance du laser mais ceci contribue aussi à diminuer le signal Raman que l'on veut observer.

4.4 Conclusions sur l'adsorption d'eau sur TiO₂

La majorité des groupes hydroxyles et de l'eau sont physisorbés en surface de la poudre de TiO₂ de 5 nm préparée par synthèse hydrothermale. La volumétrie en quasi-équilibre a permis de montrer l'existence de différents sites d'adsorption à l'azote. Ces sites n'ont pas été retrouvés avec l'eau. Un seul site d'adsorption semble présent. L'étude par spectroscopie Raman lors de la désorption montre que les modes acoustiques sont peu influencés par la présence de molécules adsorbées en surface. Concernant les modes optiques, plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le décalage de la bande E_g . Afin d'approfondir ces résultats, il est nécessaire de résoudre les problèmes expérimentaux rencontrés.

Conclusions et Perspectives

L'objectif de cette thèse était de **mettre en évidence et de comprendre l'évolution du spectre Raman** lors de la réduction de la taille des nanocristaux, d'une part, et lors de la modification de l'état d'adsorption des nanograins, d'autre part.

La nécessité de travailler avec des matériaux sous forme pulvérulente d'une taille moyenne inférieure à 10 nm et avec une distribution de taille resserrée a été mise en évidence. Le choix de matériaux modèles, pour cette étude principalement axée sur la spectroscopie Raman, s'est porté sur les oxydes TiO_2 anatase et SnO_2 ainsi que sur le sulfure de zinc ZnS . Dans le cas de TiO_2 , pour satisfaire les critères de taille mais surtout de distribution granulométriques resserrée, plusieurs synthèses ont été développées : la synthèse par précipitation, par microémulsion inverse toutes deux à partir d'alcoxydes de titane et la synthèse par voie hydrothermale continue à partir de bis(ammoniolactato)dihydroxotitane (IV) (ALT). Ces différentes synthèses ont permis d'obtenir des lots de poudres avec des tailles allant de 3 à 20 nm. Les techniques de caractérisations habituelles, telles que la diffraction des rayons X, les mesures de surfaces spécifiques et la microscopie électronique en transmission, ont été confrontées à la spectroscopie Raman. Les premières synthèses à partir d'alcoxydes de titane, molécules très réactives vis-à-vis de l'eau, n'ont pas permis d'une façon pertinente d'obtenir des lots de poudres monodisperses. Ainsi, la partie « basses fréquences » du spectre Raman ne montre pas clairement de pic. Cependant, les tailles trouvées à partir des modes optiques de la spectroscopie Raman concordent avec les tailles issues de la DRX et des images MET. Concernant l'utilisation du modèle de confinement de phonons, nous avons pu remarquer que la taille issue de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ est plus proche de la taille DRX que de la taille déduite de la position de cette bande Raman. De plus, la nécessité de traitements thermiques ultérieurs des poudres obtenues par précipitation et microémulsion inverse, afin de cristalliser la phase anatase et/ou éliminer les résidus de synthèses (tensioactifs), conduit à augmenter la taille moyenne ainsi que la distribution de taille de ces poudres.

Afin d'améliorer la distribution granulométrique des poudres de TiO_2 , les synthèses en milieu hydrothermal continu à partir d'ALT ont été réalisées. Les temps de synthèses sont de l'ordre de 10 à 25 secondes. Les lots de poudres obtenus ont une taille moyenne comprise entre 4 et 9 nm. De plus, comme le montrent les images MET, leur distribution de taille est étroite. L'augmentation de la taille moyenne et de la distribution de taille des grains lorsque

la température de traitement hydrothermale augmente, conduit à penser que la croissance des grains est privilégiée lorsque ce paramètre croît. L'observation d'un pic « basses fréquences » sur le spectre Raman est la preuve d'une faible distribution de taille. De plus, les distributions de tailles obtenues à partir des modes acoustiques sont concordantes avec celles obtenues à partir des clichés de microscopie électronique en transmission. Ce pic n'a jamais été observé aussi clairement dans la littérature dans le cadre de poudres de TiO_2 . Pour les poudres synthétisées en conditions sous-critiques ($250^\circ\text{C} < T_c < 350^\circ\text{C}$ et $100 \text{ bar} < P_c < 30 \text{ MPa}$), les tailles déduites de la position et de la largeur de la bande $E_{g(\text{ref})}$ sont semblables. Le modèle de confinement de phonons utilisé ici est donc parfaitement adapté à des poudres de taille moyenne inférieure à 8 nm avec une distribution de taille resserrée. Enfin, ces poudres modèles ont permis pour la première fois de mettre en évidence les modes acoustiques en spectroscopie infrarouge lointain. La photocatalyse étant une technique de dépollution des plus prometteuses et le dioxyde de titane le catalyseur le plus intéressant, l'activité photocatalytique des poudres hydrothermales a été testée. Cette étude a confirmé l'existence d'une taille optimale pour les performances catalytiques de TiO_2 . Enfin, la poudre HT-7, obtenue à $T = 350^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ MPa}$, a une meilleure activité photocatalytique que la poudre Degussa P25, référence dans ce domaine.

Il est apparu intéressant de tester la spectroscopie Raman « basses fréquences » sur d'autres systèmes que TiO_2 . Les deux systèmes choisis sont le sulfure de zinc obtenu par précipitation et le dioxyde d'étain obtenu par thermohydrolyse activée par micro-ondes. Les caractérisations par DRX, MET, BET et spectroscopie UV-visible montrent que les poudres sont constituées de cristaux nanométriques dont la taille est comprise entre 3 et 5 nm. Sur ces deux composés, les pics « basses fréquences » sont observés clairement sur les spectres Raman bruts et confirment les tailles obtenues par DRX. La distribution de taille est obtenue rapidement et simplement grâce à la spectroscopie Raman.

Enfin, la dernière partie de ce travail a permis de montrer l'influence de l'état de surface sur la structure des nanocristaux de TiO_2 . Cette étude par spectroscopie Raman *in situ* de l'état de surface de nanograins de TiO_2 est originale car aucun travail expérimental similaire n'a été publié. Elle a été menée sur les poudres hydrothermales, qui sont les mieux contrôlées en taille et en distribution de taille. L'étude de différents sites d'adsorption de la surface de TiO_2 par volumétrie basse pression en quasi équilibre montre un seul site d'adsorption à l'eau mais plusieurs à l'azote. La surface de TiO_2 possède donc des sites plus ou moins sensibles à la polarité de la molécule. La majorité des molécules d'eau sont physisorbées à la surface de TiO_2 puisqu'en thermogravimétrie, la perte de masse la plus importante a lieu à la mise sous vide de l'échantillon. L'étude par spectroscopie Raman *in situ*, lors de la désorption, montre que les modes acoustiques sont peu influencés par le traitement d'activation alors que la bande E_g se déplace vers les plus grandes fréquences et s'élargit. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce déplacement.

Les **perspectives** de ce travail sont nombreuses mais peuvent être résumées en quatre points.

Ce travail a mis en évidence que la maîtrise de la synthèse des nanopoudres est un enjeu important dans le contrôle des distributions granulométriques. Les synthèses à partir de précurseurs organiques pourront être envisagées afin d'obtenir des lots de poudres avec une distribution granulométrique encore plus étroite que celle obtenue avec les poudres hydrothermales. Ce type de synthèse, actuellement développé sur la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en collaboration avec le Laboratoire de Synthèse et Electrosynthèse Organométallique de l'Université de Bourgogne, pourra être transposé à TiO_2 . De plus, des synthèses hydrothermales en réacteur fermé à partir d'ALT ou d'un autre précurseur, permettront de comparer la voie hydrothermale continue et la voie « batch ». Enfin, les synthèses testées plus rapidement dans ce travail, comme la précipitation, peuvent être optimisées en ajustant des paramètres tels que le pH, la force ionique et les lavages.

Ce travail a montré que l'observation des modes acoustiques sur le spectre d'absorption infrarouge lointain est possible. Cependant, de nombreuses questions restent posées. Des expériences sur d'autres matériaux sont nécessaires, par exemple sur des semi-conducteurs, afin de comprendre les modes de vibrations dans l'infrarouge lointain.

L'étude par spectroscopie Raman *in situ* débutée sur l'influence de l'état d'adsorption sur la structure des nanocristaux est prometteuse et originale. Cette étude devra être poursuivie en disposant d'une cellule dans laquelle un vide secondaire pourra être réalisé et maintenu. Une telle cellule sera prochainement disponible au laboratoire et permettra de résoudre les problèmes expérimentaux rencontrés. Ainsi les modes optiques et les bandes de l'eau pourront être étudiés plus finement afin d'expliquer et de comprendre les premiers résultats observés lors de ce travail. Ces résultats permettront de comprendre l'influence de la taille et de l'état d'adsorption sur la position et la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$, dans le cas de TiO_2 .

Enfin, ce travail a initié une nouvelle thématique dans l'équipe : la synthèse de nanotubes d'oxydes de titane par voie hydrothermale. Les applications des nanotubes sont nombreuses comme la photocatalyse ou le stockage réversible d'hydrogène. Ces nanotubes sont obtenus par traitement hydrothermal de poudres de TiO_2 anatase et/ou rutile dans des conditions fortement basiques [175]. Les poudres d'anatase élaborées par synthèse hydrothermale continue ont permis d'obtenir de tels nanotubes [176]. L'objectif de la thèse qui débute, est de comprendre les mécanismes de formation des nanotubes à partir de précurseurs dont la morphologie (taille, distribution de taille) et la structure (phase, stœchiométrie) sont parfaitement contrôlés.

Bibliographie

- [1] M. Mellul, “Cosmétiques L’Oréal,” Conférence, Dijon (1995).
- [2] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, “(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites,” *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9463 (1997).
- [3] P. Perriat, “Solides granulaires à l’échelle nanométrique,” Habilitation à diriger des recherches/Université de Bourgogne (1997).
- [4] G. Arlt, D. Hennings, and G. D. With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics,” *Journal of Applied Physics* **58(4)**, 1619 (1985).
- [5] N. Bernaben, A. Leriche, and B. Thierry, “Fine grained barium titanate powders : adsorption and cell parameters,” *Fourth Euro Ceramics* **5**, 203 (1995).
- [6] A. Navrotsky, “Energetic clues to pathways to biomineralization : Precursors, clusters, and nanoparticles,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **101(33)**, 12096 (2004).
- [7] T. Belin, “Interface externe et propriétés structurales d’un solide nanométrique : cas de nanocristaux de $\gamma - Fe_2O_3$, adsorption d’eau et transition de phase $\gamma - \alpha$,” Thèse de doctorat/Université de Bourgogne (2002).
- [8] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson, “Lattice dynamics of rutile,” *Physical Review B* **3(10)**, 3457 (1971).
- [9] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, “Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 ,” *Physical Review* **154(2)**, 522 (1967).
- [10] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, “Raman spectrum of anatase TiO_2 ,” *Journal of Raman Spectroscopy* **7(6)**, 321 (1978).
- [11] S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz, “Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO_2 aerogels,” *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2730 (1997).

