



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide. Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO<sub>2</sub>

David Riassetto

## ► To cite this version:

David Riassetto. Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide. Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO<sub>2</sub>. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00460932v2

**HAL Id: tel-00460932**

**<https://theses.hal.science/tel-00460932v2>**

Submitted on 2 Jun 2010

**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.

**THÈSE**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Institut Polytechnique de Grenoble**

Spécialité : « **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie** »

préparée au **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP)**

dans le cadre de l'Ecole Doctorale I-MEP<sup>2</sup>

« Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production »

présentée et soutenue publiquement  
par

**David RIASSETTO**

le 27 Novembre 2009

***Fonctionnalisation de surface par chimie douce en  
solution liquide  
Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et  
revêtements TiO<sub>2</sub>***

Directeur de thèse : **Michel LANGLET**

**JURY**

M. Michel PONS	Président
M. Jean-Marie HERRMANN	Rapporteur
M. Francis MAURY	Rapporteur
M. Michel LANGLET	Directeur de thèse
M. Nicolas ALONSO-VANTE	Examineur
M. Jean-Claude PLENET	Examineur



*À mon épouse, Caroline, sans qui je n'en serai pas là*

*À mes parents et à mon frère qui ont toujours été présents pour moi*



## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des matériaux et du génie physique (LMGP) à Grenoble. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ses directeurs successifs François Weiss et Bernard Chenevier pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Au cours de ma thèse j'ai également enseigné en tant que moniteur puis ATER au sein de l'École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (ENSPG) qui est devenue par la suite l'école de PHysique, d'ELectronique et de MATériaux (PHELMA) de Grenoble. Je remercie les directeurs de ces deux écoles, respectivement Messieurs Roland Madar et Pierre Benech pour m'avoir permis d'enseigner au sein de leurs établissements. Merci également à Roland Madar pour ses nombreux conseils prodigués autour d'un café.

Je tiens à remercier très chaleureusement mon « chef », Michel Langlet pour m'avoir encadré durant ces années, d'abord en stage de DEA puis en thèse. Ta disponibilité, même lorsque je venais te déranger lors d'une pause cigarette, et ta patience envers moi ont été incommensurables. Ta rigueur scientifique, et ta pédagogie, m'ont guidé au cours de ce travail dans lequel tu m'as laissé une grande autonomie tout en sachant me remettre sur les rails lorsque nécessaire. Nos oppositions, contradictions et confrontations, parfois vives, ont permis d'affiner ma réflexion et d'améliorer grandement ce travail de thèse. Tu as également su me remotiver lors des moments difficiles et grâce à toi j'ai pu mener à bien ce travail de recherche. Pour finir, tu as su amplifier mon goût pour les voyages au travers de nos pérégrinations scientifiques en France (beaucoup) et à l'étranger (moins, malheureusement). Pour tout cela, je te serai éternellement reconnaissant.

Je remercie Monsieur Michel Pons, directeur du laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP), d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Messieurs Jean-Marie Herrmann, directeur adjoint de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), et Francis Maury, directeur du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), pour avoir accepté la charge d'être rapporteurs de cette thèse et donc pour le temps qu'ils ont consacré à lire avec grande minutie ce manuscrit, mais aussi pour leurs conseils dispensés au cours de la soutenance de cette thèse. Merci à Messieurs Nicolas Alonso-Vante, du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), et Jean-Claude Plenet, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure (LPMCN) pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit et de faire parti de mon jury de thèse.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe sol-gel du LMGP et je tiens à remercier chaleureusement les membres (anciens ou actuels) de cette formidable équipe. Siriwan pour m'avoir transmis tout le savoir sol-gel antérieur à mon arrivée. Cyril, pour avoir posé les fondations de ce qui deviendra mon sujet de thèse. Manu, alias « le gros », pour ton tempérament flegmatique qui aide à faire retomber la pression quand tu n'es pas d'humeur

bougonne ou en train de défendre tes positions footballistiques saugrenues (supporter le PSG, quelle idée !). Samir, alias « Steven », pour ton caractère dynamisant à l'opposé de celui de Manu, mais également pour cette inoubliable visite guidée de ton pays natal. Mouna dont le tempérament médian entre ceux de Manu et Samir apporte l'équilibre et la sérénité nécessaire à notre équipe. Claire, pour avoir été, de loin, la meilleure stagiaire qu'il m'a été donné d'encadrer au cours de ma thèse, mais également pour avoir avancé mon travail tandis que je prenais du repos forcé. Bien évidemment une équipe ne serait rien sans son sélectionneur, et je tiens donc à te féliciter Michel pour tes choix et te re-remercier pour m'avoir permis d'être un des membres de cette équipe.

Je tiens à remercier Francine Roussel du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) pour ses splendides images de microscopie électronique à balayage qui ont de quoi rendre jaloux les plus talentueux des photographes et également pour m'avoir inculqué les secrets de cette technique afin que je puisse l'enseigner aux étudiants de PHELMA.

Je remercie Françoise Hippert du LMGP/PHELMA pour son aide et tout le temps qu'elle m'a consacré afin de réaliser les caractérisations par magnétométrie à SQUID, mais également pour sa disponibilité doublée de pédagogie lors de la rédaction de la partie correspondante à ces expérimentations.

Merci à Hervé Roussel et Stéphane Coindeau du CMTC pour les caractérisations par diffraction des rayons-X, à Odette Chaix du LMGP pour les mesures Raman, à Laetitia Rapenne du LMGP pour les études par microscopie électronique en transmission, et à Gregory Berthomé du SIMaP pour les caractérisations par spectrométrie de photoélectrons-X.

Je tiens à remercier Alain Denoyelle du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Materiaux (LEPMI) pour son aide et ses conseils concernant les caractérisations photoélectrochimiques, ainsi que Fabrice Micoud, Marian Chatenet et Frédéric Maillard du LEPMI pour leur collaboration fructueuse dans le domaine de l'électrochimie des nanoparticules.

Merci à tous les personnels non permanent du LMGP pour leur bonne humeur et leur talent de pâtissier qui ont permis d'adoucir les fins de semaines : Cécile, Mathieu, Isabelle, Frédéric, Thomas, Rached, Virginie, Yann et tous les autres...

Je remercie également tous les personnels du LMGP et de l'école PHELMA avec qui j'ai collaboré de près ou de loin, et plus particulièrement Georges Kapelski.

Enfin, je tiens à remercier vivement les personnels des services de neurochirurgie et de réanimation de l'hôpital de la Tronche sans qui je n'aurais jamais fini cette thèse.

## *Sommaire*

Introduction générale.....	15
Chapitre I - Oxyde de titane et procédé sol-gel.....	21
Sommaire.....	23
I/ Introduction.....	24
II/ Le TiO <sub>2</sub> .....	25
1/ Présentation générale.....	25
2/ Propriétés physico-structurales.....	26
3/ Exploitation des propriétés semiconductrices du TiO <sub>2</sub> .....	27
4/ Activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	30
III/ Le sol-gel.....	36
1/ Principe des réactions en phase liquide.....	37
2/ Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel.....	40
3/ Traitements thermiques.....	43
IV/ Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	46
Chapitre II - Nanoparticules de métal noble et photochimie en solution liquide.....	49
Sommaire.....	51
I/ Introduction.....	52
II/ Les métaux nobles : généralités.....	53
1/ Le Platine.....	53
2/ L'Argent.....	54
3/ L'Or.....	55
III/ Propriétés spécifiques et applications des nanoparticules de métal noble	56

1/ Introduction .....	56
2/ Propriétés électroniques .....	56
3/ Propriétés magnétiques .....	57
4/ Propriétés thermiques.....	58
5/ Propriétés catalytiques .....	59
6/ Propriétés optiques : plasmons de surface .....	60
IV/ Elaboration de nanoparticules de métal noble.....	64
1/ Approche « top-down ».....	64
2/ Approche « bottom-up » .....	67
V/ Photochimie en solution liquide .....	70
VI/ Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	76
<b>Chapitre III - Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>83</b>
Sommaire .....	85
I/ Introduction .....	86
II/ Techniques de microscopie.....	86
1/ Microscopie optique.....	86
2/ Microscopie électronique à balayage.....	87
3/ Microscopie électronique en transmission.....	88
4/ Microscopie à force atomique.....	89
III/ Caractérisations spectrométriques .....	90
1/ Spectrométrie UV-Visible.....	90
2/ Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier .....	92
3/ Spectrométrie Raman .....	94
4/ Spectrométrie X à sélection d'énergie .....	95
5/ Spectrométrie de photoélectrons X.....	97
IV/ Diffraction des rayons X .....	101

V/ Ellipsométrie monochromatique.....	103
VI/ Caractérisation photocatalytique .....	107
VII/ Conclusion.....	111
Références bibliographiques.....	112
<b>Chapitre IV - Formulation de solutions sol-gel TiO<sub>2</sub> et application au dépôt de couches minces photocatalytiques .....</b>	<b>113</b>
Sommaire .....	115
I/ Introduction .....	116
II/ Elaboration d'une solution mère de TiO <sub>2</sub> .....	117
III/ Elaboration d'une suspension cristalline de TiO <sub>2</sub> .....	120
1/ Considérations générales.....	120
2/ Premier protocole de dispersion et d'échange de solvant .....	123
3/ Deuxième protocole de dispersion et d'échange de solvant .....	127
4/ Caractéristiques des cristallites issues des solutions CS .....	129
IV/ Couches minces photocatalytiques TiO <sub>2</sub> MS et CS .....	131
1/ Dépôt pas spin-coating .....	131
2/ Activité photocatalytique des couches TiO <sub>2</sub> MS et CS.....	136
V/ Conclusion .....	139
Références bibliographiques.....	141
<b>Chapitre V - Etudes structurales de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> ...</b>	<b>143</b>
Sommaire .....	145
I/ Introduction .....	146
II/ Considérations générales et mode opératoire .....	146
III/ Diffraction des rayons X (XRD).....	148
1/ Cristallisation .....	148
2/ Croissance cristalline .....	151

3/ Effets de contrainte .....	154
IV/ Spectrométrie Raman .....	158
V/ Mesures ellipsométriques .....	163
VI/ Discussion.....	167
VII/ Conclusions .....	168
Références bibliographiques.....	170
<b>Chapitre VI - Etudes optiques de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>173</b>
Sommaire .....	175
I/ Introduction .....	176
II/ Considérations générales et mode opératoire .....	176
III/ Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission.....	177
IV/ Etude du gap énergétique .....	180
1/ Introduction.....	180
2/ Etude préliminaire de dépôts sol-gel multicouches à épaisseur variable.....	181
3/ Détermination du gap à partir de mesures par transmission UV-Visible.....	185
4/ Détermination du gap à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique.....	188
5/ Discussion .....	189
V/ Conclusions.....	191
Références bibliographiques.....	192
<b>Chapitre VII - Etude de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> photoplatinisées</b>	<b>195</b>
.....	195
Sommaire .....	197
I/ Introduction .....	198
II/ Méthode de photoplatinisation.....	200
III/ Caractérisation morphologique.....	201

IV/ Nature chimique des particules de platine.....	204
V/ Analyse des résidus de photoplatinisation.....	207
1/ Adsorption des résidus .....	207
2/ Décomposition thermique des résidus de photoplatinisation.....	209
3/ Désorption du CO .....	211
VI/ Activité photocatalytique des couches minces photoplatinisées.....	213
1/ Mesure de l'activité.....	213
2/ Influence d'un traitement post-platinisation : discussion.....	214
VII/ Conclusion.....	216
Références bibliographiques.....	217
<b>Chapitre VIII - Mécanismes photochimiques impliqués lors de la formation des nanoparticules de platine .....</b>	<b>219</b>
Sommaire .....	221
I/ Introduction .....	222
II/ Protocole de photoplatinisation des couches minces sol-gel TiO <sub>2</sub> .....	222
III/ Etude des mécanismes de photoplatinisation .....	223
1/ Effet de la concentration en platine.....	223
2/ Effet de la durée de photoplatinisation.....	226
3/ Etude approfondie de solutions concentrées à 860 µM .....	229
4/ Discussion .....	234
IV/ Formation de nanoparticules de platine en solution liquide.....	235
1/ Etude spectroscopique.....	235
2/ Discussion .....	239
V/ Etude des nanoparticules formées en solution.....	240
1/ Morphologie et nature chimique des nanoparticules de platine.....	240
2/ Propriétés structurales des nanoparticules de platine.....	242

3/ Discussion .....	244
VI/ Etude de différents processus de dispersion post-photolyse .....	247
VII/ Stabilité des suspensions colloïdales formées par photolyse .....	249
VIII/ Conclusion .....	253
Références bibliographiques .....	254
<b>Chapitre IX - Phénomènes régissant la photoactivité des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> platinisées .....</b>	<b>255</b>
Sommaire .....	257
I/ Introduction .....	258
II/ Protocoles expérimentaux .....	258
1/ Platinisation in-situ .....	259
2/ Platinisation en deux étapes .....	259
III/ Activité photocatalytique des couches MS photoplatinisées .....	259
1/ Définition des constantes cinétiques apparentes .....	259
2/ Evolution de l'activité photocatalytique des couches photoplatinisées .....	261
IV/ Activité photocatalytique de couches minces platinisées à l'aide de la méthode 2Pt .....	263
1/ Cas général de couches minces TiO <sub>2</sub> MS .....	263
2/ Cas particulier de couches minces TiO <sub>2</sub> CS .....	265
V/ Discussion .....	267
1/ Cinétiques birégimes des couches minces platinisées .....	267
2/ Influence de la quantité de platine sur l'activité photocatalytique .....	268
VI/ Caractérisations photoélectrochimiques .....	273
1/ Photocourant .....	274
2/ Voltammétrie .....	279
3/ Discussion .....	282

VII/ Conclusion.....	284
Références bibliographiques.....	285
<b>Chapitre X - Autres propriétés et fonctionnalités des nanoparticules de platine .....</b>	<b>287</b>
Sommaire .....	289
I/ Introduction .....	290
II/ Propriétés magnétiques originales des nanoparticules de platine.....	290
1/ Introduction.....	290
2/ Protocole expérimental.....	291
3/ Mesures magnétiques .....	293
III/ Potentiel d'application électrochimique .....	299
1/ Fonctionnalisation d'électrodes en ITO avec des nanoparticules de platine .....	299
2/ Etude d'électrodes pour piles à combustibles .....	301
IV/ Conclusion .....	308
Références bibliographiques.....	310
<b>Chapitre XI - Elaboration de nanoparticules métalliques d'or et d'argent par voie photochimique.....</b>	<b>313</b>
Sommaire .....	315
I/ Introduction .....	316
II/ Méthodes expérimentales.....	316
1/ Supports TiO <sub>2</sub> .....	316
2/ Nanoparticules d'or.....	317
3/ Nanoparticules d'argent .....	317
III/ Suspensions colloïdales de nanoparticules d'or .....	318
1/ Mécanisme de réduction photolytique et stabilité des suspensions d'or.....	318
2/ Morphologie des particules .....	321

3/ Propriétés physico-chimiques et structurales des nanoparticules d'or.....	325
IV/ Dispersion de nanoparticules d'argent à la surface de couches minces TiO <sub>2</sub> .....	327
1/ Morphologie des nanoparticules d'argent.....	327
2/ Quantité d'argent dispersée à la surface des couches TiO <sub>2</sub> .....	332
3/ Nature chimique des nanoparticules d'argent.....	334
4/ Propriétés optique des nanoparticules d'argent dispersées à la surface de couches minces TiO <sub>2</sub> .....	335
V/ Exacerbation du signal Raman par les nanoparticules d'argent (effet SERS) .....	336
VI/ Photoargentisation de réseaux TiO <sub>2</sub> obtenus par photolithographie.....	337
VII/ Conclusion.....	340
Références bibliographiques.....	341
Conclusion générale .....	343
Annexe - Calcul du coefficient d'absorption et du gap de couches minces.....	351
I/ Rappels d'optique.....	353
1/ Transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact d'un même milieu à chacune des interfaces.....	353
2/ Transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact de deux milieux différents à chacune des interfaces.....	354
3/ Transmission d'un matériau semi-absorbant et semi-infini au contact d'un même milieu à chacune des interfaces.....	355
II/ Transmission d'une couche mince semi-absorbante sur un substrat transparent.....	356
Liste de publications.....	359

## **Introduction générale**



Ce travail de thèse présente deux facettes. Il a tout d'abord été guidé par les applications découlant des propriétés photocatalytiques de couches minces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), telles que des applications à des surfaces « autonettoyantes » qui motivent depuis de nombreuses années des études menées au LMGP dans le domaine du sol-gel. Par la suite, ce travail a progressivement évolué vers des études prospectives portant sur l'élaboration de nanoparticules métalliques (platine, or, argent) par des méthodes photochimiques et sur les fonctionnalités issues de ces nanoparticules.

Les propriétés de revêtements  $\text{TiO}_2$  découlant d'une exposition à un rayonnement UV, i.e. leur activité photocatalytique et leur super-hydrophilie photo-induite, entrent en synergie dans l'optique de former des surfaces dites autonettoyantes ou, de façon plus réaliste, des surfaces à entretien restreint. Ainsi, une contamination de surface peut être totalement ou partiellement réduite (ou rendue moins toxique) par photocatalyse, et les reliquats de photodécomposition peuvent être évacués par une simple opération de rinçage à l'eau sans recourir à un détergent. Au cours de la dernière décennie, les dispositifs autonettoyants à base de  $\text{TiO}_2$  ont démontré leur potentiel, que ce soit pour des applications en atmosphère extérieure, voire même intérieure. Ce sont donc les propriétés photocatalytiques de revêtements sol-gel  $\text{TiO}_2$  qui ont initialement guidé ce travail. Nous avons utilisé plusieurs protocoles sol-gel conduisant à l'élaboration de couches minces  $\text{TiO}_2$ . Ces protocoles, développés antérieurement au LMGP, ont fait l'objet de nouvelles optimisations, et les couches minces en découlant ont également fait l'objet d'études structurales et optiques complémentaires. Un travail de fond a ensuite été entrepris pour tester en quoi la dispersion de nanoparticules de platine métallique à la surface de ces revêtements permettrait d'accroître l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ . Il est en effet connu que la formation de barrières *Schottky* à l'interface  $\text{TiO}_2$ /platine augmente fortement l'activité photocatalytique via une séparation accrue des porteurs de charge photogénérés sous UV à l'origine de cette activité. Toutefois, si cet effet a été largement documenté au cours des dernières décennies pour des photocatalyseurs en poudre, il a très rarement été exploré dans le cas de couches minces photocatalytiques. Nous avons donc prospecté plusieurs protocoles de platinisation basés sur des méthodes de synthèse par voie photochimique. Les mécanismes impliqués dans l'élaboration des nanoparticules de platine ont fait l'objet d'études approfondies. Les différents protocoles ont ensuite été mis en œuvre pour étudier l'activité photocatalytique des couches minces  $\text{TiO}_2$  platinisées. Outre l'influence des particules de platine sur l'activité photocatalytique, il est également connu que des métaux nobles élaborés sous forme de nanoparticules présentent des propriétés originales très différentes de celles du métal à l'état

massif. Les protocoles mis au point pour le platine permettant d'isoler sélectivement les nanoparticules métalliques ou encore de les disperser à la surface de supports variés, nous sommes donc également intéressés à d'autres fonctionnalités découlant de ces particules et concernant les domaines du magnétisme et de l'électrochimie. Finalement, dans la logique de ces études prospectives, nous avons voulu tester en quoi les connaissances acquises au cours de cette thèse pouvaient nous permettre d'extrapoler à d'autres métaux nobles les protocoles mis au point pour le platine. Cette extrapolation a conduit à l'élaboration de nanoparticules d'or et d'argent par voie photochimique et nous avons également étudié certaines fonctionnalités optiques découlant de ces particules.

Ce manuscrit de thèse se découpe en onze chapitres.

Le **chapitre I** résume les principales propriétés de l'oxyde de titane et détaille plus particulièrement les principes régissant son activité photocatalytique. Nous y présentons ensuite dans ses grands principes la méthode sol-gel qui sera utilisée dans cette thèse pour élaborer des couches minces TiO<sub>2</sub>.

Les propriétés du platine, de l'or et de l'argent, à l'état massif ou lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanoparticules, sont présentées au **chapitre II**. Nous y décrivons ensuite les principales techniques usuellement utilisées pour élaborer ces nanomatériaux et les disperser à la surface d'un support solide, en nous attardant plus spécifiquement sur les méthodes photochimiques.

Dans le **chapitre III**, sont présentés les principes et appareillages des différentes méthodes de caractérisation utilisées routinièrement au cours de ce travail de thèse, et notamment, le protocole mis au point au LMGP pour caractériser les propriétés photocatalytiques des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>.

Le **chapitre IV** présente les protocoles sol-gel développés antérieurement au LMGP pour l'élaboration de couches minces TiO<sub>2</sub>, ainsi que des ajustements étudiés au cours de ce travail. Puis, nous exposons les conditions d'obtention de couches minces TiO<sub>2</sub> par spin-coating à partir de solutions sol-gel de type polymérique ou particulaire.

Afin de parfaire notre connaissance des couches sol-gel TiO<sub>2</sub>, il nous a tout d'abord semblé utile de compléter le travail antérieur mené au LMGP par de nouvelles études structurales. Ces études, décrites au **chapitre V**, portent plus particulièrement sur les mécanismes régissant les degrés de cristallisation et de densification des couches TiO<sub>2</sub>.

Toujours dans la même logique, nous présentons au **chapitre VI** des études complémentaires concernant les propriétés optiques de nos couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>, en

nous focalisant notamment sur leur gap optique et sur une méthode de détermination du gap particulièrement bien adaptée à des revêtements sol-gel multicouches. Les détails de mise au point de cette méthode sont décrits en annexe de ce manuscrit.

Le *chapitre VII* est dédié à des études de faisabilité visant à évaluer en quoi des nanoparticules de platine métallique distribuées à la surface de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> peuvent accroître l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> similairement à ce qui est usuellement rapporté pour des photocatalyseurs en poudre. Un premier protocole de platinisation par voie photochimique y est ainsi présenté et exploité.

Encouragés par nos premiers résultats, nous avons décidé d'approfondir notre connaissance des mécanismes photochimiques mis en œuvre dans la formation des nanoparticules de platine. Ces études, détaillées au *chapitre VIII*, montrent qu'il est possible d'envisager différents protocoles permettant de contrôler précisément la taille des particules de platine ainsi que leur quantité et leur taux de dispersion sur les couches TiO<sub>2</sub>.

Le *chapitre IX* montre en quoi un contrôle adapté de la quantité, la taille et le taux de dispersion des nanoparticules de platine en surface des couches minces TiO<sub>2</sub> influence l'activité photocatalytique des couches platinisées. Ces études, menées sur la base de caractérisations photocatalytiques et photoélectrochimiques, nous permettent de discuter des avantages et inconvénients de la platinisation sur l'activité des couches TiO<sub>2</sub>.

Nous avons également tiré profit des protocoles mis au point précédemment pour étudier des aspects n'ayant pas trait à la photocatalyse. Ainsi, le *chapitre X* présente des études discutant du magnétisme des nanoparticules de platine en liaison avec leur taille ainsi que du potentiel de ces particules en vue d'applications électrochimiques.

Le *chapitre XI* est finalement dédié à l'extrapolation des protocoles mis au point pour le platine en vue de former d'autres métaux nobles sous la forme de nanoparticules métalliques. Nous y présentons des premières études de faisabilité concernant des nanoparticules d'or et d'argent et y décrivons quelques propriétés optiques induites par ces particules.

Ce manuscrit se termine par une conclusion synthétique résumant les résultats majeurs obtenus au cours de cette thèse et les perspectives que ces travaux permettent d'envisager.



# **Chapitre I**

## **Oxyde de titane et procédé sol-gel**



## Sommaire

I/ Introduction .....	24
II/ Le TiO <sub>2</sub> .....	25
1/ Présentation générale .....	25
2/ Propriétés physico-structurales .....	26
3/ Exploitation des propriétés semiconductrices du TiO <sub>2</sub> .....	27
4/ Activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> .....	30
III/ Le sol-gel.....	36
1/ Principe des réactions en phase liquide .....	37
2/ Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel.....	40
a. Transformation sol ⇒ gel ⇒ xérogel.....	40
b. Cas général des matériaux monolithiques.....	42
c. Cas particulier des films minces.....	42
3/ Traitements thermiques .....	43
IV/ Conclusion .....	44
Références bibliographiques .....	46

## I/ Introduction

Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) suscite un vif intérêt industriel de par sa stabilité chimique, son bas coût et de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit. Ses différentes propriétés font de ce composé l'un des matériaux les plus courants dans la vie de tous les jours [1]. Il peut être synthétisé sous la forme de produits denses, ou au contraire très poreux dans le but d'obtenir un matériau à forte surface spécifique (rapport surface/volume). Indépendamment de sa densité, on le retrouve sous forme d'objets dont les dimensions caractéristiques vont de la dizaine de centimètres (cristaux, aérogels) au micromètre, voire plus récemment, quelques nanomètres notamment sous forme de poudres ou de films minces. Sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet aussi de fonctionnaliser facilement sa surface.

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux par chimie douce. Ce procédé permet la réalisation de nombreux matériaux, mais est principalement utilisé pour la réalisation d'oxydes métalliques et de composites hybrides organiques/inorganiques, dopés ou non. La gamme de mise en forme des matériaux obtenus est également très vaste. Cette méthode a été initialement développée, il y a près de quarante ans, dans le but d'obtenir des matériaux de structure vitreuse sans recourir à une fusion à haute température. Depuis, les progrès effectués dans la science sol-gel sont considérables et ont, entre bien d'autres aspects, conduit à la synthèse de matériaux nanostructurés, bio-inspirés, ou encore auto-organisés. Dans cette thèse, le procédé sol-gel a été mis en œuvre selon différentes approches pour élaborer des films  $TiO_2$  photocatalytiques.

Dans ce qui suit, nous résumons tout d'abord les principales propriétés de l'oxyde de titane, puis nous présentons la méthode sol-gel dans ses grands principes.

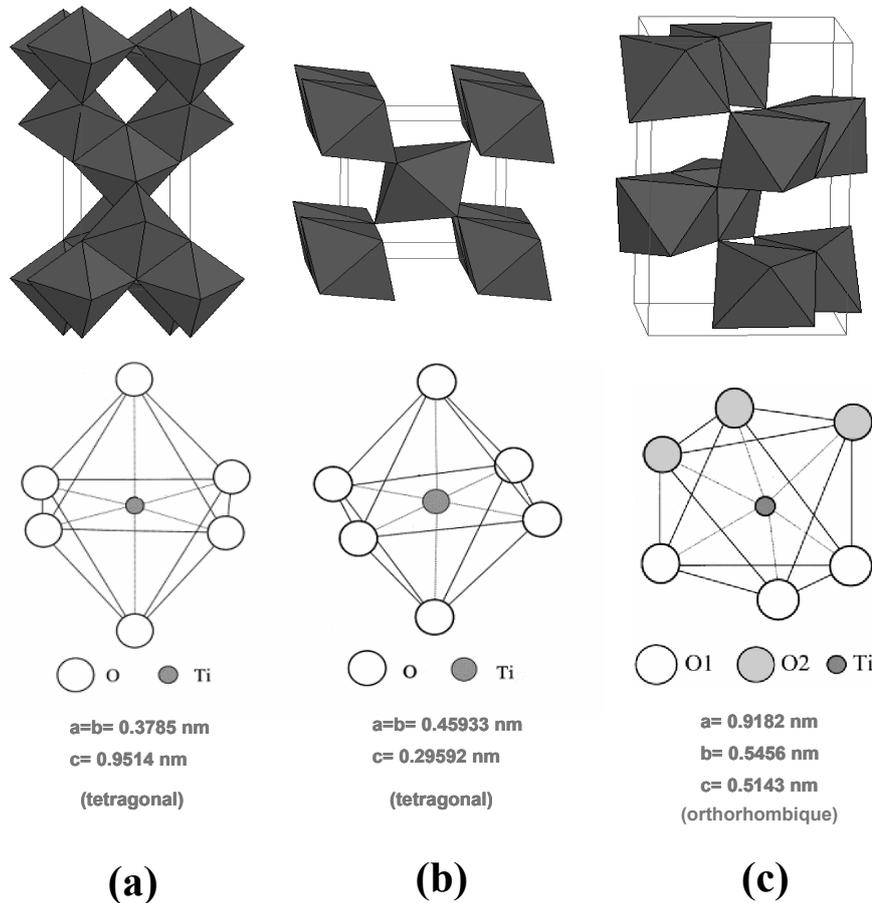
## IV/ Le TiO<sub>2</sub>

### 1/ Présentation générale

L'utilisation industrielle première du TiO<sub>2</sub> fût la coloration blanche, de peintures dans un premier temps, puis d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments (colorant E-171). Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme éléments entrant dans la constitution des crèmes solaires à haut indice de protection (particules de rutil) [1,2]. A l'heure actuelle, il sert aussi de catalyseur pour l'industrie chimique [3]. De part son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflet dans des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [4]. Le TiO<sub>2</sub> est utilisé avec succès pour des applications à la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant, ce qui permet de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [5]. Sa non toxicité et sa biocompatibilité avec le corps humain font qu'il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux [6]. Il est toutefois à noter que, comme pour l'ensemble des matériaux, des doutes subsistent sur l'aspect non toxique du TiO<sub>2</sub> lorsque celui-ci est élaboré sous forme de poudres de dimensions nanométriques. Sa stabilité chimique fait qu'il est aussi étudié en matériau de renforcement, voire de remplacement, pour la réalisation des cathodes de pile à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) [7,8]. Finalement, de nombreuses recherches sont menées sur ses propriétés photo-induites, visant à des applications dans les domaines de l'écologie (dépollution, autonettoyage, photobiocide) Parmi l'abondance des travaux dans ce domaine, qu'il serait impossible de détailler ici, on notera que ces aspects ont fait l'objet de nombreuses études au LMGP [9-14]. La dépollution ou encore l'autonettoyage reposent sur les propriétés photocatalytiques et photohydrophiles du dioxyde de titane sous rayonnement ultraviolet (*UV*). L'anatase est en particulier considéré comme l'oxyde semiconducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (rapport du taux de réaction en mole par seconde sur le flux photonique efficace en photons par seconde) [15,16]. Les propriétés photo-induites du TiO<sub>2</sub> concernent aussi le domaine de l'énergie propre via la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique des molécules d'eau et la production d'électricité dans des cellules photovoltaïques ou dans des piles à combustible [17-19].

Au vu de ces différents arguments, le dioxyde de titane est étudié dans de nombreuses applications basées sur ses propriétés photo-induites, lesquelles seront présentées plus en détail dans ce chapitre.

## 2/ Propriétés physico-structurales



**Figure I.1 :** Les structures cristallines du TiO<sub>2</sub> anatase (a), rutile (b) et brookite (c). En haut, les différentes mailles cristallographiques. En bas, les structures octaédriques des différents polymorphes ainsi que leurs paramètres de maille.

Le TiO<sub>2</sub> existe à l'état naturel sous trois types de structure cristallines (polymorphes) : le rutile et l'anatase, de structure tétragonale, et la brookite de structure orthorhombique (**figure I.1**). Le rutile est la phase la plus stable du TiO<sub>2</sub>, et cela à toutes températures et pour des conditions de pression allant jusqu'à 60 kBar [1,20]. La faible différence de l'énergie libre de Gibbs entre les trois phases indique que les polymorphes métastables (anatase et brookite) sont en fait presque aussi stable que le rutile à température et pression ambiante [1]. Ces trois polymorphes peuvent être décrits comme des réseaux reproduisant un motif octaédrique de

formulation  $\text{TiO}_6$ . Chaque octaèdre coordonne un atome de titane central à six atomes d'oxygène périphériques (**figure I.1**) [21]. Ces octaèdres de  $\text{TiO}_6$  sont faiblement déformés avec deux liaisons Ti-O légèrement plus grande que les quatre autres, et plusieurs angles O-Ti-O différents de  $90^\circ$  [22].

Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : le rutile et l'anatase. Ces deux composés contiennent respectivement six et douze atomes par maille [22]. Dans le rutile, chaque octaèdre est connecté à dix voisins alternativement par les sommets ou les arrêtes. Pour l'anatase, la coordination des octaèdres est moins compacte, et chacun n'est connecté qu'à huit voisins. Le rutile est donc le plus dense des polymorphes commerciaux du  $\text{TiO}_2$  avec une densité de  $4,25 \text{ g/cm}^3$  alors que celle de l'anatase est de  $3,894 \text{ g/cm}^3$  [21]. Les différences de structures cristallographiques induisent de nombreuses autres variations des propriétés physiques. Ainsi, les deux composés, rutile et anatase, sont des semiconducteurs dont la structure électronique exhibe une bande interdite (**gap**) de 3,03 eV avec une transition directe (le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés à la même position dans le réseau réciproque) pour le rutile, alors que l'anatase présente un gap indirect (extrema de bandes situés à des positions différentes du réseau réciproque) avec une valeur de 3,26 eV [1,22].

### 3/ Exploitation des propriétés semiconductrices du $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semiconducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de  $\text{TiO}_2$  sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [23]. Lorsqu'un semiconducteur reçoit un photon d'énergie  $h\nu$  supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite, le photon va être absorbé. Les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, et inversement pour les trous ( $h^+$ ) initialement présents dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques selon la **relation I-1**. Pour l'anatase, dont le gap est de 3,26 eV, ce mécanisme prend place à une longueur d'onde  $\lambda$  inférieur ou égal à 380 nm, donc appartenant au domaine des UV.

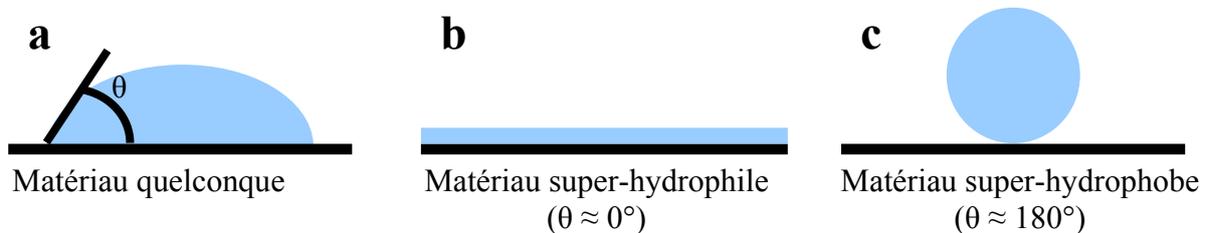


Les propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$ , préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent soit être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires [17,19], ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes d'oxydoréduction multiétapes [1,11,16,24]. Dans les dernières décennies, les poudres de  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques en suspension liquide ont fait l'objet d'un intérêt toujours croissant. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique d'espèces  $\text{CN}^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  en milieu aqueux [25], les études se sont multipliées dans le domaine du traitement de l'eau et de l'air, ouvrant de nouvelles voies de prospection pour la purification environnementale. De plus, puisque le  $\text{TiO}_2$  peut photoactiver la dissociation des molécules d'eau en hydrogène et oxygène, il permet une production d'hydrogène respectueuse de l'environnement, i.e à bas coût énergétique car utilisant l'énergie solaire et sans utiliser de ressources fossiles comme cela est le cas lors de la production d'hydrogène par craquage d'hydrocarbure. Le  $\text{TiO}_2$  exposé à la lumière UV peut également être utilisé en tant que microbiocide, efficace pour la photoélimination de bactéries, i.e. *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* et *Escherichia coli* [26], et de tumeurs (Hela cells) [27].

Dans le cas d'applications photocatalytiques, le  $\text{TiO}_2$  est souvent configuré sous forme de poudre en solution liquide, ce qui demande une agitation permanente pendant les réactions et impose un filtrage post-réactionnel [16]. Ces restrictions réduisent une utilisation à grande échelle. Il est par ailleurs difficile de mettre en œuvre des dispositifs de dépollution en phase gazeuse à partir de poudres. Un autre problème prépondérant est que la taille optimale des particules pour la photocatalyse est de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui rend leur filtrage très délicat. Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné précédemment, une poudre de  $\text{TiO}_2$  de dimension nanométrique est suspecte de toxicité. Sa dissémination accidentelle pourrait causer une pollution supérieure à celle que le photocatalyseur est sensé réduire. L'immobilisation du  $\text{TiO}_2$  sur un support rigide sous la forme d'un film mince peut être une alternative pour éviter ces problèmes. De nouvelles applications allant dans ce sens ont ainsi été expérimentées lors de cette dernière décennie [16,28]. Ces applications permettent par exemple la réalisation de surfaces antibactériennes, ou encore des surfaces photoactives purifiant et désodorisant les atmosphères d'intérieur [1].

L'intérêt pour les films supportés de  $\text{TiO}_2$  s'est de nouveau élargi en 1997, lorsque Wang et al. ont constaté que des surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie photo-induite, c'est-à-dire un angle de contact  $\theta$  entre la surface et l'eau de zéro degré sous

exposition UV (**figure I.2(b)**) [29]. Cette propriété a, par exemple, été largement étudiée pour des applications à des surfaces antibuée. En effet, il est bien connu que la vapeur brouille facilement la vision à travers un miroir ou un verre en raison des nombreuses gouttelettes d'eau qui se condensent sur la surface solide. Dans le cas d'un revêtement de  $\text{TiO}_2$  exposé aux UV, l'eau ne se fixe pas sous la forme de gouttes mais est étalée planairement sur la surface super-hydrophile. L'option opposée visant à éliminer les gouttes d'eau de la surface en jouant sur des propriétés super-hydrophobes (angle de contact proche de  $180^\circ$ ) a également été proposée. Néanmoins, cette alternative ne permet pas d'éliminer totalement la buée déposée sur la surface sans que les gouttes d'eau ne soient retirées par une intervention extérieure : force du vent, vibration ou intervention manuelle. A l'inverse, dans des conditions pratiques, la vision n'est jamais troublée par l'étalement planaire de l'eau sur une surface super-hydrophile [1].



**Figure I.2 :** Angle de contact ( $\theta$ ) entre l'eau et la surface d'un matériau quelconque (a), d'un matériau super-hydrophile (b) et d'un matériau super-hydrophobe (c).

Il est intéressant de noter que la super-hydrophilie photo-induite entre en synergie avec l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  car les deux phénomènes interviennent sous irradiation UV. Ainsi, une contamination de surface peut être totalement ou partiellement réduite (ou rendue moins toxique) par photocatalyse et les reliquats de photodécomposition (éléments partiellement minéralisés) peuvent être évacués par une simple opération de rinçage à l'eau, sans avoir besoin de détergent. La combinaison de ces deux propriétés mène à des applications dites « autonettoyantes », ou de façon plus réaliste à des surfaces dont l'entretien est restreint. Au cours de la dernière décennie, les dispositifs autonettoyants ont démontré leurs nombreux avantages. En particulier, ils peuvent être installés en atmosphère extérieure, voire intérieure, car les rayons UV ne forment pas seulement une partie du spectre solaire (typiquement  $1 \text{ mW/cm}^2$ ), mais sont également émis par de nombreux dispositifs d'éclairage d'intérieur, quoique en quantité très inférieure au rayonnement solaire (typiquement  $1 \mu\text{W/cm}^2$ ). Au vu de ces arguments, de nombreux produits autonettoyants ont été commercialisés au Japon, aux USA, en Europe et dans de nombreux autres pays [1]. Comme

établi précédemment, la fonctionnalité autonettoyante du TiO<sub>2</sub> découle de la combinaison de l'activité photocatalytique et de la super-hydrophilie photo-induite. Les objectifs de cette thèse portant uniquement sur l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>, seule cette dernière propriété est détaillée dans ce qui suit.

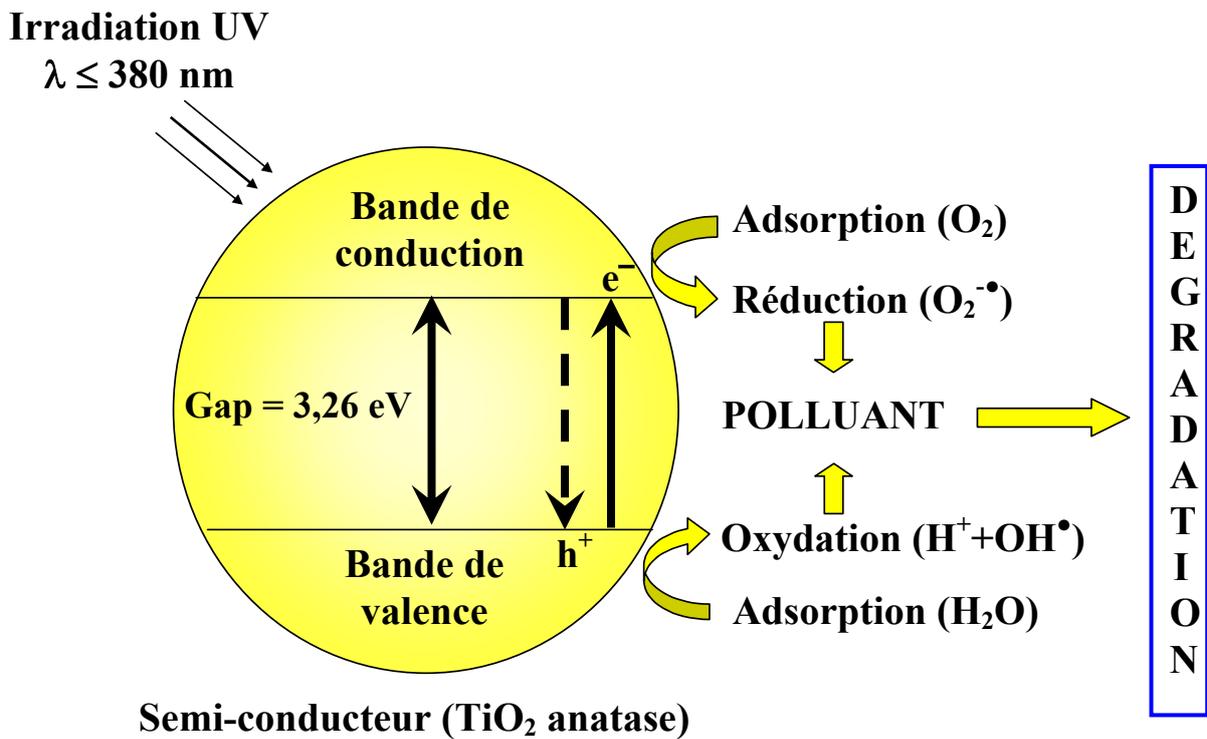
#### 4/ Activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>

L'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Parmi les très nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut par exemple citer des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides.... Pour obtenir une liste plus détaillée on pourra se référer à [1,16]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité.

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de matériaux semiconducteurs (photocatalyseurs) en contact avec un fluide, i.e. une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le photocatalyseur est irradié par un flux de photons d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du semiconducteur, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. Comme mentionné précédemment, la photogénération des porteurs de charge ( $e^-/h^+$ ) et les réactions photocatalytiques en découlant, procèdent sous irradiation UV dans le cas de l'anatase. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semiconducteurs, les paires électron-trou photoexcitées diffusent partiellement vers la surface du matériau photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (**D**) ou accepteuses (**A**) d'électrons. Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses (**équation I-2**), tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses (**équation I-3**) [16].



Le principe simplifié de la photocatalyse est schématisé dans la **figure I.3**, sur laquelle les molécules donneuses et accepteuses sont respectivement modélisées par  $O_2$  et  $H_2O$  qui sont les deux principaux éléments adsorbés à la surface d'un photocatalyseur sous atmosphère ambiante ou en milieu aqueux.

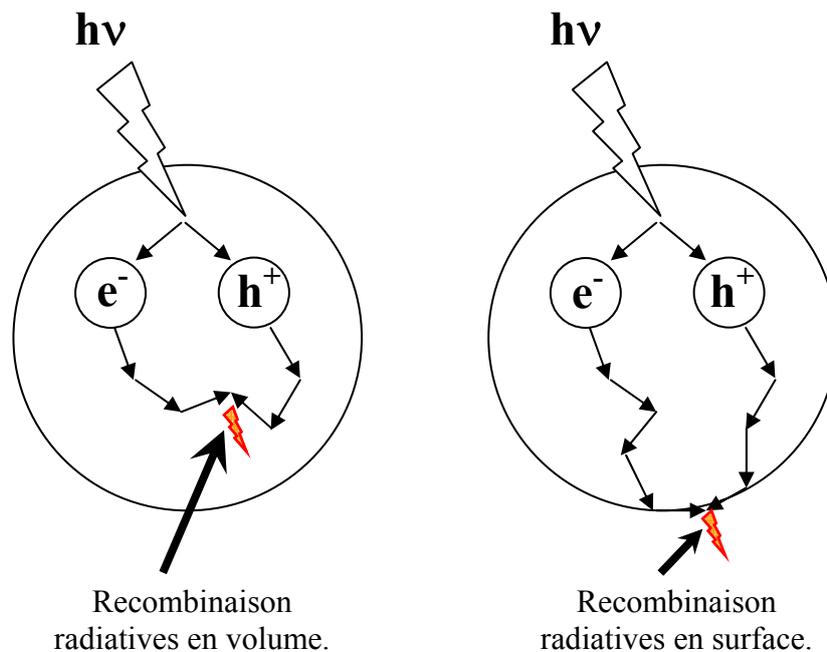


**Figure I.3 :** Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $TiO_2$  anatase.

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semiconducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous ( $h^+$ ). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs ( $OH^{\bullet}$ ) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (**figure I.3 et équations I-4 et I-5**) [16,30]. Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du  $TiO_2$  peuvent également former des ions super-oxydés ( $O_2^{\bullet-}$ ) (**figure I.3 et équation I-6**) qui sont eux aussi des radicaux très réactifs. Les trous, ainsi que les radicaux  $OH^{\bullet}$  et  $O_2^{\bullet-}$ , sont des oxydants très puissants qui vont à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du  $TiO_2$  ou pour former de nouveaux types d'éléments oxydants, comme par exemple ceux découlant des réactions décrites par les **équations I-7 à I-11** [31].



Le principal facteur limitant l'activité photocatalytique est la recombinaison des paires électron-trou, laquelle se traduit par une perte d'énergie photoélectrique sous forme de chaleur (recombinaisons radiatives). En fonction des caractéristiques physico-structurales du photocatalyseur, ces recombinaisons auront lieu dans le volume ou à la surface des particules de  $TiO_2$ , comme l'illustre la **figure I.4**.



**Figure I.4 :** Voies de recombinaisons des paires électron-trou.

Dans le passé, l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  a été étudiée de manière extensive en fonction des propriétés structurales de photocatalyseurs élaborés sous forme de poudre. Des études théoriques ont en particulier montré l'existence d'une taille de particules optimale de l'ordre de quelques nanomètres [15,32]. Cette taille optimale résulte de la combinaison d'effets opposés dus aux aspects suivants : **i/** l'activité photocatalytique augmente lorsque la taille des particules diminue, grâce à une diminution du taux de recombinaisons en volume liée au fait que le trajet des porteurs de charge pour atteindre la surface est diminué ; **ii/** le rendement quantique augmente lorsque la taille des particules augmente, i.e. plus les particules sont grosses et plus la probabilité d'absorption d'un photon augmente ; **iii/** le taux de recombinaisons de surface augmente lorsque la taille des particules diminue, i.e. une augmentation de la surface spécifique des particules réduit l'activité photocatalytique [15,32].

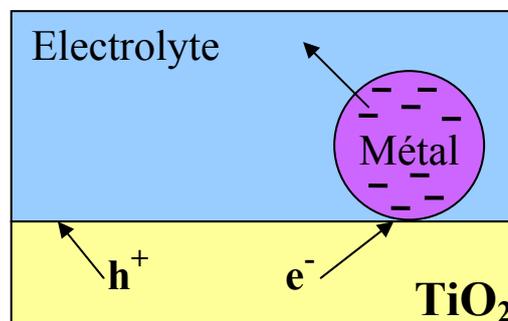
La taille des particules détermine donc essentiellement le mode de ces recombinaisons électrons/trous et, en conséquence, aura un impact important sur l'efficacité photocatalytique. Les données expérimentales obtenues sur des poudres confirment l'existence d'une taille optimale des particules de  $\text{TiO}_2$  qui se situerait aux alentours de 10 nm [33]. A cette échelle, de faibles variations du diamètre des particules donnent de grandes modifications du ratio surface/volume. Le contrôle de la taille des particules constituant les photocatalyseurs en poudre sera donc le paramètre primordial pour l'optimisation de l'activité. Dans le cas des photocatalyseurs immobilisés sous forme de couches minces sur un support, les considérations précédentes ne sont plus forcément valables car elles s'agrémentent d'aspects supplémentaires. Ainsi, des études expérimentales récentes ont montré que l'activité photocatalytique n'est pas essentiellement dépendante de la surface spécifique du catalyseur, mais plutôt de la disponibilité de sites actifs [11,24,34,35]. De plus, des propriétés telles que la structure cristalline, la taille des pores, la densité de groupes OH, l'acidité de surface, le nombre et la nature des sites de capture et les caractéristiques d'adsorption/désorption jouent un rôle important dans l'efficacité de photocatalyseurs en couches minces [35-37]. Comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce chapitre, outre les avantages liés à sa simplicité de mise en œuvre et son bas coût, le procédé sol-gel permet d'élaborer des matériaux sous forme de poudre ou de couches minces dont les propriétés telles que taille des cristaux, porosité, surface spécifique ou structure cristallographique sont aisément contrôlables. Il s'agit donc d'une méthode d'élaboration particulièrement bien adaptée à la réalisation de matériaux pour des applications photocatalytiques.

Au vu de ce qui précède, les mécanismes fondamentaux de la photocatalyse sont en grande partie élucidés. Les recherches actuellement menées sur ce thème visent principalement à explorer de nouvelles voies permettant de maximiser l'activité du  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, le gap du  $\text{TiO}_2$  correspondant à une énergie de photons UV, une des voies extrêmement prospectée au cours des dernières années vise à étendre l'activité du  $\text{TiO}_2$  à une exposition sous lumière visible de façon à mieux tirer profit du rayonnement solaire, ou étendre l'activité photocatalytique à des applications en intérieur. Dans ce but, le dopage du  $\text{TiO}_2$  est une des pistes les plus explorées. En fonction des éléments dopant choisis et de la méthode utilisée, le dopage peut être interstitiel (l'élément dopant s'insère au sein du réseau de  $\text{TiO}_2$ ) ou agir par substitution (un atome du réseau est remplacé par un atome de l'élément dopant). Le dopage a été étudié avec des cations métalliques (métaux de transition ou de terres rares) ou des anions (N, F, C ...) [1,18]. Lorsque le dopage agit efficacement, il permet d'étendre le domaine de lumière utilisable à la partie visible du spectre électromagnétique. En effet, les éléments dopants créent des niveaux énergétiques intermédiaires au sein du gap du  $\text{TiO}_2$  permettant ainsi des transitions électroniques de plus faible énergie. Le dopage est qualifié de type-p quand le dopant introduit a une valence inférieure à celle du titane (qui est de quatre dans le cas du  $\text{TiO}_2$  anatase), alors qu'il est de type-n quand il s'agit d'un ion de valence supérieure à 4. Les dopants de type-p agissent comme des centres accepteurs qui captent les photoélectrons, et de manière opposée, les dopants de type-n agissent comme des centres donneurs. Dans les deux cas, les réactions photocatalytiques ne pourront prendre place que si les porteurs de charge captés (électrons ou trous) peuvent par la suite être évacués du matériau. Par conséquent, les ions dopants doivent se situer à proximité de la surface du  $\text{TiO}_2$  pour un meilleur transfert de charges. Dans le cas d'un dopage en profondeur, il a généralement été observé que les ions dopants agissent comme des centres de recombinaisons entre les porteurs de charges [18,38]. Un moyen d'obtenir un dopage adéquat est de bombarder la surface du  $\text{TiO}_2$  par les ions dopants accélérés par un champ électrique intense, mais cette technique demeure coûteuse et difficile à mettre en œuvre [18,39,40]. Cependant, il a été observé que, contrairement aux cations métalliques, les anions (tels que N, F, C, et S) ont moins tendance à former des centres de recombinaisons et permettent donc une augmentation d'activité photocatalytique plus efficace [18,41,42].

Une autre voie explorée afin d'augmenter l'activité photocatalytique des dépôts  $\text{TiO}_2$  et/ou la rendre possible sous lumière visible, réside dans la fonctionnalisation de la surface du photocatalyseur. Cette fonctionnalisation peut, entre autre, être effectuée via l'utilisation d'un colorant (comme par exemple la rhodamine-B ou un complexe métallique tel que  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )

chemisorbé ou physisorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$  [1,18,43]. Sous illumination (généralement dans le domaine visible) le colorant est excité et génère un électron. Les colorants utilisés sont généralement capable de produire des agents réducteurs à l'aide des électrons ainsi photogénérés. Cependant, en l'absence de couplage avec le  $\text{TiO}_2$ , les porteurs photogénérés se recombinent très rapidement induisant une activité photocatalytique négligeable [18]. Si le niveau d'énergie d'oxydation (potentiel rédox) du colorant sous illumination est plus négatif que celui de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ , alors l'électron sera transféré dans la bande de conduction. Ce couplage permet d'initier les réactions photocatalytiques du système. L'inconvénient majeur de ce type de fonctionnalisation est que les colorants employés à l'heure actuelle se dégradent rapidement. De plus, ils ont tendance à être lessivés lors d'utilisations en milieu aqueux. Il est aussi possible de coupler un semiconducteur avec le  $\text{TiO}_2$ . Ce couplage produit les mêmes effets que ceux mentionnés précédemment dans le cas des colorants [18,44].

Un moyen de diminuer le taux de recombinaison des porteurs de charge photogénérés lors de leur migration vers la surface du photocatalyseur est le dépôt de particules métalliques en surface. Ce dépôt induit la formation d'une diode *Schottky* à chaque interface métal/semiconducteur. Ces diodes vont créer des champs électriques attirant les électrons vers le métal et repoussant les trous vers la surface libre du semiconducteur. Ainsi, si le niveau de *Fermi* du métal est inférieur au niveau de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ , les électrons seront transférés du  $\text{TiO}_2$  aux particules métalliques [18,45-48]. Les trous seront quant à eux évacués du  $\text{TiO}_2$  vers l'électrolyte avec lequel ils seront susceptibles de réagir par réaction photocatalytique. Les électrons accumulés au sein du métal réagiront avec les protons ou l'oxygène adsorbés à la surface du métal, permettant ainsi leur évacuation (**figure I.5**).



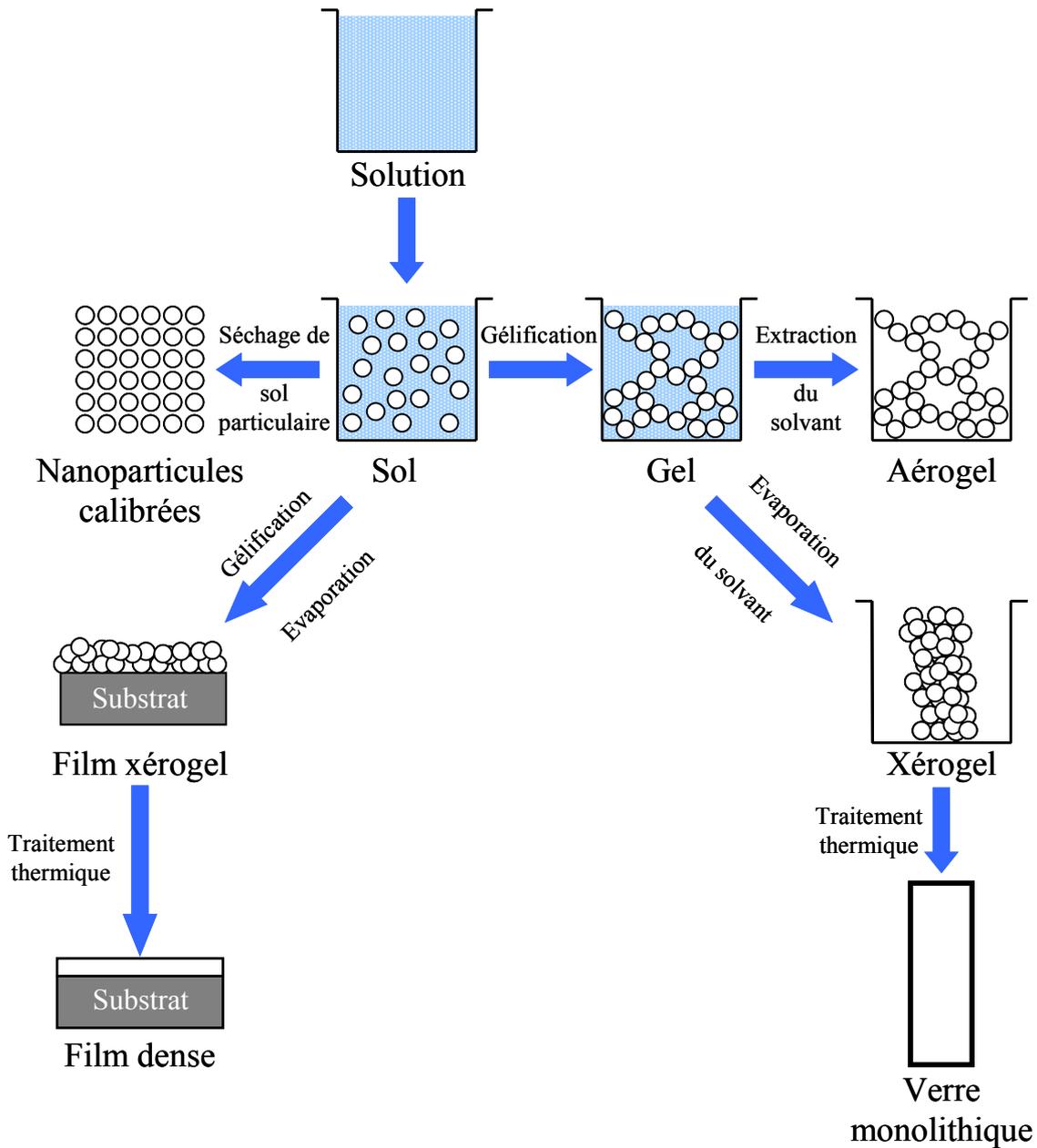
**Figure I.5 :** Principe de la séparation des porteurs de charge induite par la formation d'une diode *Schottky*.

Cette séparation spatiale des porteurs de charge permet une forte diminution du taux de recombinaisons électrons/trous. En conséquence, le taux des réactions photocatalytiques en est fortement accru, comme le rapportent de nombreux travaux réalisés sur des poudres de TiO<sub>2</sub> métallisé [49-53]. Ces travaux montrent que les métaux nobles sont ceux qui permettent la plus grande augmentation d'activité photocatalytique. Bien que les différentes procédures de caractérisation photocatalytique ne soient pas forcément directement comparables, il apparaît en outre que, parmi les métaux nobles, le platine est le plus efficace car il produit la barrière *Schottky* la plus importante en raison de son fort travail de sortie [1,52,54,55].

Cependant, de manière surprenante, la littérature concernant la métallisation (platinisation) de photocatalyseurs immobilisés en couches minces sur un support est quasi inexistante. C'est donc cet objectif qui a initialement guidé notre travail au cours de cette thèse. Dans le but de maximiser l'activité photocatalytique de films TiO<sub>2</sub> déposés par voie sol-gel, nous nous sommes intéressés à différents protocoles de dispersion de nanoparticules de platine métalliques à la surface de nos films. Un état de l'art des propriétés et moyens d'élaborations généralement mis en œuvre pour une telle fonctionnalisation de surface sera présenté dans le chapitre II de ce manuscrit.

### III/ Le sol-gel

La méthode sol-gel est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nanopoudres calibrées, comme résumé dans la **figure I.6**. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme ainsi que son faible coût de mise en œuvre, ont rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, ou encore les biomatériaux. Le qualificatif de chimie douce est lié au fait que les réactions chimiques en solution liquide ont lieu à température ambiante. La réactivité des solutions à température ambiante permet, entre bien d'autres exemples, l'assemblage moléculaire d'objets hybrides organiques et minéraux, ou encore de revêtir des supports à faible tenue thermique.



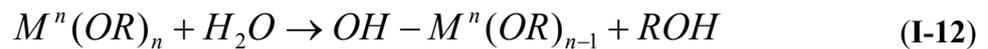
**Figure I.6 :** Etapes et potentiel de la chimie sol-gel.

### 1/ Principe des réactions en phase liquide

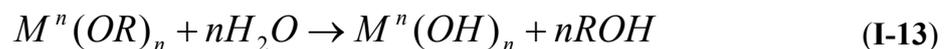
L'obtention d'un matériau solide par voie sol-gel découle de réactions chimiques en phase liquide. Pour l'élaboration d'oxydes métalliques, une solution est préparée à partir de précurseurs constitués des atomes métalliques du matériau souhaité, entourés par des ligands organiques ou minéraux. Les précurseurs utilisant des ligands minéraux sont généralement des sels inorganiques tels que des nitrates, des sulfates, des chlorures ou encore des acétates. Ils ont pour principal inconvénient de requérir une étape supplémentaire d'élimination des anions inorganiques après réaction sol-gel. Cet inconvénient fait qu'ils sont peu utilisés au

dépend des précurseurs utilisant des ligands organiques. Parmi les précurseurs à ligands organiques, les plus fréquemment employés en chimie sol-gel sont les alkoxydes métalliques dont la formule générique est  $M^n(OR)_n$ , où  $M$  désigne un atome métallique de valence  $n$  ( $n = 4$  pour  $M = Ti$ ),  $R$  un radical alkyl ( $-C_xH_{2x+1}$ ) et  $OR$  un groupe alkoxy. C'est ce type de précurseur, plus exactement le tétraisopropyl orthotitanate (**TIPT** de formule  $Ti(OC_3H_7)_4$ ), qui sera employé dans ce travail pour l'élaboration des couches minces de  $TiO_2$ . Le précurseur est mélangé à une solution composée d'un solvant organique (usuellement un alcool), d'eau, et généralement d'un catalyseur. Cette solution va se transformer en **sol** qui consiste en une suspension liquide de particules inorganiques, dont la taille varie du nanomètre au micromètre. Si ces particules sont composées de chaînes réticulées de type métal-oxygène-métal, le sol est qualifié de « sol polymérique », alors qu'un sol constitué de particules oxydes tridimensionnelle est appelé « sol particulaire ».

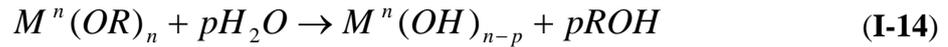
La transformation solution  $\Rightarrow$  sol procède via un ensemble de réactions que nous allons décrire sommairement dans le cas de sols polymériques utilisant des précurseurs de type alkoxydes métalliques (pour plus de détail se reporter à [56]). Le procédé sol-gel est basé sur une réaction de polymérisation inorganique en deux étapes : l'hydrolyse puis la (poly-) condensation. Les alkoxydes métalliques réagissent tout d'abord de manière plus ou moins rapide avec l'eau contenue dans la solution. Lors de cette réaction, un groupe hydroxyle va se lier à un atome métallique via la réaction d'hydrolyse présentée dans l'équation I-12 :



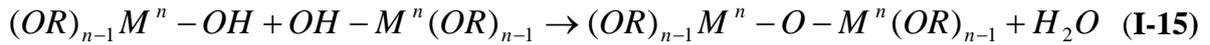
où **ROH** désigne l'alcool parent du précurseur alkoxyde. En fonction de la quantité d'eau et de la présence de catalyseurs, la réaction d'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupes OR sont substitués par des groupes OH, comme traduit dans l'équation I-13 :



Cependant, l'hydrolyse est généralement stoppée avant que la réaction totale ne soit complète, donnant lieu à la présence d'ions métalliques liés à la fois à des groupements OH et OR comme présenté dans l'équation I-12 ou de manière plus générale dans l'équation I-14 :



Par ailleurs, deux molécules hydrolysées totalement ou partiellement pourront se lier via des réactions de condensation, formant ainsi des liaisons métal-oxygène-métal. Lors de cette réaction, des molécules d'eau ou d'alcool vont se former. Les réactions correspondantes seront respectivement appelées oxolation (**formule I-15**) ou alcoxolation (**formule I-16**).



Comme cela sera décrit par la suite, ces réactions conduisent à un matériau inorganique tout oxyde. Toutefois, au cours des deux dernières décennies, l'utilisation de précurseurs alkoxydes commerciaux (généralement alkoxydes de silice), dont les groupements alkoxydes sont partiellement substitués par des groupements organiques non réactifs par voie sol-gel, a également été largement prospectée pour former des matériaux dits hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux allient les propriétés spécifiques d'une silice inorganique (qualité optique, résistance chimique ou mécanique) à des fonctionnalités additionnelles induites par les radicaux organiques de substitution. Ces approches, qui nécessiteraient une présentation à part entière, ne seront pas décrites dans ce qui suit, et nous nous restreindrons dans ce chapitre à des matériaux tout oxydes.

Les réactions d'hydrolyse et condensation (**équations I-12 à I-16**) qui, rappelons le, prennent place en solution liquide, procèdent en chaîne (polycondensation) et conduisent finalement à la formation de sols polymériques ou particulaires. Ces réactions sont basées sur des mécanismes d'addition et substitution nucléophiles. Elles peuvent être réversibles et opèrent à température ambiante, mais sont éventuellement activables thermiquement. Les réactions peuvent aussi être sélectivement activées par l'utilisation de catalyseurs acidobasiques. Classiquement, les catalyseurs acides (tels que HCl ou HNO<sub>3</sub>) augmentent le taux d'hydrolyse, alors que les catalyseurs basiques (tels que NH<sub>3</sub>OH ou NaOH) favorisent la condensation [56,57]. Une présentation détaillée de ces mécanismes est hors de propos ici. On retiendra seulement pour simplifier que, généralement, les conditions acides ou basiques favorisent respectivement la formation de sols polymériques ou particulaires. Par ailleurs, si le catalyseur sert à activer les réactions d'addition ou substitution nucléophile, il peut également,

lorsqu'introduit en fort excès dans le sol, retarder les réactions de polycondensation par un mécanisme de peptisation. Ce mécanisme est basé sur une répulsion électrostatique, entre espèces fortement protonées en conditions acides ou fortement déprotonées en conditions basiques, laquelle réduit la probabilité d'interaction par condensation en solution liquide. Le mécanisme de peptisation présente un intérêt tout particulier dans le cas d'alkoxydes de titane, dont la très forte réactivité fait que leurs transformations en solution liquide sont très rapides et donc difficiles à contrôler. En effet, en conditions standards, la réaction normale des alkoxydes de titane avec l'eau conduit à une précipitation, même lorsque le précurseur est fortement dilué dans un solvant. Cette précipitation mène à des solutions instables (décantation) de peu d'intérêt, et nuit en particulier au dépôt de films minces de qualité optique. Une première approche très souvent proposée pour pallier cette problématique consiste à complexer le précurseur avec des ligands organiques non réactifs par voie sol-gel (par exemple acide acétique ou acétylacétone). Le ligand, en s'additionnant ou se substituant partiellement aux radicaux alkoxydes, va réduire la fonctionnalité du titane et donc la réactivité du précurseur. Le principal inconvénient de cette méthode provient du fait que ces complexants sont thermiquement stables et que leur élimination, souvent nécessaire pour optimiser les propriétés du matériau solide formé in fine, impose un traitement thermique post-réactionnel à relativement haute température. Comme nous le verrons au chapitre IV, une autre alternative visant à contrôler la réactivité des alkoxydes de titane en solution consiste à formuler des sols suffisamment acides. Des mécanismes de peptisation acide permettent alors de réduire significativement les réactions de polycondensation. Nous montrerons également au chapitre IV que le mécanisme de peptisation acide (induit par la présence d'HCl dans notre cas) peut conduire à la formation de nanoparticules calibrées qui peuvent à leur tour être déposées sous la forme de couches minces optiques.

## 2/ Elaboration de matériaux solides par voie sol-gel

### a. Transformation sol $\Rightarrow$ gel $\Rightarrow$ xérogel

Comme nous venons de le voir, la formation d'espèces inorganiques en solution liquide par voie sol-gel suit un déroulement multiétapes. Après une première étape d'hydrolyse-condensation, des molécules oligomères sont produites. Puis, par réactions successives (polycondensation), les oligomères vont se lier pour former des chaînes polymères inorganiques, plus ou moins longues et ramifiées, voire même des particules tridimensionnelles. Dans des conditions conduisant à un sol polymérique (généralement en

conditions acides) si les oligomères initialement formés dans le sol peuvent réaliser plus de deux liaisons chimiques, alors la taille maximale des polymères n'a pas de limite [56]. Ceux-ci vont croître, puis s'agglomérer en un réseau inorganique oxyde, jusqu'à percolation complète et formation d'une macromolécule s'étendant d'un bout à l'autre du sol. Cette macromolécule, formée d'une ossature solide continue emprisonnant une phase liquide continue, est appelée **gel** et est caractérisée par une viscosité infinie. Le gel polymérique consiste donc en un réseau oxyde amorphe constitué de chaînes M-O-M (Ti-O-Ti dans notre cas) avec des groupes alkoxy hydrolysés ou non en bout de chaîne. Dans le cas des sols particuliers (généralement en conditions basiques), les particules formées ne réagissent pas chimiquement entre elles, et la formation d'une ossature solide continue à partir de ce type de sol n'est pas possible. Seule une agglomération des particules sous l'effet de forces attractives de type *Van-der-Waals* entraînera un contact interparticulaire.

La réaction de gélification peut se produire in-situ en solution liquide. La structure du gel final dépendra du taux relatif des réactions d'hydrolyse/condensation. Plus précisément, le type de croissance peut être sélectionné en fonction de la réactivité relative des précurseurs avec leur environnement chimique. Comme mentionné précédemment, l'utilisation d'un catalyseur est une voie efficace pour contrôler les transformations sol-gel puisque les taux d'hydrolyse et de condensation peuvent être influencés sélectivement par les acides ou les bases, par exemple par des processus multiétapes. Par ailleurs, la gélification est complétée lors de l'évaporation du solvant, après réactions en solution liquide, ce qui induit une reconcentration des espèces réactives et favorise une condensation complémentaire. Le gel peut être un matériau autosupporté, qui sera nommé monolithe lorsque ses dimensions dépassent quelques dizaines de micromètres, ou un revêtement déposé sous forme de couches mince sur un support. Après gélification, le réseau oxyde polymérique est formé. L'évaporation totale du solvant conduit à la transformation du gel humide en un gel sec appelé **xérogel**. Le retrait total de solvant s'accompagne de la formation de nouvelles liaisons entre les différentes branches du réseau oxyde polymérique (ramification). Les conditions de séchage du gel vont à leur tour conditionner la structure et les propriétés du xérogel. Par exemple, le séchage du gel dans des conditions ambiantes va entraîner une diminution de volume d'un facteur cinq à dix sous l'action de forces capillaires dues au retrait de la phase liquide, réduisant ainsi sa porosité volumique. Cette déformation du gel va également favoriser la ramification du réseau polymérique initialement obtenu, augmentant ainsi sa rigidité [56].

### b. Cas général des matériaux monolithiques

Les contraintes capillaires s'exerçant sur le réseau lors du séchage sont extrêmement intenses. Dans le cas de gels monolithiques, il est donc généralement nécessaire de ralentir très fortement la cinétique de retrait de la phase liquide. En effet, un séchage trop rapide dans des conditions ambiantes conduit à l'apparition de fractures voire à la ruine totale du produit. Ainsi, pour la préparation de verres et de céramiques monolithiques, la cinétique de séchage est nécessairement très lente, et peut s'étaler sur plusieurs jours. Ces matériaux monolithes sont par exemple étudiés en optique pour la réalisation de lentilles ou de fibres optiques. Le retrait du liquide peut aussi se faire de manière à prévenir tout affaissement ou évolution de la structure. Pour se faire, le gel est séché dans des conditions super-critiques, par exemple sous forte pression de CO<sub>2</sub>, qui induisent le retrait du liquide sans que ne soient exercées de forces capillaires sur le gel. Ce séchage super-critique évite donc la densification du gel initialement obtenu et la ramification du réseau inorganique. Il permet l'obtention de solides appelés aérogels dont la fraction volumique de la phase solide peut ne pas excéder 1%. Les matériaux aérogels sont notamment utilisés pour la filtration en raison de leur porosité, en tant qu'isolant thermique grâce à leur faculté d'encapsulation de grandes quantités d'air, mais aussi en catalyse du fait de leur très grande surface spécifique.

### c. Cas particulier des films minces

Dans le cas de films minces, les étapes de gélifications et séchage sont extrêmement rapide du fait de la faible quantité de liquide déposé (typiquement quelques secondes), et généralement indissociables. Après dépôt d'un film liquide, l'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymériques. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer et se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées (conditions acides). Dans un deuxième temps, l'interpénétration des chaînes polymériques favorise de nouvelles réactions de condensation, ce qui rigidifie progressivement le réseau inorganique et ralentit sa densification. L'évaporation finale du solvant aboutit à la formation de pores dans le réseau solide. Bien que cinétiquement très différent du cas des gels monolithiques, le séchage des gels en couches minces est lui aussi une étape critique. En effet, dans des conditions ambiantes de séchage la rapidité d'évaporation du solvant provoque la

formation accélérée de contraintes capillaires intenses au sein du film. L'intensité de ces contraintes peut être supérieure à 100 MPa [56]. De plus, la présence du substrat nuit à l'homogénéisation de ces contraintes dans l'épaisseur du film car le solvant ne peut s'évaporer que par la face externe en contact avec l'air. Il en résulte donc un gradient de contrainte qui fragilise mécaniquement le film xérogel. De plus, l'adhésion du film sur le substrat s'oppose en partie à la relaxation des contraintes présentes dans le film. Ces différents aspects font que des films xérogel inorganiques dont l'épaisseur est trop importante (supérieure à quelques centaines de nanomètres) auront tendance à se fissurer. Un moyen de pallier cet inconvénient repose sur la mise en œuvre de protocoles de dépôts multicouches qui, comme nous le verrons au chapitre VI, permettent l'obtention de films d'épaisseur facilement ajustable.

### 3/ Traitements thermiques

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de parfaire ses propriétés. Suivant les fonctionnalités recherchées, ce traitement thermique aura lieu à plus ou moins haute température et provoquera de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Dans le cas de xérogel monolithiques, un traitement à haute température permet l'obtention de matériaux vitreux (par exemple à base de silice) ou conduit à la fragmentation sous forme de nanoparticules qui peuvent ensuite être compactées sous la forme de céramiques denses (par exemple  $\text{TiO}_2$  ou matériaux dérivés). Dans ce qui suit, nous nous focaliserons uniquement sur le traitement thermique de couches minces.

Dans le cas de films minces obtenus à partir de sols particuliers, un traitement à basse température permet d'éliminer les résidus de solvants et d'améliorer l'adhérence du film sur son substrat. Si ce traitement est réalisé à suffisamment haute température, il produira une densification du film par frittage des particules initialement déposées. Ce frittage pourra s'accompagner éventuellement d'une cristallisation et d'une croissance cristalline des particules formant le matériau. Dans le cas de couches minces obtenues à partir de sols polymériques, les traitements thermiques pourront avoir différentes utilités. Un traitement à température suffisamment haute induit la pyrolyse des derniers groupes alkoxy présents dans le film xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un film oxyde pur. Le traitement induit également une densification thermoactivée du réseau oxyde, laquelle

est généralement bien plus efficace que la densification induite lors du séchage du gel à température ambiante. L'oxydation et la densification tendent à améliorer la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Des approches polymériques conduisant au même résultat lors d'un traitement à basse température ont également été prospectées dans la littérature récente, dont celle qui sera présentée au chapitre IV. Par ailleurs, des films oxydes cristallins peuvent également être obtenus après un traitement à plus ou moins haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semiconductrices des films d'oxydes métalliques tel que ceux de TiO<sub>2</sub> anatase. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxydes (ou des ligands organiques ajoutés) qui jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Or, ces espèces sont en principe très stables d'un point de vu thermique. Ainsi, des films sol-gel TiO<sub>2</sub> cristallisés, formés à partir de sols polymériques, ne sont usuellement obtenus qu'après un traitement thermique post-dépôt à relativement haute température (350 °C ou plus) [24,58-61]. Par ailleurs, nous avons également mentionné qu'un mécanisme de peptisation acide peut conduire à la formation de nanoparticules en solution liquide. Au chapitre IV, nous montrerons comment ce mécanisme, en permettant un ajustement adéquat des cinétiques d'hydrolyse et de condensation, peut même être mis à profit pour induire la cristallisation de ces particules en solution liquide. Ce protocole permet ainsi le dépôt à température ambiante de films TiO<sub>2</sub> cristallisés, sans recourir à un post-traitement thermique.

## **IV/ Conclusion**

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase est un matériau mis en œuvre dans de très nombreuses applications. Parmi les plus étudiées à l'heure actuelle, les applications environnementales peuvent être divisées en deux catégories. La première concerne les applications pour la production d'énergie propre via la production d'hydrogène par dissociation photocatalytique des molécules d'eau et la production d'électricité dans des cellules photovoltaïques ou dans des piles à combustible. La deuxième repose sur la fonctionnalité autonettoyante de l'anatase déposé sous forme de couches minces. L'autonettoyage résulte de la combinaison des propriétés de super-hydrophilie photo-induite et de photocatalyse de l'anatase. Ce sont les propriétés photocatalytiques de ce type de revêtement mince qui ont initialement guidé ce travail.

L'anatase peut être synthétisé sous forme de couches minces par divers procédés. En comparaison des procédés traditionnels d'élaborations de films minces, tels que le dépôt

chimique en phase vapeur (CVD), ou les méthodes de dépôt physique sous vide (par exemple évaporation ou sputtering), l'élaboration de films minces par voie sol-gel requiert considérablement moins d'équipements et est potentiellement beaucoup moins coûteuse. De plus, un avantage particulier du procédé sol-gel par rapport aux procédés conventionnels de dépôt, est la capacité de contrôler précisément la microstructure des films déposés, e.g. la porosité volumique, la taille des pores, la surface spécifique ou la nature cristalline, grâce à une maîtrise des mécanismes réactionnels prenant place en solution liquide. Dans ce travail, nous utiliserons la chimie sol-gel pour réaliser des films minces de TiO<sub>2</sub> photocatalytiques.

## Références bibliographiques

- 1 - O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; **n°32**, p.33-177 (2004).
- 2 - V. A. Schwarz, S. D. Klein, R. Hornung, R. Knochenmuss, P. Wyss, D. Fink, U. Haller and H. Walt; *Laser Surg. Med.*; **n°29**, p.252-259 (2001).
- 3 - K. I. Hadjiivanov and D. G. Klissurski; *Chem. Soc. Rev.*; **n°25**, p.61-69 (1996).
- 4 - H. A. Macleod, *Thin-film optical filters* (Bristol, 1986).
- 5 - N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam and M. Takeuchi; *J. Electroanal. Chem.*; **n°472**, p.137-141 (1999).
- 6 - Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G. J. Wan, X. B. Tian, R. K. Y. Fu, L. P. Wang and P. K. Chu; *Surf. Coat. Tech.*; **n°156**, p.295-300 (2002).
- 7 - M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo; *J. Power Sources*; **n°163**, p.671-678 (2007).
- 8 - S. Von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad and A. E. C. Palmqvist; *J. Power Sources*; **n°180**, p.185-190 (2008).
- 9 - M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud and M. Langlet; *Appl. Surf. Sci.*; **n°254**, p.1405-1414 (2007).
- 10 - M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud and M. Langlet; *Surf. Sci.*; **n°602**, p.3364-3374 (2008).
- 11 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 12 - S. Permpoon; *Propriétés superhydrophiles de couches minces sol-gel à base de TiO<sub>2</sub> pour applications autonettoyantes, extrapolation à des aciers inoxydables* (Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006).
- 13 - S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J. Joud and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.7650-7662 (2006).
- 14 - S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud and M. Langlet; *Thin Sol. Films*; **n°516**, p.957-966 (2008).
- 15 - H. Gerischer; *Electrochim. Act.*; **n°40**, p.1277-1281 (1995).
- 16 - J. M. Herrmann; *Catal. Tod.*; **n°53**, p.115-129 (1999).
- 17 - U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel; *Nature*; **n°395**, p.583-585 (1998).
- 18 - M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. Sumathy; *Ren. Sust. Ener. Rev.*; **n°11**, p.401-425 (2007).
- 19 - B. O'Regan and M. Gratzel; *Nature*; **n°353**, p.737-740 (1991).

- 20 - A. Navrotsky, J. C. Jamieson and O. J. Kleppa; *Science*; **n°158**, p.388-389 (1967).
- 21 - H. Tang, F. Lévy, H. Berger and P. E. Schmid; *Phys. Rev. B*; **n°52**, p.7771-7774 (1995).
- 22 - S.-D. Mo and W. Y. Ching; *Phys. Rev. B*; **n°51**, p.13023-13032 (1995).
- 23 - A. Fujishima and K. Honda; *Nature*; **n°238**, p.37-38 (1972).
- 24 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 25 - S. N. Frank and A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*; **n°81**, p.1484-1488 (1977).
- 26 - T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima and H. Wake; *FEMS Microbio. Lett.*; **n°29**, p.211-214 (1985).
- 27 - A. Fujishima, J. Ootsuki, T. Yamashita and S. Hayakawa; *Photomed. Photobiol.*; **n°8**, p.45-46 (1986).
- 28 - J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato and J. Blanco; *Appl. Catal., B*; **n°17**, p.15-23 (1998).
- 29 - R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe; *Nature*; **n°388**, p.431-432 (1997).
- 30 - S.-J. Tsai and S. Cheng; *Catal. Tod.*; **n°33**, p.227-237 (1997).
- 31 - K.-i. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya; *Bull. Chem. Soc. Jap*; **n°58**, p.2015-2022 (1985).
- 32 - M. A. Grela and A. J. Colussi; *J. Phys. Chem.*; **n°100**, p.18214-18221 (1996).
- 33 - Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.10871-10878 (1998).
- 34 - A. Mills, G. Hill, M. Crow and S. Hodgen; *J. Appl. Electrochem.*; **n°35**, p.641-653 (2005).
- 35 - A. Sclafani and J. M. Herrmann; *J. Phys. Chem.*; **n°100**, p.13655-13661 (1996).
- 36 - N. Serpone; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°104**, p.1-12 (1997).
- 37 - M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann; *Chem. Rev.*; **n°95**, p.69-96 (1995).
- 38 - W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.*; **n°98**, p.13669-13679 (1994).
- 39 - H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, S. Kishiguchi and M. Anpo; *J. Synchrotron Rad.*; **n°6**, p.451-452 (1999).
- 40 - X.-G. Hou, F.-H. Hao, B. Fan, X.-N. Gu, X.-Y. Wu and A.-D. Liu; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*; **n°243**, p.99-102 (2006).
- 41 - F. D. Duminica, F. Maury and R. Hausbrand; *Surf. Coat. Tech.*; **n°201**, p.9349-9353 (2007).

- 42 - R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga; *Science*; **n°293**, p.269-271 (2001).
- 43 - Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun and W. Bingkun; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°108**, p.235-238 (1997).
- 44 - M. G. Kang, H.-E. Han and K.-J. Kim; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°125**, p.119-125 (1999).
- 45 - V. Subramanian, E. Wolf and P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.11439-11446 (2001).
- 46 - M. Anpo and M. Takeuchi; *J. Catal.*; **n°216**, p.505-516 (2003).
- 47 - A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates; *Chem. Rev.*; **n°95**, p.735-758 (1995).
- 48 - J. Herrmann; *Top. Catal.*; **n°39**, p.3-10 (2006).
- 49 - D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio and M. I. Litter; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°148**, p.223-231 (2002).
- 50 - V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska and G. Tyuliev; *J. Mol. Catal. A*; **n°263**, p.32-38 (2007).
- 51 - P. V. Kamat; *Pur. Appl. Chem.*; **n°74**, p.1693-1706 (2002).
- 52 - P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°106**, p.7729-7744 (2002).
- 53 - A. Sclafani and J.-M. Herrmann; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°113**, p.181-188 (1998).
- 54 - A. V. Vorontsov, E. N. Savinov and J. Zhensheng; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°125**, p.113-117 (1999).
- 55 - Y. Nosaka, K. Norimatsu and H. Miyama; *Chem. Phys. Lett.*; **n°106**, p.128-131 (1984).
- 56 - C. J. Brinker and G. W. Scherrer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic press, 1990).
- 57 - E. A. Barringer and H. K. Bowen; *Langmuir*; **n°1**, p.420-428 (1985).
- 58 - N. Negishi and K. Takeuchi; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; **n°22**, p.23-31 (2001).
- 59 - T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka and S. Sakka; *Thin Sol. Films*; **n°283**, p.188-195 (1996).
- 60 - J. Yu, X. Zhao, J. C. Yu, G. Zhong, J. Han and Q. Zhao; *J. Mat. Sci. Lett.*; **n°20**, p.1745-1748 (2001).
- 61 - J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao; *Thin Sol. Films*; **n°379**, p.7-14 (2000).

## **Chapitre II**

### **Nanoparticules de métal noble**

### **et photochimie en solution liquide**



## Sommaire

I/ Introduction.....	52
II/ Les métaux nobles : généralités.....	53
1/ Le Platine.....	53
2/ L'Argent.....	54
3/ L'Or.....	55
III/ Propriétés spécifiques et applications des nanoparticules de métal noble.....	56
1/ Introduction.....	56
2/ Propriétés électroniques.....	56
3/ Propriétés magnétiques.....	57
4/ Propriétés thermiques.....	58
5/ Propriétés catalytiques.....	59
6/ Propriétés optiques : plasmons de surface.....	60
IV/ Elaboration de nanoparticules de métal noble.....	64
1/ Approche « top-down ».....	64
2/ Approche « bottom-up ».....	67
V/ Photochimie en solution liquide.....	70
VI/ Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	76

## I/ Introduction

Les métaux nobles sont des métaux qui, contrairement au cas général, résistent à la corrosion ou à l'oxydation. Du fait de leur rareté sur terre, ils appartiennent aussi à la famille des métaux précieux, ce qui leur confère un prix brut élevé. On trouve dans cette famille l'or, le platine, l'iridium, l'osmium, l'argent, le palladium, le rhodium et le ruthénium. Les propriétés de ces matériaux sont connues et étudiées depuis longtemps. Cependant, la mise en avant de propriétés nouvelles et inattendues exhibées par des nanoparticules de ces métaux suscite un intérêt récent toujours croissant.

Ces propriétés étant fortement dépendantes de la morphologie des particules, leur étude a nécessité la mise en œuvre de nouvelles techniques d'élaboration spécifiquement adaptées. Parmi les nombreuses méthodes développées, la photochimie permet l'obtention de nanoparticules de morphologies contrôlées, tout en ne nécessitant pas l'emploi d'instruments complexes et coûteux.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les propriétés et utilisations courantes du platine, de l'argent et de l'or qui sont les métaux nobles étudiés au cours de cette thèse. Puis, nous aborderons les propriétés spécifiques exhibées par ces métaux lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanoparticules. Enfin, nous décrirons succinctement les principales techniques utilisées pour élaborer et disperser ces nanomatériaux à la surface d'un support, en nous attardant plus spécifiquement sur les méthodes de photochimie.

	<u>Température de fusion</u>	<u>Paramètre de maille cubique (a)</u>	<u>Conductivité électrique</u>	<u>Conductivité thermique</u>	<u>Masse atomique</u>	<u>Densité</u>
<u>Platine</u>	1772 °C	3,9237 Å	$9,4 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$	$71,6 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	195,08	21,45
<u>Argent</u>	961,93 °C	4,0862 Å	$63 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$	$429 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	107,87	10,5
<u>Or</u>	1064,43 °C	4,0786 Å	$45 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$	$317 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	196,97	19,3

**Tableau II-1** : Caractéristiques physiques du platine, de l'argent et de l'or.

## III/ Les métaux nobles : généralités

### I/ Le Platine

Le platine est un métal très rare et donc très précieux. On estime sa proportion sur terre à seulement 0,003 particules par milliard au sein de la croûte terrestre. C'est un métal de couleur gris-blanc. Il présente une structure cristalline cubique à face centrée et apparaît ductile et malléable. Le platine ne s'oxyde pas à l'air libre quelle que soit la température et n'est corrodé que par certains éléments halogénés, des cyanures, des alcalins caustiques et le soufre. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, mais se dissout dans le mélange de ces deux acides, que l'on nomme eau régale, formant de l'acide chloroplatinique :  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)^{2-}$  (bien que peu fréquents, ses états d'oxydation communs sont 4 et 2) [1]. Son excellente stabilité fait qu'il fut longtemps considéré comme inaltérable et utilisé comme constituant du mètre étalon. De nos jours, il sert toujours à la définition du kilogramme étalon, et également de l'électrode normale à hydrogène, laquelle sert d'étalon pour la mesure de potentiel en électrochimie.

Les propriétés catalytiques exceptionnelles du platine font qu'à l'heure actuelle son utilisation principale concerne la catalyse. L'une des premières applications industrielles de catalyseurs en platine remonte à environ un siècle et portait sur la catalyse de l'oxydation partielle de l'ammoniaque en acide nitrique. De nos jours, l'une des plus importantes utilisations de catalyseurs à base de platine dans l'industrie chimique concerne la production de silicone et ses dérivés [2]. Ces catalyseurs servent aussi dans l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la transformation et le raffinage du pétrole et dans la production de composés aromatiques. De nos jours, une utilisation très répandue des catalyseurs en platine concerne l'industrie automobile où ils interviennent comme les principaux constituants des « pots catalytiques ». Enfin, le platine est actuellement très étudié pour la catalyse des réactions chimiques se produisant au sein des piles à combustible, lesquelles pourraient devenir les principaux transformateurs d'énergie propre dans un futur proche.

En dehors de son utilisation en tant que catalyseur, le platine possède de nombreuses autres applications industrielles liées à ses diverses propriétés physiques (**tableau II-1**). Sa température de fusion très élevée, couplée à sa résistance chimique, en font un matériau apprécié pour les applications à haute température en milieu oxydant [1]. Ainsi, le platine sert à la réalisation de creusets ou de résistances de chauffage dans les fours électriques à haute-température. On l'utilise aussi pour recouvrir les injecteurs des moteurs à réaction dont

l'utilisation demande une protection durable aux hautes températures. Les alliages de platine/cobalt sont très utilisés dans l'industrie informatique pour le stockage de données. Le platine permet d'augmenter le caractère magnétique du cobalt, ce qui se traduit par une densité de stockage accrue, faisant de cet alliage le constituant essentiel de l'ensemble des disques durs présents actuellement sur le marché [2]. La résistivité du platine variant fortement en fonction de la température, il est utilisé pour les thermomètres à résistance de platine et pour produire des thermocouples, sous la forme d'une soudure entre du platine pur et du platine rhodié. Il peut absorber une grande quantité de dihydrogène en conditions ambiantes, qu'il relâche lorsqu'il est chauffé. Son utilisation dans la conception d'un conteneur d'hydrogène associé à des piles à combustible est actuellement à l'étude [1]. Le platine est aussi utilisé en bijouterie, dans les équipements de laboratoire, en médecine et pour certains contacts électriques. Ces différentes applications, principalement en tant que catalyseur, font qu'environ 20% des produits modernes contiennent ou nécessitent du platine pour leur réalisation [3].

## 2/ L'Argent

L'argent est un métal noble blanc-gris métallique (couleur nommée argentée dans la langue française), légèrement plus gris que le platine. Il ne s'oxyde pas au contact de l'air pur ou de l'eau, mais se ternit au contact de l'ozone, du sulfure d'hydrogène ou du soufre contenu dans l'air atmosphérique. Son état d'oxydation le plus commun est 1. Ce métal est très apprécié en joaillerie en raison de sa couleur, sa malléabilité, sa ductilité et sa faible température de fusion (**tableau II-1**) et ce, malgré sa propension au ternissement. Tout comme le platine, sa structure atomique est cubique à face centrée. L'industrie photographique à longtemps été le plus gros utilisateur d'argent. La photosensibilité des halogénures d'argent en fait les constituants essentiels des films photographiques dits « argentiques ». Ce secteur est en décroissance en raison de l'avènement de la photographie numérique, et seule la radiographie utilise encore abondamment l'acquisition argentique. Ses propriétés de conduction électrique et thermique sont les meilleures de tous les métaux, ce qui justifie par exemple son emploi pour les applications électriques nécessitant la minimisation des pertes par résistance. De plus, il possède la plus faible résistance de contact connue. Il est donc très apprécié pour la réalisation de contacts dans les relais électriques (commutateurs). Il est également utilisé avec divers éléments d'alliage pour la réalisation de brasures ou de soudures, et entre dans la composition des piles à haute capacité (argent-zinc et argent-

cadmium). L'argent, déposé en couche mince sur du verre ou des métaux par voie chimique, par électrodéposition ou par évaporation, sert aussi pour la fabrication de miroirs. Fraichement déposé, il est le meilleur réflecteur de la lumière visible connu, mais se ternit relativement vite à l'air libre et ne réfléchit pas les UV. Tout comme le platine, l'argent sert aussi de catalyseur dans de nombreux procédés chimiques. Il s'agit également d'un élément bactéricide et algicide reconnu séculairement. Par exemple, les vénitiens au VI<sup>ème</sup> siècle transportaient leur eau, vin et vinaigre dans des réservoirs en argent pour les conserver.

### 3/L'Or

L'or est un métal précieux historiquement lié à la monnaie et à la bijouterie (orfèvrerie). Ce lien persiste à l'heure actuelle et fait que 90% de la production mondiale d'or sert à la bijouterie et aux placements financiers des banques et des particuliers. L'utilisation industrielle de l'or ne représente donc que 10 % de la production mondiale et ce, malgré ses nombreuses propriétés physiques intéressantes (**tableau II-1**). Bien que symbole des métaux précieux, il est plus abondant que le platine ce qui lui confère un prix environ deux fois moindre. L'or est un métal de couleur jaune brillant à reflet complexe (couleur nommée dorée dans la langue française). Comme le platine et l'argent, il est de structure cristalline cubique à face centrée. Ces propriétés cristalline en font le plus malléable et ductile des métaux (1 gramme d'or peut être déformé en une feuille d'un mètre carré) [1]. Son aspect, sa malléabilité et aussi sa faible température de fusion ont favorisé son utilisation pour la confection de bijoux. Métal quasi inaltérable, il ne forme pas d'oxyde pour toutes les températures correspondantes à son état solide. Il se dissout dans l'eau régale, formant de l'acide chloroaurique :  $\text{H}(\text{AuCl}_4)^-$  (ses états d'oxydations communs sont 3 et 1). L'or est un excellent conducteur électrique et thermique. Ses propriétés de conduction électrique, de ductilité et d'inaltérabilité font qu'il est utilisé pour réaliser des connexions, notamment en électronique, mais son coût élevé limite une telle utilisation. L'or est également utilisé, allié avec le fer, dans la réalisation de thermocouples pour la mesure de températures inférieures à la température ambiante. Il est aussi utilisé sous la forme de films minces pour opacifier des organes optiques dans le cadre de technologies spatiales (par transparence une très fine couche d'or apparaît bleu-violet).

### **III/ Propriétés spécifiques et applications des nanoparticules de métal noble**

#### **1/ Introduction**

Les progrès effectués dans la synthèse et la caractérisation des matériaux permettent l'étude de composés consistant en l'assemblage de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Ces matériaux, dont les dimensions caractéristiques sont comprises entre 1 et 100 nanomètres, exhibent des propriétés nouvelles qui ne sont ni celles des atomes constituant ces composés, ni celles observées pour ces composés à l'état massif (dont les dimensions sont supérieures au micromètre). L'étude de ces propriétés nouvelles ouvre donc un nouveau champ scientifique se situant à l'intermédiaire de la chimie moléculaire et de la physique du solide ou de la science des matériaux. Nous allons présenter succinctement ici quelques unes de ces nouvelles propriétés observées dans le cas de nanoparticules de métal noble.

Ces propriétés reposent sur la combinaison d'effets de surface et de volume, et sont donc très dépendantes de la morphologie des structures élaborées. Les effets de surface sont induits par l'absence de continuité aux interfaces. Ces effets sont généralement négligeables dans le cas des matériaux massifs (hormis en catalyse), mais seront exacerbés dans le cas des nanomatériaux du fait de leur surface spécifique très importante. Les effets de volume résultent d'une contribution intrinsèquement due à la taille, et d'une contribution liée au faible nombre d'atomes induit par la taille des particules. Les effets intrinsèques apparaissent lorsque les dimensions sont typiquement inférieures à une vingtaine de nanomètres et sont dus au fait que certaines longueurs de diffusion d'éléments physiques (électrons, phonons...) deviennent supérieures aux dimensions des particules, entraînant un confinement de ces éléments à l'intérieur de la particule et modifiant ainsi les propriétés (confinement quantique). Le nombre d'atomes qui constituent ces particules influence quand à lui la densité d'états physiques. Cette densité est constante au-delà de quelques milliers d'atomes, mais sera très fortement liée au nombre d'atomes lorsque ceux-ci se réduisent à quelques centaines.

#### **2/ Propriétés électroniques**

Les physiciens prédisent que les particules dont la taille est comprise entre 1 et 10 nm ont une structure électronique exhibant des propriétés soumises aux lois de la physique quantique [4]. La combinaison des orbitales atomiques au sein des solides donne lieu à la

formation des bandes électroniques. Celles-ci sont donc dépendantes de chaque atome constituant le matériau, lesquels contribuent à la détermination de la position et de la largeur des bandes. Dans le cas des métaux, les bandes de conduction et de valence sont confondues alors qu'elles sont séparées par une zone d'énergie interdite (gap) lorsque le matériau est un isolant ou un semiconducteur [5,6]. Lorsque le nombre d'atome constituant un matériau devient inférieur à quelques milliers, la largeur des bandes électroniques diminue. Pour les matériaux semiconducteurs ou isolants, cet amincissement des bandes électroniques se traduira par une augmentation de la valeur du gap. Pour les matériaux métalliques, l'amincissement va se traduire par la dissociation des bandes électroniques, entraînant l'apparition de niveaux d'énergie discrets, et aboutissant à une transition entre un comportement métallique et un comportement isolant. Cette transition métal-isolant a été observée dans de nombreuses études expérimentales [4,6-8].

### 3/ Propriétés magnétiques

La diminution de taille de particules métalliques telles que des particules de fer, de cobalt ou de nickel permet d'augmenter leur moment magnétique [5]. De manière plus surprenante, des travaux théoriques ont prédit l'apparition de magnétisme dans des particules de platine ou de palladium composés de treize atomes seulement, i.e. dans le cas de métaux non magnétiques à l'état massif [9]. Des travaux expérimentaux ont confirmé le caractère magnétique de nanoparticules de platine dont le diamètre varie entre celui de particules composées d'environ treize atomes et 4 nm [10-13]. Des observations semblables ont aussi été réalisées sur des nanoparticules d'or [14]. Bien que seulement partiellement élucidé, ce comportement magnétique anormal a été assigné par les différents auteurs à des effets de surface et de volume. Les électrons non appariés des atomes présents en surface induiraient de forts états magnétiques de spin. Cet effet de surface a été confirmé par les travaux de Liu et al. qui ont montré une forte chute du moment magnétique des nanoparticules de platine lorsque du dihydrogène est adsorbé à leur surface [10,11]. Les effets de volume seraient quant à eux dus à une diminution du nombre d'atomes qui, comme nous l'avons mentionné précédemment, entraîne une modification de la densité d'état et affecte les caractéristiques magnétiques du métal [5].

#### 4/ Propriétés thermiques

La diminution de la température de fusion des matériaux dans le cas de particules de très faible dimension est un phénomène prédit depuis la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et les travaux de W. Thomson (peut être un peu plus connu sous le nom de *Lord Kelvin*) [15]. Cette prédiction théorique a pu être validée à partir du milieu du XX<sup>ème</sup> siècle et la réalisation des premiers travaux expérimentaux étudiant la température de fusion de particules de faibles dimensions [16,17]. Cependant, il a fallu attendre la fin du XX<sup>ème</sup> siècle et l'évolution des techniques de réalisation et de caractérisation de nanoparticules pour voir apparaître des travaux montrant précisément l'évolution de la température de fusion en fonction de la taille des particules. Ces travaux indiquent que la température de fusion peut descendre jusqu'à 200 °C dans le cas de nanoparticules d'argent dont la dimension est inférieure à 2 nm, et 260 °C pour des particules d'or d'environ 1 nm de diamètre [5,18-23]. Une étude menée par microscopie électronique en transmission a permis d'observer avec précision les évolutions physico-structurales de nanoparticules de platine de différentes formes en fonction de la température [23]. Ces travaux montrent qu'à partir de 350 °C les nanoparticules entament une évolution morphologique et commencent à fondre au-delà de 600 °C.

Cette réduction de la température de fusion s'explique par le caractère thermodynamiquement métastable des nanoparticules induit par leur forte énergie surfacique, laquelle est liée aux propriétés morphologiques des particules. La taille des particules agit sur l'énergie surfacique du fait d'une augmentation de la tension superficielle lorsque la taille diminue [24,25]. C'est donc dans le but de diminuer leur énergie surfacique que les particules vont croître. Cette croissance opère préférentiellement par coalescence entre particules contiguës. Cependant, il est aussi possible que certaines particules migrent, ou que leurs atomes diffusent vers une autre particule. La diffusion des atomes se produit via le substrat, lequel aura donc une influence sur la migration et la croissance des particules. De plus, certains atomes peuvent être sublimés depuis une particule, puis se condenser sur une autre particule de configuration thermodynamique plus favorable [19,23]. La forme la plus favorable d'un point de vue thermodynamique est la sphère. Les nanoparticules auront donc tendance à adopter cette forme lors de leur évolution morphologique. Cette transformation peut être initialement accomplie par une diffusion atomique en surface (réarrangement atomique), puis par une fusion plus ou moins prononcée, i.e. sur une profondeur plus ou moins importante. La forme initiale aura donc une influence sur la température de fusion qui sera d'autant plus basse que la forme initiale sera éloignée d'une sphère [19,23]. Enfin, un

dernier paramètre entrant en considération dans la diminution de la température de fusion des nanoparticules est la réduction de la chaleur latente de fusion qui accompagne la diminution de taille [21,22].

### 5/ Propriétés catalytiques

Les nanoparticules présentent une grande proportion de leurs atomes en surfaces. Une capacité accrue à la catalyse en résulte donc logiquement. Cette capacité a été mise en évidence par de nombreux travaux [19,26,27]. Certains auteurs indiquent l'existence d'une taille optimale des nanoparticules catalytiques qui se situerait aux alentours du nanomètre dans le cas du platine [28]. Actuellement, les recherches portant sur l'utilisation de nanoparticules de platine pour catalyser des réactions se déroulant aux électrodes des piles à combustibles sont extrêmement abondantes [26,27,29-33]. Cependant, les réactifs présents à l'anode des différents types de piles à combustibles contiennent ou produisent du monoxyde de carbone (CO), lequel est connu pour s'adsorber sur le platine de manière irréversible entraînant la suppression de l'activité catalytique [28,34]. La minimisation de l'empoisonnement du catalyseur par le CO demande une augmentation de la taille des nanoparticules, laquelle diminue à son tour l'efficacité du catalyseur [28]. Un moyen de rendre les catalyseurs de piles à combustibles plus résistants à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone tout en conservant leur efficacité est de réaliser des nanoparticules catalytiques composées d'alliages métalliques comme par exemple Pt-Sn, Pt-Ru ou Pt-Cr [27,34]. Un autre moyen de lutter contre l'empoisonnement du catalyseur est d'utiliser un matériau oxyde comme support de catalyseur (tels que  $\text{WO}_3$  ou  $\text{TiO}_2$ ), lequel facilitera l'oxydation du monoxyde de carbone et son élimination sous forme de dioxyde de carbone [31].

L'exemple du platine nous montre que la réalisation de catalyseurs de dimensions nanométriques permet d'améliorer l'activité catalytique. Cependant, comme pour le magnétisme, le changement d'échelle peut aussi aboutir à une modification radicale du comportement catalytique observé initialement à l'état massif [5]. Par exemple, l'or est reconnu comme étant un matériau chimiquement inerte, mais pourra exhiber de fortes aptitudes catalytiques sous forme nanométrique. Différentes études ont montré l'implication de nombreux paramètres influençant les propriétés catalytiques des nanoparticules d'or. Parmi ces paramètres, les plus influents sont l'état de coordination des atomes constituant les particules, l'état électronique (métal/isolant), la nature du support et la forme des particules [7,35-38].

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I, la métallisation de photocatalyseurs permet d'augmenter leur activité photocatalytique. Cette amélioration de l'activité photocatalytique, mise en évidence lorsque l'or [39-42], l'argent [43,44] ou le platine [44-50] sont utilisés pour la métallisation des photocatalyseurs, est liée au fait que le contact entre un métal et un semiconducteur influence les processus de transferts de charges aux interfaces [6,50]. L'interface entre un métal et un semiconducteur peut être vue comme une diode *Schottky* dont la polarité va attirer un type de porteur de charge au sein du métal, et repousser l'autre type. Pour les particules de grandes dimension les effets de polarisation sont minimes car le niveau de *Fermi* du métal reste quasiment inchangé lors du contact [5]. Inversement, la forte électronégativité des nanoparticules métalliques permet un déplacement important du niveau de *Fermi* vers des potentiels négatifs lors de la mise en contact avec un semiconducteur, créant ainsi une forte polarisation entre le métal et le semiconducteur [41].

### 6/ Propriétés optiques : plasmons de surface

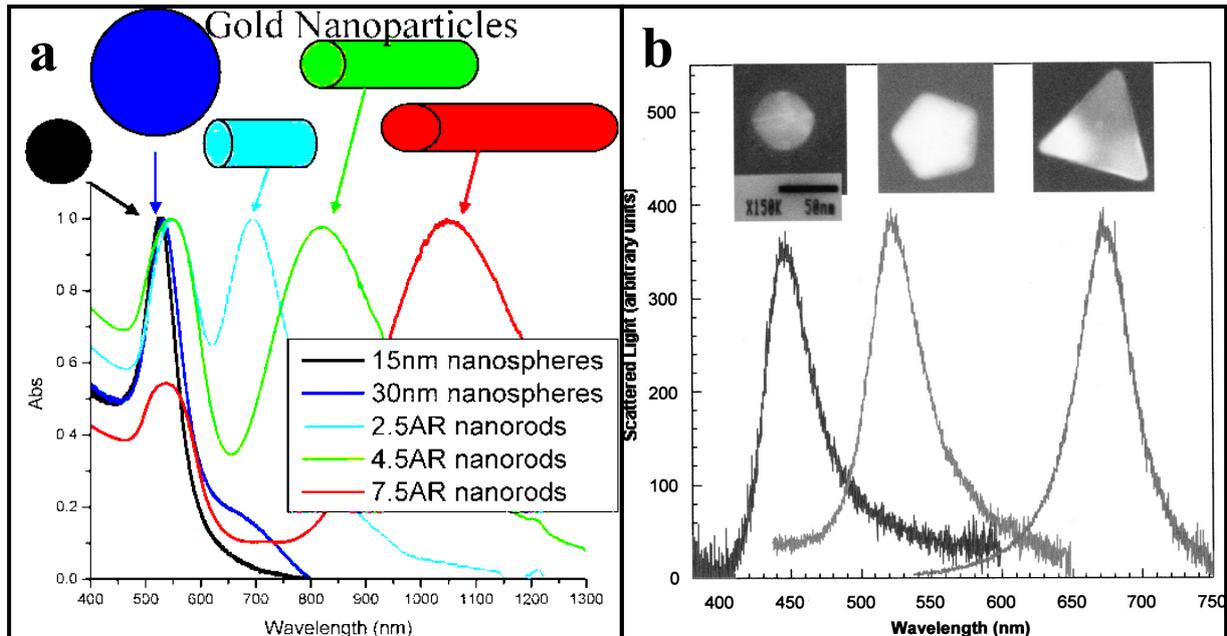
L'introduction de différents métaux dans des verres ou des céramiques afin de les colorer est une technique utilisée depuis l'antiquité. L'un des plus célèbres exemples de cette utilisation antique est la coupe de *Lycurgue*, qui date environ du IV<sup>ème</sup> siècle après J.C., et dont la couleur est rouge lorsque la lumière la traverse et verte lorsque la lumière est réfléchie à sa surface. L'attribution de cette coloration à la présence de particules métalliques de taille « infime » fut suggérée au milieu du XVII<sup>ème</sup> siècle [4]. Cette intuition fut confirmée par *Faraday* en 1857 qui réalisa la première étude complète sur les propriétés optiques de nanoparticules d'or élaborées par réduction chimique [51]. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, il a été démontré que les couleurs particulières des nanoparticules métalliques sont dues aux oscillations collectives des électrons de conduction à la surface des particules. Ces oscillations sont connues sous l'appellation d' « oscillations de plasmon de surface ». Dans ce qui suit, nous détaillons particulièrement cet aspect qui sera souvent évoqué dans ce manuscrit.

Lorsque des nanoparticules métalliques sont irradiées par un faisceau électromagnétique dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de vibration des oscillations de plasmon de surface, le gaz d'électrons entre en résonance avec l'onde lumineuse incidente [52]. Ce phénomène de résonance, appelé « résonance de plasmon de surface » (*RPS*), va se traduire par une exacerbation de l'absorption du faisceau lumineux incident par les nanoparticules, laquelle va conditionner leurs couleurs. *Mie* fut le premier, en 1908, à exprimer analytiquement les conditions pour qu'apparaisse cette RPS en résolvant les

équations de *Maxwell* dans le cas de particules sphériques en interaction avec un champ électromagnétique [53]. Des travaux récents ont permis de déterminer la longueur d'onde absorbée par RPS dans le cas de particules de formes variées en utilisant l'approximation des dipôles discrets [54,55].

La fréquence de RPS est communément située dans le domaine de la lumière visible pour l'or et l'argent, et dans le domaine des UV-C dans le cas du platine [35,36,56]. Ainsi, des nanosphères d'or et d'argent seront respectivement de couleur rouge et jaune du fait d'une RPS située à environ 520 nm et 410 nm. Les travaux théoriques réalisés par *Mie* et ses successeurs ont montré que les caractéristiques de la résonance (fréquence et intensité) sont dépendantes de la taille et de la forme des nanoparticules, mais aussi des constantes diélectriques des particules et de leur milieu environnant (e.g. des indices de réfraction). Le principal effet de l'augmentation de taille des nanoparticules sera une augmentation de la quantité de lumière absorbée, accompagnée d'un léger décalage de la fréquence de résonance vers des longueurs d'ondes supérieures [57,58]. Il est à noter qu'en dessous de la taille correspondant à la transition métal/isolant (voir précédemment), ou dans le cas inverse des métaux massifs, la RPS disparaît [4,6,59]. L'indice de réfraction des nanoparticules est une grandeur physique qui dépend de la nature du matériau mais aussi, à cette échelle, de la taille des particules [57]. Il est donc responsable de la différence de couleur observée entre des nanoparticules de morphologie semblable mais de matériaux différents, et de l'évolution de la fréquence de RPS en fonction de la taille des particules. Une augmentation d'indice de réfraction des nanoparticules, ou de celui de leur milieu environnant, se traduit par un décalage de la longueur d'onde absorbée vers des longueurs d'onde plus élevées. La forme des particules influence fortement la fréquence et l'intensité des oscillations de plasmon de surface et a plusieurs conséquences. Des particules de forme allongée (par exemple sphéroïdale ou cylindrique) auront deux RPS. La première correspond aux oscillations le long du petit axe (oscillations transverses) et sera équivalente à la vibration d'une sphère de même dimension. La deuxième RPS est due aux oscillations le long du grand axe (oscillations longitudinales). Cette deuxième RPS se traduit par une absorption optique plus intense et située à une longueur d'onde supérieure par rapport à la RPS précédente. La longueur d'onde correspondant à cette deuxième RPS sera d'autant plus grande que le facteur de forme des particules (rapport entre les longueurs du grand et du petit axe) sera important (**figure II.1(a)**) [19,35,56]. Une autre tendance générale liée à la forme des particules est l'impact des surfaces planes, des arrêtes et des angles sur la RPS. Ainsi, plus la forme des nanoparticules est éloignée d'une forme sphérique et plus la longueur d'onde de la RPS est grande. Par exemple,

des particules de forme octaédrique auront une longueur d'onde d'absorption maximale supérieure à celles de forme sphérique et inférieure à celle de prismes triangulaires (**figure II.1(b)**). De plus, pour une forme donnée comportant des arrêtes, l'adoucissement de ces arrêtes entrainera un décalage de la longueur d'onde de résonance vers des valeurs inférieures [6,35,36,58,60].



**Figure II.1 :** Evolution de l'absorption optique due à la RPS de nanoparticules métalliques lorsque le diamètre de nanosphères augmente ou lorsque leur forme s'allonge (AR correspond au facteur de forme) (a) d'après [35], ou lorsque les nanosphères évoluent vers des formes prismatiques (b) d'après [58].

La quantité de lumière absorbée par les nanoparticules à la fréquence de RPS peut être jusqu'à 1000 fois supérieure à la quantité de lumière absorbée par les plus absorbantes des molécules colorantes [19,35]. Cette intensité d'absorption ouvre la voie à la réalisation de nanofiltres colorés, utilisés par exemple pour les dispositifs d'acquisition d'images numériques. Pour réaliser des filtres de couleurs variables, on peut contrôler la couleur des nanoparticules soit en jouant sur les paramètres définis précédemment (taille, forme, matériau ou environnement), soit en élaborant trois types de nanoparticules (dont les couleurs correspondent aux couleurs primaires) combinées ultérieurement afin d'obtenir la couleur désirée [58,61].

En plus des applications basées sur la coloration, la RPS des nanoparticules métalliques est aussi étudiée dans différents domaines de l'optique et de la photonique. La RPS permet de concentrer et guider la lumière à la surface de matériaux conducteurs dont la

dimension structurale est très inférieure à la longueur d'onde guidée. Cette propriété permet de dépasser les limites classiques de l'optique linéaire, ouvrant la voie à une miniaturisation importante des éléments optiques [52]. Ces propriétés font aussi l'objet de nombreuses recherches pour les applications photovoltaïques. Par exemple, dans le cas de cellules en silicium ultramine, en silicium amorphe ou en polymères, les composés n'absorbent pas toute la lumière incidente, et une part de cette lumière traverse la cellule. Le dépôt de nanoparticules d'argent ou d'or à la surface de ces cellules permet de guider la lumière incidente parallèlement à la surface, augmentant ainsi le trajet de la lumière au sein de la cellule et donc la quantité de lumière convertie en électricité. Cet effet n'est toutefois possible que pour des longueurs d'ondes d'excitation proche de la valeur de la RPS, et n'est efficace que lorsque l'énergie du gap est inférieure à celle de la RPS [62-65]. Le processus inverse, c'est-à-dire améliorer l'extraction de la lumière produite par une diode électroluminescente, est également possible [62,66]. Certains auteurs rapportent aussi l'apparition d'un photocourant, dans le cas de caractérisations photoélectrochimique de composés Au/TiO<sub>2</sub> et Ag/TiO<sub>2</sub> excités dans le domaine du visible. L'apparition de ce photocourant s'opère par extraction d'un électron depuis un composé donneur d'électrons présent dans l'électrolyte via la RPS, suivi du transfert de cet électron depuis le métal vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> [67-69].

L'observation au début des années 70 d'une exacerbation très importante du signal *Raman* provenant de pyridine adsorbée à la surface d'une couche d'argent très rugueuse a initié de nombreuses recherches [70]. Ces recherches ont révélé que la surface d'argent rugueuse était analogue à un composé nanostructuré et donc ayant une RPS dans le domaine de la lumière visible. Cette exacerbation du signal *Raman* est connue sous le nom d'effet **SERS** (de l'anglais Surface-Enhanced *Raman* Scattering). La nature exacte du mécanisme responsable de cet effet n'est pas encore totalement établie et reste sujette à débat. Cependant, un consensus semble favoriser l'hypothèse de « points chauds » qui correspondraient à la présence d'un champ électromagnétique local géant provenant d'effets interférentiels dus à la RPS des nanoparticules métalliques. Récemment, des travaux ont montré que l'effet SERS est maximisé à la jonction d'agrégats de nanoparticules, ou lorsque les particules comportent des angles aigus [35,36,62,71,72]. Un autre paramètre important à prendre en considération est l'interaction chimique entre les particules métalliques et les molécules analysées. L'interaction chimique aurait tout d'abord un effet sur le nombre de molécules adsorbées à la surface des particules, mais détermine aussi le facteur d'accroissement du signal [35,36]. La maîtrise des différents facteurs influençant l'exacerbation du signal *Raman* de molécules adsorbées sur un substrat a permis récemment un accroissement du signal par un facteur 10<sup>14</sup> rendant possible la détection d'une molécule unique [73].

## **IV/ Elaboration de nanoparticules de métal noble**

Comme nous venons de le voir, les propriétés spécifiques des nanoparticules métalliques sont très fortement influencées par leur morphologie. Cette dépendance a motivé le développement de nombreuses techniques de synthèses dont quelques-unes sont présentées dans ce qui suit. Il est possible d'envisager la réalisation de nanoparticules suivant deux visions opposées. La première approche suit la voie « descendante » (approche « top-down » selon l'anglicisme communément employé et utilisé par la suite). Elle regroupe les différentes méthodes de traitement d'un matériau massif (dont la taille initiale dépasse quelques micromètres) permettant de le nanostructurer. L'approche inverse (approche « bottom-up »), consiste à partir de cations précurseurs puis, par assemblages successifs, à réaliser des nanomatériaux.

### 1/ Approche « top-down »

Les techniques basées sur l'approche top-down reposent sur la structuration d'un matériau initial en un composé de taille nanométrique. Cette structuration pourra être accompagnée d'un déplacement de matière entre une source et un support, ou se produire directement à la surface du produit final. Parmi les différentes techniques d'élaboration utilisant cette approche, le dépôt physique en phase vapeur et la lithographie sont les plus communes. La lithographie ne permet toutefois pas de réaliser des nanoparticules, mais seulement des motifs nanostructurés. Seules les méthodes de dépôt physique en phase vapeur seront donc présentées succinctement ici.

Le dépôt physique en phase vapeur est un terme générique regroupant une variété de méthodes de dépôt reposant sur la condensation d'une vapeur à la surface d'un support. Le matériau à déposer (appelé matériau cible ou matériau source) est placé dans un environnement suffisamment énergétique pour que des particules puissent s'échapper de sa surface sous forme de vapeurs composées d'ions ou de molécules. A proximité de cette source se trouve le support sur lequel sera réalisé le dépôt (substrat), dont la température est suffisamment basse pour évacuer l'énergie des particules incidentes et provoquer leur condensation. Ces réactions se déroulent généralement sous vide poussé, afin que les particules provenant du matériau source ne soient pas diffusées par des atomes d'une autre phase gazeuse, ou ne réagissent pas chimiquement avec d'autres espèces (par exemple par oxydation).

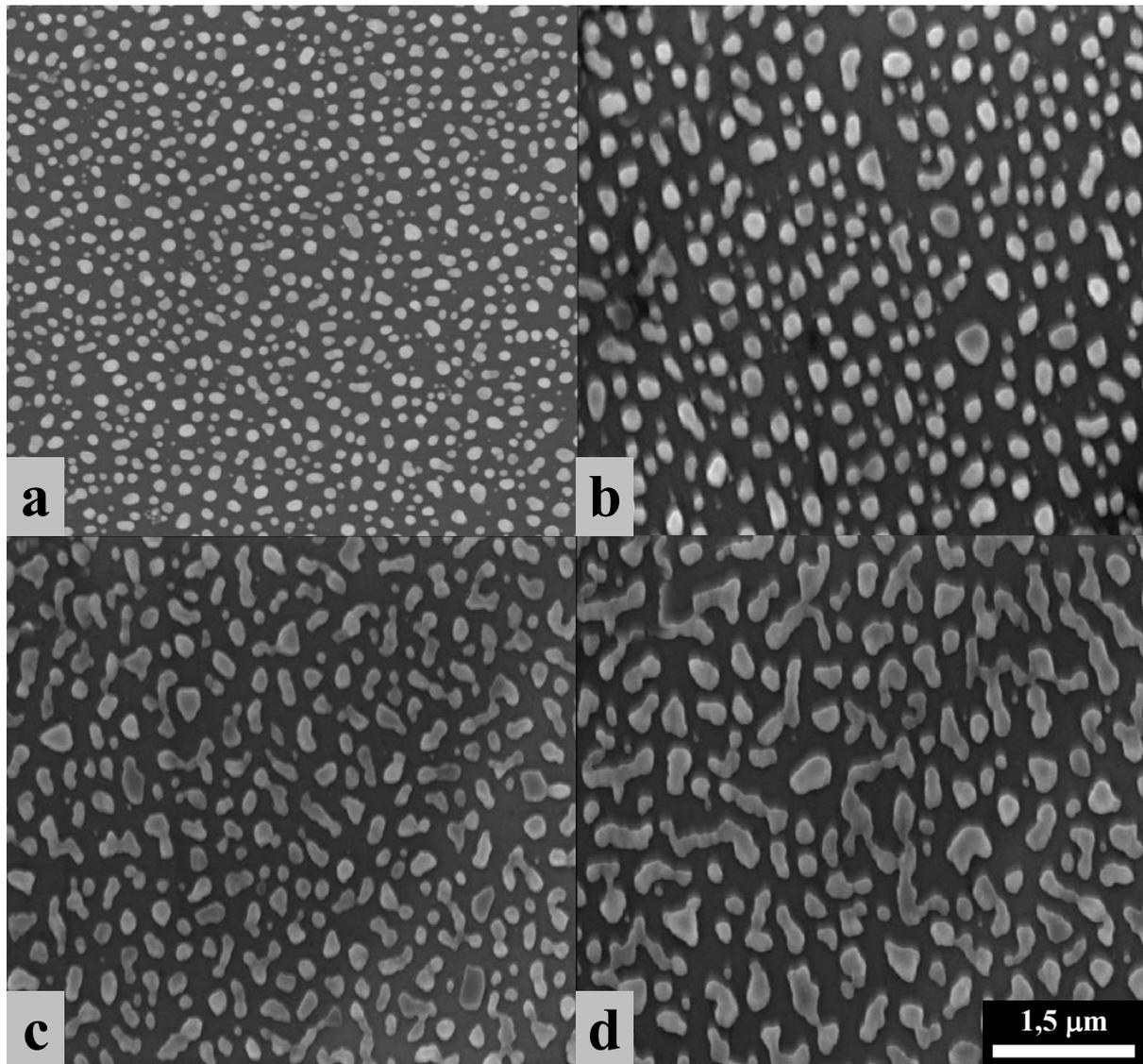
De nombreux procédés sont mis en œuvre afin d'apporter l'énergie suffisante pour l'éjection des particules du matériau source. Le plus simple est l'évaporation thermique, qui utilise une résistance électrique pour sublimer une source solide. Cependant, cette méthode ne permet pas de diriger le flux de vapeur, lequel va se déposer aussi bien sur les surfaces de l'enceinte que celle du substrat, rendant la maîtrise du dépôt délicate. De plus, il est difficile d'évaporer des matériaux à haute température de fusion (par exemple le platine). Dans ce cas, il est en effet nécessaire d'utiliser une résistance de chauffage ayant une température de fusion nettement supérieure à celle du matériau à évaporer. Afin de pallier ces problèmes, des méthodes d'évaporation physique reposant sur la pulvérisation du matériau source ont été mises au point (généralement regroupées sous l'appellation « sputtering »). Les particules sont extraites par la combinaison de chocs balistiques, dus au bombardement de la cible par un faisceau incident, et l'échauffement local dû à ces chocs qui entraîne la sublimation du matériau cible sur un volume restreint. Ces méthodes permettent d'évaporer des matériaux à haute température de fusion et d'obtenir un flux guidé des particules évaporées, permettant ainsi des dépôts uniformes et de dimensions contrôlées. Le faisceau incident peut être constitué d'un plasma (de gaz inerte ou réactif), d'ions, d'électrons ou de photons provenant d'une source laser.

Les techniques mentionnées précédemment sont souvent utilisées pour la réalisation de films ultraminces continus (quelques monocouches atomiques). La formation de ces films découle de la croissance et de la percolation d'îlots formés au cours des étapes initiales de dépôt [74]. L'arrêt du dépôt avant percolation totale des îlots permettra d'obtenir une dispersion de nanoparticules à la surface d'un substrat. Cette méthode permet donc la synthèse et le dépôt de nanoparticules qui peuvent être monométalliques, mais également bimétalliques (par exemple des alliages ou structures composites cœur-coquille) [75-77].

Une méthode alternative pour produire et disperser des nanoparticules métalliques à la surface d'un substrat par dépôt physique en phase vapeur, consiste à déposer une couche du métal désiré à la surface du substrat, puis à chauffer l'ensemble à une température supérieure à la température de fusion de la couche déposée. Lors de la fusion, des nanogouttes vont se former en surface, lesquelles produiront des particules dispersées après refroidissement. Les nanoparticules obtenues sont de forme quasi hémisphérique et leurs caractéristiques morphologiques (taille, dispersion...) seront fonction du substrat (effets de mouillage), de l'épaisseur de la couche initiale et des conditions de traitement thermique (**figure II.2**) [64]. La fusion de la couche déposée est aisément réalisée dans le cas de l'or ou de l'argent, mais il

est évidemment difficile d'utiliser ce procédé dans le cas du platine dont la température de fusion demande l'utilisation d'un substrat à haute résistance thermique.

De manière générale, les différentes méthodes de dépôts physiques en phase vapeur reposent sur des techniques de vide, complexes et de mise en œuvre onéreuse, et qui entraînent généralement la perte d'une quantité significative de la matière initiale lors de l'élaboration.



**Figure II.2 :** Morphologie de nanoparticules d'argent obtenues par dépôt d'un film mince par évaporation sous vide et fusion post-dépôt. Ces images représentent l'évolution de morphologie lorsque la quantité de métal déposé augmente selon l'ordre alphabétique, d'après [64]. La barre d'échelle est commune à toutes les images.

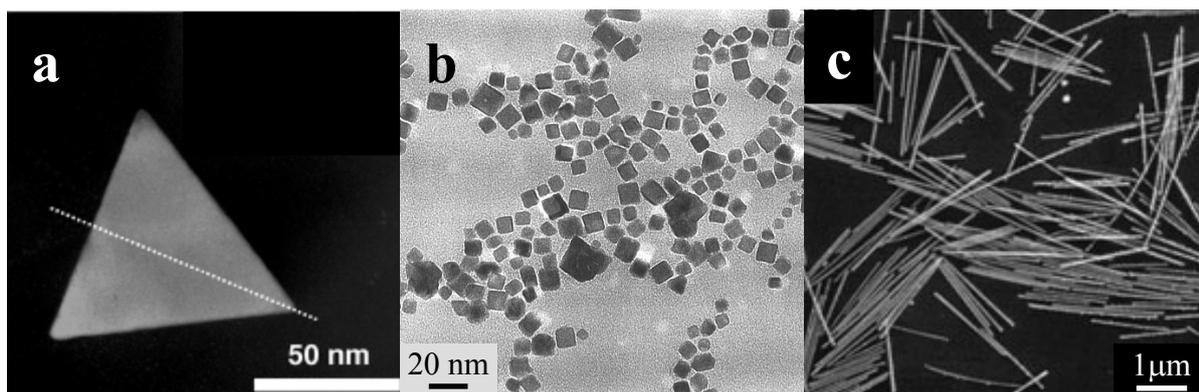
## 2/ Approche « bottom-up »

Les procédés d'élaboration fondés sur l'approche bottom-up utilisent des cations comme « briques » initiales pour la construction de nanoparticules métalliques. Ces cations seront réduits en atomes, lesquels se regrouperont pour former des nanoparticules qui pourront par la suite être dispersées ou assemblées en réseaux à la surface d'un substrat. Dans ce qui suit, nous allons brièvement présenter quelques unes des méthodes couramment utilisées afin de former des nanoparticules à partir d'une solution ionique de sels ou de complexes de métaux nobles.

Le moyen le plus simple permettant d'obtenir des nanoparticules à partir d'une solution ionique est de lui ajouter un agent chimique réducteur. L'utilisation de citrates comme agent réducteur, tels que le citrate de sodium ou de magnésium, s'est fortement développée suite aux travaux pionniers de Turkevich et al. en 1951 [78]. Les nanoparticules ainsi obtenues sont de forme sphérique, et leur taille est fonction de paramètres tels que la température, le ratio sel métallique/citrate, la réactivité du réducteur ou l'ordre et la cinétique d'addition des réactifs [35,36]. Suite à ces travaux, de nombreux autres agents réducteurs ont été employés [79-89] parmi lesquels le tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) [82-86] ou l'éthylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) [87-89]. Des agents réducteurs en phase gazeuse, tels que le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) ou le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), ont aussi été utilisés par bullage dans la solution [90-92]. Ces différents agents sont plus ou moins réducteurs et leur réactivité peut être ajustée par l'emploi de divers procédés, parmi lesquels le reflux [93-95], l'électrochimie [96-98], le traitement ultrasonore [99,100] ou encore la photochimie [101-108]. Ce dernier procédé sera utilisé au cours de cette thèse afin d'élaborer des nanoparticules de métal noble et fera l'objet d'un développement particulier dans ce chapitre.

Un contrôle de la distribution de taille des nanoparticules formées par réduction chimique nécessite de stopper la croissance de chaque particule au même point. Dans ce but, plusieurs approches ont été étudiées. La plus commune repose sur l'utilisation d'un agent encapsulant, qui peut être un surfactant ou un polymère, lequel va englober la particule et stopper sa croissance. Cet agent encapsulant va aussi permettre d'éviter l'agglomération des particules en solution, soit par stabilisation électrostatique (formation d'une couche de charges de surface), soit par stabilisation stérique (création d'une barrière de protection empêchant le contact entre particules). Des encapsulants communément utilisés sont par

exemple le polyvynilpirrolidone (**PVP**) [47,102,106], le polyvynil alcool (**PVA**) [103,107] ou des alcanes-thiol (composés présentant des liaisons sulfurées) [109,110]. Le PVP et le PVA sont principalement utilisés dans des solutions monophasées utilisant toutes sortes d'éléments réducteurs. Les alcanes-thiols sont quant à eux majoritairement utilisés dans des solutions diphasiques (par exemple eau/toluène) utilisant le  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur. Le choix de la technique (mono/polyphasique), du matériau encapsulant et de la durée de réaction déterminent non seulement la taille, mais aussi la forme des nanoparticules générées. Des nanoparticules en forme de sphère [58,84,87,111], cylindre [112,113], cube [90,93], disque [35], ou autres [58,79] ont ainsi été réalisées en platine, argent, or, ou même sous forme bimétallique [33,34,83] (**figure II.3**). Une autre stratégie employée afin de contrôler la morphologie des nanoparticules consiste à confiner de petits volumes de la solution ionique avant que ne débute la réduction. Le moyen le plus simple consiste à imprégner un support solide mesoporeux avec la solution ionique, puis à réduire la solution emprisonnée dans les pores à l'aide de divers agents réducteurs [114-117]. Ce confinement peut aussi avoir lieu en solution au sein d'une émulsion. Cette méthode repose sur la formation de petites gouttes d'eau au sein d'une phase de solvant organique par le biais d'un surfactant. L'ajout de l'élément réducteur après la formation des gouttes va induire les transformations chimiques au sein des gouttes [35,36,114,118]. Du  $\text{CO}_2$  supercritique peut aussi être avantageusement utilisé à la place du solvant organique, notamment afin de faciliter la séparation finale des nanoparticules [112,114].



**Figure II.3 :** Nanoparticules métalliques de forme triangulaire (a) d'après [60], cubique (b) d'après [90] et cylindrique (c) d'après [113], générées par réduction chimique en solution.

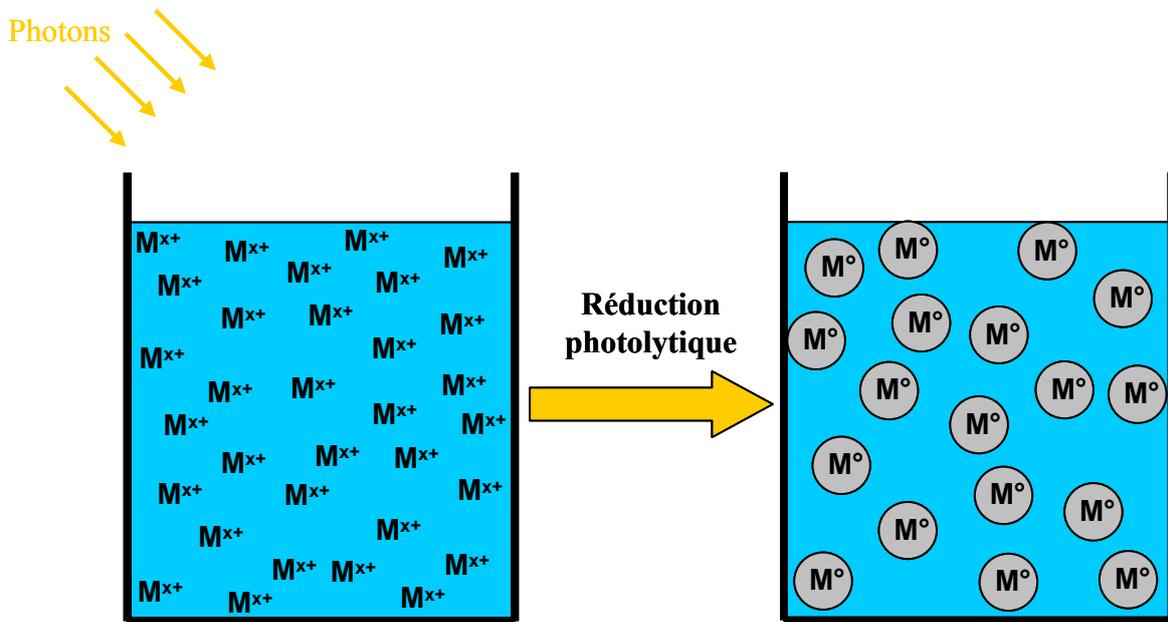
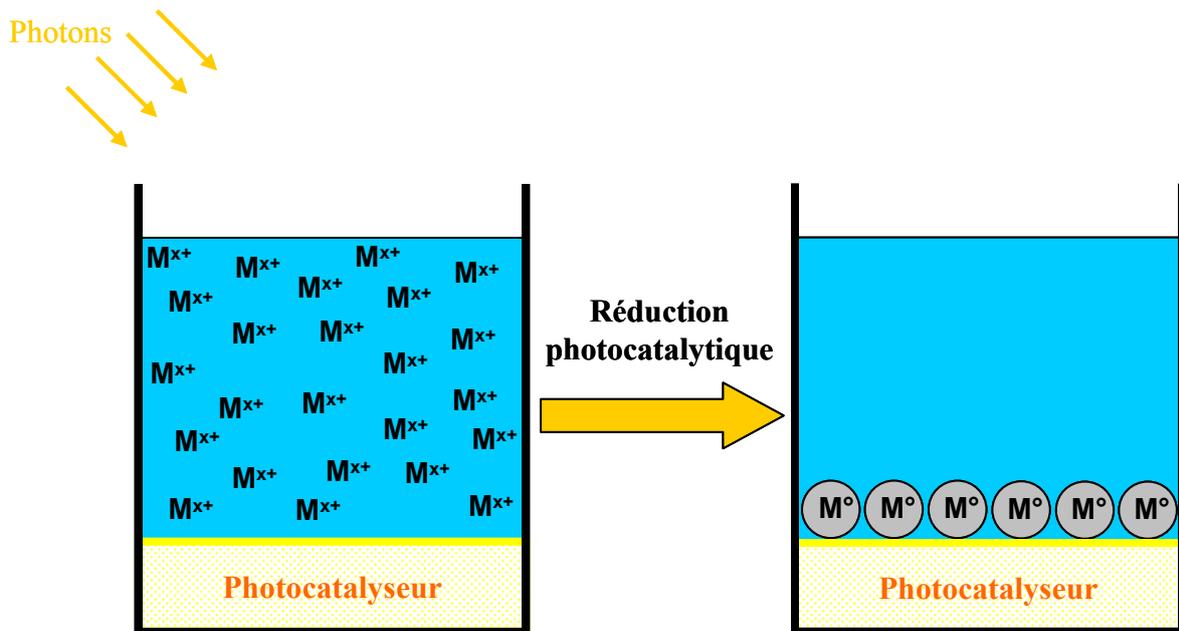
Des méthodes d'élaboration multiétapes ont aussi été mises au point. Parmi ces méthodes, on trouve la technique dite de « germination-croissance ». Celle-ci consiste à former des nanoparticules (germes) au cours d'une première étape, généralement de forme sphérique, puis à incorporer ces particules dans une deuxième solution ionique (solution de croissance) afin de les faire croître pour aboutir aux particules finales. L'ajustement de la quantité et de la forme des germes, du taux de sel métallique et de stabilisant permet de produire des formes variées telles que des nanoprismes à base triangulaire ou des particules au profil hexagonal (icosaèdres) [119-122]. Cette méthode est en particulier très employée pour la réalisation de nanocylindres, car elle permet de contrôler facilement le facteur de forme [120]. L'incorporation de germes d'un métal donné au sein d'une solution ionique d'un autre métal est aussi utilisée afin de catalyser la formation de nanoparticules dans la solution. Par exemple, des nanoparticules d'or peuvent catalyser la formation de particules d'argent [58]. Cette méthode permet aussi de réaliser des nanoparticules bimétalliques constituées d'un cœur métallique enveloppé par une coquille d'un deuxième métal [123]. Un autre moyen d'obtenir des nanoparticules bimétalliques repose sur l'utilisation de l'approche carbonyle. Celle-ci consiste à complexer deux précurseurs de métaux différents  $M_1$  et  $M_2$  en présence de monoxyde de carbone afin de former des complexes  $M_1$ -CO- $M_2$ , lesquels pourront être par la suite réduits en nanoparticules suivant l'une des méthodes décrite précédemment [34]. Toutes ces méthodes basées sur l'approche bottom-up permettent d'obtenir des particules dont les dimensions sont comprises entre 1 nm et 1  $\mu$ m (longueur de nanocylindres à très fort facteur de forme). Une procédure en deux étapes baptisée « murissement digestif » permet même d'accéder à des particules de taille sub-nanométrique. Cette méthode consiste à ajouter une très forte quantité d'agent stabilisant dans une solution colloïdale puis à chauffer cette solution par reflux à une température proche de la température d'ébullition du solvant. Ce traitement entraîne la « digestion » des particules initiales et permet la réalisation de clusters atomique dont la structure peut se réduire à seulement trois atomes [87,93,111].

Contrairement aux techniques suivant la voie top-down, les méthodes basées sur la voie bottom-up reposent sur des approches à bas coût et très flexibles permettant l'élaboration contrôlée de nanoparticules métalliques en solution liquide. C'est l'approche que nous avons choisie dans cette étude pour l'élaboration de nanoparticules de métal noble. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des méthodes photochimiques dont l'état de l'art est détaillé dans ce qui suit.

## V/ Photochimie en solution liquide

L'obtention de nanoparticules métalliques par photochimie est basée sur l'utilisation d'une solution ionique de sels ou complexes métalliques exposée à un rayonnement électromagnétique qui va initier la réduction des ions métalliques et leur transformation en nanoparticules. Lorsque le rayonnement induit directement la métallisation on parle généralement de photolyse (**figure II.4(a)**). Nous verrons toutefois que la métallisation peut également être indirectement induite par réduction photocatalytique (**figure II.4(b)**).

Les mécanismes photo-induits d'oxydoréduction ou de dissociation chimique impliqués dans les réactions photochimiques peuvent être mis en œuvre à toutes longueurs d'ondes susceptibles d'interagir avec la matière. L'irradiation par des photons du spectre UV-visible est la plus courante et elle sera détaillée dans ce qui suit. Les photons composant la lumière infrarouge ou de longueur d'onde supérieure sont quant à eux très peu énergétiques et ils ne participent aux réactions photolytiques que dans de rares cas d'absorptions multiphotoniques (absorption simultanée de plusieurs photons), lesquels ne seront pas abordés ici. D'autre part, lorsque les photons utilisés pour l'irradiation ont une énergie très importante (rayons X ou  $\gamma$ ), le rayonnement ne conduit plus à une réduction des précurseurs mais à leur ionisation, c'est-à-dire l'expulsion d'électrons depuis le nuage électronique d'un atome. Dans ce cas là, la métallisation ne procède plus par photolyse à proprement parler mais par un processus dit « radiolytique » qui ne sera pas non plus abordé ici [104,124-126]. Les nombreuses études consacrées à l'élaboration photolytique de nanoparticules en solution ont montré que les réactions impliquées sont dépendantes de la longueur d'onde des photons, de la nature du précurseur métallique, du solvant et de la présence et nature d'éventuels additifs. Les processus réactionnels mis en jeu lors de l'élaboration photolytique de nanoparticules sont donc spécifiques à chaque système étudié. Dans ce qui suit, nous nous restreindrons à une présentation générale.

**a****b**

**Figure II.4 :** Formation de nanoparticules métalliques par réduction photolytique (a) ou photocatalytique (b) en solution liquide.

Les précurseurs utilisés pour l'élaboration de nanoparticules métalliques par photolyse sont des composés ioniques constitués d'un cation métallique ( $M^{x+}$ ) lié à un ou plusieurs groupements anioniques ( $L^{y-}$ ). Ces précurseurs sont dissous dans une solution aqueuse, ce qui entraîne leur hydrolyse partielle (substitution du liant anionique par des groupements OH

ou des molécules d'eau) et la formation de complexes métalliques de types M-L-OH ou M-L-H<sub>2</sub>O. Le type de sel et le pH de la solution conditionneront le taux d'hydrolyse du complexe métallique (nombre de liants substitués) [108,127]. Dans de nombreux cas, le complexe hydrolysé absorbe la lumière dans le domaine visible ou UV. Lorsque l'absorption se situe dans le domaine visible, la formation du complexe se traduit par la coloration de la solution (par exemple en jaune dans le cas le cas d'une solution aqueuse d'acide chloraurique). L'utilisation de complexes absorbant le rayonnement électromagnétique dans la gamme spectrale choisie pour l'irradiation est indispensable pour l'élaboration photolytique de nanoparticules. L'absorption d'un photon par le complexe métallique entraîne l'excitation et la rupture homolytique de la liaison entre un cation métallique et un élément lié. Cette rupture entraîne la formation d'un radical R<sup>•</sup> (R représente tout élément lié au cation : groupement anionique initial, groupement OH, molécule d'eau...) et la réduction simultanée du cation métallique [101,105,128]. Cependant, la rupture homolytique est réversible et, en l'absence d'un agent sacrificiel oxydable susceptible de consommer le radical, celui-ci pourra réoxyder le cation métallique lui rendant ainsi son état d'oxydation initial [47,128]. Comme nous le verrons par la suite, l'ajout d'alcool dans la solution aqueuse est très souvent employé pour prévenir cette réoxydation. Dans le cas de cations métalliques de valence unitaire (par exemple l'ion aureux Au(I)), la rupture homolytique aboutit directement à la formation d'atomes métalliques en une seule étape de réduction. Dans le cas de cations de valence non unitaire (par exemple l'ion aurique Au(III)), la réduction totale des cations repose sur un processus multiétapes de dissociation et réduction, plus long et complexe, qui va réduire le degré d'oxydation des cations jusqu'à l'état chimique stable le plus proche. Cet état peut correspondre à l'état atomique, signifiant dans ce cas la complétion des réactions photolytiques. Cependant, cet état peut aussi correspondre à un cation de degré d'oxydation inférieur à celui des cations initiaux. Cette situation se rencontre par exemple lors de la réduction des cations auriques qui vont se stabiliser sous la forme de cations aureux. Dans ce cas, ce n'est que lorsque la quasi totalité des cations présents dans la solution auront été réduits dans la forme stable que la réduction sous forme métallique pourra ensuite prendre place [101,106], ce qui conduit à un ralentissement notable de la cinétique de métallisation. Selon la largeur de la bande d'absorption du complexe, le mécanisme d'excitation de la liaison métal-liant se produit dans une gamme spectrale plus ou moins large et il est d'autant plus activé que la longueur d'onde d'irradiation est proche du maximum d'absorption optique du complexe [101]. Quand l'irradiation de la solution aqueuse est effectuée dans la gamme des UV-C, le clivage homolytique s'effectue entre le cation et les molécules d'eau ou les

groupements OH issus de l'hydrolyse partielle du précurseur métallique [104]. L'irradiation de la solution aqueuse dans le domaine des UV-C permet donc potentiellement de réduire toutes sortes de cations métalliques et ce, quelle que soit la nature du liant initial. A l'inverse, pour des longueurs d'onde d'excitation plus grandes, seules les ruptures homolytiques entre cations métalliques et groupements anioniques non hydrolysés entraîneront la réduction. Finalement, on notera que si l'irradiation du complexe est nécessaire pour réduire les cations en atomes métalliques, le réagencement et l'agglomération de ces derniers sous forme de nanoparticules peut également prendre place dans le noir [105].

Lorsque le précurseur métallique n'absorbe pas à la longueur d'onde d'irradiation choisie, une option alternative consiste à mettre en œuvre un processus de réduction photocatalytique en adsorbant le précurseur en solution liquide à la surface d'un photocatalyseur et en soumettant l'ensemble à un rayonnement d'énergie supérieure à celle du gap du photocatalyseur (**figure II.4(b)**) [44,129]. Comme détaillé au chapitre précédent, ce rayonnement conduit à la formation d'une paire électron-trou. Après migration jusqu'à la surface, les électrons pourront interagir avec les cations métalliques et réduire leur degré d'oxydation. De la même manière que lors de la réduction photolytique, il est nécessaire d'utiliser un agent sacrificiel oxydable dans la solution liquide afin de consommer les trous photogénérés et empêcher qu'ils ne réoxydent les cations métalliques réduits par les photoélectrons [47,127]. La réduction photocatalytique peut aussi être indirecte et mettre en œuvre des radicaux intermédiaires produits par réaction entre les porteurs de charge photogénérés et la solution [130]. Une différence notable entre les approches photolytique et photocatalytique est que la première conduit à des nanoparticules métalliques en suspension liquides, qui peuvent être dispersées à la surface de supports variés, alors que la seconde conduit à des nanoparticules dispersées à la surface du photocatalyseur. Cette deuxième approche a particulièrement été utilisée pour fonctionnaliser des poudres de TiO<sub>2</sub> photocatalytique avec des nanoparticules de platine dans le but d'accroître l'activité de ces poudres selon le principe exposé au chapitre précédent [47,49,129].

Comme nous venons de le voir, l'élaboration de nanoparticules de métal noble par réduction photolytique ou photocatalytique nécessite impérativement la présence d'un agent sacrificiel oxydable dans la solution liquide. La nature de ce dernier aura donc une influence prépondérante sur le déroulement des réactions. La cinétique des mécanismes de photolyse et de photocatalyse sera en particulier dictée par le potentiel d'oxydation et la viscosité du solvant [47]. Ainsi, lorsque l'eau seule est utilisée comme solvant, les réactions seront lentes en raison d'un faible potentiel d'oxydation [129,130]. En revanche, l'ajout d'alcool (comme

par exemple l'isopropanol ou l'éthanol) dans une solution aqueuse permet d'améliorer le rendement quantique de la réduction photolytique ou photocatalytique [104]. Cet alcool sera aisément oxydé par les trous photogénérés, en aldéhydes dans un premier temps, puis en cétones ou autres produits d'oxydation [102]. L'ajout d'alcool conduit également à la formation de cations  $H^+$  qui peuvent se combiner avec le liant provenant du complexe métallique [105]. Cependant, la présence d'une quantité trop importante de cations hydrogène nuit aux processus de réduction photolytique ou photocatalytique et peut même totalement annihiler la réduction en conditions trop acides via la réoxydation des espèces réduites par les cations hydrogène [127].

Les particules formées par photochimie en solution liquide ont tendance à s'agglomérer. Dans le cas de particules formées par photolyse, cette agglomération entraînera la sédimentation des particules, alors qu'elle se traduira par des dispersions très inhomogènes dans le cas de particules formées par photocatalyse [105]. L'ajout d'un agent stabilisant tel que le PVP ou le PVA peut permettre de résoudre ce problème d'agglomération. La stabilisation des nanoparticules peut aussi être réalisée par les produits d'oxydation du solvant. Par exemple, le cétyl acétone formé lors de la photoréduction d'ions métalliques en présence d'acétone et d'isopropanol peut servir d'agent antifloculant, stabilisant ainsi la suspension colloïdale [102]. Comme nous l'avons mentionné précédemment, outre la possibilité de stabiliser la suspension de particules, ces agents influencent également leur morphologie. Des paramètres tels que la nature de l'agent encapsulant et le ratio de concentration agent encapsulant/sel métallique contrôleront la formation de particules de formes et tailles variables [48,105]. De plus, les agents protecteurs peuvent aussi se lier aux cations métalliques et jouer le rôle de photoréducteur. Par exemple, le PVA permet la réduction sous UV de complexes métalliques n'absorbant pas la lumière dans cette gamme spectrale [103,107].

La taille des particules formées par réduction photochimique est également conditionnée par des mécanismes de croissance photo-induite. En effet, les particules métalliques, ainsi que les résidus de photoréactions présents dans la solution ou encore le semiconducteur utilisé pour la réduction photocatalytique, sont susceptibles d'absorber le rayonnement électromagnétique dans les domaines visible ou UV. L'absorption peut être très importante, notamment en impliquant la résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques. Cette absorption conduit à un transfert énergétique entre les photons absorbés et les nanoparticules métalliques susceptible d'entraîner la photofusion des nanoparticules [6,40]. Cette photofusion est un processus en deux étapes entraînant dans un premier temps

une liquéfaction partielle des nanoparticules puis la coalescence de nanoparticules voisines. La photofusion entraîne donc une croissance des nanoparticules lorsque la densité et la mobilité des particules en solution est suffisante.

D'un point de vue applicatif, l'utilisation des nanoparticules métalliques nécessite généralement leur dispersion sur un support. Nous avons vu que cette dispersion peut être réalisée par des méthodes de dépôts physiques en phase vapeur, mais moyennant une mise en œuvre complexe et onéreuse. A l'inverse, les nanoparticules métalliques formées en solution liquide, en particulier par réduction photolytique, peuvent aisément être dispersées selon des approches à moindre coût en conditions atmosphériques en immergeant le support à fonctionnaliser au sein de la solution. Les nanoparticules vont alors s'adsorber à la surface du support et adhérer à celui-ci. Les forces d'adhésion mises en jeu entre le support et les particules sont de types *Van-der-Waals* et/ou chimiques [47]. Après une certaine durée d'imprégnation, le support est retiré de la solution, puis rincé afin d'éliminer les particules en excès ainsi que les produits de réaction provenant de la solution. La durée d'imprégnation permet de moduler de manière flexible la quantité de nanoparticules déposées.

C'est ce type d'approche qui sera étudié dans cette thèse pour élaborer et disperser des nanoparticules de platine, d'or et d'argent.

## **VI/ Conclusion**

Les nanoparticules de métal noble présentent de nombreuses propriétés spécifiques par rapport à leurs équivalents sous forme massive. Ces propriétés font l'objet d'études intensives à l'échelle internationale. Certaines de ces propriétés ont été abordées dans cette thèse et seront présentées dans les différents chapitres composant ce manuscrit. La photochimie en solution liquide permet la réalisation de nanoparticules métalliques, en conditions atmosphériques et selon des approches à bas coût, qui peuvent être dispersées à la surface de supports solides variés, soit in-situ, soit via la formation de suspensions colloïdales. Ce sont ces approches photochimiques qui ont été étudiées dans cette thèse pour la formation de nanoparticules métalliques.

## Références bibliographiques

- 1 - R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics - Seventeenth edition* (CRC Press, 1990).
- 2 - Platinum today. <http://www.platinum.matthey.com/index.html>
- 3 - AZoM - The A to Z of Materials. <http://www.azom.com/default.asp>
- 4 - M.-C. Daniel and D. Astruc; *Chem. Rev.*; **n°104**, p.293-346 (2004).
- 5 - E. Roduner; *Chem. Soc. Rev.*; **n°35**, p.583-592 (2006).
- 6 - P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°106**, p.7729-7744 (2002).
- 7 - M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman; *Science*; **n°281**, p.1647-1650 (1998).
- 8 - B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen and K. Kontturi; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°125**, p.6644-6645 (2003).
- 9 - N. Watari and S. Ohnishi; *Phys. Rev. B*; **n°58**, p.1665-1677 (1998).
- 10 - X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren and F. Phillipp; *Phys. Rev. Lett.*; **n°97**, p.253401 (2006).
- 11 - X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann and E. Roduner; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.2013-2023 (2006).
- 12 - H. E. Rhodes, P.-K. Wang, H. T. Stokes, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt; *Phys. Rev. B*; **n°26**, p.3559-3568 (1982).
- 13 - Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakae, T. Teranishi, M. Miyake and H. Hori; *Phys. B*; **n°329-333**, p.1183-1184 (2003).
- 14 - H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake and S. Yamada; *Phys. Lett. A*; **n°263**, p.406-410 (1999).
- 15 - W. Thomson; *Philos. Mag.*; **n°42**, p.448-452 (1871).
- 16 - P. Buffat and J. P. Borel; *Phys. Rev. A*; **n°13**, p.2287-2298 (1976).
- 17 - M. Takagi; *J. Phys. Soc. Jap.*; **n°9**, p.359-363 (1954).
- 18 - T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi and R. P. Andres; *Phys. Rev. B*; **n°42**, p.8548-8556 (1990).
- 19 - M. A. El-Sayed; *Acc. Chem. Res.*; **n°34**, p.257-264 (2001).
- 20 - K. Koga, T. Ikeshoji and K.-i. Sugawara; *Phys. Rev. Lett.*; **n°92**, p.115507 (2004).
- 21 - S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L. H. Allen; *Phys. Rev. Lett.*; **n°77**, p.99-102 (1996).

- 22 - K. M. Unruh, T. E. Huber and C. A. Huber; *Phys. Rev. B*; **n°48**, p.9021-9027 (1993).
- 23 - Z. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green and M. A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.6145-6151 (1998).
- 24 - C. Solliard and M. Flueli; *Surf. Sci.*; **n°156**, p.487-494 (1985).
- 25 - J. Weissmuller; *J. Phys. Chem. B*; **n°106**, p.889-890 (2002).
- 26 - J. D. Aiken and R. G. Finke; *J. Mol. Catal. A*; **n°145**, p.1-44 (1999).
- 27 - C. Welch and R. Compton; *Anal. Bioanal. Chem.*; **n°384**, p.601-619 (2006).
- 28 - Z. Tang, D. Geng and G. Lu; *J. Coll. Int. Sci.*; **n°287**, p.159-166 (2005).
- 29 - M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo; *J. Power Sources*; **n°163**, p.671-678 (2007).
- 30 - Y. Li, J. Petroski and M. A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. B*; **n°104**, p.10956-10959 (2000).
- 31 - F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud and M. Chatenet; *Electrochem. Com.*; **n°11**, p.651-654 (2009).
- 32 - S. Von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad and A. E. C. Palmqvist; *J. Power Sources*; **n°180**, p.185-190 (2008).
- 33 - H. Yang, N. Alonso-Vante, C. Lamy and D. L. Akins; *J. Electrochem. Soc.*; **n°152**, p.A704-A709 (2005).
- 34 - N. Alonso-Vante; *Fuel Cells*; **n°6**, p.182-189 (2006).
- 35 - S. Eustis and M. A. El-Sayed; *Chem. Soc. Rev.*; **n°35**, p.209-217 (2006).
- 36 - S. Eustis; *Gold and silver nanoparticles : characterization of their interesting optical properties and the mechanism of their photochemical formation* (Thèse, Georgia Institute of technology, 2006).
- 37 - M. S. Chen and D. W. Goodman; *Science*; **n°306**, p.252-255 (2004).
- 38 - N. Lopez, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard and J. K. Nørskov; *J. Catal.*; **n°223**, p.232-235 (2004).
- 39 - N. Chandrasekharan and P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°104**, p.10851-10857 (2000).
- 40 - P. V. Kamat; *Pur. Appl. Chem.*; **n°74**, p.1693-1706 (2002).
- 41 - V. Subramanian, E. Wolf and P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.11439-11446 (2001).
- 42 - V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska and G. Tyuliev; *J. Mol. Catal. A*; **n°263**, p.32-38 (2007).

- 43 - J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. González-Elipe and A. Fernández; *Appl. Catal., B*; **n°13**, p.219-228 (1997).
- 44 - A. Scalfani and J.-M. Herrmann; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°113**, p.181-188 (1998).
- 45 - D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio and M. I. Litter; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°148**, p.223-231 (2002).
- 46 - S. Jin and F. Shiraishi; *Chem. Eng. J.*; **n°97**, p.203-211 (2004).
- 47 - H. Einaga and M. Harada; *Langmuir*; **n°21**, p.2578-2584 (2005).
- 48 - M. Harada and H. Einaga; *Catal. Com.*; **n°5**, p.63-67 (2004).
- 49 - J. Lee, H. Park and W. Choi; *Env. Sci. Tech.*; **n°36**, p.5462-5468 (2002).
- 50 - J. Herrmann; *Top. Catal.*; **n°39**, p.3-10 (2006).
- 51 - M. Faraday; *Philos. Trans.*; **n°147**, p.145-181 (1857).
- 52 - W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen; *Nature*; **n°424**, p.824-830 (2003).
- 53 - G. Mie; *Annal. Phys.*; **n°25**, p.377-445 (1908).
- 54 - E. Hao, G. Schatz and J. Hupp; *J. Fluo.*; **n°14**, p.331-341 (2004).
- 55 - M. Min, J. W. Hovenier, C. Dominik, A. de Koter and M. A. Yurkin; *J. Quant. Spect. Rad. Transf.*; **n°97**, p.161-180 (2006).
- 56 - J. A. Creighton and D. G. Eadon; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **n°87**, p.3881-3891 (1991).
- 57 - U. Kreibig and C. v. Fragstein; *Z. Phys. A*; **n°224**, p.307-323 (1969).
- 58 - J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz; *J. Chem. Phys.*; **n°116**, p.6755-6759 (2002).
- 59 - M. Brust and C. J. Kiely; *Col. Surf. A*; **n°202**, p.175-186 (2002).
- 60 - R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng; *Science*; **n°294**, p.1901-1903 (2001).
- 61 - Y. T. Lim, J. K. Kim, Y. B. Shin and B. H. Chung; *Adv. Funct. Mat.*; **n°16**, p.1015-1021 (2006).
- 62 - K. R. Catchpole, S. Pillai and K. L. Lin, in *Proceedings of 3rd World Conference on photovoltaic energy conversion*; p.2714-2717 (2003).
- 63 - T. D. Heidel, J. K. Mapel, M. Singh, K. Celebi and M. A. Baldo; *Appl. Phys. Lett.*; **n°91**, p.093506 (2007).
- 64 - S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke and M. A. Green; *J. Appl. Phys.*; **n°101**, p.093105 (2007).

- 65 - K. Tvingstedt, N.-K. Persson, O. Inganäs, A. Rahachou and I. V. Zozoulenko; *Appl. Phys. Lett.*; **n°91**, p.113514 (2007).
- 66 - S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao and M. A. Green; *Appl. Phys. Lett.*; **n°88**, p.161102 (2006).
- 67 - Y. Tian and T. Tatsuma; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°127**, p.7632-7637 (2005).
- 68 - Y. Tian and T. Tatsuma; *Chem. Com.*; p.1810-1811 (2004).
- 69 - J.-W. Yoon, T. Sasaki and N. Koshizaki; *Thin Sol. Films*; **n°483**, p.276-282 (2005).
- 70 - M. Fleischmann, P. J. Hendra and A. J. McQuillan; *Chem. Phys. Lett.*; **n°26**, p.163-166 (1974).
- 71 - M. C. Chen, S. D. Tsai, M. R. Chen, S. Y. Ou, W. H. Li and K. C. Lee; *Phys. Rev. B*; **n°51**, p.4507-4515 (1995).
- 72 - N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, L. Cui, B. Ren and Z.-Q. Tian; *Chem. Com.*; p.4090-4092 (2006).
- 73 - S. Nie and S. R. Emory; *Science*; **n°275**, p.1102-1106 (1997).
- 74 - J. Singh and D. E. Wolfe; *J. Mater. Sci.*; **n°40**, p.1-26 (2005).
- 75 - K. Baba, Y. Ohkuma, T. Yonezawa and M. Miyagi; *Appl. Opt.*; **n°40**, p.2796-2804 (2001).
- 76 - K. Baba, T. Okuno and M. Miyagi; *Appl. Phys. Lett.*; **n°62**, p.437-439 (1993).
- 77 - J. Yang and P. Griffiths; *Anal. Bioanal. Chem.*; **n°388**, p.109-119 (2007).
- 78 - J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier; *Discu. Faraday Soc.*; **n°11**, p.55-75 (1951).
- 79 - M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohan and V. P. Dravid; *J. Mater. Chem.*; **n°14**, p.1795-1797 (2004).
- 80 - G. Chang, M. Oyama and K. Hirao; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.1860-1865 (2006).
- 81 - S. Papp, R. Patakfalvi and I. Dékány; *Croat. Chem. Act.*; **n°80**, p.493-502 (2007).
- 82 - X. Du, M. Inokuchi and N. Toshima; *J. Magn. Magn. Mat.*; **n°299**, p.21-28 (2006).
- 83 - M. Harada and H. Einaga; *J. Coll. Int. Sci.*; **n°308**, p.568-572 (2007).
- 84 - M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin and C. Kiely; *J. Chem. Soc., Chem. Com.*; p.1655-1656 (1995).
- 85 - M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman; *J. Chem. Soc., Chem. Com.*; p.801-802 (1994).
- 86 - C.-W. Chen, K. Arai, K. Yamamoto, T. Serizawa and M. Akashi; *Macromol. Chem. Phys.*; **n°201**, p.2811-2819 (2000).

- 87 - O. Masala and R. Seshadri; *Annu. Rev. Mat. Res.*; **n°34**, p.41-81 (2004).
- 88 - H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai and P. Yang; *J. Phys. Chem. B*; **n°109**, p.188-193 (2005).
- 89 - Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui and Y. Tang; *Chem. Mat.*; **n°12**, p.1622-1627 (2000).
- 90 - T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein and M. A. El-Sayed; *Chem. Mat.*; **n°8**, p.1161-1163 (1996).
- 91 - S. Chytil, W. R. Glomm, E. Vollebakk, H. Bergem, J. Walmsley, J. Sjöblom and E. A. Blekkan; *Micro. Mesopo. Mat.*; **n°86**, p.198-206 (2005).
- 92 - J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green and M. A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.3316-3320 (1998).
- 93 - R. Jin, S. Egusa and N. F. Scherer; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°126**, p.9900-9901 (2004).
- 94 - M. Sadeghi, W. Liu, T. G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy; *J. Phys. Chem.*; **n°100**, p.19466-19474 (1996).
- 95 - C.-W. Chen and M. Akashi; *Langmuir*; **n°13**, p.6465-6472 (1997).
- 96 - C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J. M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau and F. Vigier; *Electrochim. Act.*; **n°53**, p.6865-6880 (2008).
- 97 - S. Liu, Z. Tang, E. Wang and S. Dong; *Electrochem. Com.*; **n°2**, p.800-804 (2000).
- 98 - M. T. Reetz and W. Helbig; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°116**, p.7401-7402 (1994).
- 99 - R. A. Caruso, M. Ashokkumar and F. Grieser; *Langmuir*; **n°18**, p.7831-7836 (2002).
- 100 - W. T. L. Lim, Z. Zhong and A. Borgna; *Chem. Phys. Lett.*; **n°471**, p.122-127 (2009).
- 101 - R. E. Cameron and A. B. Bocarsly; *Inorg. Chem.*; **n°25**, p.2910-2913 (1986).
- 102 - K. Esumi, M. Wakabayashi and K. Torigoe; *Col. Surf. A*; **n°109**, p.55-62 (1996).
- 103 - G. A. Gaddy, J. L. McLain, E. S. Steigerwalt, R. Broughton, B. L. Slaten and G. Mills; *J. Clust. Sci.*; **n°12**, p.457-471 (2001).
- 104 - H. Hada, Y. Yonezawa, A. Yoshida and A. Kurakake; *J. Phys. Chem.*; **n°80**, p.2728-2731 (1976).
- 105 - M. Harada and H. Einaga; *Langmuir*; **n°22**, p.2371-2377 (2006).
- 106 - M. Harada, K. Okamoto and M. Terazima; *Langmuir*; **n°22**, p.9142-9149 (2006).
- 107 - A. S. Korchev, M. J. Bozack, B. L. Slaten and G. Mills; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°126**, p.10-11 (2004).
- 108 - W. A. Spieker, J. Liu, J. T. Miller, A. J. Kropf and J. R. Regalbuto; *Appl. Catal., A*; **n°232**, p.219-235 (2002).

- 109 - D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath and W. M. Gelbart; *J. Phys. Chem.*; **n°99**, p.7036-7041 (1995).
- 110 - C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, V. V. Agrawal, U. K. Gautam, M. Ghosh and U. Tumkurkar; *J. Coll. Int. Sci.*; **n°289**, p.305-318 (2005).
- 111 - B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde; *Chem. Mat.*; **n°15**, p.935-942 (2003).
- 112 - P. S. Shah, T. Hanrath, K. P. Johnston and B. A. Korgel; *J. Phys. Chem. B*; **n°108**, p.9574-9587 (2004).
- 113 - Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan; *Adv. Mater.*; **n°15**, p.353-389 (2003).
- 114 - K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng and K. Y. Tsang; *J. Mater. Chem.*; **n°14**, p.505-516 (2004).
- 115 - J. He, I. Ichinose, T. Kunitake and A. Nakao; *Langmuir*; **n°18**, p.10005-10010 (2002).
- 116 - Z. Y. Huang, G. Mills and B. Hajek; *J. Phys. Chem.*; **n°97**, p.11542-11550 (1993).
- 117 - S. Sakka, H. Kozuka and G. Zhao, in *Sol-Gel Optics III*; p.108-119 (1994).
- 118 - W. Zhang, X. Qiao and J. Chen; *Mat. Sci. Eng. B*; **n°142**, p.1-15 (2007).
- 119 - B. D. Busbee, S. O. Obare and C. J. Murphy; *Adv. Mater.*; **n°15**, p.414-416 (2003).
- 120 - N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.4065-4067 (2001).
- 121 - N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy; *Chem. Com*; p.617-618 (2001).
- 122 - T. K. Sau and C. J. Murphy; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°126**, p.8648-8649 (2004).
- 123 - N. S. Sobal, U. Ebels, H. Mohwald and M. Giersig; *J. Phys. Chem. B*; **n°107**, p.7351-7354 (2003).
- 124 - B. G. Ershov and A. Henglein; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.10667-10671 (1998).
- 125 - M. Kumar, L. Varshney and S. Francis; *Rad. Phys. Chem.*; **n°73**, p.21-27 (2005).
- 126 - T. Li, H. G. Park and S.-H. Choi; *Mat. Chem. Phys.*; **n°105**, p.325-330 (2007).
- 127 - T. N. Angelidis, M. Koutlemani and I. Poullos; *Appl. Catal., B*; **n°16**, p.347-357 (1998).
- 128 - R. E. Cameron and A. B. Bocarsly; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°107**, p.6116-6117 (1985).
- 129 - B. Kraeutler and A. J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°100**, p.4317-4318 (1978).
- 130 - M. I. Litter; *Appl. Catal., B*; **n°23**, p.89-114 (1999).



## **Chapitre III**

### **Méthodes de caractérisation**



## Sommaire

I/ Introduction.....	86
II/ Techniques de microscopie.....	86
1/ Microscopie optique .....	86
2/ Microscopie électronique à balayage .....	87
3/ Microscopie électronique en transmission .....	88
4/ Microscopie à force atomique .....	89
III/ Caractérisations spectrométriques .....	90
1/ Spectrométrie UV-Visible .....	90
2/ Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	92
3/ Spectrométrie Raman.....	94
4/ Spectrométrie X à sélection d'énergie.....	95
5/ Spectrométrie de photoélectrons X.....	97
IV/ Diffraction des rayons X .....	101
V/ Ellipsométrie monochromatique .....	103
VI/ Caractérisation photocatalytique .....	107
VII/ Conclusion .....	111
Références bibliographiques .....	112

## **I/ Introduction**

Ce chapitre présente les principes et appareillages des différentes méthodes de caractérisation utilisées routinièrement au cours de ce travail. Les techniques utilisées pour des caractérisations ponctuelles seront décrites dans les chapitres correspondants. Dans un premier temps, sont présentées les techniques de microscopie, suivies des méthodes de caractérisations spectrométriques. Sont ensuite présentées les caractérisations par diffraction des rayons X et ellipsométrie monochromatique. Dans une dernière partie, nous présenterons le protocole utilisé afin de caractériser les propriétés photocatalytiques de nos couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>.

## **II/ Techniques de microscopie**

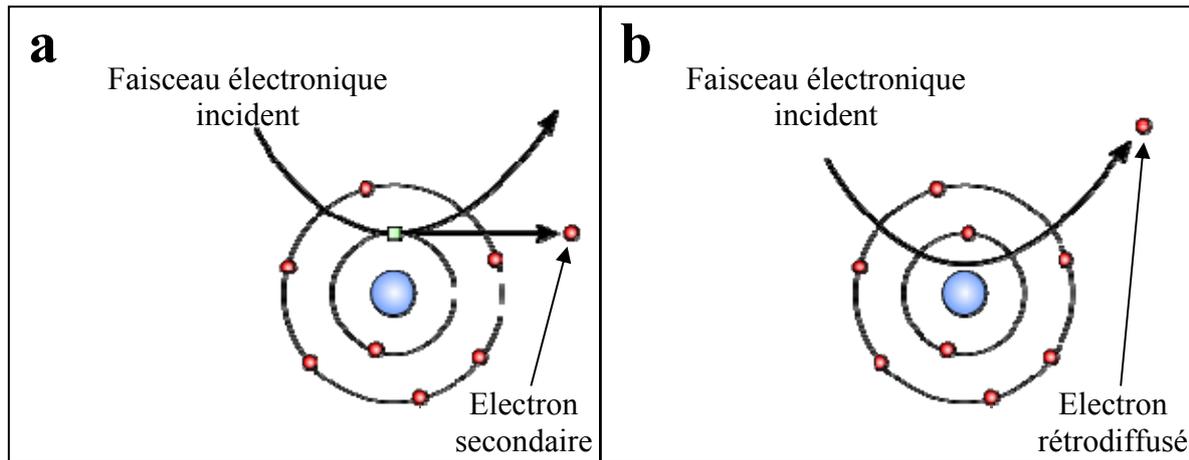
### **I/ Microscopie optique**

L'homogénéité de nos dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> a tout d'abord été examinée par microscopie optique. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope binoculaire LEICA DMLM équipé d'une caméra numérique permettant l'acquisition des images obtenues. Ce microscope optique permet d'obtenir une image à grossissement adapté à l'examen d'échantillons à relativement grande échelle (×50). Une source de lumière blanche est transmise ou réfléchiée à travers ou sur l'objet analysé. Dans notre cas, nous analyserons la lumière réfléchiée par la couche TiO<sub>2</sub> et son substrat silicium. La lumière réfléchiée est collectée par un objectif, consistant en une lentille convergente, et va former une image agrandie de l'objet. La lumière traverse ensuite une deuxième lentille convergente appelée oculaire qui transforme le faisceau lumineux en faisceau parallèle en donnant une image observable de l'échantillon. Dans le cas d'un dépôt en couche mince, des effets d'interférences optiques induits par les réflexions multiples aux interfaces film/air et film/substrat produisent des couleurs liées à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film. En raison de la forte intensité réfléchiée à la surface du silicium, les couleurs visualisées en réflexion sous microscope sont fortement prononcées. Un examen au microscope permet donc de visualiser d'éventuelles hétérogénéités de la couche (généralement liées à des variations d'épaisseur) par le biais de contrastes locaux en couleurs d'interférences.

## 2/ Microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**). L'imagerie MEB permet d'obtenir des images à fort grossissement de la surface des échantillons. Un faisceau d'électrons est focalisé sur la surface du matériau observé à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques ce qui entraîne, entre autres, l'émission d'électrons depuis le matériau irradié. Un détecteur va capter ces électrons émis et retranscrire un signal modulé par le nombre d'électrons reçu depuis un point d'impact du faisceau. Pour former une image, le faisceau va balayer une zone de l'échantillon afin que les différents points d'impact forment chacun un point de l'image obtenue [1,2].

Deux types d'électrons sont analysés en MEB et sont nommés électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes sous l'effet du faisceau incident, donc d'électrons expulsés depuis le nuage électronique d'un atome (**figure III.1(a)**). Ces électrons secondaires possèdent une énergie cinétique de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts et ne pourront être extraits de la matière qu'à condition d'être produits à proximité de la surface. La quantité d'électrons secondaires émis par le matériau est essentiellement influencée par la topologie des surfaces analysées. Elle est d'autant plus importante que la surface irradiée a une orientation parallèle à celle du faisceau incident. Le rendement d'émission des électrons secondaires (ratio entre le nombre d'électrons émis et le nombre d'électrons reçu) n'est que peu influencé par la nature du matériau étudié (e.g. son numéro atomique), et on considère qu'au-delà d'un numéro atomique d'environ 20, le rendement d'émission est constant. Les électrons rétrodiffusés résultent quant à eux d'une interaction élastique (sans perte d'énergie) entre les électrons du faisceau incident et les noyaux des atomes du matériau, aboutissant à la réémission des électrons incident dans une direction proche de leur direction d'origine (**figure III.1(b)**). Les électrons rétrodiffusés ont donc une énergie importante (typiquement de l'ordre de la dizaine de milliers d'électron-volts), ce qui leur permet de parcourir une distance importante au sein du matériau. Ces électrons sont peu sensibles à la topologie de surfaces, mais sont très sensibles à la nature chimique du matériau analysé. Plus le numéro atomique des atomes constituants est élevé, plus l'émission d'électrons rétrodiffusés est importante. L'imagerie MEB fournit donc à la fois des informations topologiques (électrons secondaires) et chimiques (électrons rétrodiffusés) sur des objets de très faible dimension. Un inconvénient de cette technique est qu'elle requiert des échantillons suffisamment conducteurs pour pouvoir évacuer l'excès d'électrons reçus, mais cette restriction peut être outrepassée en métallisant la surface (par exemple par le dépôt physique en phase vapeur d'une couche de carbone ou d'or).



**Figure III.1 :** Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs de Grenoble-INP) sur un microscope ZEISS Ultra 55. Il s'agit d'un MEB utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEB-FEG par abus de langage franco-anglais). Cette variante permet d'augmenter le pouvoir de résolution dont l'ordre de grandeur passe de la dizaine de nanomètres dans le cas d'un MEB classique à environ 1 nm dans le cas d'un MEB-FEG. Le canon à électron utilisé ici est constitué d'une cathode *Schottky* en tungstène opérant à 20 kV. Le détecteur d'électron secondaire consiste en un scintillateur annulaire situé dans la colonne du microscope. Cette disposition permet d'augmenter la sensibilité de détection en rapprochant la surface analysée de la zone de détection (augmentation du rapport signal sur bruit).

### 3/ Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (**TEM**, de l'anglais Transmission Electron Microscopy) est une technique d'analyse utilisée pour étudier la microstructure des matériaux avec une résolution pouvant aller jusqu'à quelques Angstroms. Un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon dont l'épaisseur est suffisamment fine pour assurer la traversée des électrons incidents. Les interactions entre ces électrons et les atomes constituant le matériau conduisent non seulement à une imagerie de la structure interne du matériau (mode image), donnant des indications sur la taille et la forme des grains constituant le matériau, mais également à des clichés de diffraction électronique (mode diffraction ou **SAED**, de

l'anglais Selected Area Electron Diffraction), donnant des indications sur la structure cristallographique du matériau à l'échelle locale. Le passage d'un mode à l'autre se fait simplement en changeant l'alimentation de la lentille électromagnétique située après l'échantillon (lentille objectif), ce qui permet de visualiser soit le plan focal (mode diffraction), soit le plan image (mode image) de la lentille objectif [3].

Les analyses TEM à haute résolution ont été réalisées au LMGP sur un microscope Jeol-2010 fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV qui permet d'obtenir une résolution de *Scherzer* d'environ 1,9Å. Les images de films minces présentées dans ce travail ont été réalisées sur des échantillons amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 5 à 10 microns à l'aide de la technique du tripode. Ensuite, l'épaisseur de l'échantillon est finalisée par amincissement ionique à l'aide d'un faisceau d'ions argon afin d'obtenir un film très mince, d'environ 50 nm d'épaisseur, permettant la transmission des électrons. Dans le cas des nanoparticules de métal noble en suspension colloïdale, la préparation des échantillons est très fortement simplifiée, puisqu'elle se résume au dépôt d'une goutte de la solution à la surface d'une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone amorphe.

#### 4/ Microscopie à force atomique

La morphologie de surface des échantillons, ainsi que leur rugosité, ont aussi été caractérisées par microscopie à force atomique (*AFM*, de l'anglais Atomic Force Microscopy). Une pointe très fine fixée au bout d'un levier élastique (cantilever) va balayer la surface de l'échantillon. Les interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre cette pointe et la surface de l'échantillon induisent une déflexion du cantilever, laquelle est détectée à l'aide de photodiodes enregistrant le rayonnement lumineux d'un laser se réfléchissant à l'extrémité du cantilever (au dessus de la pointe). Le signal reçu par les photodiodes permet de retranscrire une image topographique de la zone analysée, dont la couleur est fonction de la variation de hauteur de la pointe. Les imageries AFM ont été effectuées en mode « tapping » avec un microscope nanoscope IIIA 3100 de Digital Instrument équipé de pointes en nitrure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Ces mesures permettent aussi de déterminer la rugosité des surfaces, laquelle s'exprime notamment par la rugosité **RMS** (de l'anglais Root Mean Square) dont le calcul s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n-1}} \quad (\text{III-1})$$

où  $Z_m$  est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée,  $Z_i$  est la valeur courante de la hauteur et  $n$  le nombre de points de mesures.

### III/ Caractérisations spectrométriques

#### 1/ Spectrométrie UV-Visible

La qualité optique des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> déposées sur substrats vitreux transparent, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. Cette technique de caractérisation a aussi été utilisée afin de suivre l'évolution temporelle des réactions chimiques au sein de solutions d'orange G, d'acide chloroplatinique ou d'acide chloroaurique soumis à un rayonnement UV. La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm). Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau, lesquelles sont notamment responsables de la couleur des objets. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs.

Les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission ont été réalisées au LMGP sur un spectrophotomètre Jasco V-530 à double faisceau. Un prisme monochromateur situé entre la source lumineuse et l'échantillon permet de sélectionner et faire varier la longueur d'onde d'irradiation, puis un miroir semi-réfléchissant divise le faisceau monochromatique en deux faisceaux identiques dont l'un traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Deux photodétecteurs situés en aval de l'échantillon et de la référence permettront de quantifier l'intensité lumineuse transmise pour chaque faisceau. Le rapport entre l'intensité reçue par le détecteur situé en aval de l'échantillon et celle reçue par le détecteur situé en aval de la référence conduit à la transmission optique de l'échantillon ( $T$ ). Dans le cas de couches minces transparentes, la transmission sera exprimée comme un pourcentage normalisé par rapport à la référence ( $T\%$ ) :

$$T\% = 100 \times T \quad (\text{III-2})$$

Lors des mesures en solution liquide, on utilisera plutôt l'absorbance ( $A$ ) qui est définie par :

$$A = -\log T \quad (\text{III-3})$$

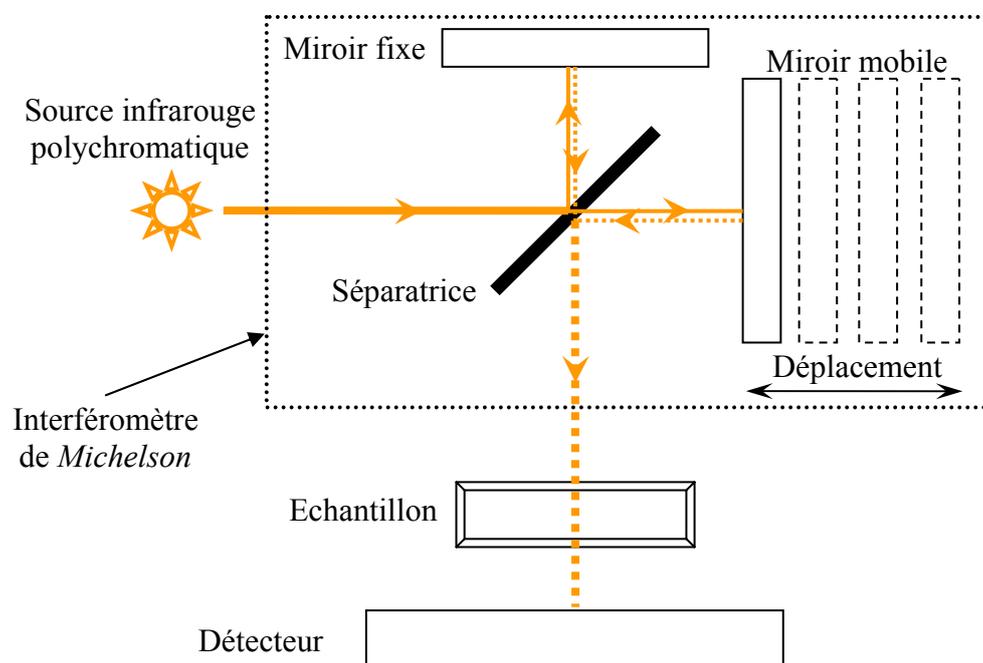
Les spectres présentés dans ce manuscrit sont réalisés avec une vitesse de balayage de 400 nm/min et une résolution d'acquisition de 2 nm par pas de mesure. Pour l'analyse des solutions, 2 à 3 millilitres sont prélevés et versés dans une cuve en quartz de 1 cm de côté. L'utilisation du quartz permet d'obtenir des spectres non influencés par l'absorption de la cuve sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée. Les spectres des solutions sont préalablement calibrés avec un blanc et une ligne de base effectués sur une cuve contenant le solvant des espèces analysées (eau millipore dans le cas des solutions d'orange G et mélange eau/éthanol dans le cas des solutions d'acide chloroplatinique ou d'acide chloroaurique). Les spectres des couches minces déposées sur substrats transparents sont quant à eux calibrés sur un porte échantillon vide. Les acquisitions réalisées sur les solutions d'orange G (caractérisations photocatalytiques détaillées dans la suite de ce chapitre) seront effectuées dans une gamme spectrale allant de 300 à 600 nm, tandis que la gamme de mesure sera comprise entre 200 et 1100 nm dans tous les autres cas.

## 2/ Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformée de *Fourier* (**FTIR**, de l'anglais *Fourier Transform Infra-Red*) nous a permis d'analyser les propriétés chimiques de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> fonctionnalisées par des nanoparticules de platine. Cette technique spectrométrique est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau à analyser. Dans le cas présent, les spectres ont été analysés dans une gamme spectrale s'étendant de 2,5  $\mu\text{m}$  (4000  $\text{cm}^{-1}$ ) à 40  $\mu\text{m}$  (250  $\text{cm}^{-1}$ ). L'énergie des photons émis dans cette gamme n'est pas suffisante pour produire des transitions électroniques au sein des matériaux, mais elle peut induire l'excitation des liaisons chimiques entre les atomes. Ainsi, les photons infrarouges incidents seront absorbés lorsque l'énergie qu'ils véhiculent correspond à l'énergie d'excitation d'une liaison atomique du matériau, laquelle est fonction de l'environnement chimique des liaisons, de la masse des atomes mis en jeu ainsi que de la nature des liaisons. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de modes d'excitation permettant d'identifier les liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Ces modes d'excitation peuvent être calculés à l'aide de la « théorie des groupes » et sont aussi répertoriés dans des tables, facilitant ainsi l'identification des liaisons chimiques.