- [12] K. R. Zhu, M. S. Zhang, Q. Chen, and Z. Zin, "Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO_2 nanocrystal," *Physics Letters A* **340**, 220 (2005).
- [13] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yi, and Q. Chen, "Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals," *Journal of Physics D : Applied Physics* **33**, 912 (2000).
- [14] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Size tailoring of TiO_2 anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy," *Journal of Materials Chemistry* **13**, 877 (2003).
- [15] Y. Iida, M. Furukawa, T. Aoki, and T. Sakai, "Raman spectrum of ultrafine anatase powders derived from hydrolysis of alkoxide," *Applied Spectroscopy* **52(5)**, 673 (1998).
- [16] Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter, and W. Guo, "Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO_2 powders prepared by vapor hydrolysis," *Journal of Materials Research* **13(9)**, 2602 (1998).
- [17] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang, "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy," *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **66**, 621 (1998).
- [18] D. Bersani, P. P. Lottici, and X. Z. Ding, "Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals," *Applied Physics Letters* **72(1)**, 73 (1998).
- [19] A. LiBassi, D. Cattaneo, V. Russo, C. E. Bottani, E. Barborini, T. Mazza, P. Piseri, P. Milani, F. O. Ernst, K. Wegner, et al., "Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis : the influence of size and stoichiometry," *Journal of Applied Physics* **98**, 074305 (1 (2005).
- [20] H. C. Choi, Y. M. Jung, and S. B. Kim, "Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles," *Vibrational Spectroscopy* **37**, 33 (2005).
- [21] J. C. Parker and R. W. Siegel, "Raman microprobe study of nanophase TiO_2 and oxidation-induced spectral changes," *Journal of Materials Research* **5 6**, 1246 (1990).
- [22] J. C. Parker and R. W. Siegel, "Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO_2 ," *Applied Physics Letters* **57(9)**, 943 (1990).
- [23] D. Bersani, G. Antonioli, P. P. Lottici, and T. Lopez, "Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route," *Journal of Non-Crystalline Solids* **232-234**, 175 (1998).
- [24] P. S. Peercy and B. Morosin, "Pressure and temperature dependances of the Raman-active phonons in SnO_2 ," *Physical Review B* **7**, 6 (1973).

-
- [25] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vila, and J. R. Morante, "The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles," *Journal of Applied Physics* **90**(3), 1550 (2001).
- [26] C. H. Shek, G. M. Lin, and J. K. L. Lai, "Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO_2 ," *Nanostructured Materials* **11**(7), 831 (1999).
- [27] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, "The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon," *Solid State Communications* **39**, 625 (1981).
- [28] M. Ivanda, S. Musić, M. Gotić, A. Turković, A. M. Tonejc, and O. Gamulin, "The effects of crystal size on the Raman spectra of nanophase TiO_2 ," *Journal of Molecular Structure* **480-481**, 641 (1999).
- [29] E. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, "Polar optical vibrational modes in quantum dots," *Physical Review B* **49**(19), 13704 (1994).
- [30] C. Ossadnik, S. Veprek, and I. Gregora, "Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon," *Thin Solid Films* **337**, 148 (1999).
- [31] H. Lamb, "On the vibrations of an elastic sphere," *Proceedings of the London Mathematical Society* **13**, 189 (1882).
- [32] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, "Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : observations of very-low-frequency Raman scattering," *Physical Review Letters* **56**(19), 2052 (1986).
- [33] E. Duval, "Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere : selection rules," *Physical Review B* **46**(9), 5795 (1992).
- [34] W. P. Minnear and R. C. Bradt, "Elastic properties of polycrystalline TiO_{2-x} ," *Journal of the American Ceramic Society* **60**, 458 (1977).
- [35] E. K. Kim, S. I. Kwun, S. M. Lee, H. Seo, and J. G. Yoon, "Heat conduction in $\text{ZnS}:\text{SiO}_2$ composite films," *Physical Review B* **61**(9), 6036 (2000).
- [36] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson, "Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO_2 ," *Journal of Physics C : Solid State Physics* **4**, 2421 (1971).
- [37] T. Takagahara, "Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals," *Physical Review Letters* **71**, 3577 (1993).
- [38] S. Musić, M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, A. Turković, A. Sekulić, and K. Furić, "Chemical and microstructural properties of TiO_2 synthesized by sol-gel procedure," *Materials Science and Engineering B* **47**, 33 (1997).

- [39] M. Gotić, M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković, and K. Furić, "Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis," *Materials Letters* **28**, 225 (1996).
- [40] M. Montagna, E. Moser, F. Visintainer, M. Ferrari, L. Zampedri, A. Martucci, M. Guglielmi, and M. Ivanda, "Nucleation of titania nanocrystals in silica titania waveguides," *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 214 (2003).
- [41] M. Ivanda, S. Musić, S. Popović, and M. Gotić, "XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO₂ synthesized by sol-gel method based on an esterification reaction," *Journal of Molecular Structure* **480-481**, 645 (1999).
- [42] M. Ristić, M. Ivanda, S. Popović, and S. Musić, "Dependence of nanocrystalline SnO₂ particle size on synthesis route," *Journal of Non-Crystalline Solids* **303**, 270 (2002).
- [43] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, N. Barsan, U. Weimar, and W. Gopel, "Nondestructive assessment of the grain size distribution of SnO₂ nanoparticles by low-frequency Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters* **71(14)**, 1957 (1997).
- [44] C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, and L. Saviot, "Low-frequency Raman characterization of size-controlled anatase TiO₂ nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses," *Journal of Nanoparticle Research* DOI : **10.1007/s11051-005-9061-6** (2007).
- [45] L. Saviot, "Vibrations de nanosphères : expériences et modélisation," *Habilitation à diriger des recherches/Université de Bourgogne* (2006).
- [46] L. Saviot, "Etude par diffusion Raman du confinement des vibrations optiques et acoustiques dans des nanoparticules de CdSe et de silicium poreux," *Thèse de doctorat/Université Claude Bernard - Lyon I* (1995).
- [47] F. Perrot-Sipple, "Maîtrise de la taille de nanograins d'oxydes de structure pérovskite pour applications électrocéramiques : Synthèse par chimie douce, broyage par attrition," *Thèse de doctorat/Université de Bourgogne* (1999).
- [48] B. Xin, "De la chimie douce, au milieu hydrothermal étendu au domaine supercritique, du réacteur fermé au dispositif en continu : synthèses d'oxydes métalliques nanostructurés," *Thèse de doctorat/Université de Bourgogne* (2005).
- [49] N. Guigue-Millot, "Synthèse et propriétés de ferrites nanométriques : Influence de la taille des grains et de la nature de la surface sur les propriétés structurales et magnétiques de ferrites de titane synthétisés par chimie douce et mécanosynthèse," *Thèse de doctorat/Université de Bourgogne* (1998).

-
- [50] A. Brevet, "Les premiers instants de la croissance de films minces d'oxydes métalliques par MOCVD : caractérisation physico-chimique de l'interface film/substrat," Thèse de doctorat/Université de Bourgogne (2006).
- [51] E. Michel-Gressel, "Thermohydrolyse Micro-Onde : des nanoparticules aux films minces. Application à SnO_2 et TiO_2 rutile et anatase," Thèse de doctorat/Université de Bourgogne (2003).
- [52] X. Chen and S. S. Mao, "Synthesis of titanium dioxide TiO_2 nanomaterials," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **6**, 906 (2006).
- [53] L. Znaidi, R. Seraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, and C. Pommier, "A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO_2 powders and their use as photocatalysts," *Materials Research Bulletin* **36**, 811 (2001).
- [54] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature* **414(6861)**, 338 (2001).
- [55] M. Baraton and L. Merhari, "Surface chemistry of TiO_2 nanoparticles : influence on electrical and gas sensing properties," *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1399 (2004).
- [56] A. E. Aliev and H. W. Shin, "Nanostructured materials for electrochromic devices," *Solid State Ionics* **154-155**, 425 (2002).
- [57] N. N. Dinh, N. T. T. Oanh, P. D. Long, M. C. Bernard, and A. H.-L. Goff, "Electrochromic properties of TiO_2 anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method," *Thin Solid Films* **423**, 70 (2003).
- [58] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports* **48**, 53 (2003).
- [59] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Progress in Surface Science* **79**, 47 (2005).
- [60] W. Gopel and K. D. Schierbaum, " SnO_2 sensors : current status and future prospects," *Sensors and Actuators B* **26-27**, 1 (1995).
- [61] T. Matsui, K. Fujiwara, T. Okanishi, R. Kikuchi, T. Takeguchi, and K. Eguchi, "Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts," *Journal of Power Sources* **155**, 152 (2006).
- [62] K. Melghit, A. K. Mohammed, and I. Al-Amri, "Chimie douce preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline SnO_2 ," *Materials Science and Engineering B* **117**, 302 (2005).

- [63] J. Nanda, S. Sapra, D. D. Sarma, N. Chandrasekharan, and G. Hodes, "Size-selected zinc sulfide nanocrystallites : synthesis, structure, and optical studies," *Chemistry of Materials* **12**, 1018 (2000).
- [64] N. Millot, "Rôle des interfaces sur les propriétés des nanomatériaux," Habilitation à diriger des recherches/Université de Bourgogne (2005).
- [65] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, and A. Natvrotsky, "Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas," *Science (Reports)* **277**, 788 (1997).
- [66] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO_2 ," *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 3481 (2000).
- [67] H. Zhang and J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry* **8(9)**, 2073 (1998).
- [68] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Modeling the morphology and phase stability of TiO_2 nanocrystals in water," *Journal of Chemical Theory and Computation* **1(1)**, 107 (2005).
- [69] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions," *Surface Science* **582**, 173 (2005).
- [70] A. Barnard and L. A. Curtiss, "Prediction of TiO_2 nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry," *Nano Letters* **5(7)**, 1261 (2005).
- [71] H. Zhang, M. Finnegan, and J. F. Banfield, "Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature," *Nano Letters* **1(2)**, 81 (2001).
- [72] H. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, and J. Banfield, "Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature," *Letters to Nature* **424**, 1025 (2003).
- [73] H. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, and J. Banfield, "Molecular dynamics simulations, thermodynamics analysis, and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 13051 (2003).
- [74] Y. C. Zhang, G. Y. Wang, Y. Hu, Q. F. Shi, T. Qiao, and Y. Yang, "Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor," *Journal of Crystal Growth* **284**, 554 (2005).

- [75] M. T. Lopez-Lopez, J. D. G. Duran, A. V. Delgado, and F. Gonzalez-Caballero, "Stability and magnetic characterisation of oleate covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers," *Journal of Colloid and Interface Science* **291**(1), 144 (2005).
- [76] T. Fried, G. Shemer, and G. Markovich, "Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles," *Advanced Materials* **13**(15), 1158 (2001).
- [77] J. C. Liu, J. H. Jean, and C. C. Li, "Dispersion of nano-sized γ -alumina powder in non-polar solvents," *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 882 (2006).
- [78] L. Zhang, R. He, and H. C. Gu, "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite particles," *Applied Surface Science* **in press** (2006).
- [79] W. M. Hwang, C. Y. Lee, D. W. Boo, and J. G. Choi, "Separation of nanoparticles in different sizes and compositions by capillary electrophoresis," *Bulletin of the Korean Chemical Society* **24**(5), 684 (2003).
- [80] R. M. McCormick, "Characterization of silica sols using capillary zone electrophoresis," *Journal of Liquid Chromatography* **14**(5), 939 (1991).
- [81] U. Schnabel, C. H. Fisher, and E. Kenndler, "Characterization of colloidal gold nanoparticles according to size by capillary zone electrophoresis," *Journal of Microcolumn Separations* **9**(7), 529 (1997).
- [82] N. G. Vanifatova, B. Y. Spivakov, J. Mattusch, and R. Wennrich, "Separation of unmodified polystyrene nanosphere standards by capillary zone electrophoresis," *Journal of Chromatography A* **898**, 257 (2000).
- [83] K. H. Kang, Y. Kang, X. Xuan, and D. Li, "Continuous separation of microparticles by size with direct current-dielectrophoresis," *Electrophoresis* **27**, 694 (2006).
- [84] H. K. Jones and N. E. Ballou, "Separations of chemically different particles by capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry* **62**, 2484 (1990).
- [85] C. Quang, S. L. Petersen, G. R. Ducatte, and N. E. Ballou, "Characterization and separation of inorganic fine particle by capillary electrophoresis with an indifferent electrolyte system," *Journal of Chromatography A* **732**, 377 (1990).
- [86] O. Humbert, "Synthèses, caractérisations et propriétés de surface de nanopoudres d'oxydes à vocation catalytique," Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2004).
- [87] A. Gajovic, M. Stubicar, M. Ivanda, and K. Furic, "Raman spectroscopy of ball-milled TiO_2 ," *Journal of Molecular Structure* **563-564**, 315 (2001).
- [88] J. P. Jolivet, "De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes," *Savoirs actuels - InterEditions - CNRS Editions* (1994).