Les techniques spectroscopiques traditionnelles dites dispersives (par exemple la spectrométrie UV-Visible) quantifient l'évolution d'une grandeur (par exemple la transmission optique) en fonction d'une variable (par exemple la longueur d'onde) en effectuant une mesure sélective pour chaque valeur de cette variable. Dans le cas de la spectrométrie FTIR, toutes les fréquences de la source infrarouge polychromatique sont traitées simultanément sans sélection préalable [4]. La lumière provenant de la source est modulée lors du passage dans un interféromètre, dit de *Michelson*, qui est constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile (**figure III.2**). La séparatrice, qui consiste en un miroir semi-transparent, divise le faisceau incident en deux moitiés, respectivement dirigées vers le miroir fixe et le miroir mobile. Après réflexion à la surface des deux miroirs, les faisceaux se recombinaient en donnant des interférences destructives ou constructives en fonction de la position du miroir mobile. La lumière ainsi transformée est ensuite dirigée vers l'échantillon à analyser, et le rayonnement réfléchi ou transmis par celui-ci est collecté à l'aide d'un détecteur. Dans le cas présent, les mesures ont été réalisées en mode transmission. La mesure par FTIR en transmission consiste à relever l'intensité lumineuse transmise en fonction de la position du miroir mobile, dont le déplacement de faible amplitude est mesuré au moyen d'un faisceau laser. L'interférogramme ainsi obtenu

consiste en la superposition d'une multitude de sinusoïdes dont la fréquence (exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'amplitude traduisent l'intensité lumineuse détectée à une longueur d'onde donnée. Un logiciel adapté permet, par le biais d'une transformée de *Fourier*, de convertir cet interférogramme en un spectre d'absorbance qui illustre les bandes d'absorption caractéristiques de l'échantillon et leur localisation en fréquence. Par rapport à une méthode dispersive classique, la spectrométrie FTIR permet donc de réduire considérablement la durée d'acquisition des spectres tout en garantissant une grande sensibilité de détection. Il suffit de quelques secondes pour collecter l'interférogramme (le temps de quelques trajets du miroir mobile) et le traiter par transformée de *Fourier* afin de le convertir en un spectre d'absorption infrarouge.

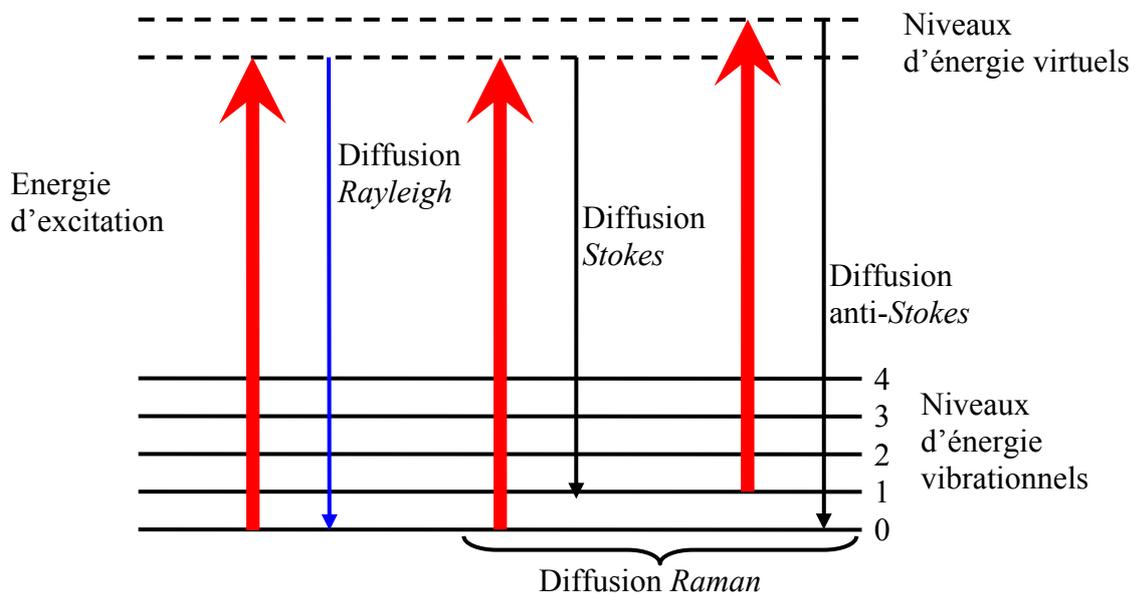


**Figure III.2 :** Principaux composants d'un spectromètre FTIR en mode transmission.

Dans ce travail, les mesures ont été réalisées au LMGP à l'aide d'un spectromètre Bio-Rad FTS-165. Pour l'acquisition d'un spectre en mode transmission, il est nécessaire que le substrat soit transparent aux infrarouges pour ne pas contribuer excessivement à l'absorption du rayonnement incident et annuler la détection du faisceau transmis. C'est la raison pour laquelle les mesures ont été réalisées sur des couches minces déposées sur silicium monocristallin. Après introduction de l'échantillon dans la chambre de mesure, celle-ci est préalablement purgée sous flux d'air sec durant quinze minutes afin de minimiser la contribution des éléments volatils présents dans l'air ambiant. Les spectres ont été collectés avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et pour 300 balayages (300 interférogrammes). Ils ont été analysés après soustraction du spectre du substrat nu utilisé pour l'échantillon étudié.

### 3/ Spectrométrie Raman

Les propriétés structurales des films minces TiO<sub>2</sub> sol-gel ont également été étudiées par spectrométrie *Raman*. La spectrométrie *Raman* est basée sur la diffusion de la lumière par le matériau étudié. La diffusion correspond à l'absorption par la matière du rayonnement électromagnétique incident suivie de sa réémission dans une direction aléatoire de l'espace. La diffusion peut être élastique ou inélastique (les photons absorbés conservent ou non l'énergie du faisceau incident). La diffusion élastique est nommée diffusion *Rayleigh*, tandis que la diffusion inélastique est nommée diffusion *Raman* (**figure III.3**). Dans ce deuxième cas, seule une infime part de la lumière incidente contribue au signal *Raman* diffusé puisqu'approximativement un photon sur un million est réémis avec changement d'énergie. La diffusion inélastique s'accompagne soit de la création d'un phonon et, dans ce cas, le photon réémis possède une énergie inférieure à celle du photon incident, soit la réémission s'accompagne de l'annihilation d'un phonon et le photon diffusé possède une énergie supérieure à celle du photon incident (**figure III.3**). Ces deux types de diffusion sont respectivement désignés diffusion *Stokes* et anti-*Stokes*.



**Figure III.3 :** Diffusion de la lumière par la matière.

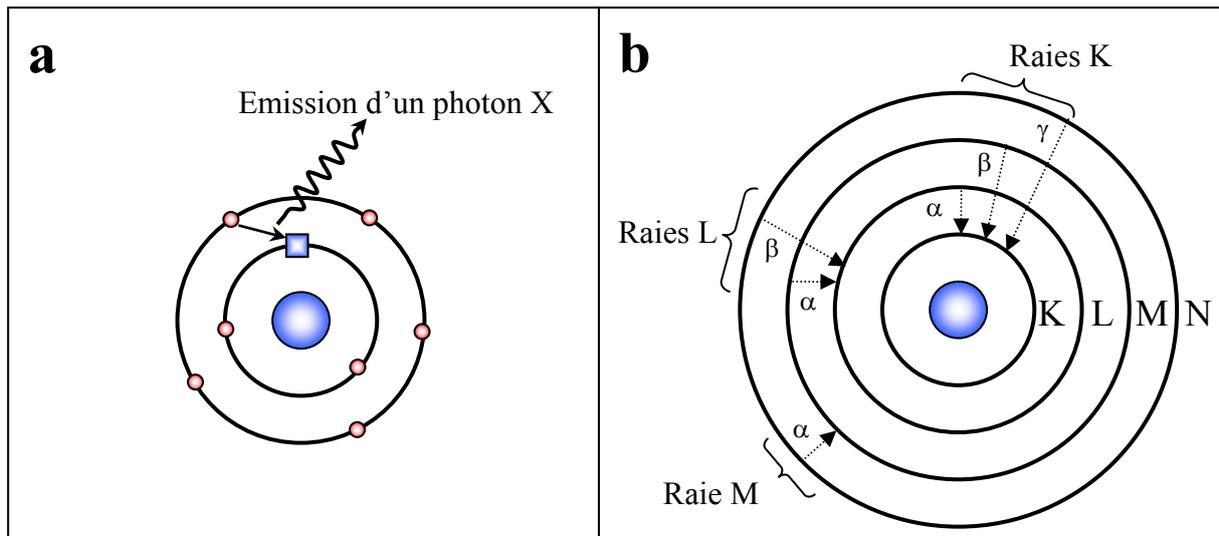
Les spectres *Raman* ont été réalisés au LMGP sur un spectromètre HORIBA/Jobin-Yvon LabRam. La source d'irradiation monochromatique est un laser à ions d'argon dont la longueur d'onde est ajustable à 488 ou 514,5 nm. Ce rayonnement est focalisé à la surface de l'échantillon à l'aide d'un microscope confocal Olympus BX-41 équipé d'un objectif  $\times 100$ . Le microscope participe à la collecte de la lumière diffusée car le spectromètre est à géométrie rétrodiffusée, ce qui signifie que les photons excitateurs et collectés suivent le même chemin dans le microscope, mais en sens opposés. Un filtre « notch » dirige le faisceau laser vers l'échantillon et sépare le signal *Raman* de la lumière réfléchiée ou diffusée élastiquement (*Rayleigh*) par l'échantillon. Le signal *Raman* est guidé vers un réseau holographique, i.e. un réseau de raies parallèles gravées (dans notre cas 1800 raies/mm), lequel va disperser les photons diffusés à différentes longueurs d'ondes dans différentes directions. Ces signaux monochromatiques sont collectés sur une barrette CCD (Charged-Coupled device) refroidie à la température de l'azote liquide qui va comptabiliser le nombre de photons dispersés dans les différentes directions et retranscrire ce nombre en une intensité fonction de la longueur d'onde des photons reçus.

Les spectres ont été réalisés dans la gamme  $100\text{-}1100\text{cm}^{-1}$  sous une excitation laser de longueur d'onde égale à 488 nm (laser bleu). Le temps d'acquisition des spectres a été ajusté afin d'obtenir le meilleur ratio signal sur bruit. Il sera précisé ultérieurement dans ce manuscrit en fonction des échantillons analysés. Lors de l'analyse, les spectres sont calibrés sur le signal du silicium provenant des substrats utilisés pour l'élaboration d'échantillons en couches minces. Cette calibration est suivie de la soustraction du bruit de fond, puis de la modélisation du spectre en utilisant des contributions pseudo-Voigt (fonctions mathématiques reposant sur la combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne). Ces différentes opérations sont réalisées à l'aide du logiciel Labspec.

#### 4/ Spectrométrie X à sélection d'énergie

La quantité de métal noble déposée sur nos couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  à été estimée par spectrométrie X à sélection d'énergie (**EDX**, de l'anglais Energy Dispersive X-ray). Nous avons vu que les atomes peuvent être ionisés lors de l'irradiation d'un matériau par un faisceau d'électron, par exemple lors d'une étude par MEB ou TEM. Le niveau électronique laissé vide va être occupé par un électron provenant d'un niveau d'énergie supérieur, lequel va émettre un photon X (fluorescence X) afin de perdre son surplus d'énergie (**figure III.4(a)**). La longueur d'onde des photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis,

ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu lors des transitions. Ces différentes transitions électroniques seront désignées d'après le niveau occupé par l'électron expulsé ainsi que par celui de l'électron émettant le photon X, comme cela est décrit dans la **figure III.4(b)**. Le principe de la spectrométrie EDX est de coupler une analyse en énergie et une analyse quantitative des photons X émis afin de reporter la quantité de photons reçus au cours de l'analyse en fonction de leur énergie.



**Figure III.4 :** Principe de la fluorescence X d'un atome ionisé (a) et nomenclature des différentes raies d'émission X (b).

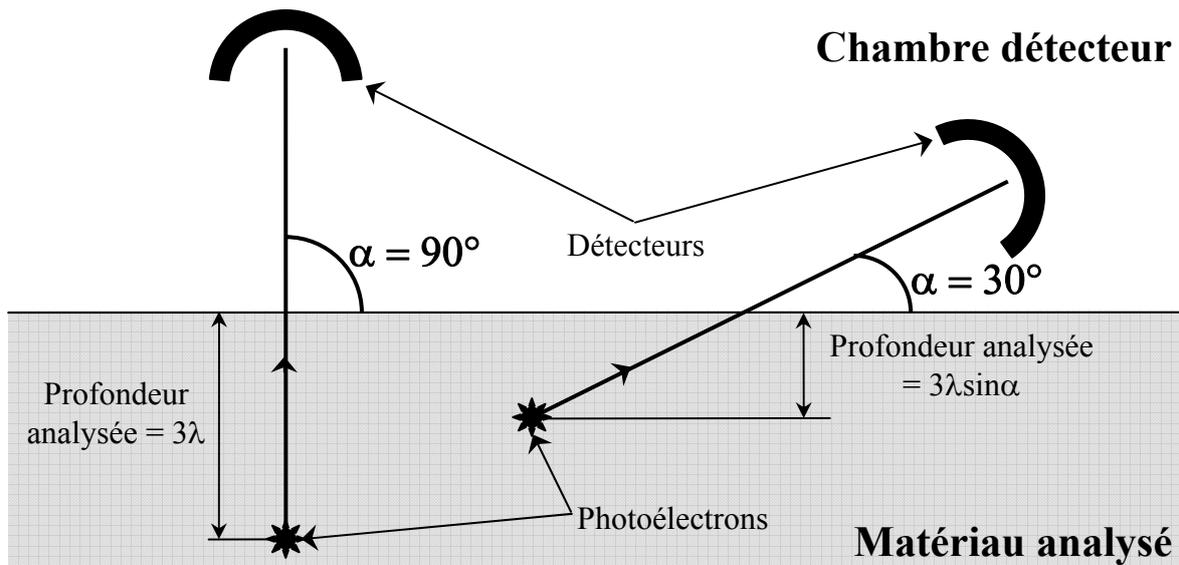
Les analyses EDX ont été réalisées au LMGP à l'aide d'un MEB Philips XL30 équipé d'un détecteur en silicium dopé lithium et refroidi à la température de l'azote liquide. La tension d'accélération est de 6 kV, ce qui permet l'obtention d'un signal optimal pour les différents métaux nobles analysés et minimise également le signal du substrat en silicium. La durée d'acquisition est de 60 secondes par mesure, et la taille de la zone analysée est d'environ  $480 \mu\text{m} \times 360 \mu\text{m}$  sur une profondeur de plusieurs micromètres. Les spectres obtenus sont utilisés afin de calculer la quantité de métal noble déposée sur nos couches minces  $\text{TiO}_2$ . Pour ce faire, le ratio entre l'aire du pic du métal noble analysé et celle du pic dû à la raie  $\text{K}\alpha$  du titane (dont l'énergie est de 4,51 keV) est calculé. Les raies analysées dans ce travail seront la raie  $\text{M}\alpha$  du platine (d'énergie 2,051 keV), la raie  $\text{L}\alpha$  de l'argent (d'énergie 2,984 keV) et la raie  $\text{M}\alpha$  de l'or (d'énergie 2,123 keV). Les ratios présentés dans ce travail sont la moyenne de cinq mesures réalisées sur un même échantillon et provenant de zones réparties à la surface d'échantillons carrés de 3,3 cm de côté.

### 5/ Spectrométrie de photoélectrons X

La chimie de surface des films sol-gel TiO<sub>2</sub> fonctionnalisés avec des nanoparticules de métal noble a été analysée par spectrométrie de photoélectrons X (**XPS**, de l'anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy). Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau de rayons X, une partie du rayonnement est absorbée par les atomes qui, se retrouvant dans un état excité, vont émettre un électron depuis un niveau de cœur afin de perdre leur surplus d'énergie. Les électrons atteignant la surface sans avoir perdu leur énergie cinétique d'émission peuvent sortir du matériau puis être collectés pour analyse. Le principe de la XPS consiste à étudier l'énergie cinétique ( $E_c$ ) des électrons photoémis (e.g. photoélectrons) sous l'effet de l'irradiation X afin de déterminer l'énergie de liaison ( $E_l$ ) retenant initialement l'électron au noyau atomique. Ces deux énergies sont simplement liées par la relation de conservation d'énergie exprimée par **l'équation III-4**, et seront dépendantes de l'énergie des photons X excitateurs ( $h\nu$ ) ainsi que du travail de sortie du spectromètre ( $\phi$ ). Celui-ci correspond à la perte d'énergie cinétique constante subi par les électrons en sorti du matériau et sa détermination s'effectue par une calibration du détecteur à partir d'étalons.

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad \text{(III-4)}$$

L'énergie de liaison des électrons de cœur est non seulement caractéristique des éléments présents dans le matériau, mais également des liaisons chimiques mises en jeu entre les différents éléments du matériau. L'étude de l'énergie cinétique des photoélectrons couplée à une analyse en nombre permet l'obtention de spectres de raies représentant le nombre de photoélectrons reçus en fonction de l'énergie de liaison de ces photoélectrons. La XPS renseigne donc sur le type et l'état de valence des atomes présents, et permet aussi la détermination de la concentration atomique des divers éléments composant le matériau analysé. Il s'agit d'une technique d'analyse de surface car, lors de trajets trop importants au coeur de la matière, les photoélectrons peuvent perdre leur énergie cinétique par collision (collision inélastique) avec divers éléments (atomes, électrons...) les empêchant ainsi d'être extraits du matériau. Les électrons vont en moyenne parcourir une distance  $\lambda$ , appelée libre parcours moyen, avant de subir une collision inélastique. La valeur de  $\lambda$  est d'environ 2 nm au sein de la matière solide. Toutefois, il ne s'agit que d'une moyenne et on estime que les photoélectrons ayant parcouru une distance allant jusqu'à  $3\lambda$  contribuent encore en partie au signal analysé par XPS [5].



**Figure III.5 :** Profondeur sondée en XPS en fonction de l'angle de détection.

Dans ce travail, les analyses XPS ont été réalisées au laboratoire SIMaP à l'aide d'un dispositif XR3E2 de Vacuum Generator utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du magnésium (d'énergie 1253,6 eV) comme source de rayonnement X. Avant acquisition, les échantillons sont placés durant 12 heures dans une chambre d'introduction à la pression de  $10^{-8}$  mbar afin d'obtenir un état d'équilibre de désorption, puis introduits dans la chambre d'analyse dont la pression est de  $10^{-10}$  mbar. Les photoélectrons dont la trajectoire décrit un angle ( $\alpha$ ) de  $30^{\circ}$  ou de  $90^{\circ}$  par rapport à la surface analysée (**figure III.5**) sont collectés par un analyseur hémisphérique. Ces photoélectrons proviendront respectivement d'une profondeur maximale d'environ 3 et 6 nm (pour  $\lambda \approx 2$  nm), ce qui permet de distinguer les compositions surfaciques superficielles et plus profondes. Les spectres réalisés sur l'ensemble de la gamme analysable (entre 0 et 1100 eV) avec une résolution de 0,5 eV permettent de déterminer les éléments présents, tandis que les mesures avec une résolution de 0,1 eV réalisées autour des pics C1s, O1s, Ti2p, Pt4f, Au4f et Ag3d ont permis une analyse fine des pics d'intérêt. Les spectres sont calibrés à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination située à 284,6 eV, puis traités à l'aide du logiciel « Spectrum-Imagum » conçu par R&D International. Après soustraction du fond continu suivant la méthode de Shirley, les pics C1s, O1s, Ti2p, Pt4f, Au4f et Ag3d sont décomposés en plusieurs contributions suivant les valeurs d'énergies de liaison et largeurs à mi-hauteur (*LMH*) provenant de la littérature ou de travaux antérieurs [6-9]. Ces valeurs sont résumées dans les **tableaux III-1 et III-2**.

<b>Ag3d</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>Ag<sup>0</sup></b>			
	<i>Energie de liaison (eV)</i>	Ag3d <sub>5/2</sub>	368,2 ± 0,2			
		Ag3d <sub>3/2</sub>	374,2 ± 0,2			
	<i>LMH (eV)</i>		1,1 ± 0,1			
<b>Au4f</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>Au<sup>0</sup></b>			
	<i>Energie de liaison (eV)</i>	Au4f <sub>7/2</sub>	83,8 ± 0,2			
		Au4f <sub>5/2</sub>	87,5 ± 0,2			
	<i>LMH (eV)</i>		1,2 ± 0,1			
<b>Pt4f</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>Pt<sup>0</sup></b>	<b>PtO<sub>ads</sub></b>	<b>Pt<sup>2+</sup></b>	<b>Pt<sup>4+</sup></b>
	<i>Energie de liaison (eV)</i>	Pt4f <sub>7/2</sub>	70,7 ± 0,2	72,1 ± 0,2	73,4 ± 0,2	75,1 ± 0,2
		Pt4f <sub>5/2</sub>	74 ± 0,2	75,4 ± 0,2	76,7 ± 0,2	78,4 ± 0,2
	<i>LMH (eV)</i>		1,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1

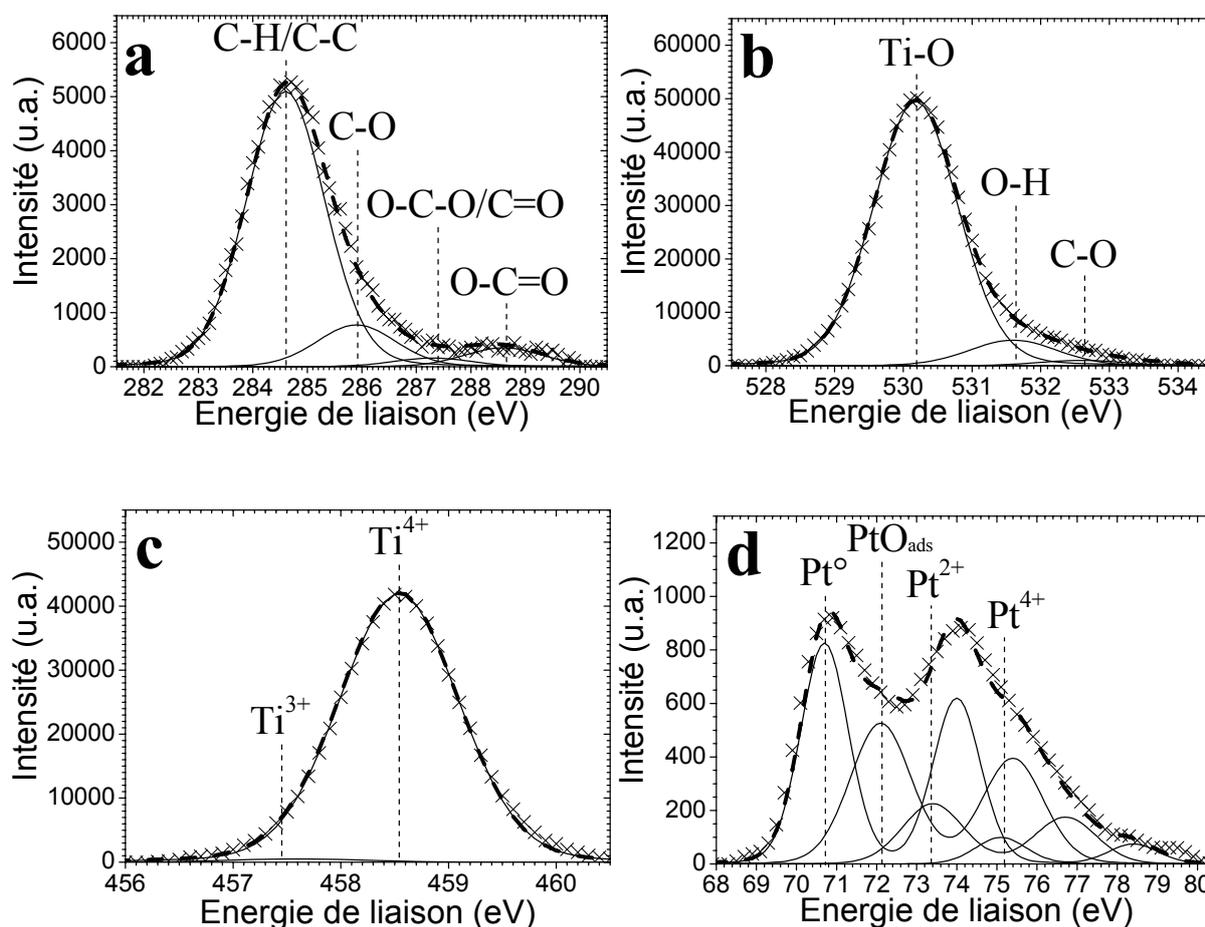
**Tableau III-1 :** Energie de liaison et largeur à mi-hauteur (LMH) des pics XPS des métaux noble étudiés dans ce travail. Le ratio entre l'intensité des pics 4f<sub>7/2</sub> et 4f<sub>5/2</sub> est de 0,75 (Au et Pt), tandis que l'intensité des pics 3d<sub>3/2</sub> est inférieure à celle des pics 3d<sub>5/2</sub> par un facteur 2/3 (Ag).

<b>Ti2p</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>Ti<sup>3+</sup></b>	<b>Ti<sup>4+</sup></b>		
	<i>Energie de liaison (eV)</i>		457,5 ± 0,2	458,5 ± 0,2		
	<i>LMH (eV)</i>		1,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1		
<b>O1s</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>Ti-O</b>	<b>O-H</b>	<b>C-O</b>	
	<i>Energie de liaison (eV)</i>		530,2 ± 0,2	531,6 ± 0,2	532,6 ± 0,2	
	<i>LMH (eV)</i>		1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	
<b>C1s</b>	<i>Liaison chimique</i>		<b>C-H/C-C</b>	<b>C-O</b>	<b>O-C-O/C=O</b>	<b>O-C=O</b>
	<i>Energie de liaison (eV)</i>		284,6 ± 0,2	285,9 ± 0,2	287,4 ± 0,2	288,8 ± 0,2
	<i>LMH (eV)</i>		1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1

**Tableau III-2 :** Energie de liaison et largeur à mi-hauteur (LMH) utilisées dans ce travail afin de décomposer les pics XPS du titane, de l'oxygène et du carbone.

Les décompositions sont effectuées à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt dont le coefficient Lorentzien/Gaussien est de 10%. Les contributions relatives des différentes composantes constituant les pics C1s, O1s et Ti2p sont constantes pour tous les échantillons TiO<sub>2</sub> analysés en XPS au cours de cette thèse. Pour ces éléments, les décompositions réalisées seront donc toutes similaires à celles présentées dans la **figure III.6**. La **figure III.6(c)** montre en particulier que la contribution des cations Ti<sup>3+</sup> dans nos couches TiO<sub>2</sub> est infime (Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>

< 3%). La décomposition du doublet Pt4f présentée dans cette figure pour des nanoparticules de platine n'est donnée qu'à titre d'exemple pour illustrer le traitement de données dans le cas particulier d'un métal noble (**figure III.6(d)**). Un traitement similaire a également été réalisé dans le cas de nanoparticules d'or et d'argent sur les doublets Au4f et Ag3d. Le doublet Pt4f regroupe les pics Pt4f<sub>7/2</sub> et Pt4f<sub>5/2</sub>, séparés par une énergie de 3,3 eV et dont l'intensité diffère par un ratio 0,75, le pic le plus intense et correspondant à l'énergie de liaison la plus basse étant le pic Pt4f<sub>7/2</sub>. Afin d'évaluer la quantité de platine déposé, des ratios entre l'aire totale du pic Pt4f et l'aire totale du pic Ti2p ont été calculés. Ces calculs ont été réalisés sans correction de la sensibilité des différents éléments et seront donc uniquement utilisés pour une analyse comparative permettant de suivre l'évolution de la quantité de métal déposé sur différents échantillons.



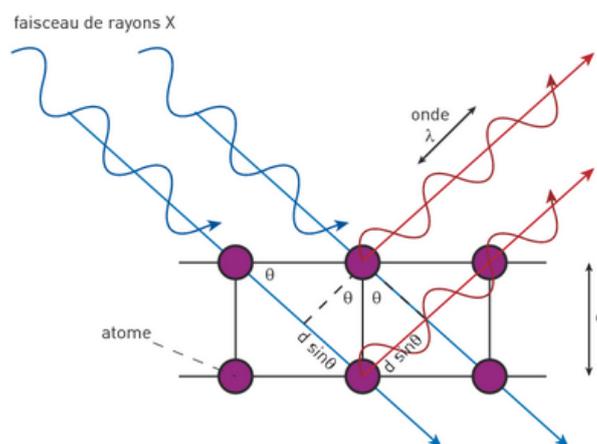
**Figure III.6 :** Pics XPS mesurés puis déconvolués à l'aide de différentes contributions dans le cas du pic C1s (a), O1s (b), Ti2p (c) et Pt4f (d). Les différents symboles ou traits correspondent aux spectres bruts (×), aux pics déconvolués (—) et à la somme des pics déconvolués (- - -).

## IV/ Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (**XRD**, de l'anglais X-Ray Diffraction) a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les films minces sol-gel TiO<sub>2</sub> et celle des nanoparticules cristallines de métal noble. Quand un faisceau de rayons X interagit avec un matériau, les électrons gravitant autour des atomes se mettent à osciller à la fréquence du faisceau incident provoquant l'émission d'une onde électromagnétique de fréquence identique à celle de l'onde excitatrice. Les ondes provenant des nuages électroniques des différents atomes interfèrent de manière destructive dans la majeure partie des directions de l'espace. Cependant, les atomes des matériaux cristallins étant organisés de manière périodique, il existe des conditions définies par l'**équation III-5** pour que les ondes interfèrent de manière constructive et produisent un faisceau intense (**figure III.7**). Ces conditions sont données par la loi de *Bragg* :

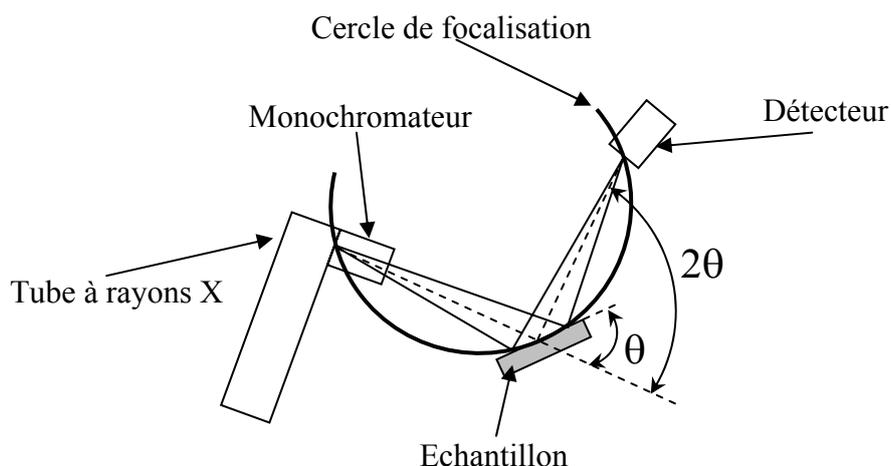
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III-5})$$

Dans l'**équation III-5**,  $n$  est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans interréticulaire d'indices de *Miller*  $hkl$  et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon.



**Figure III.7 :** Représentation des conditions de *Bragg* dans un cristal.

Les mesures XRD ont été réalisées au LMGP sur un diffractomètre Siemens D500 travaillant en mode  $\theta/2\theta$  avec une géométrie focalisante de *Bragg-Brentano*. Dans cette géométrie, le faisceau incident est divergeant, puis converge vers le détecteur après diffraction sur l'échantillon. La focalisation nécessite que la source du faisceau, l'échantillon et le détecteur soient placés sur un même cercle, nommé cercle de focalisation (**figure III.8**). Cela ne pose pas de problème pour la source et le détecteur dont la disposition est calibrée en usine, mais implique un réglage minutieux de la position de l'échantillon car tout décalage de sa surface en hauteur ou en inclinaison causerait une déformation du diffractogramme collecté. Le mode de mesure  $\theta/2\theta$  utilise une source de rayons X fixe irradiant l'échantillon dont la surface est inclinée d'un angle  $\theta$  par rapport à la direction du faisceau incident (**figure III.8**). La source de rayons X est composée d'une anticathode en cuivre émettant un faisceau polychromatique dont les longueurs d'ondes correspondent aux différentes raies d'émission de fluorescence X du cuivre ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta}$ ...). Un monochromateur en germanium situé entre la source et l'échantillon (monochromateur avant) permet de filtrer les longueurs d'ondes non désirées et ne laisse passer que les ondes électromagnétiques provenant de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre (longueur d'onde de 1,54056 Å). Un détecteur à scintillateur axé selon une position angulaire de  $2\theta$  par rapport au faisceau incident va collecter le signal diffracté. La mesure consistera à explorer une gamme d'angle  $\theta$  et à relever simultanément l'intensité diffractée suivant la direction  $2\theta$  [10,11].



**Figure III.8 :** Principe de la XRD en configuration de mesure  $\theta/2\theta$  avec géométrie focalisante de *Bragg-Brentano*.

Dans le cas de nos échantillons en couche mince, les acquisitions sont effectuées avec un pas angulaire de  $0,02^\circ$  et un temps d'intégration de 22 s/pas. Pour les matériaux sous forme de nanopoudre, la quantité plus importante de matière permet d'accélérer les acquisitions tout en gardant un signal suffisamment défini pour permettre les différentes analyses. Ainsi, l'acquisition des diffractogrammes de ces échantillons s'effectue avec un pas angulaire de  $0,04^\circ$  et un temps d'intégration de 15 s/pas. Les plages angulaires analysées varient en fonction du matériau étudié et seules les parties utiles aux analyses seront présentées dans ce manuscrit. Les phases cristallines ont été identifiées au moyen des fiches provenant de la base de données de l'**ICDD** (International Center for Diffraction Data). La taille des cristaux est calculée à partir des données de diffraction X par la formule de *Debye-Scherrer* (**équation III-6**) [10].

$$D = \frac{0,89 \times \lambda \times 180}{\cos \theta \times LMH \times \pi} \quad (\text{III-6})$$

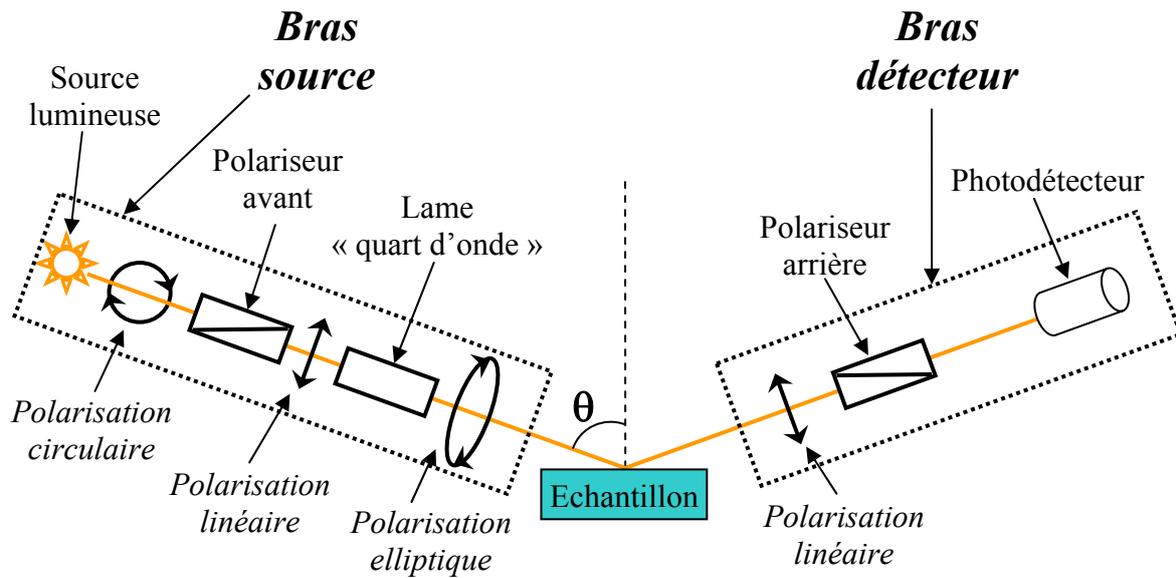
Dans l'**équation III-6**,  $\lambda$  est la longueur d'onde d'excitation (0,154056 nm dans notre cas),  $\theta$  et **LMH** sont respectivement la demi-valeur de la position (en degré) et la largeur à mi-hauteur (en degré) du pic analysé, et **D** la taille des cristaux (en nm). Avant analyse, les spectres sont calibrés en position et largeur à mi-hauteur sur les pics du silicium. Dans le cas de couches minces, le signal du silicium situé à  $2\theta = 32,9596^\circ$  provient du substrat monocristallin d'orientation (100) sur lequel sont déposés les couches. Pour les échantillons sous forme de poudre, le signal du silicium proviendra d'une poudre incorporée à l'échantillon analysé et comportera plusieurs pics dont les positions sont définies par la fiche ICDD 00-001-0787.

### V/ Ellipsométrie monochromatique

Les épaisseurs et indices de réfraction de nos couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> déposées sur substrats de silicium ont été déterminées par ellipsométrie monochromatique. Ces données ont également permis d'estimer la porosité volumique des couches. L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surface fondée sur le changement d'état de polarisation d'un faisceau lumineux réfléchi par un échantillon. Lorsqu'une onde incidente non polarisée est réfléchie à la surface d'un film mince diélectrique (non absorbant à la longueur d'onde de

travail), l'onde réfléchiée à la surface du film et à l'interface film/substrat se retrouve polarisée elliptiquement en raison des interactions entre la lumière et les atomes constituant le matériau. Si la lumière incidente est déjà polarisée elliptiquement, l'onde réfléchiée se trouvera polarisée rectilignement. Cette modification du champ électromagnétique est fonction de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film diélectrique. Ces grandeurs sont liées à des angles  $\Psi$  et  $\Delta$ , lesquels sont facilement déterminables en analysant la polarisation de l'onde réfléchiée. La mesure de ces deux angles permet de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche à l'aide d'algorithmes adaptés.

Les mesures d'ellipsométrie monochromatique ont été réalisées au CIME (Centre Interuniversitaire de Micro-Electronique de Grenoble) sur un ellipsomètre Gaertner L116B. L'instrument est composé d'un bras source et d'un bras détecteur pouvant être orientés par rotation sur un goniomètre autour d'un axe passant par la surface de l'échantillon (**figure III.9**). La source lumineuse est un laser dont la longueur d'onde d'émission est de 635 nm. Le faisceau émis, qui est polarisé circulairement, traverse un polariseur rectiligne (polariseur avant) orienté suivant un angle variable. L'onde polarisée rectilignement passe ensuite par une lame « quart d'onde » qui va induire une polarisation elliptique du faisceau atteignant l'échantillon (**figure III.9**). Comme mentionné précédemment, l'onde réfléchiée est polarisée linéairement. Elle traverse un polariseur linéaire (polariseur arrière) orienté lui aussi suivant un angle variable. Un photodétecteur permettra de mesurer l'intensité de lumière transmise en aval de ce polariseur arrière. La technique de mesure utilisée consiste à rechercher une combinaison d'orientations des polariseurs avant et arrière permettant d'éteindre totalement le signal arrivant sur le photomultiplicateur. L'ellipsomètre est ainsi qualifié d'« ellipsomètre à extinction ». Suivant le matériau et l'épaisseur de la couche mince diélectrique, il existera plusieurs couples de valeurs angulaires des polariseurs linéaires conduisant à l'extinction du signal. La mesure unique d'un couple d'angles suffit à déterminer les valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$  de manière indépendante et non ambiguë. Dans notre cas, l'angle d'incidence entre le bras source et la normale à la surface de l'échantillon ( $\theta$  sur la **figure III.9**) est réglé à  $70^\circ$  ce qui, pour une interface air/TiO<sub>2</sub>, correspond à l'angle de *Brewster*. Cette configuration permet une sensibilité de mesure maximale car la lumière réfléchiée est entièrement polarisée.



**Figure III.9 :** Schéma de principe d'un ellipsomètre à extinction.

Finalement, la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche diélectrique à partir des valeurs de  $\Psi$  et  $\Delta$  mesurées nécessite de connaître l'ordre de grandeur d'au moins une des deux valeurs recherchées. Ceci est facilement réalisable dans le cas de nos revêtements multicouches en estimant l'épaisseur déposée par une analyse de la couleur de la couche provenant d'effets interférentiels. Comme cela est illustré dans le **tableau III-3** pour des couches de silice, pour des épaisseurs inférieures à 300 nm, la correspondance épaisseur/couleur conduit à une détermination fiable de l'épaisseur [12]. Si l'indice de réfraction de la couche diffère de celui de la silice, son épaisseur réelle est donnée par la relation :

$$d = \frac{d_0 n_0}{n} \quad (\text{III-7})$$

où  $d$  désigne l'épaisseur réelle de la couche analysée,  $n$  est l'indice de réfraction de la couche (dans le cas des couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  :  $1,8 < n < 2,2$ ),  $d_0$  est l'épaisseur de silice relevée dans le **tableau III-3** et  $n_0$  est l'indice de réfraction de la silice ( $n_0 \approx 1,45$ ).

Epaisseur de silice (nm)	Couleur et commentaires	Epaisseur de silice (nm)	Couleur et commentaires
50	Tan	680	Bluish (Not blue but borderline between violet and blue-green. It appears more like a Mixture between violet-red and blue-green and over-all looks grayish)
75	Brown	720	Blue-green to green (quite broad)
100	Dark Violet to red violet	770	Yellowish
125	Royal blue	800	Orange (rather broad for orange)
150	Light blue to metallic blue	820	Salmon
175	Metallic to very light yellow-green	850	Dull, light red-violet
200	Light gold or yellow slightly metallic	860	Violet
225	Gold with slight yellow-orange	870	Blue-violet
250	Orange to Melon	890	Blue
275	Red-Violet	920	Blue-green
300	Blue to violet-blue	950	Dull yellow-green
310	Blue	970	Yellow to Yellowish
325	Blue to blue-green	990	Orange
345	Light green	1000	Carnation Pink
350	Green to yellow-green	1020	Violet-red
365	Yellow-green	1050	Red-violet
375	Green-yellow	1060	Violet
390	Yellow.	1070	Blue-violet
412	Light orange	1100	Green
426	Carnation pink	1110	Yellow-green
443	Violet-red	1120	Green
465	Red-violet	1180	Violet
476	Violet	1190	Red-violet
480	Blue Violet	1210	Violet-red
493	Blue	1240	Carnation Pink-Salmon
502	Blue-green	1250	Orange
520	Green (Broad)	1280	Yellowish
540	Yellow-green	1320	Sky blue to green-blue
560	Green-yellow	1400	Orange
574	Yellow to Yellowish (not yellow but is in the position where yellow is to be expected. At times is appears to be light creamy gray or metallic)	1450	Violet
585	Light orange or yellow to pink borderline	1450	Blue-violet
600	Carnation pink	1500	Blue
630	Violet-red	1510	Dull Yellow-green

**Tableau III-3 :** Echelle de teintes d'interférences (teintes de *Newton*) observées sous incidence perpendiculaire pour des couches SiO<sub>2</sub>/Si élaborées par oxydation thermique (adapté d'après [12]).

La porosité volumique totale (en pourcentage volumique) de nos films minces a été déduite des valeurs d'indice de réfraction à l'aide de la formule de *Lorentz-Lorenz* (équation **III-8**) [13] :

$$1 - \frac{P}{100} = \frac{n^2 - 1}{N^2 - 1} \times \frac{N^2 + 2}{n^2 + 2} \quad (\text{III-8})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction mesuré sur le film et  $N$  correspond à l'indice de réfraction théorique du matériau massif ( $N=2,5$  pour le  $\text{TiO}_2$  anatase [14]).

## VI/ Caractérisation photocatalytique

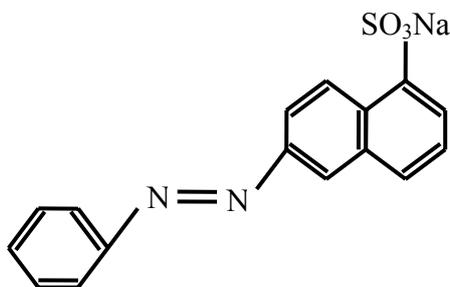
Comme nous l'avons mentionné au chapitre I, la photocatalyse repose sur des mécanismes d'oxydoréduction photo-induits entraînant la décomposition (e.g. minéralisation) de molécules organiques adsorbées à la surface d'un semiconducteur. La cinétique de décomposition photocatalytique de molécules en solution aqueuse suit généralement un mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood*, modifié afin de rendre compte des réactions se déroulant à l'interface entre le photocatalyseur solide et le liquide, i.e. en assimilant le liquide à un gaz sous forte pression. Dans ces conditions, la vitesse de dégradation du réactant ( $r$ ) s'écrit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_c \cdot \frac{K_{ads} \cdot C}{1 + K_{ads} \cdot C} \quad (\text{III-9})$$

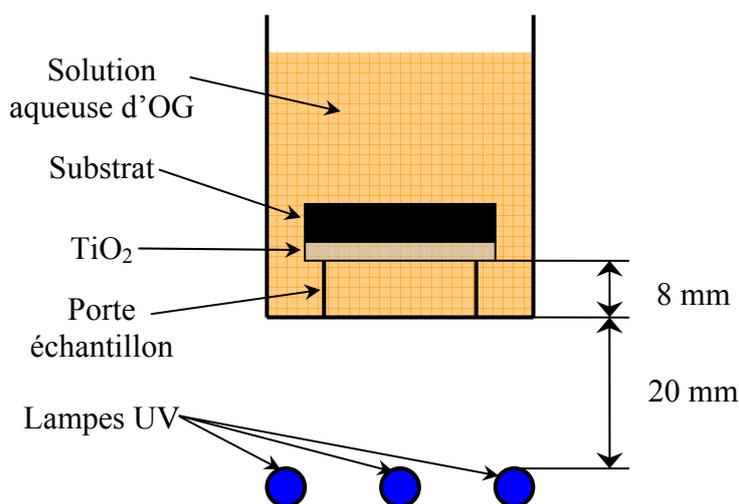
où  $k_c$  est la constante cinétique de la réaction,  $K_{ads}$  est la constante d'adsorption du réactant, et  $C$  la concentration en réactant au temps  $t$  [15-17]. L'aptitude à la dégradation photocatalytique (activité photocatalytique) de différents matériaux peut être quantifiée comparativement d'après la vitesse de dégradation d'une même molécule modèle.

Les mesures d'activité photocatalytique de nos échantillons en couche mince ont été réalisées au LMGP. La molécule modèle étudiée dans ce travail est un colorant azoïque nommé orange G (**OG**, commercialisé par Aldrich et de formule brute :  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ ) dont la structure chimique est illustrée dans la **figure III.10**. Des travaux publiés par d'autres

auteurs montrent que l'OG n'est pas seulement décoloré par réactions photocatalytiques mais intégralement minéralisé [18]. La minéralisation relève d'un ensemble de réactions comprenant la dissociation du groupement azoïque central et son élimination sous forme de diazote gazeux, ainsi que la réduction multiétapes des anneaux aromatiques en espèces carboxylique, puis en  $\text{CO}_2$ .



**Figure III.10 :** Structure chimique simplifiée de l'orange G.



**Figure III.11 :** Schéma du dispositif utilisé pour la mesure de l'activité photocatalytique.

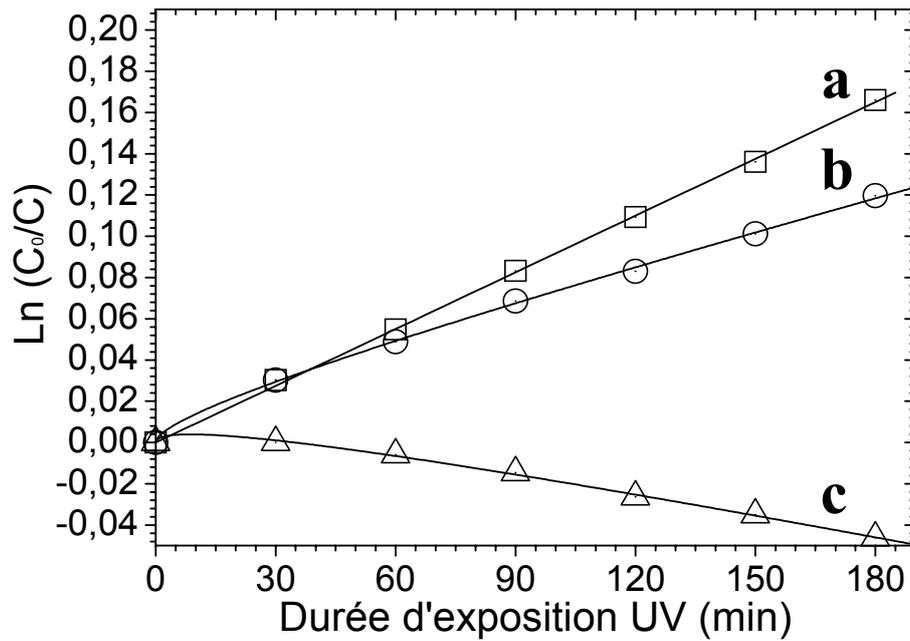
Pour nos mesures d'activité photocatalytique, 100 ml d'une solution aqueuse d'OG (de concentration  $5 \cdot 10^{-5}$  M) sont versés dans un bécher. L'échantillon en couche mince est inséré dans un support en verre, à une distance de 8 mm par rapport au bas du porte échantillon, puis l'échantillon et son support sont disposés au fond du bécher. La face recouverte par la couche  $\text{TiO}_2$  (face active) est orientée vers le fond du bécher (**figure III.11**). Le bécher est ensuite positionné sur un support permettant de le maintenir à 20 mm au-dessus de trois lampes UV (Philips PLS 11W). Ces lampes émettent un spectre continu dans le domaine des UV-A (émission UV-B et UV-C négligeable), avec un maximum d'émission situé à 365 nm, et fournissent une intensité lumineuse au niveau de l'échantillon d'environ  $5 \text{ mW/cm}^2$ . Le tout est placé dans une étuve régulée en humidité ( $R_H = 40\%$ ) et température ( $T = 20^\circ\text{C}$ ). Afin

d'homogénéiser la solution et maintenir des conditions constantes d'adsorption/désorption durant l'exposition UV, la solution est agitée constamment au cours de l'irradiation via un barreau aimanté et un agitateur magnétique réglé à 500 tr/min.

Avant irradiation, le système est maintenu dans le noir durant une heure afin d'obtenir un équilibre d'adsorption de l'OG à la surface du photocatalyseur. Cependant, aucune variation significative de la concentration d'OG en solution n'a été observée durant cette étape préliminaire de stabilisation, quelle que soit la nature des échantillons analysés. On peut en déduire que, dans nos conditions, non seulement la quantité d'OG adsorbée à la surface du photocatalyseur en couche mince est extrêmement faible mais également que l'OG est chimiquement stable en l'absence d'UV et de photocatalyseur. On peut également conclure que, dans le cas d'échantillons platinisés, le platine n'induit aucune décomposition catalytiques (non-photocatalytique) de l'OG. Après cette étape, l'ensemble est irradié durant trois heures via le dispositif décrit précédemment. Une faible quantité de solution (environ 3 ml) est prélevée toutes les trente minutes afin de mesurer par spectrométrie UV-Visible l'évolution de la concentration d'OG, puis réinjectée dans la solution. D'après la loi de *Beer-Lambert*, la concentration d'OG ( $C$ ) est une fonction de l'absorbance mesurée  $A$  (**équation III-10**) :

$$A = \alpha.l.C \quad \text{(III-10)}$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde mesurée et  $l$  le trajet de lumière dans la solution (1 cm dans notre cas). Dans cette étude, la mesure de  $A$  est réalisée à 480 nm, ce qui correspond au maximum d'absorption de l'OG (et confère sa couleur orange à ce composé). Dans nos conditions, les paramètres  $l$  et  $\alpha$  sont constant ce qui signifie que  $A$  est directement proportionnel à  $C$ . Des mesures de calibration sous irradiation réalisées en présence du substrat seul ont montré que la concentration d'OG dans la solution augmente légèrement au cours du temps en raison d'une évaporation lente de l'eau servant de milieu de dilution (mécanisme de reconcentration). Un abaque de reconcentration a donc été tracé de façon à déterminer les variations de concentration d'OG réellement induite par la décomposition photocatalytique (**figure III.12**).



**Figure III.12 :** Cinétique de décomposition photocatalytique de l'OG à la surface d'une couche mince sol-gel  $\text{TiO}_2$  après correction de reconcentration (a). Relevé brut en présence (b) et en l'absence (c) du photocatalyseur.

Le suivi de décomposition photocatalytique de l'OG sur trois heures permet ensuite de déduire l'activité photocatalytique selon la **relation III-9**. Etant donné la faible concentration en OG des solutions aqueuses utilisées lors de ce travail ( $5 \cdot 10^{-5}$  M), le terme  $K_{ads} \cdot C$  est très inférieur à 1 et peut donc être négligé dans cette équation qui devient :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_c \cdot K_{ads} \cdot C = k \cdot C \quad (\text{III-11})$$

où  $k$  décrit une constante cinétique apparente du système. Par intégration de l'**équation III-11**, on obtient :

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t_{UV} \quad (\text{III-12})$$

où  $C_0$  représente la concentration en OG déduite d'une mesure de l'absorbance  $A_0$  à 480 nm au début de l'irradiation (après la période de maintien dans le noir) et  $C$  est la concentration mesurée à partir de l'absorbance  $A$  après une exposition de durée  $t_{UV}$ . La représentation de  $\ln$

$(A_0/A) = f(t_{UV})$  doit donc donner une droite passant par l'origine dont la pente permet de déterminer la constante cinétique  $k$ . La constante  $k$  sera utilisée pour comparer l'activité photocatalytique des différents échantillons étudiés dans ce travail. Notons que la linéarité prédite par **l'équation III-12** a été vérifiée systématiquement après correction de reconcentration dans le cas général des couches minces sol-gel  $TiO_2$  (**figure III.12**). Dans le cas de couches platinisées, des exceptions à cette linéarité seront discutées dans les chapitres expérimentaux.

## **VII/ Conclusion**

Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Les informations découlant de ces caractérisations nous ont servi à optimiser les conditions d'élaborations de nos échantillons. Elles ont aussi permis de mettre en avant certaines propriétés originales de ces échantillons.

## Références bibliographiques

- 1 - GN-MEBA Groupe and F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses* (EDP Sciences, 2008).
- 2 - J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer, 2003).
- 3 - D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* (Springer, 1996).
- 4 - P. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Wiley InterScience, 2007).
- 5 - D. Briggs and M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (Wiley Interscience, 1983).
- 6 - B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto and S. Sato; *J. Phys. Chem. B*; **n°101**, p.3349-3359 (1997).
- 7 - S. Permpoon; *Propriétés superhydrophiles de couches minces sol-gel à base de TiO<sub>2</sub> pour applications autonettoyantes, extrapolation à des aciers inoxydables* (Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006).
- 8 - K. S. Kim, N. Winograd and R. E. Davis; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°93**, p.6296-6297 (1971).
- 9 - N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Shigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima and Y. Nagasawa, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (JEOL, 1991).
- 10 - A. Guinier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* (Dover publication, 1963).
- 11 - E. J. Mittemeijer and P. Scardi, *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials* (Springer, 2004).
- 12 - H. T. E. Labs SiO<sub>2</sub> Color Chart for thermally grown silicon dioxide.  
[http://www.htelabs.com/appnotes/sio2\\_color\\_chart\\_thermal\\_silicon\\_dioxide.htm](http://www.htelabs.com/appnotes/sio2_color_chart_thermal_silicon_dioxide.htm).
- 13 - M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999).
- 14 - R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics - Seventeenth edition* (CRC Press, 1990).
- 15 - J. M. Herrmann; *Catal. Tod.*; **n°53**, p.115-129 (1999).
- 16 - J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. González-Elipe and A. Fernández; *Appl. Catal., B*; **n°13**, p.219-228 (1997).
- 17 - V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska and G. Tyuliev; *J. Mol. Catal. A*; **n°263**, p.32-38 (2007).
- 18 - H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann; *Appl. Catal., B*; **n°39**, p.75-90 (2002).

## **Chapitre IV**

**Formulation de solutions sol-gel  $TiO_2$**

**et application au dépôt**

**de couches minces photocatalytiques**



## Sommaire

I/ Introduction.....	116
II/ Elaboration d'une solution mère de $TiO_2$ .....	117
III/ Elaboration d'une suspension cristalline de $TiO_2$ .....	120
1/ Considérations générales .....	120
2/ Premier protocole de dispersion et d'échange de solvant .....	123
3/ Deuxième protocole de dispersion et d'échange de solvant.....	127
4/ Caractéristiques des cristallites issues des solutions CS .....	129
IV/ Couches minces photocatalytiques $TiO_2$ MS et CS .....	131
1/ Dépôt pas spin-coating .....	131
2/ Activité photocatalytique des couches $TiO_2$ MS et CS .....	136
V/ Conclusion.....	139
Références bibliographiques .....	141

## **I/ Introduction**

Au début de ce travail de thèse, plusieurs études avaient déjà été menées sur l'élaboration de couches minces  $\text{TiO}_2$  au sein de l'équipe sol-gel du LMGP. Ces différents travaux ont principalement conduit à l'élaboration de deux types de solutions sol-gel pour diverses applications. L'une, baptisée solution mère (**MS**) est une solution polymérique réagissant traditionnellement par hydrolyse/polycondensation post-dépôt. L'autre, nommée suspension cristalline (**CS**), est une solution de nanocolloïdes d'anatase formés par voie sol-gel en solution liquide.

La solution MS avait été optimisée antérieurement dans le but d'obtenir des dépôts antireflets sur des substrats à faible tenue thermique. Le cahier des charges pour l'élaboration de cette solution demandait que la couche soit dense, afin d'obtenir une excellente qualité optique et résistance à l'abrasion (au vu des applications ophtalmique étudiées à l'époque), après un traitement thermique à une température maximale de  $110^\circ\text{C}$  [1]. Lors de travaux ultérieurs, ces solutions ont été utilisées pour l'étude de revêtements  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques cristallisés à température variable [2,3]. La qualité optique des couches minces réalisées à partir de la solution MS ainsi que leur indice de réfraction élevé ont récemment été mis à profit pour augmenter la réflectivité de miroirs industriels en aluminium recouvert d'une couche d'oxyde de titane [4].

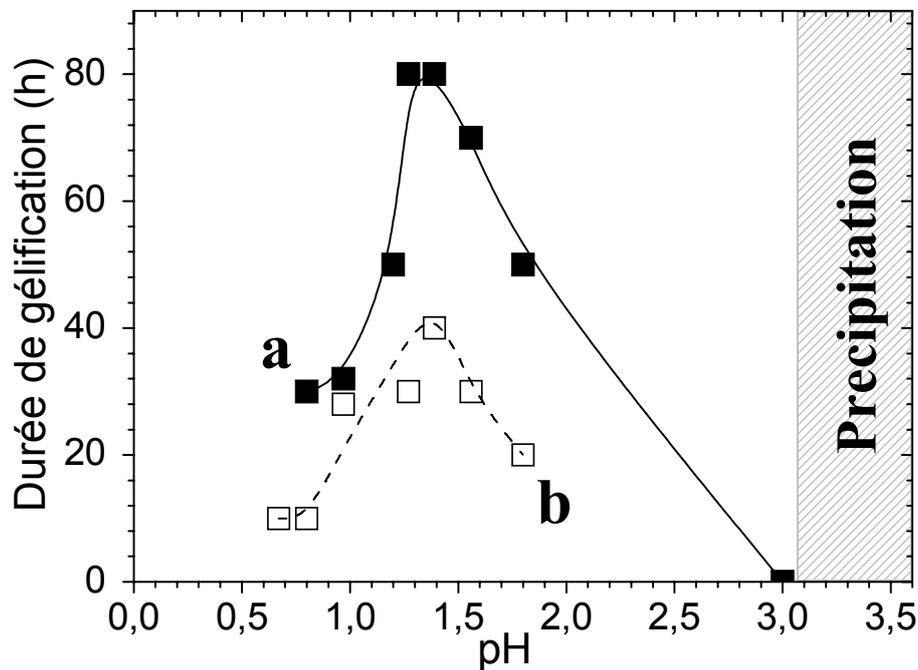
La solution CS a été élaborée afin d'obtenir des dépôts  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques sur substrats à faible résistance thermique (polymères). Comme mentionné au chapitre I, une bonne activité du  $\text{TiO}_2$  implique sa cristallisation dans la phase anatase [5,6]. Or, le  $\text{TiO}_2$  élaboré par voie sol-gel traditionnelle ne cristallise généralement pas lors de recuits à des températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$ , et une telle température est très supérieure à la limite de résistance thermique d'un substrat polymérique. Pour faire face à cette problématique, il a été choisi de précristalliser le  $\text{TiO}_2$  en solution par voie sol-gel puis de le déposer à température ambiante par spin-coating, directement sous forme de couches minces d'anatase [7]. Des études menées au LMGP ont par la suite montré comment l'activité photocatalytique des dépôts issus des suspensions CS est influencée par un traitement thermique [2,3].

Les protocoles de préparation des deux solutions MS et CS sont tout d'abord résumés dans ce chapitre. Nous y présentons les formulations mises au point antérieurement (solutions MS), ainsi que des ajustements étudiés au cours de ce travail (solutions CS). Puis nous exposons les conditions d'obtention de couches minces  $\text{TiO}_2$  par spin-coating et nous décrivons les protocoles standards adoptés dans ce travail pour l'obtention de couches minces photocatalytiques à partir des deux types de solutions.

## IV/ Elaboration d'une solution mère de $\text{TiO}_2$

La solution MS est obtenue en utilisant un mode opératoire mis au point au LMGP [1,8]. Une première solution est préparée par dilution de 246,5 ml d'éthanol absolu, 1,2 ml d'eau déionisée et 2,3 ml d'acide chlorhydrique. Une seconde solution est obtenue en diluant 59,5 ml d'un précurseur de titane, le tetraisopropyl orthotitanate (**TIPT**), dans 190,5 ml d'éthanol absolu. Après trente minutes d'agitation magnétique, les deux solutions sont mélangées afin d'obtenir la solution mère dont la concentration en TIPT est égale à 0,4 M, de ratio molaire eau/TIPT ( $r_w$ ) = 0,82 et de pH (calculé) = 1,27. L'acide chlorhydrique joue un double rôle. Dans un premier temps il favorise une catalyse acide de l'hydrolyse (substitution de groupements alkoxydes OR par des groupements hydroxyles OH) en protonant les groupes alkoxydes liés au titane, ce qui permet une meilleure substitution de ces groupes par des groupements hydroxyles. Il protone aussi les groupes Ti-OH qui se forment par hydrolyse, ralentissant ainsi (voire inhibant) la condensation [9]. En effet, les forces électrostatiques répulsives s'exerçant entre les particules chargées positivement dans la solution vont prédominer sur les forces attractives de *Van der Waals*. Ce phénomène de peptisation acide s'oppose à la polycondensation des groupes Ti-OH responsable habituellement de la précipitation du TIPT en présence d'eau. La peptisation est une réaction thermoactivée, dont le rendement est très faible pour une température inférieure à 80°C [10]. Toutefois, un chauffage de la solution pourrait également activer les réactions d'hydrolyse-condensation, et conduire à la formation de précipités [11]. Pour ces raisons, la solution mère est vieillie deux jours à température ambiante avant utilisation. Il en découle une solution très stable, qui peut être utilisée pendant de nombreux mois pour le dépôt de couches minces. Lors du dépôt, le solvant (éthanol) va s'évaporer et les espèces initialement dispersées dans la solution vont se reconcentrer et interagir par le biais d'une réaction de polycondensation, ce qui provoquera la gélification et la formation d'un film xérogel de titane.

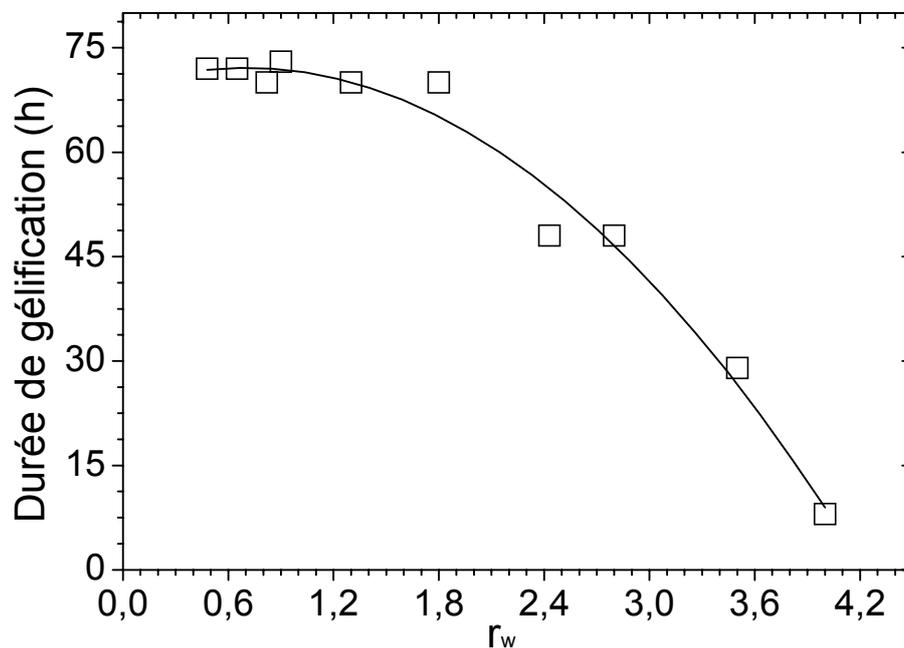
La **figure IV.1** illustre les effets du pH et de la concentration en TIPT sur la stabilité de la solution MS. La durée de gélification correspond au temps séparant la fin de la préparation de la solution et le moment où la viscosité augmente brutalement (ce qui est caractéristique de la formation d'un gel). Cette durée est très fortement réduite lorsque l'on augmente la température. Des travaux précédents ont montré qu'une durée de gélification à 60°C supérieure à 60 heures impliquait une stabilité de la solution de plusieurs mois à température ambiante [12].



**Figure IV.1 :** Durée de gélification à  $60^\circ\text{C}$  en fonction du pH pour des solutions MS de concentration en TIPT  $C_{\text{TIPT}} = 0,235 \text{ M}$  (a) et  $C_{\text{TIPT}} = 0,4 \text{ M}$  (b), d'après [1]. Le ratio molaire eau/TIPT ( $r_w$ ) est fixé à 2,43.

Pour les deux concentrations étudiées ici, on constate que pour un pH supérieur ou égal à 3, il est impossible d'obtenir une solution stable car le TIPT précipite au contact du mélange eau-acide-éthanol. Pour des valeurs de pH inférieures, la durée de gélification augmente lorsque l'on diminue le pH jusqu'à une valeur calculée d'environ 1,3. Pour des valeurs encore plus faible, la durée de gélification recommence à diminuer. Ces données confirment les mécanismes décrits précédemment. Dans des conditions fortement acides ( $\text{pH} < 3$ ), la protonation des groupes alkoxydes accélère l'hydrolyse en produisant des groupements facilement substituables et ne nécessitant plus de transfert de proton lors de la réaction. De plus, ces conditions de pH acide nettement inférieures au point isoélectrique de l'anatase ( $\text{pH} = 4,7 < \text{point isoélectrique de l'anatase} < \text{pH} = 6,7$ ) augmentent la durée de gélification. En effet, les particules se chargent positivement et ne peuvent interagir par polycondensation en raison de la répulsion coulombienne qui s'exerce entre elles [10].

La **figure IV.1** montre aussi que pour des conditions très fortement acides ( $\text{pH} < 1$ ) la réactivité des solutions réaugmente. Dans ces conditions, il est possible que la quantité des groupes  $\text{Ti-OH}$  soit beaucoup plus importante, ce qui permet à la condensation de prendre place avant que l'acide n'ait pu suffisamment peptiser ces groupements. On voit aussi sur cette figure que l'augmentation de la concentration en TIPT diminue grandement la durée de gélification en raison de l'augmentation du nombre des espèces réactives dans la solution. Dans les deux cas ( $\text{pH}$  trop acide et concentration en TIPT élevée), on obtient une solution instable peu propice au dépôt reproductible de couches minces de bonne qualité. Ces effets peuvent toutefois être contrebalancés en réduisant la quantité d'eau présente dans la solution, i.e. en réduisant le rapport  $r_w$ , comme le montre la **figure IV.2**. Une diminution de la quantité d'eau réduit le taux d'hydrolyse, ce qui favorise un taux de condensation plus faible en raison d'une réactivité moindre des groupements alkoxydes non hydrolysés. Ces observations ont finalement menées à la formulation optimale des sols MS détaillée en début de ce paragraphe.



**Figure IV.2 :** Durée de gélification à  $60^\circ\text{C}$  en fonction du rapport  $r_w$  pour une solution MS de  $\text{pH} = 1,27$  et  $C_{\text{TIPT}} = 0,4 \text{ M}$ , d'après [1].

### III/ Elaboration d'une suspension cristalline de $\text{TiO}_2$

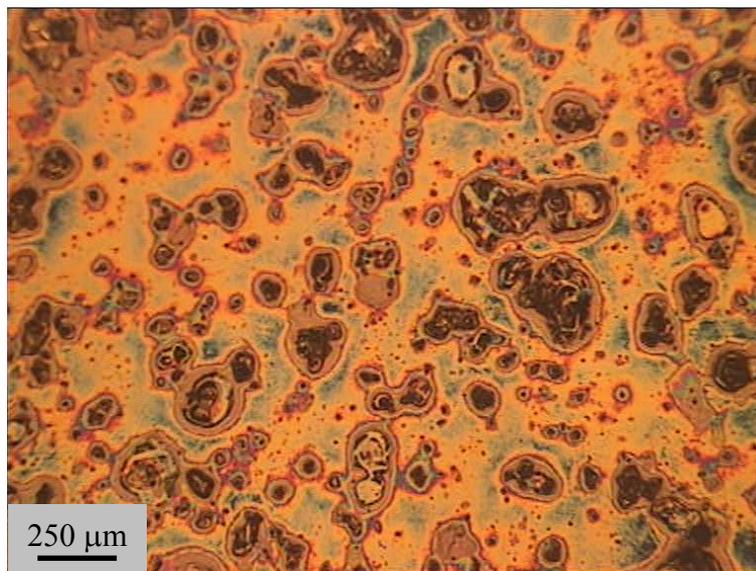
#### 1/ Considérations générales

La suspension CS est préparée à partir de la solution MS grâce à un protocole multiétapes mis au point au LMGP [7]. Un volume de 109 ml de solution mère est dilué dans 71 ml d'eau déionisée, afin d'obtenir un  $r_w$  de 90. La solution résultante est ensuite autoclavée à 130°C pendant 6 heures. Durant la transformation sol-gel des alkoxydes de titane, l'hydrolyse et la polycondensation prennent généralement place simultanément. Le réseau oxyde ainsi créé souffre de la présence de groupements alkoxydes non hydrolysés qui jouent le rôle d'impuretés structurales, inhibant ainsi la cristallisation. Afin d'obtenir une structure cristallisée, sans passer par un traitement post-dépôt à haute température, il est donc primordial que l'hydrolyse aille à complétion avant que la polycondensation ne prenne place dans la solution. En effet, si l'hydrolyse va à complétion (substitution de tous les groupes alkoxy par des groupes hydroxyles) avant que la condensation ne prenne place, les oligomères ne consisteront qu'en un réseau d'oxyde métallique pur. Ce réseau étant exempt de groupes alkoxy, il ne sera donc pas nécessaire de recourir à un traitement d'élimination par pyrolyse. Dans notre cas, la quantité d'eau en excès ( $r_w = 90$ ) est garante d'une hydrolyse complète, alors que la peptisation acide induite par le pH de la solution mère limite la polycondensation à son premier stade, empêchant la croissance de particules oligomériques. Cette hydrolyse complète assure la cristallisation lors de l'autoclavage, par le biais des noyaux d'oxyde pur formés par polycondensation des groupements totalement hydrolysés, lesquels servent ensuite de germe à la croissance cristalline [7,10]. L'autoclavage, en activant thermiquement les mécanismes (hydrolyse, peptisation) entraîne la formation de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  cristallisées dans la phase anatase. Il en résulte une sorte de pâte blanchâtre et visqueuse constituée de nanocristaux agrégés en amas macroscopiques dissociée du solvant environnant. Les étapes suivantes de réalisation vont consister à disperser ces nanoparticules dans la solution et à remplacer le solvant initial (eau) par de l'éthanol. Le but de ces opérations est d'obtenir une suspension colloïdale de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  stable, permettant l'obtention de dépôts homogènes, reproductibles et optiquement non diffusants.

D'après la théorie « **DLVO** » (pour *Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek*) qui décrit les conditions de stabilité d'une suspension colloïdale, le potentiel d'interaction entre deux particules identiques est d'autant plus répulsif, i.e. maximal, que la taille des particules est grande [13-15]. Les particules vont donc avoir tendance à se regrouper jusqu'à former un

agglomérat dont la taille sera suffisante pour que les forces répulsives prédominent sur les forces attractives, stoppant ainsi la coagulation. Afin d'obtenir des solutions stables et reproductibles, il faut donc contrôler finement la taille des particules. D'après la théorie DLVO, la nature du solvant influence la stabilité de la suspension. D'autre part, sa viscosité et sa tension superficielle sont déterminantes lors de l'étalement de la solution en vue de l'obtention de couches minces nanométriques. L'échange de solvant permet ainsi de répondre à une double problématique. L'éthanol a été choisi en substitution à l'eau, car il permet de diminuer la tension de surface du liquide, entraînant à la fois une meilleure stabilité de la suspension et évitant les phénomènes de démouillage lors du dépôt de la solution [7,16]. Toutefois, l'état d'agrégation des particules solides est encore important et les solutions ainsi formées ont tendance à décanter rapidement, ce qui nuit à leur utilisation pour le dépôt de couches minces de bonne qualité. Il est donc nécessaire de réaliser une opération de dispersion des particules en suspension.

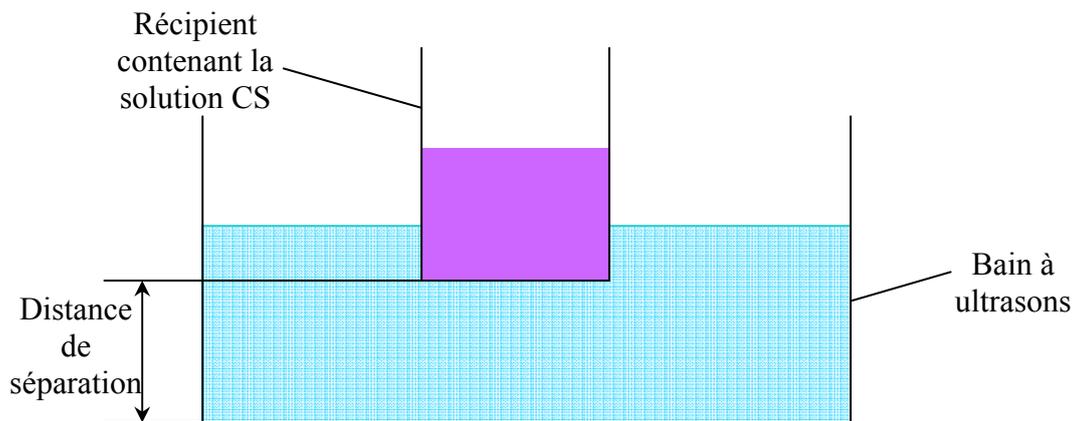
Pour les études qui suivent, les couches minces ont été déposées par spin-coating dans des conditions standard décrites dans la suite de ce chapitre et elles ont été caractérisées par microscopie optique. La **figure IV.3** représente un échantillon de  $\text{TiO}_2$  obtenu par dépôt de la solution CS après une agitation magnétique intensive (1000 tr/min). L'agitation magnétique de la solution induit une désagrégation primaire des agglomérats formés lors de l'autoclavage. Ce mixage permet aussi de mélanger les particules de  $\text{TiO}_2$  et le solvant, conduisant ainsi à l'obtention d'une suspension colloïdale de couleur blanche.



**Figure IV.3 :** Image de microscopie optique ( $\times 50$ ) d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  obtenu à partir de la solution CS après agitation magnétique de la solution autoclavée.

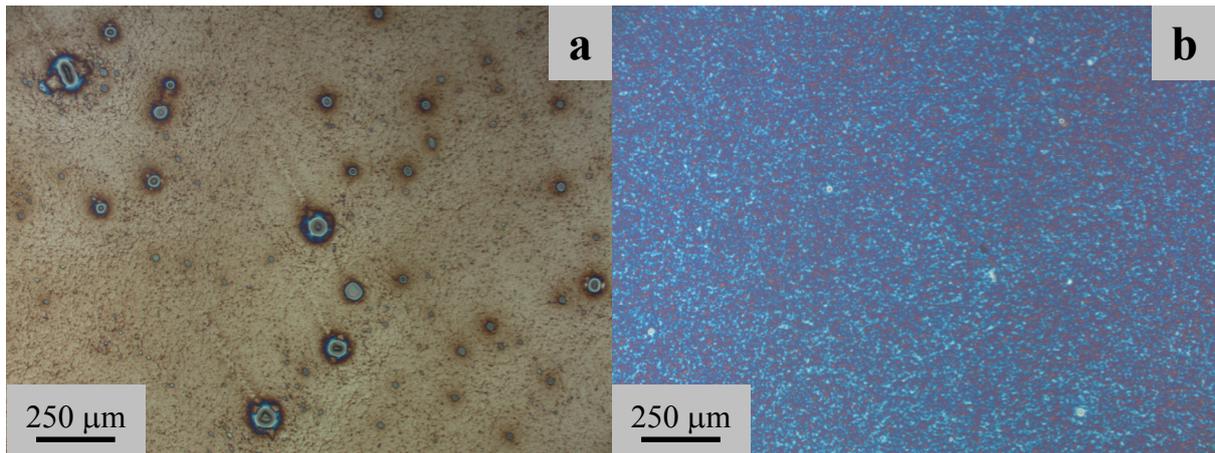
On observe sur la **figure IV.3** que le dépôt est discontinu et constitué de particules de très grandes dimensions (jusqu'à plusieurs centaines de micromètres) dont la taille est très fortement polydisperse. Nous avons aussi observé que la solution obtenue décante très rapidement, retrouvant ainsi son aspect post-autoclavage. L'agitation magnétique ne permet donc pas la réalisation d'une suspension de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  apte au dépôt de couches minces de bonne qualité.

Il est donc préférable de mettre en œuvre une dispersion ultrasonore de la solution susceptible de produire une fragmentation plus efficace que celle réalisée par agitation magnétique. Sous ultrasons, des bulles de vapeur se créent dans la solution (cavitation). Lorsque ces bulles implosent au contact d'une surface solide, une onde de haute pression se propage sur une faible distance. Cette onde va fragmenter les agglomérats formés lors de l'autoclavage, et ainsi réduire leur taille [16]. Nous avons constaté que l'intensité d'agitation de la solution pouvait être améliorée en jouant sur la distance séparant les fonds du récipient et du bain (**figure IV.4**). Cette augmentation d'efficacité semble due à un effet de focalisation des ondes ultrasonores.



**Figure IV.4 :** Principe du réglage d'optimisation de la dispersion ultrasonore.

La **figure IV.5** représente la surface de couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues par le dépôt de solutions dont la fragmentation des particules de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée à temps égal sans et avec optimisation de l'agitation ultrasonore. On constate sur cette figure que l'optimisation de la hauteur du récipient dans le bain à ultrasons conduit à la réalisation de dépôts homogènes ne comportant pas de particules de taille microscopique (**figure IV.5(b)**). Inversement, lorsqu'on n'optimise pas l'agitation ultrasonore, i.e. lorsque qu'on pose le récipient au fond du bain à ultrasons, on observe la présence de nombreuses particules de grandes dimensions (plusieurs dizaines de micromètres) qui, dans cette configuration, ne disparaîtront qu'après plusieurs heures d'agitation ultrasonore. La qualité de dépôt illustrée sur la **figure IV.5(b)** correspond à l'état de l'art au démarrage de cette thèse.



**Figure IV.5 :** Image de microscopie optique ( $\times 50$ ) d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  obtenu à partir de la solution CS après agitation ultrasonore à durée constante de la solution autoclavée, sans (a) et avec (b) optimisation de l'agitation.

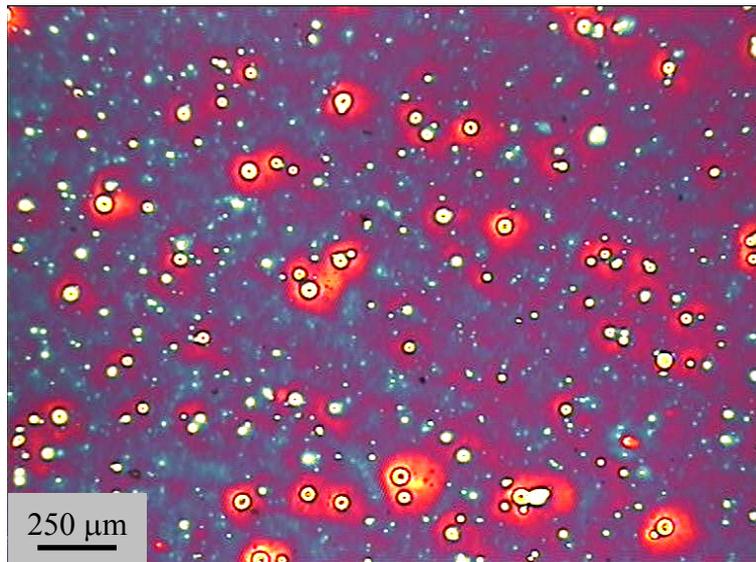
Des mesures par diffusion laser pratiquées à l'époque sur ces solutions optimisées ont montré que, hormis quelques agglomérats résiduels microniques, les solutions consistaient en des agrégats en suspension dont la taille était d'environ 50-100 nm. Le contrôle de qualité des couches issues de ces solutions demeurait toutefois extrêmement critique. En d'autres termes, si les études antérieures avaient permis d'optimiser les conditions de cristallisation par autoclavage, il est apparu que les protocoles de dispersion des agglomérats et d'échange eau-éthanol étaient encore perfectibles et nécessitaient des études complémentaires qui sont détaillées dans ce qui suit. Les différentes étapes de dispersion ultrasonore présentées par la suite ont été réalisées en plongeant le récipient contenant la solution CS dans un bain à ultrason (fréquence = 37 kHz, puissance ultrasonore = 35W) contenant de l'eau. De plus, la distance séparant le récipient et le fond du bain a été systématiquement adaptée afin d'obtenir une agitation maximale à chaque étape de dispersion étudiée.

## 2/ Premier protocole de dispersion et d'échange de solvant

Ce premier protocole décrit la procédure d'élaboration de solutions CS mise au point au début de cette thèse sur la base des études antérieures. Après cinq minutes d'agitation magnétique forte (1000 tr/min), une première désagrégation des amas va être réalisée par agitation ultrasonore pendant une heure de la solution autoclavée (*ultrasonication n°1*). Ensuite, l'eau en excès est évaporée de manière accélérée en chauffant le mélange sur un support régulé à 150°C. Après diminution du volume de liquide par un facteur dix, ce qui suppose une durée d'évaporation longue d'environ cinq heures, la solution reconcentrée est

diluée dans 20 ml d'éthanol absolu, puis dispersée sous ultrasons (**ultrasonication n°2**). Afin d'obtenir une suspension cristalline dont la concentration finale en  $\text{TiO}_2$  est de 0,24 M, la solution est ensuite diluée dans 142 ml d'éthanol absolu et agitée une dernière fois par ultrasons (**ultrasonication n°3**).

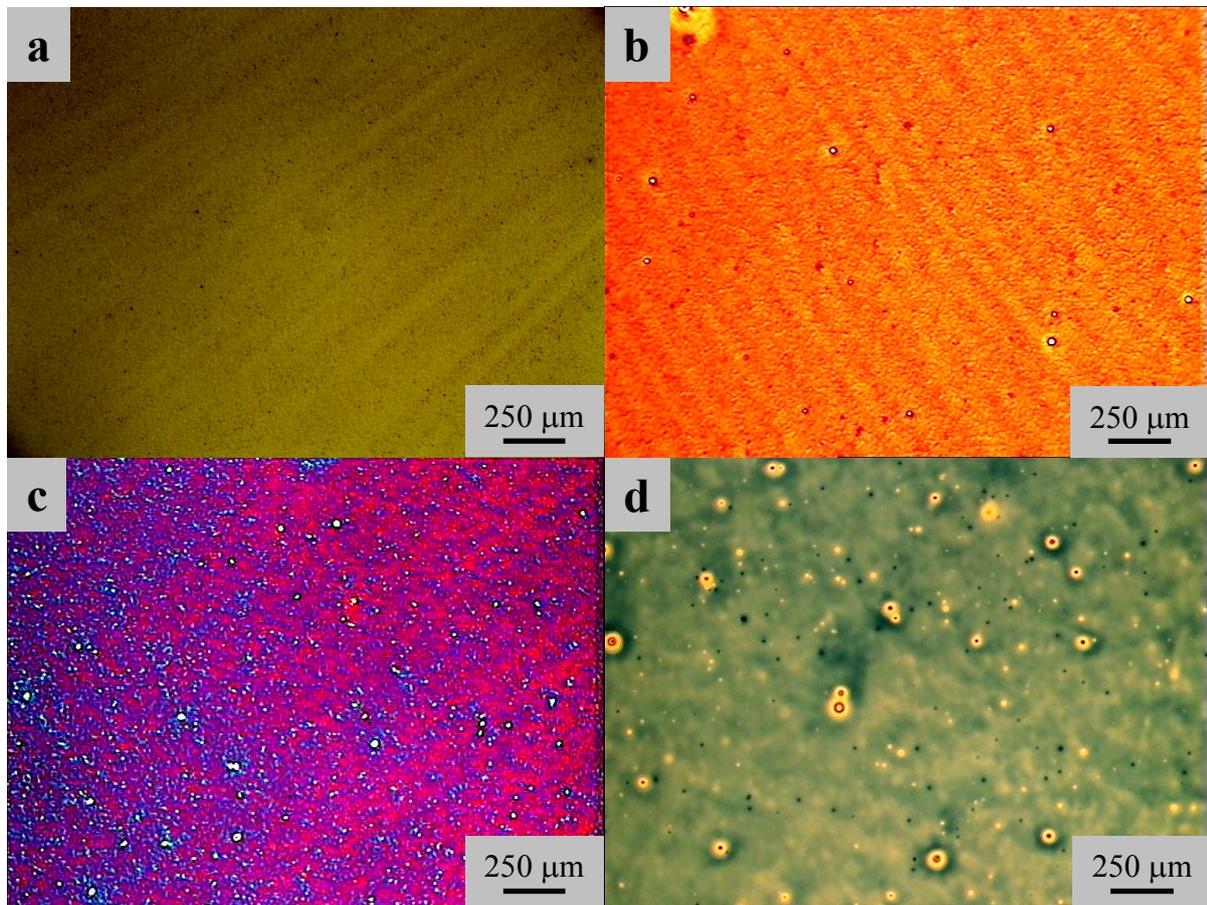
La **figure IV.6** illustre la surface d'un revêtement  $\text{TiO}_2$  obtenu à partir de la solution autoclavée et après une heure d'ultrasonication (ultrasonication n°1). On constate que de larges particules, dont la taille varie du micromètre à plusieurs dizaines de micromètres, sont encore présentes en grand nombre malgré l'ultrasonication.



**Figure IV.6 :** Image de microscopie optique ( $\times 50$ ) d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  obtenu à partir de la solution CS après l'ultrasonication n°1 (1h d'agitation ultrasonore de la solution autoclavée).

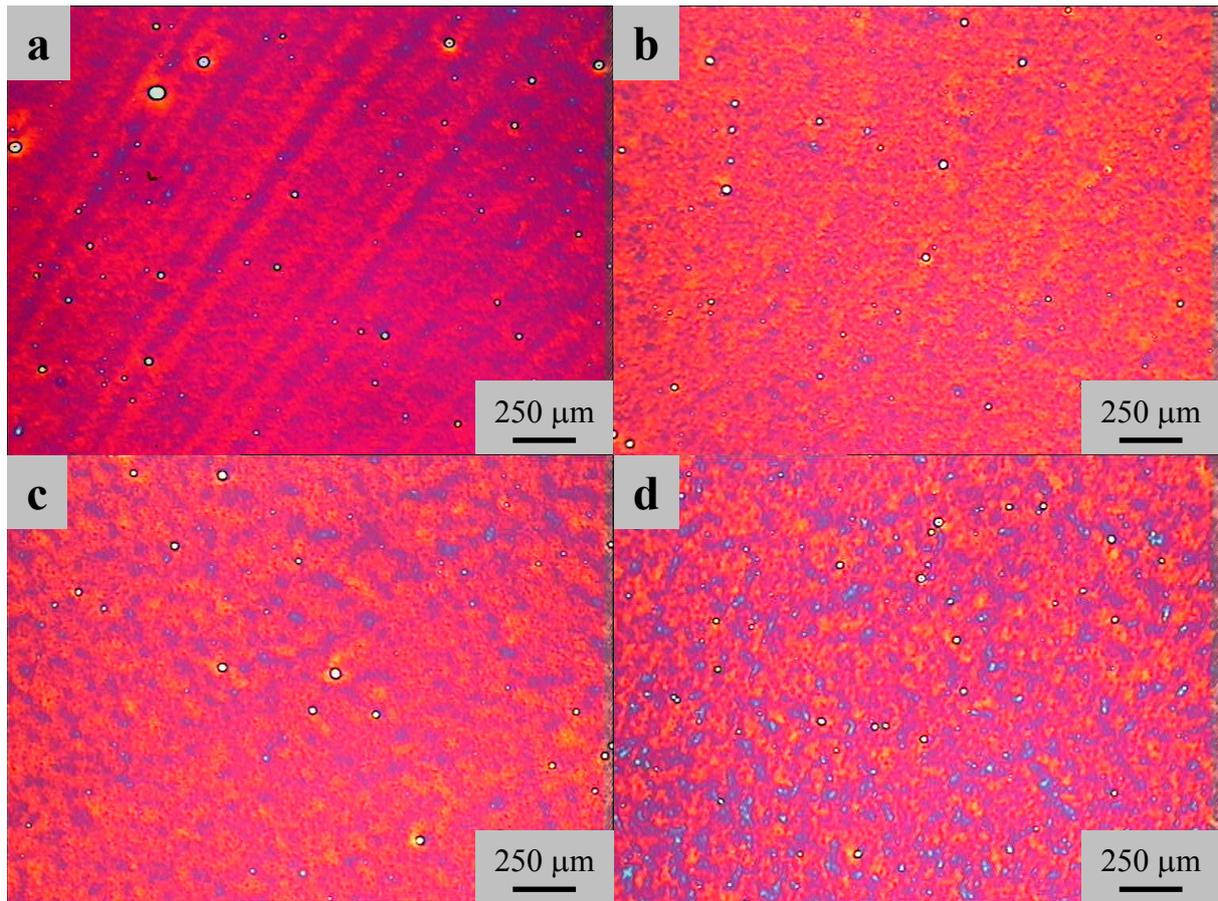
Lorsque la solution est reconcentrée par évaporation de l'eau, puis de nouveau dispersée par ultrasons (ultrasonication n°2), nous observons une évolution rapide de la surface des dépôts (**figure IV.7**). Les gros agglomérats ne sont plus visibles après seulement quinze minutes d'agitation ultrasonore. Lorsque la durée d'agitation augmente, on observe une réapparition puis une augmentation du nombre et de la taille des gros agglomérats. Nous avons constaté que ces nouveaux amas ne sont plus fragmentables par agitation ultrasonore.

D'après la théorie DLVO, si deux particules se rapprochent avec une énergie suffisante (supérieure au maximum de l'énergie d'interaction), leur collision entraînera une liaison quasi irréversible, i.e. qui demandera une énergie très importante afin d'être rompue. Or les ultrasons vont fragmenter les agglomérats, mais aussi augmenter le nombre et l'énergie des collisions entre ces particules. Le fait d'augmenter la durée d'ultrasonication augmente les probabilités de collisions d'énergie importante, et donc l'agglomération irréversible des particules.