- [89] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, and D. J. Wesolowski, "Synthesis of rutile (α -TiO₂) nanocrystals with controlled size and shape by low-temperature hydrolysis : effects of solvents composition," *Journal of Physical Chemistry B* **108**(39), 14789 (2004).
- [90] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, and L. Cao, "The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method using TiCl₄ as a precursor," *Journal of Materials Science* **35**, 4049 (2000).
- [91] S. R. Dhage, V. D. Choube, V. Samuel, and V. Ravi, "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ at 100°C," *Materials Letters* **58**, 2310 (2004).
- [92] Y. Li, Y. Fan, and Y. Chen, "A novel method for preparation of nanocrystalline rutile TiO₂ powders by liquid hydrolysis of TiCl₄," *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1387 (2002).
- [93] Q. Zhang, L. Gao, and H. Xie, "Analysis of the structure of titanium tetrachloride derived precipitates," *Materials Science and Engineering* **343**, 22 (2003).
- [94] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J. P. Jolivet, "Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermohydrolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media," *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1116 (2001).
- [95] J. P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, and P. Euzen, "Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling," *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3281 (2004).
- [96] S. Komarneni, R. K. Rajha, and H. Katsuki, "Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide," *Materials Chemistry and Physics* **61**, 50 (1999).
- [97] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, and C. Villa, "Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile," *Materials Research Bulletin* **40**, 2014 (2005).
- [98] A. Kay and M. Gratzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder," *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44**, 99 (1996).
- [99] J. A. Ayllon, A. M. Peiro, L. Saadoun, E. Vigil, X. Domenech, and J. Peral, "Preparation of anatase powders from fluorine-complexed titanium(IV) aqueous solution using microwave irradiation," *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1911 (2000).
- [100] C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, and P. Lecante, "Synthèse organométallique de nano-objets magnétiques aux propriétés physiques contrôlées," *L'Actualité Chimique* **283**, 19 (2005).

-
- [101] S. Illy-Cherrey, O. Tillement, J. M. Dubois, F. Massicot, Y. Fort, J. Ghanbaja, and S. Bégin-Colin, "Synthesis and characterization of nano-sized nickel(II), copper(I) and zinc(II) oxide nanoparticles," *Materials Science and Engineering A* **338**, 70 (2002).
- [102] J. Tang, F. Redl, Y. Zhu, T. Siegrist, L. E. Brus, and M. L. Steigerwald, "An organometallic synthesis of TiO₂ nanoparticles," *Nano Letters* **5**(3), 543 (2005).
- [103] C. J. Brinker and G. W. Scherrer, "The physics and chemistry of sol-gel processing," Academic Press (1990).
- [104] A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, and C. Sanchez, "Rheology of titanium oxide based gels : determination of gelation time versus temperature," *Colloids and surfaces A* **162**, 177 (1999).
- [105] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, "Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance, integral breadth, and Fourier coefficients of the line profile," *Acta Crystallographica* **20**, 91 (1966).
- [106] S. G. Dixit, A. R. Mahadeshwar, and S. K. Haram, "Some aspects of the role of surfactants in the formation of nanoparticles," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **133**, 69 (1998).
- [107] R. Zhang and L. Gao, "Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles," *Materials Research Bulletin* **37**, 1659 (2002).
- [108] M. P. Pileni, "Reverse micelles as microreactors," *Journal of Physical Chemistry* **97**, 6961 (1993).
- [109] F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, "Synthesis of nanosize silica in a nonionic water in oil microemulsion : effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration," *Journal of Colloid and Interface Science* **211**, 210 (1999).
- [110] E. J. Kim and S. H. Hahn, "Microstructural changes of microemulsion-mediated TiO₂ particles during calcination," *Materials Letters* **49**, 244 (2001).
- [111] M. S. Lee, S. S. Park, G. D. Lee, C. S. Ju, and S. S. Hong, "Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity," *Catalysis Today* **101**, 283 (2005).
- [112] Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, and H. T. Chiu, "The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂," *Journal of Crystal Growth* **247**, 363 (2003).
- [113] E. Stathatos, P. Lianos, F. D. Monte, D. Levy, and D. Tsiourvas, "Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates," *Langmuir* **13**, 4295 (1997).

- [114] T. Adschiri, K. Kanazawa, and K. Arai, "Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water," *Journal of the American Ceramic Society* **75**(4), 1019 (1992).
- [115] A. Aimable Thèse de doctorat/Université de Bourgogne (soutenance prévue en 2007).
- [116] J. A. Darr and M. Poliakoff, "New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids," *Chemical Reviews* **99**(2), 495 (1999).
- [117] Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, and N. N. Oleynikov, "Synthesis on nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solution under hydrothermal conditions," *Materials Letters* **57**, 1124 (2003).
- [118] Y. V. Kolen'ko, V. D. Maximov, A. V. Garshev, P. E. Meskin, N. N. Oleynikov, and B. R. Churagulov, "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions," *Chemical Physics Letters* **388**, 411 (2004).
- [119] Y. V. Kolen'ko, V. D. Maximov, A. A. Burukhin, V. Muhanov, and B. R. Churagulov, "Synthesis of ZrO₂ and TiO₂ nanocrystalline powders by hydrothermal process," *Materials Science and Engineering C* **23**, 1033 (2003).
- [120] H. Hayashi and K. Torii, "Hydrothermal synthesis of titania photocatalyst under subcritical and supercritical water conditions," *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3671 (2002).
- [121] Z. Yanqing, S. Erwei, C. Zhizhan, L. Wenjun, and H. Xingfang, "Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites," *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1547 (2001).
- [122] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida, "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂," *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1674 (2001).
- [123] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sumida, Y. Hasegawa, and S. Yanagida, "Novel synthesis of phase-pure nano-particle anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions," *Journal of Materials Chemistry* **12**, 378 (2002).
- [124] H. Mockel, M. Giersig, and F. Willig, "Formation of uniform size anatase nanocrystals from bis(ammonium lactato) titanium dihydroxide by thermohydrolysis," *Journal of Materials Chemistry* **9**, 3051 (1999).
- [125] N. Millot, B. Xin, C. Pighini, and D. Aymes, "Hydrothermal synthesis of nanostructured inorganic powders by a continuous process under supercritical conditions," *Journal of the European Ceramics Society* **25**, 2013 (2005).

-
- [126] P. Kritzer, "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solution : a review," *Journal of Supercritical Fluids* **29**, 1 (2004).
- [127] X. Shi, T. Cassagneau, and F. Caruso, "Electrostatic interactions between polyelectrolytes and a titania precursor : thin film and solution studies," *Langmuir* **18**, 904 (2002).
- [128] A. Hanprasopwattana, T. Rieker, A. G. Sault, and A. K. Datye, "Morphology of titania coatings on silica gel," *Catalysis Letters* **45**, 165 (1997).
- [129] S. W. Lee, J. Drwiega, C. Y. Wu, D. Mazcyck, and W. M. Sigmund, "Anatase TiO₂ nanoparticle coating on barium ferrite using titanium bis-ammonium lactato dihydroxide and its use as a magnetic photocatalyst," *Chemistry of Materials* **16**, 1160 (2004).
- [130] F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso, and A. Susa, "Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles," *Advanced Materials* **13**(1), 740 (2001).
- [131] K. S. Mayya, D. I. Gittins, and F. Caruso, "Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor," *Chemistry of Materials* **13**, 3883 (2001).
- [132] A. M. Tonejc, I. Djerdj, and A. Tonejc, "An analysis of evolution of grain size-lattice parameters dependence in nanocrystalline TiO₂ anatase," *Materials Science and Engineering C* **19**, 85 (2002).
- [133] D. Murray, C. H. Netting, L. Saviot, C. Pighini, N. Millot, D. Aymes, and H. L. Liu, "Far infrared absorption by acoustic phonons in titanium dioxide nanopowders," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **1**, 92 (2006).
- [134] A. Laplanche, "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence," *La revue trimestrielle du réseau Ecrin* **60**, 20 (2005).
- [135] J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today* **53**, 115 (1999).
- [136] K. L. Yeung, S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria, and P. L. Yue, "The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂," *Journal of Catalysis* **219**, 107 (2003).
- [137] A. L. Linsebigier, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, mechanisms, and selected results," *Chemical Review* **95**, 735 (1995).
- [138] C. B. Almquist and P. Biswas, "Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity," *Journal of Catalysis* **212**, 145 (2002).

- [139] H. Bieber, P. Gilliot, M. Gallart, N. Keller, V. Keller, S. Bégin-Colin, C. Pighini, and N. Millot, “Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders,” *Catalysis Today* DOI : **10.1016/j.cattod.2007.01.036** (2007).
- [140] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter, and A. Weinstein, “Raman scattering in β -ZnS,” *Physical Review B* **69**, 014301 (2004).
- [141] O. Brafman and S. S. Mitra, “Raman effect in Wurtzite and Zinc Blende type ZnS single crystals,” *Physical Review* **171(3)**, 931 (1968).
- [142] M. Abdulkhadar and B. Thomas, “Study of Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS,” *NanoStructured Materials* **5(3)**, 289 (1995).
- [143] K. Manzoor, S. R. Vadera, N. Kumar, and T. R. Kutty, “Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen,” *Materials Chemistry and physics* **82**, 718 (2003).
- [144] V. Stanić, T. H. Etsell, A. C. Pierre, and R. J. Mikula, “Sol-gel processing of ZnS,” *Materials Letters* **31**, 35 (1997).
- [145] P. S. Khiew, S. Radiman, N. M. Huang, M. S. Ahmad, and K. Nadarajah, “Preparation and characterization of ZnS nanoparticles synthesized from chitosan laurate micellar solution,” *Materials Letters* **59**, 989 (2005).
- [146] T. Charinpanitkul, A. Chanagul, J. Dutta, U. Rungsardthong, and W. Tanthapanichakoon, “Effects of cosurfactant on ZnS nanoparticle synthesis in microemulsion,” *Science and Technology of Advanced Materials* **6**, 266 (2005).
- [147] T. Tsuzuki, J. Ding, and P. G. McCormick, “Mechanochemical synthesis of ultrafine zinc sulfide particles,” *Physica A* **239**, 378 (1997).
- [148] Y. Li, Y. Zhang, and Y. Qian, “Photophysical properties of ZnS quantum dots,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 13 (1999).
- [149] X. H. Liao, J. J. Zhu, and H. Y. Chen, “Microwave synthesis of nanocrystalline metal sulfides in formaldehyde solution,” *Materials Science and Engineering B* **85**, 85 (2001).
- [150] S. Lee, D. Song, D. Kim, J. Lee, S. Kim, I. Y. Park, and Y. D. Choi, “Effects of synthesis temperature on particle size/shape and photoluminescence characteristics of ZnS :Cu nanocrystals,” *Materials Letters* **58**, 342 (2004).
- [151] G. W. Luther, S. M. Theberge, and D. T. Rickard, “Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation,” *Geochimica and Cosmochimica Acta* **63(19/20)**, 3159 (1999).