**Figure IV.7 :** Images de microscopie optique ( $\times 50$ ) de dépôts de  $\text{TiO}_2$  obtenus à partir de la solution CS après 1 heure d'ultrasonication n°1 puis 15 min (a), 30 min (b), 1 h (c), et 2 h (d) d'agitation ultrasonore de la solution reconcentrée (ultrasonication n°2).

On constate sur la **figure IV.8** que l'agitation ultrasonore finale (ultrasonication n°3) n'influence quasiment pas le nombre et la taille des agglomérats micrométriques. Par contre, on observe que des trainées dues à l'étalement par spin-coating, déjà présentes après l'ultrasonication n°2, perdurent pour un temps court d'ultrasonication (**figure IV.8(a)**). Celles-ci disparaissent lorsqu'on augmente la durée d'ultrasonication. On observe aussi que l'inhomogénéité du dépôt (variations de couleurs liées à des effets d'interférences optiques induites par des variations locales d'épaisseur) augmente au-delà de 60 minutes d'ultrasons.



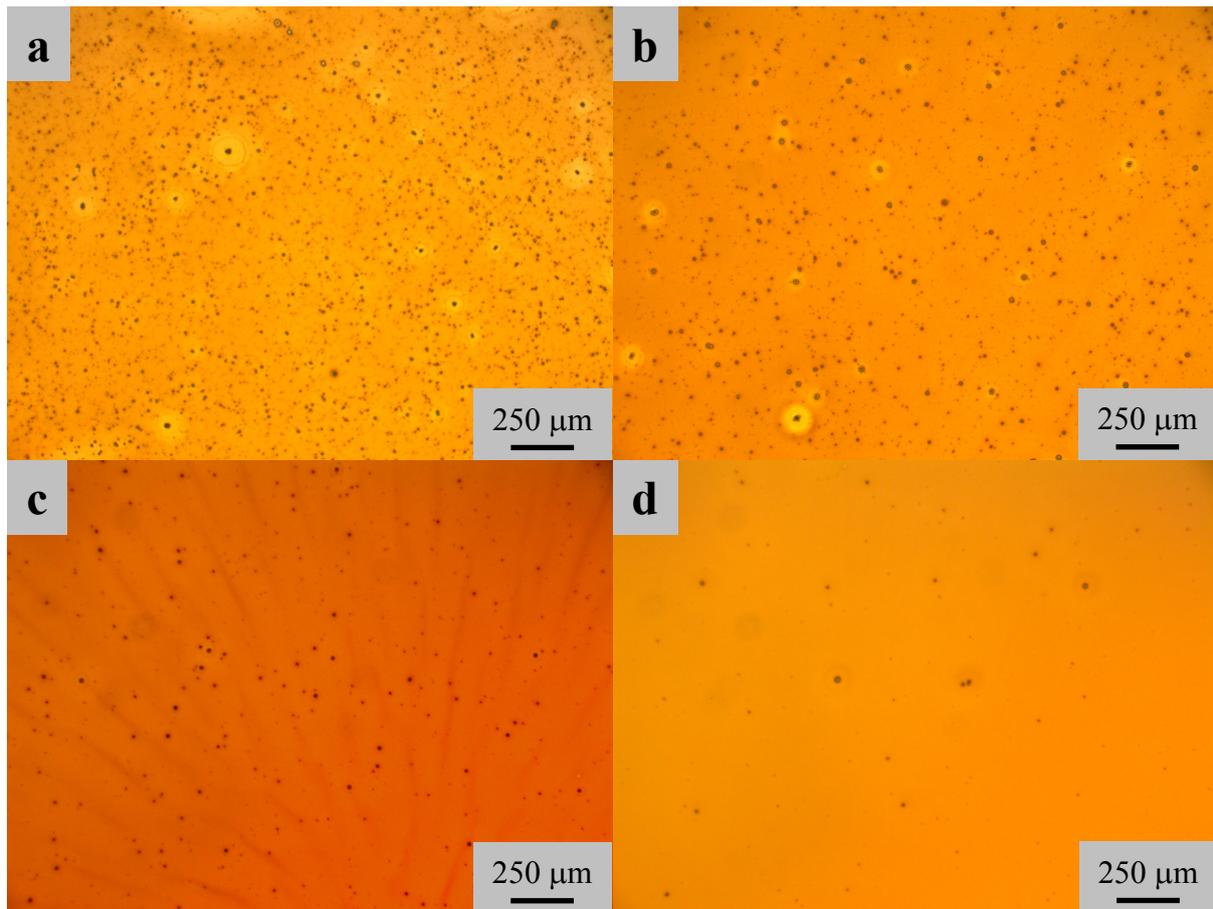
**Figure IV.8 :** Images de microscopie optique ( $\times 50$ ) de dépôts de  $\text{TiO}_2$  obtenus à partir de la solution CS après 1 h d'ultrasonication n°1 suivi de 15 min d'ultrasonication n°2 puis 15 min (a), 30 min (b), 1 h (c), et 2 h (d) d'agitation ultrasonore de la solution rediluée (ultrasonication n°3).

En comparant les images des **figures IV.6, IV.7 et IV.8** on constate que les étapes n°1, 2, et 3 d'agitation ultrasonore n'induisent pas la même fragmentation, ce qui implique qu'elles n'ont pas la même efficacité. L'énergie de cavitation optimale est dépendante de la viscosité et de la hauteur de fluide dans le récipient. Ces deux paramètres varient fortement entre l'étape d'agitation ultrasonore de la solution reconcentrée (ultrasonication n°2) et les deux autres étapes de dispersion ultrasonore. D'après les images des **figures IV.6, IV.7 et IV.8**, l'ultrasonication n°2 est celle qui produit les plus gros changements de morphologie. Il s'agit donc de l'étape la plus sensible de la préparation. Cette étude nous a finalement amenés à retenir le protocole de dispersion ultrasonore optimisé illustré dans la **figure IV.8(b)** : une heure d'ultrasonication n°1, quinze minutes d'ultrasonication n°2 et trente minutes d'ultrasonication n°3. Bien que l'étape d'ultrasonication n°2 reste encore délicate à maîtriser, ce protocole nous a permis de beaucoup mieux contrôler la qualité de nos dépôts par rapport à l'état de l'art antérieur.

### 3/ Deuxième protocole de dispersion et d'échange de solvant

Lors du déménagement du laboratoire sur le site de Minatec, nous avons renouvelé certains équipements utilisés pour la dispersion de la solution CS. Ce renouvellement de matériel combiné au changement de lieu nous a obligés à revoir l'optimisation du protocole de dispersion décrit précédemment, ce qui nous a finalement incités à revisiter totalement ce protocole. La dispersion de la solution CS, en suivant le protocole multiétapes précédent, était en effet longue et fastidieuse. De plus, le nombre élevé d'étapes de réalisation, tout comme le caractère relativement critique de l'ultrasonication n°2, augmentaient le risque d'erreur de préparation. Nous avons donc œuvré à la minimisation du nombre d'opérations afin d'augmenter la robustesse du procédé d'élaboration.

Pour ce nouveau protocole, les opérations de préparation de la solution mère, de redilution dans l'eau, puis d'autoclavage restent inchangées. Après autoclavage de la solution (cristallisation en phase liquide), l'excédant d'eau (150 ml) est simplement soutiré à l'aide d'une pipette et remplacé par une même quantité d'éthanol absolu. Ainsi, on supprime d'un coup les étapes de dispersion par ultrasonication n°1 et n°2, ainsi que l'étape d'évaporation thermique, tout en assurant un échange de solvant (eau/éthanol) plus rapide et surtout bien mieux contrôlé (quantification du volume substitué plus précise). Les particules sont ensuite dispersées grossièrement dans la solution par agitation magnétique à forte vitesse de rotation (1000 tr/min). Une désagrégation fine de ces particules est opérée lors d'une unique étape d'agitation ultrasonore de la solution. Durant cette étape, la hauteur séparant le bain et le récipient est de nouveau réglée de façon optimale, conformément aux observations antérieures (**figure IV.4**), afin d'optimiser la puissance d'agitation. La **figure IV.9** montre l'évolution des couches minces  $\text{TiO}_2$  obtenues via le dépôt de solutions CS élaborées en suivant ce nouveau protocole en fonction de la durée d'agitation ultrasonore. Après trente minutes d'agitation ultrasonore, on observe la présence de nombreuses particules de taille micrométrique (**figure IV.9(a)**). Le nombre de ces particules diminue en augmentant la durée d'agitation, confirmant la capacité de fragmentation des agrégats par agitation ultrasonore de la solution (**figures IV.9(a) à (c)**). Après quatre vingt dix minutes d'agitation, cette fragmentation s'accompagne de l'apparition de trainées dues à l'étalement centrifuge (**figure IV.9(c)**). Après deux heures d'agitation ultrasonore, ces trainées disparaissent et on obtient un dépôt homogène ne présentant quasiment pas de particules micrométriques, similairement à ce qui était obtenu à l'issue de notre protocole n°1 optimisé (**figure IV.9(d)**). Au vu de ces études, nous avons donc opté pour une durée de l'étape d'agitation ultrasonore unique de deux heures.



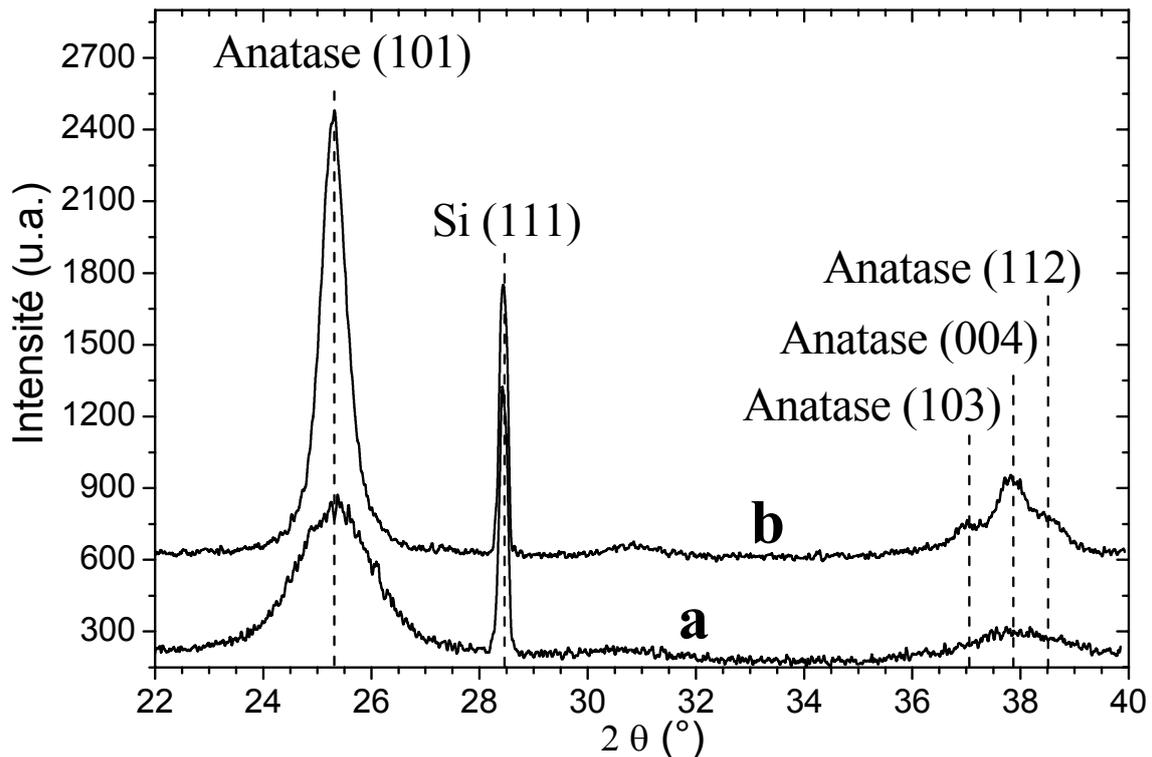
**Figure IV.9 :** Images de microscopie optique ( $\times 50$ ) de dépôts de  $\text{TiO}_2$  obtenu à partir de la solution CS élaborée à l'aide du protocole de préparation n°2 et ayant subi une agitation ultrasonore unique durant 30 min (a), 1h (b), 1,5h (c) et 2h (d).

L'ancien et le nouveau protocole conduisent donc à des solutions CS similaires. Toutefois, le protocole n°2 permet une simplification spectaculaire de la procédure expérimentale (nombre d'étapes, durée totale), laquelle n'avait pas du tout été anticipée lors de la mise au point du protocole n°1, ce qui renforce la robustesse du procédé. Ce renforcement est probablement en partie lié à la suppression de l'étape d'ultrasonication n°2 utilisée lors du protocole n°1, dont les études précédentes montraient qu'elle est relativement critique. Cependant, il est possible que la suppression de l'étape d'évaporation thermique joue également un rôle essentiel. Au cours de la reconcentration des particules  $\text{TiO}_2$  liée à cette longue étape d'évaporation, ces particules ont le temps de s'agréger en formant des liaisons plus ou moins fortes entre elles. La force de ces liaisons peut donc nécessiter une durée importante d'ultrasonication n°2 afin de fragmenter les agrégats, mais une durée d'ultrasonication trop longue conduit à la reformation des agrégats, selon les tendances

illustrées dans la **figure IV.7**. Ces effets antagonistes pourraient donc expliquer le caractère critique de l'étape d'ultrasonication n°2 utilisée lors du protocole n°1. La robustesse du procédé induite par l'adoption du protocole de dispersion n°2 découlerait donc de la suppression conjointe des étapes d'évaporation thermique et d'ultrasonication n°2 impliquées dans le protocole de dispersion n°1. Le protocole de dispersion des particules a donc évolué au cours de cette thèse. En particulier, le protocole n°1 a été utilisé dans les études présentées aux chapitres V et VI, alors que le protocole n°2 a été utilisé pour les études présentées dans les chapitres ultérieurs. Toutefois, les différentes caractérisations réalisées sur les produits issus de ces deux protocoles (poudres ou couches minces) ayant donné des résultats extrêmement similaires (en particulier les caractérisations structurales présentées dans la partie suivante), dans ce manuscrit, nous ne ferons plus de distinctions entre les deux protocoles de dispersion.

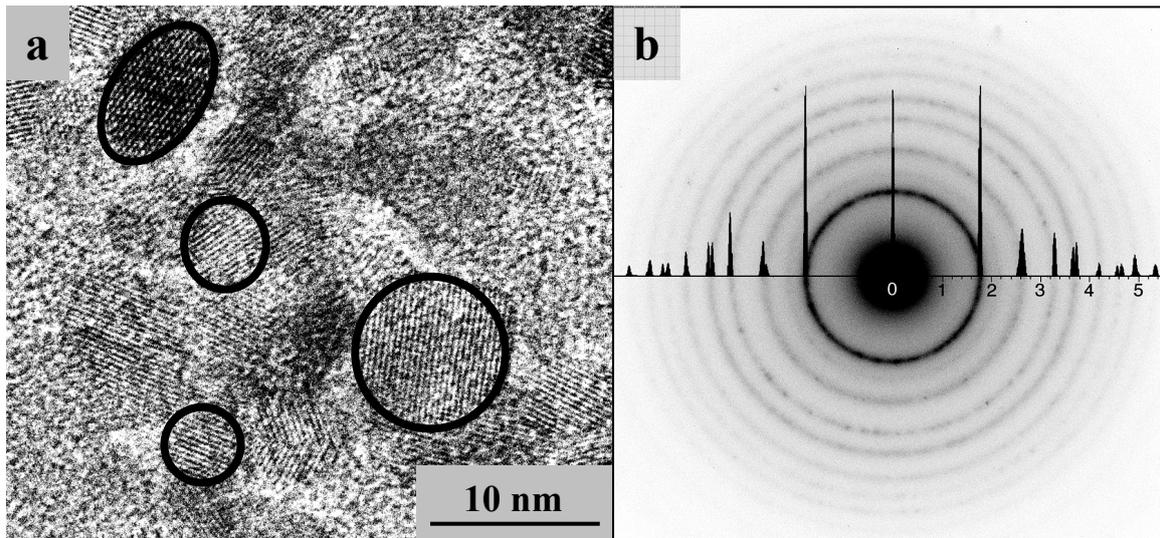
#### 4/ Caractéristiques des cristallites issues des solutions CS

Les diffractogrammes de la **figure IV.10** ont été collectés sur de la poudre obtenue par évaporation totale de la solution CS finale. Le pic à environ  $28,5^\circ$  est dû à l'incorporation de poudre de silicium utilisée pour le calibrage des spectres (position, largeur à mi-hauteur). On observe que le résidu sec est cristallisé dans la seule phase anatase, sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à aucun traitement thermique. La taille moyenne des cristaux, estimée par la formule de *Debye-Scherrer* (**formule III-6**), est d'environ 5 nm. Après recuit de la poudre à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, on observe une augmentation de l'intensité des pics (101) et (004) de l'anatase, ainsi que l'apparition des pics (103) et (112), qui n'étaient pas détectables auparavant (**figure IV.10(b)**). Cette augmentation d'intensité s'accompagne d'une diminution de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, i.e. une augmentation de la taille des cristaux qui atteint une vingtaine de nanomètres après traitement thermique. Le traitement thermique n'induit aucune apparition de phase  $\text{TiO}_2$  supplémentaire, telle que la phase rutile.



**Figure IV.10 :** Diffractogrammes X de la poudre obtenue par évaporation de la solution CS, sans traitement thermique (a), et après 2 h de recuit à 500°C sous air (b).

La taille et la nature cristallographique des cristallites présentes dans la solution, i.e. analysées sur poudre sans traitement thermique, sont confirmées par l'image de microscopie électronique en transmission et le cliché de diffraction électronique correspondant représentés dans la **figure IV.11**. Les anneaux de diffraction très fins illustrés sur la **figure IV.11(b)** indiquent un échantillon polycristallin d'anatase pure, sans présence de phase amorphe. L'image de microscopie électronique de la **figure IV.11(a)** montre en outre une taille très faiblement dispersée des cristallites présentes dans la solution. Cette taille est très proche de la taille moyenne de 5 nm déduite par diffraction X. Ces cristallites sont à leur tour agglomérées sous forme d'agrégats de très petites dimensions, similairement à ce qui avait été antérieurement mis en évidence par diffusion laser, ce qui conditionne la stabilité des suspensions et la qualité générale des couches minces en résultant. Ces observations démontrent finalement la possibilité de déposer des couches minces nanocristallines à température ambiante sans nécessiter un traitement thermique post-dépôt à haute température.



**Figure IV.11 :** Image de microscopie électronique en transmission (a) et cliché de diffraction électronique associé (b), obtenus sur les particules constituant la solution CS. Le spectre de diffraction électronique correspond au spectre de référence d'une phase anatase pure.

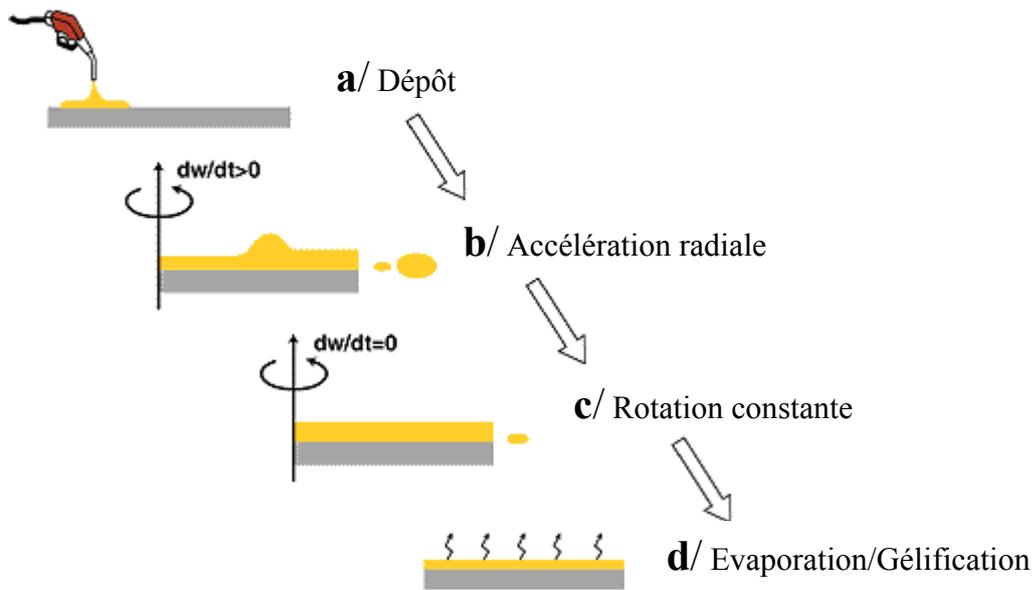
## IV/ Couches minces photocatalytiques $\text{TiO}_2$ MS et CS

### 1/ Dépôt pas spin-coating

Plusieurs méthodes de dépôt en couches minces par voie sol-gel ont été développées au cours des dernières décennies. Ces méthodes permettent un étalement contrôlé du sol préalablement préparé. Les plus répandues sont le spin-coating, le dip-coating, et le spray-coating. Au cours de ce travail de thèse, des couches minces  $\text{TiO}_2$  ont été déposées par spin-coating à partir des solutions MS et CS sur des substrats d'environ  $3,3 \times 3,3 \text{ cm}^2$ . Le principe général de la méthode spin-coating est détaillé dans ce qui suit. Bornside décrit la procédure de spin-coating d'après les quatre étapes suivantes [17] :

- Dans la première étape (dépôt), une quantité de liquide en excès est déposée sur le substrat et s'étale lentement (**figure IV.12(a)**).
- Dans la seconde étape (accélération radiale), la force centrifuge générée par la mise en rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat (**figure IV.12(b)**).

- Dans la troisième étape (rotation constante), le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge (**figure IV.12(c)**).
- Dans la dernière étape (gélification), l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes) (**figure IV.12(d)**).



**Figure IV.12 :** Etapes du processus de dépôt par spin-coating.

D'après ces mécanismes, un film liquide épais et uniforme a tendance à être formé pendant la rotation constante, dont l'épaisseur ( $h$ ) est décrite par l'équation IV-17 :

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (\text{IV-17})$$

Après évaporation, le film devient plus fin et son épaisseur finale ( $h_{final}$ ) est donnée par l'équation IV-18 :

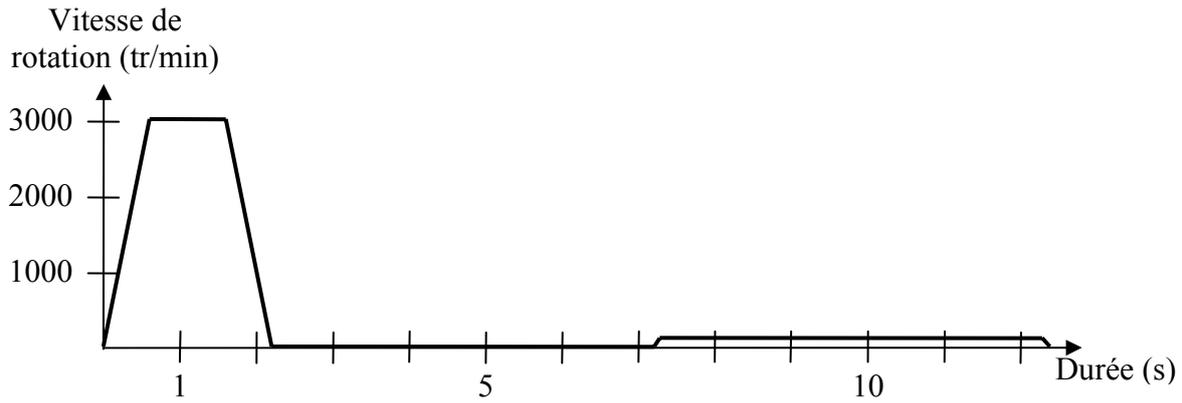
$$h_{final} = \left(1 - \frac{\rho_{A'}}{\rho_A}\right) \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho_{A'}\omega^2}\right)^{1/3} \quad (\text{IV-18})$$

Dans ces deux équations,  $h_0$  est l'épaisseur initiale,  $t$  le temps de rotation,  $\omega$  la vitesse angulaire,  $\rho$  la densité de la solution,  $\eta$  la viscosité de la solution,  $\rho_A$  la masse du solvant volatile par unité de volume,  $\rho_{A_0}$  la valeur initiale de cette masse de solvant volatile, et  $e$  le taux d'évaporation qui dépend du coefficient de transfert de matière. Pour simplifier, on notera que les deux paramètres prépondérants sont la vitesse angulaire et la viscosité, dont l'augmentation induit respectivement une réduction et une augmentation de l'épaisseur déposée.

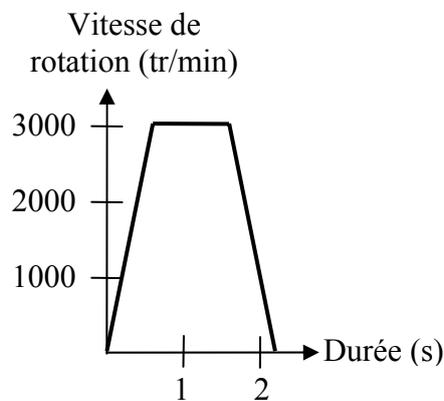
Le spin-coater utilisé dans ce travail, de marque SÜSS Microtec et modèle CT62, est muni d'un capot amovible permettant d'isoler de manière semi-étanche le film liquide de l'atmosphère ambiante lors de la transformation liquide-solide (sol-gel). Lorsque le capot est fermé immédiatement après le dépôt de la solution sur le substrat, l'atmosphère entourant l'échantillon va rapidement se saturer en vapeur du solvant éthanol. Cette saturation va ralentir l'évaporation ultérieure du solvant, ce qui agira directement sur la cinétique des réactions de polycondensation. Les paramètres de spin-coating (vitesse de rotation, accélération, durée de la rotation) vont permettre de contrôler l'étalement de la solution ainsi que la cinétique d'évaporation du solvant, i.e. la cinétique des réactions chimiques. Une bonne maîtrise de ces paramètres conduit à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur très homogène, et quasiment dépourvu de discontinuité sur les bords. Le capot sera systématiquement fermé du début à la fin de la procédure de spin-coating. Un programme de dépôt a été mis au point pour chaque solution. Pour les solutions MS, le programme est composé de trois étapes afin de contrôler la réaction chimique conduisant à la transformation liquide-solide (**figure IV.13**). Ces trois étapes consistent en :

- 1/ étalement du film liquide à vitesse de rotation élevée (3000 tr/min)
- 2/ stabilisation du film obtenu par maintien à vitesse nulle durant 5 secondes
- 3/ évaporation contrôlée du solvant par effet centrifuge dû à une rotation lente (100 tr/min).

Pour les solutions CS, la procédure de spin-coating est réduite à l'étape d'étalement n°1 car la transformation liquide-solide n'implique pas de réactions chimiques mais seulement une évaporation du solvant (**figure IV.14**).



**Figure IV.13 :** Programme de spin-coating utilisé pour le dépôt de couches minces à partir de la solution MS.

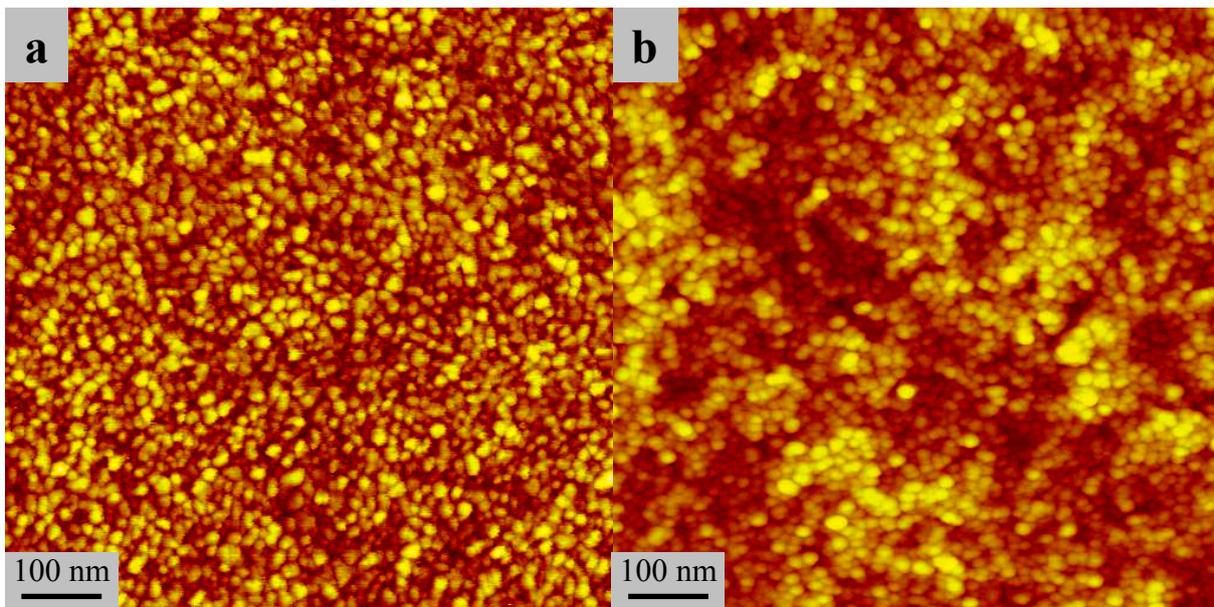


**Figure IV.14 :** Programme de spin-coating utilisé pour le dépôt de couches minces à partir de la solution CS.

Les films minces  $\text{TiO}_2$  étudiés dans ce travail ont été déposés de manière routinière sur des substrats de silicium (100) type-p. Le silicium a été choisi comme substrat modèle car, du fait de sa couche native de silice superficielle, aucune interaction film/substrat n'altère les propriétés intrinsèques du film. La couche d'oxyde natif favorise également une bonne accroche du film sol-gel déposé à sa surface. Avant utilisation, les substrats de silicium sont tout d'abord recuits deux heures à  $500^\circ\text{C}$  sous air de façon à favoriser la formation d'une couche de silice native propre. Il a aussi été utilisé dans ce travail des substrats vitreux, notamment pour les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission. Ces substrats seront soit en verre alcalin lorsque les traitements thermiques sont réalisés à basse température ( $110^\circ\text{C}$ ), soit en verre de silice pure pour les échantillons traités à plus haute température. Ces substrats ne subiront aucun traitement thermique préalable à leur utilisation. Dans tous les cas, les substrats seront rincés avec de l'éthanol puis séchés à l'air comprimé

propre, avant d'être utilisés pour l'obtention de dépôts nanométriques de  $\text{TiO}_2$ . Après lavage et séchage, le substrat est placé sur le support rotatif du spin-coater. Un volume de 300  $\mu\text{l}$  de solution est ensuite versé, puis le cycle de spin-coating est rapidement activé.

Pour les deux types de solutions, l'épaisseur des couches  $\text{TiO}_2$  a été ajustée en utilisant une procédure de dépôt multicouches reposant sur la succession de cycles dépôt/recuit éventuellement suivie d'un recuit final de longue durée. Ces différents recuits seront étudiés plus en détail dans le chapitre suivant. En particulier, les dépôts multicouches utilisés pour les études photocatalytiques subiront un recuit final de deux heures à température variable. Les **figures IV.15(a) et (b)** présentent respectivement des images AFM de couches minces MS et CS traitées à 500°C pendant deux heures. Dans les deux cas, on distingue une fine granulométrie qui traduit la présence de particules  $\text{TiO}_2$  nanocristallines (voir chapitre V pour une analyse détaillée).



**Figure IV.15 :** Images AFM (aire analysée de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) pour des échantillons MS (a) et CS (b) recuits à 500°C.

La taille de ces cristallites ne peut pas être directement estimée à partir des images AFM puisque, dans le cas de particules de très petite taille, la taille apparente des particules analysées découlent d'effets de convolution entre la taille réelle et la taille de la pointe AFM utilisée [2]. Les images de la **figure IV.15** confirment toutefois une très bonne homogénéité de taille des cristallites déposées à partir de la suspension CS, similaire à celle des grains cristallisés à partir de la solution MS après traitement à suffisamment haute température. La seule différence entre les couches provient d'une rugosité de surface un peu plus élevée dans

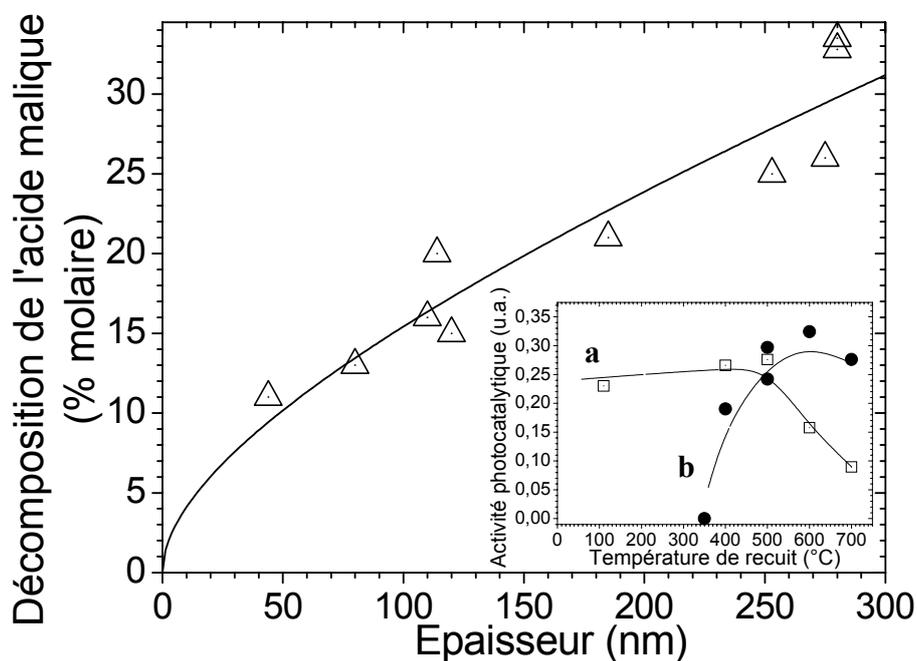
le cas CS (la rugosité RMS est de l'ordre de 5 nm) par rapport au cas MS (la rugosité RMS est de quelques dixièmes de nanomètres). La rugosité plus élevée des couches CS peut également être appréciée par un contraste local de couleur plus prononcé observé sur la **figure IV.15(b)**. Cette rugosité plus élevée provient du fait que dans le cas CS, ce ne sont pas des particules cristallines individuelles que l'on dépose, mais des petits agrégats polycristallins qui tendent à leur tour à s'agréger sur le substrat lors du dépôt en phase liquide.

## 2/ Activité photocatalytique des couches $TiO_2$ MS et CS

Des études antérieures menées au LMGP ont été réalisées en utilisant l'acide malique en solution aqueuse comme molécule modèle à décomposer par photocatalyse (collaboration avec le laboratoire LACE, puis l'IRCE, de l'université Claude Bernard de Lyon). Ces études ont montré que, dans le cas de nos couches sol-gel  $TiO_2$  MS et CS, et dans des conditions de photocatalyse en solution liquide, si on ne peut négliger totalement une imprégnation dans les pores du dépôt de l'électrolyte liquide à décomposer, l'activité est toutefois principalement gouvernée par la migration des porteurs de charge depuis les couches profondes du dépôt où ils sont photogénérés jusqu'à la surface externe en contact avec l'électrolyte [2,3]. Le rôle secondaire de l'imprégnation d'électrolyte est probablement lié à la très faible taille de pores (quelques nanomètres) constituant les dépôts MS et CS. La migration des porteurs de charge vers la surface est, quant à elle, conditionnée par leurs recombinaisons dans le volume des particules de  $TiO_2$  (mécanisme dominant dans le cas de grosses particules) ou en surface des petites particules (mécanisme dominant dans le cas de petites particules). Ceci est illustré par les variations d'activité en fonction de l'épaisseur de dépôts CS (**figure IV.16**). L'activité photocatalytique croît graduellement avec l'épaisseur, mais cet accroissement ralentit au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, i.e. le rendement de photocatalyse diminue avec l'augmentation d'épaisseur. Ce comportement a été en partie attribué à une probabilité de recombinaison des porteurs de charge qui augmente avec un trajet de migration croissant de ces porteurs, i.e. avec une épaisseur de dépôt croissante [2,3].

Au final, ces études montraient que **i/** l'activité photocatalytique de nos couches de  $TiO_2$  repose sur une optimisation de la photogénération de porteurs de charge et de leur migration vers la surface externe, et **ii/** cette optimisation repose sur différents facteurs structuraux et morphologiques, entre autres, un degré optimal de cristallisation dans la phase anatase qui garantit un bon rendement de photogénération, une compacité optimale des couches qui favorise un meilleur transfert intergranulaire des porteurs de charge, et une taille de cristallite optimale qui minimise conjointement les mécanismes de recombinaison en volume et en surface de particules. Une activité photocatalytique optimisée découle ainsi d'un compromis entre les différents facteurs structuraux et morphologiques. Ces études ont montré

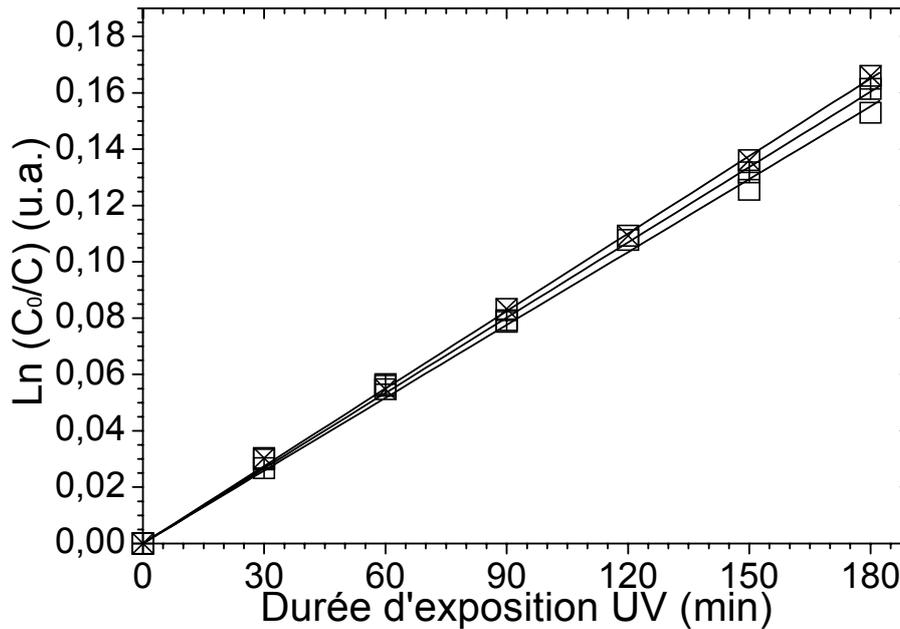
qu'un compromis entre ces différents facteurs conduit à une activité photocatalytique optimale pour des couches MS traitées entre 500°C et 700°C et des couches CS traitées entre 110°C et 500°C (**insert de la figure IV.16**) [2,3]. Comme nous le verrons au chapitre suivant, ces facteurs structuraux et morphologiques sont fortement dépendants des traitements thermiques appliqués. Ces travaux ont ainsi conduit à retenir deux protocoles standards qui ont été systématiquement utilisés par la suite au LMGP pour des études de photocatalyse en utilisant l'OG comme molécule modèle à photodécomposer selon la méthode décrite au chapitre III. Ces protocoles reposent sur un traitement post-dépôt de deux heures à 110°C ou 500°C respectivement pour des couches CS ou MS.



**Figure IV.16 :** Activité photocatalytique de dépôts multicouches CS traités à 110°C pendant deux heures en fonction de leur épaisseur. L'insert illustre l'activité photocatalytique de couches minces CS (a) et MS (b) (environ 250-300 nm en épaisseur) en fonction de la température de traitement thermique post-dépôt (2 h). Ces mesures utilisent un protocole de caractérisation photocatalytique basé sur la décomposition de l'acide malique, d'après [2,3].

L'intérêt du protocole MS à 500°C repose sur sa simplicité compatible avec des études de routine, puisque ce protocole implique la préparation rapide d'une solution MS. La **figure IV.17** illustre l'activité photocatalytique de couches MS traitées à 500°C mesurées dans le cadre de ce travail, i.e. les cinétiques de décomposition photocatalytique de l'orange G. Cette figure indique une très bonne reproductibilité de l'activité photocatalytique qui démontre la robustesse conjointe des protocoles d'élaboration et de caractérisation photocatalytique. La

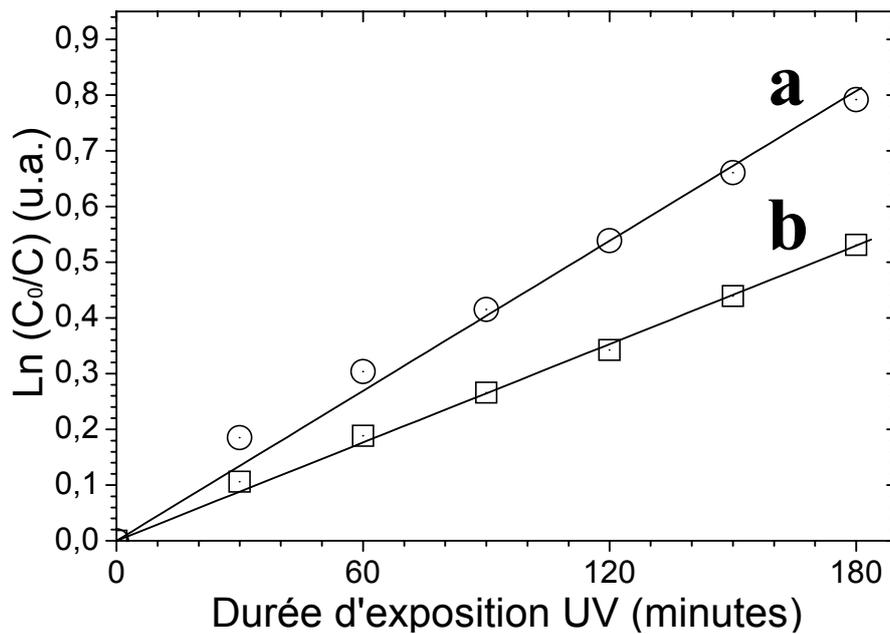
la pente des droites tracées à la **figure IV.17** permet de calculer la constante cinétique apparente ( $k$ ) dont la valeur moyenne établie au cours de ce travail de thèse est de  $0,0525 \text{ h}^{-1} \pm 5\%$ . Cette valeur servira ultérieurement de référence afin de permettre l'évaluation du gain engendré par la fonctionnalisation de couches minces MS traitées à  $500^\circ\text{C}$  par des nanoparticules de platine. Ce protocole MS servira systématiquement de protocole modèle dans les études de photocatalyse qui suivent.



**Figure IV.17:** Cinétique de décomposition photocatalytique de l'orange G mesurée pour différentes couches MS (environ 250 nm d'épaisseur) traitées à  $500^\circ\text{C}$ .

Comme mentionné précédemment, si le protocole CS à  $110^\circ\text{C}$  implique une longue procédure multiétapes de préparation des solutions, son énorme intérêt repose sur la possibilité de déposer des couches minces photocatalytiques sur des substrats à faible tenue thermique. Les études antérieures avaient porté sur la fonctionnalisation de supports polymériques [7]. Des études menées actuellement au sein de notre équipe s'inscrivent dans cette logique et visent à fonctionnaliser des supports textiles (coton/polyester, coton/polyamide ...) par imprégnation de solution CS. Le but de cette fonctionnalisation est par exemple d'utiliser les propriétés photocatalytiques de l'anatase afin de réaliser des tissus d'extérieur plus résistants contre le pourrissement (photogermicide) ou encore des tissus photobiocides pour utilisation en milieu médical. La **figure IV.18** illustre la cinétique de dégradation photocatalytique de l'orange G induite par des textiles fonctionnalisés. Cette figure montre que, par rapport à des couches minces standards déposées sur substrats plans

(voir par exemple **la figure IV.17**), l'activité des supports textiles fonctionnalisés est extrêmement élevée. Ceci s'explique par la structure fibreuse du textile qui lui confère une forte surface spécifique et induit donc l'imprégnation d'une grande quantité de photocatalyseur et une grande surface de contact avec les espèces à décomposer. Dans ce qui suit, le protocole CS sera régulièrement étudié afin de valider la faisabilité d'extrapoler nos approches expérimentales à des protocoles basse température compatibles avec des supports à faible tenue thermique.



**Figure IV.18 :** Cinétiques de décomposition photocatalytique de l'orange G mesurées dans le cas de tissus en coton/polyamide (a), et coton/polyester (b) imprégnés de solution CS.

## V/ Conclusion

Les études antérieures menées au sein de l'équipe sol-gel du LMGP avaient permis de mettre au point deux types de solutions sol-gel permettant le dépôt de couches minces  $\text{TiO}_2$ . Ces études avaient ainsi conduit à la définition de deux protocoles standards d'élaboration de couches minces photocatalytiques, lesquels ont été systématiquement utilisés dans cette thèse. Pour la solution polymérique MS, les conditions étudiées à l'époque ont conduit à la sélection des paramètres d'élaboration suivants :  $C_{\text{TIPPT}} = 0,4 \text{ M}$ ,  $r_w = 0,82$  et  $\text{pH} = 1,27$ . Les couches minces issues de ces solutions et traitées à  $500^\circ\text{C}$  ont été utilisées comme échantillons modèles pour les études présentées dans ce qui suit. Pour la suspension cristalline CS, les conditions retenues sont un  $r_w = 90$  et un autoclavage de la solution à  $130^\circ\text{C}$  durant 6 heures.

Pour cette suspension, les mesures de diffraction X et de microscopie électronique en transmission montrent que ces paramètres permettent l'obtention d'une solution colloïdale constituée de nanocristallites d'anatase d'environ 5 nm de diamètre. Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord montré qu'une dispersion ultrasonore multiétapes de la solution obtenue après autoclavage permet l'obtention de suspensions cristallines conduisant à des dépôts homogènes, quasiment exempts de particules micrométriques. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de simplifier considérablement le protocole, ce qui aboutit à une meilleure maîtrise du procédé d'élaboration et à un gain de temps important. La maîtrise du procédé conduit à des couches minces présentant une granulométrie fine et homogène similaire à celle obtenue pour des couches minces MS traitées à 500°C. Cette deuxième approche est également compatible avec le dépôt de couches minces cristallines présentant une activité photocatalytique sans nécessiter de traitement post-dépôt à haute température. Elle sera régulièrement utilisée dans ce travail pour valider la faisabilité de protocoles compatibles avec des supports à faible tenue thermique.

## Références bibliographiques

- 1 - M. Burgos; *Dépôt aérosol-gel et traitement basse température de couches minces de TiO<sub>2</sub>* (Thèse, Institut national polytechnique de grenoble, 2000).
- 2 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 3 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 4 - L. Cecchetto, C. Millon, D. Riassetto and M. Langlet; *Appl. Surf. Sci.*; **n°254**, p.1604-1607 (2008).
- 5 - J. M. Herrmann; *Catal. Tod.*; **n°53**, p.115-129 (1999).
- 6 - B. Ohtani, Y. Ogawa and S. i. Nishimoto; *J. Phys. Chem. B*; **n°101**, p.3746-3752 (1997).
- 7 - M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard and J. M. Herrmann; *J. Mater. Sci.*; **n°38**, p.3945-3953 (2003).
- 8 - M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant and M. Manso; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; **n°22**, p.139-150 (2001).
- 9 - M. Kallala, R. Jullien and B. Cabane; *J. Phys. II France*; **n°2**, p.7-25 (1992).
- 10 - B. L. Bischoff and M. A. Anderson; *Chem. Mater.*; **n°7**, p.1772-1778 (1995).
- 11 - E. Matijevic; *Acc. Chem. Res.*; **n°14**, p.22-29 (1981).
- 12 - C. Vautey, M. Burgos and M. Langlet; *Thin Sol. Films*; **n°347**, p.184-194 (1999).
- 13 - W.-N. Wang, I. W. Lenggoro and K. Okuyama; *J. Coll. Int. Sci.*; **n°288**, p.423-431 (2005).
- 14 - D. Kong, H. Yang, Y. Yang, S. Wei, J. Wang and B. Cheng; *Mat. Lett.*; **n°58**, p.3503-3508 (2004).
- 15 - C. J. Brinker and G. W. Scherrer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic press, 1990).
- 16 - O. Vasykiv and Y. Sakka; *J. Am. Cer. Soc.*; **n°84**, p.2489-2494 (2001).
- 17 - D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven; *J. Imag. Tech.*; **n°13**, p.122-130 (1987).



# *Chapitre V*

## *Etudes structurales*

### *de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>*



## Sommaire

I/ Introduction.....	146
II/ Considérations générales et mode opératoire .....	146
III/ Diffraction des rayons X (XRD) .....	148
1/ Cristallisation .....	148
2/ Croissance cristalline .....	151
3/ Effets de contrainte .....	154
IV/ Spectrométrie Raman .....	158
V/ Mesures ellipsométriques .....	163
VI/ Discussion .....	167
VII/ Conclusions.....	168
Références bibliographiques .....	170

## **I/ Introduction**

Comme indiqué au chapitre précédent, les études menées antérieurement au LMGP avaient permis de mettre en évidence des relations entre les propriétés structurales et morphologiques et l'activité photocatalytique de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>, et ainsi de déterminer les meilleures conditions d'élaboration conduisant à une activité optimale des couches CS et MS [1,2]. Il est toutefois apparu que certaines inconnues subsistaient concernant les propriétés structurales de ces couches. Ainsi, les mécanismes induisant des évolutions structurales des dépôts TiO<sub>2</sub> CS et MS au cours d'un traitement thermique à plus ou moins haute température n'avaient pas été clairement élucidés et, en liaison avec ces mécanismes, il demeurait une incertitude concernant d'éventuelles évolutions structurales au cours d'un traitement thermique cumulatif impliqué dans l'élaboration multicouches de dépôts à épaisseur variable. Afin de parfaire notre connaissance des couches sol-gel TiO<sub>2</sub>, il nous a donc semblé utile de compléter ce travail antérieur par de nouvelles études structurales qui sont décrites dans ce chapitre.

## **II/ Considérations générales et mode opératoire**

Dans cette partie, nous résumons brièvement les principes généraux régissant les évolutions structurales de dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> lors d'un traitement thermique, principes qui seront analysés plus en détails dans les parties suivantes, puis nous présentons les protocoles expérimentaux utilisés pour mener à bien ces études.

Les couches minces élaborées à partir de solutions MS ont été recuites sous air à des températures variant de 400°C à 700°C. La température de 400°C correspond approximativement au début de la cristallisation des couches sol-gel TiO<sub>2</sub> MS dans la phase anatase, et celle de 700°C est la limite au-delà de laquelle la phase anatase se transforme en rutile [1,2]. Rappelons tout d'abord rapidement les étapes précédant la cristallisation des dépôts MS, telles que la littérature sol-gel nous permet de les décrire [3]. En premier lieu, des particules amorphes de taille submicronique appelées oligomères (de formule générique TiO<sub>x</sub>(OR)<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>, où OR et OH sont respectivement des groupes alkoxydes et hydroxyles) vont se former en solution lors de la transformation solution-sol. Après dépôt en phase liquide par spin-coating, les oligomères vont se lier et former un gel, puis un xérogel après séchage. Lors d'un recuit isotherme à une température suffisante d'environ 350°C, les groupements

alkoxydes présents dans le xérogel sont totalement éliminés par pyrolyse, et il ne subsiste alors plus qu'une macrochaîne polymérique inorganique de type Ti-O-Ti qui constitue un réseau oxyde amorphe. Rappelons que les groupements alkoxydes jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation du réseau oxyde, et que leur élimination totale est donc un préalable à la cristallisation.

D'un point de vue thermodynamique, un xérogel possède une énergie libre d'interface très inférieure à celle d'une structure polycristalline [3,4]. Cependant, son énergie libre volumique est très importante et le xérogel est dans un état métastable par rapport à la structure cristalline correspondante. C'est donc la minimisation de l'énergie interne du réseau amorphe qui va entraîner la cristallisation. Lors du changement de phase, il existe une barrière énergétique à franchir pour la création de noyaux de cristallisation (nucléi). De plus, les nucléi ainsi créés étant de dimensions très réduites, l'effet de l'énergie libre de surface sera accentué et les nucléi seront donc en équilibre instable. Il existe donc une taille critique en dessous de laquelle les nucléi formés seront dissous. Lorsque la température augmente, la barrière de nucléation et la taille critique des nucléi diminuent, ce qui augmente leur probabilité d'apparition [5-7]. Par ailleurs, les cristallites découlant de ces nucléi vont avoir tendance à croître en taille sous l'effet du traitement thermique. La croissance cristalline est un processus thermoactivé généralement décrit par un mécanisme de migration atomique aux joints de grains [8]. Comme cela sera discuté par la suite, elle peut prendre place en parallèle à la cristallisation, ou une fois l'échantillon sol-gel entièrement cristallisé, i.e. lorsqu'il n'y a plus apparition de nucléi dans l'échantillon.

Les couches obtenues à partir de la solution CS ont elles aussi été traitées sous atmosphère, dans une gamme de température comprise entre 110°C et 700°C. Le traitement à 110°C sert à évaporer le solvant subsistant après dépôt, et à créer une cohésion substrat-couche et intergranulaire. Ces couches étant déposées à partir d'une suspension cristalline, aucun traitement à haute température n'est nécessaire pour induire la cristallisation, et le traitement thermique va uniquement influencer la croissance cristalline. Comme indiqué au chapitre précédent, les cristaux contenus dans la solution sont de dimension nanométrique. Ils possèdent donc un rapport surface/volume important. Ce ratio élevé implique une prédominance de l'énergie libre surfacique sur l'énergie libre interne. La minimisation de cette énergie de surface est le mécanisme moteur de la croissance cristalline lors des recuits à haute température via, ici encore, un mécanisme de migration atomique aux joints de grain.

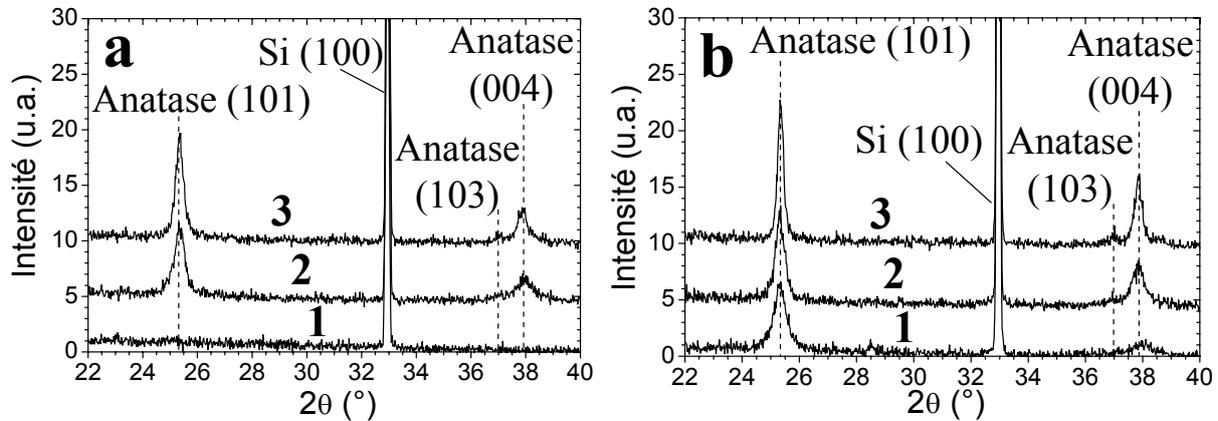
Dans ce chapitre, les effets de traitement thermique ont été étudiés sur des dépôts multicouches issus des solutions CS et MS. Les échantillons ont été déposés sur des substrats en silicium monocristallin (100) préalablement préparés comme décrit au chapitre IV. Nous

désignerons dorénavant les dépôts par la terminologie utilisée pour la solution dont ils découlent (CS ou MS) complétée par la température de recuit post-dépôt (en °C). Pour ces recuits, les échantillons ont été directement introduits dans un four préchauffé à la température testée. Dans cette étude, les échantillons MS seront composés de sept monocouches et subiront un recuit de deux minutes après chaque dépôt de monocouche. Après le dernier dépôt, certains échantillons seront recuits deux minutes et d'autres deux heures. Les désignations de ces échantillons seront donc complétées par la durée de ce traitement final, i.e. **MS-T-2'** ou **MS-T-2H** pour des échantillons élaborés à partir d'une solution MS et ayant subi un traitement final à la température T pendant respectivement deux minutes ou deux heures après dépôt de la dernière monocouche. Dans ce chapitre, les échantillons CS consisteront quant à eux en la superposition de huit monocouches, dont la durée de recuit après dépôt de chaque monocouche sera systématiquement fixée à quinze minutes, sans traitement final de deux heures. Ce type d'échantillon sera donc décrit par la terminologie **CS-T** en fonction de la température de recuit.

### **III/ Diffraction des rayons X (XRD)**

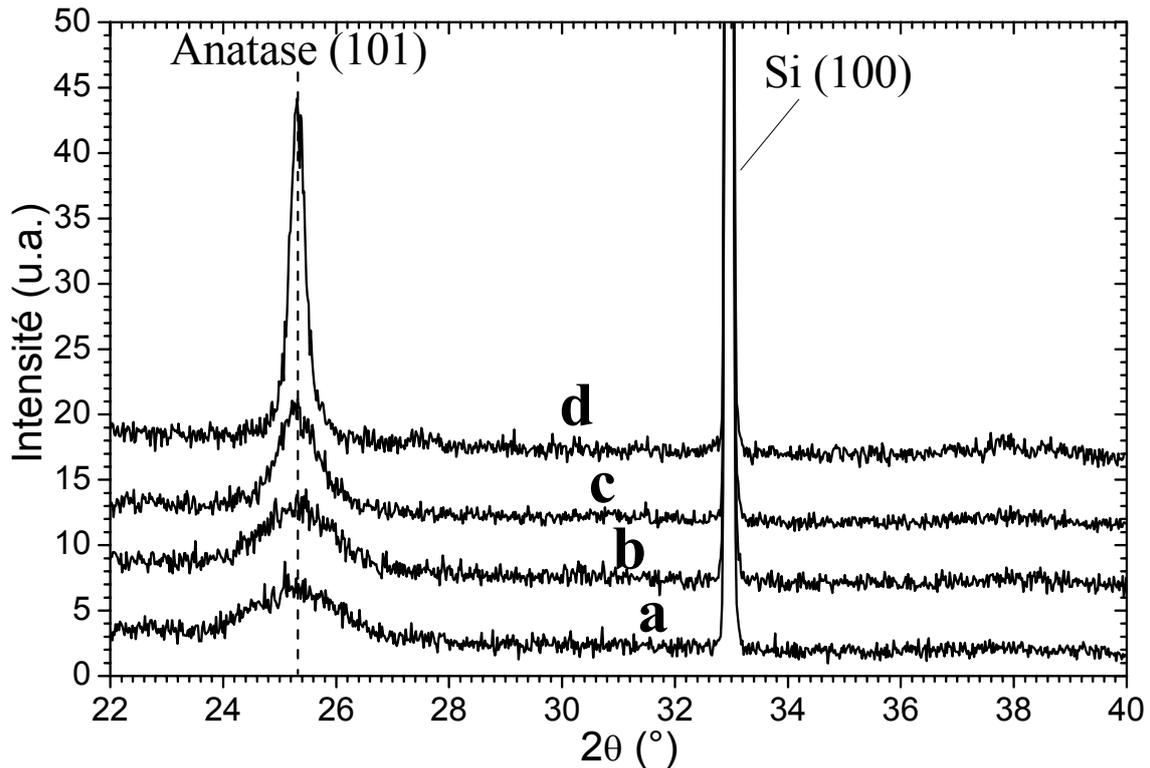
#### **I/ Cristallisation**

La **figure V.1** illustre les diffractogrammes X de couches MS-2' et MS-2H traitées à différentes températures. Les échantillons traités à 400°C pendant deux minutes apparaissent amorphes aux rayons X (**figure V.1(a)**). La détection d'un pic correspondant aux plans cristallographiques (101) de la phase anatase montre que les échantillons ayant subi un traitement thermique final de deux heures à 400°C sont quant à eux partiellement cristallisés (**figure V.1(b)**). Cette évolution indique donc qu'à 400°C, la cinétique de cristallisation est relativement lente, ce qui peut à son tour être expliqué par une élimination lente des impuretés structurales induites par les groupes alkoxydes. Sur le diffractogramme X de l'échantillon MS-500-2' (**figure V.1(a)**), on voit apparaître un pic que l'on ne détectait quasiment pas après un traitement thermique de deux heures à 400°C. Ce pic correspond aux plans (004) du TiO<sub>2</sub> cristallisé dans sa phase anatase. La présence de ce pic ainsi qu'une augmentation d'intensité du pic (101), par rapport à l'intensité de ce pic après un traitement thermique de deux heures à 400°C, montrent que la cristallisation du xérogel s'opère efficacement en moins de deux minutes à 500°C.



**Figure V.1:** Diffractogrammes X de couches MS-2' (a) et MS-2H (b), recuites à 400°C (1), 500°C (2), et 700°C (3).

La **figure V.1** met également en évidence une augmentation de l'intensité des pics avec la température, qui s'accompagne de la détection du pic (103) de la phase anatase. L'augmentation d'intensité diffractée s'accompagne également d'une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics. Cette diminution traduit une augmentation isotrope de la taille des grains au sein des couches, laquelle sera analysée dans la partie suivante. Une comparaison des **figures V.1(a) et (b)** montre finalement que, pour des échantillons traités à 500°C ou plus, si la largeur des pics diminue au cours du temps, l'intensité totale diffractée, i.e. l'aire totale des pics de diffraction, ne semble pas varier de façon significative. Ceci signifie qu'au-delà d'une durée de traitement de deux minutes à 500°C ou plus, le degré de cristallisation des couches ne semble plus évoluer et que seule la taille de cristallite varie. Par ailleurs, les diffractogrammes des différents échantillons ne montrent la présence d'aucune phase du TiO<sub>2</sub> autre que l'anatase. Ces données confirment donc les études antérieures [1,2], en montrant que la phase anatase apparaît après un traitement à 400°C des couches MS et reste la seule phase détectable jusqu'à 700°C, et elles complètent ces études antérieures en donnant certaines indications sur la cinétique de cristallisation des couches MS.

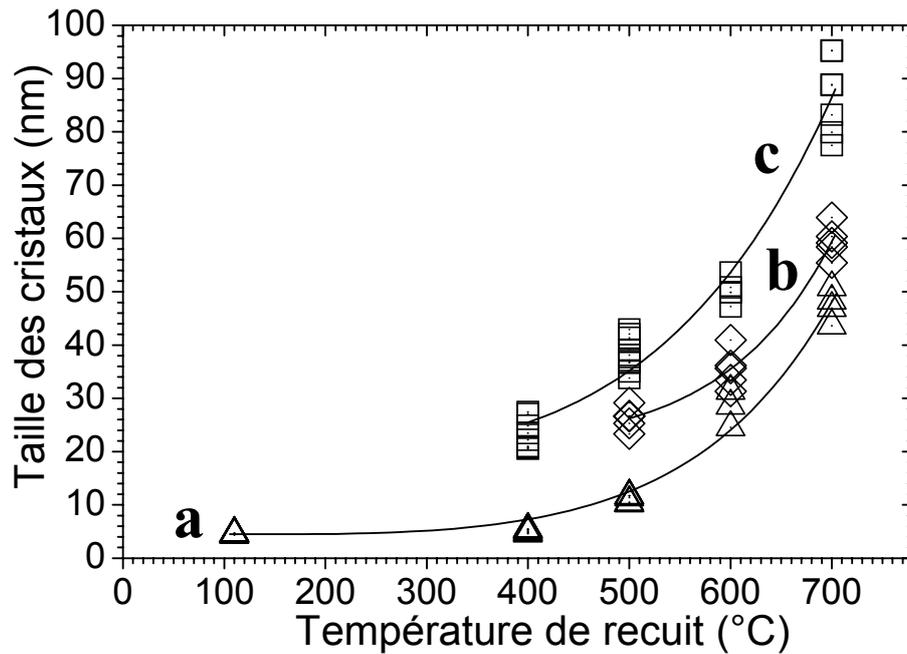


**Figure V.2 :** Diffractogrammes X de couches CS traitées thermiquement à 110°C (a), 400°C (b), 500°C (c), et 700°C (d).

La **figure V.2** indique que les diffractogrammes X obtenus sur des dépôts CS n'évoluent pas entre 110°C et 400°C, ce qui montre que ces dépôts ne subissent aucune modification structurale lors des traitements dans cette gamme de température. Les diffractogrammes des échantillons CS évoluent ensuite fortement entre 400°C et 700°C (**figure V.2**). Cette évolution se traduit par une augmentation de l'intensité diffractée par les plans (101) de l'anatase, couplée à une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, i.e. une augmentation de la taille de cristallite. Il est à noter que, si le pic (101) de l'anatase est logiquement présent sur les couches minces CS recuites à toutes températures, dans la gamme de température testée ici, on ne détecte jamais les pics secondaires de l'anatase mis en évidence pour des couches MS. Cette différence ne peut être attribuée à des limites de détection par diffraction X puisque, à température égale, les épaisseurs des dépôts MS et CS sont globalement similaires (voir parties suivantes). Il est donc possible que cette différence traduise de légers effets de texturation cristallographique qui seraient liés aux mécanismes de cristallisation et croissance cristalline, i.e. un mécanisme de nucléation/croissance dans la phase amorphe dans le cas MS alors que dans le cas CS, seul un mécanisme de croissance cristalline est impliqué. Pour résumer, cette étude confirme ici encore les travaux antérieurs en montrant en particulier la cristallisation des dépôts CS dans une phase anatase unique dans toute la gamme de température testée ici.

## 2/ Croissance cristalline

La **figure V.3** représente l'évolution de la taille des cristallites composant les couches minces MS et CS en fonction de la température de recuit. Cette taille a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (101) en utilisant la formule de *Debye-Scherrer* (**équation III-6**). Dans le cas des échantillons MS, la **figure V.3** met en évidence des parallèles entre la cinétique de cristallisation étudiée précédemment et la cinétique de croissance cristalline. Ainsi, on constate qu'à 500°C, similairement à la cristallisation, la croissance cristalline prend place très rapidement puisqu'on mesure des cristallites d'environ 25 nm de diamètre après seulement deux minutes de recuit (**figure V.3(b)**). En revanche, la croissance cristalline à 400°C apparaît beaucoup plus lente puisqu'une taille de cristallite de 25 nm n'est obtenue qu'après deux heures de traitement à cette température. La notion de croissance cristalline mise en évidence dans cette gamme de température est toutefois à pondérer. En effet, d'après Ohtani et al. [9], il est possible que des cristallites d'anatase présentant une certaine taille critique puissent être spontanément formées par cristallisation dans la phase amorphe, ce qui impliquerait une transformation directe de la phase amorphe en phase cristalline sans passage par un mécanisme de croissance cristalline. Ces auteurs se basent sur le fait que la taille des cristaux qu'ils mesurent est constante (environ 25 nm) tant que la totalité de la phase amorphe n'est pas transformée en anatase. La croissance cristalline n'intervient qu'après transformation totale de la phase amorphe. Comme nous l'avons vu précédemment, les nucléi initialement formés dans la phase amorphe sont dans un état instable. Ceux dont la taille est suffisamment grande pour éviter la dissolution vont rapidement tendre vers un équilibre visant à minimiser leur énergie libre de surface. Cet état d'équilibre se traduit par la formation de cristallites. Dans ce type de mécanisme, il est communément admis que la cristallisation opère par agglomération sur le nucléus des atomes présents dans la phase amorphe environnante [3-7,10]. Nos observations expérimentales suggèrent donc que la taille minimum de 25 nm, mesurée pour les échantillons MS-400-2H et MS-500-2', pourrait correspondre à la taille de cristallites atteinte lors d'une étape de cristallisation initiale. Autrement dit, et conformément aux observations de Ohtani et al., il s'agirait de la taille des grains avant que la croissance cristalline ne prenne place.



**Figure V.3 :** Evolution de la taille des cristaux en fonction de la température de recuit, pour des dépôts CS (a), MS-2' (b), et MS-2H (c).

La littérature indique que, lors de la transformation de phase amorphe/cristalline, l'accroissement de la taille de grain suit une loi de type parabolique au cours du temps [5-7]. En d'autres termes, grâce à la forte mobilité des atomes présents dans la phase amorphe, la croissance est tout d'abord rapide lors de l'étape de cristallisation initiale, conformément à la discussion précédente. Lorsque le dépôt est majoritairement ou entièrement cristallisé, la cinétique de croissance ralentit en raison de la plus faible mobilité des atomes au sein du réseau cristallin [3,8]. Ce mécanisme birégime est en particulier illustré par les données de la **figure V.3** concernant les échantillons MS-500. Pour ces échantillons, alors que la taille de cristallite mesurée après deux minutes de traitement à 500°C est d'environ 25 nm, elle n'augmente que faiblement, jusqu'à environ 40 nm, après deux heures de traitement. De mêmes tendances sont observées après des traitements à plus haute température. De plus, à temps de recuit égal, la taille de cristallite augmente continûment avec la température, ce qui traduit une activation thermique de la croissance cristalline. Ainsi, la taille de cristallite atteinte après deux minutes ou deux heures de recuits à 700°C est respectivement d'environ 50 ou 90 nm. Finalement, la **figure V.3** montre que les dépôts CS suivent des tendances globalement similaires aux dépôts MS en fonction de la température. La taille des cristallites composant les dépôts CS est initialement d'environ 5 nm, ce qui correspond à celle des cristallites formées dans la suspension CS. Cette taille n'évolue pas pour des températures de

recuit allant jusqu'à 400°C. Cette observation confirme les observations précédentes montrant qu'aucune modification structurale significative n'intervient jusqu'à 400°C pour les couches CS (**figure V.2**). Au dessus de 400°C, la taille des cristallites composant les échantillons CS augmente fortement avec la température, et atteint environ 50 nm après un recuit à 700°C. Cette observation met de nouveau en évidence une activation thermique de la croissance cristalline. Il apparaît toutefois qu'à température égale, la croissance cristalline est plus faible pour des dépôts CS par rapport à des dépôts MS, ce qui peut provenir du fait que, contrairement aux dépôts MS, les dépôts CS non recuits sont initialement constitués de cristallites préformées et exemptes de toute phase amorphe.

De nombreuses études ont montré que dans le cas de cristallites préformées, ce qui correspond au cas de nos dépôts CS et au cas de nos dépôts MS traités plus de deux minutes à une température supérieure ou égale à 500°C, l'activation thermique de la croissance cristalline est principalement gouvernée par la minimisation de l'énergie aux joints de grains, i.e. une minimisation de la surface des grains [8,11-13]. Cette croissance cristalline opèrerait par un mécanisme de coalescence durant lequel les cristallites les plus petites seraient absorbées par leurs voisins de taille supérieure [4,10,13]. Selon ce mécanisme, la taille des cristallites évolue en fonction de la température  $T$  et de la durée de recuit  $t$  selon la loi suivante [8,12] :

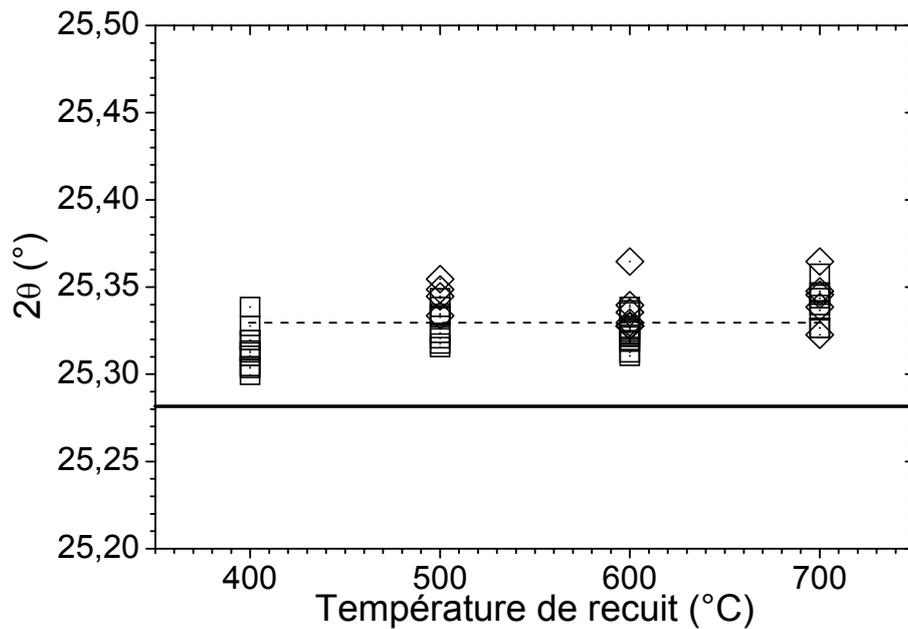
$$D^n - D_0^n = t.K.exp(-E_a/k_b T) \quad (\text{V-1})$$

où  $D$  désigne la taille des cristaux après traitement thermique et  $D_0$  leur taille initiale,  $n$  est un exposant qui dépend de la cinétique et du type de croissance,  $E_a$  correspond à une énergie apparente d'activation,  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $K$  une constante de proportionnalité qui dépend de la taille de cristallite initiale. Les données illustrées sur la **figure V.3** ne nous ont malheureusement pas permis de vérifier la **relation V-1**, car celle-ci repose conjointement sur deux inconnues essentielles, l'exposant  $n$  et l'énergie  $E_a$ .

En résumé, les données de diffraction X indiquent que la cristallisation des échantillons MS prend place spontanément dans la phase amorphe et que, pour tous les dépôts étudiés ici, la croissance cristalline est activée thermiquement.

### 3/ Effets de contrainte

Outre des aspects purement structuraux, la diffraction des rayons X renseigne également sur des effets de contrainte. Du fait de leur géométrie, les couches minces sont très généralement en contrainte planaire, et dans une configuration  $\theta/2\theta$  classique, la XRD rend compte des déformations perpendiculaires au plan de la couche induites par ces contraintes [14].



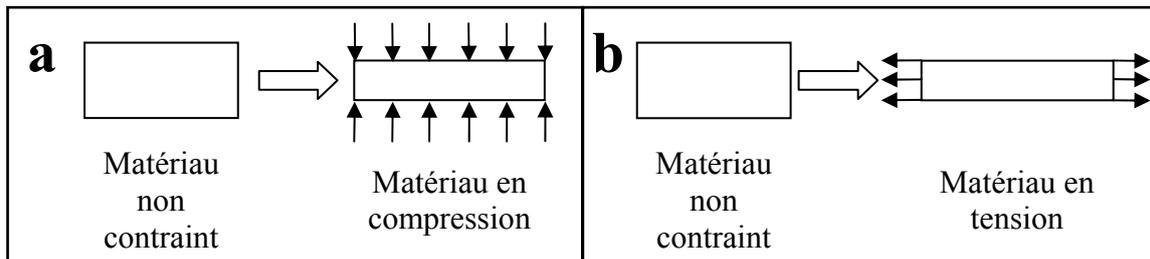
**Figure V.4 :** Position du pic de diffraction X correspondant aux plans (101) de l'anatase en fonction de la température pour les échantillons MS-2' (◇) MS-2H (□). La position à  $25,281^\circ$  (trait continu) correspond à la valeur théorique de l'anatase déduite de la fiche ICDD 00-021-1272.

La **figure V.4** représente l'évolution de la position du pic de diffraction X principal de l'anatase (101) en fonction de la température. Pour les échantillons MS cristallisés entre  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , on observe sur la **figure V.4(a)** que cette position reste constante, à une valeur moyenne d'environ  $25,33^\circ$ , quelles que soient les durées et températures étudiées. Dans les limites de précision de nos mesures, cette valeur apparaît donc très légèrement supérieure à la valeur théorique donnée dans les tables de diffraction X pour l'anatase ( $2\theta = 25,281^\circ$  d'après la fiche ICDD 00-021-1272). Cela signifie que les plans (101) parallèle à la surface du substrat ont en moyenne un espacement inférieur de  $7 \text{ m}\text{\AA}$  à celui prévu théoriquement. Cet écart est très faible, mais le nombre et la reproductibilité des mesures

réalisées suggèrent qu'il est significatif. Les dépôts sont donc soit comprimés suivant la direction perpendiculaire au plan de la couche, soit en tension dans le plan de la couche. En effet, l'application d'une contrainte de tension planaire peut entraîner une déformation similaire à celle engendrée par une compression perpendiculaire à ce plan (**figure V.5**), ce qui est décrit par la loi de *Hooke* généralisée :

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] \quad (\text{V-2})$$

où  $\varepsilon_{11}$  est la déformation relative suivant la direction 11 ( $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$ ; avec  $L_0$  la dimension initiale et  $L$  la dimension déformée),  $\sigma$  désigne les contraintes suivant les différentes directions (les indices 11, 22, et 33 désignent respectivement la direction perpendiculaire au plan de la couche, et les deux directions définissant ce plan),  $E$  est le module d'*Young* et  $\nu$  le coefficient de *Poisson* du matériau.



**Figure V.5:** Déformation d'un matériau sous l'action d'une contrainte de compression perpendiculaire (a), et de tension latérale (b).

Lors du séchage du gel, les contraintes capillaires dues à l'évaporation du solvant emprisonné dans la phase solide engendrent la densification et la ramification du réseau oxyde. La densification résulte d'une relaxation structurale qui permet de diminuer l'énergie libre du réseau [3]. Lorsque le gel est déposé sur un substrat, les forces d'adhésion empêchent la contraction du dépôt dans le plan du substrat, et donc sa relaxation. Le dépôt est alors en tension dans ce plan. Cette contrainte de tension sera d'autant plus élevée que le séchage du gel sera complet [3,15]. Nous avons vu précédemment que lors d'un traitement à suffisamment haute température le film xérogel cristallise dans la phase anatase. D'après les travaux de Rabaste et al. [15], ce changement de phase s'accompagnerait d'une nouvelle contraction du dépôt. L'adhésion sur le substrat implique donc une augmentation de la

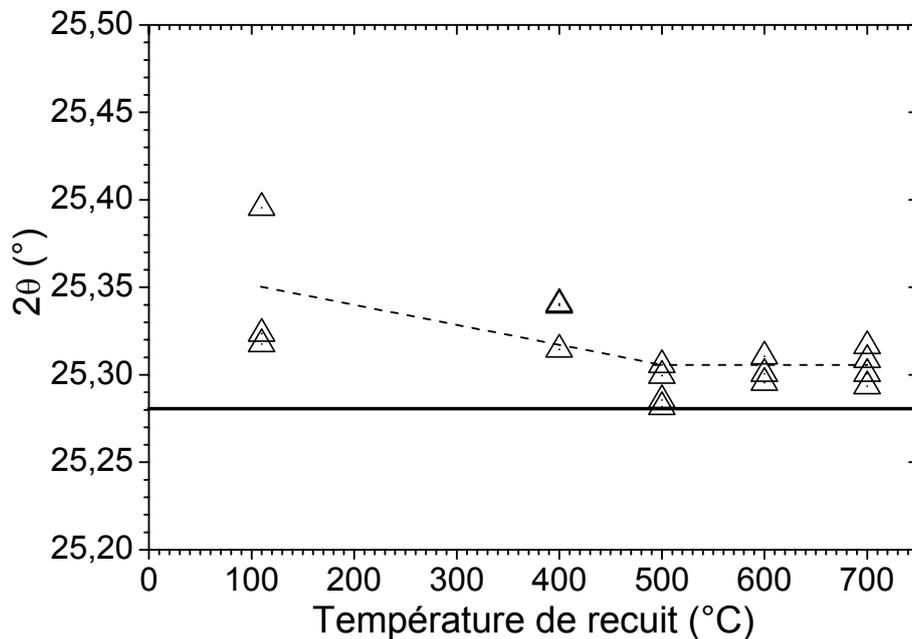
contrainte de tension planaire lors du traitement thermique. Lors du refroidissement post-traitement, le dépôt TiO<sub>2</sub> et son substrat de silicium vont ensuite se contracter suivant la formule de dilatation thermique simplifiée :

$$L - L_0 = \alpha \cdot L_0 \cdot (T - T_0) \quad (\text{V-3})$$

où  $L$  et  $L_0$  désignent les dimensions respectivement aux températures  $T$  et  $T_0$ , et  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique du matériau. Le coefficient de dilatation thermique du silicium étant plus important que celui du TiO<sub>2</sub> (respectivement  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $0,32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [15]), la contraction du substrat exerce donc une contrainte de compression suivant le plan de la couche, laquelle s'oppose aux effets de tension précédents. Le faible décalage du pic (101) illustré sur la **figure V.4** pour les dépôts MS cristallisés résulteraient donc de l'ensemble de ces mécanismes de tension et compression planaires, les mécanismes de tension au séchage et lors de la cristallisation semblant légèrement prédominer. De plus, l'absence d'évolution lorsque la température augmente montre que, soit ces mécanismes n'évoluent pas dans la gamme de température 400°C-700°C, soit leurs évolutions s'annulent. Cette observation est en accord avec la littérature pour des dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> [15].

Pour les échantillons CS traités à 110°C, la **figure V.6** met également en évidence une position du pic (101) supérieure à la valeur théorique (25,36° versus 25,281°, soit un rapprochement des plans (101) d'environ 11 mÅ). Ces échantillons étant constitués de cristallites préformées, les mécanismes de séchage du gel mentionnés précédemment ne peuvent pas être impliqués dans ce décalage. De plus, étant donné la faible température de traitement (110°C), les mécanismes de dilatation/contraction du substrat ne peuvent pas non plus expliquer ce décalage. De façon générale, il est donc peu probable que celui-ci traduise un mécanisme de contrainte planaire. Il traduit plus probablement des contraintes isotropes s'exerçant au sein des cristallites. Rappelons que les cristaux constituant les échantillons CS sont obtenus par autoclavage. Les particules formées lors de l'autoclavage subissent une compression isotrope de la part du fluide environnant. Si la pression est suffisamment intense, ces particules peuvent subir une déformation permanente (plastique) et demeurent dans un état de compression isotrope. D'autre part, pour des particules solides de très petites dimensions, la tension superficielle qui s'exerce à la surface des grains n'est plus négligeable face aux forces qui s'exercent dans le volume. La tension de surface va avoir tendance à contracter la particule afin d'en minimiser la surface, renforçant ainsi une contrainte de

compression au sein de la particule [16]. D'après ces deux mécanismes, le décalage du pic (101) observé pour les échantillons CS-110 pourrait donc découler d'une contrainte de compression isotrope s'établissant dans les cristallites. La **figure V.6** semble également indiquer une relaxation partielle de cette contrainte lorsque la température de recuit augmente. Cette relaxation peut être associée à un réarrangement atomique lors de la croissance cristalline. La croissance cristalline, en favorisant un accroissement de la surface des grains, permet également de réduire l'effet de la tension superficielle qui contraignait initialement les cristallites de petite taille.



**Figure V.6 :** Position du pic de diffraction X correspondant aux plans (101) de l'anatase en fonction de la température pour les échantillons CS. La position à 25,281° (trait continu) correspond à la valeur théorique de l'anatase déduite de la fiche ICDD 00-021-1272.

Pour établir un ordre de grandeur des contraintes résiduelles présentes dans nos dépôts après traitement thermique, nous avons utilisé la relation suivante [17]:

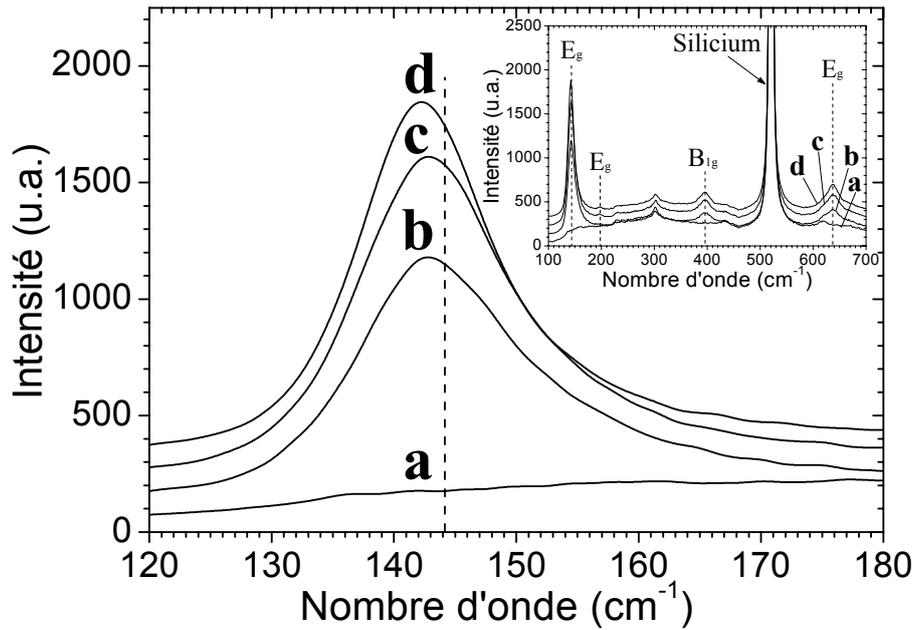
$$\sigma = E.\varepsilon \quad (\text{V-4})$$

avec,  $\sigma$  la contrainte de compression,  $E$  le module d'Young, et  $\varepsilon$  la déformation relative. L'équation V-4 découle de la loi de Hooke (relation V-2), simplifiée dans le cas de contraintes de traction/compression uniaxiales. Comme nous l'avons vu précédemment, les contraintes présentes au sein de nos échantillons ne sont probablement pas uniquement

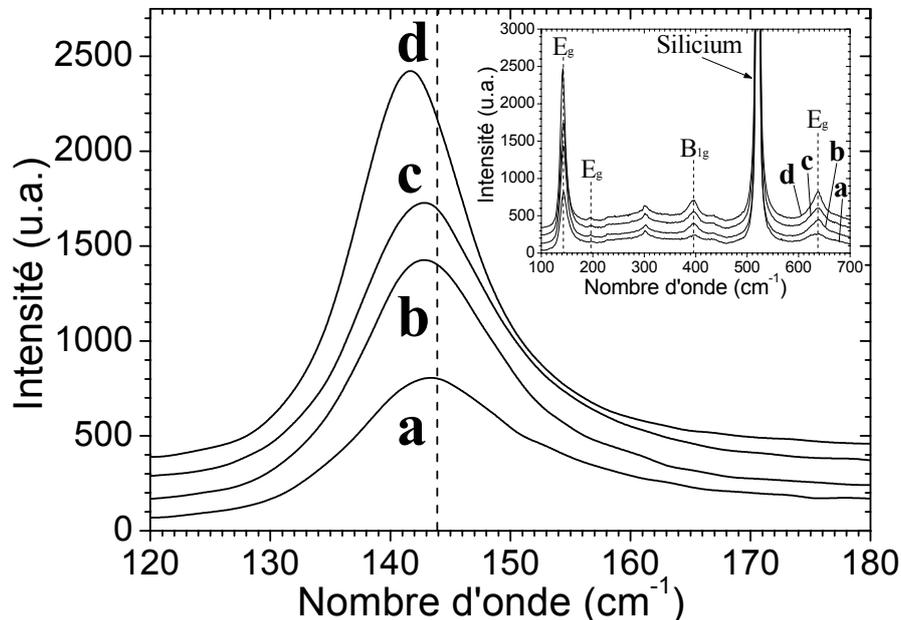
uniaxiales. Cependant, l'utilisation de cette formule permet un calcul approché (et maximisé) de la contrainte résiduelle présente dans nos couches minces. Ainsi, nous trouvons une contrainte maximale d'environ 315 MPa pour les couches MS et 505 MPa pour les dépôts CS traités à 110°C (avec  $E = 165 \text{ GPa}$  [18,19]). L'influence éventuelle de ces contraintes sera discutée dans les parties suivantes de ce chapitre ainsi qu'au chapitre VI.

#### **IV/ Spectrométrie Raman**

Des études par spectrométrie *Raman* ont été réalisées afin de valider ou renforcer les conclusions tirées des études par XRD. Les **figures V.7 et V.8** illustrent les spectres *Raman* d'échantillons MS traités à température variable pendant respectivement deux minutes et deux heures. Les spectres *Raman* des échantillons MS-400-2' (**figure V.7(a)**) ne montrent pas de pics caractéristiques des modes de vibrations de l'anatase, ce qui confirme les observations par XRD indiquant que les couches traitées pendant deux minutes à 400°C ou moins sont amorphes. Pour l'ensemble des couches MS cristallisées, on observe les pics correspondant aux modes de vibrations  $E_g$  ( $144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $197 \text{ cm}^{-1}$  et  $639 \text{ cm}^{-1}$ ) et au mode de vibration  $B_{1g}$  ( $399 \text{ cm}^{-1}$ ) de l'anatase (**inserts des figures V.7 et V.8**). Hormis de petites variations qui seront discutées par la suite, les positions de l'ensemble de ces pics sont globalement en accord avec celles relevées dans la littérature pour le TiO<sub>2</sub> anatase [20-27]. Nous n'observons pas sur ces échantillons le doublé dû aux modes de vibrations  $A_{1g}/B_{1g}$  aux environs de  $515 \text{ cm}^{-1}$ , car ceux-ci sont couverts par le mode de vibration principal du substrat de silicium. Les **figures V.7 et V.8** montrent une augmentation de l'intensité des pics lorsque la température augmente. Cette augmentation corrèle l'évolution de la taille des cristaux déjà mise en évidence par XRD (**figures V.1 et V.3**).

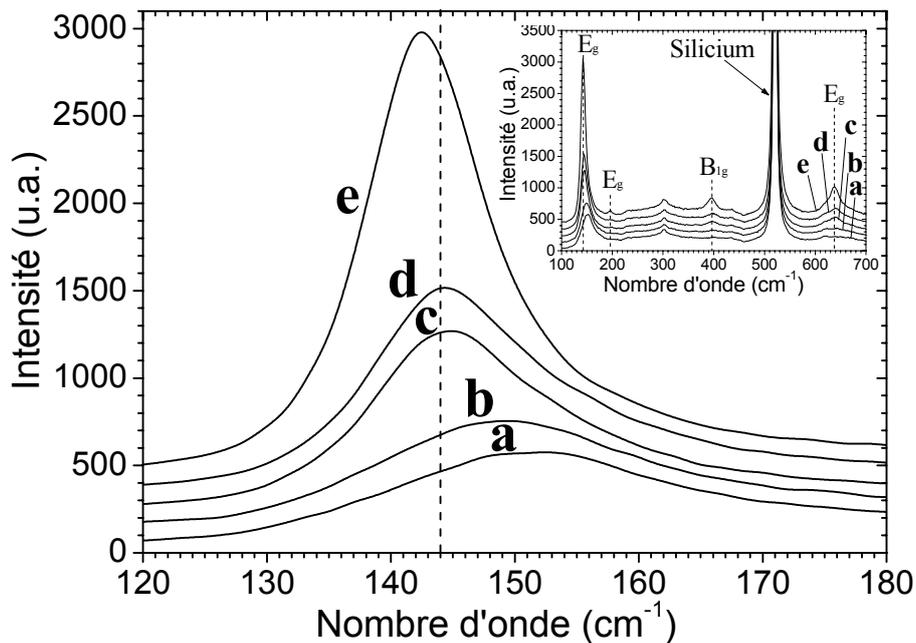


**Figure V.7 :** Spectres *Raman* du pic dû au mode de vibration principal de l'anatase (mode  $E_g$  à  $144 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les échantillons MS-2' recuits à  $400^\circ\text{C}$  (a),  $500^\circ\text{C}$  (b),  $600^\circ\text{C}$  (c), et  $700^\circ\text{C}$  (d). Le trait en pointillé indique la position théorique de ce pic. L'insert illustre les mêmes spectres dans une gamme spectrale étendue. Le temps d'acquisition est de 2 secondes pour l'ensemble des spectres.