-
- [152] C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot, and F. Bernard, "Synthesis and characterizations by Raman spectroscopy of size-controlled zinc sulfide nanopowders," *Ceramics/Ceramika* **92**, 187 (2005).
- [153] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state," *Journal of Chemical Physics* **80**, 4403 (1984).
- [154] B. Bhattacharjee, D. Gangguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, and S. Chaudhuri, "Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS :Mn²⁺ nanocrystallites embedded in a silica matrix," *Bulletin of Materials Science* **25(3)**, 175 (2002).
- [155] M. Tan, W. Cai, and L. Zhang, "Optical absorption of ZnS nanocrystals inside pores of silica," *Applied Physics Letters* **71**, 3697 (1997).
- [156] E. Michel, D. Stuerga, and D. Chaumont, "Microwave flash synthesis of tin dioxide sols from tin chloride aqueous solutions," *Journal of Materials Science Letters* **20**, 1593 (2001).
- [157] N. Bovet, "Etude de la transition de phase maghémite/hématite. Relation état d'adsorption - structure d'un solide nanostructuré de type core/shell," *Rapport de DEA/Université de Bourgogne* (2002).
- [158] A. Vorontsov, A. Altynnikov, E. Savinov, and E. Kurkin, "Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra," *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **144**, 193 (2001).
- [159] G. Martra, "Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase : relationships between surface morphology and chemical behaviour," *Applied Catalysis A : General* **200**, 275 (2000).
- [160] Y. Gao and S. A. Elder, "TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape," *Materials Letters* **44**, 228 (2000).
- [161] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, "Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces," *Physical Review B* **63**, 155409(1 (2001).
- [162] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, "Erratum : Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces," *Physical Review B* **65**, 119901 (2002).
- [163] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M. Gratzel, "Structure and energetics of water adsorbed at TiO₂ anatase (101) and (001) surfaces," *Physical Review Letters* **81(14)**, 2954 (1998).

- [164] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, and P. Raybaud, "Effects of morphology on surface hydroxyl concentration : a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports," *Journal of Catalysis* **222**, 152 (2004).
- [165] G. Herman, Z. Dohnalek, N. Ruzycki, and U. Diebold, "Experimental investigation of the interaction of water and methanol with anatase TiO₂ (101)," *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 1788 (2003).
- [166] A. Nosaka, T. Fujiwara, H. Yagi, H. Akutsu, and Y. Nosaka, "Characteristics of water adsorbed on TiO₂ photocatalytic systems with increasing temperature as studied by solid-state ¹H NMR spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 9121 (2004).
- [167] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran, and H. Ratajczak, "IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface," *Journal of Molecular Structure* **700**, 175 (2004).
- [168] G. Li, L. Li, J. Boerio-Goates, and B. F. Woodfield, "High purity anatase TiO₂ nanocrystals : near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry," *Journal of American Chemical Society* **127**, 8659 (2005).
- [169] F. Guillemot, M. C. Porte, C. Labrugère, and C. Baquey, "Ti⁴⁺ to Ti³⁺ conversion of TiO₂ uppermost layer by low-temperature vacuum annealing : interest for titanium biomedical applications," *Journal of Colloid and Interface Science* **255**, 75 (2002).
- [170] J. Guillot, J. M. Chappé, O. Heintz, N. Martin, L. Imhoff, and J. Takadoum, "Phase mixture in MOCVD and reactive sputtering TiO_xN_y thin films revealed and quantified by XPS factorial analysis," *Acta Materialia* **54**, 3067 (2006).
- [171] F. Villiéras, L. J. Michot, F. Bardot, J. M. Cases, M. Francois, and W. Rudzinski, "An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals," *Langmuir* **13**, 1104 (1997).
- [172] F. Villiéras, J. Cases, F. Francois, L. Michot, and F. Thomas, "Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms," *Langmuir* **8**, 1789 (1992).
- [173] T. Belin, N. Millot, F. Villiéras, O. Bertrand, and J. P. Bellat, "Structural variations as a function of surface adsorption in nanostructured particles," *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 5333 (2004).
- [174] G. R. Hearne, J. Zhao, A. M. Dawe, V. Pischedda, M. Maaza, M. K. Nieuwoudt, P. Kibasomba, O. Nemraoui, J. D. Comins, and M. J. Witcomb, "Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂ : a Raman spectroscopy study at high pressure," *Physical Review B* **70**, 134102 (2006).

- [175] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of titanium oxide nanotube," *Langmuir* **14**, 3160 (1998).
- [176] A. L. Papa, "Synthèses et caractérisations de nanotubes d'oxydes de titane," Rapport de DEA/Université de Bourgogne (2006).
- [177] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metallurgica* **1**, 22 (1953).
- [178] J. I. Langford, "The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition," National Institute of Standards and Technology **Accuracy in Powder Diffraction**, 110 (1992).
- [179] A. LeBail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, "Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction," *Materials Research Bulletin* **23**, 447 (1988).
- [180] A. LeBail and A. Jouanneaux, "A qualitative account for anisotropic broadening in whole-powder-diffraction-pattern fitting by second-rank tensors," *Journal of Applied Crystallography* **30**, 265 (1997).
- [181] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallographica* **22**, 151 (1967).
- [182] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
- [183] M. Hytch, "Analysis of variations in structure from high resolution electron microscope images by combining real space and Fourier space information," *Microscopy Microanalysis Microstructures* **8**, 41 (1997).

Annexe A

Caractéristiques des instruments utilisés

Technique	Appareil utilisé	Caractéristiques
Spectroscopie Raman	Jobin Yvon T64000	Laser Ar - Kr, $\lambda = 514,5$ nm
Diffraction des Rayons X	Siemens D5000	K_{β} Cu, $\lambda = 1,39222$ Å
Microscopie électronique en transmission	JEOL 2010 (FEG)	200 kV
Sorptométrie	Belsorp	molécule sonde : Argon
Spectroscopie infrarouge	Bruker IFS 66v à transformée de Fourier	15 - 200 cm^{-1}
Spectroscopie UV-Visible	Cary-Varian 100	175 - 900 nm
XPS	AES-ESCA-ELS-MAG2	K_{α} Al, résolution 1,2 eV
Analyse thermogravimétrique	TAG24-SETARAM	Précise à 10^{-4} mg

Annexe B

Détermination de la taille des nanoparticules de TiO_2 à partir la raie $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} en spectroscopie Raman

La taille des nanoparticules de TiO_2 est déterminée à partir de la position ω_0 et de la largeur à mi-hauteur Γ_0 .

Afin de déterminer la position ω_0 et la largeur à mi-hauteur Γ_0 , la bande $E_{g(ref)}$ est ajustée par une fonction lorentzienne comme sur la figure B.1.

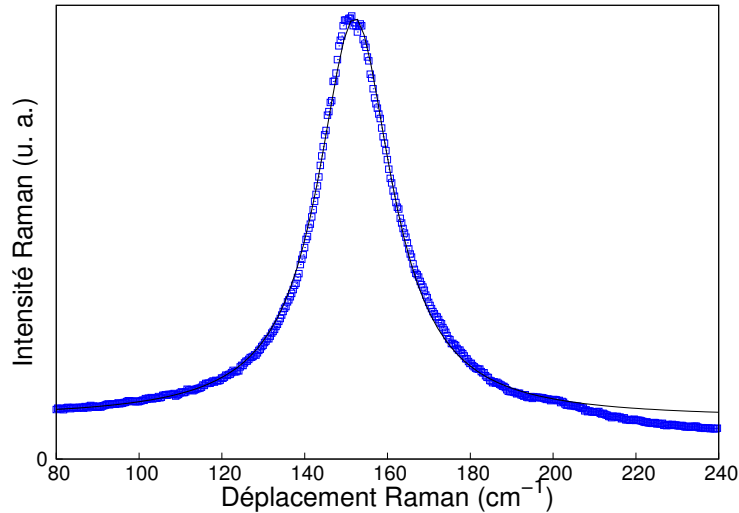


FIG. B.1 – Ajustement de la raie $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} de TiO_2 (poudre hydrothermale HT-4) par une fonction lorentzienne.

Il est alors possible de déterminer la position ω_0 ainsi que la largeur à mi-hauteur Γ_0 de la

bande $E_{g(ref)}$. Ces valeurs sont reportées sur les courbes 1.7 et 1.8 calculées à partir du modèle de confinement de phonons pour déterminer d_{Raman,ω_0} et d_{Raman,Γ_0} .

Annexe C

Analyses des profils de raies de diffraction

Le but de l'analyse des profils de raies de diffraction est d'obtenir des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de microdistorsions.

Paramètres représentatifs d'une raie de diffraction

Cinq paramètres sont communément admis comme représentatifs d'une raie de diffraction (Fig. C.1) :

la position $2\theta_0$

l'intensité maximale I_{max}

la largeur à mi-hauteur $\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1$

la largeur intégrale $\beta = \frac{\int I(2\theta)d(2\theta)}{I_{max}}$

le facteur de forme $\phi = \frac{\omega}{\beta}$

La position $2\theta_0$ est reliée à la phase cristalline et au paramètre de maille. L'intensité I_{max} dépend des positions atomiques donc des plans diffractants. La largeur à mi-hauteur ω et la largeur intégrale β dépendent de la résolution instrumentale ainsi que de la microstructure de l'échantillon. Le facteur de forme ϕ dépend de la nature des raies (Lorentz, Gauss, pseudo-Voigt).

Le programme DIFFRACT-AT permet d'obtenir les cinq paramètres précédents $2\theta_0$, I_{max} , ω , β , ϕ . L'affinement des raies expérimentales repose sur la minimisation des écarts entre le profil expérimental de la raie de diffraction et un profil "théorique" issu d'une fonction mathématique (Tab. C.1). La fonction mathématique généralement utilisée est la fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire d'une fonction de Gauss G et d'une fonction de Lorentz L.

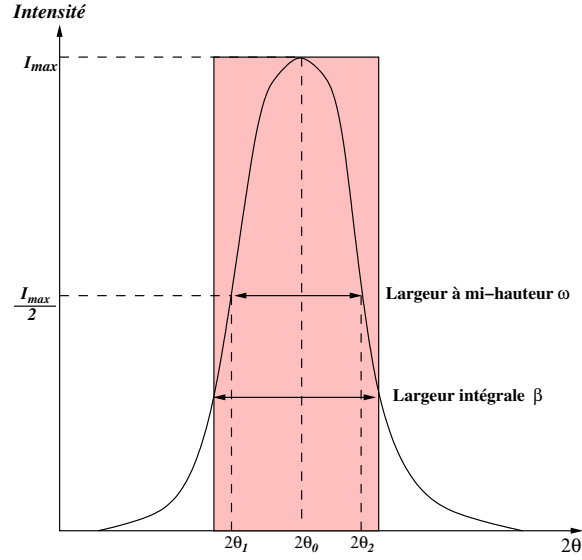


FIG. C.1 – Paramètres représentatifs d'une raie de diffraction.

Fonction pseudo-Voigt	Fonction de Gauss	Fonction de Lorentz
$I = I_0(\eta L + (1 - \eta)G)$		
	$G = I_0 \exp -\frac{\pi(2\theta - 2\theta_0)^2}{\beta_G^2}$	$L = I_0 \frac{1}{1 + \frac{\pi(2\theta - 2\theta_0)^2}{\beta_L^2}}$

TAB. C.1 – Fonctions mathématiques généralement utilisées pour l'affinement des profils de raies.

Les causes d'élargissements des profils de raies

La largeur des pics de diffraction (Fig. C.2) est due à :

- **l'élargissement instrumental** : un effet propre à l'appareillage.
- **l'effet de taille** : les cristaux ont des dimensions finies. La triple périodicité n'est plus respectée et la distribution en intensité s'élargit.
- **l'effet de microdistorsions du réseau** : cet élargissement est dû à la présence de défauts (défauts ponctuels, plans de macles, dislocations, fautes d'empilements...) qui génèrent des variations des distances interréticulaires.

L'élargissement observé expérimentalement sur les raies de diffraction est donc relié au produit de convolution suivant :

$$h_{exp} = f_{taille} * f_{distorsions} * g_{inst} \quad (C.1)$$

Déconvolution d'une raie de diffraction

Déterminer la microstructure ou la taille d'un matériau à partir des diagrammes de diffraction nécessite de déconvoluer la relation (C.1). L'affinement des raies expérimentales permet d'obtenir la largeur instrumentale expérimentale β_{exp} . La largeur intégrale due uniquement à

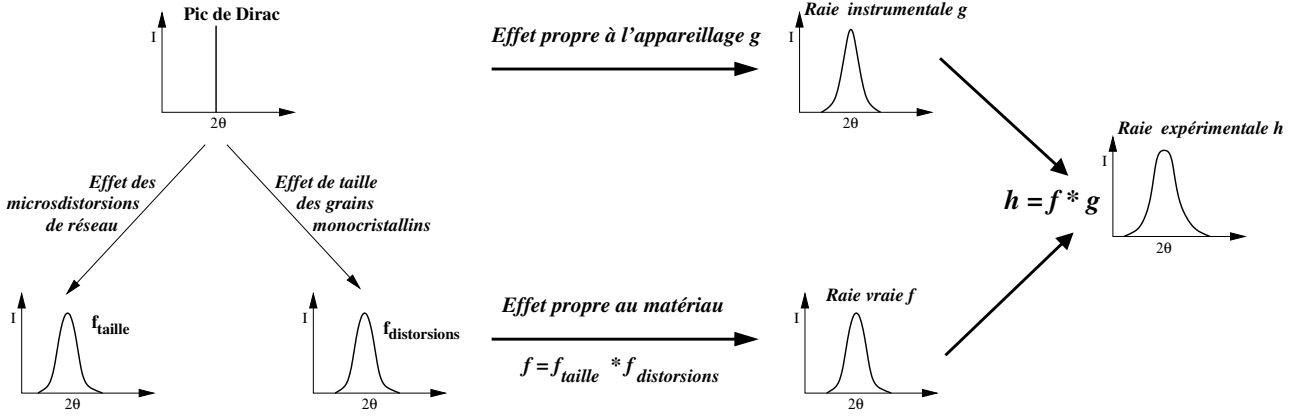


FIG. C.2 – Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement d'une raie de diffraction.

la microstructure du matériau β_{vrai} doit être déconvoluée de la largeur intégrale instrumentale β_{inst} . La contribution de l'instrument est retirée grâce à la courbe de résolution de l'appareil. Cette courbe est enregistrée périodiquement sur un standard : SiO_2 Bruker (gros grains et exempts de microdistorsions). Cet échantillon standard permet de s'affranchir des élargissements dû à l'échantillon et ainsi d'obtenir l'élargissement propre à l'instrument β_{inst} .

Deux méthodes principales, issues de considérations simplificatrices, peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de microdistorsions : **la méthode de Williamson et Hall** et **la méthode de Halder et Wagner**.

Les méthodes de déconvolution

Rappel sur la méthode de Scherrer

Cette méthode permet de déterminer la taille des domaines cohérents ϵ de diffraction en ne tenant pas compte des effets de microdistorsions.

$$\epsilon = 0,9 \frac{\lambda}{\beta_{vrai} \cos \theta} \quad (\text{C.2})$$

De plus c'est une méthode raie par raie. Les méthodes de Williamson et Hall et de Halder et Wagner lui seront préférées.

Méthode de Williamson et Hall [177]

Cette méthode est applicable pour les profils de raies lorentziens [178]. La largeur intégrale vraie β_{vrai} peut se décomposer sous la forme de la somme suivante :

$$\beta_{vrai} = \beta_s + \beta_d \quad (\text{C.3})$$

avec β_s la largeur intégrale d'une raie (hkl) associée à un effet de taille seul et β_d la largeur intégrale d'une raie (hkl) associée à un effet de distorsions du réseau seul. En différenciant la loi de Bragg, on obtient :

$$\beta_s = \frac{\lambda}{\epsilon_s \cos \theta} \quad (\text{C.4})$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ l'angle d'incidence. ϵ_s est la dimension apparente des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl) .

En dérivant la loi de Bragg, on obtient :

$$\beta_d = 2\epsilon_d \tan \theta \quad (\text{C.5})$$

ϵ_d est le taux moyen apparent des microdistorsions du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl) . D'où, en remplaçant dans (C.6) par (C.4) et (C.5) :

$$\beta_{vrai} = \frac{\lambda}{\epsilon_s \cos \theta} + 2\epsilon_d \tan \theta \quad (\text{C.6})$$

En multipliant par $\frac{\cos \theta}{\lambda}$ l'expression (C.6), on obtient :

$$\beta_{vrai} \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon_s} + 2 \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{C.7})$$

$\beta_{vrai}^* = \beta_{vrai} \frac{\cos \theta}{\lambda}$ et $d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}$ sont les coordonnées réciproques.

La relation (C.8) est la **relation de Williamson et Hall**.

$$\beta_{vrai}^* = \frac{1}{\epsilon_s} + \epsilon_d d^* \quad (\text{C.8})$$

On trace β_{vrai}^* en fonction de d^* pour diverses raies harmoniques. L'ordonnée à l'origine conduit à l'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction ($\frac{1}{\epsilon_s}$) et la pente à l'évaluation du taux moyen de microdistorsions du réseau (ϵ_d).

Dans l'hypothèse de cristallites de forme sphérique, la taille réelle de ceux-ci est obtenue en multipliant ϵ_s par un facteur de **4/3**. Le taux de microdistorsions réel η est obtenu par la relation :

$$\eta \simeq \frac{2\epsilon_d}{5} \quad (\text{C.9})$$

Méthode de Halder-Wagner (ou de Langford) [105]

Cette méthode s'applique dans le cas de profils de raies pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Lorentz). Dans ce cas, la largeur intégrale est donnée par :

$$\beta_{vrai}^2 = \beta_L \beta_{vrai} + \beta_G^2 \quad (\text{C.10})$$

où β_L et β_G sont les largeurs intégrales lorentzinne et gaussienne.

$$\beta_L = \frac{1}{\epsilon_s} \quad (\text{C.11})$$

où ϵ_s est la taille apparente des cristallites perpendiculairement à la famille de plan (hkl) .

$$\beta_G = \epsilon_d \frac{d^*}{2} \quad (\text{C.12})$$

où ϵ_d est un facteur dépendant du taux moyen apparent de microdistorsions du réseau dans la direction perpendiculaire à la famille de plan (hkl) .

La largeur intégrale s'écrit :

$$\left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{\epsilon_s} \left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^{*2}} \right) + \left(\frac{\epsilon_d}{2} \right)^2 \quad (\text{C.13})$$

En traçant $\left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^*} \right)^2$ en fonction de $\left(\frac{\beta_{vrai}^*}{d^{*2}} \right)$, on obtient le diagramme de Halder et Wagner. La pente fournit la valeur de la taille moyenne $\frac{1}{\epsilon_s}$ des domaines cohérents de diffraction. L'ordonnée à l'origine donne la valeur moyenne des microdistorsions ϵ_d de réseau.

Dans l'hypothèse de cristallites de forme sphérique, la taille réelle de ceux-ci est obtenue en multipliant ϵ_s par un facteur de $4/3$. Le taux de microdistorsions réel η est obtenu par la relation :

$$\eta \simeq \frac{\epsilon_d}{5} \quad (\text{C.14})$$

Programme d'analyse de profils Topas[©] de Brucker-AXS

La décomposition des profils de diffraction a été réalisée en utilisant le programme Topas[©] de la société Brucker-AXS. Ce programme inclut des procédures d'ajustement soit raie par raie soit sur tout le diagramme. L'analyse du diagramme complet de diffraction de poudres par la méthode de Le Bail est aussi possible [179, 180]. L'application permet la détermination précise des paramètres de profils (position de pics, intensité intégrée, largeur et forme de pics), l'analyse microstructurale sans standard ainsi que l'affinement de paramètre de maille. Enfin, l'affinement de structure et l'analyse quantitative par la méthode de Rietveld font aussi partie des capacités de ce logiciel [181, 182].

Pour chaque échantillon, après affinement du bruit de fond, du décalage de zéro et du décentrage, les paramètres de maille sont obtenus en se servant du groupe d'espace comme référence initiale pour le programme. L'élargissement des pics de diffraction dû à la taille nanométrique et aux défauts est considéré comme lorentzien.

Annexe D

Analyses des images haute résolution de microscopie électronique en transmission par combinaison d'information provenant de l'espace direct et de l'espace de Fourier

Si on considère l'image haute résolution d'un cristal parfait, l'intensité à une position r de l'image, $I(r)$, peut être écrite sous la forme d'une somme de Fourier.

$$I(r) = \sum_g H_g \exp(2\pi i g \cdot r) \quad (\text{D.1})$$

où g est l'angle de réflexion de Bragg et H_g le terme correspondant de la somme de Fourier.

On prend la transformée de Fourier de l'image haute résolution. Dans l'espace réciproque, on sélectionne alors une tache de diffraction avec un masque gaussien. La taille du masque est optimisée afin de limiter le bruit sans perdre d'informations. Par une transformée de Fourier inverse, on reconstruit alors les images complexes $H'_g(r)$. On obtient ainsi l'image de phase $P_g(r)$ et l'image d'amplitude $A_g(r)$ correspondant à la famille de plans de l'image haute résolution sélectionnée.

$$H'_g(r) = H_g(r) \exp(2\pi g \cdot r) \quad (\text{D.2})$$

$$A_g(r) = \text{Mod}[H'_g(r)] \quad (\text{D.3})$$

$$P_g(r) = \text{Phase}[H'_g(r)] - 2\pi g \cdot r \quad (\text{D.4})$$

Des variations de périodicité dans l'image réelle peuvent alors être interprétées par des variations dans l'espace réciproque. Ainsi, les contrastes dans l'image de phase traduisent les écarts des plans réticulaires de leur position idéale dans l'image haute résolution. Un gradient dans la phase peut par conséquent être interprété comme une variation locale du vecteur de Bragg g :

$$\nabla P_g(r) = 2\pi\Delta g \quad (\text{D.5})$$

Ainsi toute éventuelle épitaxie d'un grain à un autre peut-être mise en évidence par un contraste dans l'image de phase identique. Au contraire, le passage d'un grain présentant une famille de plan résolue et correspondant au vecteur de Bragg sélectionné à un grain n'étant pas dans cette position est net de part la variation de contraste que cela implique.

Cette méthode a été développée par M Hÿtch [183] et le programme utilisé est le logiciel Digital Micrograph.