**Figure V.8 :** Spectres *Raman* du pic dû au mode de vibration principal de l'anatase (mode  $E_g$  à  $144 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les échantillons MS-2H recuits à  $400^\circ\text{C}$  (a),  $500^\circ\text{C}$  (b),  $600^\circ\text{C}$  (c), et  $700^\circ\text{C}$  (d). Le trait en pointillé indique la position théorique de ce pic. L'insert illustre les mêmes spectres dans une gamme spectrale étendue. Le temps d'acquisition est de 2 secondes pour l'ensemble des spectres.

La **figure V.9** montre l'évolution des spectres *Raman* des échantillons CS en fonction de la température. On observe de nouveau les pics caractéristiques des différents modes de vibrations de l'anatase (**insert de la figure V.9**). Conformément aux données XRD (**figure V.2**), ces pics n'évoluent pas lorsque la température varie entre 110°C et 400°C. Pour des températures supérieures, l'intensité de ces pics augmente avec la température, ce qui corrèle une nouvelle fois une augmentation de la taille des cristallites.



**Figure V.9 :** Spectres *Raman* du pic dû au mode de vibration principal de l'anatase (mode E<sub>g</sub> à 144 cm<sup>-1</sup>) pour les échantillons CS recuits à 110°C (a), 400°C (b), 500°C (c), 600°C (d), et 700°C (e). Le trait en pointillé indique la position théorique de ce pic. L'insert illustre les mêmes spectres dans une gamme spectrale étendue. Le temps d'acquisition est de 2 secondes pour l'ensemble des spectres.

D'après les **figures V.7** et **V.8**, le pic du mode de vibration E<sub>g</sub> des échantillons MS se décale de 144 cm<sup>-1</sup> à 142 cm<sup>-1</sup> lorsque la température augmente. Ce décalage est du même ordre de grandeur que celui observé par Busca et al. pour des particules de TiO<sub>2</sub> dont la taille varie de 25 à 50 nm [21]. Pour les échantillons CS, on observe également un décalage du pic du mode E<sub>g</sub> principal lorsque la température augmente (**figure V.9**). Cependant, l'amplitude de ce décalage (152 à 142 cm<sup>-1</sup>) est beaucoup plus importante que pour les échantillons MS.

Rappelons que la valeur de 144 cm<sup>-1</sup> est reconnue comme étant caractéristique du mode de vibration *Raman* principal de l'anatase [20-27]. Le décalage par rapport à cette valeur, illustré sur les **figures V.7 à V.9**, peut provenir de plusieurs causes. D'après certains auteurs, il peut s'agir d'un effet de sous stœchiométrie dans les dépôts [25,26]. Des analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) menées sur nos échantillons, ont montré que les couches MS et CS cristallisées présentent un ratio atomique Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> identique de l'ordre de 2-3% atomique (chapitre III). Ce faible défaut de stœchiométrie, ne variant pas avec la nature des solutions TiO<sub>2</sub>, ne peut donc pas expliquer les différences de décalage entre les échantillons CS et MS. En raison de l'anharmonicité du réseau cristallin de l'anatase, les modes de vibrations caractéristiques de ce composé peuvent aussi se décaler sous l'action d'une contrainte [24,28,29]. Nous avons vu, d'après les données de diffraction X, que les couches étaient légèrement contraintes, probablement en traction planaire dans le cas des dépôts MS, et en compression isotrope pour les échantillons CS (**figure V.4**). Cependant, dans le cas des dépôts MS, il paraît peu probable que la contrainte soit responsable du décalage observé, puisque l'état de contrainte reste constant dans la gamme de température étudiée alors que le décalage *Raman* évolue avec la température. De plus, l'action de la contrainte doit entraîner un décalage de l'ensemble des pics [24,29]. Ces décalages se traduisent de différentes manières (sens et amplitude de variation) suivant le pic considéré. Ainsi, le décalage du pic correspondant au mode de vibration E<sub>g</sub> à 639 cm<sup>-1</sup> doit être similaire à celui observé pour le pic à 144 cm<sup>-1</sup> [24]. Pour les dépôts CS, on observe bien un décalage du pic à 639 cm<sup>-1</sup> vers les plus petits nombres d'ondes (**insert de la figure V.9**). Ce décalage est cependant très faible (environ 2 cm<sup>-1</sup>) en comparaison de celui du pic à 144 cm<sup>-1</sup> (environ 10 cm<sup>-1</sup>). Ainsi, la relaxation de contrainte observée en diffraction X pour les échantillons CS traités à température variable n'est probablement pas la cause principale du décalage du pic à 144 cm<sup>-1</sup>.

Une troisième hypothèse mentionnée par plusieurs auteurs [20,23,30] expliquerait ce décalage par un effet de taille de grain. Cet effet serait dû à un confinement quantique des phonons. Dans les particules de petites tailles, la loi de sélection des moments des phonons n'est plus restreinte au phonon du centre de la zone de *Brillouin*. Les phonons de bord de zone apportent une contribution non négligeable au signal *Raman* ce qui entraîne un décalage de la position du pic [20]. La **figure V.10** illustre les variations de la position du pic, en principe localisé à 144 cm<sup>-1</sup>, en fonction de la taille des cristallites pour des dépôts CS et MS. Ces variations sont comparées aux variations théoriques calculées par Zhang et al. [30] en utilisant un modèle de confinement de phonons. Ce modèle permet le calcul de l'intensité du spectre

*Raman* du premier ordre ( $I$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) en sommant sur l'ensemble de la zone de Brillouin ( $BZ$ ) des contributions Lorentziennes pondérées par une fonction de confinement de phonon, ce qui se traduit mathématiquement par l'expression suivante :

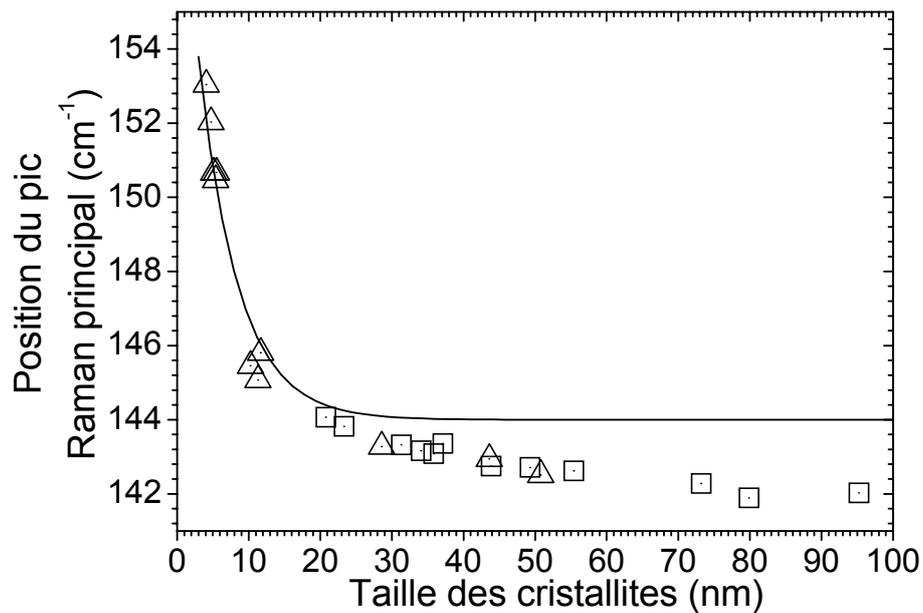
$$I(\omega) = \int_{BZ} \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (\text{V-5})$$

où  $q$  désigne le vecteur d'onde des phonons,  $d$  le diamètre des particules analysées et  $\Gamma_0$  est la largeur à mi-hauteur du pic *Raman* de l'anatase massif à température ambiante ( $\Gamma_0 = 7 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans cette expression,  $\omega(q)$  est la courbe de dispersion des phonons, i.e. la fréquence des phonons en fonction du vecteur d'onde, qui est définie par **l'expression V-7**. Enfin, les termes  $C(0, q)$  sont les coefficients de *Fourier* de la fonction de confinement des phonons qui, pour des nanocristaux sphériques et dans le cas d'une diffusion du premier ordre, sont définis par la formule suivante :

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad (\text{V-6})$$

$$\omega(q) = \omega_0 + \Delta \times [1 - \cos(q \times a)] \quad (\text{V-7})$$

Dans **l'expression V-7**,  $\omega_0$  représente la fréquence théorique du pic  $E_g$  principal de l'anatase ( $\omega_0 = 144 \text{ cm}^{-1}$ ),  $a$  est le paramètre de maille de l'anatase ( $a = 3,7852 \text{ \AA}$ ) et  $\Delta$  est la largeur de la courbe de dispersion des phonons ( $\Delta = 20 \text{ cm}^{-1}$ ). On observe sur la **figure V.10** que la courbe théorique du confinement de phonons corrèle bien les données expérimentales pour les petites tailles de cristallites ( $< 20 \text{ nm}$ ). Pour des tailles supérieures, on constate que la position mesurée continue d'évoluer vers des nombres d'ondes plus petits alors que la courbe théorique se stabilise à  $144 \text{ cm}^{-1}$ . L'accord raisonnable entre courbe théorique et relevés expérimentaux, mis en évidence pour les plus petits cristaux, permet d'attribuer au confinement de phonons le décalage observé entre  $152$  et  $144 \text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons CS traités jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons CS traités à plus haute température et les échantillons MS, le décalage de  $144$  à  $142 \text{ cm}^{-1}$  proviendrait d'un autre mécanisme qui n'a pas été élucidé.

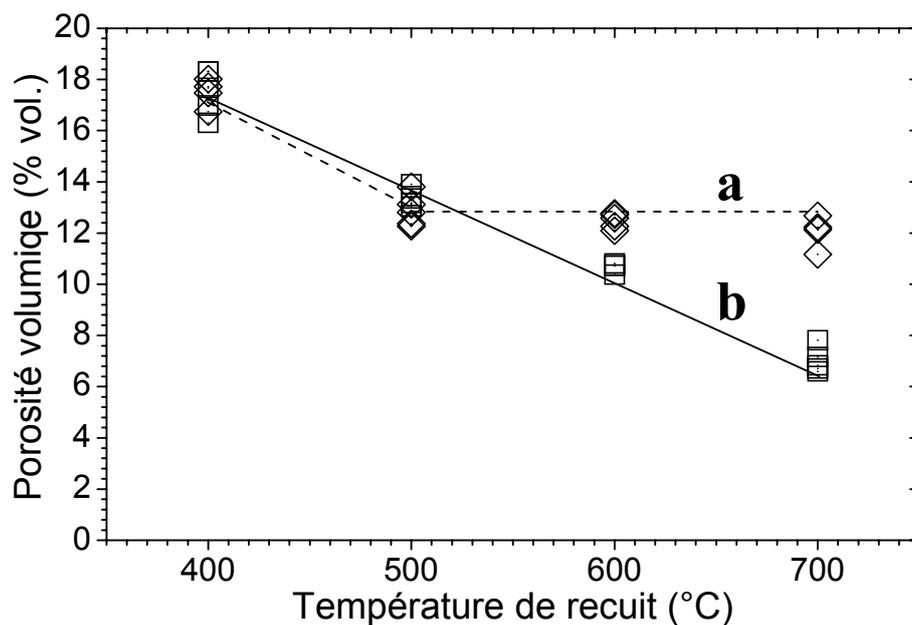


**Figure V.10 :** Position mesurée du mode de vibration *Raman* principal en fonction de la taille des cristallites mesurée en XRD pour des échantillons MS ( $\square$ ) et CS ( $\triangle$ ). Les positions théoriques calculées par Zhang et al. [30] à l'aide du modèle de confinement de phonons sont indiquées en trait plein.

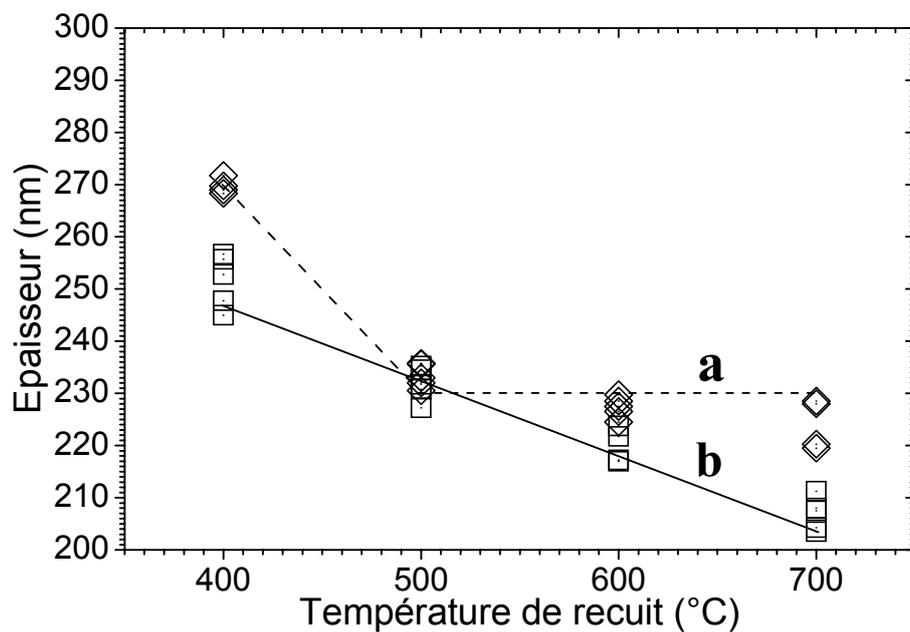
En résumé, les études par spectrométrie *Raman* corrélient les observations par XRD. Ainsi, les évolutions d'intensité des pics *Raman* et, en partie, leurs évolutions de positions, confirment l'influence d'un traitement thermique sur la taille des cristallites présentes dans les couches CS ou MS.

### V/ Mesures ellipsométriques

Des mesures d'indice de réfraction et d'épaisseur des couches minces peuvent apporter certaines informations complémentaires concernant les évolutions structurales des couches au cours d'un traitement thermique. Ces mesures ont été réalisées routinièrement par ellipsométrie monochromatique sur des échantillons CS et MS recuits à différentes températures. La fraction de porosité volumique des dépôts a été calculée à partir des indices de réfraction mesurés en utilisant la formule de *Lorentz-Lorenz* (**formule III-8**). Les **figures V.12 à V.13** représentent l'évolution de l'épaisseur et de la porosité volumique en fonction de la température de traitement thermique pour des échantillons MS et CS.



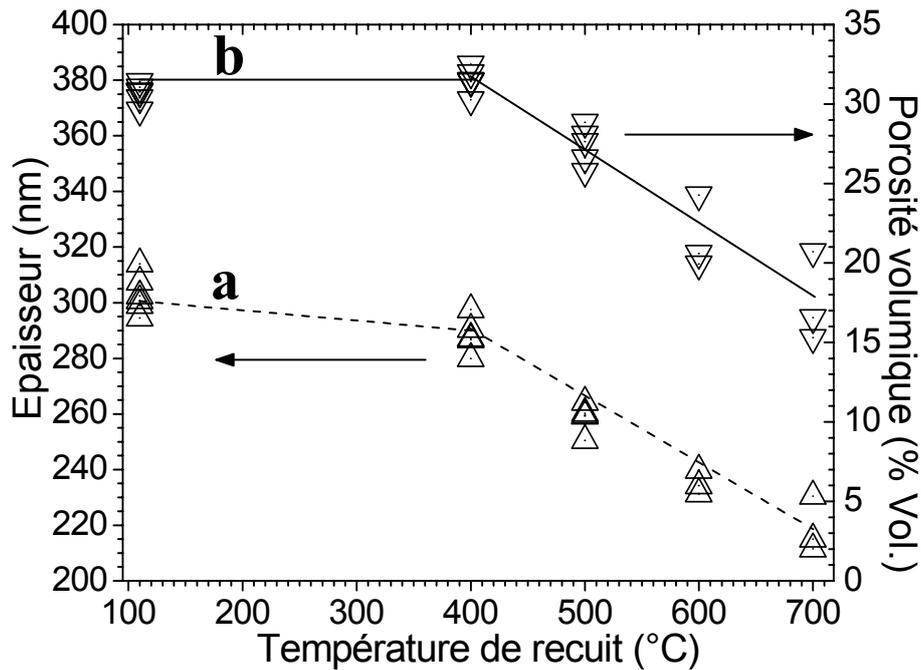
**Figure V.11 :** Porosité en fonction de la température pour des couches minces MS-2' (a), et MS-2H (b).



**Figure V.12 :** Epaisseur en fonction de la température pour des couches minces MS-2' (a), et MS-2H (b).

D'après la **figure V.11**, la porosité des couches MS-400 est identique pour les deux durées de traitement thermique étudiées (2 minutes et 2 heures). Nous avons vu qu'un dépôt MS-400-2' est amorphe, tandis qu'un dépôt MS-400-2H est cristallisé. La porosité similaire de ces deux échantillons pourrait indiquer que la cristallisation des dépôts MS s'opère sans densification apparente du réseau oxyde. Toutefois, d'après Brinker et Scherrer [3], l'élimination des groupements alkoxydes (qui est un préalable à la cristallisation) entraîne une augmentation de la porosité, ce que nous ne semblons pas mettre en évidence lors d'un traitement de deux heures à 400°C. Il est donc possible qu'une augmentation de porosité induite par l'élimination des groupes alkoxydes soit compensée par une densification de l'échantillon lors de la cristallisation. Cette densification est confirmée par l'épaisseur plus faible mesurée après un traitement de deux heures à 400°C par rapport à l'épaisseur mesurée pour un dépôt MS-2' traité à une même température (**figure V.12**).

Les variations de porosité et d'épaisseur mesurées sur les échantillons MS (**figures V.12 et V.11**) montrent une densification marquée après un recuit à 500°C, pour les deux durées de recuit étudiées. Les valeurs de porosité et épaisseur similaires mesurées pour les deux durées suggèrent en outre que la croissance cristalline prenant place au-delà de deux minutes de recuit à 500°C s'effectue sans densification. Les **figures V.12 et V.11** indiquent que la porosité et l'épaisseur des échantillons MS-2' restent constantes pour des températures de recuits comprises entre 500°C et 700°C. Cette absence d'évolution montre que la cristallisation prenant place au cours des toutes premières minutes de recuit ne s'accompagne d'aucune densification dans cette gamme de température. Par contre, l'épaisseur et la porosité des échantillons MS-2H diminuent continûment lorsqu'on augmente la température entre 500°C et 700°C. La densification qui accompagne la croissance cristalline dans cette gamme thermique (**figure V.3**) illustre un mécanisme de frittage thermoactivé des échantillons MS. La littérature indique que la cinétique de densification des dépôts sol-gel est fortement dépendante de l'état cristallin du système. La densification s'opère bien plus rapidement et à plus basse température dans les systèmes amorphes par rapport à des systèmes cristallins [3,31]. Nos données expérimentales semblent vérifier ces principes. En effet, à 400°C, alors que la couche est initialement amorphe, les **figures V.12 et V.11** indiquent que la densification prend place au cours du temps. A 500°C, lorsque la croissance cristalline commence à intervenir, la densification est fortement ralentie, et ne semble pas évoluer au cours des deux premières heures de recuit. Seul un traitement à suffisamment haute température (600°C ou plus dans cette étude) permet de mettre de nouveau en évidence une influence de la durée de traitement thermique sur la densification.



**Figure V.13 :** Epaisseur (a), et porosité (b) en fonction de la température pour des couches minces CS.

La **figure V.13** montre que l'épaisseur et la porosité des dépôts CS ne varie pas significativement entre 110°C et 400°C, ce qui corrèle l'absence de variations structurales illustrée par diffraction X et spectrométrie *Raman*. Pour des températures plus élevées, on observe une diminution continue de l'épaisseur et de la porosité lorsqu'on augmente la température. Cette tendance confirme celle observée pour les échantillons MS, cristallisés pendant deux heures entre 400°C et 700°C (**figures V.12** et **V.11**), et illustre à nouveau un mécanisme de densification thermoactivée basée sur un processus de frittage intergranulaire [3]. Toutefois, à température égale, la porosité des couches CS est systématiquement supérieure à celle des couches MS, ce qui confirme que l'état de cristallisation initial ralentit la densification.

En résumé, ces études ellipsométriques corrélient les évolutions structurales mises en évidence par XRD et spectrométrie *Raman*. Elles mettent en évidence l'influence de la température de traitement thermique sur le degré de densification des dépôts CS et MS, et donc sur leur indice de réfraction, et soulignent en particulier l'absence de densification pour des dépôts CS traités à 110°C et une influence négligeable de la durée de traitement thermique à 500°C pour des dépôts MS traités plus de deux minutes.

## **VI/ Discussion**

Les mesures par diffraction des rayons X, spectrométrie *Raman* et ellipsométrie permettent de décrire les évolutions prenant place dans les dépôts TiO<sub>2</sub> MS et CS au cours d'un recuit à plus ou moins haute température. Dans le cas des échantillons MS, les évolutions structurales et en particulier l'augmentation de taille des cristallites suivent un mécanisme birégime au cours d'un recuit à 500°C ou plus. Lors d'un premier régime, des cristallites présentant une taille critique d'environ 25 nm seraient spontanément formées dans la phase amorphe en deux minutes ou moins. Notons qu'à des températures supérieures à 500°C, cette cristallisation rapide peut également prendre place lors de l'étape d'échauffement de l'échantillon, i.e. ne prend pas nécessairement place à la température de recuit nominale. Lors d'un deuxième régime, l'augmentation de taille suivrait un mécanisme de croissance cristalline classique beaucoup plus lent. La densification des dépôts MS suit également une évolution birégime en fonction de la température de recuit, laquelle est régie par des mécanismes compétitifs lors des étapes de cristallisation et croissance cristalline. La densification prend place uniquement au cours de l'étape de cristallisation des dépôts MS traités à 500°C ou moins. A plus haute température, la cristallisation spontanée s'oppose à une densification rapide, et celle-ci ne procède plus que lors de l'étape ultérieure de croissance cristalline selon un mécanisme de frittage thermoactivé.

De ces constats découlent des informations importantes concernant les échantillons modèles MS-500 qui seront utilisés pour les études présentées dans les chapitres suivants. L'absence de densification pour des durées de traitement supérieures à deux minutes à cette température indique qu'aucun gradient de densification, éventuellement induit par des effets de traitements thermiques cumulatifs, ne devrait affecter l'épaisseur des dépôts élaborés en utilisant une procédure multicouches. A l'inverse, bien que la croissance cristalline ne prenne place que lentement lors d'un traitement à 500°C de durée supérieure à deux minutes, ses effets ne sont pas nécessairement négligeables et ils peuvent quant à eux induire un gradient structural dans l'épaisseur des dépôts multicouches. C'est la raison pour laquelle les dépôts multicouches modèles MS-500 subiront un traitement thermique final de deux heures visant à lisser cet éventuel gradient structural, lors des études photocatalytiques réalisées à partir du chapitre VII, sauf si mentionné dans le texte.

En ce qui concerne les échantillons CS, ils sont initialement constitués de cristallites et exempts de toute phase amorphe. Il est donc probable que seul le mécanisme de croissance cristalline, i.e. le deuxième mécanisme lent mis en évidence pour les échantillons MS, ne soit

impliqué dans l'accroissement de taille de grain au cours d'un traitement thermique à 500°C ou plus, tel que cela est mis en évidence par XRD et spectrométrie *Raman*. De plus, les mesures ellipsométriques montrent que, au cours de la croissance cristalline, les échantillons CS traités à 500°C ou plus suivent un mécanisme de densification selon un processus de frittage thermoactivé, similairement aux échantillons MS traités à plus de 500°C. En accord avec ce qui précède, les différentes caractérisations indiquent donc qu'aucune évolution (taille de cristallite, degré de densification) n'intervient au cours d'un traitement thermique des dépôts CS à 110°C, donc au cours des traitements cumulatifs impliqués dans la procédure d'élaboration multicouches de ces dépôts. Pour ces échantillons, qui seront aussi utilisés comme échantillons modèles dans des études photocatalytiques, nous avons cependant également opté pour un traitement thermique final de deux heures. Dans ce cas, le traitement final de longue durée a été fixé afin d'évaporer efficacement l'éthanol issu des suspensions CS et pouvant rester partiellement imprégné au sein des dépôts CS traités à basse température. En effet, l'éthanol peut être décomposé par voie photocatalytique, et cette décomposition pourrait rentrer en compétition avec la décomposition de l'Orange G, réduisant ainsi arbitrairement l'activité photocatalytique déterminée via le protocole expérimental décrit au chapitre III.

## **VII/ Conclusions**

Les études des mécanismes opérant lors des recuits isothermes de dépôts TiO<sub>2</sub> MS ont permis de mettre en évidence les différentes étapes de transformation d'une phase amorphe en une phase cristalline anatase de l'oxyde de titane déposé en couches minces par voie sol-gel. Nous avons ainsi constaté que la cristallisation des dépôts MS prend spontanément place entre 400°C et 500°C. Pour des dépôts MS recuits à 500°C ou plus, cette cristallisation est extrêmement rapide. Elle est suivie d'une étape plus lente de croissance cristalline activée thermiquement. La croissance cristalline suit une tendance identique pour des dépôts CS, précristallisés, traités à 500°C ou plus. Nous avons également montré que la densification des dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> est régie par des mécanismes antagonistes lors des étapes de cristallisation et de croissance cristalline. Elle prend place uniquement au cours de l'étape de cristallisation des dépôts MS traités à 500°C ou moins. A plus haute température, la cristallisation spontanée s'oppose à une densification rapide, et la densification ne prend place que lors de l'étape ultérieure de croissance cristalline selon un mécanisme de frittage thermoactivé. Il en découle plus particulièrement que des dépôts multicouches modèles CS traités à 110°C, et MS traités à 500°C pendant deux heures, sont constitués de monocouches structurellement identiques, ce

qui démontre dans ce cas qu'un traitement thermique cumulatif impliqué lors d'une procédure de dépôt multicouches n'influence pas la structure des dépôts résultants. Dans le cas des dépôts CS traités à 110°C, ce constat est évident puisqu'une faible température de traitement thermique n'induit aucune évolution structurale dans ce type de dépôt. Dans le cas des dépôts MS traités à 500°C, ce constat résulte **i/** d'une croissance cristalline lente et d'une densification négligeable au-delà de deux minutes de traitement, et **ii/** d'un traitement thermique final de deux heures qui tend à lisser toute différence induite par le traitement cumulatif multicouches.

## Références bibliographiques

- 1 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 2 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 3 - C. J. Brinker and G. W. Scherrer, *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing* (Academic press, 1990).
- 4 - H. Zhang and J. F. Banfield; *Chem. Mater.*; **n°14**, p.4145-4154 (2002).
- 5 - M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; **n°7**, p.1103-1112 (1939).
- 6 - M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; **n°8**, p.212-224 (1940).
- 7 - M. Avrami; *J. Chem. Phys.*; **n°9**, p.177-184 (1941).
- 8 - F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallisation and related annealing phenomena* (Pergamon, 1995).
- 9 - B. Ohtani, Y. Ogawa and S. i. Nishimoto; *J. Phys. Chem. B*; **n°101**, p.3746-3752 (1997).
- 10 - J. J. Gilman, *The art and science of growing crystals* (John Wiley & Sons, 1966).
- 11 - G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset and M. Dutheil; *Phys. Rev. Lett.*; **n°90**, p.216103 (2003).
- 12 - C. H. Shek, J. K. L. Lai and G. M. Lin; *Nanostruc. Mat.*; **n°11**, p.887-893 (1999).
- 13 - X. Z. Ding and X. H. Liu; *J. Mat. Res.*; **n°13**, p.2556-2559 (1998).
- 14 - M. Langlet; *Dépôt en couche mince par pyrolyse d'un aérosol généré par ultrasons de ferrites spinelles à applications pour l'enregistrement magnétique* (Thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, 1986).
- 15 - S. Rabaste, J. Bellessa, A. Brioude, C. Bovier, J. C. Plenet, R. Brenier, O. Marty, J. Mugnier and J. Dumas; *Thin Sol. Films*; **n°416**, p.242-247 (2002).
- 16 - C. Solliard and M. Flueli; *Surf. Sci.*; **n°156**, p.487-494 (1985).
- 17 - C. Kittel, W. Knight and M. A. Ruderman, *Berkeley Physics Course* (Mcgraw-Hill College, 1965).
- 18 - A. K. Jamting, J. M. Bell, M. V. Swain, L. S. Wielunski and R. Clissold; *Thin Sol. Films*; **n°332**, p.189-194 (1998).
- 19 - T. Modes, B. Scheffel, C. Metzner, O. Zywitzki and E. Reinhold; *Surf. Coat. Tech.*; **n°200**, p.306-309 (2005).
- 20 - D. Bersani, P. P. Lottici and X.-Z. Ding; *Appl. Phys. Lett.*; **n°72**, p.73-75 (1998).

- 21 - G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano and P. Piaggio; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **n°90**, p.3181-3190 (1994).
- 22 - H. C. Choi, Y. M. Jung and S. B. Kim; *Bull. Kor. Chem. Soc.*; **n°25**, p.426-428 (2004).
- 23 - H. C. Choi, Y. M. Jung and S. B. Kim; *Vib. Spec.*; **n°37**, p.33-38 (2005).
- 24 - T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura; *Sol. Sta. Com.*; **n°30**, p.345-347 (1979).
- 25 - J. C. Parker and R. W. Siegel; *Appl. Phys. Lett.*; **n°57**, p.943-945 (1990).
- 26 - J. C. Parker and R. W. Siegel; *J. Mat. Res.*; **n°5**, p.1246-1252 (1990).
- 27 - T. Sekiya, S. Ohta and S. Kurita; *Int. J. Mod. Phys. B*; **n°15**, p.3952-3955 (2001).
- 28 - G. J. Exarhos and N. J. Hess; *Thin Sol. Films*; **n°220**, p.254-260 (1992).
- 29 - G. J. Exarhos and N. J. Hess; *Mat. Res. Soc. proc.*; **n°121**, (1988).
- 30 - W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen; *J. Phys. D*; **n°33**, p.912-916 (2000).
- 31 - J. L. Keddie and E. P. Giannelis; *J. Am. Cer. Soc.*; **n°74**, p.2669-2671 (1991).



# *Chapitre VI*

## *Etudes optiques*

### *de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>*



## Sommaire

I/ Introduction.....	176
II/ Considérations générales et mode opératoire .....	176
III/ Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission	177
IV/ Etude du gap énergétique.....	180
1/ Introduction.....	180
2/ Etude préliminaire de dépôts sol-gel multicouches à épaisseur variable ..	181
3/ Détermination du gap à partir de mesures par transmission UV-Visible..	185
4/ Détermination du gap à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique .....	188
5/ Discussion.....	189
V/ Conclusions .....	191
Références bibliographiques .....	192

## **I/ Introduction**

Le chapitre précédent a permis d'approfondir la connaissance structurale de dépôts sol-gel CS et MS et de compléter des études antérieures menées au LMGP. Si ces études avaient montré des relations entre les propriétés structurales et l'activité photocatalytique des dépôts sol-gel, elles n'avaient toutefois pas évalué dans quelle mesure les propriétés optiques de ces dépôts, en particulier leur gap énergétique, peuvent également influencer la photoactivité. Dans ce chapitre, nous présentons donc des études supplémentaires concernant les propriétés optiques de nos dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub>.

## **II/ Considérations générales et mode opératoire**

Les propriétés optiques des matériaux sont à la fois le reflet de leurs caractéristiques intrinsèques (permittivité, polarisabilité...) et extrinsèques (morphologie, taille de grain ...). Dans notre cas, elles peuvent en particulier avoir une incidence sur l'activité photocatalytique des dépôts CS et MS. Par exemple, des pertes optiques dues à des effets de diffusion vont influencer la pénétration de la lumière UV dans la couche, et donc le rendement de photogénération des porteurs de charge. Le gap énergétique est aussi un facteur important pouvant influencer l'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub>. Des variations de la valeur du gap entraînent en effet des différences dans la quantité de photons absorbés par le matériau. Ces études n'ayant pas encore été réalisées antérieurement, nous avons caractérisé les propriétés optiques ainsi que le gap de nos dépôts CS et MS. La spectrométrie UV-Visible et l'ellipsométrie sont des méthodes de caractérisation optique particulièrement bien adaptées à l'étude de matériaux déposés en couches minces. Nous avons choisi d'utiliser ces deux méthodes pour caractériser les propriétés optiques de nos dépôts TiO<sub>2</sub>.

D'après la littérature scientifique, il est en particulier possible de déterminer le gap d'un semiconducteur à partir du coefficient d'absorption optique ( $\alpha(\lambda)$ ). Cette procédure consiste à tracer la valeur du coefficient d'absorption élevé à la puissance  $n$  ( $\alpha^n$ ) en fonction de l'énergie lumineuse d'excitation  $E$  ( $E = h.c.\lambda^{-1}$  avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière, et  $\lambda$  la longueur d'onde). La théorie des perturbations dépendantes du temps permet de calculer la probabilité de transition d'un électron d'un état occupé (bande de valence) vers un état libre (bande de conduction) sous l'action d'un rayonnement

électromagnétique [1,2]. Ce calcul montre que, dans la gamme spectrale d'absorption intrinsèque,  $\alpha$  est relié au gap électronique  $E_g$  par la loi :

$$\alpha^n \propto (E - E_g) \quad (\text{VI-1})$$

L'exposant  $n$  dépend du type de transitions interbandes du matériau. Il est égal à 1/2 pour un gap indirect, 2 pour un gap direct et 3/2 pour une transition interdite. Une fois la courbe  $\alpha^n = f(E)$  tracée, la valeur du gap est déterminée par une extrapolation linéaire donnant la valeur d'énergie pour une absorption nulle.

Dans ce chapitre, des dépôts multicouches CS et MS à épaisseur variable, i.e. à nombre de monocouche variable, ont été étudiés. Le traitement thermique a été effectué à une température de 110°C ou 500°C pour les dépôts CS, alors que les dépôts MS seront systématiquement traités à 500°C. Pour les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission, les films multicouches de TiO<sub>2</sub> sont déposés sur des substrats en verre alcalin pour les échantillons CS-110, et en verre de silice pour les échantillons MS/CS-500. Pour les caractérisations par ellipsométrie, les films TiO<sub>2</sub> ont été déposés sur des substrats en silicium monocristallin (100), sauf cas particulier mentionné dans le texte. Les échantillons MS-500 déposés sur SiO<sub>2</sub> sont recuits trente minutes après chaque dépôt d'une monocouche (échantillons MS-500-30'). Dans tous les autres cas, les échantillons sont traités de façon similaire à ce qui a été présenté au chapitre V (échantillons CS traités quinze minutes à 110 ou 500°C et échantillons MS-500-2' et MS-500-2H).

### **III/ Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission**

Les figures VI.1 et VI.2 représentent respectivement les spectres de transmission UV-Visible d'échantillons CS et MS multicouches. Les oscillations observées sur les spectres correspondent à des interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces film/substrat et film/air. D'après les lois de l'optique interférentielle, la position ( $\lambda$ ) des extrema d'interférence est fonction de l'épaisseur optique, soit le produit  $n \times e$ , où  $n$  et  $e$  sont respectivement l'indice de réfraction à la longueur d'onde  $\lambda$  et l'épaisseur du dépôt. L'abscisse  $\lambda$  de ces extrema est reliée à l'épaisseur optique par la formule :

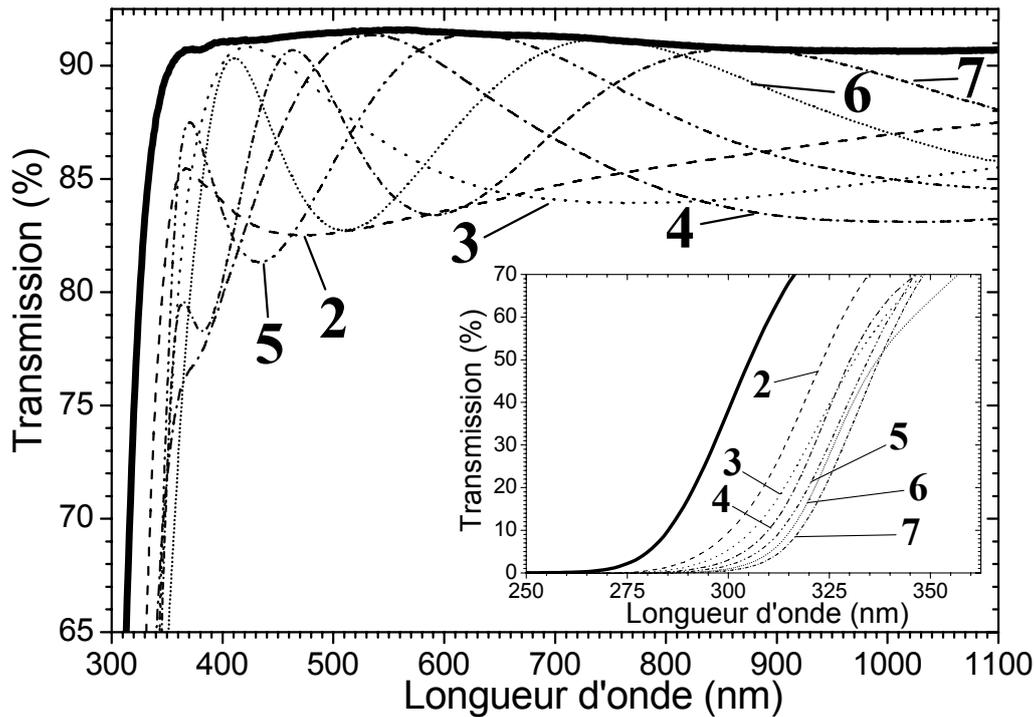
$$n.e = \frac{k.\lambda}{4} \quad (\text{VI-2})$$

où  $k$  est un nombre entier. Selon que les extrema sont des maxima ou des minima,  $k$  sera respectivement pair ou impair [2-4].

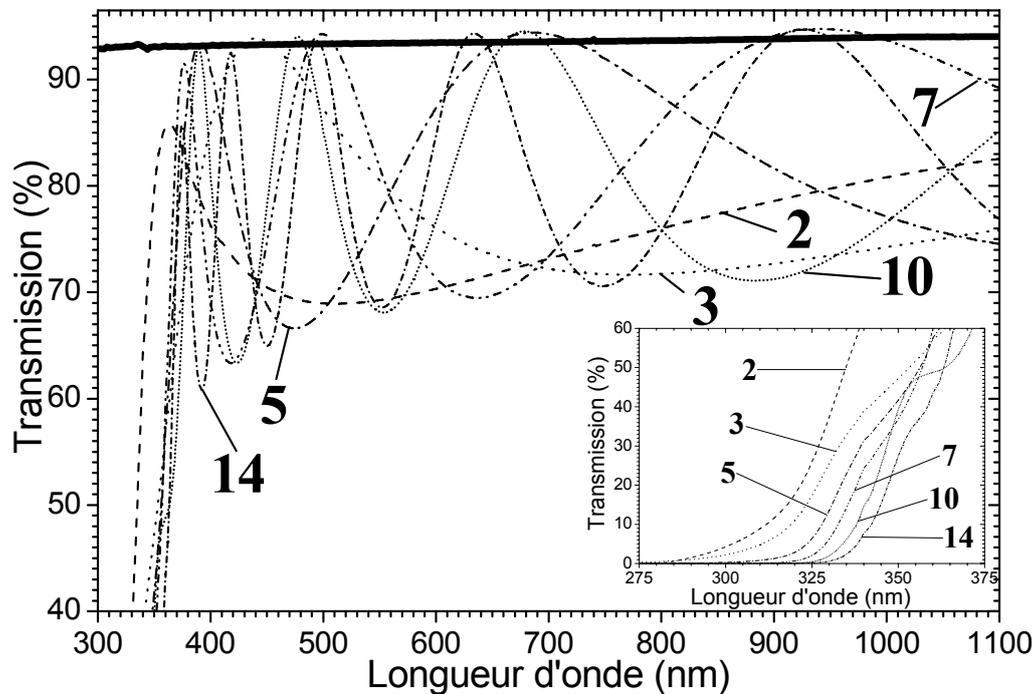
Pour des valeurs paires de  $k$  et dans le cas de dépôts ne présentant aucune perte optique par diffusion ou absorption dans le visible, les couches sont optiquement non actives, dans le sens où elles n'influent pas sur la lumière. Les valeurs des maxima doivent alors tangenter le niveau de transmission du substrat nu [5]. On peut constater sur les **figures VI.1 et VI.2**, qu'à partir de trois couches, les maxima des dépôts multicouches tangent le spectre de transmission du substrat. Cette observation démontre l'excellente qualité optique de nos échantillons CS et MS et montre que, outre l'absence de pertes par diffusion ou absorption dans le visible, les dépôts multicouches sont exempts de pertes provenant des réflexions aux interfaces entre deux couches constituant l'échantillon multicouches. Ce constat sera discuté par la suite. Une conclusion de ces différentes observations est que, pour les deux types d'échantillons CS et MS considérés, les caractéristiques optiques ne doivent pas influencer l'activité photocatalytique en perturbant la pénétration de la lumière au sein de la couche. Notons que, d'après les **figures VI.1 et VI.2**, les spectres obtenus après deux dépôts de monocouche ne tangent pas le spectre du substrat. Étant donné la faible épaisseur des dépôts CS et MS bicouches (environ 70-80 nm), les effets d'interférences se traduisent par un minimum très large dans le spectre visible et par l'absence de maximum de transmission, créant ainsi des « pertes optiques » apparentes qui ne sont en fait que des effets d'interférences.

Dans la gamme des faibles longueurs d'onde, on constate un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes (énergies plus faibles) quand le nombre de couches augmente (**inserts des figures VI.1 et VI.2**). Ce décalage est dû à une augmentation de l'épaisseur  $e$  des échantillons induisant, à longueur d'onde égale, une chute de transmission  $T(\lambda)$ . En effet, en ne considérant que l'absorption  $\alpha(\lambda)$ , hypothèse valide aux très fortes absorptions car les effets d'interférences sont négligeables (hypothèse également validée par l'absence de pertes par diffusion mise en évidence dans la partie visible du spectre), l'épaisseur est liée à la transmission par la formule :

$$T(\lambda) \propto \exp(-\alpha(\lambda).e) \quad (\text{VI-3})$$



**Figure VI.1:** Spectres de transmission UV-Visible d'échantillons CS-110 constitués d'un nombre variable de monocouches (les chiffres désignent le nombre de monocouches constituant le dépôt). En trait gras est représenté le spectre du substrat. En insert, les mêmes spectres dans la gamme de longueur d'onde où le dépôt est absorbant.



**Figure VI.2:** Spectres de transmission UV-Visible d'échantillons MS-500-30' constitués d'un nombre variable de monocouches (les chiffres désignent le nombre de monocouches constituant le dépôt). En trait gras est représenté le spectre du substrat. En insert, les mêmes spectres dans la gamme de longueur d'onde où le dépôt est absorbant.

L'intensité des interférences dans le spectre visible est également représentative de l'indice de réfraction, lequel conditionne le niveau de réflectivité aux deux interfaces planaires [4]. On constate que cette intensité est plus importante pour les échantillons MS (**figure VI.2**) que pour les échantillons CS (**figure VI.1**). Ceci provient du fait que l'indice de réfraction des couches minces est supérieur dans le cas MS-500 par rapport au cas CS-110, indiquant une plus faible porosité des dépôts MS-500. Ces données confirment les observations par ellipsométrie monochromatique (chapitre V) montrant que la porosité des échantillons MS-500 est inférieure à celle des échantillons CS-110.

## IV/ Etude du gap énergétique

### 1/ Introduction

Dans le cas de matériaux massifs transparents (ex : verre), il est possible de calculer facilement le coefficient d'absorption à partir des spectres de transmission et de réflexion en utilisant la formule [6,7] :

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot e)}{1 - R^2 \cdot \exp(-2\alpha \cdot e)} \quad (\text{VI-4})$$

soit, en prenant la racine positive de l'expression précédente :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot T} \cdot \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot R^2 \cdot T^2}{(1 - R)^4}} \right) \right] \quad (\text{VI-5})$$

où  $T$  est la valeur de la transmission optique,  $R$  celle de la réflexion,  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique du matériau, et  $e$  l'épaisseur sondée (trajet optique). Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrat transparent, la détermination du coefficient d'absorption est bien plus ardue. Le système d'équations permettant cette détermination est très complexe et sa résolution s'avère fastidieuse même en utilisant des méthodes de résolution numériques [8]. De plus, il est nécessaire de connaître la transmission et la réflexion aux deux interfaces film/substrat et film/air, ainsi que le déphasage entre l'onde incidente et l'onde transmise ou réfléchiée à ces interfaces, ce qui requiert des mesures spécifiques nécessitant une analyse complexe.

La littérature scientifique abonde de publications mentionnant l'étude du coefficient d'absorption de couches minces, en particulier d'oxyde de titane. Cependant, nombre de ces publications utilisent **l'équation VI-5** pour le calcul du coefficient d'absorption de couches minces [9-11]. Or, comme nous l'avons vu précédemment, cette formule n'est valable que dans le cas de matériaux autosupportés car elle ne tient pas compte des réflexions dues à la présence d'un substrat. D'autres auteurs utilisent abusivement une loi de proportionnalité entre l'absorption et l'absorbance, en négligeant ainsi les effets de diffusion et les réflexions multiples [12,13]. Enfin, certains auteurs utilisent toutes sortes d'autres formules qui ne semblent pas adaptées à un calcul rigoureux du coefficient d'absorption [14-16].

Nous avons donc développé notre propre protocole d'analyse des spectres de transmission en vue d'estimer le coefficient d'absorption  $\alpha(\lambda)$ . Ce protocole conduit à la formule :

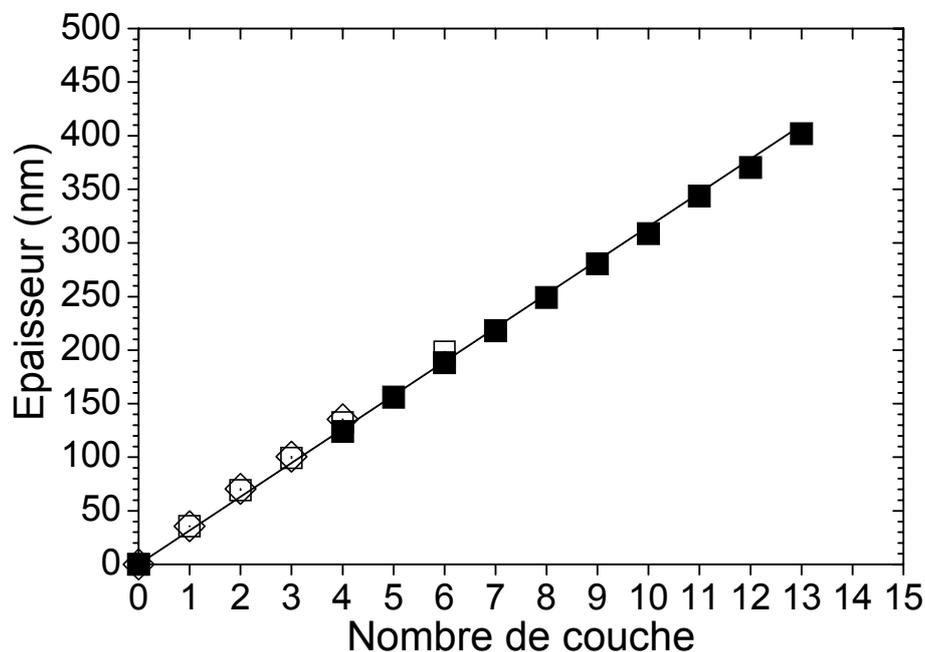
$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{(n-m)} \cdot \ln\left(\frac{T_m}{T_n}\right) \quad (\text{VI-6})$$

où  $m$  et  $n$  sont le nombre de couches déposées lors d'un dépôt sol-gel multicouches, et  $T_m$  et  $T_n$  les valeurs de transmission correspondantes. Les calculs et approximations menant à cette formule sont décrits en annexe. L'utilisation de cette formule nécessite la réalisation de dépôts multicouches, avec une simple mesure de transmission entre chaque dépôt. Ce protocole est donc particulièrement bien adapté à une méthode de dépôt sol-gel, laquelle met facilement en œuvre un protocole de dépôt multicouches. Un préalable à la mesure du gap par cette méthode a été de vérifier que nos dépôts multicouches obtenus par voie sol-gel **i/** ne présentent aucune pertes optiques, ce qui est démontré dans les **figures VI.1 et VI.2**, et **ii/** sont constitués de monocouches intrinsèquement identiques, ce qui est discuté dans le paragraphe suivant.

### 2/ Etude préliminaire de dépôts sol-gel multicouches à épaisseur variable

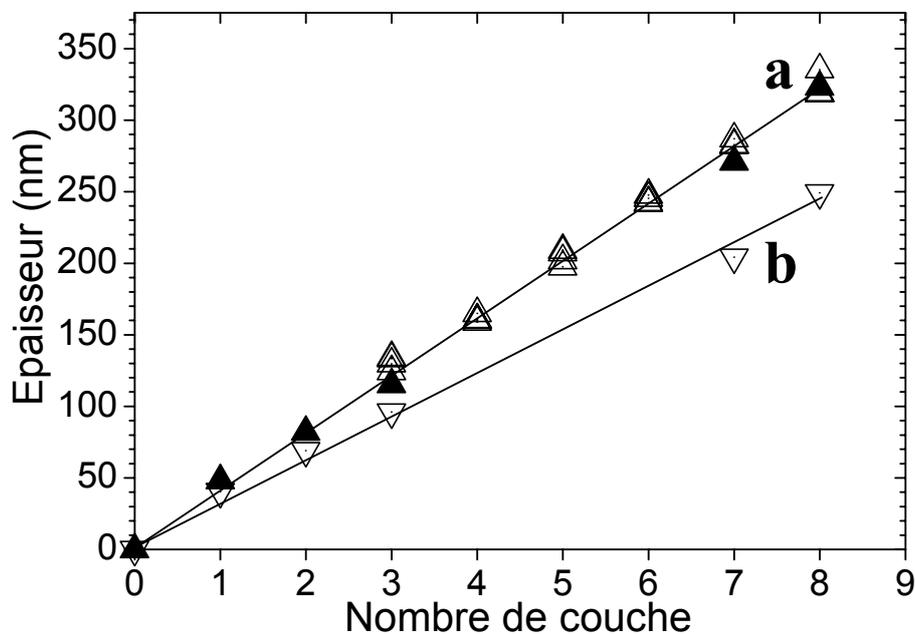
L'épaisseur et l'indice de réfraction à 635 nm des échantillons multicouches ont été mesurés, en fonction du nombre de couches, par ellipsométrie monochromatique pour des échantillons déposés sur silicium, et par spectrométrie UV-Visible en transmission pour des échantillons déposés sur substrat vitreux. Pour cette deuxième méthode, la procédure utilisée repose sur celle développées par Swanepoel [4]. Cette procédure est basée sur une analyse rigoureuse de l'ensemble des extrema caractérisant le spectre de transmission de nos échantillons et en tenant compte du fait que ces échantillons sont exempts de toute perte

optique. La **figure VI.3** représente l'évolution de l'épaisseur des échantillons multicouches MS-500 en fonction du nombre de couches déposées. On observe sur cette figure une excellente linéarité entre l'épaisseur des dépôts multicouches et le nombre de couches déposées. La relation linéaire ne dépend ni du type de substrat ni de la méthode de mesure correspondante. Cette observation montre que *i/* l'épaisseur du dépôt multicouches est parfaitement maîtrisée et est égale pour toutes les monocouches déposées, et *ii/* la mesure de transmission optique et son analyse par la méthode de Swanepoel ne conduisent à aucun artifice particulier. Ces observations confirment également que le sol-gel est une méthode particulièrement bien adaptée à l'élaboration de matériaux multicouches d'épaisseur contrôlée. Nous avons vu précédemment (chapitre V) que l'épaisseur des échantillons MS-500 ne varie pas au-delà de deux minutes de recuit. Cela est confirmé par la **figure VI.3** sur laquelle on ne discerne aucun écart significatif entre les échantillons MS-500 traités pendant 2, 30 ou 120 minutes. Ainsi, dans le cas de couches MS, la cinétique de densification extrêmement lente prenant place lors d'un traitement à  $500^\circ\text{C}$  favorise la formation de dépôts multicouches constitués de monocouches identiques, malgré de possibles effets de traitements thermiques cumulatifs induits par une procédure d'élaboration multicouches.



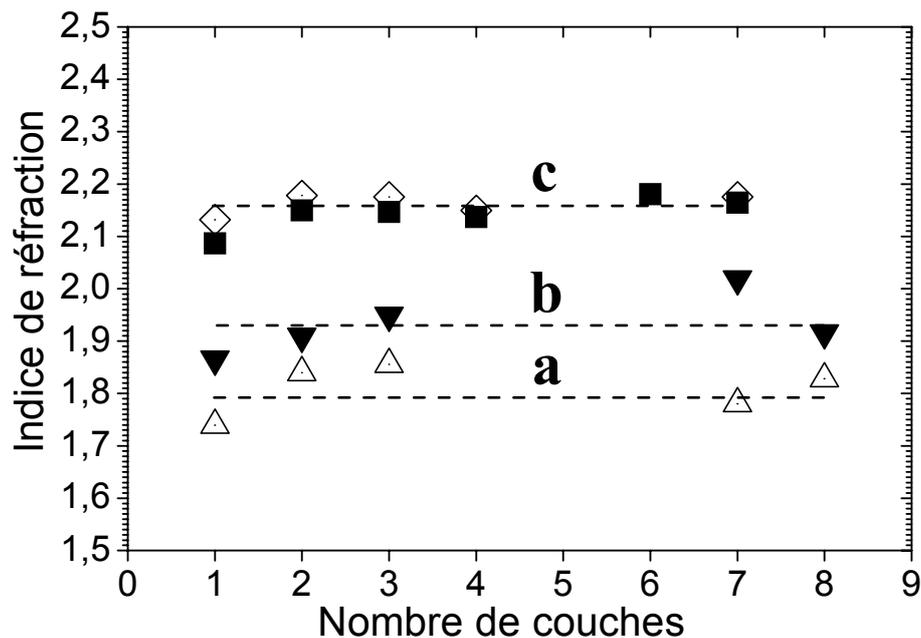
**Figure VI.3 :** Epaisseur des échantillons MS-500 multicouches en fonction du nombre de couches, mesurée par ellipsométrie monochromatique pour des dépôts MS-500-2' (◇) et MS-500-2H (□) sur silicium, et par spectrométrie UV-Visible en transmission pour des dépôts MS-500-30' sur silice (■).

La **figure VI.4** représente l'évolution de l'épaisseur des dépôts multicouches CS traités à  $110^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  en fonction du nombre de couches déposées. Comme pour les dépôts MS-500, on observe une évolution linéaire de l'épaisseur en fonction du nombre de couches, quelle que soit la nature du substrat et la méthode de mesure. Cette linéarité démontre encore une fois la bonne reproductibilité des échantillons CS lors de chaque dépôt monocouche et l'absence d'évolution liée à des effets de traitements cumulatifs lors de la procédure multicouches. Ceci découle *i/* de l'absence d'évolution structurale lors d'un traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ , et *ii/* du fait que similairement à des couches MS, les couches CS évoluent très lentement au cours d'un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, les échantillons CS-110 illustrés dans la **figure VI.4** ont été réalisés à partir de solutions CS distinctes. On constate sur cette figure que les valeurs obtenues pour ces échantillons sont cohérentes entre elles, ce qui permet de conclure que les solutions CS sont reproductibles et que l'élaboration de ce type de solution est bien maîtrisée. Ce constat implique à son tour que la synthèse des solutions MS est également bien maîtrisée, puisque les solutions CS sont obtenues à partir des solutions MS. Enfin, nous avons vu précédemment (chapitre V) que, en raison d'un mécanisme de densification thermoactivé, l'épaisseur des échantillons CS-500 est plus faible que celle des dépôts CS-110. Ceci est confirmé par la **figure VI.4** sur laquelle on observe une plus faible épaisseur des dépôts multicouches CS-500, quel que soit le nombre de monocouches déposées.



**Figure VI.4 :** Epaisseur des échantillons CS multicouches en fonction du nombre de couches, mesurée par spectrométrie UV-Visible en transmission pour des échantillons CS-110 sur verre ( $\Delta$ ), et mesurée par ellipsométrie monochromatique pour des échantillons CS-110 ( $\blacktriangle$ ) et CS-500 ( $\nabla$ ) sur silicium.

La **figure VI.5** représente l'évolution de l'indice de réfraction de dépôts MS et CS en fonction du nombre de couches pour des échantillons déposés sur silicium et mesurés par ellipsométrie. On constate pour les dépôts MS que l'indice de réfraction est constant, avec une très faible dispersion des valeurs. L'absence de différences notables des indices de réfraction pour des échantillons MS-500 recuits pendant des durées différentes confirme les études précédentes montrant l'absence de densification de ces échantillons à 500°C pour des durées de traitement supérieures à deux minutes.



**Figure VI.5 :** Indice de réfraction ( $\lambda = 635 \text{ nm}$ ) d'échantillons MS-500-2' (◇) et MS-500-2H (■) et d'échantillons CS traités 15 min à 110°C (△), et 500°C (▼) en fonction du nombre de couches composant le dépôt. Les échantillons ont été déposés sur silicium et mesurés par ellipsométrie.

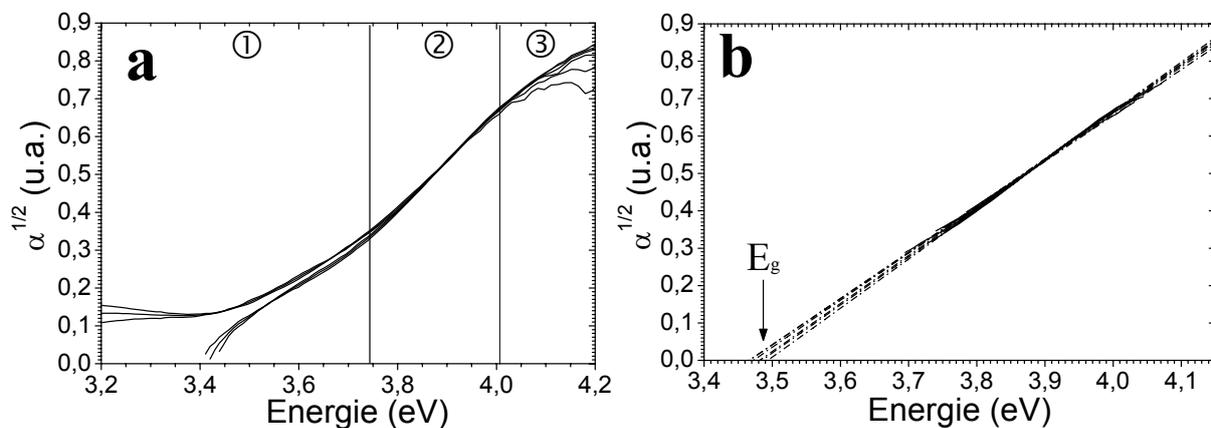
L'indice de réfraction des couches CS semble lui aussi indépendant du nombre de monocouche déposées, mais il montre une dispersion des valeurs plus prononcée. Comme nous l'avons mentionné précédemment, lors du dépôt CS, les agglomérats de nanoparticules présents dans la solution tendent à leur tour à s'agréger sur le substrat. Il est possible que cette agrégation multiétapes ne permette pas une maîtrise parfaite du compactage des particules constituant le dépôt CS, ce qui induirait certaines variations de la porosité des dépôts et donc de leur indice de réfraction. On constate également une nette augmentation de l'indice de réfraction des dépôts CS lorsque la température de recuit augmente. Cette augmentation corréle les observations faites au chapitre V et confirme ici encore un mécanisme de

densification thermoactivée accompagnant la croissance cristalline et s'opérant lors de traitements thermiques à suffisamment haute température.

En conclusion, ces études montrent que **i/** l'épaisseur des dépôts multicouches CS et MS étudiés dans ce travail augmente linéairement avec le nombre de monocouches déposées, et **ii/** leur indice de réfraction n'évolue pas avec le nombre de monocouches. Ce double constat indique que les monocouches constituant un dépôt multicouches CS ou MS sont optiquement et géométriquement identiques entre elles. Cette conclusion explique à son tour pourquoi, outre l'absence de pertes par diffusion ou absorption, les dépôts multicouches CS et MS sont exempts de toute perte optique induite par des réflexions aux interfaces entre monocouches.

### 3/ Détermination du gap à partir de mesures par transmission UV-Visible

Nous avons étudié la variation de la racine de l'absorption en fonction de l'énergie (**relation VI-1**) car il est communément admis que l'anatase présente un gap indirect [11,16-23]. Ainsi, des calculs ab initio utilisant diverses méthodes montrent que le gap électronique de l'anatase est situé entre les points  $X$  (sommet de la bande de valence) et  $\Gamma$  (minimum de la bande de conduction) [18,21,22].



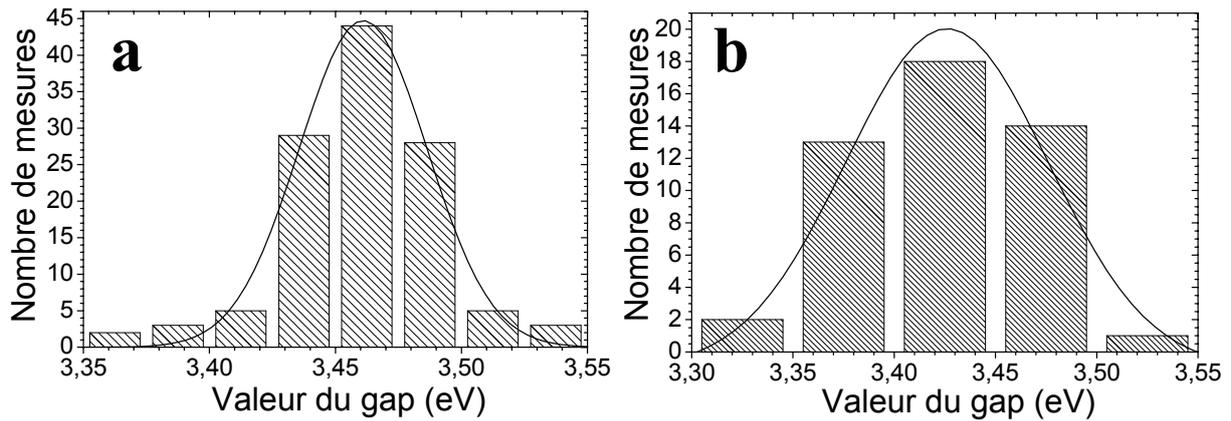
**Figure VI.6 :** Racine carrée du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente ( $E = hv$ ) pour des échantillons CS-110 (a). Extrapolation linéaire de la racine carrée de  $\alpha$  en fonction de l'énergie pour ces mêmes échantillons (b). Les différentes courbes correspondent à des nombres de monocouches variables.

La **figure VI.6(a)** représente les variations de la racine du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie  $E$  pour des échantillons CS-110 constitués d'un nombre variable de monocouches, i.e. présentant des valeurs de transmission variables  $T_m$  et  $T_n$  selon la **relation VI-6**. Les courbes sont tracées pour des nombres de couches de même parité, car lors de la mise au point de notre protocole, il est apparu que la périodicité des interférences impose ce choix (voir annexe). Sur cette figure, on discerne trois zones :

- ① Cette partie est inexploitable car les approximations de notre calcul ne sont plus valides. Les formes observées sont uniquement dues au traitement mathématique (racine et logarithme népérien), en liaison avec l'influence des effets d'interférences qui sont prédominants à faible absorption.
- ② Il s'agit de la zone sur laquelle s'effectue l'extrapolation linéaire déduite de la **relation VI-1**. Les limites de cette zone ont été définies de manière à ce que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) issu de la linéarisation soit supérieur à 0,995.
- ③ L'absorption de nos échantillons pour des énergies très élevées est telle que la transmission mesurée est trop faible pour que le signal soit encore exploitable.

Nous observons sur la **figure VI.6(b)** que les extrapolations de gap pour l'ensemble des combinaisons de couches sont très proches (dispersion maximale inférieure à 50 meV), ce qui semble valider notre protocole d'exploitation. L'excellente linéarité du tracé en racine carré de  $\alpha$ , combinée au fait que le tracé en  $\alpha^2$  n'exhibe pas de partie linéaire (non représenté ici), confirme un gap indirect.

Nous avons réalisé la mesure du gap sur de nombreux échantillons MS et CS. L'ensemble de ces mesures est résumé par les histogrammes de la **figure VI.7**. On constate que le gap moyen des échantillons CS est d'environ  $3,46 \pm 0,04$  eV (**figure VI.7(a)**), et celui des dépôts MS d'environ  $3,42 \pm 0,07$  eV (**figure VI.7(b)**). La faible dispersion des mesures montre une bonne reproductibilité d'élaboration des dépôts TiO<sub>2</sub> et de leur mesure de gap. Ces résultats indiquent également que la valeur du gap de nos échantillons TiO<sub>2</sub> est nettement supérieure, d'environ 0,15 à 0,2 eV, à la valeur théorique de l'anatase (3,26 eV).



**Figure VI.7 :** Bilan des mesures de gap réalisées sur des échantillons CS-110 (a), et MS-500 (b) d'épaisseur variables.

Le nombre de mesures effectuées, ainsi que la faible dispersion des valeurs autour de la valeur moyenne, suggèrent que l'écart observé entre les échantillons MS et CS est significatif. Il semble donc que les dépôts MS-500 présentent un gap légèrement inférieur, d'environ 40 meV, à celui des dépôts CS-110 (**figure VI.7**). Plusieurs auteurs mentionnent que, dans le cas de matériaux de taille nanométrique, des effets quantiques conduisent à une augmentation du gap énergétique [12,16,24,25]. D'après la formule théorique développée par Brus [24,25], cette augmentation du gap ( $\Delta E_g$ ) est liée à la taille des particules par la formule :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8R^2} \cdot \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (\text{VI-7})$$

avec,  $h$  la constante de *Planck* ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $R$  le rayon des particules (en m),  $e$  la charge de l'électron ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C),  $\epsilon$  la constante diélectrique (environ 40 pour l'anatase [26-28]), et  $m_e^*$  et  $m_h^*$  respectivement les masses effectives des électrons et des trous ( $m_e^* = 9 \cdot m_e$ , et  $m_h^* = 2 \cdot m_e$  où  $m_e$  est la masse de l'électron au repos (en kg) [12,13]). Rappelons que les cristallites constituant un dépôt CS-110 ont un diamètre d'environ 5 nm. D'après **l'équation VI-7**, le gap des échantillons CS-110 devrait donc être supérieur d'environ 40 meV (avec  $R = 2,5$  nm) à celui des dépôts MS-500 (qui eux ne subissent quasiment aucun effet quantique puisque la taille des cristallites les constituant est d'environ 30-40 nm). Ce calcul, en accord avec nos observations expérimentales, suggère donc que l'écart de gap entre des dépôts CS-110 et MS-500 provient d'effets quantiques dans le cas des dépôts CS-110. Ces effets ne peuvent par contre pas expliquer la valeur élevée du gap observée conjointement

pour les deux types de dépôts. Par exemple, l'équation VI-7 prévoit une augmentation du gap des échantillons MS-500 d'environ 1 meV par rapport à la valeur théorique, alors que l'écart observé est supérieur à une centaine de meV.

#### 4/Détermination du gap à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique

On ne peut pas exclure que notre protocole de mesure surévalue de manière systématique la valeur du gap. Il est toutefois peu probable que cette surévaluation se traduise par un écart de l'ordre de 0,15-0,2 eV par rapport à la valeur théorique. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures du coefficient d'absorption optique par ellipsométrie spectroscopique pour quelques échantillons ponctuels. Cette méthode repose sur les principes de l'ellipsométrie monochromatique exposés au chapitre III, mais en irradiant l'échantillon avec un faisceau de longueur d'onde variable. L'utilisation d'algorithmes appropriés permet ainsi de remonter à l'épaisseur de l'échantillon en couche mince, à sa courbe de dispersion d'indice  $n(\lambda)$  et également à la courbe  $\alpha(\lambda)$  dans le cas d'échantillons absorbant la lumière dans la gamme de travail. Cependant, contrairement à notre méthode de mesure par spectrométrie UV-Visible, l'ellipsométrie spectroscopique nécessite un protocole d'analyse relativement lourd et donc peu adapté à des mesures de routine. Des mesures ponctuelles ont été effectuées au laboratoire DIOM de Saint-Etienne sur un ellipsomètre Jobyn-Yvon avec un angle d'incidence de 70° et dans une gamme spectrale s'étendant de 275 nm à 1800 nm. Dans ce cas précis, les mesures ellipsométriques ont été effectuées pour des dépôts sur silicium et sur verre de silice. Comme précédemment, le gap est obtenu en extrapolant la partie linéaire de la courbe  $\alpha^{1/2} = f(E)$  (non représenté ici).

	MS-500-30'/SiO <sub>2</sub>	MS-500-2'/Si	MS-500-2H/Si	CS-110/Si	CS-500/SiO <sub>2</sub>
E <sub>g</sub>	3,37 eV	3,34 eV	3,36 eV	3,36eV	3,39 eV

**Tableau VI-1:** Valeurs du gap déterminées par ellipsométrie spectroscopique pour différentes combinaisons dépôts/substrats.

Le **tableau VI-1** montre que les valeurs de gap mesurées par ellipsométrie spectroscopique sont inférieures à celles obtenues par spectrométrie UV-Visible en transmission, d'environ 100 et 60 meV respectivement pour des dépôts CS-110 et MS-500. Les valeurs mesurées par ellipsométrie spectroscopique confirment toutefois un gap nettement

supérieur à la valeur théorique, ce qui semble valider qualitativement les informations issues de notre protocole de mesure en transmission UV-Visible. On ne peut pas non plus exclure que les déterminations de gap à partir des mesures ellipsométriques sont également entachées d'erreurs. De fait, il n'a pas été possible de confirmer à partir de ces mesures la valeur de gap supérieure des dépôts CS-110 par rapport à celle des dépôts MS-500. Dans le cas des mesures ellipsométriques, nous ne sommes pas en mesure de discuter l'erreur statistique car, contrairement au protocole par transmission UV-Visible, le nombre d'échantillons testés est trop faible. On retiendra donc finalement, au vu des différentes mesures, que la valeur du gap des dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> est comprise entre environ 3,35 eV et 3,45 eV.

### 5/ Discussion

Ces valeurs élevées de gap, globalement observées pour des dépôts CS-110 et MS-500, peuvent avoir plusieurs origines. Nous avons déjà mentionné que des effets quantiques dus à la taille ne peuvent pas expliquer l'écart entre les valeurs mesurées et la valeur théorique. D'après la littérature scientifique, des contraintes intrinsèques ou extrinsèques peuvent conduire à une augmentation du gap [1,29,30]. D'après les études précédentes, les échantillons CS-110/500 et MS-500 sont probablement dans un état de compression isotrope et/ou de tension planaire. Cet état de contrainte est toutefois relativement faible ( $\leq 500$  MPa) et il semble donc peu probable qu'il soit la cause des différences observées entre les valeurs de gap mesurées et la valeur théorique. De plus, la relaxation des contraintes en compression, observée entre les échantillons CS-110 et CS-500 (chapitre V) devrait induire une certaine variation du gap énergétique, ce qui n'est pas observé à partir des mesures ellipsométriques (**tableau VI-1**). D'après Kisch et al. [31], le gap de matériaux semiconducteurs déposés en couches minces peut également être influencé par le substrat. Cet effet, qui est nommé **SEMSI** (pour electronic SEMiconductor-Support Interaction), a par exemple été observé pour des particules de TiO<sub>2</sub> de tailles micrométriques déposées sur des billes de silice. Lors de l'élaboration de ces matériaux, des liaisons Ti-O-Si se créent à l'interface TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Ces liaisons perturbent les propriétés électroniques et peuvent conduire à une augmentation du gap du TiO<sub>2</sub>. Des études antérieures ont mis en évidence la création de liaison Ti-O-Si dans le cas de dépôts MS en présence de SiO<sub>2</sub> [32]. Il paraît donc possible que de telles liaisons puissent se créer entre le dépôt TiO<sub>2</sub> et un substrat vitreux ou l'oxyde natif présent à la surface d'un substrat en silicium. Toutefois, l'effet SEMSI issu de telles liaisons devrait s'atténuer lorsque

l'épaisseur du dépôt TiO<sub>2</sub> augmente, ce qui ne semble pas être mis en évidence par les mesures de gap illustrées dans les **figures VI.6 et VI.7**.

D'autres auteurs [2,13,33-35] indiquent que des lacunes d'oxygène peuvent jouer le rôle de dopants dans les semiconducteurs oxydes et induire un effet de *Burnstein-Moss* conduisant à une augmentation du gap. Comme mentionné précédemment, les études XPS ont montré que les échantillons CS-110 et MS-500 présentent entre 2 et 3% atomique d'ions Ti<sup>3+</sup> [32], ce qui suggère un certain taux de lacune en oxygène. Ce taux de lacune est faible, mais il est de l'ordre de grandeur des taux de dopage relevés pour le TiO<sub>2</sub> dans la littérature [12,23,36]. Il est donc possible que la valeur élevée du gap de nos échantillons soit également partiellement due à un effet de *Burstein-Moss* induit par les lacunes d'oxygène.

Par ailleurs, si les études antérieures menées au LMGP avaient clairement mis en évidence des relations entre propriétés morphologiques et structurales de dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> et leur activité photocatalytique, il apparaît que le gap de ces dépôts pourrait également influencer la photoactivité. Le gap mesuré sur les couches minces sol-gel CS et MS étant significativement supérieur à celui rapporté pour l'anatase massive, il peut influencer de deux façons l'activité photocatalytique de nos dépôts TiO<sub>2</sub>. D'une part, cette valeur élevée de gap devrait induire une moindre absorption du rayonnement UV-A par le dépôt, et donc une photogénération réduite des porteurs de charge, limitant ainsi l'activité photocatalytique. Inversement, l'absorption réduite des UV-A devrait favoriser une pénétration plus efficace du rayonnement UV dans les couches profondes du dépôt et donc une participation plus efficace de ces couches profondes à l'activité photocatalytique, via un mécanisme prédominant de migration des porteurs de charge vers la surface externe du dépôt. Il en résulte donc une influence complexe du gap sur l'activité photocatalytique qui nécessiterait des études plus approfondies. Toutefois, les très faibles différences de gap mises en évidence pour des dépôts CS-110 et MS-500, retenus comme échantillons modèles dans la suite de ce travail, semblent bien indiquer que le gap n'induit pas de différence significative sur l'activité photocatalytique des deux types d'échantillons, ce qui est à corrélérer avec les activités photocatalytiques similaires observées au cours des études antérieures [37,38].

## **V/ Conclusions**

Ces études ont démontré que l'homogénéité en épaisseur des dépôts sol-gel multicouches CS et MS résulte à son tour en une absence de réflexions multiples aux interfaces entre monocouches, ce qui, associé à l'absence de pertes par diffusion et absorption, conduit à une excellente qualité optique de ces dépôts. Les mesures par spectrométrie UV-Visible nous ont également permis d'évaluer le coefficient d'absorption optique de nos échantillons grâce à un protocole spécifiquement adapté à des dépôts sol-gel multicouches. Ce coefficient d'absorption a ensuite été utilisé pour déterminer le gap énergétique de nos dépôts CS et MS. La valeur du gap apparaît nettement supérieure à la valeur théorique rapportée dans la littérature pour l'anatase. Cette valeur élevée a été confirmée par ellipsométrie spectroscopique, et pourrait être causée par un effet de sous stœchiométrie en oxygène. Les très faibles différences de gap mises en évidence pour des dépôts CS-110 et MS-500 ne semblent toutefois pas induire de différence significative sur l'activité photocatalytique de ces deux types d'échantillons, et elles se corrélerent avec les activités photocatalytiques similaires observées au cours des études antérieures [37,38].

## Références bibliographiques

- 1 - J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors* (Dover publications, Inc. New York, 1975).
- 2 - T. S. Moss, G. Burrell and B. Ellis, *Semiconductor Opto-electronics* (Butterworths, 1973).
- 3 - S. A. Furman and A. V. Tikhonravov, *Basics of optics of multilayer systems* (Edition frontières, 1992).
- 4 - R. Swanepoel; *J. Phys. E*; **n°16**, p.1214-1222 (1983).
- 5 - O. S. Heavens, *Thin film physics* (Methuen, 1970).
- 6 - P. Dobrilla and J. S. Blakemore; *J. Appl. Phys.*; **n°58**, p.208-218 (1985).
- 7 - S. Dogan, S. Tuzemen, B. Gurbulak, A. Ates and M. Yildirim; *J. Appl. Phys.*; **n°85**, p.6777-6781 (1999).
- 8 - O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films* (Butterworths Scientific Publications, 1955).
- 9 - A. F. Qasrawi; *Cryst. Res. Tech*; **n°40**, p.610-614 (2005).
- 10 - P. Petkov, M. Wuttig, P. Ilchev and T. Petkova; *J. Optoelec. Adv. Mat.*; **n°5**, p.1101-1106 (2003).
- 11 - H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy; *J. Appl. Phys.*; **n°75**, p.2042-2047 (1994).
- 12 - W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.*; **n°98**, p.13669-13679 (1994).
- 13 - C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.*; **n°92**, p.5196-5201 (1988).
- 14 - A. A. El-Fadl, E. M. El-Maghraby and G. A. Mohamad; *Cryst. Res. Tech*; **n°39**, p.143-150 (2004).
- 15 - M. Ashraf Chaudhry, M. Shakeel Bilal, A. R. Kausar and M. Altaf; *Nuo. Cim. D*; **n°19**, p.17-21 (1997).
- 16 - L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover; *J. Phys. Chem.*; **n°97**, p.9493-9498 (1993).
- 17 - R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. J. Freeman; *Phys. Rev. B*; **n°61**, p.7459-7465 (2000).
- 18 - M. Calatayud, P. Mori-Sánchez, A. Beltrán, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. Andrés and J. M. Recio; *Phys. Rev. B*; **n°64**, p.184113 (2001).
- 19 - H. Demiryont; *Appl. Opt.*; **n°24**, p.2647-2650 (1985).

- 20 - M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles and J. P. Jolivet; *Thin Sol. Films*; **n°403-404**, p.312-319 (2002).
- 21 - F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot and C. Adamo; *J. Chem. Phys.*; **n°126**, p.154703 (2007).
- 22 - S. Matsushima, K. Takehara, H. Yamane, K. Yamada, H. Nakamura, M. Arai and K. Kobayashi; *J. Phys. Chem. Sol.*; **n°68**, p.206-210 (2007).
- 23 - Y. R. Park and K. J. Kim; *Thin Sol. Films*; **n°484**, p.34-38 (2005).
- 24 - L. Brus; *J. Phys. Chem.*; **n°90**, p.2555-2560 (1986).
- 25 - L. Brus; *J. Chem. Phys.*; **n°80**, p.4403-4409 (1984).
- 26 - S. K. Kim, W.-D. Kim, K.-M. Kim, C. S. Hwang and J. Jeong; *Appl. Phys. Lett.*; **n°85**, p.4112-4114 (2004).
- 27 - B. H. Park, L. S. Li, B. J. Gibbons, J. Y. Huang and Q. X. Jia; *Appl. Phys. Lett.*; **n°79**, p.2797-2799 (2001).
- 28 - P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov; *Vacuum*; **n°47**, p.1333-1336 (1996).
- 29 - T. Sekiya, S. Ohta and S. Kurita; *Int. J. Mod. Phys. B*; **n°15**, p.3952-3955 (2001).
- 30 - J. R. Simpson, H. D. Drew, S. R. Shinde, R. J. Choudhary, S. B. Ogale and T. Venkatesan; *Phys. Rev. B*; **n°69**, p.193205 (2004).
- 31 - H. Kisch and H. Weiß; *Adv. Funct. Mat.*; **n°12**, p.483-488 (2002).
- 32 - S. Permpoon; *Propriétés superhydrophiles de couches minces sol-gel à base de TiO<sub>2</sub> pour applications autonettoyantes, extrapolation à des aciers inoxydables* (Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2006).
- 33 - D. F. Cox, T. B. Fryberger and S. Semancik; *Phys. Rev. B*; **n°38**, p.2072-2083 (1988).
- 34 - I. Hamberg and C. G. Granqvist; *J. Appl. Phys.*; **n°60**, p.R123-R160 (1986).
- 35 - C. Y. Liu and A. J. Bard; *J. Phys. Chem.*; **n°93**, p.3232-3237 (1989).
- 36 - D. Noguchi, Y. Kawamata and T. Nagatomo; *J. Electrochem. Soc.*; **n°152**, p.D124-D129 (2005).
- 37 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 38 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).



## *Chapitre VII*

*Etude de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>*

*photoplatinisées*



## Sommaire

I/ Introduction.....	198
II/ Méthode de photoplatinisation .....	200
III/ Caractérisation morphologique .....	201
IV/ Nature chimique des particules de platine.....	204
V/ Analyse des résidus de photoplatinisation.....	207
1/ Adsorption des résidus.....	207
2/ Décomposition thermique des résidus de photoplatinisation .....	209
3/ Désorption du CO .....	211
VI/ Activité photocatalytique des couches minces photoplatinisées	213
1/ Mesure de l'activité .....	213
2/ Influence d'un traitement post-platinisation : discussion.....	214
VII/ Conclusion .....	216
Références bibliographiques .....	217

## I/ Introduction

Comme nous l'avons détaillé au chapitre I, au cours des trois dernières décennies, les photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> platinisés ont fait l'objet d'un vif intérêt. Il a généralement été rapporté que la fonctionnalisation de particules de TiO<sub>2</sub> à l'aide de petites particules de platine augmente très fortement l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> via la formation d'une diode *Schottky* à l'interface métal-semiconducteur, laquelle induit l'apparition d'une couche de déplétion électronique à la jonction Pt-TiO<sub>2</sub> et la courbure des bandes de conduction et de valence du TiO<sub>2</sub>. La formation de ces diodes entraîne une séparation spatiale des porteurs de charges photogénérés, laquelle prévient efficacement les recombinaisons électrons/trous et augmente grandement l'activité photocatalytique. L'augmentation des performances des photocatalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub> est reliée à de nombreux facteurs comprenant la taille, la distribution, la quantité ou l'état chimique du platine déposé [1-3]. Ces facteurs dépendent fortement du procédé utilisé pour déposer le platine sur les particules de TiO<sub>2</sub>. Comme mentionnée au chapitre II, parmi les nombreuses méthodes de réduction thermo-, chimico-, ou photo-induites utilisées pour déposer des particules de platine métallique, la photoméallisation est l'une des plus étudiées [4-10]. Cette méthode souple, introduite à la fin des années 70, est généralement considérée comme étant celle donnant les meilleurs photocatalyseurs comparée aux autres méthodes [9]. Elle a également été adaptée à de nombreux métaux nobles [4,5,7]. Un de ses aspects particulièrement intéressant est qu'elle ne nécessite aucun traitement thermique sous atmosphère réductrice qui pourrait modifier le support TiO<sub>2</sub>. D'après la littérature portant sur des poudres photocatalytiques, la dispersion photo-induite de particules métalliques de platine sur le TiO<sub>2</sub> (que l'on nommera désormais **photoplatinisation**) implique l'adsorption à la surface du TiO<sub>2</sub> d'un sel de cations métalliques en solution aqueuse, suivi d'une réduction photocatalytique de ces cations par les électrons photogénérés dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV. Le procédé anodique complémentaire est, par exemple, l'oxydation de l'eau par les trous photogénérés dans la bande de valence. Cependant, nous avons vu au chapitre II que l'oxydation de l'eau est un processus relativement lent. Ainsi, il est généralement nécessaire de rajouter un additif facilement et rapidement oxydable dans la solution.

Jusqu'à présent, la méthode de photoplatinisation a été principalement appliquée dans le cas de poudres de TiO<sub>2</sub> photocatalytiques qui sont destinées à la photocatalyse sans support (en milieu liquide par exemple), ou pour la réalisation de céramiques photocatalytiques.

Quand le  $\text{TiO}_2$  est immobilisé sur un support rigide sous forme de couches minces, nous avons vu que de nombreuses autres applications photocatalytiques peuvent être envisagées comme cela a été largement décrit dans la littérature des dernières décennies [11-14]. Il est surprenant de remarquer que malgré les bénéfices reconnus du dépôt de platine à la surface de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique, la platinisation de films minces  $\text{TiO}_2$  a été très rarement étudiée dans le cas d'applications photocatalytiques. Récemment, Zhang et al. ont proposé une méthode chimique modifiée afin de disperser des particules de platine à la surface de films  $\text{TiO}_2$  [3,15]. Ils rapportent que sous atmosphère oxydante, le platine peut diffuser thermiquement à l'intérieur du film au-delà de  $400^\circ\text{C}$ , ce qui conduit à un dopage interstitiel ou par substitution du  $\text{TiO}_2$ . Quelques travaux récents ont été consacrés à la photoplatinisation de films  $\text{TiO}_2$ . He et al. rapportent une augmentation de la décomposition de l'acide formique à la surface de films  $\text{TiO}_2$  photoplatinisés [16]. Ils mentionnent que la décomposition n'est pas uniquement due à des effets de photocatalyse, mais s'opère aussi grâce à des mécanismes purement catalytiques induits par les trous présents dans la bande d du platine. Ce double mécanisme a également été rapporté par d'autres auteurs [3]. Comme nous l'avons mentionné au chapitre III, ce mécanisme catalytique ne semble pas impliqué dans le cas de nos échantillons platinisés. Par ailleurs, Kim et al. rapportent une augmentation des propriétés photocatalytiques de films  $\text{TiO}_2$  photoplatinisés en utilisant la molécule de benzène comme molécule modèle à décomposer par photocatalyse [17]. Ils ont mis en évidence la nécessité de disperser une faible quantité de platine pour produire une activité photocatalytique optimale des films  $\text{TiO}_2$  platinisés. Ces travaux prouvent que la photoplatinisation peut être extrapolée aux films minces photocatalytiques, et que les effets d'interface Pt- $\text{TiO}_2$  peuvent promouvoir une augmentation de l'activité photocatalytique des films platinisés.

Toutefois, la littérature du moment ne permet pas d'intuiter quelles sont les conditions optimales de photoplatinisation conduisant aux meilleures propriétés photocatalytique de films Pt- $\text{TiO}_2$  et dans quelles mesures ces propriétés peuvent être améliorées grâce aux effets d'interface Pt- $\text{TiO}_2$ . En particulier, il existe peu de données montrant comment l'activité photocatalytique des films  $\text{TiO}_2$  est influencée par la formulation de la solution de platine, la présence et la nature d'un additif oxydable ou d'un agent encapsulant dans la solution de platine, les conditions d'irradiation durant la platinisation, les conditions de traitement thermique post-platinisation.... De plus, les nombreuses données citées dans la littérature consacrée à des poudres photoplatinisées sont difficilement extrapolables à des films minces. En effet, les caractérisations photocatalytiques de poudres platinisées mentionnées dans la littérature sont généralement menées à l'aide de méthodes très différentes (nature des

molécules modèles décomposées, procédures de décomposition oxydante ou réductrice, photodécomposition en phase liquide ou gazeuse), ce qui réduit la possibilité de faire des comparaisons objectives et de dresser des conclusions sur les conditions idéales de platinisation. D'autre part, les effets bénéfiques de la platinisation diffèrent probablement selon que l'on considère des poudres ou des couches minces photocatalytiques. Ainsi, les travaux antérieurs menés au LMGP suggèrent que, en comparaison de poudres photocatalytiques, les couches minces photocatalytiques favorisent une plus grande probabilité de recombinaisons  $e^-/h^+$  [18-20]. Par conséquent, les critères de platinisation requis pour prévenir efficacement les recombinaisons des porteurs de charge doivent probablement différer selon les deux types de photocatalyseurs considérés. Dans ce contexte, des recherches spécifiques sur la photoplatinisation de films minces revêtent un intérêt à la fois scientifique et applicatif. Dans ce qui suit, nous nous sommes donc intéressés à la faisabilité d'accroître l'activité photocatalytique de films minces sol-gel TiO<sub>2</sub> par une méthode de photoplatinisation. Nous présentons le protocole de photoplatinisation utilisé et nous nous focalisons plus particulièrement sur l'influence du traitement thermique post-platinisation vis-à-vis de l'activité photocatalytique de films Pt-TiO<sub>2</sub>.

## **II/ Méthode de photoplatinisation**

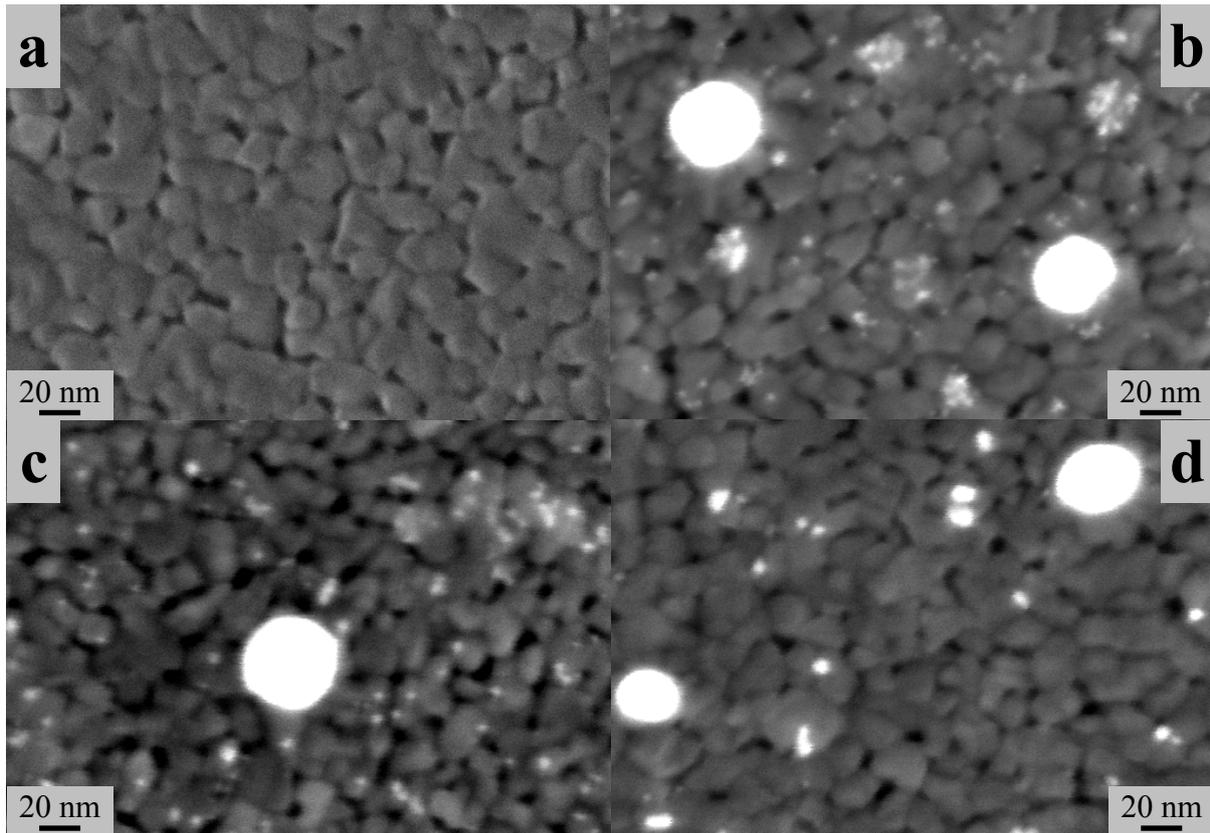
En nous inspirant de données issues de la littérature sur des poudres, nous avons choisi d'utiliser les propriétés photocatalytiques de nos couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> afin de photoréduire des cations de platine dissous en solution et adsorbés à la surface des couches, et ainsi induire la dispersion de nanoparticules métalliques. Notre objectif était de proposer un protocole simplifié et robuste et également de minimiser la quantité de résidus induits par la décomposition photocatalytique et adsorbés en surface du TiO<sub>2</sub>, lesquels pourraient réduire l'activité photocatalytique des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> platinisées [21]. Contrairement à ce qui est souvent décrit dans la littérature portant sur des méthodes de métallisation en solution liquide (voir chapitre II), nous n'avons donc pas opté pour l'utilisation d'additifs stabilisants ou réducteurs organiques susceptibles de produire de tels résidus. Nous avons opté pour une formulation simplifiée du milieu de dilution du précurseur de platine en utilisant un mélange eau/éthanol. L'éthanol est utilisé comme agent oxydable donneur d'électrons et surtout consommateur des trous photogénérés, ce qui permet en particulier de réduire les risques de réoxydation des cations partiellement réduits. L'eau millipore est utilisée pour diluer l'éthanol et, en minimisant la quantité d'éthanol en solution, réduire les risques de

contamination de la surface TiO<sub>2</sub> par des produits de décomposition oxydante de l'éthanol. Des tests préliminaires menés antérieurement à cette thèse ont conduit à un ratio molaire eau/éthanol égal à 80/20 [22]. Le précurseur de platine utilisé dans cette thèse est l'acide chloroplatinique hexahydrate (**CPA**, de formule chimique : H<sub>2</sub>(PtCl<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>.6H<sub>2</sub>O, fourni par Strem chemicals). Le CPA est dissous dans la solution afin d'obtenir une concentration en platine égale à 230 μM. Pour réaliser le dosage, le précurseur qui se présente sous forme de poudre est pesé en boîte à gant en raison de sa très forte hygroscopie, laquelle entraîne sa liquéfaction quasi instantanée en conditions ambiantes empêchant ainsi toute quantification.