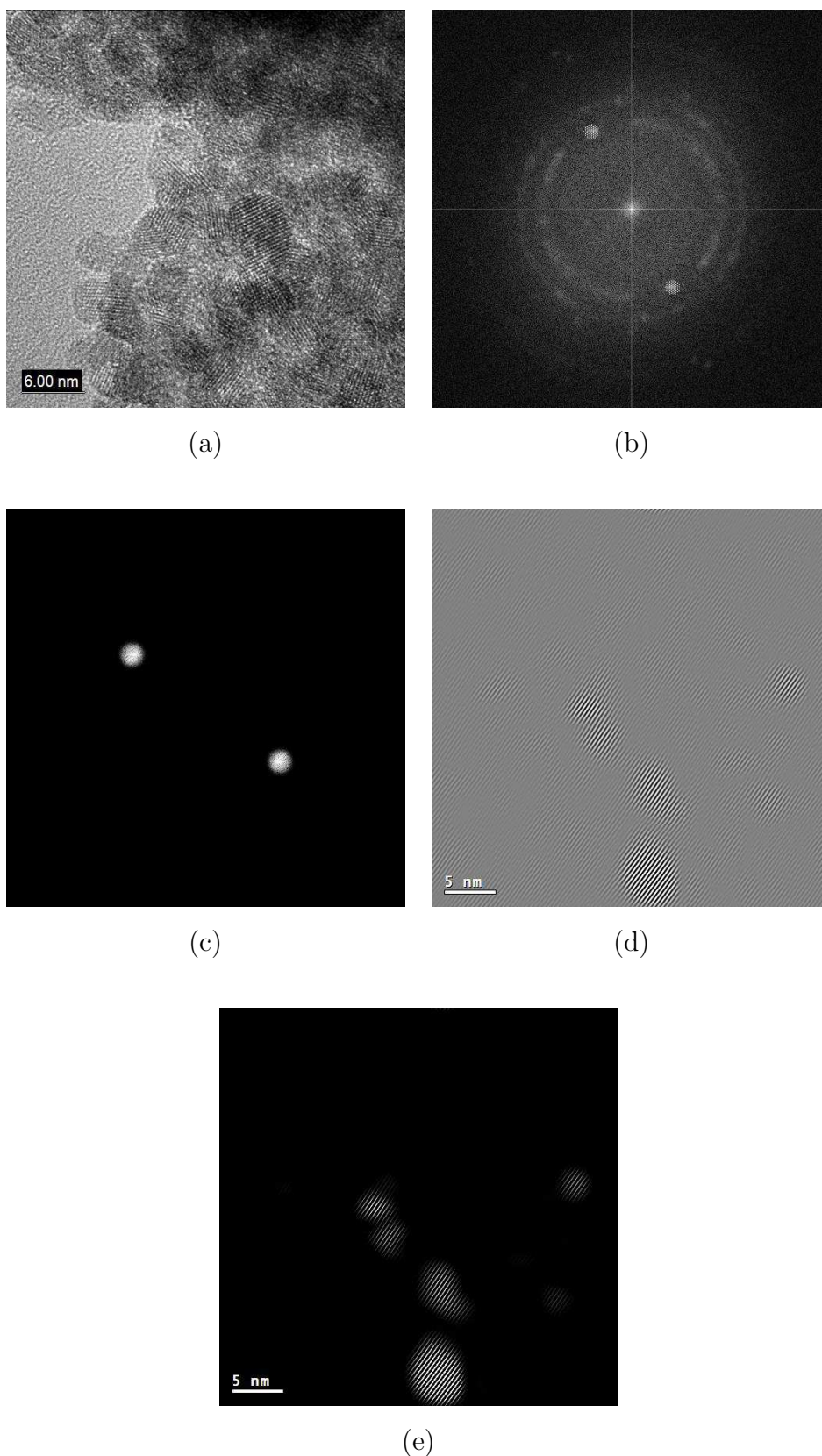


FIG. D.1 – (a) Micrographie MET de la poudre de SnO_2 B, (b) Cliché de diffraction de la poudre de SnO_2 B obtenu par transformée de Fourier, (c) Application des masques sur le cliché de diffraction pour sélectionner une famille de plans, (d) Image de la poudre de SnO_2 obtenue par transformée de Fourier inverse, (e) Image finale obtenue en jouant sur les contrastes.

Annexe E

Les mesures de surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des poudres sont déduites des isothermes d'adsorption à l'aide de l'équation B. E. T.

Lorsque les particules sont supposées sphériques, lisses et monodisperses, le diamètre est déduit de la mesure des surfaces spécifiques grâce à l'équation :

$$d_{BET} = \frac{6000}{\rho \times S} \quad (E.1)$$

avec

- ρ la masse volumique en g.cm^{-3}
- S la surface spécifique en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

L'erreur commise est de l'ordre de 5%.

Annexe F

La spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est dédiée à l'analyse de surface. Elle consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon sous l'effet d'un rayonnement X. Cette technique nécessite peu de matière et est non destructrice. Si $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_1 l'énergie de liaison d'un électron situé à un niveau électronique donnée et E_c l'énergie cinétique mesurée de cet électron, la conservation de l'énergie impose $h\nu = E_1 + E_c$. Il est ainsi possible d'accéder à l'ensemble du diagramme des énergies électroniques : les électrons de cœur nous renseignent sur l'état chimique de l'atome (environnement et état d'oxydation) alors que les électrons de valence nous renseignent sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau. L'énergie de liaison est caractéristique de chaque élément. La surface des pics peut être utilisée, moyennant des facteurs de sensibilité appropriés, pour déterminer la composition de surface. La forme des pics et leur position peut être modifiée par l'environnement chimique de l'atome émetteur, par conséquent des informations sur les liaisons chimiques peuvent être obtenues.

Cette technique est sensible à tous les éléments de la classification périodique sauf à l'hydrogène et à l'hélium. La source des photons utilisée au laboratoire est une anode en aluminium délivrant un rayonnement K_α à 1486,6 eV. Les échantillons sont préparés à partir de 5 mg de poudre compactés sur une feuille d'indium de 1 cm². Les spectres bruts sont lissés et le bruit de fond est enlevé grâce au modèle de Shirley, méthode la plus courante qui considère que le fond en tout point est uniquement dû à des électrons d'énergie cinétique plus élevée ayant subi des chocs inélastiques. Les facteurs de sensibilités utilisés pour le titane $k_{Ti} = 1,57$, pour l'oxygène $k_O = 0,611$. Cette technique requiert un vide très poussé, 10⁻⁹ mbar, donc une durée de pompage et de dégazage de l'échantillon importante.

Annexe G

Valorisations de ces travaux

Publications avec comité de lecture

Hydrothermal synthesis of nanostructured inorganic powders by a continuous process under supercritical conditions.

N. Millot, B. Xin, C. Pighini, D. Aymes, **Journal of the European Ceramic Society**, 25, 2013-2016, **2005**.

Low-frequency Raman characterization of size-controlled anatase TiO₂ nanopowders prepared by continuous hydrothermal syntheses.

C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot, **Journal of Nanoparticle Research**, DOI : 10.1007/s11051-005-9061-6.

Far infrared absorption by acoustic phonons in titanium dioxide nanopowders.

D.B. Murray, C. H. Netting, L. Saviot, C. Pighini, N. Millot, D. Aymes, H-L. Liu, **Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics**, 1, 92-98, **2006**.

Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders.

H. Bieber, P. Gilliot, M. Gallart, N. Keller, V. Keller, S. Bégin-Colin, C. Pighini, N. Millot, **Catalysis Today**, DOI : 10.1016/j.cattod.2007.01.036, **2007**.

Actes de colloques

Synthesis and characterization by Raman spectroscopy of size-controlled of zinc sulfide nanopowders. C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot, F. Bernard, **Ceramics/Ceramika Proceedings of the 14th French-Polish Seminar**, 92, 187-193, **2005**.

Communications orales

Synthèses et caractérisations de poudres nanométriques de (TiO₂ et SnO₂) à distribution granulométrique contrôlée. Apport de la spectroscopie Raman.

C. Pighini, L. Saviot, N. Millot, D. Aymes, **Journées du GFC**, Bordeaux, 16-18 mars 2004

*Synthesis of nanostructured inorganic powders : from soft chemistry to supercritical water...
New electroceramics precursors.*

N. Millot, D. Aymes, B. Xin, C. Pighini, J. C. Nièpce, **Electroceramics IX**, Cherbourg, 31 mai-03 juin 2004, conférence invitée

La spectroscopie Raman : un outil pour remonter à la taille des nanoparticules. Exemples de TiO₂, SnO₂ et ZnS.

C. Pighini, L. Saviot, N. Millot, D. Aymes, J. C. Nièpce, F. Bernard, **Réunion annuelle du GDR Nanohybrides**, Bordeaux, 14-15 juin 2004

Synthèses et caractérisations de poudres nanostructurées à distribution de taille contrôlée.

C. Pighini, **Journée des doctorants**, SFC, Dijon, 19 mai 2005

Synthesis and characterization by Raman spectroscopy of size-controlled nanopowders.

C. Pighini, D. Aymes, N. Millot, L. Saviot, F. Bernard, **14th French-Polish seminar**, Cracovie, Pologne, 4-6 juillet 2005.

Nanostructured oxides : influence of preparation route on the relevant properties of size-controlled nanoparticles and nanotubes.

N. Millot, C. Pighini, D. Aymes, L. Saviot, J. C. Hierso, P. Meunier, **6th France-Japan Workshop on nanomaterials**, Hokkaido, Japon, 6-8 mars 2006, Conférence invitée.

Communications par affiches

Utilisation de la spectroscopie Raman pour déterminer la taille des particules : cas de poudres nanométriques de TiO₂ et SnO₂.

C. Pighini, L. Saviot, N. Millot, D. Aymes, **Réunion annuelle du GDR Nanohybrides**, Carry le Rouet, 2-6 juin 2003.

Obtention de nanoparticules de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée par différentes voies de synthèses. Caractérisation par Spectroscopie Raman.

C. Pighini, **Journées des doctorants**, SFC, Besançon, 7 mai 2004.

Table des figures

1	(a) Limite d'absorption UV de TiO_2 en fonction de la taille des grains [1]. (b) Photoluminescence de cœur/couronne CdSe/ZnS pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm [2].	1
1.1	Schéma des différentes transitions mises en jeu lors de la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh.	10
1.2	Courbe de dispersion de phonons de TiO_2 rutile suivant les directions $[\xi 00]$, $[\xi \xi 0]$ et $[00\xi]$ déterminée par diffusion inélastique de neutrons d'après Traylor [8]. La bande B_{1g} correspond à la bande Γ_3^+	11
1.3	Spectres Raman de TiO_2 rutile et TiO_2 anatase. La bande située à 250 cm^{-1} sur le spectre du rutile est due à une transition à 2 phonons [9].	13
1.4	Déplacement $\Delta E = E_{g(\text{exp})} - E_{g(\text{ref})}$ par rapport à la position de référence de la bande $E_{g(\text{ref})}$ ($E_{g(\text{ref})} = 142 \text{ cm}^{-1}$ pour [11, 14], 143 cm^{-1} pour [12, 20] et 144 cm^{-1} pour [13]) de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Kelly et al. • [11], Zhu et al. ▼ [12], Zhang et al. ▲ [13], Pottier et al. ◆ [14], Choi et al. ■ [20].	15
1.5	Elargissement $\Delta\Gamma = \Gamma_{\text{exp}} - \Gamma_{\text{ref}}$ par rapport à la largeur à mi-hauteur de référence : 7 cm^{-1} pour [11–14] et $8,5 \text{ cm}^{-1}$ pour [20], de la bande $E_{g(\text{ref})}$ de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Kelly et al. • [11], Zhu et al. ▼ [12], Zhang et al. ▲ [13], Pottier et al. ◆ [14], Choi et al. ■ [20].	16
1.6	Déplacement $\Delta A = A_{1g(\text{exp})} - A_{1g(\text{ref})}$ par rapport à la position de référence de la bande $A_{1g(\text{ref})}$ de SnO_2 en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Dieguez et al. ■ [25] et Shek et al. • [26]. . . .	20
1.7	Position de la bande $E_{g(\text{ref})}$ en fonction de la taille de nanoparticules déduite de l'équation 1.9.	23
1.8	Largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(\text{ref})}$ en fonction de la taille de nanoparticules déduite de l'équation 1.9.	23
1.9	Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(\text{ref})}$ en fonction de la taille de nanoparticules.	24

1.10	<i>Position du pic « basses fréquences » de TiO₂ anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X d'après Musić et al. ▲ [38], Gotić et al. ■ [39], Montagna et al. ● [40].</i>	30
1.11	<i>Position du pic « basses fréquences » de SnO₂ en fonction de la taille des cristallites calculée par diffraction des rayons X pour Ristić et al. ■ [42] et par microscopie électronique en transmission pour Dieguez et al. ● [25].</i>	31
1.12	<i>Structures cristallographiques de TiO₂ : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En clair Ti⁴⁺ et en foncé O²⁻.</i>	33
1.13	<i>Structures cristallographiques de : (a) ZnS sphalérite, (b) ZnS wurtzite. En noir les ions Zn²⁺ et en clair les ions S²⁻.</i>	35
1.14	<i>Evolution de l'enthalpie de l'anatase (trait gras), du rutile (trait fin) et de la brookite (pointillés) en fonction de la taille des nanocristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brookite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brookite-rutile à 35 nm.</i>	37
1.15	<i>Stabilité thermodynamique des phases TiO₂ anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard et al. [68] : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.</i>	38
2.1	<i>Spectres Raman de la poudre de TiO₂ P25 lors des essais de centrifugation en faisant varier : (a) la vitesse de centrifugation pour 1 min de centrifugation, A : 2000 tr/min B : 13000 tr/min , (b) le temps de centrifugation pour une vitesse de 3000 tr/min C : 1 min D : 10 min. Les traits verticaux indiquent la phase rutile.</i>	45
2.2	<i>Spectres Raman des poudres de TiO₂ Degussa P25 broyées pendant 0, 5, 15 et 30 minutes (de bas en haut). A : Anatase, R : Rutile et * : TiO₂ II</i>	47
2.3	<i>(a) Taille moyenne des particules d'anatase formées à différents pH et forces ioniques ([NaCl] = 0,5 mol.L⁻¹) après 24 heures (●) et après une semaine à 60°C(○). □ : Taille moyenne après une semaine à 60°C et une force ionique ajustée avec une solution de NaCl à 3 mol.L⁻¹. (b) Variation de la densité de charges de surfaces de particules d'anatase formées à un pH = 3 après 3 jours à 60°C. Les mesures ont été effectuées à 25°C et une force ionique ajustée à 0,01 mol.L⁻¹ par addition de NaNO₃. Données tirées de [14].</i>	50
2.4	<i>Cliché MET d'un nanocristal de TiO₂ de structure anatase obtenu par thermohydrolyse activée par chauffage micro-ondes pour une puissance de 500 W et un temps de synthèse de 30 secondes d'après [51].</i>	51
2.5	<i>Clichés MET d'une poudre de TiO₂ synthétisée à partir d'isopropoxyde de titane en présence d'acide fluorhydrique par thermohydrolyse micro-ondes d'après [99]. Le temps de synthèse est de 2 heures pour une puissance de 60 W.</i>	52

2.6	<i>Image MET de nanocristaux de TiO_2 obtenus à partir de précurseurs organométalliques pour une température de synthèse de 120°C d'après [102].</i>	54
2.7	<i>Spectre Raman de la poudre brute de TiO_2 obtenue par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane.</i>	57
2.8	<i>(a) Perte de masse de la poudre brute de TiO_2 « chimie douce » lors d'une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'air reconstitué ($0,16 \text{ L}/\text{min}$), (b) dérivée ATG de la poudre brute de TiO_2 « chimie douce ».</i>	58
2.9	<i>Spectres Raman des poudres de TiO_2 « chimie douce » traitées thermiquement à 300°C sous flux d'air reconstitué ($0,2 \text{ L}/\text{min}$) pendant 2, 4, 6, 15 heures (de bas en haut). La rampe de température est de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.</i>	59
2.10	<i>Diffractogrammes de la poudre brute et des poudres de TiO_2 « chimie douce » traitées thermiquement à 300°C sous flux d'air reconstitué ($0,2 \text{ L}/\text{min}$) pendant 2, 4, 6, 15 heures (de bas en haut).</i>	60
2.11	<i>(a) Cliché MET de la poudre de TiO_2 anatase traitée pendant 6 heures à 300°C. (b) Traitement dans l'espace de Fourier du cliché MET de la poudre de TiO_2 anatase traitée pendant 6 heures à 300°C. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)</i>	61
2.12	<i>Evolution (a) du pic de diffraction X (101) , (b) de la raie Raman $E_{g(\text{ref})}$ d'une poudre traitée à 300°C pendant un palier de 6 heures (●), un palier de 15 heures (■) et un cristal d'anatase gros grains (-).</i>	62
2.13	<i>(a) Spectres de la poudre de TiO_2 obtenue par hydrolyse de l'isopropoxyde de titane puis traitée à 300°C. (b) Distribution de taille de cette même poudre de TiO_2. De bas en haut, CD-04 (■), CD-06 (●), CD-15 (▲).</i>	64
2.14	<i>Schéma d'un micelle, d'une microémulsion de type eau dans l'huile et d'une microémulsion de type huile dans l'eau d'après [106].</i>	65
2.15	<i>Schéma de la formation de nanoparticules par microémulsion inverse d'après [109].</i>	66
2.16	<i>Analyse thermogravimétrique du tensioactif NP-5, pour une rampe de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'azote.</i>	68
2.17	<i>(a) Perte de masse pour les poudres ME-1 (■) et ME-2 (-) lors d'une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'oxygène ($0,16 \text{ L}/\text{min}$), (b) dérivée ATG pour les poudres ME-1 (■) et ME-2 (-).</i>	69
2.18	<i>(a) Diffractogrammes des poudres ME-1T et ME-2T (de haut en bas), (b) Spectres Raman des poudres ME-1T et ME-2T (de bas en haut).</i>	70
2.19	<i>Micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T (a) en champ clair, (b) en champ sombre. La barre d'échelle correspond à 50 nm. (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)</i>	70
2.20	<i>(a) Micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T, (b) Traitement dans l'espace de Fourier de la micrographie MET de la poudre de TiO_2 anatase ME-1T. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)</i>	71

2.21	(a) Spectres bruts de la poudre de TiO_2 obtenue par microémulsion inverse : de bas en haut, ME-1T (■), ME-2T (●), (b) Distribution de taille de la poudre de TiO_2 obtenue par microémulsion inverse : de bas en haut, ME-1T (■), ME-2T (●).	73
2.22	Diagramme schématique Pression-Température de l'eau. C est le point critique et SC indique le milieu supercritique.	75
2.23	Schéma du dispositif de synthèse hydrothermale en continu.	79
2.24	Diffractogrammes des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale. De bas en haut : HT-1 à HT-8. Les traits verticaux indiquent les réflexions de l'anatase (fiche ICDD 021-1272) et le trait en pointillés la raie (110) du rutile (fiche ICDD 034-0180).	81
2.25	(a) Evolution du paramètre de maille a_{exp} , (b) Evolution du paramètre de maille c_{exp} en fonction de la taille des cristallites. Le trait horizontal indique le paramètre de maille théorique de TiO_2 stœchiométrique : $a_{\text{théo}} = 3,7852 \text{ \AA}$ et $c_{\text{théo}} = 9,5139 \text{ \AA}$. Les valeurs de paramètres de maille a et c sont représentés par : (■) pour ce travail, (▲) pour le travail de Tonejc [132].	82
2.26	Images MET de la poudre hydrothermale HT-4 (a) en champ clair (échelle : 20 nm), (b) en champ sombre (échelle : 50 nm). (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)	83
2.27	Images MET de la poudre hydrothermale HT-7 (a) en champ clair, (b) en champ sombre. (échelle : 20 nm). (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)	83
2.28	Image MET haute résolution de la poudre HT-7. (Appareil utilisé : JEOL 2010, 200 kV, LRRS)	84
2.29	Spectres Raman des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale continue. De bas en haut : HT-1 à HT-8. Le trait vertical indique la position de la raie $E_{g(\text{ref})}$ dans le cristal massif. (Le spectre HT-8 n'a été enregistré qu'entre 0 et 450 cm^{-1} .)	86
2.30	(a) Déplacement $\Delta = E_g - E_{g(\text{ref})}$ par rapport à la position de référence de la bande $E_{g(\text{ref})}$ ($E_{g(\text{ref})} = 142 \text{ cm}^{-1}$ pour [11], 143 cm^{-1} pour [12]) de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par DRX, (b) Elargissement par rapport à la largeur à mi-hauteur de référence (7 cm^{-1} pour [11, 12]) de la bande $E_{g(\text{ref})}$ de TiO_2 anatase en fonction de la taille des cristallites calculée par DRX d'après Kelly et al. ● [11], Zhu et al. ▼ [12], synthèse chimie douce □, synthèse microémulsion inverse ○, synthèse hydrothermale △. Le trait plein représente le modèle de confinement de phonons.	88
2.31	(a) Spectres bruts des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale en continu (b) Distribution de taille des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale en continu.	89

2.32	<i>Distribution granulométrique obtenue à partir du pic « basses fréquences » en spectroscopie Raman (-) et par comptage manuel sur une centaine de grains à partir d'un cliché MET (a) poudre HT-4 (b) poudre HT-7.</i>	90
2.33	<i>Excès de transmission dans l'infrarouge lointain des poudres HT-3 (○) et HT-7 (-).</i>	92
2.34	<i>Excès d'absorption pour les poudres (a) HT-3, (b) HT-7.</i>	92
2.35	<i>Principe de la photocatalyse hétérogène pour un nanocristal de TiO_2, d'après [135].</i>	94
2.36	<i>Schéma du réacteur utilisé lors des tests photocatalytiques.</i>	96
2.37	<i>(a) Taux de conversion de la MEK et (b) de la sélectivité en CO_2 pour les poudres hydrothermales HT-6 (●), HT-7 (■) et le poudre Degussa P25 (-).</i>	97
3.1	<i>Diffractogramme de la nanopoudre de ZnS obtenue par précipitation à partir de sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de sulfure de sodium Na_2S.</i>	103
3.2	<i>Image de microscopie électronique en transmission en haute résolution des nanocristaux de ZnS. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV) .</i>	104
3.3	<i>Spectre Raman de la poudre de ZnS préparée par précipitation à partir de sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de sulfure de sodium Na_2S.</i>	105
3.4	<i>(a) Pic basses fréquences de la poudre ZnS, (b) Distribution de taille déduite du pic basses fréquences de la poudre ZnS.</i>	105
3.5	<i>Absorption de la poudre de ZnS en suspension dans l'éthanol. En bas : Spectre d'absorption de l'éthanol seul, en haut : spectre d'absorption de la poudre de ZnS dispersée dans l'éthanol</i>	106
3.6	<i>(a) Cliché MET de la poudre B de SnO_2, (b) Traitement dans l'espace de Fourier de la micrographie MET de la poudre de cassitérite SnO_2 B. (Photo : P. Perriat, INSA Lyon, JEOL 2010 FEG 200kV)</i>	108
3.7	<i>Diffractogrammes de la poudre SnO_2 A et SnO_2 B.</i>	109
3.8	<i>Spectres Raman des poudres de cassitérite A et B.</i>	110
3.9	<i>Distribution de taille déduite du spectre Raman des poudres : (a) SnO_2 A, (b) SnO_2 B.</i>	110
4.1	<i>Construction de Wulff de l'anatase d'après [161, 162].</i>	114
4.2	<i>Structure hypothétique des couches d'eau sur une surface idéale de TiO_2 déduite des observations en RMN du proton d'après [166].</i>	115
4.3	<i>Structure de l'eau sur la surface de TiO_2 d'après [167].</i>	116
4.4	<i>Activation de la poudre TiO_2 HT-4 jusqu'à une température de 250°C sous un vide dynamique de 10^{-5} mbar.</i>	118
4.5	<i>(a) Evolution de la perte de masse de nanocristaux de TiO_2 anatase en fonction de leur taille et à une température donnée (chauffage 2 heures sous air), (b) Evolution de la taille de nanocristaux de TiO_2 anatase après chauffage à une température donnée pendant 2 heures d'après [168].</i>	119