Les films minces de TiO<sub>2</sub> utilisés dans cette étude sont élaborés à partir de solutions MS déposées par spin-coating sur des substrats en silicium type-p monocristallin (100) selon la procédure multicouches décrite au chapitre IV. Ces films sont composés de sept monocouches traitées thermiquement à 500°C durant deux minutes après chaque dépôt, et durant deux heures lors du recuit final. Comme nous l'avons vu au chapitre V, ces conditions d'élaboration aboutissent à des dépôts de TiO<sub>2</sub> cristallisés exclusivement dans la phase anatase dont l'épaisseur est d'environ 250 nm. Le dispositif utilisé afin de photoplatiniser les échantillons TiO<sub>2</sub> est identique à celui servant à la mesure de l'activité photocatalytique décrit au chapitre III. Pour rappel, la procédure consiste à immerger l'échantillon en couche mince dans un bécher contenant la solution, puis à irradier l'ensemble à l'aide de lampes UV émettant principalement à 365 nm. Dans ce chapitre, les échantillons sont soumis à une exposition UV de deux heures, excepté dans le cas des études FTIR pour lesquelles la durée d'irradiation est fixée à quatorze heures afin de maximiser la quantité de résidus adsorbés et donc faciliter leur détection. Après exposition UV, les échantillons sont extraits de la solution et abondamment rincés avec de l'eau millipore dans le but d'éliminer au mieux les résidus de la photoréaction et le surplus de CPA lessivable. Après rinçage, les échantillons sont séchés par soufflage à l'air comprimé puis traités thermiquement pendant deux heures à une température comprise entre 110 et 500°C.

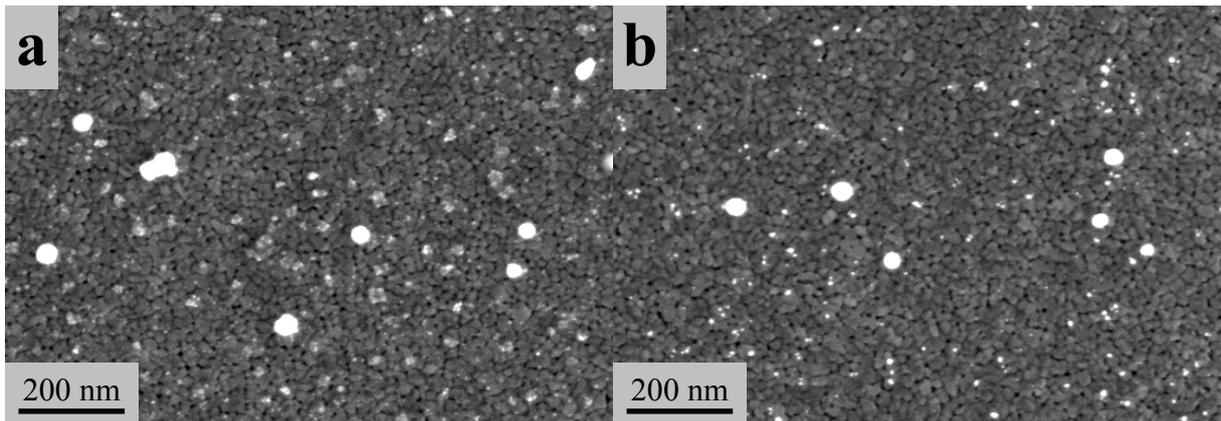
### **III/ Caractérisation morphologique**

L'imagerie MEB-FEG en mode électron secondaire a été utilisée pour étudier la morphologie du platine déposé. La **figure VII.1** illustre des images MEB-FEG à très fort grandissement (× 200000) d'échantillons TiO<sub>2</sub> MS, avant et après photoplatinisation et traitement post-platinisation à différentes températures. La **figure VII.2** illustre quant à elle des micrographies à plus faible grandissement (× 50000) de couches minces photoplatinisées puis traitées thermiquement à 110 et 500°C.



**Figure VII.1 :** Images MEB-FEG à fort grossissement ( $\times 200000$ ) de couches minces  $\text{TiO}_2$  MS avant (a), et après 2 h de photoplatinisation puis traitement thermique durant 2 h à  $110^\circ\text{C}$  (b),  $400^\circ\text{C}$  (c) et  $500^\circ\text{C}$  (d).

La micrographie d'un échantillon non photoplatinisé (**figure VII.1(a)**) montre clairement les grains de  $\text{TiO}_2$  anatase et les joints de grains. Conformément à ce que nous avons vu au chapitre V pour des couches MS traitées à  $500^\circ\text{C}$ , ces grains ont un diamètre d'environ une quarantaine de nanomètres. Après deux heures de photoplatinisation, on distingue toujours les grains de  $\text{TiO}_2$ , mais ceux-ci sont recouverts de particules de platine qui apparaissent sous forme de taches blanches sur les images MEB (**figures VII.1(b) à (d)** et **figure VII.2**). Ces figures montrent une dispersion relativement homogène des nanoparticules de platine sur la surface du  $\text{TiO}_2$ , ainsi qu'une répartition bimodale de la taille de ces particules. D'après les images à très fort grossissement (**figures VII.1(b) à (d)**), les plus grosses particules présentent un diamètre d'environ 40 nm, tandis que les plus petites ont un diamètre inférieur à 5 nm.



**Figure VII.2 :** Image MEB-FEG à faible grandissement ( $\times 50000$ ) de couches minces  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées pendant 2 h puis recuites pendant 2 h à  $110^\circ\text{C}$  (a) et  $500^\circ\text{C}$  (b).

Nous avons vu au chapitre III que l'émission d'électrons secondaires par le matériau analysé est principalement influencée par la topologie de surface. Cet effet explique en partie la brillance exacerbée des grosses particules de platine. Cependant, ces effets de morphologie ne peuvent expliquer à eux seul le fort contraste de brillance entre le  $\text{TiO}_2$  et des particules de platine de taille nanométrique. La quantité d'électrons secondaires émis augmente avec le numéro atomique des éléments constituant le matériau jusqu'à un numéro atomique d'environ 20. Or, le  $\text{TiO}_2$  est un composé dont le numéro atomique équivalent est de 13, tandis que le platine est un métal lourd dont le numéro atomique est de 78. Cette différence très importante entraîne donc une quantité d'électrons secondaires émis par les nanoparticules de platine très supérieure à celle provenant des couches minces  $\text{TiO}_2$ . La très forte brillance des particules de platine par rapport à la surface de  $\text{TiO}_2$  s'explique donc à la fois par des effets de morphologie et de contraste chimique.

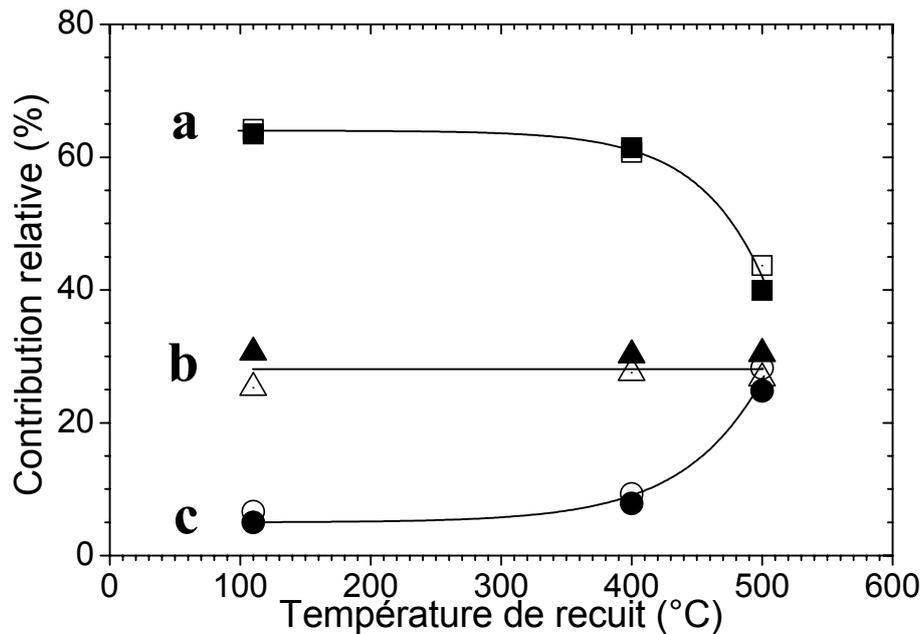
On constate en comparant les images des **figures VII.1(b) à (d)** que les traitements thermiques ne modifient pas la morphologie des particules de platine pour des températures comprises entre  $110$  et  $400^\circ\text{C}$ . A l'inverse, après traitement post-platinisation à  $500^\circ\text{C}$ , la **figure VII.1(d)** montre une croissance significative de la taille des plus petites particules et une diminution du nombre de ces particules. Les **figures VII.1(d) et VII.2(b)** montrent quant à elles que la taille et le nombre des plus grosses particules restent inchangés. Ces observations suggèrent qu'à  $500^\circ\text{C}$  la mobilité des atomes de platine est suffisante pour permettre la coalescence de petites particules voisines. Comme indiqué au chapitre II, une taille nanométrique peut induire des modifications majeures dans les propriétés thermiques des particules métalliques. Ainsi, Des travaux menés par Wang et al. ont montré que la morphologie de nanoparticules de platine peut subir des évolutions à partir de  $350^\circ\text{C}$  [23]. Ces évolutions se traduisent par la coalescence des particules voisines lorsque la température

de traitement thermique atteint  $500^\circ\text{C}$ . Ces auteurs mentionnent aussi la possible diffusion d'atomes de platine, depuis les particules thermodynamiquement moins stables vers les particules de configuration thermodynamique plus favorable. Cette diffusion s'effectue préférentiellement entre particules contigües, mais peut aussi se produire via le substrat, voire même par sublimation des atomes depuis une particule et condensation sur une autre particule. Nos observations MEB-FEG montrant une augmentation de la taille des particules de très petites dimensions accompagnée de leur diminution en nombre semblent en accord avec les travaux de Wang et ses coauteurs. L'absence d'évolution morphologique significative des grosses particules suggère quant à elle une plus grande stabilité thermodynamique. Cette stabilité est probablement liée au fait que la plus grande dimension de ces particules minimise leur énergie de surface par rapport à celle des plus petites particules.

#### **IV/ Nature chimique des particules de platine**

La nature chimique des particules de platine dispersées à la surface des films minces  $\text{TiO}_2$  a été étudiée par XPS. Le doublet Pt4f est décomposé en quatre contributions comme illustré au chapitre III. Ces différentes contributions sont assignées aux atomes de platine métallique ( $\text{Pt}^0$ ), à du platine ayant adsorbé de l'oxygène ( $\text{PtO}_{\text{ads}}$ ), à du platine dans un état d'oxydation partiel ( $\text{Pt}^{2+}$ ) et à des cations de platine non réduit ( $\text{Pt}^{4+}$ ). L'assignation exacte des pics  $\text{PtO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{Pt}^{4+}$  demeure toutefois encore sujette à débat [3,5,15,24-26]. Le pic  $\text{PtO}_{\text{ads}}$  peut résulter de la tendance connue du platine fraîchement élaboré à adsorber de l'oxygène à sa surface lors d'un stockage en conditions ambiantes. Cependant, les éléments adsorbés peuvent aussi être des groupements hydroxyles, voire des molécules d'eau. Ces espèces proviendraient du fait que la photoplatinisation est réalisée en milieu liquide majoritairement aqueux. La composante  $\text{Pt}^{2+}$  peut quant à elle résulter soit d'une oxydation du platine (liaison Pt-O), soit de liaisons Pt-Cl<sub>2</sub> issues d'une réduction partielle du CPA. Enfin, la composante  $\text{Pt}^{4+}$  peut être assignées à des liaisons Pt-O<sub>2</sub> provenant d'une forte oxydation du platine, mais aussi à des résidus de CPA non réduit et adsorbés à la surface des échantillons. Comme illustré au chapitre III, la contribution de cette composante aux pics Pt4f est négligeable (inférieure à 2%) quelle que soit la température de traitement thermique. Cette absence d'évolution avec la température laisse à penser que cette contribution  $\text{Pt}^{4+}$  provient de résidus de CPA non réduit. De plus, la valeur négligeable de cette contribution semble démontrer l'efficacité de notre procédure de photoréduction et de lessivage post-platinisation. Etant donné la contribution négligeable de la composante  $\text{Pt}^{4+}$  au signal XPS, celle-ci ne sera plus discutée dans ce qui suit.

La **figure VII.3** montre l'évolution de la contribution relative des composantes XPS Pt<sup>0</sup>, PtO<sub>ads</sub> et Pt<sup>2+</sup> dans le cas de films minces photoplatinisés puis recuits à différentes températures. Nous voyons que la contribution de la composante Pt<sup>0</sup> ne varie pas pour des températures de traitement thermique inférieures à 400°C, ce qui illustre la stabilité thermique du platine métallique. Un accroissement de la température de recuit post-platinisation au-delà de 400°C entraîne une décroissance notable de la quantité relative de Pt<sup>0</sup>.

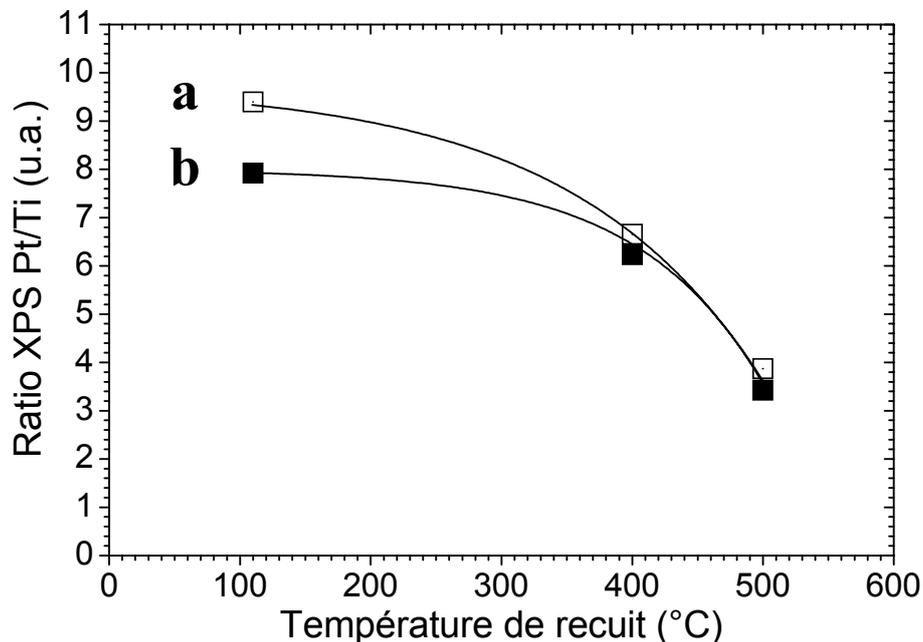


**Figure VII.3 :** Contribution relative des composantes XPS Pt<sup>0</sup> (a), PtO<sub>ads</sub> (b) et Pt<sup>2+</sup> (c) dans le cas de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> photoplatinisées 2 h puis traitées thermiquement durant 2 h à différentes températures. Les aires des pics correspondant aux différentes composantes ont été normalisées d'après l'aire totale du pic Pt4f. Les symboles vides représentent les données acquises suivant un angle d'analyse de 30° par rapport à la surface de l'échantillon, tandis que les symboles pleins représentent les données acquises suivant une direction normale.

La composante PtO<sub>ads</sub> participe pour environ 30% au signal XPS provenant du doublet Pt4f, quelle que soit la température de traitement thermique dans la gamme étudiée. Cette absence d'évolution semble valider l'hypothèse d'une contribution liée à des éléments adsorbés durant la période de stockage sous atmosphère ambiante séparant la fin du traitement thermique du début des analyses XPS. La contribution de la composante Pt<sup>2+</sup> au doublet Pt4f suit quant à elle une évolution complémentaire à celle exhibée par la composante Pt<sup>0</sup>. La contribution relative de cette composante Pt<sup>2+</sup> est constante pour des températures de traitement thermique inférieures à 400°C, puis croît lorsque la température augmente au-delà de cette limite. Etant donné la nature inerte du platine, il est possible que la contribution Pt<sup>2+</sup>

observée à basse température (environ 5% du signal XPS du doublet Pt4f) soit due à la présence de liaison Pt-Cl<sub>2</sub> induite par une réduction partielle du CPA. L'évolution à haute température semble quant à elle provenir d'une oxydation des atomes de platine, et sera discutée dans ce qui suit. En résumé, la contribution Pt<sup>2+</sup> peut dans un premier temps être assignée principalement à des liaisons Pt-Cl<sub>2</sub>, puis à des liaisons Pt-O après recuit à haute température.

La **figure VII.4** représente l'évolution de l'aire du doublet Pt4f, normalisée par rapport à celle du pic Ti2p<sub>3/2</sub>, en fonction de la température de traitement thermique pour les films illustrés dans la **figure VII.3**. Etant donné que la quantité de TiO<sub>2</sub> analysée est constante pour tous ces échantillons, cette normalisation permet d'obtenir des informations comparatives sur la quantité de platine dispersé en surface. On constate sur cette figure que la quantité de platine décroît lentement lorsque la température de traitement thermique augmente de 110 à 400°C, puis cette décroissance est très fortement marquée après un recuit à 500°C. On observe également qu'après un recuit à 110°C, le ratio Pt/Ti est significativement supérieur lors d'une acquisition suivant un angle d'analyse de 30° comparé à la valeur relevée suivant un angle de 90°. Cette différence confirme que la photoplatinisation produit principalement des particules de platine localisées sur la surface externe du TiO<sub>2</sub>.



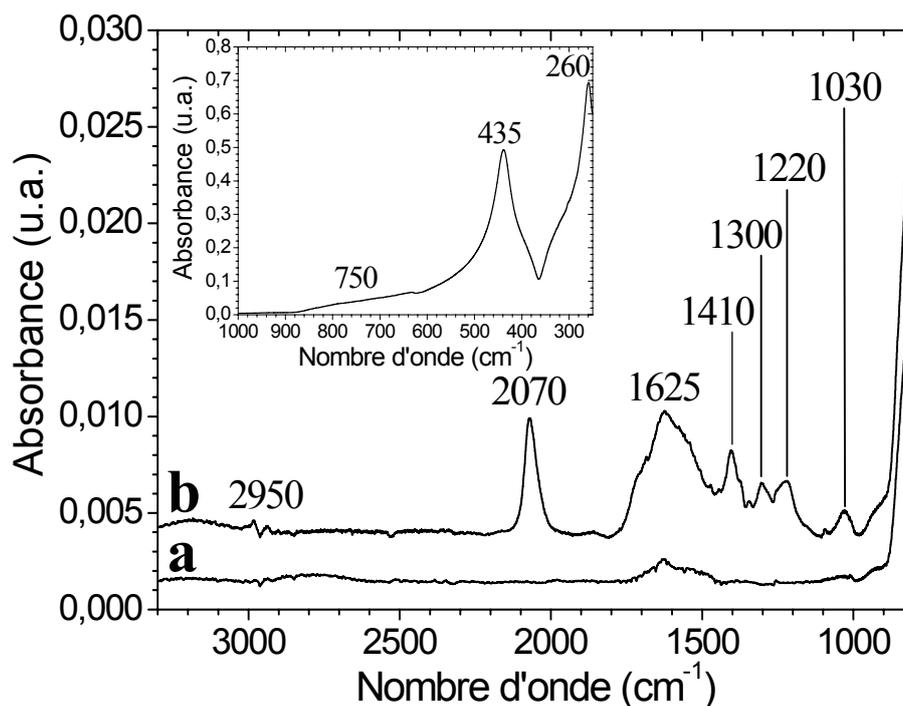
**Figure VII.4 :** Evolution du ratio des aires des pics Pt4f et Ti2p<sub>3/2</sub> en fonction de la température de traitement thermique post-platinisation, pour un angle d'acquisition de 30° (a) et 90° (b) par rapport à la surface de l'échantillon.

La diminution de la quantité de platine, observée pour des traitements thermiques à des températures de 400-500°C, s'accompagne aussi d'une diminution de l'écart entre les valeurs relevées suivant les deux angles d'acquisition, lesquelles deviennent sensiblement égales. Ces données traduisent un appauvrissement de la quantité de platine en surface, et une homogénéisation de la quantité de platine présente dans le film TiO<sub>2</sub> sur la profondeur sondée. Ces mesures suggèrent donc la diffusion du platine, de la surface vers les couches profondes du film TiO<sub>2</sub>, laquelle commence à prendre place à partir de 400°C et devient très fortement prononcée lors d'un recuits à 500°C. Dans le cas de films TiO<sub>2</sub> platinisés puis traités thermiquement à 400°C, Zhang et al. mentionnent que les atomes de platine peuvent diffuser au sein du réseau de TiO<sub>2</sub>, et être oxydés sous forme de cations Pt<sup>2+</sup> se substituant aux cations Ti<sup>4+</sup> ou s'insérant interstitiellement au sein du réseau oxyde [15]. En accord avec Zhang et al., les **figures VII.3 et VII.4** suggèrent, qu'au-delà de 400°C, la diffusion du platine au sein du réseau TiO<sub>2</sub> s'accompagne d'une oxydation du platine diffusé. De plus, la croissance des particules de platine illustrée sur la **figure VII.1(d)** après un recuit à 500°C confirme la mobilité des atomes de platine à cette température. Cependant, en l'état actuel, il n'est pas possible de déterminer si cette diffusion entraîne un dopage interstitiel ou par substitution du TiO<sub>2</sub>.

## **V/ Analyse des résidus de photoplatinisation**

### *1/ Adsorption des résidus*

Nous avons étudié nos échantillons platinisés par spectrométrie FTIR afin d'étudier l'éventuelle adsorption d'espèces post-réactionnelles en surface des films TiO<sub>2</sub>, provenant en particulier de la photooxydation de l'éthanol, et évaluer dans quelle mesure un traitement thermique post-platinisation permet de décomposer ces espèces. L'**insert de la figure VII.5** montre le spectre obtenu dans la zone spectrale des faibles nombres d'onde pour un échantillon de TiO<sub>2</sub> non photoplatinisé. Ce spectre exhibe deux bandes intenses situées à 435 et 260 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'un large épaulement de faible intensité centré autour de 750 cm<sup>-1</sup>. Les deux bandes sont assignées à deux modes de vibration TO de l'anatase tandis que l'épaulement est représentatif d'une combinaison de modes LO [27].



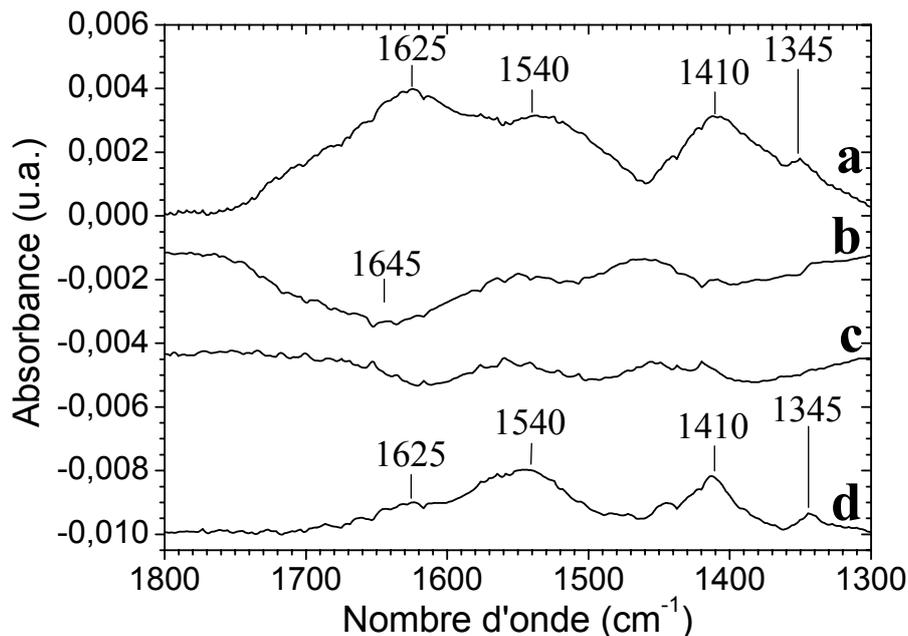
**Figure VII.5 :** Spectres FTIR de films minces de  $\text{TiO}_2$  avant (a) et après (b) 14 h de photoplatinisation. Aucun traitement thermique post-platinisation n'a été effectué. L'insert représente le spectre FTIR typique d'une couche mince  $\text{TiO}_2$  non photoplatinisée dans la gamme des faibles nombres d'onde.

Le spectre de la **figure VII.5(b)** correspond à un film photoplatinisé pendant quatorze heures et n'ayant pas subi de traitement thermique post-platinisation. Dans la zone caractéristique des vibrations provenant de liaisons chimiques C-O ( $2200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ), de nombreuses bandes bien définies apparaissent entre  $1700$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  de même qu'un pic intense à  $2070\text{ cm}^{-1}$ . Il a été montré que l'adsorption de l'éthanol à la surface d'un oxyde métallique tel que le  $\text{TiO}_2$  procède par la coupure de la liaison O-H de l'éthanol, laquelle entraîne la formation de groupements éthydes de surface [28]. La photooxydation de l'éthanol adsorbé peut ensuite avoir lieu suivant différentes voies de décomposition et donc donner de multiples résidus de réaction. Par exemple, des analyses par chromatographie gazeuse ont montré que l'oxydation de l'éthanol à la surface du  $\text{TiO}_2$  et de catalyseurs Pt/ $\text{TiO}_2$  entraîne la formation d'aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde) et d'acides carboxyliques (acide acétique et formique) [6,29,30]. Ainsi, le spectre illustré à la **figure VII.5(b)** correspond probablement à la combinaison multiple de bandes découlant d'une grande variété d'espèces adsorbées. Les bandes bien définies localisées à  $1030$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  peuvent probablement être assignées aux modes de vibration C-O, correspondant respectivement à des espèces éthydes [28,31] et carboxyliques [32]. Ces espèces peuvent aussi contribuer partiellement aux bandes infrarouges observées entre  $1700$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ . La présence

d'éthoxydes à la surface de nos couches minces semble indiquer que la photoplatinisation n'entraîne pas une oxydation totale de l'éthanol adsorbé. Le spectre représenté sur la **figure VII.5(b)** montre aussi de très faibles bandes situées aux environs de  $2950 \text{ cm}^{-1}$  qui peuvent correspondre aux modes de vibrations C-H d'espèces éthoxydes non oxydées ou à des résidus organiques de la photooxydation. Cependant, ces bandes sont trop faibles pour permettre une identification précise. A l'exception de la bande située à environ  $1625 \text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à de l'eau moléculaire issue de l'humidité atmosphérique adsorbée à la surface du  $\text{TiO}_2$ , l'ensemble des bandes décrites précédemment n'est pas détectable sur les spectres d'échantillons non platinisés (**figure VII.5(a)**). Les bandes observées sur la **figure VII.5(b)** correspondent donc bien à des produits de photoréaction. Comme cela est discuté par la suite, la plupart des bandes observées entre  $1700$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que la bande située à  $2070 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux résidus d'oxydation de l'éthanol. Des résidus chlorés provenant de la photodécomposition du CPA pourraient aussi contribuer à ces bandes mais, le ratio molaire CPA/éthanol de notre solution étant extrêmement faible (de l'ordre de  $10^{-5}$ ), nous supposons que seuls les résidus d'oxydation de l'éthanol sont détectables par FTIR. Par ailleurs, d'éventuelles bandes additionnelles correspondant aux espèces éthoxydes ou aux résidus d'oxydation de l'éthanol ne sont pas observables en dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  car elles sont probablement masquées par les modes TO et LO de l'anatase beaucoup plus intenses. Dans ce qui suit, nous allons dans un premier temps nous focaliser sur les bandes situées entre  $1700$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , puis nous discuterons les évolutions de la bande située à  $2070 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2/ Décomposition thermique des résidus de photoplatinisation

Les spectres infrarouges obtenus sans traitement thermique post-platinisation ne sont pas parfaitement reproductibles. Ceci indique que des espèces très instables, adsorbées à la surface des couches minces photoplatinisées, peuvent facilement être désorbées à température ambiante. En conséquence, la courbe représentée sur la **figure VII.5(b)** est donnée uniquement à titre d'exemple afin d'illustrer les différentes bandes typiquement observées suite à une photoplatinisation. Des spectres infrarouges reproductibles sont obtenus après un traitement à  $110^\circ\text{C}$  ou plus. Ces spectres sont représentés sur la **figure VII.6** pour des traitements thermiques à différentes températures. Les bandes observées entre  $1300$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  avant traitement thermique (**figure VII.5(b)**) ne sont plus détectées après traitement à  $110^\circ\text{C}$  (non représenté ici). Cette disparition indique probablement une décomposition totale des espèces éthoxydes résiduelles et la désorption d'une première génération de résidus de photooxydation les plus instables.



**Figure VII.6 :** Spectre infrarouge d'un film mince TiO<sub>2</sub> photoplatinisé pendant 14 h puis traité pendant 2 h à 110°C (a), spectre différentiel 250-110°C (b), spectre différentiel 500-250°C (c) et spectre obtenu après un recuit à 500°C (d). Les bandes négatives présentes sur les spectres différentiels indiquent la disparition d'espèces chimiques dans la gamme de température étudiée. Tous les spectres sont représentés avec une échelle d'absorbance comparable.

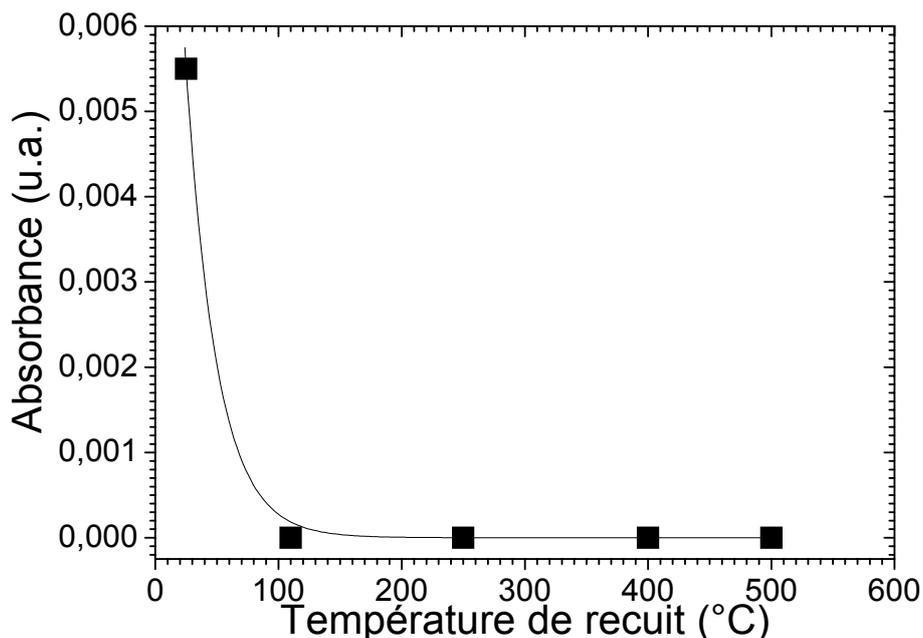
Dans la gamme 1700-1300 cm<sup>-1</sup>, le spectre obtenu après traitement thermique à 110°C (**figure VII.6 (a)**) consiste en une large bande avec deux maxima situés à environ 1625 et 1540 cm<sup>-1</sup>, une bande plus fine à environ 1410 cm<sup>-1</sup> et une très faible aux alentours de 1345 cm<sup>-1</sup>. Comme nous pouvons le constater sur le spectre de la **figure VII.5(b)**, ces bandes sont déjà présentes avant traitement thermique. Il est intéressant de remarquer que ces bandes s'accordent en intensité et position avec celles attribuées par d'autres auteurs à des résidus d'oxydation de l'éthanol adsorbés à la surface de catalyseurs CeO<sub>2</sub> [28,33]. D'après ces auteurs, les bandes à 1540 et 1345 cm<sup>-1</sup> correspondraient à des espèces carboxylates et/ou carbonates bidentates et la bande à 1410 cm<sup>-1</sup> serait assignable à des espèces carboxylates ou carbonates symétriques [28,33]. Finalement, un élargissement de la bande à 1540 cm<sup>-1</sup> du côté des plus grands nombres d'onde peut produire un second maximum à environ 1625 cm<sup>-1</sup> suivant différents mécanismes. Premièrement, il peut être dû à l'eau moléculaire adsorbée à la surface du film après le traitement à 110°C. L'acide carboxylique résiduel peut aussi éventuellement contribuer à ce maximum [32]. Finalement, l'élargissement vers les nombres

d'onde élevés peut aussi être attribué à la combinaison de plusieurs contributions entre 1700 et  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui pourraient provenir d'espèces aldéhydes résiduelles [33]. Ces espèces sont produites via une déshydrogénation due à l'oxydation de l'éthanol. Elles ont été observées comme étant des résidus intermédiaires de la décomposition thermique de l'éthanol en carboxylates et carbonates adsorbés à la surface de  $\text{CeO}_2$  platinisé [33].

La **figure VII.6(d)** montre le spectre infrarouge d'un échantillon platinisé après un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Les bandes observées sur le spectre de la **figure VII.6(a)** ont diminué en intensité mais sont toujours en partie présentes. Ceci indique qu'une seconde génération de produits de photooxydation a été décomposée ou désorbée entre  $110$  et  $500^\circ\text{C}$  mais qu'une troisième génération reste présente. Comme nous l'avons déjà vu sur la **figure VII.5(a)** dans le cas de films recuit à  $500^\circ\text{C}$  et non platinisés, la bande de faible intensité située à  $1625\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'eau adsorbée à la surface du film après traitement. Les autres bandes à  $1540$ ,  $1410$ , et  $1345\text{ cm}^{-1}$  correspondent probablement à des carbonates, qui sont les espèces les plus aptes à persister après un traitement à  $500^\circ\text{C}$ . Les spectres différentiels illustrés sur les **figures VII.6(b) et (c)** indiquent finalement que la décomposition et/ou désorption de la seconde génération de résidus de photooxydation prend place principalement entre  $110^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ . Les différences observées entre  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  sont quant à elles trop faibles pour permettre une interprétation fiable du spectre différentiel représenté sur la **figure VII.6(c)**. Le spectre différentiel représenté sur la **figure VII.6(b)** consiste essentiellement en une bande négative localisée à environ  $1645\text{ cm}^{-1}$ . On peut supposer que la décomposition d'espèces aldéhydes relativement instables et/ou d'espèces carboxylates contribue à cette bande négative.

### 3/ Désorption du CO

Afin de compléter les observations précédentes, nous avons plus particulièrement étudié l'évolution de la bande FTIR située à  $2070\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température de traitement thermique. La **figure VII.7** montre l'évolution de l'intensité de cette bande en fonction de la température de recuit post-platinisation. Etant donné sa position, cette bande peut être attribuée sans ambiguïté à du monoxyde de carbone (**CO**) coordonné linéairement avec du platine métallique [7,28,34]. L'absence de bandes additionnelles aux environs de  $2000\text{ cm}^{-1}$  et entre  $2200$  et  $2100\text{ cm}^{-1}$  avant traitement thermique (**figure VII.5(b)**) indique que les espèces de CO qui pourraient éventuellement se lier faiblement avec du  $\text{Pt}^{2+}$  ou du  $\text{TiO}_2$  ont été désorbées immédiatement après la photoplatinisation [26,34].



**Figure VII.7 :** Variation de l'intensité de la bande infrarouge du CO située à 2070 cm<sup>-1</sup> en fonction de la température de recuit post-platinisation.

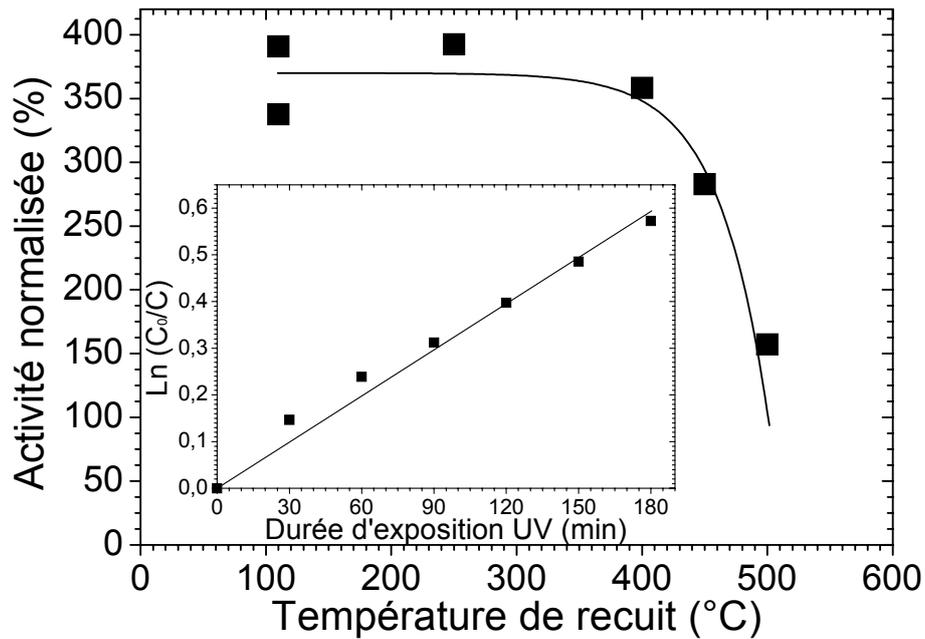
La **figure VII.7** montre que, dans nos conditions, la bande à 2070 cm<sup>-1</sup> disparaît totalement après un traitement thermique à 110°C. Cette observation peut être discutée en fonction des données de la littérature. Elle est tout d'abord en accord avec les travaux d'autres auteurs montrant que le CO adsorbé à la surface de nanoparticules de platine se désorbe usuellement après traitement thermique à des températures relativement faibles et que la désorption peut être totale à une température maximale d'environ 200°C [26]. D'autres travaux mentionnent que l'oxydation thermique de l'éthanol à la surface du TiO<sub>2</sub> et de catalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub> n'entraîne pas de formation de CO, mais uniquement de CO<sub>2</sub> [6,30]. Cependant, les auteurs se sont basés sur l'analyse des résidus détectés par chromatographie gazeuse et n'ont pas fourni de spectres infrarouges de leurs catalyseurs. Par ailleurs, la spectroscopie FTIR a été utilisée afin d'étudier l'oxydation thermique d'éthanol adsorbé à la surface de CeO<sub>2</sub> platinisé. Ces travaux mettent quant à eux en évidence la persistance de la bande CO jusqu'à des températures de 300-400°C [28,33]. Il semble que la détection du CO après ce traitement à relativement haute température soit due à la formation de nouvelles molécules lors du recuit, lesquelles viendraient compenser la désorption thermique des molécules initiales. D'après ces auteurs, la formation de CO peut provenir *i/* de la décomposition thermique directe des espèces éthoxydes adsorbées à la surface, probablement par dissociation de la liaison C-C, et *ii/* de l'oxydation complémentaire d'espèces éthoxydes partiellement oxydées (aldéhydes) en espèces carbonates ou carboxylates. D'autres travaux de

spectroscopie infrarouge ont montré que l'oxydation thermique d'acétaldéhyde à la surface de CeO<sub>2</sub> métallisé entraîne la formation de CO adsorbé [35]. Ces données montrent qu'en l'absence d'une photooxydation complète de l'éthanol en espèces suffisamment stables, telles que des carbonates ou carboxylates, un traitement thermique dans la gamme de température que nous avons étudiée devrait induire la présence de CO adsorbé à la surface du platine. Les spectres différentiels représentés sur les **figures VII.6(b) et (c)** montrent que des espèces instables présentes après un traitement à 110°C sont essentiellement décomposées au cours d'un traitement dans la gamme de température 110-250°C. Cette décomposition ne s'accompagne pas de la formation de CO adsorbé à la surface de nos échantillons (**figure VII.7**). Ce constat semble indiquer que soit la formation de CO adsorbé est contrebalancée par sa désorption thermo-induite, soit que les espèces décomposées thermiquement le sont directement en CO<sub>2</sub>, comme rapporté dans certains articles [6,30].

## **VI/ Activité photocatalytique des couches minces photoplatinisées**

### *1/ Mesure de l'activité*

L'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub> photoplatinisées a été caractérisée en suivant la cinétique de décomposition de l'orange G. Le dispositif utilisé pour cette mesure, ainsi que la définition de la constante cinétique apparente (k) qui caractérise l'activité photocatalytique ont été présentés au chapitre III. De nombreuses mesures réalisées dans le cas de couches TiO<sub>2</sub> MS non platinisées ont permis de déterminer une valeur d'activité moyenne de 0,0525 h<sup>-1</sup> ± 5% (chapitre IV). Cette valeur servira de référence dans la suite de l'étude. Dans le cas de couches platinisées, **l'insert de la figure VII.8** montre que la décomposition photocatalytique de l'OG ne suit pas rigoureusement une cinétique d'ordre 1. Cet aspect sera discuté au chapitre IX. L'objectif de cette première étude étant de montrer la faisabilité d'une photoplatinisation des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> et d'étudier les effets du traitement thermique post-platinisation, pour des raisons de simplicité, nous avons choisi de forcer un fit linéaire (qui sera justifié au chapitre IX) sur toutes les courbes cinétiques (**insert de la figure VII.8**). La constante cinétique k découlant de ce fit permet ainsi une comparaison objective des échantillons traités à différentes températures, tel que cela est illustré dans la **figure VII.8**. Les activités des échantillons illustrés sur cette figure ont été normalisées par rapport à l'activité moyenne de couches TiO<sub>2</sub> non platinisées.



**Figure VII.8 :** Influence du traitement thermique post-platinisation sur l'activité photocatalytique d'échantillons TiO<sub>2</sub> photoplatinisés pendant 2 h puis traités thermiquement durant 2 h à différentes températures. Les activités photocatalytiques des couches minces photoplatinisées ont été normalisées par rapport à l'activité moyenne relevée dans le cas d'échantillons non platinisés. L'insert illustre la cinétique de décomposition de l'OG dans le cas d'un échantillon traité à 110°C et le fit linéaire que nous avons utilisé.

La **figure VII.8** montre que, comme pour des poudres de TiO<sub>2</sub> photocatalytique, la formation de diodes *Schottky* induites par la dispersion de nanoparticules à la surface de photocatalyseurs en couches minces permet d'augmenter notablement l'activité photocatalytique. On constate sur cette figure que l'activité photocatalytique de nos couches minces photoplatinisées demeure pratiquement constante pour une température de traitement post-platinisation comprise entre 110 et 400°C. Le gain d'activité découlant de la platinisation est compris entre 3,5 et 4 par rapport à des couches non platinisées. Pour des températures de recuit supérieures, l'activité des échantillons photoplatinisés diminue fortement et se rapproche de la valeur relevée dans le cas de couches minces non platinisées.

## 2/ Influence d'un traitement post-platinisation : discussion

D'après les caractérisations morphologiques et chimiques présentées précédemment, les variations observées en fonction de la température de traitement thermique post-platinisation peuvent avoir plusieurs causes. Nous avons vu qu'un traitement thermique à 110°C ou plus conduit à l'absence de CO adsorbé (**figure VII.7**). Il est connu que le CO

adsorbé à la surface de particules de platine peut sérieusement altérer la photoactivité de catalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub> [26]. En particulier, le CO peut empêcher le transfert des photoélectrons vers le dioxygène dissous dans la solution. Ces électrons non évacués pourraient donc se recombiner avec des trous photogénérés, ce qui réduirait l'activité photocatalytique. L'absence de CO adsorbé corrèle donc bien l'absence de variations d'activité photocatalytique entre 110 et 400°C. Les caractérisations réalisées par spectrométrie FTIR montrent par ailleurs que différentes espèces carbonatées sont adsorbées à la surface des couches minces photoplatinisées (**figure VII.6**). Ces espèces pourraient également influencer les effets de diodes *Schottky* et par conséquent la séparation des paires électron/trou. De plus, la présence d'espèces carbonatées adsorbées peut réduire la quantité de sites disponibles pour l'adsorption de l'OG, ce qui réduirait la cinétique de photodécomposition. Toutefois, il semble que ces espèces adsorbées, détectées par FTIR dans la gamme spectrale 1700-1000 cm<sup>-1</sup>, ont des effets secondaires sur l'activité photocatalytique, puisque celle-ci ne varie pas significativement dans la gamme de température 110-250°C alors que le spectre différentiel de la **figure VII.6(b)** montre des modifications importantes des bandes infrarouge correspondant à ces espèces.

La **figure VII.8** montre que l'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub> platinisées entame une décroissance au-delà d'une température de traitement thermique de 400°C. Cette décroissance est très fortement marquée après traitement à 500°C. D'après nos études par FTIR, cette chute d'activité ne peut être imputée à l'adsorption de CO ou d'espèces carbonatées. Les images MEB-FEG des couches photoplatinisées puis traitées à 500°C indiquent que le traitement thermique induit des modifications dans la taille et la distribution des nanoparticules de platine. Comme cela est indiqué en introduction, ces modifications peuvent influencer l'activité photocatalytique de photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> platinisés. De plus, les données XPS suggèrent que des traitements post-platinisation à suffisamment haute température induisent une oxydation et/ou une diffusion thermique du platine au sein du film TiO<sub>2</sub> aboutissant probablement à un dopage interstitiel ou par substitution. Le dopage du TiO<sub>2</sub> par des cations métalliques a régulièrement été rapporté comme étant la cause d'une forte diminution de l'activité photocatalytique car ces cations jouent le rôle de centres de recombinaison des porteurs de charges (voir les nombreux exemples cités dans [4]). Il est donc possible que l'activité photocatalytique de nos films minces soit affectée négativement par un dopage du TiO<sub>2</sub> avec des cations de platine. La chute d'activité peut aussi être liée à l'oxydation partielle des particules de platine présentes en surface. Enfin, comme cela a été montré dans des articles récents, les interactions platine-support peuvent probablement avoir des influences plus complexes sur l'activité photocatalytique de films platinisés. Ces influences ne sont pas seulement liées à des effets de traitement thermique post-platinisation mais aussi aux interactions ayant lieu au cours des procédés photocatalytiques [36,37].

## **VII/ Conclusion**

Des couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  ont été fonctionnalisées avec des nanoparticules de platine via la réduction photo-induite d'une solution eau/éthanol/CPA. Dans nos conditions de photoplatinisation, les particules obtenues exhibent une répartition de taille bimodale. Les plus grosses particules présentent un diamètre d'environ 40 nm tandis que la taille des plus petites particules n'excède pas 5 nm. Ces particules sont principalement constituées de platine métallique recouvert d'oxygène et/ou de groupements hydroxyles adsorbés.

L'oxydation photocatalytique de l'éthanol présent dans la solution entraîne la présence de résidus adsorbés sur les échantillons. Ces résidus peuvent en grande partie être éliminés au cours d'un traitement thermique post-platinisation. Ainsi, des traitements à 110°C ou plus induisent l'élimination totale du CO adsorbé. Cependant, certaines espèces carbonatées demeurent adsorbées après recuit jusqu'à une température de 500°C. Des traitements à haute température entraînent également une diffusion partielle des atomes de platine. Celle-ci se traduit par une croissance des plus petites particules de platine métallique, mais aussi probablement par un dopage des couches minces de  $\text{TiO}_2$ .

De façon générale, cette étude montre que les effets bénéfiques du platine, souvent rapportés dans le cas de photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  en poudre, peuvent être extrapolés à des photocatalyseurs en couches minces déposés par voie sol-gel et que la méthode de photoplatinisation est un outil de fonctionnalisation efficace permettant d'améliorer les propriétés photocatalytiques de nos couches minces  $\text{TiO}_2$  par un facteur 3,5 à 4. Ce gain d'activité est obtenu pour un traitement thermique post-platinisation à une température comprise entre 110 et 400°C. A plus haute température, il semble que la chute d'activité est induite par des évolutions morphologiques et/ou chimiques des particules de platine et que les produits de photooxydation de l'éthanol adsorbés en surface du  $\text{TiO}_2$  ne jouent qu'un rôle secondaire.

## Références bibliographiques

- 1 - S. Gan, Y. Liang, D. R. Baer, M. R. Sievers, G. S. Herman and C. H. F. Peden; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.2412-2416 (2001).
- 2 - A. V. Vorontsov, E. N. Savinov and J. Zhensheng; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°125**, p.113-117 (1999).
- 3 - M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, Z. Zhang and H. Dang; *J. Mol. Catal. A*; **n°225**, p.59-63 (2005).
- 4 - O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; **n°32**, p.33-177 (2004).
- 5 - J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, A. Fernández, A. González-Elipe, G. Munuera and C. Leclercq; *J. Catal.*; **n°132**, p.490-497 (1991).
- 6 - J. C. Kennedy and A. K. Datye; *J. Catal.*; **n°179**, p.375-389 (1998).
- 7 - K. T. Ranjit and B. Viswanathan; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°108**, p.73-78 (1997).
- 8 - M. Sadeghi, W. Liu, T. G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy; *J. Phys. Chem.*; **n°100**, p.19466-19474 (1996).
- 9 - U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter and N. Bruno; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°148**, p.247-255 (2002).
- 10 - A. Yamakata, T.-a. Ishibashi and H. Onishi; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.7258-7262 (2001).
- 11 - A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri and Y. Ait-Ichou; *Appl. Catal., B*; **n°7**, p.49-63 (1995).
- 12 - A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin and S. A. O'Neill; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°160**, p.213-224 (2003).
- 13 - V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin and C. Lehaut; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **n°38**, p.3878-3885 (1999).
- 14 - J. C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip and P. K. Wong; *Env. Sci. Tech.*; **n°37**, p.2296-2301 (2003).
- 15 - M. Zhang, Z. Jin, Z. Zhang and H. Dang; *Appl. Surf. Sci.*; **n°250**, p.29-34 (2005).
- 16 - C. He, Y. Xiong, X. Zhu and X. Li; *Appl. Catal., A*; **n°275**, p.55-60 (2004).
- 17 - S. C. Kim, M. C. Heo, S. H. Hahn, C. W. Lee, J. H. Joo, J. S. Kim, I.-K. Yoo and E. J. Kim; *Mat. Lett.*; **n°59**, p.2059-2063 (2005).
- 18 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).

- 19 - M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard and J. M. Herrmann; *J. Mater. Sci.*; **n°38**, p.3945-3953 (2003).
- 20 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 21 - G. Facchin, G. Carturan, R. Campostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao, G. Marci, L. Palmisano and A. Sclafani; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; **n°18**, p.29-59 (2000).
- 22 - C. Millon, D. Riassetto, G. Berthomé, F. Roussel and M. Langlet; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°189**, p.334-348 (2007).
- 23 - Z. L. Wang, J. M. Petroski, T. C. Green and M. A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.6145-6151 (1998).
- 24 - T. L. Barr; *J. Phys. Chem.*; **n°82**, p.1801-1810 (1978).
- 25 - Z. Liu, B. Guo, L. Hong and H. Jiang; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°172**, p.81-88 (2005).
- 26 - S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, M. M. Jacksic and S. G. Neophytides; *J. Catal.*; **n°232**, p.127-136 (2005).
- 27 - R. J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger; *Phys. Rev. B*; **n°55**, p.7014-7017 (1997).
- 28 - L. V. Mattos and F. B. Noronha; *J. Catal.*; **n°233**, p.453-463 (2005).
- 29 - T. Sakata and T. Kawai; *Chem. Phys. Lett.*; **n°80**, p.341-344 (1981).
- 30 - M. L. Sauer and D. F. Ollis; *J. Catal.*; **n°158**, p.570-582 (1996).
- 31 - M. Burgos and M. Langlet; *Thin Sol. Films*; **n°349**, p.19-23 (1999).
- 32 - J. R. S. Brownson, M. I. Tejedor-Tejedor and M. A. Anderson; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.12494-12499 (2006).
- 33 - A. Yee, S. J. Morrison and H. Idriss; *J. Catal.*; **n°191**, p.30-45 (2000).
- 34 - B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto and S. Sato; *J. Phys. Chem. B*; **n°101**, p.3349-3359 (1997).
- 35 - H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann and M. A. Barteau; *J. Catal.*; **n°155**, p.219-237 (1995).
- 36 - M. Fernández-García, A. Fuerte, M. D. Hernández-Alonso, J. Soria and A. Martínez-Arias; *J. Catal.*; **n°245**, p.84-90 (2007).
- 37 - D. Lahiri, V. Subramanian, B. A. Bunker and P. V. Kamat; *J. Chem. Phys.*; **n°124**, p.204720 (2006).

## *Chapitre VIII*

*Mécanismes photochimiques*

*impliqués lors de la formation*

*des nanoparticules de platine*



## Sommaire

I/ Introduction.....	222
II/ Protocole de photoplatinisation des couches minces sol-gel TiO <sub>2</sub> .....	222
III/ Etude des mécanismes de photoplatinisation .....	223
1/ Effet de la concentration en platine .....	223
2/ Effet de la durée de photoplatinisation .....	226
3/ Etude approfondie de solutions concentrées à 860 µM.....	229
a. Observations MEB-FEG .....	229
b. Analyses XPS.....	231
4/ Discussion .....	234
IV/ Formation de nanoparticules de platine en solution liquide.....	235
1/ Etude spectroscopique .....	235
2/ Discussion.....	239
V/ Etude des nanoparticules formées en solution.....	240
1/ Morphologie et nature chimique des nanoparticules de platine .....	240
2/ Propriétés structurales des nanoparticules de platine .....	242
3/ Discussion.....	244
VI/ Etude de différents processus de dispersion post-photolyse .....	247
VII/ Stabilité des suspensions colloïdales formées par photolyse ....	249
VIII/ Conclusion.....	253
Références bibliographiques .....	254

## **I/ Introduction**

Nous avons vu au chapitre précédent que la photoplatinisation de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> permet d'améliorer fortement leur activité photocatalytique, similairement à ce qui est décrit dans la littérature scientifique concernant des poudres photocatalytiques. Sur la base de ces premiers résultats encourageants, nous avons cherché à approfondir notre compréhension des interactions impliquées dans le cas spécifique des couches minces photocatalytiques. Dans le cas de photocatalyseurs en poudre, le gain d'activité est conditionné par des facteurs tels que la taille, la distribution, la quantité ou l'état chimique du platine déposé. Afin d'observer l'influence de ces facteurs sur l'activité de nos couches minces, il était nécessaire de maîtriser finement les processus impliqués dans la photoplatinisation. Dans ce but, nous avons réalisé une étude complète visant à déterminer quels sont les paramètres les plus influents sur la photoplatinisation de couches minces et, si possible, établir précisément les mécanismes impliqués lors de cette photoplatinisation. Les résultats de cette étude sont présentés dans ce chapitre.

## **II/ Protocole de photoplatinisation des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>**

La méthode de photoplatinisation tout d'abord utilisée au cours de cette étude découle du protocole présenté au chapitre précédent. Les couches minces étudiées dans ce chapitre sont composées de sept monocouches, déposées par spin-coating à partir de solutions MS puis traitées thermiquement à 500°C. Après immersion de l'échantillon dans un bécher contenant la solution de CPA, l'ensemble est maintenu dans le noir durant une heure afin d'obtenir un équilibre d'adsorption des cations de platine à la surface du photocatalyseur. Ensuite, l'ensemble est disposé dans une étuve réglée en humidité et température et irradié à l'aide de lampes UV émettant principalement à 365 nm. Dans ce chapitre, la durée d'irradiation est variable et pourra s'étendre jusqu'à quinze heures. Après irradiation, les échantillons sont abondamment rincés avec de l'eau millipore, séchés par soufflage à l'air comprimé, puis traités pendant deux heures à 110°C. Le choix de cette température est issu de l'étude présentée au chapitre précédent. Cette étude a montré que dans une gamme de température comprise entre 110 et 400°C, le traitement post-platinisation conduit à une activité photocatalytique similaire et très supérieure à celle des couches non platinisées. Pour la suite,

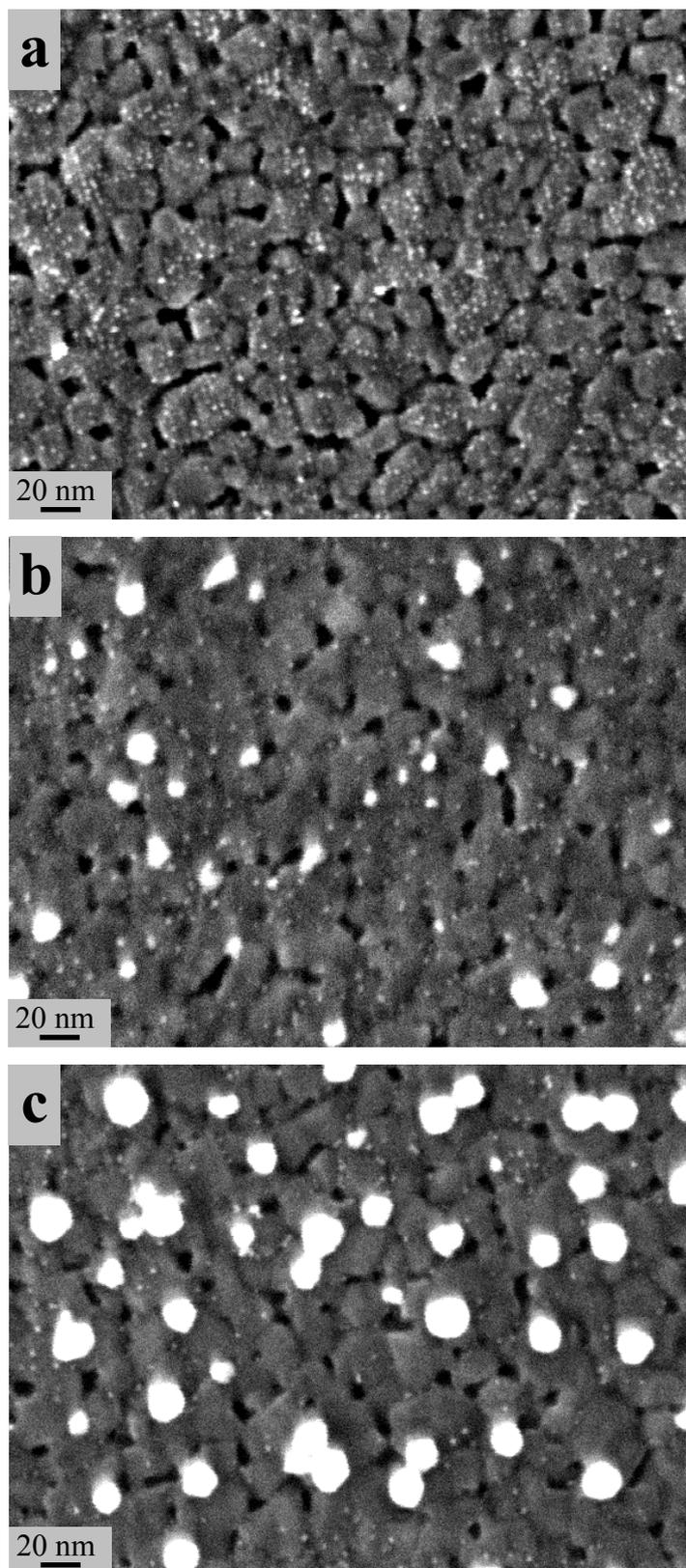
nous avons opté pour la température la plus basse car ce choix rend en principe possible la transposition des protocoles étudiés ici à des approches intégralement à basse température, i.e. reposant sur l'utilisation de couches TiO<sub>2</sub> CS et compatibles avec la fonctionnalisation de supports à faible tenue thermique.

Suite au déménagement du LMGP sur le site de Minatec, le remontage et réglage du dispositif utilisé pour réaliser la photoplatinisation des couches minces et leur caractérisation photocatalytique nous ont incités à revoir et optimiser l'agencement du dispositif et les conditions d'agitation des solutions en cours d'exposition UV. Ces modifications ont permis d'accroître l'efficacité d'agitation en fixant dorénavant sa vitesse à 500 tr/min. Dans la logique de ces adaptations, nous avons également décidé de revoir le protocole de préparation des solutions eau/éthanol/CPA. Comme mentionné au chapitre VII, du fait de sa forte hygroscopie, le CPA doit être manipulé en boîte à gant et reconditionné minutieusement avant stockage. Malgré ces précautions, il est possible qu'après ouverture du récipient lors d'une première utilisation, le précurseur subisse des évolutions au cours de son stockage. Afin de pallier ce risque, nous avons choisi de préparer une solution mère de platine avec l'intégralité du précurseur contenu dans les récipients provenant du fournisseur. Le CPA est donc dissous dans de l'éthanol afin de former une solution mère dont la concentration en platine est de 1,93 mM. Cette solution mère présente l'avantage d'être stable sur une période de plusieurs années (un test en cours ne montre pas d'évolutions deux ans et demi après formulation). Avant utilisation, cette solution mère est diluée dans de l'eau et si nécessaire, de l'éthanol, afin d'obtenir une solution finale dont le ratio molaire eau/éthanol est de 80/20 et dont la concentration en platine est fixée à 23, 230 ou 860 µM.

### **III/ Etude des mécanismes de photoplatinisation**

#### **1/ Effet de la concentration en platine**

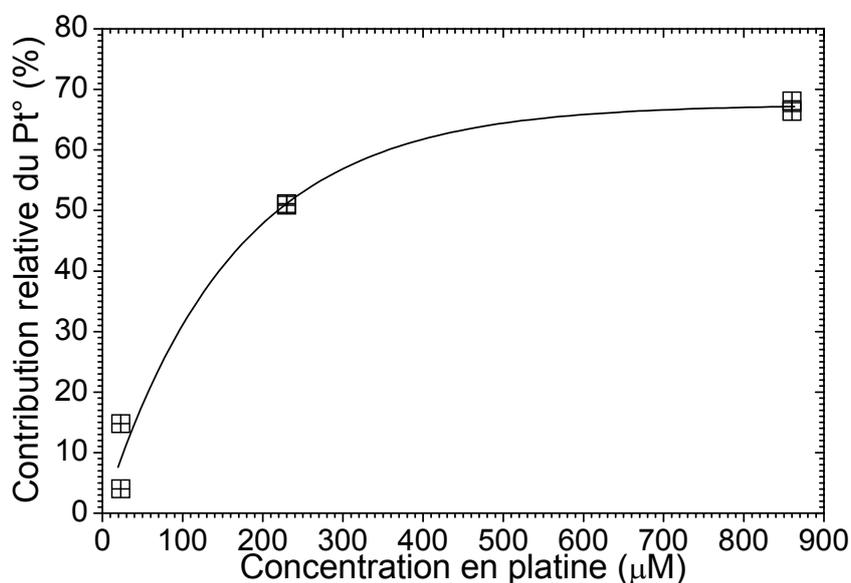
La morphologie des nanoparticules de platine dispersées à la surface du TiO<sub>2</sub> par photoplatinisation a été observée par MEB-FEG en mode électron secondaire. La **figure VIII.1** représente la surface de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> photoplatinisées durant trente minutes à l'aide de solutions de concentration en platine variable. Ces images indiquent que les nanoparticules de platine se forment très rapidement puisque, quelle que soit la concentration en platine, les particules sont déjà présentes en quantité significative à la surface du TiO<sub>2</sub> après seulement trente minutes de photoplatinisation.



**Figure VIII.1 :** Images MEB-FEG de couches minces TiO<sub>2</sub> photoplatinisées durant 30 min à l'aide d'une solution dont la concentration en platine est de 23  $\mu$ M (a), 230  $\mu$ M (b) et 860  $\mu$ M (c).

Comme déjà mentionné au chapitre VII, on observe une répartition bimodale de la taille de ces nanoparticules avec des toutes petites particules dont le diamètre avoisine 2 nm, et des plus grosses particules dont les dimensions sont d'environ 10 à 20 nm. Ces tailles apparaissent plus petites que celles décrites au chapitre VII, mais rappelons que le dispositif et le protocole ont été modifiés entre temps. Les tailles mentionnées ici étant celles que nous avons régulièrement reproduites par la suite, nous ne reviendrons pas sur cette différence. La **figure VIII.1** montre que la proportion de chaque type de nanoparticules évolue en fonction de la concentration en CPA des solutions. Les plus grosses particules, qui n'étaient pas du tout présentes après une photoplatinisation réalisée avec la solution la moins concentrée (23  $\mu\text{M}$ ), sont de plus en plus nombreuses lorsque la concentration en platine augmente, tandis que la quantité des plus petites particules suit une évolution inverse.

La nature chimique des nanoparticules de platine visualisées sur la **figure VIII.1** a été analysée par XPS. La **figure VIII.2** montre l'évolution de la contribution relative due à la composante  $\text{Pt}^0$  de ces nanoparticules en fonction de la concentration en platine des solutions. On observe sur cette figure que la contribution des atomes de platine métallique diminue graduellement avec une diminution de la concentration en CPA des solutions. La solution la plus concentrée (860  $\mu\text{M}$ ) entraîne la formation de nanoparticules très fortement métallisées (composées de 65 à 70 % de  $\text{Pt}^0$ ), tandis que la solution la plus diluée engendre des nanoparticules dont la proportion d'atomes métalliques n'est que de 10%.



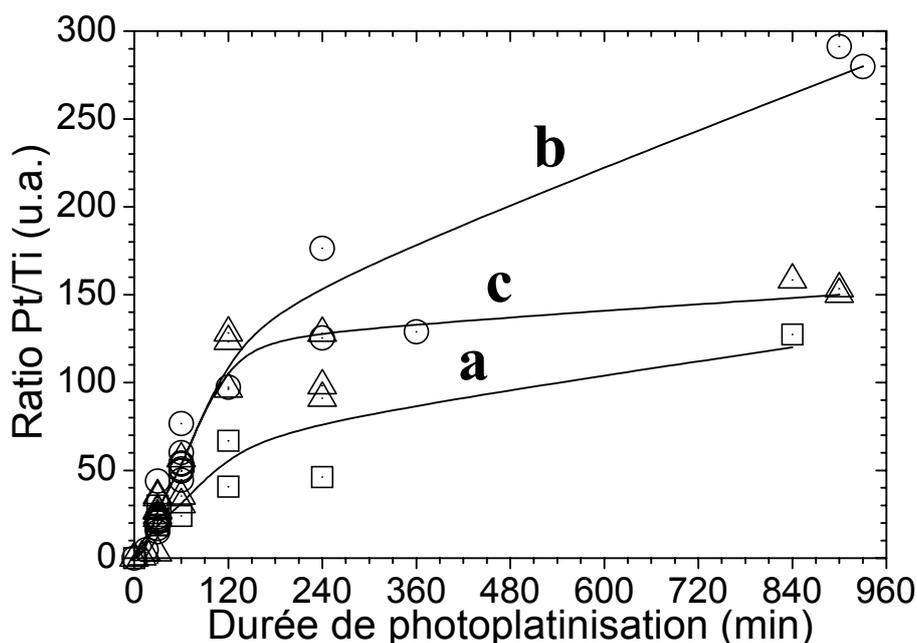
**Figure VIII.2 :** Contribution relative de la composante  $\text{Pt}^0$  dans le cas de couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées pendant 30 min à l'aide de solutions dont la concentration en CPA varie de 23 à 860  $\mu\text{M}$ . Les aires des pics  $\text{Pt}^0$  ont été normalisées d'après l'aire totale du pic  $\text{Pt}4f$ . Les données acquises suivant un angle de  $30^\circ$  ou de  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon ne sont pas différenciées sur cette figure.

Nous avons vu au chapitre précédent que les nanoparticules formées par photoplatinisation sont vraisemblablement composées d'un cœur constitué d'atomes de platine métallique entouré d'une couche d'éléments adsorbés en surface (oxygène ou groupements hydroxyles). Le rapport entre la quantité d'atomes présents en surface et ceux constituant le cœur des nanoparticules est fortement dépendant de la taille des particules. La présence exclusive de nanoparticules d'environ 2 nm de diamètre obtenues après une photoplatinisation de trente minutes à l'aide de la solution la moins concentrée (**figure VIII.1(a)**) implique qu'une forte proportion des atomes constituant les nanoparticules sont situés en surface. Cette très petite taille de particules pourrait donc expliquer leur très faible teneur en atomes de platine métallique. De manière opposée, les plus grosses particules, très majoritairement présentes après une photoplatinisation réalisée avec la solution la plus concentrée (**figure VIII.1(c)**), seraient composées essentiellement d'atomes de platine métallique et, comme cela a déjà été illustré au chapitre précédent, la couche d'oxyde adsorbé ne représenterait qu'une faible part de la composition totale de ces nanoparticules.

### 2/ Effet de la durée de photoplatinisation

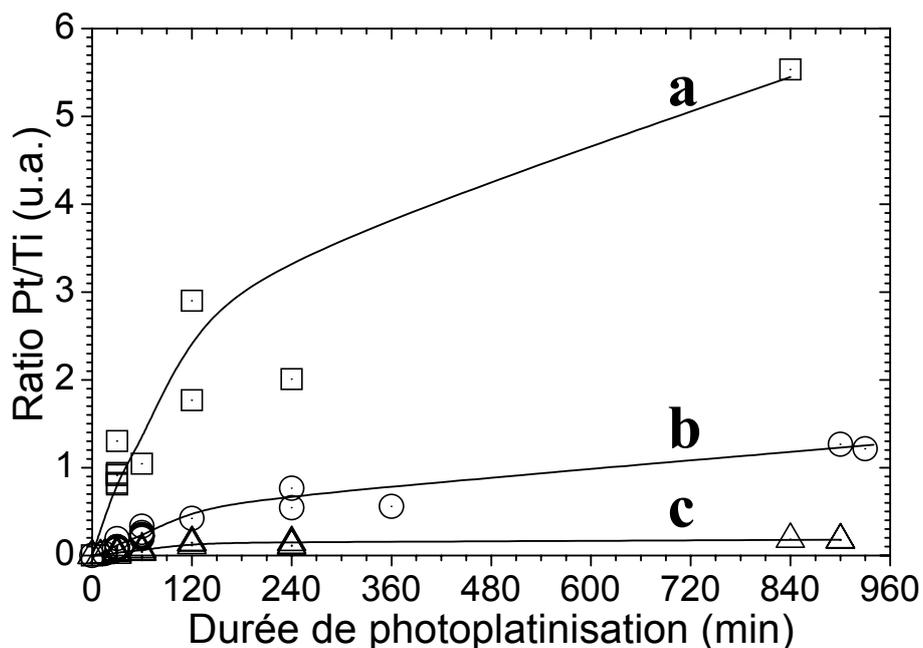
La **figure VIII.3** représente l'évolution de la quantité de platine dispersée sur les couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  en fonction de la durée de photoplatinisation et de la concentration en platine des solutions utilisées. Ces évolutions sont déduites de mesures EDX et sont obtenues en calculant le ratio entre l'aire des raies  $M\alpha$  du platine et  $K\alpha$  du titane (chapitre III). Cette figure montre que, pour les trois concentrations en platine étudiées, le ratio Pt/Ti est initialement nul. Cette observation signifie que la stabilisation dans le noir, préliminaire à la photoplatinisation, induit une adsorption négligeable du platine à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Sous irradiation UV, la quantité de platine détecté évolue en suivant une cinétique birégime (**figure VIII.3**). Lors d'un premier régime, la quantité de platine dispersé à la surface du  $\text{TiO}_2$  augmente très rapidement avec la durée d'irradiation, quelle que soit la solution utilisée pour la photoplatinisation. Puis, après environ deux heures d'exposition UV, la cinétique de photoplatinisation subit un ralentissement dont l'ampleur dépend de la concentration en platine dans la solution. Pour la solution la plus concentrée (860  $\mu\text{M}$ ), ce ralentissement de cinétique est très fortement marqué, ce qui se traduit par un régime de saturation au cours duquel la quantité de platine déposé n'évolue quasiment plus (**figure VIII.3(c)**). La cinétique du deuxième régime de platinisation est moins ralentie lorsque la photoplatinisation est réalisée à l'aide de la solution la plus diluée (23  $\mu\text{M}$ ). Ainsi, entre deux

et quinze heures de photoplatinisation, le ratio Pt/Ti augmente continuellement jusqu'à finalement atteindre une valeur proche de celle obtenue avec la solution la plus concentrée après exposition aux UV pendant quinze heures (**figure VIII.3(a)**). Pour la solution de concentration intermédiaire (230  $\mu\text{M}$ ), le ralentissement de la cinétique de photoplatinisation est également faiblement marqué. De plus, la valeur du ratio Pt/Ti atteinte après quinze heures de photoplatinisation est environ deux fois supérieure à celle obtenue avec les deux autres solutions (**figure VIII.3(b)**).



**Figure VIII.3 :** Ratios Pt/Ti calculés d'après les mesures EDX réalisées sur des couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées pendant différentes durées à l'aide de solutions dont la concentration en platine est égale à 23  $\mu\text{M}$  (a), 230  $\mu\text{M}$  (b) et 860  $\mu\text{M}$  (c).

La concentration en platine influence donc fortement la cinétique de photoplatinisation à la surface des films minces sol-gel  $\text{TiO}_2$ . Toutefois, les données EDX représentées à la **figure VIII.3** n'indiquent pas de corrélation claire entre la concentration en platine et la quantité de platine dispersée. Pour aller plus loin dans l'analyse des données EDX, nous avons étudié les ratios Pt/Ti après normalisation par rapport à la concentration en platine des solutions (**figure VIII.4**). Une telle normalisation permet d'exprimer un rendement de photoplatinisation, i.e. une quantité de platine dispersée ramenée à la quantité initialement présente en solution.



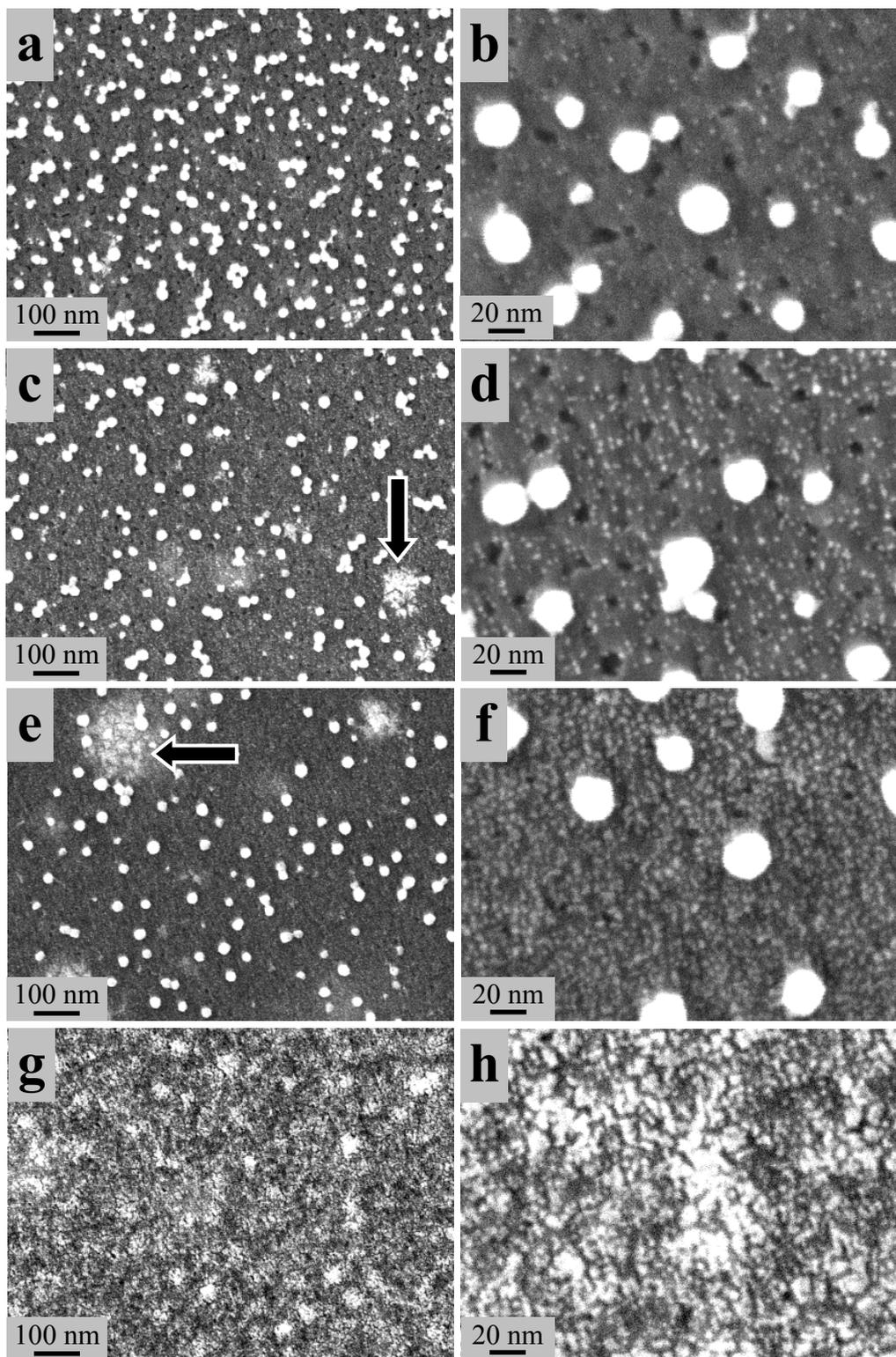
**Figure VIII.4 :** Ratios Pt/Ti calculés d'après les mesures EDX réalisées sur des couches minces  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées pendant différentes durées, à l'aide de solutions dont la concentration en platine est égale à 23  $\mu\text{M}$  (a), 230  $\mu\text{M}$  (b) et 860  $\mu\text{M}$  (c). Les ratios sont normalisés par rapport à la concentration en platine des différentes solutions utilisées.

On observe sur la **figure VIII.4** que le rendement de photoplatinisation augmente graduellement lorsque la concentration en platine diminue, ce qui est en accord avec les observations d'autres auteurs [1]. Cependant, dans le cas de la solution la plus diluée, la quantité totale de particules formées est nécessairement limitée par la faible teneur en platine de la solution, laquelle induit donc une faible quantité de particules dispersées à la surface du  $\text{TiO}_2$  (**figure VIII.3(a)**). De manière opposée, les particules peuvent être dispersées en plus grand nombre lors de photoplatinisations réalisées avec la solution la plus concentrée, mais le rendement de photoplatinisation est faible (**figure VIII.4(c)**) et une grande partie du platine initialement présent dans la solution ne se dépose donc pas sur les couches minces  $\text{TiO}_2$  (**figure VIII.3(c)**). Pour parvenir à un optimum de quantité dispersée à la surface du  $\text{TiO}_2$ , il faut donc recourir à un compromis entre rendement de photoplatinisation et quantité présente en solution, ce qui est illustré sur la **figure VIII.3(b)** pour une concentration en CPA de 230  $\mu\text{M}$ . Toutefois, la **figure VIII.2** indique également que pour cette concentration l'efficacité de réduction, i.e. le taux de  $\text{Pt}^\circ$  formant les nanoparticules, n'est pas optimisé. Dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons donc sur des expériences de platinisation réalisées avec des solutions concentrées à 860  $\mu\text{M}$  de CPA.

### 3/ Etude approfondie de solutions concentrées à 860 $\mu\text{M}$

#### a. Observations MEB-FEG

La **figure VIII.5** présente des images MEB-FEG de couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées durant des temps variant entre une et quinze heures. On observe sur ces images que les nanoparticules exhibent une taille et répartition de taille bimodale semblables à celles déjà illustrées sur la **figure VIII.1**. Les **figures VIII.5(a) et (b)** montrent que lors de photoplatinisations de courtes durées (une heure ou moins), les nanoparticules sphériques d'environ 20 nm de diamètre constituent la majeure partie du platine déposé. Ces particules sont dispersées de façon homogène à la surface du  $\text{TiO}_2$ , mais sont souvent regroupées en îlots constitués de quelques particules contigües (**figures VIII.5(a) et (b)**). Les images illustrées sur la **figure VIII.5** indiquent également une variation de la quantité relative de chaque type de particules lorsque la durée de photoplatinisation évolue. Ainsi, la quantité des plus grosses particules (20 nm) diminue lorsque la durée de photoplatinisation augmente, tandis que dans le même temps, la quantité des particules d'environ 2 nm de diamètre augmente (**figures VIII.5(a) à (f)**). Après une photoplatinisation de quinze heures, les plus grosses particules ont totalement disparu, et la couche mince  $\text{TiO}_2$  apparaît exclusivement recouverte de particules de 2 nm (**figures VIII.5(g) et (h)**). Rappelons que, au cours de la photoplatinisation, les couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$  sont orientées vers le fond du bécher contenant la solution de CPA (**figure III.11**). En première hypothèse, il est donc possible que les plus grosses particules, qui se forment très rapidement à la surface du  $\text{TiO}_2$ , retombent dans la solution sous l'action de la gravité au cours de l'exposition UV et disparaissent totalement de la surface du  $\text{TiO}_2$  après une exposition prolongée. Les images à fort grossissement indiquent que les particules de plus petites dimensions (2 nm), formées au cours d'une exposition UV de une à quatre heures, sont quant à elles distribuées de manière très homogène à la surface du  $\text{TiO}_2$  (**figures VIII.5(b), (d) et (f)**). Pour une photoplatinisation de très longue durée, leur répartition devient plus désordonnée (**figure VIII.5(h)**), ce qui semble découler de l'agglomération de ces particules lorsqu'elles sont formées en grande quantité. Toutefois, les images à faible grossissement montrent aussi que cet état aggloméré apparaît déjà localement pour des durées d'exposition UV intermédiaires (flèches sur les **figures VIII.5(c) et (e)**). Il semble donc que les particules de platine de 2 nm de diamètre se répartissent initialement de manière bidimensionnelle très homogène puis, au cours de l'exposition UV, cette organisation évolue vers une agglomération tridimensionnelle beaucoup moins homogène.

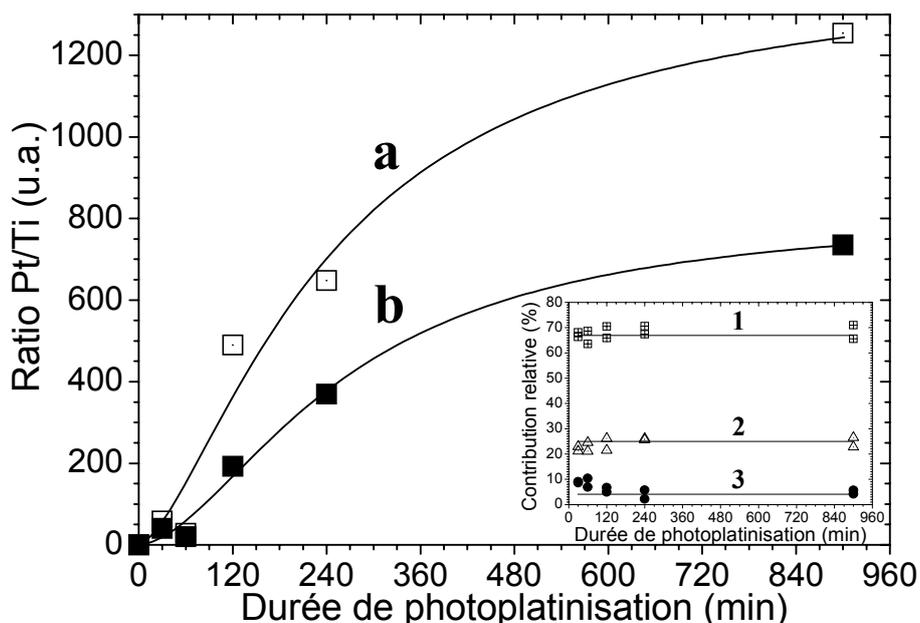


**Figure VIII.5:** Images MEB-FEG à faible ( $\times 50000$ , colonne de gauche) et à fort grandissement ( $\times 200000$ , colonne de droite) de couches minces  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées durant 1 h (a-b), 2 h (c-d), 4 h (e-f) et 15 h (g-h) à l'aide de solutions de concentration en CPA égale à  $860 \mu\text{M}$ . Les flèches indiquent l'apparition d'agrégats de particules de 2 nm lors d'une photoplatinisation de 2 ou 4 h.

### b. Analyses XPS

Nous avons analysé par XPS la nature chimique des échantillons photoplatinisés pendant des durées comprises entre trente minutes et quinze heures. En raison de la faiblesse du signal collecté, aucun spectre XPS ne peut être exploité pour une durée d'irradiation UV inférieure à trente minutes, ce qui confirme l'adsorption négligeable de CPA suite à la période de stabilisation pré-irradiation. A partir de trente minutes de photoplatinisation, la quantité de platine dispersé devient suffisante pour permettre une analyse précise de la nature chimique des nanoparticules de platine présentes en surface du  $\text{TiO}_2$ . L'insert de la **figure VIII.6** illustre l'évolution de la contribution relative des différentes composantes XPS constituant le doublet Pt4f en fonction de la durée de photoplatinisation. Cette figure confirme que les nanoparticules obtenues par photoplatinisation avec la solution de concentration  $860 \mu\text{M}$  sont fortement métallisées, puisque ces particules sont composées de 65 à 70% d'atomes de platine métallique ( $\text{Pt}^0$ ). Environ 20 à 25% de la contribution au pic Pt4f est attribuable à du platine ayant adsorbé de l'oxygène et/ou des groupements hydroxyles ( $\text{PtO}_{\text{ads}}$ ). Enfin, les 5-10% restant sont attribuables à des cations  $\text{Pt}^{2+}$ , lesquels sont probablement issus de complexes PtCl partiellement réduits (chapitre VII). On constate aussi sur cette figure que l'état chimique des nanoparticules n'évolue pas significativement au cours de la photoplatinisation dans la gamme de temps étudiée ici. Cette absence d'évolution indique que la réduction des nanoparticules est complète après seulement trente minutes de photoplatinisation.

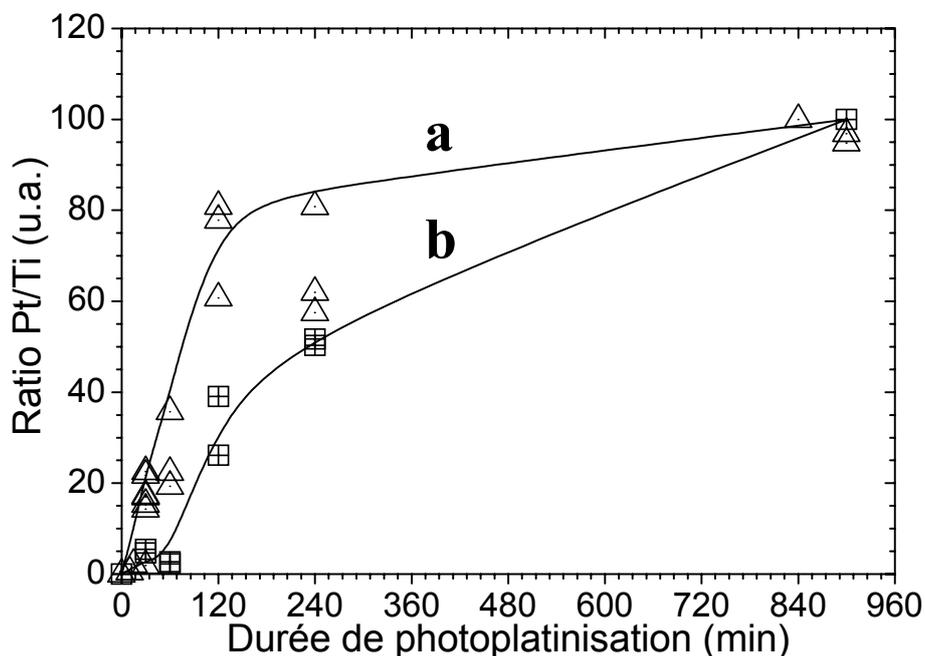
La **figure VIII.6** représente l'évolution de l'aire du doublet Pt4f, normalisée par rapport à celle du pic  $\text{Ti}2p_{3/2}$ , en fonction de la durée de photoplatinisation. Cette figure montre que le ratio Pt/Ti obtenu lorsque l'angle d'acquisition est de  $30^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon est nettement supérieur à celui obtenu avec un angle d'acquisition de  $90^\circ$ . Cette observation confirme celle déjà discutée au chapitre VII, et indique que la photoplatinisation induit la formation de nanoparticules de platine situées sur la surface des couches minces  $\text{TiO}_2$ . Les ratios exposés sur la **figure VIII.6** montrent que la quantité de platine dispersée à la surface du  $\text{TiO}_2$  est très faible et n'évolue quasiment pas au cours de la première heure de photoplatinisation. Ensuite, cette quantité augmente fortement jusqu'à quatre heures de photoplatinisation, puis la cinétique de métallisation ralentit progressivement lors de photoplatinisations de durées supérieures.



**Figure VIII.6 :** Ratios Pt/Ti calculés d'après les mesures XPS réalisées sur des couches minces TiO<sub>2</sub> photoplatinisées pendant différentes durées à l'aide de la solution de concentration en CPA égale à 860 µM. Les données acquises suivant un angle de 30° par rapport à la surface de l'échantillon sont représentées par des symboles vides (a), tandis que les symboles pleins représentent celles acquises suivant un angle de 90° (b). L'insert représente l'évolution de la contribution des composantes Pt° (1), PtO<sub>ads</sub> (2) et Pt<sup>2+</sup> (3) en fonction de la durée de photoplatinisation. Les aires de ces différentes contributions ont été normalisées par rapport à l'aire totale du pic Pt4f, et les données acquises suivant un angle de 30° ou 90° par rapport à la surface de l'échantillon ne sont pas différenciées dans cet insert.

La **figure VIII.7** représente conjointement l'évolution au cours de temps des ratios Pt/Ti calculés par EDX et XPS. Pour faciliter la comparaison de ces données, les ratios ont été normalisés par rapport à la valeur maximale relevée après environ quinze heures de photoplatinisation. Cette figure montre que l'évolution de la quantité de platine mesurée à l'aide des deux méthodes diffère sensiblement. L'absence d'évolution initiale mise en évidence par XPS n'est pas observée par EDX, alors que le plateau observé par EDX après deux à quatre heures de photoplatinisation n'est pas confirmé par XPS. Cette différence semble pouvoir s'expliquer par les changements morphologiques illustrés sur la **figure VIII.5**, en relation avec les différences de profondeurs sondées par les deux techniques d'analyse. Les échantillons caractérisés par EDX sont sondés sur une profondeur de plusieurs micromètres (chapitre III), i.e. la totalité du platine et du TiO<sub>2</sub> est sondé lors de ces analyses. Ainsi, même en présence d'une faible quantité de platine, l'EDX permet de mettre en évidence une augmentation de la quantité de platine dès les premiers instants de la

photoplatinisation. Rappelons que ces premières particules ont un diamètre d'environ 20 nm. La profondeur sondée par XPS est quant à elle limitée à quelques nanomètres (chapitre III). Cette profondeur d'analyse est inférieure à la taille des particules initialement déposées. Ainsi, pour des durées courtes de photoplatinisation, la totalité du platine déposé n'est pas sondée par XPS ce qui entraîne une sous-estimation de la quantité réellement déposée. Au cours de la photoplatinisation, les particules de 20 nm sont progressivement remplacées par des particules de 2 nm (**figure VIII.5**), ce qui correspond à une taille inférieure à la profondeur analysée par XPS. Les particules déposées après une durée de photoplatinisation suffisante sont donc plus efficacement prises en compte par les mesures XPS. Ceci se traduit tout d'abord par une augmentation de la quantité de platine détecté après environ une heure de photoplatinisation. Au-delà d'une durée de photoplatinisation de deux à quatre heures, les données EDX indiquent que la quantité de platine n'évolue plus significativement mais les images MEB-FEG montrent que les particules de 20 nm sont progressivement remplacées dans leur totalité par des particules de deux nanomètres. L'évolution du ratio XPS Pt/Ti pour des platinisations prolongées n'indique donc pas une augmentation de la quantité totale de platine, mais une contribution croissante des particules de faible dimension.

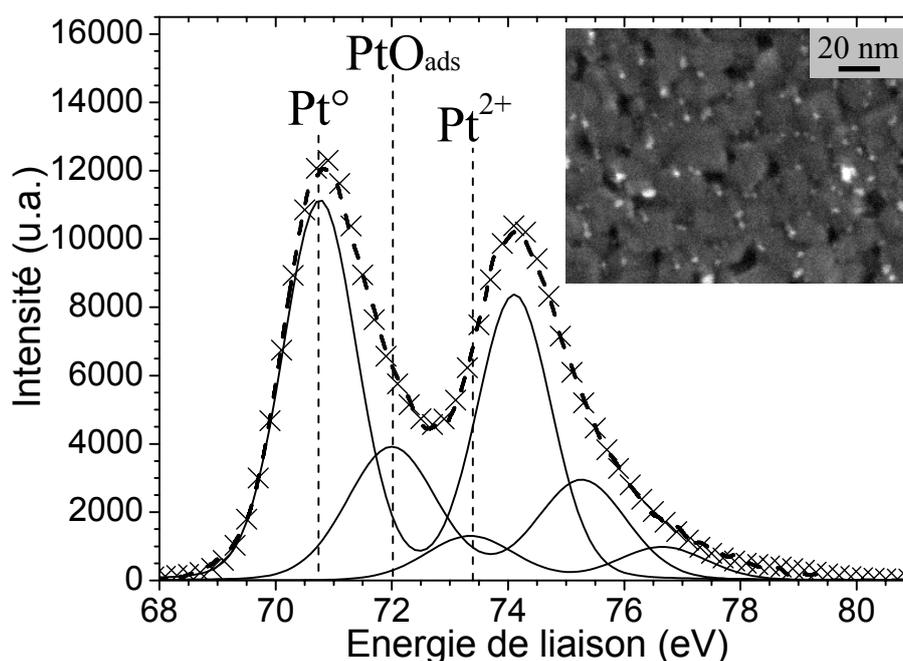


**Figure VIII.7 :** Ratios Pt/Ti calculés d'après les mesures EDX (a) et XPS (b) respectivement dérivées des **figures VIII.3(c) et VIII.6**. Ces ratios ont été normalisés d'après la valeur maximale mesurée après environ quinze heures de photoplatinisation. Les données XPS acquises suivant un angle de 30° ou de 90° par rapport à la surface de l'échantillon ne sont pas différenciées sur cette figure.

#### 4/ Discussion

Nous avons mentionné que les évolutions du degré de métallisation des nanoparticules en fonction de la concentration en CPA dans la solution (**figure VIII.2**) peuvent découler d'effets de taille. La diminution en taille de particules lorsque la concentration en platine décroît pourrait entraîner une diminution de la proportion d'atomes de platine métallique constituant le cœur des particules. Néanmoins, **l'insert de la figure VIII.6** et les images MEB-FEG présentées sur la **figure VIII.5** indiquent que des échantillons majoritairement constitués de particules de 2 nm de diamètre peuvent être très fortement métallisés lorsque la concentration de CPA en solution est élevée. Le degré de métallisation des particules de 2 nm n'est donc pas intrinsèquement lié à la taille mais dépend de facteurs extérieurs tels que la concentration en CPA. Comme expliqué au chapitre II, l'éthanol (ou tout autre agent consommateur de trous) joue un rôle important dans la cinétique de réduction photochimique aboutissant à la formation de nanoparticules métalliques. Rappelons que le CPA est dilué dans un mélange eau/éthanol dont le ratio molaire est constant et égal à 80/20, ce qui signifie que diminuer la concentration en précurseur réduit en particulier le ratio CPA/éthanol. La **figure VIII.4** montre que diminuer la concentration en CPA dans la solution permet d'augmenter le rendement de formation des nanoparticules. Dans le même temps, réduire la concentration en CPA diminue aussi le ratio CPA/eau. Il est possible que cette diminution ralentisse et/ou contrebalance les mécanismes de réduction photochimique en raison du faible potentiel d'oxydation de l'eau (chapitre II). Les différences de degré de métallisation illustrées sur la **figure VIII.2** en fonction de la concentration en CPA pourraient donc découler de mécanismes d'oxydoréduction différant de façon complexe selon la composition des solutions de CPA. Ainsi, une diminution de la concentration en platine dans les solutions entraînerait d'une part une augmentation du rendement de photoplatinisation, mais diminuerait aussi le rendement de réduction (métallisation) des nanoparticules dispersées à la surface du TiO<sub>2</sub>. Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons photoplatinisé durant deux heures une couche mince sol-gel TiO<sub>2</sub> en utilisant une solution de concentration en platine égale à 23 μM. Les images MEB-FEG réalisées sur cet échantillon (**insert de la figure VIII.8**) montrent que les nanoparticules de platine formées au cours de cette photoplatinisation consistent uniquement en de petites particules de 2 nm. Ces nanoparticules exhibent une contribution de la composante Pt<sup>0</sup> égale à environ 65 à 70% du signal XPS du doublet Pt4f (**figure VIII.8**), ce qui correspond à la valeur observée lors de photoplatinisations de trente minutes ou plus en utilisant une solution concentrée à 860 μM (**insert de la figure VIII.6**). Ces observations

montrent que les relations taille/état chimique des nanoparticules de platine reposent sur des mécanismes d'oxydoréduction complexes influencés, entre autre, par la concentration en CPA des solutions eau/éthanol et la durée d'exposition UV. Ces réflexions conduisent à penser que des mécanismes de réduction photocatalytique prenant place en surface des couches  $\text{TiO}_2$  ne sont peut être pas seuls à l'origine de la formation des nanoparticules de platine et que les mécanismes d'oxydoréduction mis en jeu peuvent également prendre place dans la solution liquide. C'est ce que nous avons voulu étudier par la suite.



**Figure VIII.8 :** Spectre XPS d'une couche mince photoplatinisée pendant deux heures à l'aide d'une solution de concentration en CPA égale à  $23 \mu\text{M}$ . Les différents symboles ou traits correspondent au spectre brut ( $\times$ ), aux pics déconvolués (—) et à la somme des pics déconvolués (- -). L'insert correspond à une image MEB-FEG réalisée sur cet échantillon.

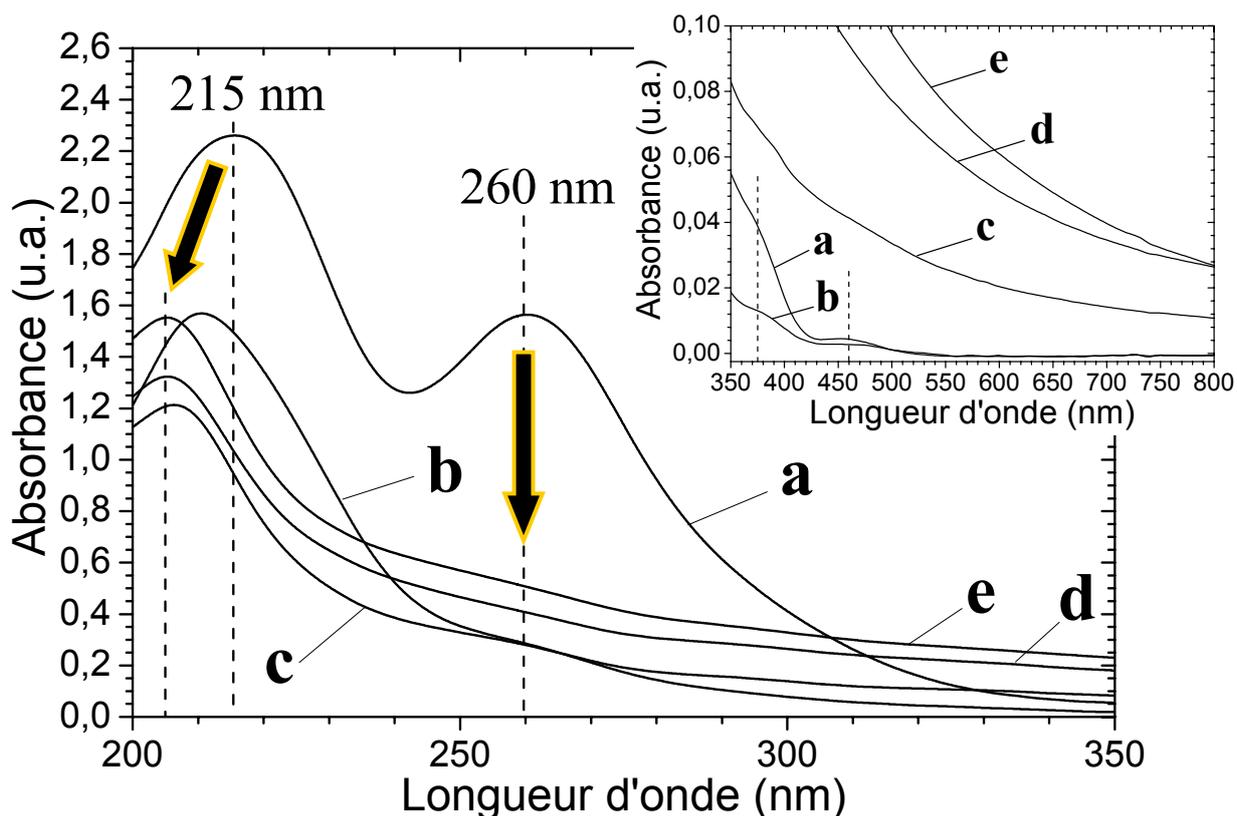
## IV/ Formation de nanoparticules de platine en solution liquide

### 1/ Etude spectroscopique

Après préparation, les solutions de CPA apparaissent transparentes et teintées en jaune. Lors de la photoplatinisation, i.e. en présence d'une couche mince exposée aux UV, cette couleur évolue progressivement vers du jaune-marron quasiment opaque. Cette

évolution pourrait être liée au relargage supposé dans la solution des particules de platine de 20 nm initialement formées en surface du TiO<sub>2</sub>, tel que cela a été suggéré précédemment. La quantité de ces particules est toutefois certainement trop faible pour retenir aussi fortement la solution liquide. Cette observation préliminaire renforce les soupçons que des mécanismes oxydoréductifs peuvent prendre place dans la solution exposée aux UV. D'après certains auteurs, il est possible que la réduction de CPA soit induite par des radicaux intermédiaires produits en solution lors de réactions photocatalytiques prenant place en surface du TiO<sub>2</sub> [2]. Par ailleurs, nous avons mentionné au chapitre II que les complexes métalliques absorbant la lumière dans la gamme spectrale choisie pour l'irradiation sont susceptibles d'être directement réduits par photolyse. Or, d'après la littérature scientifique, le complexe formé lors de la dissolution du CPA en solution aqueuse absorbe la lumière, certes faiblement, dans la gamme des UV-A [3], laquelle recouvre la gamme de longueurs d'onde utilisées pour nos photoplatinisations.

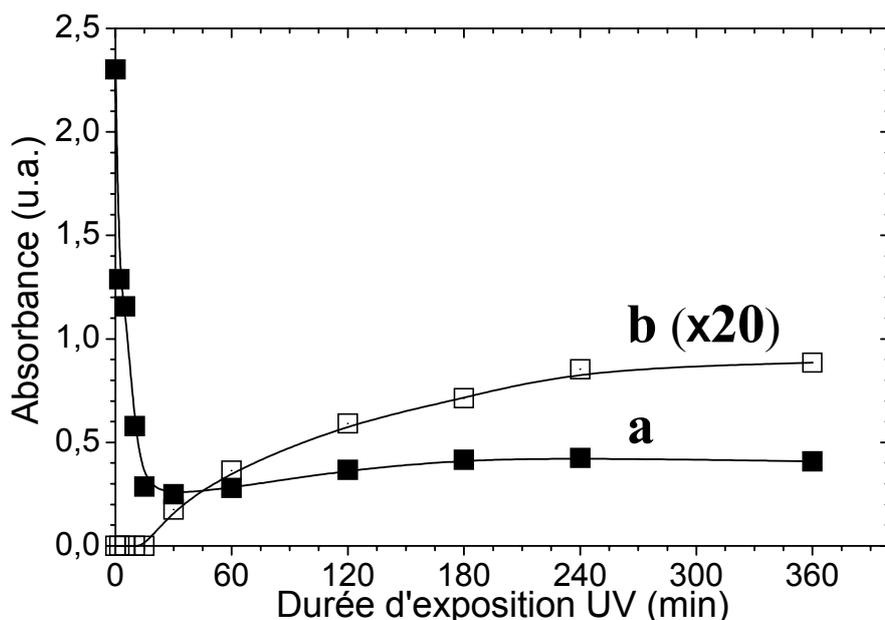
Afin d'approfondir ces arguments, nous avons donc étudié l'évolution spectrale d'une solution irradiée en l'absence de couche mince TiO<sub>2</sub>. Cette irradiation a été réalisée sur une solution de concentration en platine égale à 860 µM dans des conditions similaires à celles opérant durant les photoplatinisations décrites précédemment dans ce chapitre. Lors des mesures spectroscopiques, nous avons constaté la nécessité de diluer la solution étudiée afin d'améliorer la résolution des spectres obtenus, i.e. des solutions trop concentrées absorbent trop le faisceau incident pour permettre une détection précise. Ainsi, un volume de 0,3 ml de la solution est prélevé périodiquement au cours de l'irradiation UV, dilué dans 2,7 ml d'un mélange eau-éthanol de ratio molaire 80/20 (dilution par un facteur 10), puis analysé par spectrométrie UV-Visible. Un volume de solution eau/éthanol pure de même composition est utilisé comme référence pour donner, après soustraction, le spectre d'absorption des molécules présentes dans la solution eau/éthanol/CPA au cours de l'exposition UV. Les spectres acquis après différentes durées d'irradiation UV sont représentés sur la **figure VIII.9**. Avant irradiation (**figure VIII.9(a)**), on observe deux bandes intenses situées à 215 et 260 nm, qui sont attribués aux transferts de charges électroniques métal-ligand du complexe chloroplatinique. Deux autres bandes d'intensité très faible sont aussi présentes à 375 et 460 nm (**insert de la figure VIII.9**). Ces bandes sont assignées aux transitions électroniques  $d \rightarrow d$  [3-7]. Ce spectre confirme que la solution absorbe légèrement le rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde correspondant à l'irradiation UV utilisée lors des photoplatinisations.



**Figure VIII.9 :** Spectres UV-Visible dans la gamme des faibles longueurs d'ondes pour une solution de CPA de concentration 860  $\mu\text{M}$  exposée en l'absence d'échantillon  $\text{TiO}_2$  à un rayonnement UV durant 0 min (a), 15 min (b), 1 h (c), 6 h (d) et 15 h (e). L'insert représente les mêmes spectres dans la gamme de longueur d'onde correspondant au domaine visible. La solution est diluée dix fois pour la mesure.

La **figure VIII.9** montre que la bande située initialement à 260 nm disparaît très rapidement sous irradiation UV et n'est plus détectable après seulement quinze minutes d'exposition. Dans le même temps, la bande localisée à 215 nm se décale à une longueur d'onde de 210 nm (**figure VIII.9(b)**). Pour des durées d'irradiation supérieures, cette bande se stabilise à 205 nm, et la solution commence à absorber dans l'ensemble du domaine visible (**insert de la figure VIII.9**), ce qui corrobore le changement de couleur de la solution mentionné précédemment. D'après la littérature scientifique, la bande située à 205 nm correspond à l'absorption induite par la résonance de plasmon de nanoparticules de platine métallique [8-10]. L'évolution dans le domaine visible (400-800 nm) peut à son tour traduire des effets principalement dus soit à la diffusion optique induite par la formation de nanoparticules dont la taille est supérieure à quelques dizaines de nanomètres, soit à l'absorption produite par des nanoparticules métalliques de dimensions inférieures.

Etant donné que la bande à 205 nm est située à la limite de la plage de détection de notre spectromètre, nous n'avons pu étudier précisément l'évolution de cette bande en fonction de la durée d'exposition UV. Les évolutions de l'absorbance à 260 et 630 nm (cette dernière longueur d'onde a été choisie afin de suivre l'évolution de l'absorption optique dans le domaine visible) en fonction de la durée d'irradiation UV sont représentées à la **figure VIII.10**.



**Figure VIII.10 :** Evolution au cours du temps de l'absorbance relevée à 260 nm (a) et 630 nm (b) pour une solution de concentration en CPA égale à 860  $\mu$ M exposée aux UV.

L'absorbance à 630 nm reste nulle durant une période d'induction de quinze minutes, après quoi elle augmente continûment pendant quatre heures d'irradiation puis sature en intensité. Dans le même temps, comme nous l'avons mentionné précédemment, l'absorbance relevée à 260 nm décroît très fortement au cours des quinze premières minutes d'irradiation UV. Ensuite, elle augmente très légèrement en intensité, puis sature elle aussi après environ quatre heures d'exposition. Des mesures similaires, réalisées en présence d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  dans la solution en cours d'exposition, aboutissent à des résultats identiques à ceux présentés ici. Cette similarité renforce l'hypothèse que l'irradiation UV induit des modifications de la solution de CPA qui ne sont pas nécessairement induites par des mécanismes photocatalytiques.

## 2/ Discussion

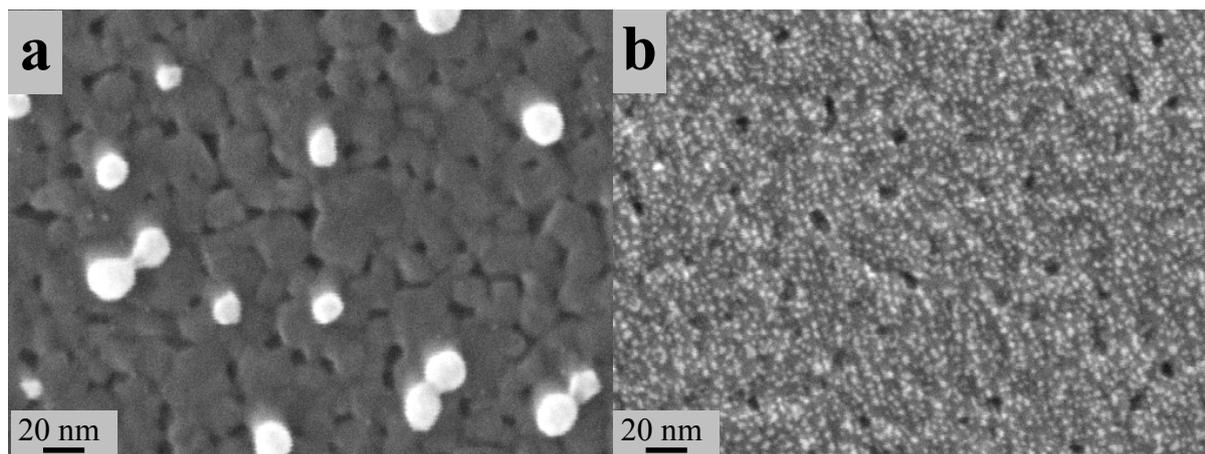
Au cours des dernières décennies, la photochimie de complexes découlant du précurseur CPA a fait l'objet de nombreux travaux (voir par exemple [6,11,12] et les articles cités dans ces références). D'après ces travaux, il apparaît que les complexes de CPA peuvent suivre un mécanisme de réduction photolytique directement induit par la lumière UV. Ce mécanisme met initialement en œuvre une dissociation homolytique photo-induite de la liaison Pt-Cl, ce qui entraîne une première réduction des cations  $\text{Pt}^{4+}$  et la formation de radicaux  $\text{Cl}^\cdot$ . Cette dissociation peut prendre place pour une gamme de longueurs d'ondes d'irradiations étendue allant de 270 à 490 nm. Les radicaux photogénérés peuvent à leur tour réagir avec des agents oxydables, comme par exemple l'éthanol, donnant lieu à la formation de nouveaux radicaux susceptibles de participer à la réduction des cations  $\text{Pt}^{4+}$  et d'induire un mécanisme de réduction en chaîne. De plus, il a été rapporté que la formation photolytique de nanoparticules de platine ne prend place que lorsqu'une majorité de cations  $\text{Pt}^{4+}$  a été réduite en  $\text{Pt}^{2+}$  [11]. Les évolutions représentées sur la **figure VIII.10** semblent illustrer ce mécanisme de réaction en chaîne. Cette figure montre que la formation de nanoparticules de platine métallique, mise en évidence par une augmentation d'absorbance dans le visible (630 nm), n'est initialement pas corrélée avec la disparition de la bande à 260 nm attribuée à la réduction du CPA. En effet, alors qu'aucune absorption ne peut être initialement détectée à 630 nm, la consommation du CPA s'opère très rapidement au cours des premières minutes d'exposition UV. Ce décalage temporel traduit probablement une réduction initiale des cations  $\text{Pt}^{4+}$  en  $\text{Pt}^{2+}$  sans formation de particules  $\text{Pt}^\circ$ . Dans le même temps, la bande située initialement à 215 nm se décale à 210 nm (**figure VIII.9**). Cette nouvelle position correspond probablement à l'absorption optique caractéristique des cations  $\text{Pt}^{2+}$ . Après une quinzaine de minutes d'exposition, durée qui semble nécessaire pour former une quantité suffisante de cations  $\text{Pt}^{2+}$ , l'apparition de la bande à 205 nm corrélée à l'augmentation d'absorbance dans le domaine visible suggèrent que la formation de nanoparticules de platine métallique prend part graduellement. La très faible augmentation d'absorbance à 260 nm observée dans le même temps semble découler d'une part de l'apparition de la bande à 205 nm, dont la base empiète sur cette longueur d'onde, et d'autre part de l'augmentation d'absorbance sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée ici, que nous attribuons à des effets de diffusion ou d'absorption induits par les nanoparticules métalliques formées en solution. Finalement, les **figures VIII.9 et VIII.10** suggèrent que la formation de ces particules arrive à complétion après environ quatre heures d'exposition. Les évolutions observées pour des durées supérieures semblent en effet négligeables.

En conclusion, l'analyse des données spectroscopique suggère qu'une exposition aux UV des solutions de CPA se traduit par un mécanisme de réduction photolytique. Ainsi, la dispersion de nanoparticules de platine illustrée par les **figures VIII.1 et VIII.5** ne semble pas impliquer un mécanisme principal de réduction photocatalytique, comme cela est usuellement proposé dans le cas de photocatalyseurs en poudre, mais elle procède plus probablement via la formation d'une suspension colloïdale de nanoparticules métalliques suivie de l'adsorption de ces particules à la surface des couches minces TiO<sub>2</sub>. Afin de trancher définitivement sur la nature photolytique ou photocatalytique des mécanismes impliqués, il nous a toutefois semblé utile de réaliser des études complémentaires.

## **V/ Etude des nanoparticules formées en solution**

### *1/ Morphologie et nature chimique des nanoparticules de platine*

Pour mener les études qui suivent, nous avons mis au point un protocole de platinisation de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> permettant de nous affranchir totalement de réactions photocatalytiques. Dans un premier temps, la solution (860 µM de CPA) est irradiée en l'absence de TiO<sub>2</sub> afin de former des nanoparticules de platine en solution. Une couche mince TiO<sub>2</sub> est ensuite immergée dans la solution pré-insolée, en l'absence de rayonnement UV, dans le but d'adsorber les particules formées en solution. Lors de l'immersion, la couche de TiO<sub>2</sub> est disposée de façon identique à ce qui était pratiqué lors des expériences de photoplatinisation antérieures, i.e. la face recouverte de TiO<sub>2</sub> est orientée vers le fond du bécher contenant la suspension colloïdale de platine, ce qui permet ainsi de comparer objectivement les deux protocoles. Nous nous sommes inspirés des études précédentes afin de choisir la durée de pré-insolation. Dans le cas d'une solution de concentration en platine égale à 860 µM, nous avons vu qu'une durée de photoplatinisation courte engendrait principalement des particules d'environ 20 nm de diamètre, tandis qu'une durée de photoplatinisation longue aboutissait à la présence exclusive de particules dont la taille est 2 nm. Nous avons donc choisi de pré-insoler la solution durant quarante cinq minutes ou quinze heures. La durée d'adsorption des particules sur le TiO<sub>2</sub>, i.e. la durée d'immersion de la couche TiO<sub>2</sub>, est initialement fixée à cinq minutes. L'influence de cette durée sera étudiée par la suite. La **figure VIII.11** présente des images MEB-FEG de couches minces TiO<sub>2</sub> immergées dans ces conditions.



**Figure VIII.11 :** Images MEB-FEG de couches minces TiO<sub>2</sub> immergées pendant 5 min en l'absence d'UV dans une solution de concentration en platine égale à 860 μM préalablement photolysée durant 45 min (a) et 15 h (b).

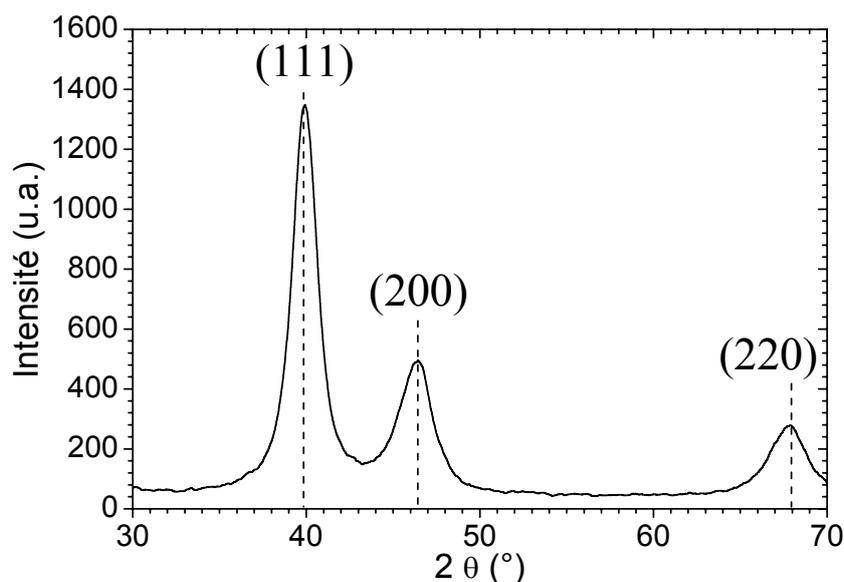
Ces images montrent qu'après une durée de pré-insolation UV courte (quarante cinq minutes), des particules de platine d'environ 10 à 20 nm de diamètre sont dispersées à la surface du TiO<sub>2</sub> (**figure VIII.11(a)**). La dispersion de ces particules est tout à fait similaire à ce qui était observé précédemment après une durée de photoplatinisation courte (**figures VIII.1(c) et VIII.5(a) et (b)**), mais aucune particule de 2 nm n'est détectable. Lorsque la durée de pré-insolation est de quinze heures, seules des particules dont la taille est d'environ 2 nm sont présentes à la surface du TiO<sub>2</sub> (**figure VIII.11(b)**), comme cela était précédemment le cas après une photoplatinisation de longue durée (**figures VIII.5(g) et (h)**). De plus, l'image représentée sur la **figure VIII.11(b)** montre que ce protocole de platinisation en deux étapes permet d'obtenir une dispersion très homogène des particules ce qui n'était pas le cas après une photoplatinisation de quinze heures. Finalement, ces images montrent que l'adsorption des nanoparticules de platine à la surface du TiO<sub>2</sub> est très rapide puisqu'elles sont déjà présentes en quantité significative après seulement cinq minutes d'adsorption. Des analyses XPS ont également été réalisées sur les échantillons illustrés sur la **figure VIII.11**. Ces études montrent que, pour les deux durées de pré-insolation étudiées, les particules adsorbées à la surface du TiO<sub>2</sub> exhibent une contribution de la composante Pt<sup>0</sup> d'environ 65 à 70% de la contribution totale du pic Pt4f (non illustré ici). Cette valeur est en très bon accord avec celle mentionnée précédemment pour des nanoparticules obtenues par photoplatinisation.

Toutes ces observations montrent qu'un protocole en deux étapes, basé sur une pré-insolation de la solution de CPA suivie d'une adsorption en l'absence d'UV, conduit à la dispersion de particules de platine dont l'état chimique et la morphologie sont similaires à ceux obtenus après une photoplatinisation en une étape. Ces observations confirment donc que la platinisation de nos couches minces ne requiert pas nécessairement un mécanisme de

réduction photocatalytique et que, dans nos conditions, le mécanisme prédominant est certainement basé sur un processus de réduction photolytique en solution. Par ailleurs, par rapport au processus de photoplatinisation décrit précédemment, le processus en deux étapes présente un intérêt majeur puisqu'il permet de disperser sélectivement des particules de 10-20 nm ou de 2 nm de diamètre, tout en favorisant une distribution homogène de ces particules. Nous avons donc tiré profit de ce processus pour approfondir notre connaissance des particules formées en solution liquide.

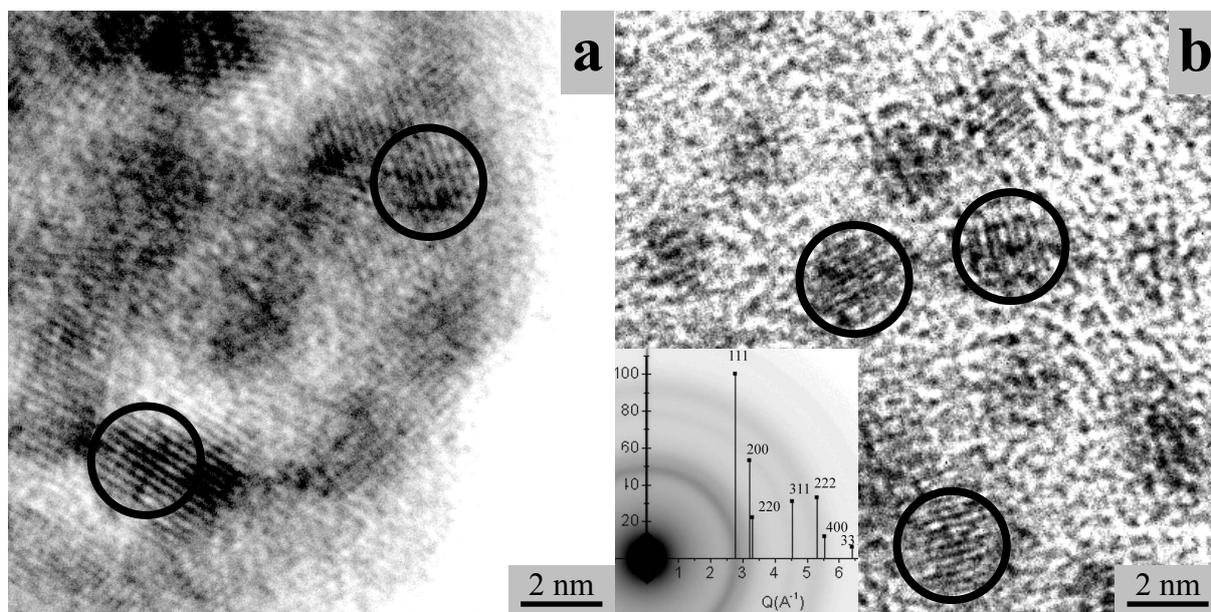
### 2/ Propriétés structurales des nanoparticules de platine

Nous avons tout d'abord tiré avantage du protocole d'élaboration de suspensions colloïdales pour analyser les nanoparticules de platine par XRD. Pour ce faire, une solution de concentration en CPA égale à 860  $\mu\text{M}$  a tout d'abord été exposée aux UV durant quinze heures, puis le solvant a été évaporé en condition ambiante. Le diffractogramme X obtenu sur l'extrait sec montre la présence de trois pics situés à des valeurs en  $2\theta$  égales à  $39,76^\circ$ ,  $46,24^\circ$  et  $67,46^\circ$  (**figure VIII.12**). D'après la fiche ICDD n°01-071-3756, la position et l'intensité relative des ces pics permet de les assigner respectivement aux plans cristallographique (111), (200) et (220) caractéristiques de la phase cristalline cubique à face centrée du platine métallique. Cette observation est en accord avec le fort degré de métallisation mis en évidence par XPS, et indique aussi que les nanoparticules de platine sont cristallisées dans la même phase que le matériau massif. De plus, l'utilisation de la formule de *Debye-Scherrer* permet d'estimer une taille de cristallites moyenne d'environ 3-4 nm, ce qui est en relativement bon accord avec la taille précédemment mise en évidence par MEB-FEG.



**Figure VIII.12 :** Diffractogramme X d'une poudre de platine obtenue à partir d'une solution de CPA (860  $\mu\text{M}$ ) photolysée pendant 15 h.

Des analyses par TEM ont également été réalisées en déposant une goutte de solution photolysée sur un porte échantillon constitué d'une membrane en carbone. Des particules formées après une photolyse de quarante cinq minutes et de quinze heures sont représentées sur la **figure VIII.13**.



**Figure VIII.13 :** Images TEM de nanoparticules de platine formées par réduction photolytique d'une solution de CPA (860  $\mu\text{M}$ ) durant 45 min (**a**) et 15 h (**b**). Les cercles indiquent des nanoparticules monocristallines de platine. L'insert de la figure (**b**) correspond au cliché de diffraction électronique (SAED) réalisé sur les nanoparticules de platine.

Après quinze heures de photolyse, on observe sur l'image TEM des particules dont la taille est d'environ 2 nm (cercles dans la **figure VIII.13(b)**), et le cliché de diffraction électronique associée à cette image indique que ces particules consistent en des monocristaux de structure cubique à face centrée (**insert de la figure VIII.13(b)**). L'état cristallin de ces nanoparticules peut aussi être apprécié sur l'image représentée à la **figure VIII.13(b)** par la visualisation de plans cristallographiques. Après quarante cinq minutes de photolyse, les plans cristallographiques sont également observés sur la **figure VIII.13(a)** (cercles), et leurs orientations suivant différentes directions indiquent que les particules d'environ 20 nm de diamètre consistent en des agrégats polycristallins. On observe sur cette figure que les particules primaires constituant ces agrégats ont un diamètre de deux nanomètres. En d'autres termes, ces observations semblent indiquer, qu'agrégées ou non, les particules de platines

consistent uniquement en des cristallites dont la taille est de 2 nm. Cette observation peut à son tour expliquer pourquoi, dans le cas d'une solution de concentration en CPA égale à 860  $\mu\text{M}$ , les données XPS indiquent une contribution relative des atomes de platine métallique constante (65-70%) quelle que soit la taille mesurée à partir des images MEB-FEG. D'après notre analyse des données XPS, nous faisons l'hypothèse que les nanoparticules de platine sont composées d'un cœur de platine métallique entouré d'une couche d'éléments adsorbés en surface (oxygène ou groupements hydroxyles). Le ratio entre espèces métalliques et espèces adsorbées est donc relié au ratio entre volume et surface des particules, i.e. à la taille des particules. Les espèces adsorbées le sont plus probablement à la surface des particules primaires de 2 nm, plutôt qu'à la surface des agrégats de 20 nm (dans le cas d'une photolyse de quarante cinq minutes), ce qui conditionne donc un ratio entre espèces métalliques et espèces adsorbées indépendant des conditions de platinisation conduisant à des tailles apparentes variables des particules.

### 3/ Discussion

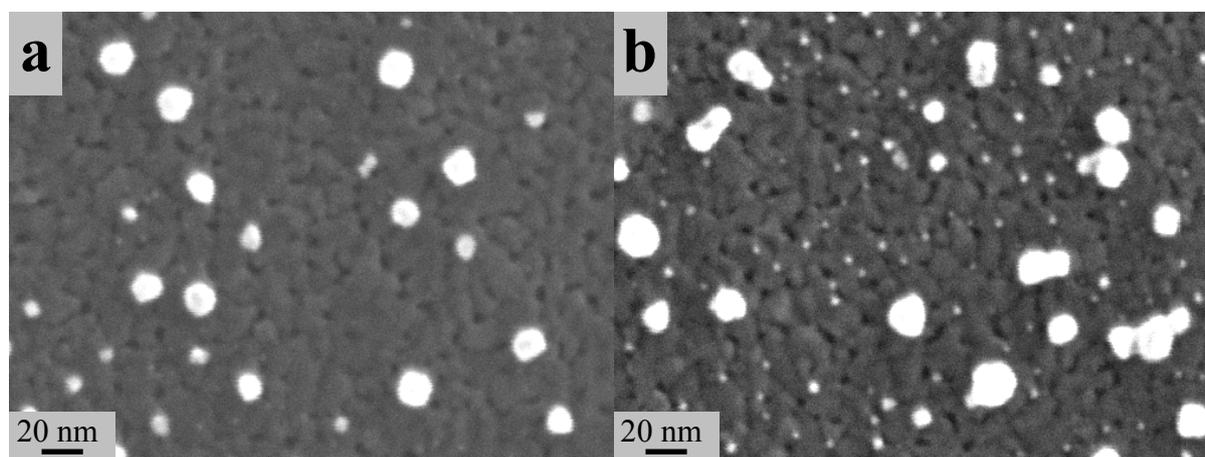
L'ensemble des analyses présentées dans ce chapitre permet de conclure que la photoplatinisation de nos couches  $\text{TiO}_2$  relève essentiellement d'un mécanisme multiétapes de réduction photolytique prenant place dans les solutions de CPA. Après une courte première étape correspondant à la réduction préliminaire des cations  $\text{Pt}^{4+}$  en cations  $\text{Pt}^{2+}$ , la réaction en solution liquide conduit à la réduction totale des cations en atomes de platine. L'agglomération d'atomes de platine voisins va entraîner la formation de noyaux de cristallisation (nucléi) en solution liquide. Nous avons vu au chapitre V que les nucléi dont la taille est insuffisante seront dissous, tandis que ceux de dimension supérieure seront dans un état d'équilibre métastable en raison de leur faible dimension, laquelle induit une très forte énergie de surface. Dans le but d'augmenter leur stabilité, les nucléi croissent ou s'agglomèrent, ce qui permet de diminuer l'énergie surfacique des particules obtenues. Les mécanismes de croissance nécessitent généralement un apport énergétique externe afin de permettre la coalescence des nucléi. Dans notre cas, il semble que l'énergie lumineuse ne soit pas suffisante pour entraîner la coalescence des nucléi car même après plusieurs heures d'exposition UV, nos images MEB-FEG ne montrent aucune augmentation sensible de la taille (2 nm) des particules primaires. Afin de minimiser leur énergie surfacique, les particules de 2 nm, qui correspondent probablement aux nucléi initiaux, vont donc plus probablement s'agglomérer en solution, ce qui est illustré par notre étude TEM après un temps de photolyse

de quarante cinq minutes. Cette agglomération est en accord avec la tendance connue qu'ont les suspensions de nanoparticules de platine à former des agrégats en l'absence d'additifs stabilisants [13]. Dans le cas de solutions de faible concentration en CPA (23  $\mu\text{M}$  vs 860  $\mu\text{M}$ ), la densité de particule en solution est réduite. En raison d'une plus grande distance entre nucléi en solution, la probabilité de contact devient donc trop faible pour permettre l'agglomération et nos études MEB-FEG montrent que la taille de particule reste très petite. Le fort degré d'oxydation de surface mis en évidence dans ces conditions pourrait quant à lui, soit réduire l'affinité mutuelle de ces particules ou encore traduire un état électriquement non neutre conduisant à une répulsion électrostatique entre les particules, soit découler d'un mécanisme de minimisation de l'énergie de surface.

Par ailleurs, nos expériences montrent que les agglomérats de 20 nm formés après une photolyse courte ne sont pas stables au cours de l'exposition UV. Il semble que cette exposition se traduise par la dissociation des agglomérats et la régénération des petites particules individuelles de 2 nm. Il est connu que les nanoparticules de métal nobles exhibent une forte activité photochimique, en raison de leur ratio surface/volume élevé et de leurs propriétés électroniques non usuelles (chapitre II). Dans le cas de nanoparticules d'argent, il a été montré que cette activité photochimique promeut la fragmentation d'agrégats métalliques lorsque ceux-ci sont soumis à une radiation UV en solution liquide [14,15]. Ces mécanismes semblent provenir de la génération photo-induite d'électrons au sein des nanoparticules d'argent. Les électrons déstabilisent les agrégats et induisent leur fragmentation, conduisant à la séparation des particules primaires initialement agrégées. Ce mécanisme de fragmentation semble extrapolable à nos particules de platine. Un mécanisme de fragmentation en solution liquide expliquerait tout d'abord pourquoi les échantillons immergés dans une solution précédemment exposée aux UV pendant quinze heures sont exclusivement recouverts de nanoparticules de 2 nm (**figure VIII.11(b)**) alors qu'une photolyse préliminaire de quarante cinq minutes conduit à des particules de 20 nm (**figure VIII.11(a)**). La fragmentation peut aussi se produire en surface des couches  $\text{TiO}_2$ , ce qui expliquerait pourquoi les agrégats de 20 nm adsorbés après une première étape de photoplatinisation disparaissent au cours d'une exposition UV prolongée (**figures VIII.5(b), (d), (f) et (g)**). Cette fragmentation de surface expliquerait aussi l'agrégation 3D, croissante au cours de l'exposition UV, des nanoparticules de 2 nm (**figures VIII.5(a), (c), (e) et (h)**). Ainsi, les îlots de nanoparticules de 2 nm observés sur les **figures VIII.5(c) et (e)** illustreraient les prémices de cette fragmentation de surface conduisant au recouvrement exclusif de particules de 2 nm illustré sur la **figure VIII.5(h)**. Il est à noter que, à notre connaissance, la fragmentation photochimique de nanoparticules de

platine n'a jamais été rapportée dans la littérature. Pour des nanoparticules d'argent, cette fragmentation photochimique est induite par la forte absorption, à environ 400 nm, résultant d'effets de résonance de plasmon de surface [14,15]. Cette bande de plasmon empiète sur la gamme de longueurs d'onde d'irradiation utilisée par les auteurs. Dans notre cas, la longueur d'onde d'absorption due à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules de platine est située à environ 200 nm, tandis que la longueur d'onde d'irradiation est d'environ 365 nm. Cet écart semble très important, mais les spectres illustrés sur la **figure VIII.9** montrent aussi que la bande de plasmon empiète largement sur la gamme spectrale à plus haute longueur d'onde. En tout état de cause, des études complémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre comment se déroule la fragmentation dans nos conditions.

Dans le but de renforcer l'hypothèse d'une fragmentation photo-induite des nanoparticules de platine dispersées à la surface de couches minces TiO<sub>2</sub>, des agrégats de platine de 20 nm de diamètre ont été dispersés à la surface d'une couche de TiO<sub>2</sub> par adsorption post-photolyse selon les conditions illustrées sur la **figure VIII.11(a)**. Ensuite, l'échantillon a été immergé dans un mélange eau/éthanol de ratio molaire 80/20 ne contenant pas de CPA, puis le tout a été exposé aux UV durant quinze heures. Les particules présentes à la surface du TiO<sub>2</sub> avant et après irradiation UV sont observables sur les images MEB-FEG représentées à la **figure VIII.14**.



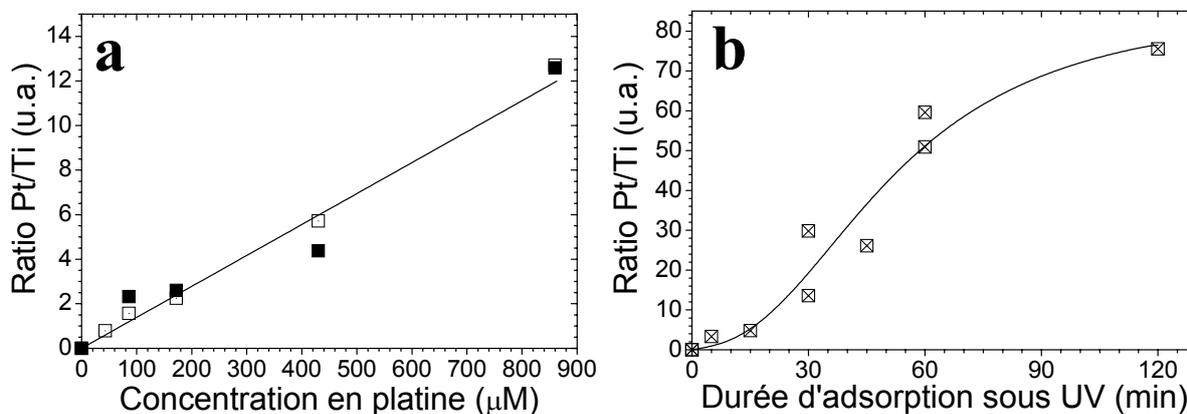
**Figure VIII.14 :** Images MEB-FEG de particules de platine adsorbées après une étape de photolyse de 45 min (**a**) puis exposées aux UV pendant 15 h (**b**) en présence d'un mélange eau/éthanol de ratio molaire 80/20 sans CPA.

Conformément à ce que nous avons observé précédemment, les particules présentes avant irradiation consistent exclusivement en des agrégats d'environ 20 nm de diamètre (**figure VIII.14(a)**). Après exposition UV, on observe sur la **figure VIII.14(b)** la présence de particules de 2 nm de diamètre. Etant donné que l'exposition est réalisée en l'absence de CPA dans la solution, ces toutes petites particules ne peuvent provenir d'une nouvelle réduction photolytique en solution. Il semble donc que l'apparition de ces particules de très faible dimension ne puisse découler que d'une dissociation des agrégats initialement présents. Cependant, une comparaison entre les **figures VIII.14(a) et (b)** ne montre aucune diminution significative du nombre d'agrégats initialement présents en surface du TiO<sub>2</sub>. Cette expérience ne prouve donc pas totalement la réalité d'une fragmentation de surface et des études ultérieures demeurent nécessaires.

## **VI/ Etude de différents processus de dispersion post-photolyse**

Les études précédentes ont permis d'établir que la formation des nanoparticules de platine relève probablement d'un mécanisme de réduction photolytique du CPA en solution liquide. Lors du premier protocole de photoplatinisation présenté dans ce chapitre, les particules sont susceptibles de s'adsorber in-situ à la surface du TiO<sub>2</sub> au cours de leur formation en solution. Nous avons montré que ce processus permet un contrôle aisé du taux de particules adsorbées mais qu'il ne permet pas un dépôt sélectif des particules de 2 nm ou 20 nm. A l'inverse, nous avons montré dans la suite de ce chapitre qu'un dépôt sélectif peut être réalisé par adsorption post-photolyse. Si cette adsorption a pour le moment été étudiée ponctuellement en l'absence d'UV, elle peut être également réalisée sous exposition UV. Ceci donne accès à tout un panel de protocoles de platinisation que nous avons cherché à approfondir dans ce qui suit. Dans un premier temps, nous avons cherché à faire varier la quantité de particules de platine de 2 nm adsorbées en utilisant une solution de concentration en CPA égale à 860 µM, photolysée durant quinze heures, puis diluée en concentrations variables. Un échantillon est ensuite immergé durant cinq minutes dans les différentes solutions, sous irradiation UV ou non. La **figure VIII.15(a)** représente l'évolution du ratio Pt/Ti mesuré par EDX en fonction de la concentration en platine dans la solution pré-photolysée. On constate sur cette figure que la quantité de platine adsorbé à la surface du TiO<sub>2</sub> augmente linéairement avec la concentration en platine dans la solution. La faible dispersion

des points expérimentaux illustrés sur cette figure démontre un protocole robuste autorisant un contrôle précis de la quantité de platine déposé. De plus, cette figure montre que l'adsorption des particules de 2 nm de diamètre ne semble pas influencée par la présence ou non d'UV au cours de l'adsorption.



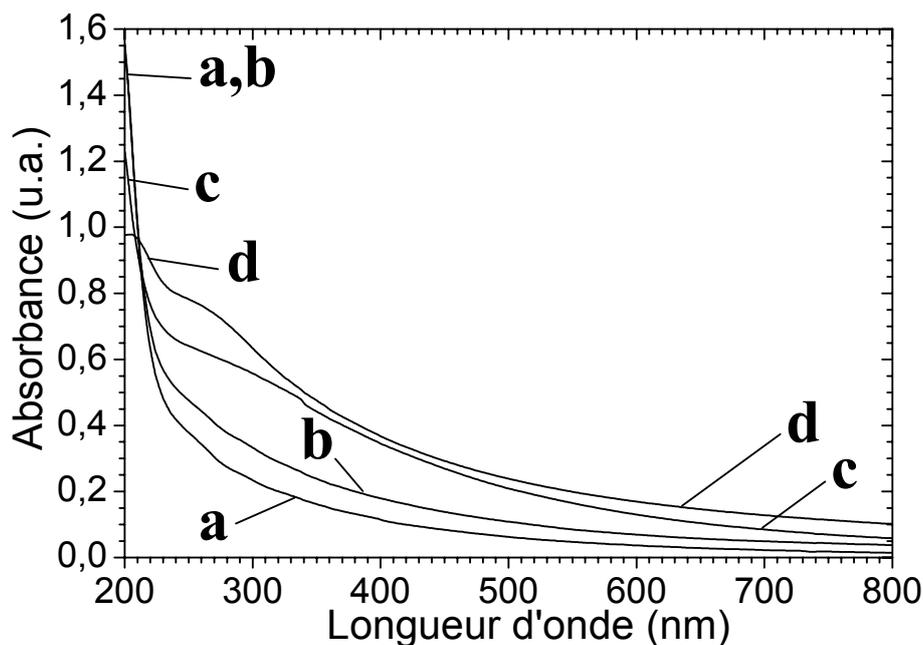
**Figure VIII.15 :** Ratios Pt/Ti calculés par EDX dans le cas de couches  $\text{TiO}_2$  immergées durant cinq minutes en présence (symboles pleins) ou non (symboles creux) de lumière UV dans une solution de CPA ( $860 \mu\text{M}$ ) préalablement photolysées durant 15 h puis diluée à concentration variable (a). Ratios Pt/Ti calculés par EDX dans le cas de couches  $\text{TiO}_2$  immergées sous UV durant différentes durées dans une solution de CPA ( $860 \mu\text{M}$ ) préalablement photolysée pendant 45 min (b).

Par ailleurs, il est aussi possible de faire varier simplement la quantité de platine adsorbé en jouant sur la durée d'adsorption. C'est ce que nous avons validé dans le cas d'une solution ( $860 \mu\text{M}$ ) pré-photolysée pendant quarante cinq minutes (**figure VIII.15(b)**). Nous avons vu que cette pré-photolyse de courte durée conduit à la dispersion de particules d'environ 20 nm. La **figure VIII.15(b)** montre que l'adsorption post-photolyse de ces particules peut être aisément contrôlée en jouant sur la durée d'adsorption. Toutefois, nous avons constaté que l'adsorption de ces particules en grande quantité ne peut se faire qu'à condition que la couche mince soit irradiée sous UV au cours de l'immersion. Dans le cas contraire, la quantité de particules déposées est extrêmement faible (non illustré ici). Pour ces particules de 20 nm, nous ne pouvons pas exclure que des mécanismes photocatalytiques participent à l'adsorption post-photolyse. Rappelons que lors de son immersion, la couche mince  $\text{TiO}_2$  est systématiquement orientée vers le bas du bécher. Il est donc possible que la gravité annihile l'adsorption naturelle, i.e. en l'absence d'UV, des particules de platine de 20 nm. Lorsque la couche  $\text{TiO}_2$  est exposée à la lumière UV, des charges positives et négatives

photo-induites apparaissent à la surface du film. Ces charges de surfaces peuvent favoriser une attraction électrostatique des nanoparticules de platine et promouvoir leur fixation à la surface du film. A l'inverse, lorsque la solution de CPA est pré-photolysée durant quinze heures, il est possible que la très faible taille des nanoparticules (2 nm) rende les effets de gravité négligeables lors de l'adsorption avec ou sans UV, expliquant ainsi l'absence de différence illustrée sur la **figure VIII.15(a)**.

## **VII/ Stabilité des suspensions colloïdales formées par photolyse**

Dans un passé récent, la préparation de nanoparticules de platine en suspension colloïdale a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Comme mentionné au chapitre II, de telles suspensions sont souvent préparées à l'aide de procédés chimiques [1,8] ou photochimiques [6,12] nécessitant généralement l'utilisation d'agents polymériques. Ces agents participent à la réduction des cations  $Pt^{4+}$  et jouent un rôle bénéfique en stabilisant les suspensions colloïdales ainsi formées. Ils peuvent toutefois altérer les propriétés de surface des nanoparticules métalliques. Les travaux présentés dans ce chapitre ouvrent donc de nouvelles perspectives de préparation et d'application des nanoparticules de platine en proposant des protocoles simplifiés n'utilisant pas d'additifs polymériques. Toutefois, afin de positionner nos protocoles par rapport à l'état de l'art, il est important d'évaluer la stabilité de nos suspensions colloïdales. Nous avons étudié par spectrométrie UV-Visible la stabilité d'une suspension formée par photolyse d'une solution de CPA (860  $\mu$ M) durant quinze heures. La **figure VIII.16** représente les spectres réalisés sur cette suspension au cours d'un vieillissement prolongé.

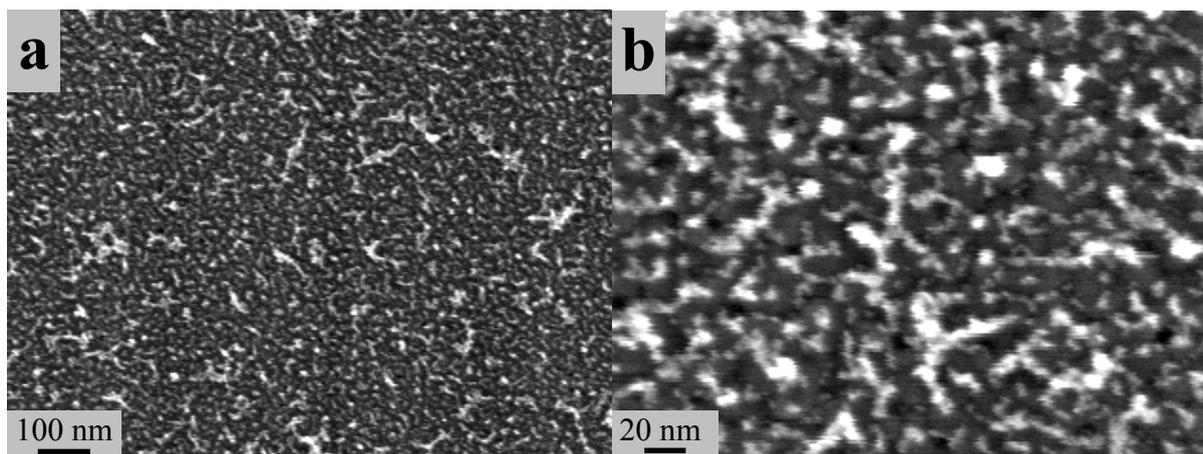


**Figure VIII.16 :** Spectres UV-Visible d'une solution de CPA (860  $\mu\text{M}$ ) photolysée durant 15 h (a), puis stockée dans un flacon et maintenue sous lumière ambiante durant 10 h (b), 36 h (c) et une centaine de jours (d). La solution est diluée dix fois pour la mesure.

Le spectre réalisé sur la solution fraîchement préparée (**figure VIII.16(a)**) exhibe une bande intense située à environ 205 nm, assignée à l'absorption de plasmon de surface des nanoparticules de platine, ainsi qu'une queue d'absorbance s'étendant sur l'ensemble du spectre visible. La taille des particules constituant cette suspension colloïdale étant d'environ 2 nm, ceci exclut la possibilité que l'absorbance à haute longueur d'onde soit due à des effets de diffusion. Celle-ci est donc plus probablement liée à l'absorption optique induite par la présence des nanoparticules métalliques. Dix heures après élaboration, la forme du spectre n'a guère évolué, et l'on remarque juste une légère augmentation de l'absorbance étendue sur l'ensemble du spectre (**figure VIII.16(b)**). Trente six heures après la fin de la photolyse, la solution change de couleur et devient noire-marron opaque. Cette évolution se traduit par une forte augmentation de l'absorption étendue sur l'ensemble du spectre ainsi que la diminution d'intensité de la bande à 205 nm et l'apparition d'un deuxième maximum d'absorbance, relativement large et de faible intensité, centré autour de 300 nm (**figure VIII.16(c)**). Après un vieillissement de très longue durée (une centaine de jours), l'absorption dans la gamme du rayonnement visible n'a que très faiblement évolué, mais le premier maximum d'absorbance à 205 nm apparaît moins intense et plus large tandis que le deuxième maximum apparaît plus marqué et nouvellement centré à 300 nm (**figure VIII.16(d)**). Nous avons vu au chapitre II que des particules métalliques de forme allongée possèdent deux fréquences de résonance dues au plasmon de surface, la résonance apparaissant à plus haute longueur d'onde

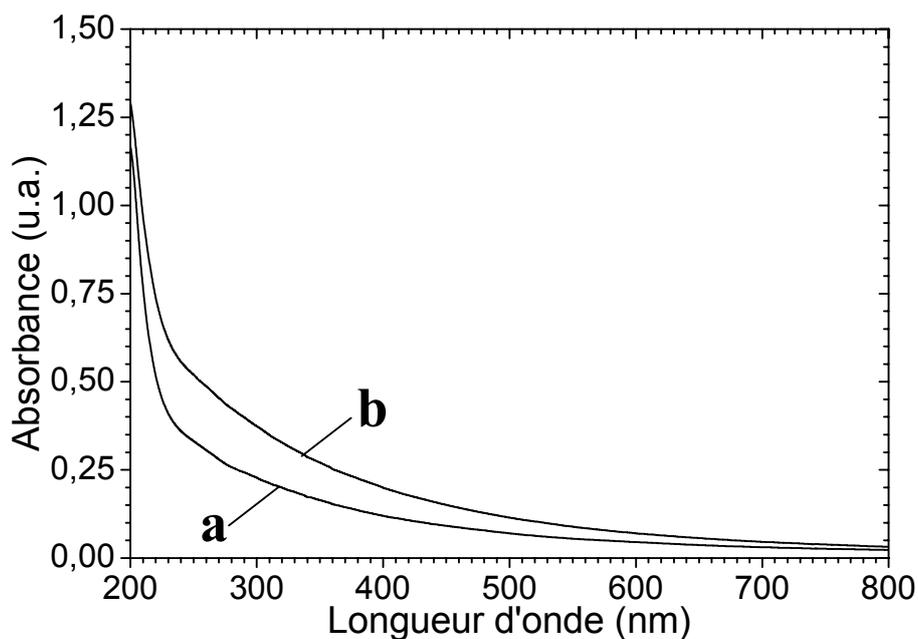
correspondant au grand axe de ces particules. Il est ainsi possible que la nouvelle bande qui apparaît à environ 300 nm soit due à un allongement des nanoparticules initialement sphériques. Bien que située à la limite de détection de notre spectromètre, ce qui empêche toute analyse quantitative, la bande située à environ 205 nm semble suivre une évolution confirmant cette hypothèse. Sa décroissance en intensité pourrait tout d'abord traduire une diminution du nombre de particules métalliques en solution due à la décantation de la suspension colloïdale. Cependant, nous avons constaté que, même après une centaine de jours de vieillissement, aucun décantât n'est visible dans le flacon contenant la solution. Cette observation indique donc que la suspension obtenue lors d'une photolyse de quinze heures est rhéologiquement stable sur une longue période. Ainsi, la diminution d'intensité de la bande à 205 nm accompagnée de l'apparition d'une bande vers 300 nm semblent attribuables à l'allongement des particules initialement sphériques. Dans ce cas, la longueur d'onde de plasmon de 205 nm correspondrait à la résonance caractéristique du petit axe des particules allongées. Enfin, l'élargissement de cette bande au cours du vieillissement, corrélée à la largeur relativement importante du deuxième maximum d'absorbance, pourrait traduire un élargissement dans la répartition de taille des particules au cours du vieillissement.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons immergé durant cinq minutes en l'absence d'illumination UV une couche mince sol-gel TiO<sub>2</sub> dans la solution vieillie sur le long terme. La **figure VIII.17** montre les images MEB-FEG réalisées sur cet échantillon. Cette figure montre une forte dispersion de la taille des particules, laquelle pourrait expliquer en partie les évolutions spectrales au cours du vieillissement constatées sur la **figure VIII.16**. On observe sur l'image à faible grandissement (**figure VIII.17(a)**) la présence de particules de structure plutôt filamenteuses à la surface du TiO<sub>2</sub>. L'image à fort grandissement confirme cette forme (**figure VIII.17(b)**) mais la qualité de cette image ne permet pas de déterminer si les particules consistent en des agglomérats longitudinaux des particules initiales de 2 nm de diamètre ou si ces structures traduisent une véritable évolution morphologique des particules initiales. Afin de progresser dans cette analyse, nous pouvons faire un parallèle avec les spectres réalisés précédemment sur des particules sphériques (**figure VIII.9**). Lorsque la formation de particules métallique devient prépondérante, les particules de 20 nm formées après une heure de photolyse (**figure VIII.9(c)**) présentent un spectre très similaire (présence et localisation des bandes d'adsorption) à celui obtenu pour des particules de 2 nm formées après quinze heures de photolyse (**figure VIII.9(e)**). Cette observation suggère qu'une agglomération ne modifie pas la forme des spectres. Ainsi, les données des **figures VIII.16 et VIII.17** semblent plutôt traduire une véritable évolution morphologique des particules de platine liée à leur allongement en cours de vieillissement.



**Figure VIII.17 :** Images MEB-FEG à faible (**a**,  $\times 50000$ ) et à fort grandissement (**b**,  $\times 200000$ ) d'une couche mince  $\text{TiO}_2$  immergée durant 5 min dans une solution de CPA ( $860 \mu\text{M}$ ) préalablement photolysée durant 15 h puis stockée pendant une centaine de jours.

Nous avons mentionné précédemment que des charges photo-induites peuvent entraîner la dissociation des agrégats de platine. Il est alors envisageable que ces charges permettent également une stabilisation des suspensions colloïdale générées par photolyse via des effets de répulsion électrostatique. En d'autres termes, il est possible que le maintien de la solution sous irradiation UV permette de stabiliser les suspensions colloïdales de nanoparticules de platine de 2 nm de diamètre. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons photolysé une solution de CPA ( $860 \mu\text{M}$ ) et nous avons réalisé des spectres UV-Visible après quinze heures et quatre jours d'exposition UV. On constate sur la **figure VIII.18** que même après quatre jours de vieillissement sous UV la forme des spectres n'a pas fortement évolué. Les différences de spectres sont similaires à ce qui est observé après seulement dix heures de vieillissement en bouteille en l'absence d'UV (**figures VIII.16(a) et (b)**). De plus, nous avons observé qu'au cours de l'exposition UV le solvant tend à s'évaporer lentement, ce qui n'est pas le cas lors d'un stockage en bouteille. Après quatre jours d'exposition UV, le taux d'évaporation est d'environ 20 % volumique et la reconcentration correspondante des espèces en solution peut expliquer les faibles variations illustrées sur la **figure VIII.18**. D'après ces observations, il semble donc que l'irradiation UV permette de stabiliser les suspensions colloïdales sur un laps de temps important, similairement à l'effet produit par des additifs polymériques. Ainsi, cette nouvelle observation semble valider l'hypothèse d'une génération photo-induite de charges au sein des nanoparticules de platine, lesquelles seraient non seulement à l'origine de la dissociation photo-induite des agrégats formés lors des étapes initiales de photolyse en solution mais favoriseraient également la stabilisation des solutions exposées aux UV.



**Figure VIII.18 :** Spectres UV-Visible d'une solution de CPA (860 µM) photolysée pendant 15 h (a) et 4 jours (b). La solution est diluée dix fois pour la mesure.

### VIII/ Conclusion

Contrairement à ce qui est généralement affirmé dans la littérature pour des poudres de TiO<sub>2</sub> photoplatinisées, ces études montrent que, dans nos conditions, la photoplatinisation de couches minces TiO<sub>2</sub> découle essentiellement de mécanismes de réduction photolytique en solution et que, le cas échéant, la réduction photocatalytique de surface ne joue qu'un rôle secondaire. Cette réduction photolytique permet l'élaboration de suspensions colloïdales de nanoparticules de platine métallique selon différents protocoles. Les nanoparticules obtenues ont toutes une taille d'environ 2 nm, mais elles peuvent être agglomérées sous forme d'agrégats d'environ 10-20 nm de diamètre ou totalement séparées. L'obtention de particules de 2 nm de diamètre non agglomérées provient de la fragmentation des agrégats, formés initialement en solution, lors d'une exposition UV prolongée. Ce mécanisme de fragmentation permet d'envisager de nouvelles voies d'élaboration conduisant à de très petites particules calibrées sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à l'utilisation d'agents polymériques. Les suspensions étudiées dans ce travail peuvent à leur tour être dispersées uniformément à la surface de couches minces TiO<sub>2</sub> via une adsorption post-photolyse avec ou sans irradiation UV. La quantité de platine déposé peut être ajustée de manière flexible simplement en contrôlant la durée d'adsorption ou la concentration de la solution pré-photolysée. Ces études montrent également la possibilité de stabiliser les suspensions ainsi formées sur plusieurs jours.

## Références bibliographiques

- 1 - T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka and M. Miyake; *J. Phys. Chem. B*; **n°103**, p.3818-3827 (1999).
- 2 - M. I. Litter; *Appl. Catal., B*; **n°23**, p.89-114 (1999).
- 3 - Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, C. Xi and X. Zheng; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°81**, p.177-182 (1994).
- 4 - H. Einaga and M. Harada; *Langmuir*; **n°21**, p.2578-2584 (2005).
- 5 - M. Harada and H. Einaga; *Langmuir*; **n°22**, p.2371-2377 (2006).
- 6 - M. Harada, K. Okamoto and M. Terazima; *Langmuir*; **n°22**, p.9142-9149 (2006).
- 7 - D. L. Swihart and W. R. Mason; *Inorg. Chem.*; **n°9**, p.1749-1757 (1970).
- 8 - C. W. Chen, D. Tano and M. Akashi; *Colloid Polym. Sci.*; **n°277**, p.488-493 (1999).
- 9 - C.-W. Chen and M. Akashi; *Langmuir*; **n°13**, p.6465-6472 (1997).
- 10 - J. A. Creighton and D. G. Eadon; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **n°87**, p.3881-3891 (1991).
- 11 - R. E. Cameron and A. B. Bocarsly; *Inorg. Chem.*; **n°25**, p.2910-2913 (1986).
- 12 - W. Macyk and H. Kisch; *Chemistry*; **n°7**, p.1862-1867 (2001).
- 13 - A. Henglein, B. G. Ershov and M. Malow; *J. Phys. Chem.*; **n°99**, p.14129-14136 (1995).
- 14 - K. S. Ghosh, S. Kundu, M. Mandal, S. Nath and T. Pal; *J. Nanopart. Res.*; **n°5**, p.577-587 (2003).
- 15 - P. V. Kamat, M. Flumiani and G. V. Hartland; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.3123-3128 (1998).

# *Chapitre IX*

## *Phénomènes régissant la photoactivité*

### *des couches minces sol-gel*

#### *TiO<sub>2</sub> platinisées*



## Sommaire

I/ Introduction.....	258
II/ Protocoles expérimentaux.....	258
1/ Platinisation in-situ .....	259
2/ Platinisation en deux étapes.....	259
III/ Activité photocatalytique des couches MS photoplatinisées.....	259
1/ Définition des constantes cinétiques apparentes .....	259
2/ Evolution de l'activité photocatalytique des couches photoplatinisées ....	261
IV/ Activité photocatalytique de couches minces platinisées à l'aide de la méthode 2Pt .....	263
1/ Cas général de couches minces TiO <sub>2</sub> MS.....	263
2/ Cas particulier de couches minces TiO <sub>2</sub> CS .....	265
V/ Discussion .....	267
1/ Cinétiques birégimes des couches minces platinisées.....	267
2/ Influence de la quantité de platine sur l'activité photocatalytique.....	268
a. Effet d'écrantage .....	269
b. Effet de densité.....	270
VI/ Caractérisations photoélectrochimiques.....	273
1/ Photocourant .....	274
2/ Voltammétrie .....	279
3/ Discussion.....	282
VII/ Conclusion .....	284
Références bibliographiques .....	285

## **I/ Introduction**

Les nombreuses études dédiées à l'activité photocatalytique de poudres TiO<sub>2</sub> platinisées ont montré que l'accroissement d'activité dépend principalement de la quantité de platine déposé. De manière générale, il existe une quantité de platine optimale permettant d'obtenir la meilleure activité photocatalytique, et une quantité excessive de platine diminue l'activité [1]. De plus, il semble qu'une répartition homogène des particules de platine à la surface du photocatalyseur favorise l'accroissement d'activité. Enfin, certains auteurs ont montré que la taille des particules de platine peut influencer le niveau de *Fermi* du métal, ce qui affecte les transferts électroniques TiO<sub>2</sub>-Pt et/ou platine-électrolyte et la séparation électrons-trous en découlant [2]. Ces différentes observations réalisées sur des photocatalyseurs en poudre permettent de tracer des voies pour étudier et optimiser l'activité de photocatalyseurs en couches minces. Les méthodes de platinisation détaillées au chapitre VIII permettent d'ajuster facilement des paramètres essentiels que sont la quantité, taille et dispersion des particules de platine en surface des couches minces TiO<sub>2</sub>. Nous avons donc tiré profit de ces protocoles pour étudier l'influence de ces paramètres sur l'activité photocatalytique de nos couches platinisées. Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu, des études photoélectrochimiques ont également été entreprises.

## **II/ Protocoles expérimentaux**

Les couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> étudiées dans ce chapitre sont composées de sept monocouches déposées par spin-coating. Ces couches seront élaborées soit à partir d'une solution MS soit à partir d'une solution CS. Après dépôt de chaque monocouche, les échantillons seront traités thermiquement durant deux minutes et subiront un traitement final de deux heures. Le traitement des couches élaborées à partir de la solution MS est effectué à 500°C, tandis les échantillons CS sont traités à seulement 110°C. Les substrats utilisés pour réaliser ces couches minces sont en silicium monocristallin pour les études photocatalytiques. La nature des substrats utilisés pour les études photoélectrochimiques sera discutée dans la partie relative à ces mesures. La platinisation des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> est réalisée à l'aide d'une solution de CPA de ratio molaire eau/éthanol égal à 80/20, de concentration en CPA égale à 860 µM, et préparée suivant les protocoles détaillés au chapitre VIII. La dispersion des nanoparticules de platine à la surface des couches TiO<sub>2</sub> a été réalisée in-situ au

cours de la réduction photolytique de la solution de CPA ou encore lors d'une étape d'adsorption post-photolyse, sous illumination UV ou non. Après platinisation selon ces différents protocoles, les échantillons sont abondamment rincés, séchés à l'air comprimé puis traités pendant deux heures à 110°C. Les protocoles utilisés pour la platinisation sont rappelés ci-après.

### 1/ Platinisation in-situ

Cette méthode, présentée aux chapitres VII et VIII, sera dorénavant nommée **photoplatinisation** dans ce chapitre. La couche mince sol-gel TiO<sub>2</sub> est immergée dans la solution de CPA, maintenue dans le noir durant une heure, puis l'ensemble est placé pendant différentes durées sous illumination UV dans une enceinte régulée en humidité et température. Au cours de l'illumination, la solution est soumise à une agitation magnétique avec une vitesse de rotation fixée à 500 tr/min.

### 2/ Platinisation en deux étapes

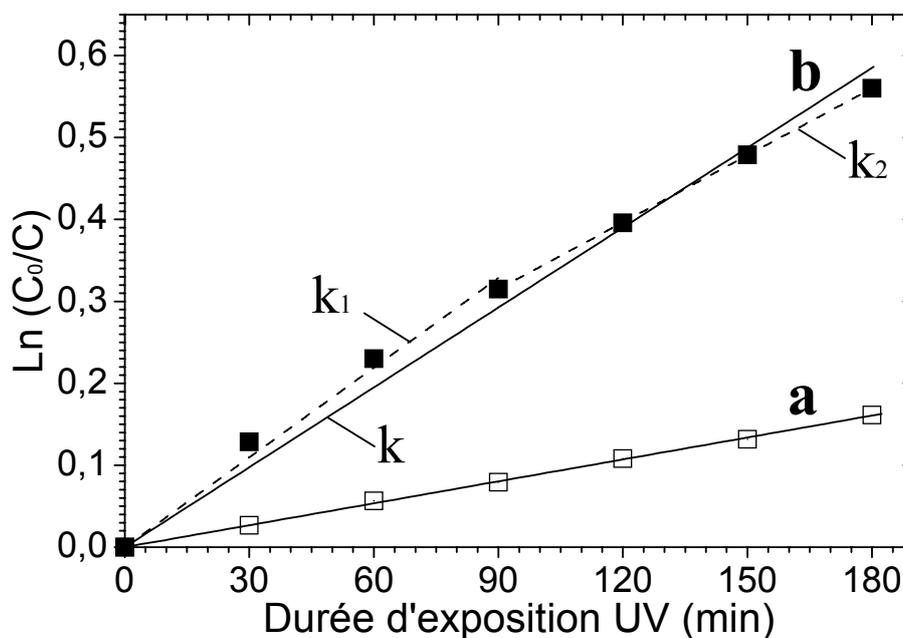
Cette méthode, introduite au chapitre précédent, sera dorénavant nommée **2Pt**. Au cours d'une première étape, la solution de CPA est réduite par photolyse sous UV durant quarante cinq minutes ou quinze heures. Après photolyse, une couche mince TiO<sub>2</sub> est immergée sous agitation magnétique (500 tr/min) dans la suspension colloïdale obtenue, éventuellement rediluée en concentrations variables. Conformément aux observations du chapitre précédent, l'adsorption dans une solution photolysée durant quarante cinq minutes est réalisée sous UV, et cette méthode sera nommée **2Pt-45m**. Lorsque la solution de CPA est photolysée pendant quinze heures, l'adsorption des nanoparticules à la surface des couches TiO<sub>2</sub> s'effectue en présence ou non de lumière UV. Cette méthode de platinisation sera nommée **2Pt-15h(UV ou noir)**.

## III/ Activité photocatalytique des couches MS photoplatinisées

### 1/ Définition des constantes cinétiques apparentes

La **figure IX.1** illustre la cinétique de décomposition photocatalytique de l'OG en fonction de la durée d'exposition UV ( $t_{UV}$ ) dans le cas d'une couche mince MS non platinisée,

et pour une couche équivalente photoplatinisée pendant soixante minutes. Comme mentionné dans les chapitres précédents, en l'absence de platine, le terme  $\text{Ln}(C_0/C)$  suit une évolution linéaire en fonction de la durée d'exposition UV, ce qui traduit une cinétique de décomposition du premier ordre. La pente de la fonction linéaire tracée sur la **figure IX.1(a)** permet de déterminer une constante cinétique apparente ( $k$ ), dont la valeur moyenne est égale à  $0,0525 \text{ h}^{-1} \pm 5\%$ . Contrairement aux couches non platinisées, et comme cela a déjà été mentionné au chapitre VII, les variations illustrées sur la **figure IX.1(b)** indiquent que la décomposition photocatalytique induite par les couches minces platinisées ne suit pas rigoureusement une cinétique du premier ordre. Au cours d'un premier régime, s'étendant sur les quatre vingt dix premières minutes d'exposition UV, on observe un ralentissement continu de la cinétique de décomposition photocatalytique. Puis, au cours des quatre vingt dix minutes suivantes, la cinétique réactionnelle se stabilise et suit une loi du premier ordre.



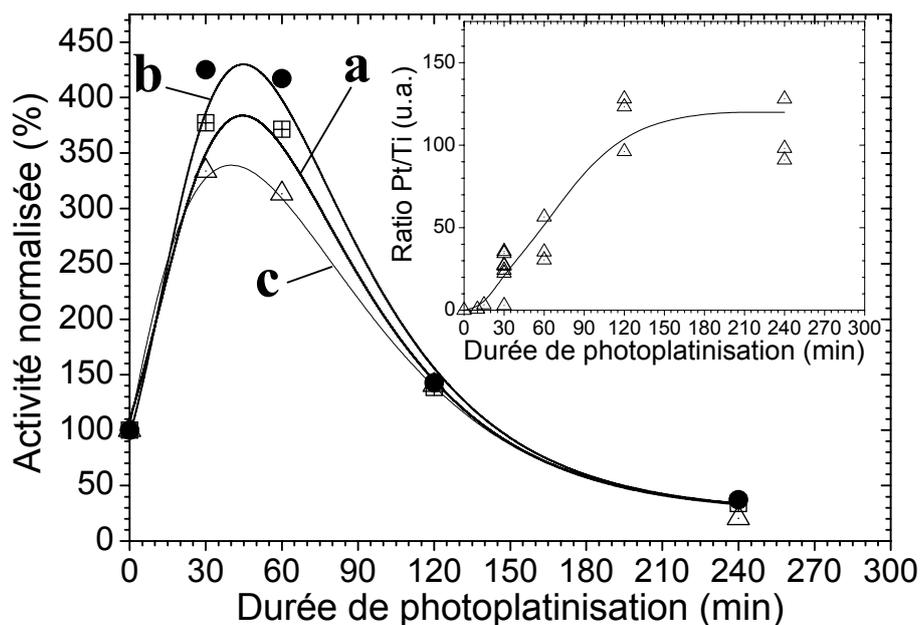
**Figure IX.1 :** Cinétique de décomposition de l'OG à la surface d'une couche mince sol-gel  $\text{TiO}_2$  MS non platinisée (a) ou photoplatinisée pendant 60 min (b). Les lignes droites en traits continus ou pointillés présentées sur la figure (b) illustrent les différentes définitions détaillées dans le texte pour déterminer les constantes cinétiques apparentes  $k$ ,  $k_1$  et  $k_2$  des couches minces photoplatinisées.

Afin de rendre compte de ce mécanisme birégime et d'évaluer l'activité photocatalytique des couches minces photoplatinisées, trois constantes cinétiques apparentes ont été définies, comme cela est illustré sur la **figure IX.1(b)**. La constante cinétique

apparente  $k_1$ , qui caractérise le premier régime transitoire, est déterminée à partir de la pente obtenu en linéarisant les variations du terme  $\text{Ln}(C_0/C)$  sur les quatre vingt dix premières minutes d'exposition UV. La constante cinétique apparente  $k_2$  décrit le second régime de cinétique du premier ordre. Elle est définie en linéarisant les variations du terme  $\text{Ln}(C_0/C)$  sur les quatre vingt dix dernières minutes d'exposition UV. Enfin, comme cela à déjà été décrit au chapitre VII, une constante cinétique moyenne  $k$  est définie en forçant un fit linéaire sur l'ensemble des points de mesure collectés au cours des trois heures d'exposition UV. Il est évident qu'aucune de ces valeurs ne traduit une constante cinétique réelle du système étudié. Cependant, ces définitions permettent d'établir une comparaison quantitative et objective entre les activités photocatalytiques des couches minces photoplatinisées.

### 2/ Evolution de l'activité photocatalytique des couches photoplatinisées

La **figure IX.2** représente l'évolution de l'activité photocatalytique, définie d'après les trois constantes, en fonction de la durée de photoplatinisation. Les données illustrées sur cette figure indiquent qu'une durée de photoplatinisation courte (soixante minutes ou moins) induit une forte augmentation de l'activité photocatalytique, et aboutit à des valeurs de  $k$ ,  $k_1$ , et  $k_2$  respectivement supérieures par un facteur 3,8, 4,2, et 3,4 à l'activité de couches non platinisées. Pour des durées de photoplatinisation supérieures, l'activité photocatalytique diminue rapidement jusqu'à devenir très nettement inférieure à celle relevée dans le cas de couches non platinisées. La **figure IX.2** montre aussi que les couches donnant les meilleures activités photocatalytiques exhibent un comportement birégime plus prononcé que les couches de plus faible activité, mais l'activité photocatalytique mesurée lors du second régime ( $k_2$ ) reste très supérieure à celle de couches non platinisées. De plus, les différentes constantes suivent des évolutions très similaires et, dans le cas des couches minces étudiées ici, la différence observée entre la constante cinétique apparente  $k$  et les deux autres constantes est inférieure à 15%. Cette observation valide l'utilisation de la constante  $k$  faite au chapitre VII. Cette constante cinétique apparente sera donc désormais employée de manière systématique lors des études photocatalytiques présentées dans ce chapitre.



**Figure IX.2 :** Evolution de l'activité photocatalytique de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> MS en fonction de la durée de photoplatinisation. Les différentes courbes représentent les évolutions calculées à partir des constantes cinétiques  $k$  (a),  $k_1$  (b) et  $k_2$  (c). Elles ont été normalisées par rapport à l'activité moyenne relevée dans le cas d'échantillons non platinisés. L'insert rappelle l'évolution du ratio Pt/Ti calculé par EDX en fonction de la durée de photoplatinisation, d'après le chapitre VIII.

L'insert de la figure IX.2 rappelle l'évolution du ratio Pt/Ti, calculé par EDX, en fonction de la durée de photoplatinisation (voir chapitre VIII). Comme nous l'avons déjà vu, pour des durées de photoplatinisation allant jusqu'à soixante minutes, la quantité de platine dispersée à la surface du TiO<sub>2</sub> est relativement faible, puis elle augmente fortement entre une et deux heures de photoplatinisation avant de marquer un palier pour des durées d'exposition UV plus longues. D'après la figure IX.2 et son insert, il existe donc une quantité optimale de platine conduisant à une maximisation de l'activité photocatalytique. Au-delà de ce seuil, une dispersion supplémentaire des particules de platine altère la photoactivité des couches minces. Dans nos conditions, le seuil optimal est atteint lorsque la durée de photoplatinisation est de l'ordre de trente à soixante minutes. Malgré la dispersion des données EDX, on peut donc considérer, d'après l'insert de la figure IX.2, que ce seuil optimal correspond à un ratio EDX compris dans l'intervalle 30-50. Les résultats illustrés sur la figure IX.2 sont en accord avec les observations réalisées par d'autres auteurs sur des photocatalyseurs en poudre, montrant qu'il existe une quantité optimale de platine au-delà de laquelle le platine joue un rôle détrimental vis-à-vis de l'activité photocatalytique [1,2]. Par ailleurs, nous avons aussi

montré au chapitre VIII qu'une augmentation de la durée de photoplatinisation s'accompagne d'une évolution morphologique des particules dispersées à la surface du TiO<sub>2</sub>. Les durées courtes de photoplatinisation (trente/soixante minutes) aboutissent à la dispersion majoritaire de particules d'environ 20 nm de diamètre, tandis qu'une photoplatinisation de durée supérieure entraîne la présence majoritaire de particules d'environ 2 nm de diamètre. Les données de la **figure IX.2** peuvent donc également traduire une influence de la taille des particules de platine. En résumé, cette figure confirme les études de faisabilité décrites au chapitre VII en montrant l'effet bénéfique de nanoparticules de platine dispersées à la surface de couches minces TiO<sub>2</sub> au cours d'une photoplatinisation de courte durée (trente/soixante minutes), lequel effet peut être attribué à la formation de diodes *Schottky*. Mais cette figure montre aussi qu'après une photoplatinisation prolongée les particules de platine ont un effet néfaste sur l'activité photocatalytique des couches minces.

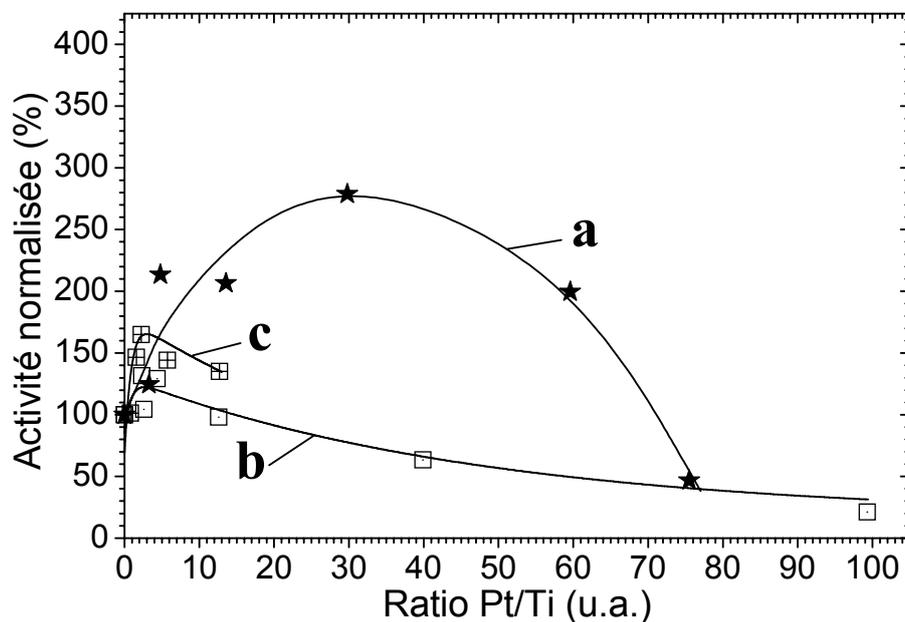
#### **IV/ Activité photocatalytique de couches minces platinisées à l'aide de la méthode 2Pt**

Afin de décorrélérer les effets de quantité et de taille des particules de platine sur l'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub>, nous avons tiré profit de la procédure de platinisation en deux étapes qui permet de disperser de manière sélective et en quantité ajustable soit des particules de platine de 2 nm de diamètre (2Pt-15h), soit des agglomérats dont la taille est d'environ 20 nm (2Pt-45m).

##### **I/ Cas général de couches minces TiO<sub>2</sub> MS**

La **figure IX.3** compare l'activité photocatalytique, déterminée d'après la définition de la constante cinétique  $k$ , pour des couches minces TiO<sub>2</sub> MS platinisées à l'aide de la méthode 2Pt-45m avec exposition UV (**figure IX.3(a)**) et la méthode 2Pt-15h avec (**figure IX.3(b)**) ou sans UV (**figure IX.3(c)**). Sur cette figure, l'évolution de la constante cinétique apparente est représentée en fonction du ratio Pt/Ti calculé par EDX. On observe sur la **figure IX.3(a)** une augmentation initiale de l'activité photocatalytique avec la quantité de platine. Ce résultat semble illustrer ici encore l'effet bénéfique des diodes *Schottky* formées par la dispersion de nanoparticules de platine à la surface du photocatalyseur. Cette figure montre aussi que, au-delà d'une quantité seuil, l'augmentation du taux de platine entraîne une nouvelle diminution de l'activité photocatalytique. Ces données confirment globalement les tendances illustrées

sur la **figure IX.2**. La **figure IX.3(a)** montre aussi, qu'en comparaison d'une couche mince non platinisée, l'activité photocatalytique est améliorée par un facteur d'environ trois par rapport à l'activité moyenne d'échantillons non platinisés. Ce gain optimal correspond à un ratio EDX Pt/Ti d'environ 30, ce qui est en accord avec l'intervalle de ratios conduisant à une activité optimale des couches photoplatinisées (**figure IX.2**). Cette similarité indique une bonne corrélation entre les résultats obtenus via les méthodes de photoplatinisation et 2Pt-45m. Cependant, le gain d'activité optimum découlant de la méthode 2Pt-45m est environ 25% plus faible que celui induit par photoplatinisation, ce qui n'a pas été expliqué pour le moment.



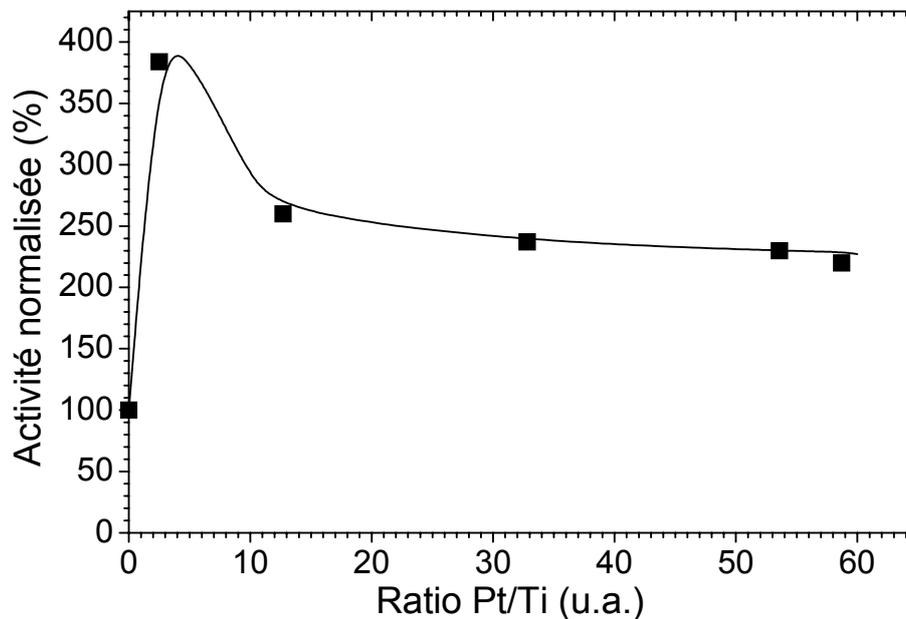
**Figure IX.3 :** Evolution de l'activité photocatalytique de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> MS en fonction de la quantité de platine, calculée par EDX, dispersé par platinisation via le protocole 2Pt-45m (a), 2Pt-15h-UV (b) et 2Pt-15h-Noir (c). Pour la méthode 2Pt-45m, les couches minces ont été immergées dans une solution de platine de concentration 860  $\mu$ M pendant des durées comprises entre 5 et 120 min, tandis que pour les méthodes 2Pt-15h, elles ont été immergées durant 5 min (ratios Pt/Ti inférieurs à 20) ou 2 h (ratios Pt/Ti supérieurs) dans une solution diluée à concentration variable après photolyse. Les activités photocatalytiques des couches minces platinisées ont été normalisées par rapport à l'activité moyenne des échantillons non platinisés.

Dans le cas de couches minces platinisées à l'aide des méthodes 2Pt-15h (UV ou noir), les **figures IX.3(b) et (c)** illustrent des tendances radicalement différentes. Ces figures montrent une très légère augmentation de l'activité photocatalytique lorsque la teneur en platine augmente jusqu'à un faible ratio Pt/Ti d'environ 3. Pour des taux de platine supérieurs, l'activité photocatalytique de ces couches diminue graduellement lorsque la quantité de platine augmente. Les différences illustrées sur les **figures IX.3(b) et (c)**, respectivement pour une imprégnation avec ou sans UV, sont extrêmement faibles et ne seront pas discutées ici. Rappelons que les effets bénéfiques des particules de platine illustrés sur les **figures IX.2** (photoplatinisation de courte durée) **et IX.3(a)** (méthode 2Pt-45m) sont obtenues pour des particules d'environ 20 nm de diamètre. A l'inverse, les données illustrées sur les **figures IX.3(b) et (c)** indiquent une influence plutôt néfaste des nanoparticules de 2 nm sur l'activité photocatalytique de nos couches minces. Ces observations sont relativement surprenantes car cette taille de particule correspond à la taille de platine optimale mentionnée dans la littérature dans le cas de photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> sous forme de poudre [2]. De plus, comme nous l'avons vu au chapitre VIII, ces particules sont en tout point semblables à celles constituant les agrégats de 20 nm obtenus via une photoplatinisation de courte durée et la méthode 2Pt-45m. Il semble donc que, outre un effet de quantité seuil de platine, l'activité photocatalytique soit également liée à un effet d'agrégation et/ou de taille des particules de platine, ce qui sera discuté ultérieurement.