4.6	<i>Isotherme d'adsorption-désorption d'eau sur TiO₂ HT-4 à 25°C.</i>	120
4.7	<i>Spectres XPS du pic O 1s des poudres de TiO₂ synthétisées : (a) par précipitation à partir de l'isopropoxyde de titane puis traitée 15 heures sous flux d'air reconstitué : CD-15, (b) par microémulsion inverse ME-1T, par synthèse hydrothermale en continu (c) HT-6 et (d) HT-7. (Appareil utilisé : AES-ESCA-ELS-MAG2, K_α Al, résolution 1,2 eV, LRRS)</i>	122
4.8	<i>Dérivée de l'isotherme d'absorption d'argon sur la poudre HT-4.</i>	126
4.9	<i>Dérivée de l'isotherme d'absorption d'azote sur la poudre HT-4. Les quatre raies situées vers $\ln(P/P_0)=-10$ permettent d'ajuster le fonds qui correspond à une adsorption multicouche.</i>	126
4.10	<i>Dérivée de l'isotherme d'absorption d'eau sur la poudre HT-4.</i>	127
4.11	<i>(a) Variations relatives du paramètre de maille de nanocristaux de maghémite γ-Fe₂O₃ ($d_{DRX} = 11$ nm) lors de l'adsorption de vapeur d'eau , (b) Schéma hypothétique de l'organisation des couches d'eau lors de l'adsorption expliquant la variation non monotone du paramètre de maille d'après [7, 173].</i>	129
4.12	<i>Spectres Raman de la bande $E_{g(ref)}$ sur l'échantillon HT-2 : (1) à température ambiante et pression ambiante, (2) après 12 heures sous une pression de 2.10^{-2} mbar à température ambiante, (3) sous une pression de 2.10^{-2} mbar et une température de 200°C, (4) sous une pression de 2.10^{-2} mbar à température ambiante après 20 heures d'activation à 200°C. Ces spectres ont été normalisés.</i>	130
4.13	<i>Evolution des contraintes de la maghémite γ-Fe₂O₃ en fonction de la pression relative de vapeur d'eau.</i>	132
4.14	<i>Spectres Raman « basses fréquences » sur l'échantillon HT-2 : (1) à température ambiante et pression ambiante, (2) après 12 heures sous une pression de 2.10^{-2} mbar à température ambiante . Le pic à 15 cm^{-1} correspond à une raie plasma du laser.</i>	133
4.15	<i>Energie des modes de vibrations en fonction de e/R. e est l'épaisseur de la coquille d'eau et R le diamètre de la nanoparticule de TiO₂ ($R \simeq 3$ nm). Les traits horizontaux représentent les énergies de vibrations de la particule de TiO₂ seule. Les modes de vibrations de l'ensemble TiO₂/eau sont représentés par des cercles ; les croix indiquent les modes de vibrations de l'eau seule. ω est la fréquence du mode de vibration, v_T est la vitesse du son transverse pour TiO₂.</i>	134
B.1	<i>Ajustement de la raie $E_{g(ref)}$ à 144 cm^{-1} de TiO₂ (poudre hydrothermale HT-4) par une fonction lorentzienne.</i>	161
C.1	<i>Paramètres représentatifs d'une raie de diffraction.</i>	166
C.2	<i>Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement d'une raie de diffraction.</i>	167

D.1	(a) Micrographie MET de la poudre de SnO_2 B, (b) Cliché de diffraction de la poudre de SnO_2 B obtenu par transformée de Fourier, (c) Application des masques sur le cliché de diffraction pour sélectionner une famille de plans, (d) Image de la poudre de SnO_2 obtenue par transformée de Fourier inverse, (e) Image finale obtenue en jouant sur les contrastes.	173
-----	---	-----

Liste des tableaux

1.1	<i>Fréquences des différentes bandes Raman de TiO_2 anatase et rutile.</i>	14
1.2	<i>Vitesses du son longitudinales v_L et transverses v_T pour TiO_2 rutile, ZnS et SnO_2.</i>	28
1.3	<i>Valeurs du coefficient A_ℓ pour le mode fondamental $\ell = 0$ et le mode $\ell = 2$.</i>	28
1.4	<i>Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane.</i>	33
1.5	<i>Données cristallographiques du dioxyde d'étain.</i>	34
1.6	<i>Données cristallographiques des phases sphalérite et wurtzite du sulfure de zinc.</i>	36
2.1	<i>Conditions de synthèse de TiO_2 par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane.</i>	56
2.2	<i>Tailles des cristallites de l'oxyde de titane TiO_2 anatase traité thermiquement à 300°C, sous air, après une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant différents temps de paliers. La taille des domaines cohérents de diffraction X est obtenue à partir de la méthode d'Halder-Wagner [105].</i>	60
2.3	<i>Tailles des cristallites de l'oxyde de titane TiO_2 anatase obtenu par hydrolyse du l'isopropoxyde de titane et traité thermiquement à 300°C, sous air, pendant différents temps de paliers. Les tailles sont déterminées par DRX (méthode de Halder-Wagner) et par spectroscopie Raman à partir de la position $d_{\text{Raman},\omega_0}$, d'une part, et de la largeur à mi-hauteur $d_{\text{Raman},\Gamma_0}$, d'autre part.</i>	63
2.4	<i>Conditions de synthèse de TiO_2 par microémulsion inverse.</i>	67
2.5	<i>Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres de TiO_2 préparées par microémulsion inverse et traitées à 500°C. La taille des domaines cohérents de diffraction X et les paramètres de maille ont été calculés à l'aide du logiciel Topas[®] (Annexe C).</i>	72
2.6	<i>Paramètres de synthèse des différentes poudres de TiO_2 obtenues par voie hydrothermale continue. Seule la poudre HT-8 a été obtenue dans des conditions supercritiques ($T_c=374,1^\circ\text{C}$ et $P_c=22,1\text{ MPa}$).</i>	79
2.7	<i>Caractéristiques structurales et morphologiques des poudres de TiO_2 obtenues par synthèse hydrothermale. Les paramètres de maille théoriques sont $a_{\text{théo}} = 3,7852\text{ \AA}$ et $c_{\text{théo}} = 9,5139\text{ \AA}$.</i>	80
2.8	<i>Position ω_0 et largeur à mi-hauteur Γ_0 de la bande $E_{g(\text{ref})}$ pour les poudres de TiO_2 synthétisées par voie hydrothermale et en continu.</i>	86

2.9	<i>Données XPS et taux d'adsorption du MEK et de H₂O pour les poudres HT-6, HT-7 et Degussa P25.</i>	97
3.1	<i>Tailles des nanocristaux de ZnS obtenus par précipitation déterminées à partir du logiciel Topas[©] pour d_{Topas}, par la méthode de Halder-Wagner d_{HW} (voir annexe C) et de la surface spécifique pour d_{BET}.</i>	103
3.2	<i>Conditions de synthèse des poudres de SnO₂. La concentration en HCl a été fixée à 0,1M. La durée de chauffage micro-ondes est de 60 secondes. La contre-pression d'argon est de 4 bar.</i>	107
3.3	<i>Taille des cristallites des poudres de cassitérite A et B. d_{DRX} est déterminée à partir du logiciel Topas[©] (Annexe C). Les paramètres de maille théoriques sont égaux à $a_{théo} = 4,737 \text{ \AA}$ et $c_{théo} = 3,186 \text{ \AA}$.</i>	108
4.1	<i>Quantification XPS, en pourcentages atomiques, de l'oxygène de réseau $x_{O^{2-}}$, des groupes hydroxyles x_{OH} et du titane $x_{Ti^{4+}}$ ainsi que la formule générale TiO_x pour les poudres CD-15, ME-1T, HT-6 et HT-7.</i>	121
4.2	<i>Ensemble des paramètres d'affinements des isothermes d'adsorption d'argon, d'eau et d'azote obtenu avec la méthode D.I.S. sur la poudre HT-4.</i>	125
4.3	<i>Position et largeur à mi-hauteur de la bande $E_{g(ref)}$ avant, pendant et après une activation de 20 heures à 200°C sous un vide primaire.</i>	131
C.1	<i>Fonctions mathématiques généralement utilisées pour l'affinement des profils de raies.</i>	166

Titre : Synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.

Résumé : L'objet de cette thèse est l'étude par spectroscopie Raman de la taille et la distribution de taille de nanopoudres de TiO_2 anatase. L'utilisation de plusieurs techniques de synthèse (chimie douce, microémulsion inverse, synthèse hydrothermale continu) a permis d'obtenir des matériaux dont la taille (de 3 à 20 nm), la forme, la phase sont parfaitement contrôlées et avec une distribution de taille resserrée. L'utilisation des modes optiques à travers le suivi de la raie E_g de l'anatase est la méthode la plus employée pour déterminer la taille des nanocristaux. Cependant, cette raie est entre autres sensible à la non-stoechiométrie. Afin de s'affranchir de ces effets, l'analyse des modes acoustique a été réalisée. Les distributions de taille obtenues par spectroscopie Raman sont comparées avec celles obtenues par MET. L'influence de l'état d'adsorption de la surface des nanocristaux de TiO_2 a également été étudiée par spectroscopie Raman *in situ*.

Mots clés : TiO_2 , Anatase, Nanoparticules, Chimie douce, Synthèse hydrothermale en continu, Monodisperse, Spectroscopie Raman, Spectroscopie Raman basses fréquences, Adsorption d'eau, Propriétés de surface, Spectroscopie Raman *in situ*.

Title : Syntheses of TiO_2 anatase nanocrystals with controlled size distribution. Influence of the crystallites size on the Raman spectrum and investigation of surface properties.

Abstract : The determination of the size and the size distribution of anatase TiO_2 nanopowders using Raman spectroscopy is presented. Several synthesis methods (soft chemistry, water-in-oil microemulsion, continuous hydrothermal synthesis) are used in order to control the size (from 3 to 20 nm), shape, phase and size distribution. The shift and width of the anatase E_g peak are often used to obtain the nanoparticles size. However, this peak is also sensitive to nonstoichiometry and others parameters. Low-frequency Raman scattering does not suffer from this problem. Size distributions obtained by Raman spectroscopy and MET micrographs are compared. Finally, *in situ* Raman spectroscopy is used to study the surface adsorption influence on TiO_2 nanocrystals.

Key words : TiO_2 , Anatase, Nanoparticles, Soft chemistry, Continuous hydrothermal synthesis, Monodispersity, Raman spectroscopy, Low-frequency Raman spectroscopy, Water adsorption, Surface properties, *In situ* Raman spectroscopy.