### 2/ Cas particulier de couches minces TiO<sub>2</sub> CS

Le protocole CS impliquant un traitement à basse température (110°C) et l'adsorption de nanoparticules de platine n'impliquant aucun traitement thermique si ce n'est un séchage post-platinisation (110°C), nous avons voulu vérifier si l'association des deux méthodes pouvait permettre d'envisager un protocole à basse température compatible avec une fonctionnalisation sur support à faible tenue thermique. La **figure IX.4** représente l'évolution de l'activité photocatalytique de couches minces CS, platinisées en utilisant le protocole 2Pt-45m, en fonction du ratio Pt/Ti calculé par EDX. On observe sur cette figure une forte augmentation de l'activité photocatalytique lorsque les couches minces sont platinisées avec un faible taux de platine, par un facteur d'environ quatre en comparaison de l'activité moyenne de couches minces CS non platinisées. Cette observation confirme une fois encore l'effet bénéfique de nanoparticules de platine de 20 nm sur l'activité de couches minces TiO<sub>2</sub>. Au-delà d'un ratio Pt/Ti d'environ 5, l'activité photocatalytique diminue, ce qui corrobore

globalement les tendances illustrées sur les **figures IX.2 et IX.3(a)** pour de telles particules. Ces résultats montrent qu'il est possible d'adapter les protocoles de platinisation mis au point au cours de cette thèse à une fonctionnalisation pour des applications sur substrats à faible tenue thermique, tels que des polymères.



**Figure IX.4 :** Evolution de l'activité photocatalytique de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> CS en fonction de la quantité de platine, calculée par EDX, dispersé par platinisation via le protocole 2Pt-45m. Les activités photocatalytiques des couches minces platinisées ont été normalisées par rapport à l'activité moyenne des échantillons non platinisés.

La **figure IX.4** montre toutefois que, à taille de particule de platine équivalente, le gain maximal d'activité des couches CS est atteint pour un ratio EDX Pt/Ti significativement plus faible que celui mis en évidence pour des couches minces TiO<sub>2</sub> MS (**figures IX.2 et IX.3(a)**). Les études présentées aux chapitres IV et V ont montré que, en raison de la nature particulière des solutions dont elles sont issues, les couches CS sont plus rugueuses et poreuses que les couches MS. Des études photocatalytiques antérieures réalisées au LMGP ont permis d'établir que ces différences physico-structurales influencent les mécanismes de recombinaisons des porteurs de charge, soit en surface, soit en volume des couches [3,4]. Ces mécanismes de recombinaison pourraient expliquer les différences de tendances observées entre les **figures IX.2 et IX.3(a)** et la **figure IX.4**. Cependant, des études ultérieures demeurent nécessaires pour mieux comprendre comment ces différences physico-structurales influencent l'activité photocatalytique des couches minces platinisées.

## **V/ Discussion**

### *1/ Cinétiques birégimes des couches minces platinisées*

Les cinétiques birégimes observées dans le cas de couches minces platinisées peuvent découler de plusieurs effets. Premièrement, ce comportement peut traduire des effets liés à l'adsorption de l'OG à la surface du photocatalyseur. Au cours d'un premier régime transitoire, la quantité d'OG présent à la surface du photocatalyseur est contrôlée par la pré-adsorption dans le noir préliminaire aux mesures. Lors de la décomposition photocatalytique de l'OG, les résidus de décomposition sont susceptibles de s'adsorber à la surface du TiO<sub>2</sub> où ils peuvent être décomposés par photocatalyse jusqu'à leur désorption finale. Il est à noter que, dans notre protocole expérimental, ces résidus de décomposition ne sont pas forcément pris en compte lors du suivi de la bande d'adsorption à 480 nm, i.e. leur décomposition photocatalytique n'est pas nécessairement comptabilisée dans nos mesures d'activité. Lorsque ces résidus de décomposition sont désorbés, de nouvelles molécules d'OG peuvent s'adsorber à la surface du photocatalyseur où elles pourront à leur tour être décomposées par réactions photocatalytiques. Donc, un second régime stable peut progressivement prendre place, lequel est gouverné par des mécanismes compétitifs d'adsorption/désorption des différentes espèces. Au cours de ce second régime, la quantité d'OG adsorbée à la surface de la couche mince est nécessairement réduite en comparaison de la quantité issue du premier régime d'adsorption dans le noir, ce qui peut partiellement expliquer la décélération initiale de la cinétique de dégradation photocatalytique illustrée sur les **figures IX.1 et IX.2**.

Cependant, la **figure IX.2** montre aussi que, similairement à ce qui est observé dans le cas de couches non platinisées, la cinétique birégime est beaucoup moins marquée dans le cas de couches platinisées de faible activité (par exemple des couches minces photoplatinisées pendant deux heures ou plus, telles qu'illustrées sur la **figure IX.2**). Au cours des dernières années, de nombreux articles ont été consacrés à l'activité de photocatalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub> sous forme de poudre (voir par exemple [2,5-11]). Certains articles rapportent une décélération de la cinétique de décomposition photocatalytique sur le long terme [9,10]. Il est couramment admis qu'une activité photocatalytique optimale de ce type de photocatalyseur est liée à une évacuation efficace des photoélectrons depuis les particules de platine, et cette évacuation s'opère principalement via le transfert vers l'oxygène moléculaire présent dans le milieu environnant et adsorbé à la surface du photocatalyseur [5,6,9,10]. Lorsque le transfert vers l'oxygène est insuffisant, les électrons peuvent s'accumuler en quantité plus ou moins

importante dans les particules de platine, ce qui engendre progressivement des effets néfastes. D'une part, les électrons piégés entraînent une modification du niveau de *Fermi* des particules métalliques, laquelle est susceptible de réduire les effets de diodes *Schottky* et donc l'efficacité de la séparation électron/trou [10]. D'autre part, une fois chargées négativement, les particules de platine peuvent attirer les trous photogénérés, lesquels se recombinaient alors rapidement avec les électrons piégés dans les particules, i.e. les particules de platine deviennent des centres de recombinaison électron/trou [5]. La combinaison de ces deux effets est donc aussi probablement responsable, au moins en partie, de la diminution progressive de l'activité photocatalytique au cours du temps. Dans un liquide non oxygéné, i.e. en l'absence de bullage d'air ou d'oxygène comme c'est le cas dans nos conditions expérimentales, l'oxygène n'est probablement pas présent en grande quantité au sein du liquide et donc à la surface du photocatalyseur. Pour les couches minces platinisées donnant la meilleure activité photocatalytique, les effets positifs de diodes *Schottky* et la séparation des porteurs de charge qui en découle peuvent promouvoir un flux important d'électrons atteignant les particules de platine présentes à la surface. En raison d'une trop faible quantité d'oxygène, ces électrons ne peuvent probablement pas être efficacement évacués des particules de platine. Il est ainsi possible que le second régime de cinétique photocatalytique soit gouverné par des mécanismes antagonistes de séparation et de recombinaison des porteurs de charge induits par des nanoparticules de platine plus ou moins chargées négativement. Dans le cas de couches minces non platinisées ou de couches platinisées présentant une faible activité photocatalytique, nous supposons que le flux de photoélectrons atteignant la surface est suffisamment faible pour permettre leur transfert complet vers l'oxygène adsorbé, ce qui expliquerait un comportement birégime beaucoup moins marqué pour ces couches minces. Des expériences complémentaires avec bullage d'oxygène dans la solution seront nécessaires afin de mieux étudier ces aspects.

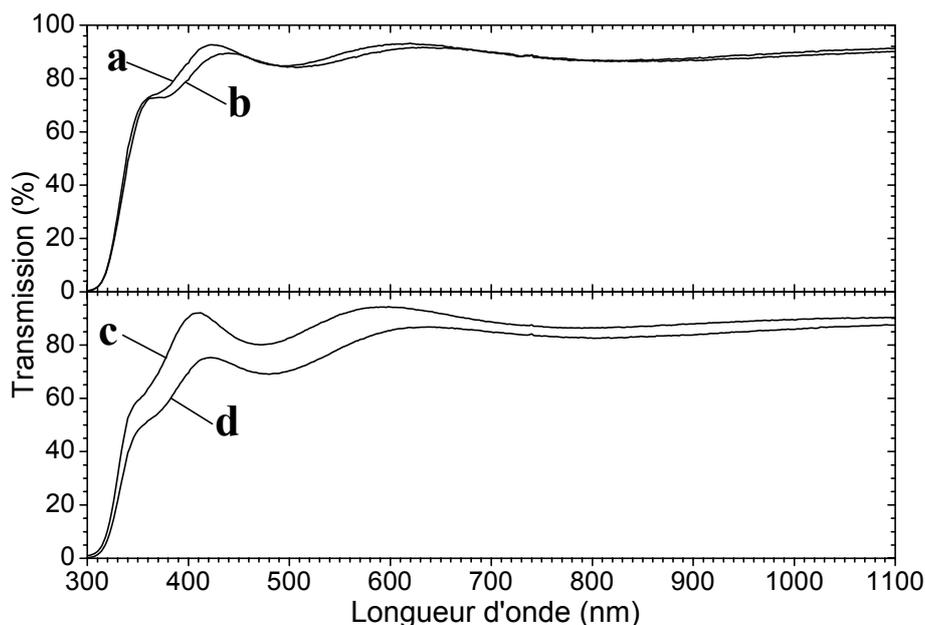
## 2/ Influence de la quantité de platine sur l'activité photocatalytique

Les données présentées dans ce chapitre semblent indiquer qu'il existe une quantité optimale de platine au-delà de laquelle les nanoparticules dispersées à la surface du TiO<sub>2</sub> induisent des effets néfastes sur l'activité photocatalytique. Cette quantité optimale peut à son tour être influencée par l'état aggloméré ou non des particules de platine, i.e. la taille des particules dispersées en surface du TiO<sub>2</sub>. Ces effets sont discutés dans ce qui suit selon deux mécanismes possibles. Tout d'abord, les particules de platine adsorbées en forte quantité à la

surface du TiO<sub>2</sub> peuvent absorber le rayonnement UV, et ainsi réduire la pénétration de la lumière dans la couche photocatalytique et le rendement de photogénération des porteurs de charge (*effet d'écrantage*). Par ailleurs, une trop forte quantité de particules de platine adsorbé peut réduire la surface libre de TiO<sub>2</sub> par laquelle les trous photogénérés réagissent par réaction photocatalytique (*effet de densité*).

#### a. Effet d'écrantage

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de couches minces TiO<sub>2</sub> CS permet l'élaboration d'échantillon platinisés suivant un protocole entièrement à basse température. Nous avons tiré profit de cette caractéristique pour réaliser des dépôts TiO<sub>2</sub> sur des substrats en verre, i.e. dans des conditions de traitement thermique (110°C) où l'éventuelle diffusion d'espèces provenant du substrat ne risque pas de dénaturer les caractéristiques de la couche TiO<sub>2</sub>. Ces échantillons ont ensuite été étudiés par spectroscopie UV-Visible en transmission afin d'évaluer en quoi la dispersion de platine en teneur plus ou moins importante peut influencer la quantité de lumière reçue par la couche photocatalytique et donc la quantité de porteurs de charge photogénérés. La **figure IX.5** présente les spectres UV-Visible de couches minces TiO<sub>2</sub> CS avant et après photoplatinisation durant une et quatre heures. Ces spectres montrent les franges d'interférences induites par les réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat. Ces interférences, tantôt destructives ou constructives, induisent des minima ou des maxima de transmission comme cela a déjà été mentionné au chapitre VI.

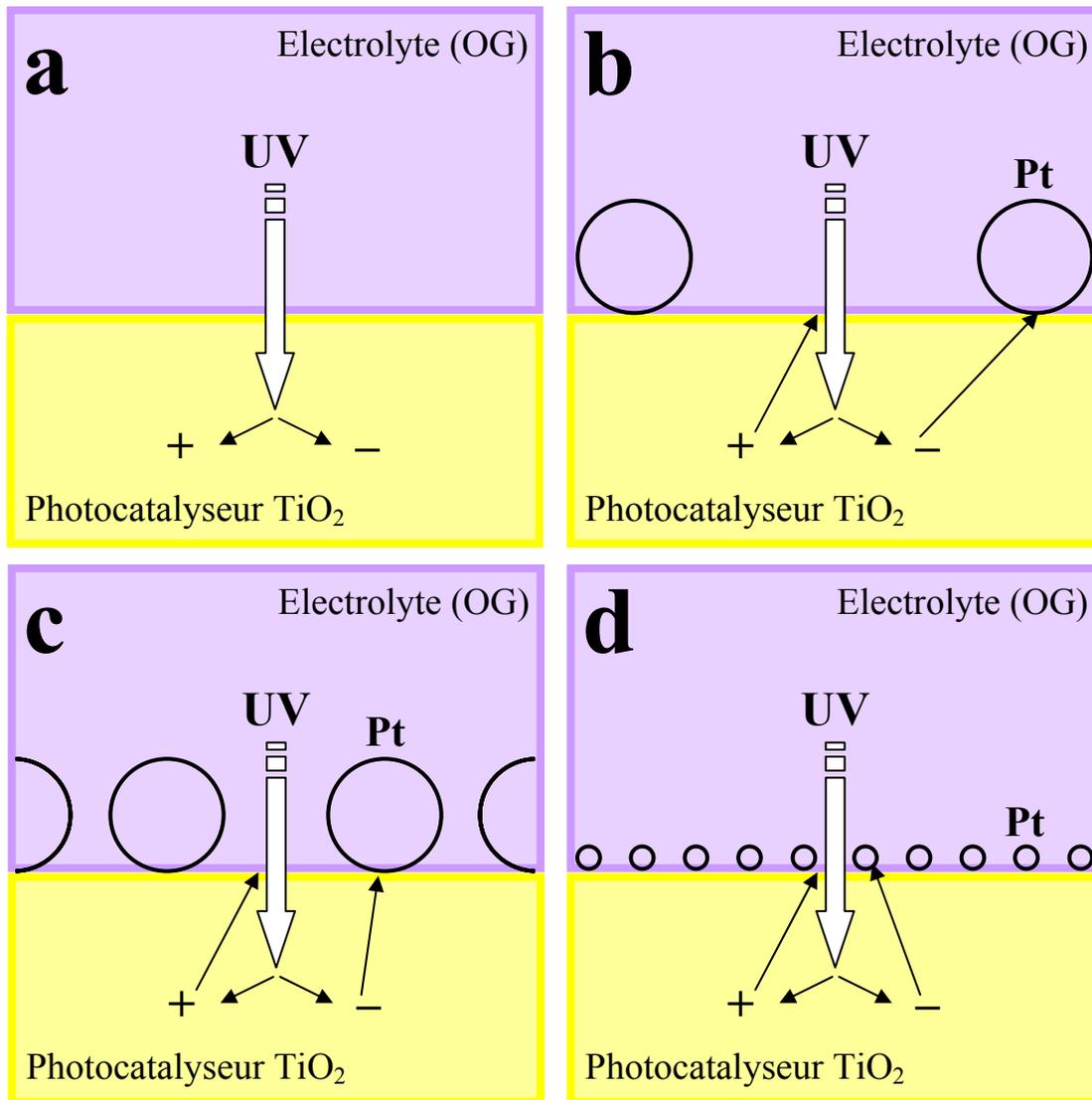


**Figure IX.5 :** Spectre UV-Visible de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> CS avant (a et c) et après photoplatinisation durant 1 h (b) ou 4 h (d).

Des variations d'épaisseur des couches minces TiO<sub>2</sub>, même très faibles (inférieures à 5%), provenant de la procédure d'élaboration multicouches mise en œuvre ici, induisent des décalages non négligeables dans la position de ces extrema. Donc, afin de déterminer précisément l'influence des nanoparticules de platine sur les spectres de transmission UV-Visible, il est nécessaire de considérer spécifiquement les spectres de chaque couche mince TiO<sub>2</sub> avant (**figures IX.5 (a) et (c)**) et après (**figures IX.5 (b) et (d)**) photoplatinisation. D'après les **figures IX.5 (a) et (b)**, une photoplatinisation courte (une heure) n'influence quasiment pas le spectre de transmission UV-Visible. A l'inverse, les **figures IX.5 (c) et (d)** montrent qu'une durée de photoplatinisation de quatre heures réduit sensiblement le niveau de transmission lumineuse. Ces figures montrent qu'à une longueur d'onde de 365 nm, ce qui correspond au maximum d'émission des lampes UV utilisées pour nos caractérisations photocatalytiques, la transmission décroît de 66 à 53%, i.e. la présence d'un grand nombre de particules de platine à la surface des couches minces induit une diminution de 20% du flux lumineux arrivant sur la surface TiO<sub>2</sub>. Cependant, cette diminution, relativement faible, ne peut pas expliquer qu'une couche mince photoplatinisée durant quatre heures exhibe une activité photocatalytique environ douze fois inférieure à celle de couches photoplatinisées durant un temps court (trente/soixante minutes) comme cela est illustré sur la **figure IX.2**. Il semble donc que les effets d'écrantage du TiO<sub>2</sub> par les nanoparticules de platine ne soient pas les principales raisons de la diminution d'activité photocatalytique observée lorsque la quantité de platine dispersée à la surface du photocatalyseur augmente.

#### b. Effet de densité

Il est communément admis qu'une prévention efficace de la recombinaison des porteurs de charge dans le cas de photocatalyseurs Pt-TiO<sub>2</sub> sous forme de poudre nécessite une distance de séparation des porteurs de charge (**DSPC**) suffisamment importante dans le photocatalyseur. Cette DSPC est en particulier gouvernée par la densité des particules de platine dispersées à la surface du photocatalyseur, laquelle est directement liée à la quantité de platine lorsque les nanoparticules sont de taille semblable [2]. Comme cela est schématiquement illustré sur la **figure IX.6**, nous pensons que ces arguments peuvent s'appliquer au cas des photocatalyseurs TiO<sub>2</sub> en couches minces.



**Figure IX.6 :** Représentation schématique de la distance de séparation des porteurs de charge dans le cas d'une couche mince non platinisée (a), de couches minces platinisées avec des nanoparticules de taille comparable en faible (b) et plus grande quantité (c), et dans le cas d'un film platinisé avec des particules de plus petite dimension que celles représentées sur le schéma (b) mais en quantité similaire (d). Schéma adapté de [2] dans le cas de photocatalyseurs en couches minces.

Pour une quantité suffisamment faible de particules de platine distribuées à la surface de la couche mince, il existe une grande surface libre de  $\text{TiO}_2$  ou les trous photogénérés peuvent réagir par photocatalyse tout en étant suffisamment distants des photoélectrons transférés au sein des particules de platine (figure IX.6(b)). Cette configuration permet d'accroître la DSPC par rapport à des couches minces non platinisées (figure IX.6(a)), ce qui permet de réduire efficacement la probabilité de recombinaison des porteurs de charge.

Augmenter le nombre de particules diminue à la fois la surface libre par laquelle les trous photogénérés peuvent réagir avec l'électrolyte à décomposer et la distance entre les nanoparticules de platine, donc la DSPC (**figure IX.6(c)**). La réduction de DSPC entraîne un accroissement de la probabilité de recombinaison. La DSPC peut même devenir inférieure à celle découlant de couches minces non platinisées, ce qui se traduit par une activité photocatalytique inférieure à celle de photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  non platinisés, comme cela a été observé par d'autres auteurs [2] (Cf aussi **figure IX.2**). D'après cette description, il semble que les tendances illustrées sur les **figures IX.2, IX.3 et IX.4** traduisent, au moins partiellement, des mécanismes antagonistes entre des effets positifs de diodes *Schottky* et des effets néfastes de réduction de la DSPC. Dans un premier temps, un accroissement de la quantité de particules dispersées à la surface du  $\text{TiO}_2$  permet d'augmenter les effets bénéfiques de diodes *Schottky*. Dans un second temps, lorsque la quantité de platine augmente au-delà d'un certain seuil, la réduction de DSPC conduit à une diminution d'activité photocatalytique. Ainsi, il semble exister une quantité seuil de platine permettant d'obtenir un compromis optimal entre les effets de diodes *Schottky* et de DSPC, lequel dépend du protocole de platinisation.

En considérant une géométrie simple, dans laquelle les particules de platine sont distribuées de manière uniforme à la surface de la couche mince et en quantité relativement comparable, une réduction de la taille des particules induit une forte augmentation de leur nombre et donc une réduction de la distance les séparant en surface du  $\text{TiO}_2$ . Cette tendance est illustrée au chapitre VIII par des images MEB-FEG et des mesures EDX, dans le cas de couches photoplatinisées pendant une durée courte ou platinisées à l'aide de la méthode 2Pt-15h. Par exemple, les échantillons photoplatinisés pendant trente minutes exhibent un ratio EDX Pt/Ti se situant dans l'intervalle 30-50, et les images MEB-FEG associées montrent qu'ils sont constitués essentiellement de particules de 20 nm de diamètre dont la distance moyenne inter-particules est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Inversement, dans le cas d'échantillons platinisés pendant cinq minutes suivant la méthode 2Pt-15h, ce qui induit la présence exclusive de particules de 2 nm de diamètre, bien que le ratio Pt/Ti soit sensiblement inférieur aux valeurs précédentes, la distance moyenne entre les nanoparticules est seulement de l'ordre du nanomètre. Donc, la réduction de DSPC induite par cette très faible distance peut logiquement favoriser une recombinaison des porteurs de charge supérieure dans le cas des couches platinisées avec des nanoparticules de 2 nm en comparaison de celles platinisées avec des agrégats de 20 nm de diamètre, comme cela est illustré schématiquement par les **figures IX.6(b) et (d)**. Ces hypothèses semblent validées par les données représentées sur les

**figures IX.3(b) et (c)** montrant que la platinisation à l'aide de la méthode 2Pt-15h n'entraîne qu'une très faible augmentation de l'activité photocatalytique tandis qu'une augmentation par un facteur d'environ quatre est observable sur les **figures IX.2 et IX.4** dans le cas de couches minces platinisées avec des particules de 20 nm. Nous pensons donc que les faibles performances d'activité photocatalytique illustrées sur les **figures IX.3(b) et (c)** traduisent la diminution rapide de la DSPC due à l'augmentation de la quantité de particules de 2 nm de diamètre, laquelle annule les effets bénéfiques de diodes *Schottky*. De manière opposée, pour une durée d'immersion relativement faible, les méthodes de photoplatinisation et 2Pt-45m entraînent la présence d'une majorité de particules de 20 nm efficacement séparées. Cette séparation induit une grande DSPC et permet de disperser une plus grande quantité de platine à la surface du TiO<sub>2</sub>, ce qui renforce les effets bénéfiques de diodes *Schottky* et favorise une forte augmentation de l'activité photocatalytique. Dans le cas des couches platinisées suivant les protocoles de photoplatinisation et 2Pt-45m, il semble donc que la diminution d'activité observée lors d'une immersion prolongée sous UV provient **i/** d'une augmentation de la quantité de particules de platine entraînant une diminution de la DSPC, et **ii/** du fait qu'une immersion prolongée sous UV entraîne la désagrégation des particules de 20 nm de diamètre et leur remplacement progressif par des particules dont la taille est d'environ 2 nm, ce qui renforce encore plus la diminution de DSPC.

Pour résumer, les données présentées ici suggèrent que **i/** l'augmentation d'activité photocatalytique de nos échantillons platinisés relève de la combinaison d'effets antagonistes de diodes *Schottky* et de DSPC, **ii/** ces mécanismes opposés sont gouvernés par la quantité, la taille et la densité des nanoparticules dispersées à la surface du photocatalyseur, et **iii/** les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les particules dispersées sont constituées essentiellement d'agrégats de 20 nm, lesquels permettent de maximiser à la fois la DSPC et la quantité de platine, i.e. les effets de diodes *Schottky*.

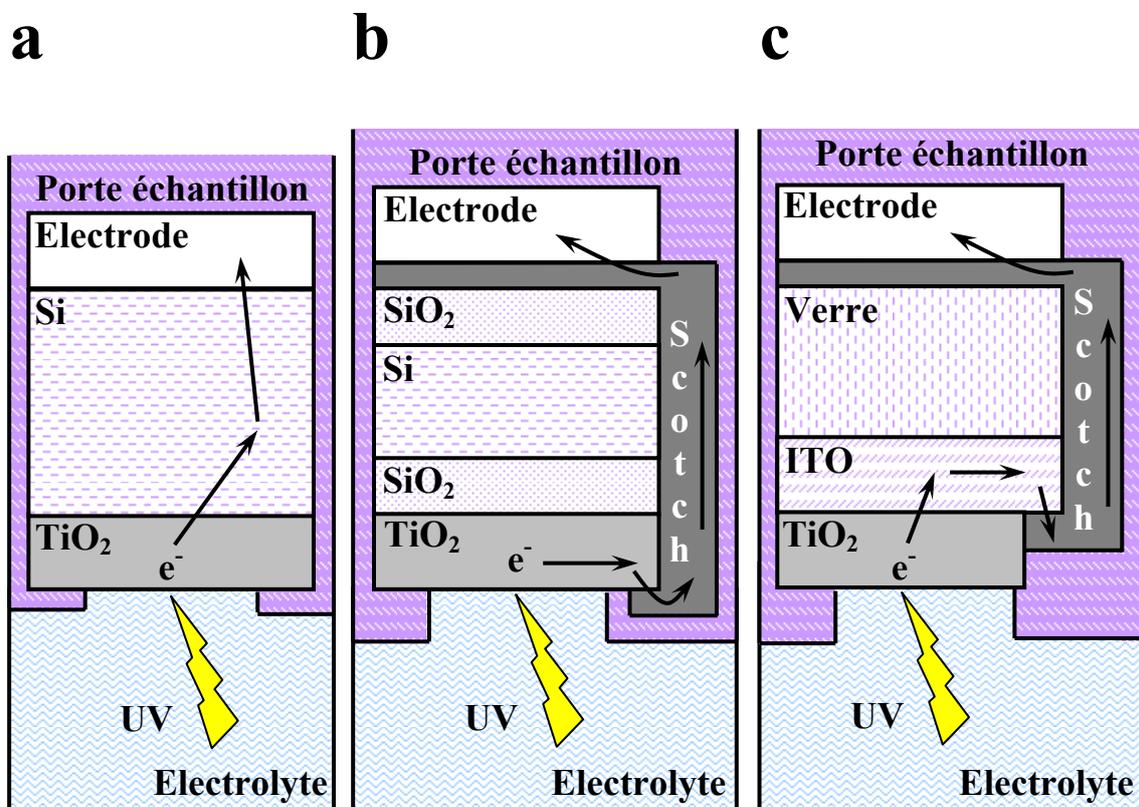
## **VI/ Caractérisations photoélectrochimiques**

Les caractérisations photoélectrochimiques sont régulièrement employées afin d'étudier la recombinaison des porteurs de charge et/ou l'efficacité de leur séparation au sein de photocatalyseurs [2,10]. Ces méthodes ont donc logiquement été employées au cours de cette thèse afin d'approfondir la compréhension des phénomènes impliqués dans l'activité photocatalytique de nos couches minces sol-gel platinisées.

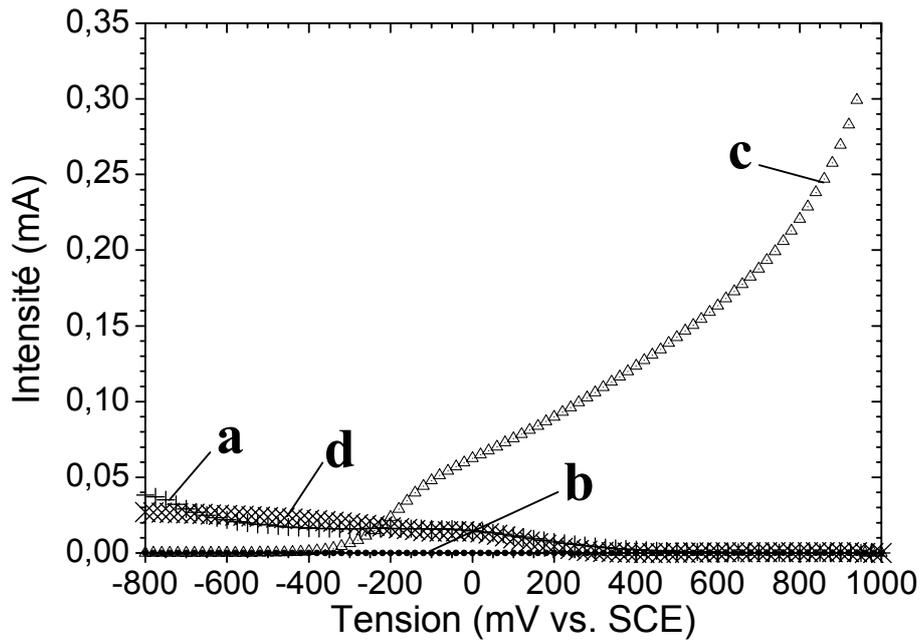
### 1/ Photocourant

La mesure de photocourant permet de quantifier le nombre de porteurs de charge émis par un semiconducteur soumis à une exposition lumineuse d'énergie supérieure à la valeur de son gap. La quantité de porteurs de charge ne dépend en principe que du rayonnement lumineux reçu (sa longueur d'onde et son flux). Cependant, afin de collecter les porteurs de charge de manière plus efficace, il est préférable d'appliquer une différence de potentiel entre le semiconducteur et la zone de collecte des porteurs. En fonction de la valeur et du signe de cette différence de potentiel, les porteurs de charges seront plus ou moins efficacement attirés vers le collecteur. Lorsque ces caractérisations sont réalisées par voie photoélectrochimiques, un électrolyte sert de milieu conducteur et permet non seulement d'appliquer une différence de potentiel entre une électrode de travail, constituée du semiconducteur étudié, et une contre électrode, mais également d'assurer la circulation électronique au sein du circuit électrique formé par ce système. Pour nos mesures de photocourant, l'échantillon est inséré face active vers le bas dans un porte échantillon en téflon, puis l'ensemble est immergé dans un récipient contenant l'électrolyte, à environ 20 mm du fond. Une contre électrode en platine présentant une grande surface active par rapport à l'électrode de travail est immergée dans la solution, tandis qu'une électrode en cuivre est reliée électriquement à la surface TiO<sub>2</sub>, mais isolée de tout contact avec l'électrolyte (le système permettant de réaliser cette liaison électrique dépend du substrat utilisé et sera détaillé par la suite). Afin de déterminer la tension électrique du système, i.e. la différence de potentiel entre les deux électrodes, une électrode de référence au calomel saturé (*SCE*, de l'anglais Saturated Calomel Electrode) est également immergée dans la solution. Les valeurs de tension présentées dans ce qui suit sont étalonnées sur cette référence, ce qui implique un décalage de 241 mV par rapport aux références fournies par une électrode standard à hydrogène. L'échantillon est éclairé à l'aide d'un faisceau monochromatique dont la longueur d'onde de 351 nm (proche de celle utilisée pour nos caractérisations photocatalytiques) est fournie par un laser à ions d'argon développant une puissance lumineuse de 50 mW. L'électrolyte est une solution aqueuse de NaSO<sub>4</sub> dont la concentration est de 0,2 M, ce qui permet d'assurer une bonne conduction électrique. Cependant, l'eau qui est le constituant majoritaire de l'électrolyte est un composé susceptible de subir un processus d'oxydoréduction même pour des faibles valeurs de tension, lesquels processus vont induire un courant électrochimique parasite. Afin de décorrélérer la contribution induite par le courant électrochimique de celle du photocourant, le faisceau lumineux traverse un hacheur de lumière, ce qui entraîne une illumination alternative de l'échantillon. Le

hacheur, dont la fréquence est de 21 Hz, est couplé à une détection synchrone permettant ainsi de différencier les valeurs du courant lorsque l'échantillon est illuminé ou non, et donc de déterminer la contribution uniquement due au photocourant. La mesure consiste finalement à relever le module du photocourant en fonction de la tension appliquée par l'électrode de travail. Les mesures de photocourant ont été réalisées pour un balayage en tension allant de 1000 à -800 mV, avec un pas de 20 mV et une durée de stabilisation de 20 s par pas. Les trois premiers points de mesures (de 1000 à 960 mV) sont réalisés en l'absence d'illumination UV afin de vérifier le bon fonctionnement de la détection synchrone et l'absence de toute contribution due au courant électrochimique.



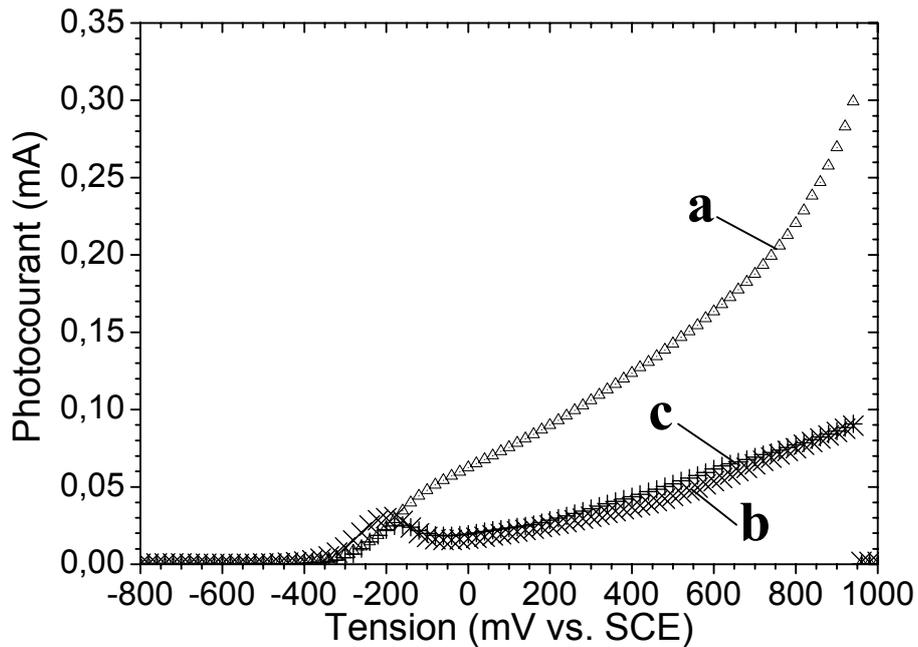
**Figure IX.7 :** Contact électrique entre la couche mince  $\text{TiO}_2$  et la contre électrode dans le cas d'un substrat en silicium (a), en silicium oxydé (b) et en verre recouvert d'une couche d'ITO (c).



**Figure IX.8 :** Photocourant de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> MS (environ 250 nm d'épaisseur) non platinisées déposées sur Si (a), SiO<sub>2</sub> (b) et ITO (c). Photocourant du substrat de silicium en l'absence de TiO<sub>2</sub> (d).

La **figure IX.8** représente l'évolution du photocourant en fonction de la tension appliquée pour des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> MS non platinisées déposées sur différents substrats. Nous avons tout d'abord cherché à déterminer le photocourant de couches minces déposées sur substrats en silicium (**figure IX.8(a)**), afin de reproduire les conditions expérimentales de nos études photocatalytiques. Dans cette configuration, le photocourant est collecté par l'arrière de l'échantillon, en mettant en contact l'électrode en cuivre et le substrat en silicium (**figure IX.7(a)**). La courbe courant-tension de la **figure IX.8(a)** illustre le comportement d'un semiconducteur de type-p, alors que le TiO<sub>2</sub> est un semiconducteur de type-n. En effet, on peut observer sur cette figure une diminution du photocourant lorsque la tension croît d'une valeur négative jusqu'à une valeur de 200 mV au-delà de laquelle plus aucun photocourant n'est détecté. Ce comportement est caractéristique d'un courant de trous [12]. Etant donné que le silicium utilisé est de type-p, nous avons décidé de mesurer le photocourant d'un substrat seul et, comme le montre la **figure IX.8(d)**, la courbe obtenue est identique à la précédente. Ces mesures indiquent donc que le photocourant relevé dans le cas de couches minces TiO<sub>2</sub> déposées sur substrat en silicium provient essentiellement du substrat. Afin de pallier ce problème, nous avons élaboré les dépôts de TiO<sub>2</sub> sur un substrat en silicium oxydé thermiquement, dont la couche d'oxyde est suffisamment épaisse (environ 500 nm) pour empêcher tout transfert électronique entre le substrat et l'électrode en cuivre. Pour

relier électriquement la surface active de TiO<sub>2</sub> et l'électrode en cuivre, i.e. pour assurer le passage des porteurs de charge depuis la face avant vers la face arrière de l'échantillon, un scotch conducteur en cuivre a été collé sur le substrat et rabattu sur les bords de la surface TiO<sub>2</sub> (**figure IX.7(b)**). Cette configuration permet à la fois de ne pas masquer la surface active et de collecter les charges photo-induites. Cependant, la **figure IX.8(b)** montre que le photocourant collecté dans ce cas est trop faible pour permettre toute analyse. Il semble que cette absence de détection soit liée à la trop grande distance parcourue par les porteurs de charge photogénérés avant d'être collectés à l'aide du scotch conducteur. En effet, les porteurs de charge doivent en moyenne se déplacer sur plusieurs millimètres dans la section de la couche TiO<sub>2</sub>, dont la conduction reste faible même sous exposition UV, avant d'atteindre le scotch. Finalement, nous avons décidé d'élaborer les dépôts de TiO<sub>2</sub> sur des substrats en verre recouvert d'une couche conductrice en *ITO* (Indium Tin Oxyde, alliage d'In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SnO<sub>2</sub> ; échantillons fournis par Sigma-Aldrich). Ce choix permet de s'affranchir non seulement des problèmes de photogénération de porteurs de charge par le substrat (nous avons préalablement vérifié que l'ITO ne produit pas de photocourant dans nos conditions), mais aussi des problèmes de collecte des porteurs de charge photogénérés. Lors de l'élaboration des couches TiO<sub>2</sub> par spin-coating, une partie du support est systématiquement protégée pour préserver une zone d'ITO nue. Cette zone sert de surface de contact pour le scotch conducteur (**figure IX.7(c)**), et favorise la collecte des charges photogénérées au sein du TiO<sub>2</sub>. Dans ces conditions, les porteurs de charge n'ont en effet qu'à parcourir une distance de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, i.e. de l'ordre de l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>, avant d'atteindre l'ITO. Comme nous pouvons le constater sur la **figure IX.8(c)**, cette configuration permet de collecter une quantité importante de porteurs de charge, ce qui se traduit par une intensité de photocourant élevée. De plus, cette courbe traduit une augmentation de la quantité de porteurs collectés lorsque la tension augmente, ce qui correspond bien au signal courant-tension d'un semiconducteur de type-n [13,14]. Nous avons donc finalement choisi d'utiliser ce type de substrat pour nos études photoélectrochimiques.



**Figure IX.9 :** Photocourant d'une couche mince sol-gel TiO<sub>2</sub> MS déposée sur ITO et non platinisée (a), ou platinisée pendant cinq minutes à l'aide des méthodes 2Pt-45m (b) et 2Pt-15h (c).

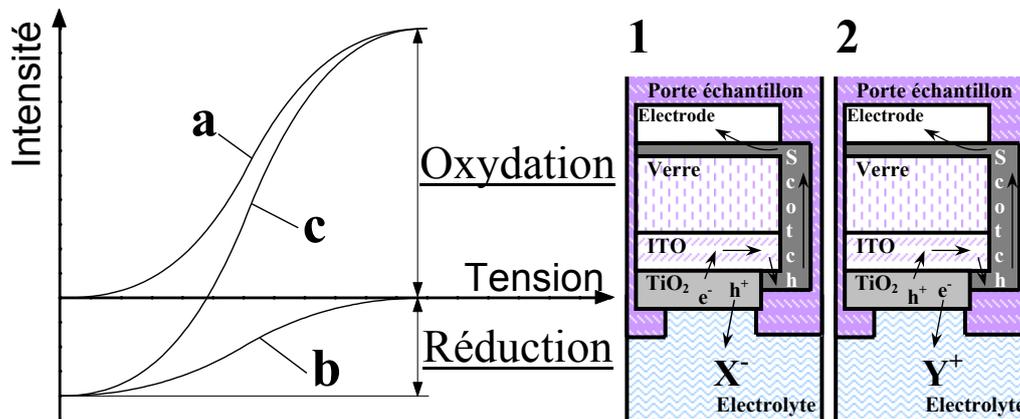
La **figure IX.9** représente l'évolution du photocourant en fonction de la tension, pour des couches minces platinisées ou non déposées sur support ITO. La platinisation a été réalisée par immersion pendant cinq minutes à l'aide des méthodes 2Pt-45m et 2Pt-15h. Ces conditions modèles ont été choisies afin d'isoler sélectivement des particules de 20 ou 2 nm à la surface des couches TiO<sub>2</sub>. Les évolutions représentées sur la **figure IX.9** montrent pour les trois échantillons analysés une augmentation du photocourant collecté lorsque la tension augmente, ce qui traduit le comportement typique de semiconducteurs de type-n. Cette figure montre aussi que l'intensité du photocourant généré par l'échantillon TiO<sub>2</sub> non platinisé est environ trois fois supérieure à celle mesurée dans le cas des couches minces platinisées. Ces dernières exhibent quant à elles une intensité similaire pour les deux méthodes de platinisations utilisées. D'après la **figure IX.5**, la présence de nanoparticules de platine ne produit qu'une faible diminution de la quantité de lumière reçue à la surface du TiO<sub>2</sub> et ne doit donc influencer que secondairement la quantité de porteurs photogénérés par les couches minces TiO<sub>2</sub>. En d'autres termes, il semble que la différence d'intensité illustrée sur la **figure IX.9** entre les couches platinisées ou non ne provienne pas d'une différence du nombre de porteurs de charge photogénérés, mais plutôt de la quantité d'électrons effectivement collectés. Rappelons que le contact entre les particules de platine et la surface TiO<sub>2</sub> se traduit par une courbure des bandes électroniques vers le bas, laquelle favorise le transfert des électrons au sein des particules de platine [15]. Les électrons photogénérés ont donc tendance à être attirés et piégés par les nanoparticules de platine dispersées sur la surface de TiO<sub>2</sub>. Dans

notre configuration, le photocourant est collecté par la face non recouverte de nanoparticules de platine. Il est donc possible que les électrons soient préférentiellement attirés par le champ électrique produit par les diodes *Schottky* dues à la présence des particules de platine, plutôt que par la faible tension appliquée entre l'électrode de travail et la contre électrode, i.e. les différences illustrées par les **figure IX.9(a) et IX.9(b) et (c)** traduiraient la forte efficacité des diodes *Schottky* formées dans nos conditions de platinisation. La similarité de comportement induite par les deux méthodes de platinisation (**figures IX.9(b) et (c)**) indiquerait quant à elle que l'effet attractif induit par les particules de 2 nm isolées, ou agrégées sous forme d'agglomérats de 20 nm, est comparable. En d'autres termes, cette étude suggère que les différences d'activité photocatalytique découlant des méthodes de platinisation présentées dans ce chapitre ne relèvent pas du pouvoir de séparation des porteurs de charge induit par les particules de platine, mais plutôt de mécanismes de recombinaison découlant de phénomènes annexes, tels que l'influence de la DSPC. Toutefois, nos mesures de photocourant ne permettent pas de confirmer de tels mécanismes. C'est la raison pour laquelle nous avons mis en œuvre une deuxième méthode de caractérisation photoélectrochimique.

## 2/ Voltammétrie

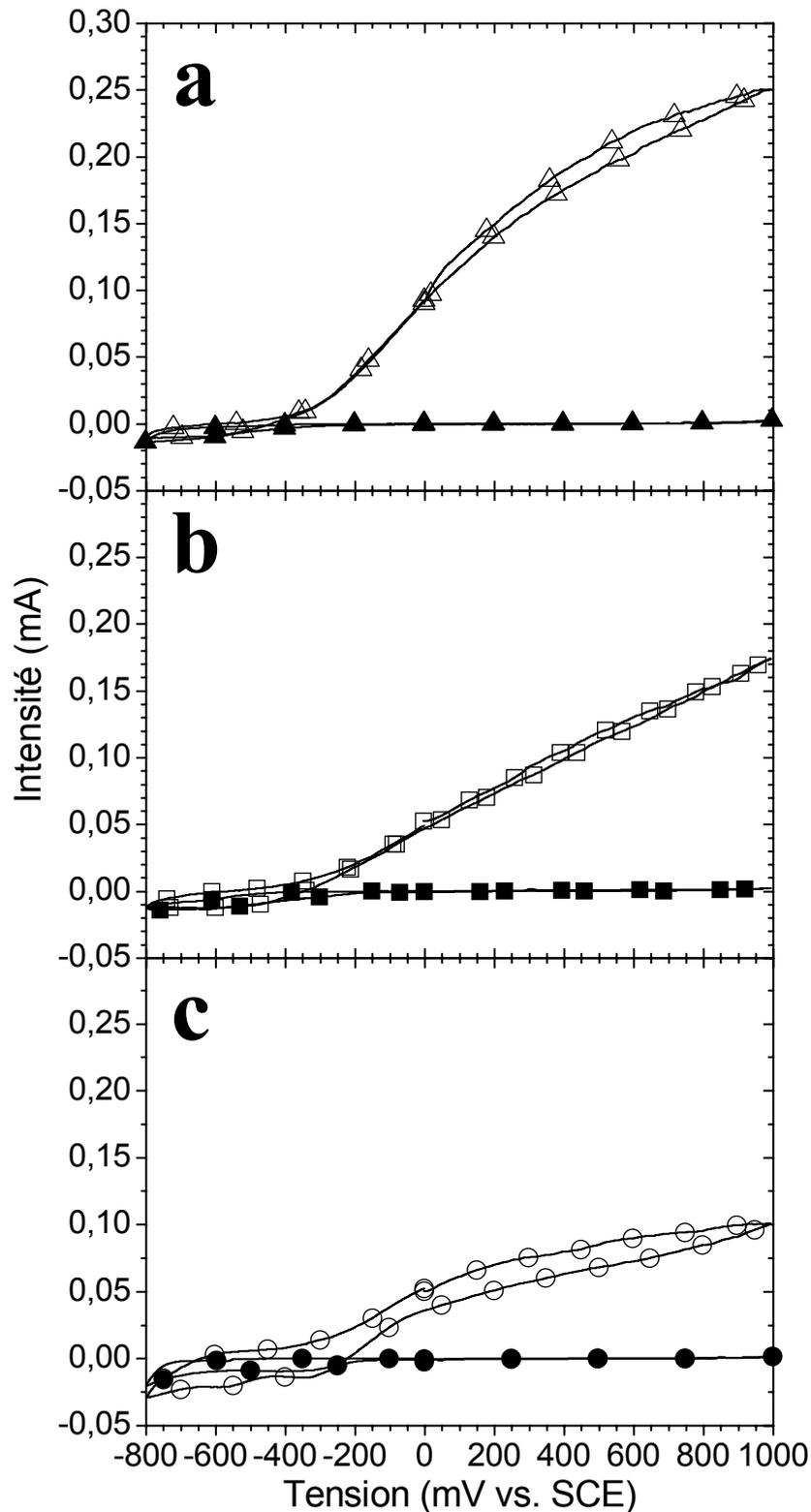
La voltammétrie consiste à relever la valeur de courant généré par des réactions d'oxydoréduction induites au sein d'une solution par l'application d'une tension entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les caractérisations par voltammétrie ont été réalisées à l'aide du dispositif utilisé précédemment pour les mesures de photocourant, moyennant quelques adaptations. Celles-ci concernent d'une part le hacheur de lumière ainsi que la détection synchrone qui sont retirés du dispositif, et d'autre part l'électrolyte qui est remplacée par une solution d'OG similaire à celles utilisées lors des caractérisations photocatalytiques (solution aqueuse d'OG de concentration  $5 \cdot 10^{-5}$  M). Par ailleurs, ces mesures consistent à relever l'intensité réelle (et non plus le module) du courant généré dans le circuit en fonction de la tension appliquée, en présence ou non d'illumination UV (longueur d'onde de 351 nm et puissance lumineuse de 50 mW). En fonction du signe du courant relevé, il sera possible de déterminer le type de réaction (réduction ou oxydation) se produisant à l'interface entre la solution et l'électrode de travail, i.e. la couche TiO<sub>2</sub>. Si la solution ne contient que des éléments oxydables, le balayage en tension entrainera la mesure d'un courant positif traduisant l'oxydation de l'électrolyte au contact du TiO<sub>2</sub> et la collecte des électrons par l'électrode en cuivre (**figure IX.10(a) dans la configuration (1)**). Inversement, dans le cas d'une solution ne comportant que des éléments réductibles, le balayage en tension conduira à la détection d'un courant négatif correspondant à la collecte de trous par l'électrode en cuivre et à la réduction de l'électrolyte à la surface du TiO<sub>2</sub> (**figure IX.10(b)**).

**dans la configuration (2)).** Dans le cas plus général où l'électrolyte contient plusieurs éléments oxydoréductibles, le courant sera positif pour des valeurs de tension supérieures à un certain seuil, appelé tension d'équilibre ou tension d'abandon, et négatif pour des valeurs de tension inférieures à ce seuil (**figure IX.10(c)**). Le principe de la voltammétrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement après un premier balayage de potentiel (balayage « aller »), un balayage de « retour » au potentiel initial est effectué. Lors du balayage retour, la courbe courant-tension pourra être identique à celle obtenue au cours du balayage aller et l'on parlera alors de régime de diffusion stationnaire, i.e. la concentration d'espèces réactives au contact des électrodes est constante et les réactions sont indépendantes du temps. Inversement, dans le cas d'un régime de diffusion pure, la courbe de retour dépendra des phénomènes mis en œuvre à l'aller, i.e. des phénomènes liés à la modification de composition des espèces réactives en contact avec les électrodes. Il en découlera alors des hystérèses plus ou moins prononcées.



**Figure IX.10 :** Courbes I(V) typiques (gauche) obtenues en présence d'une solution composée uniquement d'éléments oxydables (a), d'éléments réductibles (b), et en présence des deux types d'éléments (c), d'après [16]. Schéma de fonctionnement à même tension appliquée (droite) pour la collecte des électrons et trous dans le cas d'une couche mince  $\text{TiO}_2$  et d'espèces oxydables  $X^-$  (1) ou réductibles  $Y^+$  (2) dans l'électrolyte.

Dans ce travail, les cycles I(V), collectés sur des couches  $\text{TiO}_2$  déposées sur ITO, sont obtenus en balayant la tension entre 1000 et -800 mV. Les balayages sont effectués à la vitesse de 10 mV/s, en réalisant une mesure toutes les secondes, et sous bullage d'argon afin d'assurer une convection suffisante de la solution. Le montage utilisé, rappelé dans les **figures IX.10(1) et (2)**, est le même que celui utilisé précédemment pour la mesure de photocourant. De plus, les cycles présentés dans ce qui suit ont été reproduits au moins deux fois, et nous avons aussi vérifié que leur allure générale n'est pas dépendante de la vitesse de balayage dans une gamme de vitesse comprise entre 2 mV/s et 100 mV/s, i.e. la cinétique des réactions d'oxydoréduction n'est pas un facteur limitant.



**Figure IX.11 :** Caractéristiques courant-tension sous UV d'une couche mince sol-gel  $\text{TiO}_2$  MS déposée sur ITO et non platinisée (a), ou platinisée suivant les protocoles 2Pt-45m (b) et 2Pt-15h (c). Les symboles creux représentent les mesures réalisées sous UV, tandis que les symboles pleins représentent les mesures réalisées en l'absence d'UV.

La **figure IX.11** représente l'évolution d'intensité du courant électrochimique en fonction de la tension appliquée dans le cas des couches minces platinisées ou non illustrées dans la **figure IX.9**, illuminées ou non lors des mesures. Cette figure indique que le courant électrochimique est négligeable en l'absence d'illumination UV pour l'ensemble des échantillons analysés ici. Lorsque les couches sont illuminées, on observe une forte augmentation d'intensité positive dans la gamme de tension 1000 / -200 mV pour les différents échantillons, alors que pour des tensions fortement négatives, toutes les courbes illustrent un courant proche de zéro, similairement à ce qui est observé en l'absence d'exposition UV. L'absence de courant électrochimique en l'absence d'UV montre que les tendances illustrées sur la **figure IX.11** relèvent uniquement de réactions d'oxydoréduction photo-induites. De plus, le signe exclusivement positif de l'intensité de photocourant indique que la solution d'OG n'est sensible qu'à des réactions d'oxydation, i.e. les trous photogénérés sont transférés vers l'électrolyte tandis que seuls les photoélectrons sont collectés. La **figure IX.11** montre de nouveau que l'intensité collectée dans le cas de couches minces non platinisées est nettement supérieure à celle induite par des couches platinisées, ce qui traduit ici encore la forte attraction électronique découlant de la dispersion des nanoparticules de platine à la surface du TiO<sub>2</sub>, i.e. les électrons piégés par le platine ne contribuent pas au courant mesuré. En ce qui concerne les couches platinisées et pour des valeurs de tension comprises entre 1000 et -200 mV, une comparaison des **figures IX.11(b) et (c)** montre que l'intensité du courant collecté devient nettement supérieure dans le cas des couches platinisées suivant la méthode 2Pt-45m par rapport à la méthode 2Pt-15h. Enfin, la **figure IX.11** illustre la présence d'hystérèses plus ou moins prononcées selon les échantillons. Ces hystérèses étant toutefois assez peu marquées, nous ne nous focaliserons ci-après que sur la différence d'intensité positive observée pour les différents échantillons.

### 3/ Discussion

Des mesures préliminaires de photocourant ont mis en évidence une plus forte intensité de photocourant dans le cas de couches non platinisées (**figure IX.9**). Cette différence semble découler d'une séparation de porteurs de charge moins efficace par rapport à des couches platinisées, i.e. la plus faible intensité mise en évidence dans le cas des couches platinisées découlerait d'un piégeage des électrons dans les particules de platine. A l'inverse, le photocourant est similaire pour les échantillons platinisés selon les deux méthodes de platinisation étudiées ici (**figures IX.9(b) et (c)**). Nous en avons conclu que la séparation des

porteurs de charge induite par les particules de platine n'est pas influencée par la méthode de platinisation, i.e. la taille des particules de platine, et que la différence d'activité photocatalytique de ces échantillons découle probablement de mécanismes de recombinaison prédominants. Les différences mises en évidence par les mesures voltammétriques (**figures IX.11(a) à (c)**) semblent donc traduire des interactions entre les porteurs photogénérés et l'électrolyte, lesquelles diffèrent selon la présence ou non de particules de platine et la méthode de platinisation. La plus forte intensité du photocourant mesuré par voltammétrie pour des couches non platinisées (**figure IX.11(a)**) est certainement à relier ici encore à une séparation des porteurs de charge peu efficace. Les couches platinisées conduisent donc logiquement à un plus faible photocourant mais, contrairement aux mesures initiales, la voltammétrie met en évidence une différence de comportement qui traduit probablement des effets reposant sur la recombinaison des porteurs de charge à la surface des couches platinisées (**figures IX.11(b) et (c)**). Pour ces couches platinisées, et comme nous l'avons mentionné précédemment, une réduction de DSPC induite par des petites particules de platine de 2 nm devrait réduire l'activité photocatalytique, par rapport à des particules de 20 nm, en raison d'une recombinaison de porteurs de charge accrue. Cette hypothèse est compatible avec les données des **figures IX.11(b) et (c)**. Bien que la séparation de porteurs de charge soit similairement efficace avec des particules de platine de 2 nm (2Pt-15h) et 20 nm (2Pt-45m) (**figures IX.9(b) et (c)**), la première méthode induirait une plus forte recombinaison des porteurs de charge en raison d'effets accrus de réduction de DSPC, ce qui diminuerait la libération d'électrons et donc réduirait le photocourant tel qu'illustré sur les **figures IX.11(b) et (c)**. Un compromis entre effets de séparation (diodes *Schottky*) et de recombinaison des porteurs de charge (réduction de DSPC) expliquerait ainsi les variations de photocourant illustrées sur la **figure IX.11** dans l'ordre TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>-Pt (2Pt-45m) > TiO<sub>2</sub>-Pt (2Pt-15h), en corrélation avec nos mesures d'activité photocatalytique. Rappelons que, lors des caractérisations voltammétriques, l'électrolyte utilisé est une solution d'OG servant habituellement aux caractérisations photocatalytiques. L'utilisation de cette solution justifie donc la comparaison faite ici entre les mesures voltammétriques et l'activité photocatalytique. Par ailleurs, cette solution diffère sensiblement de celle utilisée pour les caractérisations en photocourant, notamment en raison du caractère oxydable de la solution d'OG, ce qui n'est pas le cas du NaSO<sub>4</sub>. Les différences de courant photo-induit mise en évidence par les deux méthodes photoélectrochimiques utilisées ici, mesure de photocourant et voltammétrie, ne semblent donc peut être pas tant dues à la méthode proprement dite mais plutôt à la nature de l'électrolyte utilisé. Il se pourrait donc que l'utilisation d'une solution d'OG lors des

caractérisations de photocourant puisse également mettre en évidence des différences de comportements entre les couches platinisées, similairement à ce qui est observé par voltammétrie. Ces conclusions nécessitent évidemment des études supplémentaires pour être confirmées.

## **VII/ Conclusion**

Les études présentées dans ce chapitre ont permis de confirmer l'effet bénéfique des nanoparticules de platine sur l'activité photocatalytique de couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub>, tel que déjà introduit au chapitre VII. Le gain maximal d'activité découlant de la platinisation est de l'ordre de 3 à 4 par rapport à des couches TiO<sub>2</sub> non platinisées, aussi bien dans le cas de couches minces TiO<sub>2</sub> CS (110°C) que MS (500°C). Ce gain maximal découle de la distribution de particules de 20 nm à la surface des couches minces TiO<sub>2</sub> alors que la distribution de particules de 2 nm n'apporte aucun gain significatif. Conformément aux observations réalisées dans le cas de poudres photocatalytiques platinisées, nous avons également montré qu'il existe une quantité seuil de platine au-delà de laquelle les nanoparticules ont un effet néfaste sur l'activité photocatalytique. Cette quantité seuil dépend de la morphologie agrégées ou non des nanoparticules et du type de couche mince photocatalytique (CS ou MS). Il semble que, dans nos conditions, le paramètre de platinisation le plus influent sur l'activité photocatalytique soit la densité de nanoparticules distribuées en surface du TiO<sub>2</sub>. Pour des densités importantes, la distance de séparation entre les porteurs de charge serait diminuée, ce qui entrainerait une augmentation du taux de recombinaison des porteurs et donc une chute de l'activité photocatalytique. Ces observations, au moins partiellement confirmées par des caractérisations photoélectrochimiques, permettent ainsi d'analyser l'activité photocatalytique des couches minces platinisées à travers un mécanisme compétitif entre des effets bénéfiques de barrières *Schottky* liés à la présence des nanoparticules de platine, et des effets de recombinaison des porteurs de charge liés à une trop forte densité des particules de platine. La distribution de particules de 20 nm permettrait d'augmenter la quantité de particules, et donc les effets de barrières *Schottky*, tout en réduisant la densité des particules présentes en surface.

## Références bibliographiques

- 1 - B. Ohtani, K. Iwai, S.-i. Nishimoto and S. Sato; *J. Phys. Chem. B*; **n°101**, p.3349-3359 (1997).
- 2 - M. Sadeghi, W. Liu, T. G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy; *J. Phys. Chem.*; **n°100**, p.19466-19474 (1996).
- 3 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 4 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 5 - O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller; *Prog. Solid State Chem.*; **n°32**, p.33-177 (2004).
- 6 - G. Facchin, G. Carturan, R. Campostrini, S. Gialanella, L. Lutterotti, L. Armelao, G. Marci, L. Palmisano and A. Sclafani; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; **n°18**, p.29-59 (2000).
- 7 - J. C. Kennedy and A. K. Datye; *J. Catal.*; **n°179**, p.375-389 (1998).
- 8 - K. T. Ranjit and B. Viswanathan; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°108**, p.73-78 (1997).
- 9 - U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter and N. Bruno; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°148**, p.247-255 (2002).
- 10 - V. Subramanian, E. Wolf and P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°105**, p.11439-11446 (2001).
- 11 - H. Einaga, M. Harada, S. Futamura and T. Ibusuki; *J. Phys. Chem. B*; **n°107**, p.9290-9297 (2003).
- 12 - A. Bourrasse and G. Horowitz; *J. Physique Lett*; **n°38**, p.291-293 (1977).
- 13 - H. Morisaki, T. Baba and K. Yazawa; *Phys. Rev. B*; **n°21**, p.837-842 (1980).
- 14 - M. Takahashi, K. Tsukigi, T. Uchino and T. Yoko; *Thin Sol. Films*; **n°388**, p.231-236 (2001).
- 15 - A. J. Nozik; *Appl. Phys. Lett.*; **n°30**, p.567-569 (1977).
- 16 - F. Bedioui, in: *Les techniques de l'ingénieur*, 1999.



# **Chapitre X**

## **Autres propriétés et fonctionnalités**

### **des nanoparticules de platine**



## Sommaire

I/ Introduction.....	290
II/ Propriétés magnétiques originales des nanoparticules de platine	290
1/ Introduction.....	290
2/ Protocole expérimental .....	291
3/ Mesures magnétiques.....	293
III/ Potentiel d'application électrochimique .....	299
1/ Fonctionnalisation d'électrodes en ITO avec des nanoparticules de platine .....	299
2/ Etude d'électrodes pour piles à combustibles.....	301
a. Contexte.....	301
b. Matériaux et protocoles.....	303
c. Morphologies des poudres platine/MO <sub>x</sub> .....	304
d. Propriétés électrochimiques .....	306
IV/ Conclusion .....	308
Références bibliographiques .....	310

## **I/ Introduction**

Nous avons présenté au cours des chapitres précédents la mise au point d'une méthode simple et robuste, permettant à la fois d'élaborer des suspensions colloïdales de nanoparticules de platine métallique, et de disperser ces particules à la surface de couches sol-gel TiO<sub>2</sub>. Cette étude avait pour objectif principal d'étudier en quoi la dispersion des nanoparticules influence bénéfiquement l'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub>. Comme nous l'avons vu au chapitre VIII, le protocole d'élaboration par réduction photolytique de solutions de CPA permet en particulier d'isoler les nanoparticules de platine formées en solution. Il est ainsi possible d'étudier de manière sélective certaines propriétés de ces particules. Ce protocole est également potentiellement compatible avec la dispersion des nanoparticules de platine à la surface de supports variés en vue d'induire des fonctionnalités ne concernant pas nécessairement le domaine de la photocatalyse. Ces deux aspects sont illustrés dans ce chapitre par l'étude des propriétés magnétiques de nanoparticules de platine et par des essais de fonctionnalisation visant à de nouvelles générations d'électrodes pour des applications dans le domaine de l'électrochimie.

## **II/ Propriétés magnétiques originales des nanoparticules de platine**

### **I/ Introduction**

A l'état massif, le platine présente une susceptibilité magnétique positive extrêmement faible (de l'ordre de  $5,7 \cdot 10^{-7}$  emu.Oe<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) ne variant pas avec la température ni avec le champ appliqué [1,2]. Cette caractéristique en fait un matériau paramagnétique, dit de *Pauli* [1,2]. Le platine massif est donc très légèrement attiré par un aimant en raison du moment magnétique de ces électrons de conduction (moment de spin). Plusieurs auteurs rapportent l'évolution de cette propriété vers un état qualifié de superparamagnétique lorsque le platine se présente à l'état de nanoparticules [3-5]. Cette évolution se traduit par une très forte augmentation de la susceptibilité magnétique, ainsi qu'une dépendance en température et en champ de la susceptibilité. L'aimantation du matériau croît avec le champ magnétique jusqu'à une valeur à saturation qui est atteinte pour une valeur du champ d'autant plus faible que la température est basse, i.e. le matériau exhibe un comportement magnétique semblable à celui de matériaux

paramagnétiques dits de *Curie* [1,2]. Par ailleurs, certains auteurs rapportent que ces propriétés sont dépendantes du type de molécules présentes en surface des nanoparticules [3]. Dans l'étude qui suit, nous présentons des mesures magnétiques effectuées sur nos particules de platine afin de valider ces différentes observations.

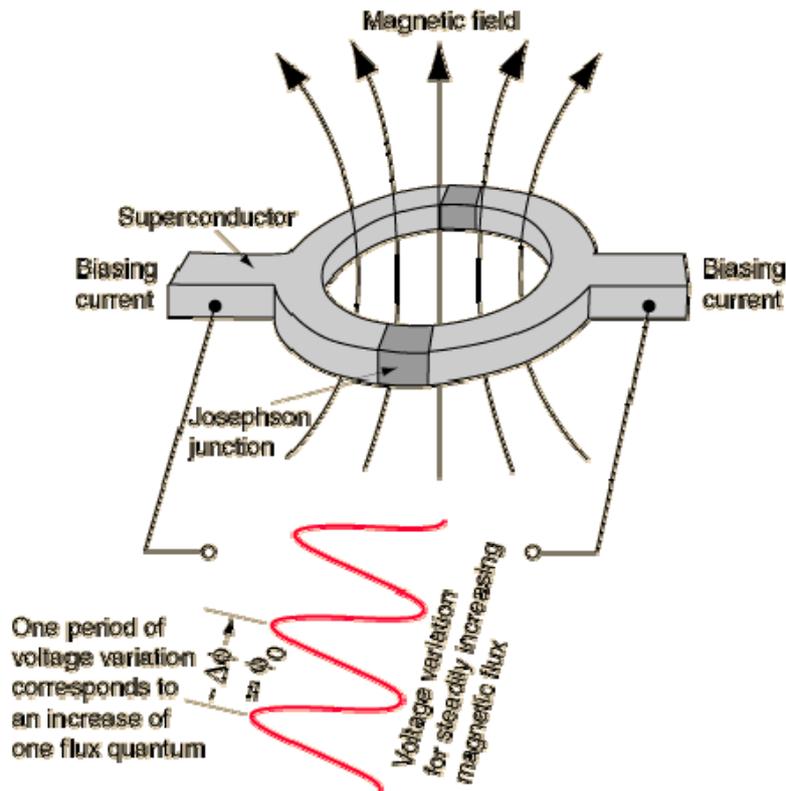
## 2/ Protocole expérimental

Les mesures magnétiques ont été réalisées avec un magnétomètre à **SQUID** (de l'anglais Superconducting Quantum Interference Device) à l'Institut Néel de Grenoble. Le SQUID est un détecteur très sensible (sensibilité de détection de l'ordre de  $10^{-7}$  emu) constitué d'une boucle en matériau supraconducteur interrompue par deux jonctions *Josephson*, i.e deux zones non supraconductrices de très faibles dimensions (**figure X.1**). Lorsqu'on alimente en courant continu un SQUID traversé par un champ magnétique, toute variation du flux magnétique, même minime, va entraîner des oscillations périodiques de la tension relevée à ses bornes. En pratique, les mesures du moment magnétique de l'échantillon, sous un champ magnétique imposé par une bobine supraconductrice, s'effectuent en déplaçant l'échantillon à travers la boucle SQUID. Ce déplacement perturbe le champ magnétique, ce qui permet de mesurer le moment magnétique. Pour déterminer l'aimantation de l'échantillon analysé, il est nécessaire de retrancher au moment magnétique mesuré toutes les contributions non dues à l'échantillon (porte échantillon ou autres), puis de normaliser le moment magnétique obtenu par rapport à la masse d'échantillon analysé selon l'**équation X-1** (cette normalisation peut aussi être effectuée par rapport au volume ou à la quantité molaire analysée).

$$M = \frac{M_m}{\text{masse}} \quad (\text{X-1})$$

Où  $M_m$  est le moment magnétique de l'échantillon et  $M$  son aimantation. L'aimantation est à son tour reliée au champ magnétique appliqué ( $H$ ) via la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) selon l'expression :

$$M = \chi.H \quad (\text{X-2})$$

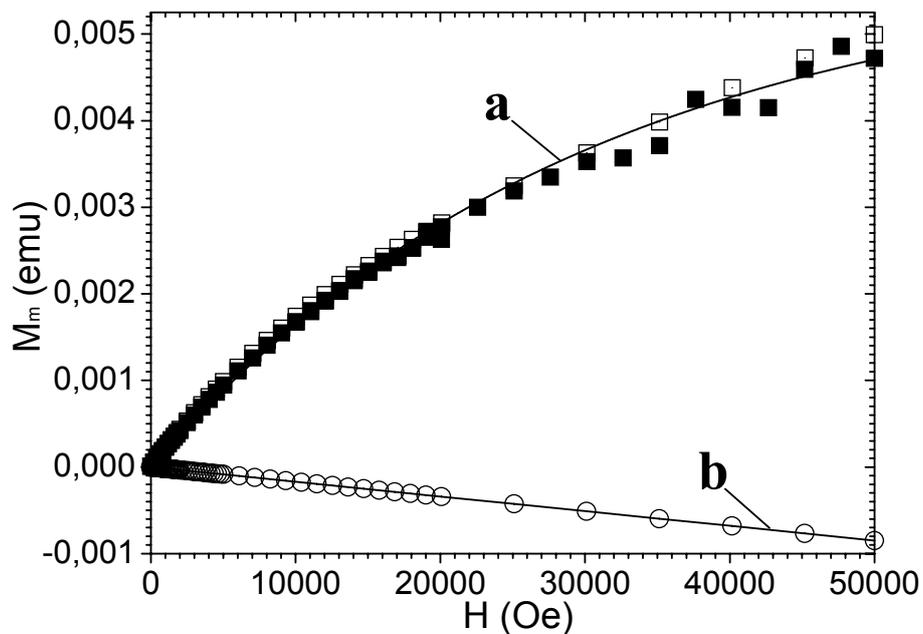


**Figure X.1 :** Schéma de fonctionnement d'un détecteur SQUID, d'après [6].

Le magnétomètre utilisé dans cette étude est un SQUID commercial de marque Quantum Design permettant d'appliquer des champs magnétiques pouvant atteindre 50000 Oe. Ce magnétomètre est associé à un cryostat qui permet d'effectuer des mesures d'aimantation à des températures comprises entre 2 et 400 K. Nous avons analysé les nanoparticules de platine de 2 nm formées par réduction photolytique pendant quinze heures de solutions de CPA concentrées à 860  $\mu\text{M}$ . Après photolyse, le solvant a été évaporé en conditions ambiantes de façon à en collecter l'extrait sec. La masse de poudre étudiée est de 122 mg. Cette quantité de poudre a été obtenue en répétant le protocole de réduction photolytique sur plusieurs solutions de CPA. La poudre est ensuite mélangée à de la graisse, afin d'éviter toute dissémination des nanoparticules de platine, puis emballée dans un film cellophane. Pour nos mesures, les masses de film cellophane et de graisse sont respectivement de 11,2 et 12,9 mg. L'échantillon ainsi préparé est placé dans une paille en plastique et introduit dans le magnétomètre à SQUID. Les mesures de moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué ont été effectuées en faisant varier le champ entre 0 et 50000 Oe, avec un pas d'acquisition compris entre 200 et 5000 Oe, et ceci à des températures fixées entre 2 et 20 K. Des mesures en fonction de la température ont quant à elles été effectuées entre 2 et 300 K, avec un pas d'acquisition compris entre 1 et 25 K, sous un champ magnétique de 5000 ou 10000 Oe.

### 3/ Mesures magnétiques

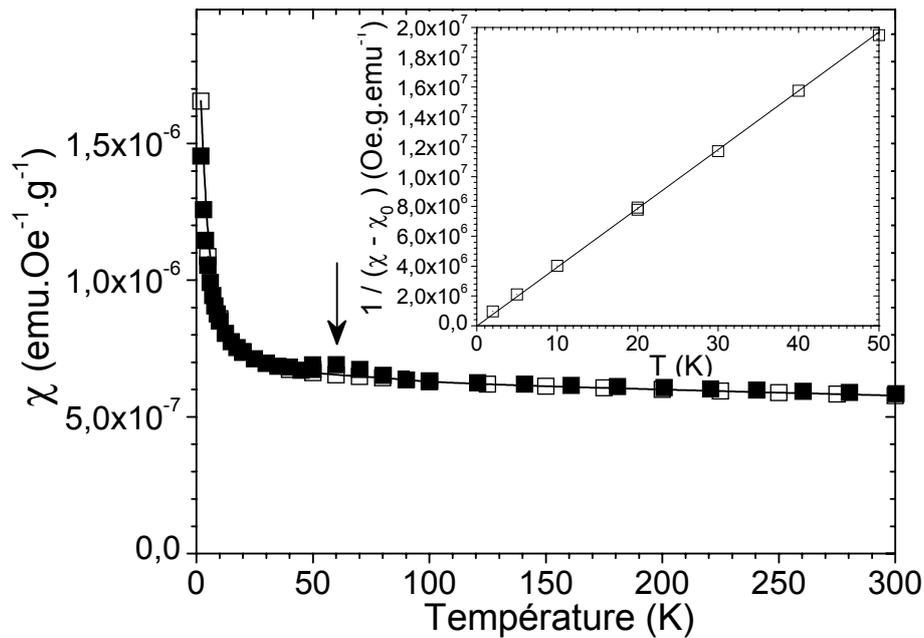
La **figure X.2** présente les variations du moment mesuré (en emu) en fonction de H (en Oe) pour des nanoparticules de platine contenues dans leur film cellophane et la graisse, et dans le cas du film cellophane recouvert de graisse en l'absence de platine. La **figure X.2(b)** indique que, en l'absence de platine, le moment magnétique diminue linéairement lorsque le champ magnétique augmente. Cette évolution traduit le caractère diamagnétique du film cellophane et de la graisse, i.e. ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique  $\chi$  (la pente de la droite) négative. Pour un matériau diamagnétique, la susceptibilité est par définition, indépendante de la température et du champ appliqué [1,2]. Nous pourrions ainsi nous servir des mesures illustrées dans la **figure X.2(b)** pour corriger tous nos relevés et extraire la contribution due uniquement aux nanoparticules de platine.



**Figure X.2 :** Moment magnétique de l'échantillon (constitué du film cellophane, de la graisse et des nanoparticules de platine) en fonction du champ magnétique appliqué, mesuré à la température de 2 K (**a**), et contribution du film cellophane recouvert de la graisse en l'absence de platine (**b**). Les symboles creux et pleins apparaissant sur la **courbe a** correspondent à deux séries de mesures réalisées à 2 K après un refroidissement effectué sans champ magnétique (symboles creux) ou sous un champ magnétique de 10000 Oe (symboles pleins). Pour l'échantillon, le moment magnétique n'a pas été corrigé de la contribution du film cellophane et de la graisse.

On constate sur la **figure X.2(a)**, qu'en présence des nanoparticules de platine, le moment magnétique de l'échantillon (non corrigé de la contribution du film cellophane et de la graisse) augmente sensiblement avec le champ magnétique. Cette évolution de type « parabolique » indique que les nanoparticules de platine analysées n'ont pas un comportement paramagnétique de *Pauli* comme cela est le cas du platine massif, mais exhibent un comportement suggérant un matériau paramagnétique de *Curie*. Par ailleurs, la **figure X.2(a)** indique que les moments magnétiques mesurés après un refroidissement effectué en présence ou non d'un champ magnétique (10000 Oe) sont identiques. Cette similarité suggère que l'interaction magnétique entre les particules de platine est négligeable [4]. De plus, ces deux séries de mesures ont été réalisées sur un même échantillon à environ quarante cinq jours d'intervalle. La très bonne superposition des deux séries de mesures indique la stabilité des propriétés magnétiques des nanoparticules de platine.

Afin de vérifier le comportement paramagnétique de *Curie* des nanoparticules de platine, des mesures magnétiques ont été réalisées en fonction de la température sous un champ magnétique constant de 5000 ou 10000 Oe. Pour simplifier l'analyse de ces deux séries de mesures, nous avons représenté la susceptibilité magnétique en fonction de la température sur la **figure X.3**, i.e. nous avons normalisé les valeurs d'aimantation mesurées par la valeur du champ magnétique appliqué selon la **relation X-2**. De plus, les contributions du film cellophane et de la graisse ont été soustraites des valeurs mesurées.



**Figure X.3 :** Susceptibilité magnétique  $\chi$  des nanoparticules de platine en fonction de la température, mesurée sous un champ de 5000 (symboles creux) ou 10000 Oe (symboles pleins). Les mesures ont été corrigées de la contribution du film cellophane et de la graisse. La flèche repère une très légère contribution due à la présence d'oxygène au sein du SQUID lors de la mesure effectuée sous un champ de 10000 Oe. L'insert représente un tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique, mesurée sous un champ constant de 5000 Oe, en fonction de la température. Les valeurs de susceptibilité reportées dans cet insert ont été corrigées d'une susceptibilité  $\chi_0$  constante et égale à  $6,1 \cdot 10^{-7}$  emu/g (voir texte pour plus de détails).

La **figure X.3** montre que la susceptibilité magnétique des nanoparticules de platine décroît lorsque la température augmente dans la gamme 2-50 K, puis n'évolue plus significativement pour des températures supérieures. Les deux séries de mesure ont été réalisées sur un même échantillon (constitué du film cellophane, de la graisse et des nanoparticules de platine) à environ quarante cinq jours d'intervalle. La superposition des deux séries de mesure confirme la stabilité magnétique des nanoparticules de platine et la reproductibilité de la méthode de mesure déjà illustrées sur la **figure X.2(a)**. La très légère discordance observée autour de 65 K entre les deux séries de mesure (flèche sur la **figure X.3**) est due à la présence d'oxygène dans le magnétomètre lors de la mesure sous un champ magnétique de 10000 Oe. La présence d'oxygène peut être due à un défaut de purge lors de l'insertion de l'échantillon dans le magnétomètre, mais aussi à la dilution d'oxygène dans la graisse au cours des quarante cinq jours de stockage de l'échantillon en condition ambiante.

Les évolutions de susceptibilité représentées sur la **figure X.3** en fonction de la température semblent valider le caractère paramagnétique de *Curie* des nanoparticules de platine. Dans la gamme de température où la susceptibilité magnétique d'un tel matériau varie, celle-ci est liée à la température par la loi de *Curie* selon **l'équation X-3** [1,2].

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} \quad (\text{X-3})$$

où  $T$  est la température (en Kelvin) et  $C$  est une constante appelée constante de *Curie*. L'inverse de la susceptibilité magnétique doit donc suivre une évolution linéaire avec la température et la pente de la droite ainsi déterminée donne accès à la constante de *Curie*. Afin de confirmer la nature paramagnétique de *Curie* des nanoparticules de platine, nous avons représenté l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans la gamme 2-50 K (**insert de la figure X.3**). Pour obtenir une évolution linéaire, il a été nécessaire de soustraire à la susceptibilité de nos nanoparticules une susceptibilité  $\chi_0$  constante et égale à  $6,1 \cdot 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette valeur est très proche de la susceptibilité mentionnée précédemment dans le cas du platine massif ( $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), ce qui suggère que la contribution  $\chi_0$  correspond à la susceptibilité paramagnétique de *Pauli* des électrons de conduction du platine. Moyennant cette correction, la linéarité illustrée dans **l'insert de la figure X.3** confirme un comportement paramagnétique de *Curie* caractéristique de nos nanoparticules de platine et la pente de la droite représentée dans cet insert nous permet de déterminer une constante de *Curie* des nanoparticules égale à  $2,54 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{emu}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

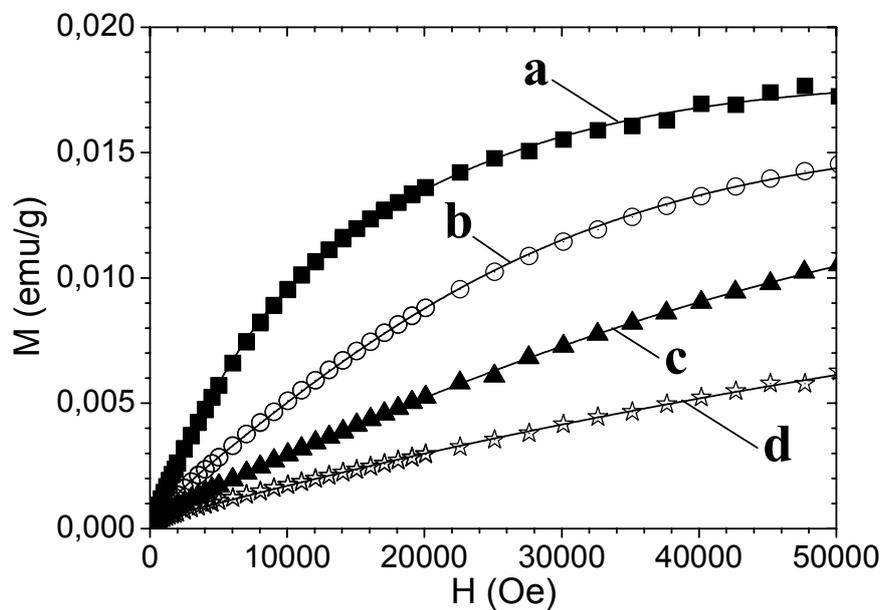
L'évolution de l'aimantation (en emu/g) en fonction du champ magnétique, après soustraction de la contribution diamagnétique induite par la présence du film cellophane et de la graisse ainsi que de la composante paramagnétique due aux électrons de conduction du platine ( $\chi_0 \cdot H$ ), est représentée sur la **figure X.4** pour différentes températures. A champ appliqué fixé, on observe sur cette figure une augmentation de l'aimantation des nanoparticules de platine lorsque la température de mesure diminue. De plus, la diminution de température se traduit par des variations de type « parabolique » de plus en plus marquées, tendant à asymptoter une valeur d'aimantation à saturation de l'ordre de 0,02 emu/g lorsque les mesures sont réalisées à 2 K. Ces variations d'aimantation ont été modélisées en utilisant la fonction de *Langevin*  $L(x)$  (traits continus sur la **figure X.4**) selon les **équations X-4 et X-5** [1,2].

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (\text{X-4})$$

avec

$$x = \frac{M_{\text{particule}} \cdot H}{k_B \cdot T} \quad (\text{X-5})$$

où  $M_{\text{particule}}$  désigne le moment magnétique par particule,  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  erg/K),  $T$  la température et  $H$  le champ magnétique appliqué.



**Figure X.4:** Aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, mesurée à des températures de 2 K (a), 5 K (b), 10 K (c), et 20 K (d). Les courbes sont corrigées de la contribution du film cellophane et de la graisse, ainsi que de la contribution des électrons de conduction du platine ( $\chi_0$ ). Les traits continus illustrent des courbes d'affinement tracées suivant une loi de Langevin.

Les fonctions de Langevin représentées sur la **figure X.4**, nous permettent de déduire un moment par particule ( $M_{\text{particule}}$ ) égal à  $5,7 \mu_B$  (avec  $\mu_B$  le magnéton de Bohr égal à  $9,27 \cdot 10^{-21}$  erg/Oe), ce qui est en accord raisonnable avec des résultats mentionnés dans la littérature pour des nanoparticules de platine [3,4]. Il a également été possible, via l'équation X-6, de confirmer cette valeur d'après la constante de Curie ( $C$ ) déterminée précédemment [1,2].

$$C = \frac{M_{saturation} \cdot M_{particule}}{3k_B} \quad (\text{X-6})$$

avec  $M_{saturation}$  l'aimantation à saturation estimée à environ 0,02 emu/g d'après les analyses précédentes. Le moment par particule ainsi déterminé est de nouveau de  $5,7 \mu_B$ . L'analyse de la **figure X.3** nous permet donc d'affirmer que les nanoparticules de platine affichent un comportement magnétique différent de celui du platine massif. Alors que le platine massif est un matériau paramagnétique de *Pauli*, les nanoparticules de platine exhibent clairement des propriétés magnétiques semblables à celles d'un matériau paramagnétique de *Curie*. La valeur de  $5,7 \mu_B$ /particule est du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature pour des nanoparticules de métal noble (or, palladium ou platine) qualifiées de superparamagnétiques [3,4,7,8]. Cependant, cette valeur étant très faible par rapport à celle mesurée dans le cas de nanoparticules ferromagnétiques, nous doutons que le terme superparamagnétique utilisé dans la littérature pour désigner les nanoparticules de métal noble soit réaliste et nous pensons qu'il est plus rigoureux de qualifier les nanoparticules de platine comme étant des matériaux paramagnétiques de *Curie*.

D'après [9], environ 25 % des atomes constituant des nanoparticules de platine de 3 nm de diamètre sont situés à l'extrême surface de ces particules. En considérant une forme sphérique des particules de platine avec ce même diamètre de 3 nm (proche de la valeur estimées par MEB-FEG pour nos particules), ainsi qu'une masse volumique ( $\rho$ ) de 21,45 g/cm<sup>3</sup> et un nombre d'atomes de platine par unité de masse ( $N_{masse}$ ) de  $3,09 \cdot 10^{21}$  atomes/g [10], nous pouvons déduire un nombre d'atomes de platine par particule ( $N_{particule}$ ) d'après la **relation X-7** :

$$N_{particule} = \frac{\pi \cdot D^3}{6} \times \rho \times N_{masse} = 940 \text{ atomes / particule} \quad (\text{X-7})$$

Par ailleurs, le moment par particule ayant été estimé à  $5,7 \mu_B$ , on peut à partir de l'aimantation à saturation déduite de la **figure X.4** ( $M_{saturation} \approx 0,02$  emu/g) remonter au nombre de particules par unité de masse portant ce moment ( $N$ ) en utilisant la **relation X-8** [1,2] :

$$N = \frac{M_{\text{saturation}}}{5,7 \times \mu_B} = 3,78 \cdot 10^{17} \text{ particules / g} \quad (\text{X-8})$$

En combinant les **relations X-7 et X-8**, le nombre d'atomes par unité de masse ( $N_{\text{magnétique}}$ ) contenus par les N particules portant un moment de  $5,7\mu_B$  est donc :

$$N_{\text{magnétisme}} = N_{\text{particule}} \times N = 3,55 \cdot 10^{20} \text{ atomes / g} \quad (\text{X-9})$$

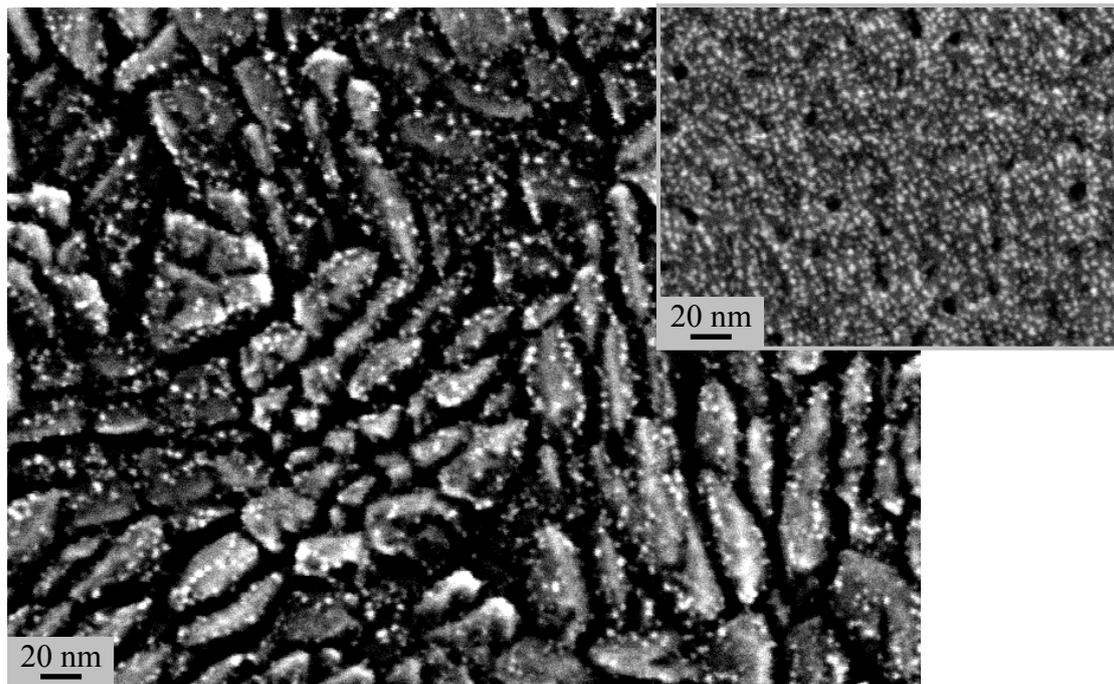
En considérant qu'un gramme de platine est constitué de  $3,09 \cdot 10^{21}$  atomes de platine ( $N_{\text{masse}}$ ), il découle que seulement environ 12 % des atomes constituant nos nanoparticules sont magnétiques. Ce pourcentage est inférieur à la valeur de 25 % reportées dans [9] pour quantifier le nombre d'atomes de platine présents en surface des nanoparticules. La plus faible valeur déduite de nos calculs nous amène à supposer que **i/** seuls les atomes de platine partiellement liés présents à la surface des nanoparticules ont des propriétés magnétiques différentes de celles du platine massif, et **ii/** seule une fraction de ces atomes de surface participent concrètement au magnétisme. Ce constat suggère à son tour que le magnétisme inusuel des nanoparticules de platine n'est probablement pas une propriété intrinsèque, mais pourrait découler d'interactions avec des espèces présentes en surface, tel que cela a été suggéré par d'autres auteurs [3].

### III/ Potentiel d'application électrochimique

#### 1/ Fonctionnalisation d'électrodes en ITO avec des nanoparticules de platine

Des travaux récents ont montré l'intérêt de réaliser des électrodes en alliage d' $\text{In}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  (ITO) fonctionnalisées à l'aide de nanoparticules de platine [11]. Ces études indiquent que la dispersion du platine en surface de l'ITO permet de réduire très fortement l'impédance de l'électrode (jusqu'à un facteur sept). De plus, alors que les électrodes en ITO ne sont que peu électroactives, des caractérisations par voltammétrie cyclique ont montré que les électrodes en ITO platinisé conduisent à de forts courants d'oxydoréduction. Par ailleurs, les courants électrochimiques produits à l'aide de ces électrodes platinisées sont nettement supérieurs à ceux obtenus en utilisant une électrode en platine massif. Ces travaux indiquent donc qu'il est possible de réaliser des électrodes Pt/ITO plus performantes que les électrodes

en platine couramment utilisées dans l'industrie électrochimique, tout en minimisant le coût de ces électrodes du fait de la dispersion en surface d'une très faible quantité de platine. Etant donné l'intérêt de ces électrodes, et compte tenu de ce que le protocole de platinisation en deux étapes détaillé au chapitre VIII est potentiellement compatible avec la dispersion de nanoparticules de platine en surface de supports variés, nous avons testé la faisabilité de disperser ces nanoparticules en surface d'une couche d'ITO déposée sur un substrat en verre (échantillon provenant de Sigma-Aldrich). Les nanoparticules de platine de 2 nm ont tout d'abord été formées par photolyse pendant quinze heures d'une solution de CPA concentrée à 860  $\mu\text{M}$ . L'échantillon ITO/verre a ensuite été immergé pendant quinze heures en l'absence d'UV dans la suspension colloïdale de platine, en orientant la face recouverte d'ITO vers le fond du bécher. La **figure X.5** présente une image MEB-FEG de l'échantillon ainsi platinisé. On observe sur cette figure la présence de grains allongés de dimensions comprises entre vingt et plusieurs centaines de nanomètres. Ces grains constituent la couche d'ITO. Sur ces grains, on discerne des petites taches circulaires blanches d'environ deux nanomètres de diamètre réparties uniformément à la surface de l'ITO. Ces taches correspondent aux nanoparticules de platine. Cet essai confirme donc qu'il est possible de tirer profit de notre protocole en deux étapes pour disperser des nanoparticules de platine à la surface de supports variés. Il serait intéressant par la suite de réaliser des caractérisations électrochimiques sur des couches d'ITO ainsi platinisées afin d'en valider le potentiel en tant qu'électrodes. Il est toutefois à noter qu'une quantité importante de platine n'a pu être dispersée en surface de l'ITO qu'après une immersion très longue de quinze heures. Une comparaison de la **figure X.5** et de son insert montre même que la densité de particules dispersées dans ces conditions est plus faible que la densité observée après seulement cinq minutes d'immersion d'une couche mince  $\text{TiO}_2$ . Cette observation indique donc que la nature du support de dispersion a probablement une forte influence sur le taux d'adsorption. Cette influence peut être liée à des propriétés physicochimiques de surface, comme par exemple l'acidité de surface ou la nature et la densité des liaisons pendantes, ou encore à des effets de morphologie. Des études ultérieures demeurent nécessaires pour mieux appréhender cet aspect.

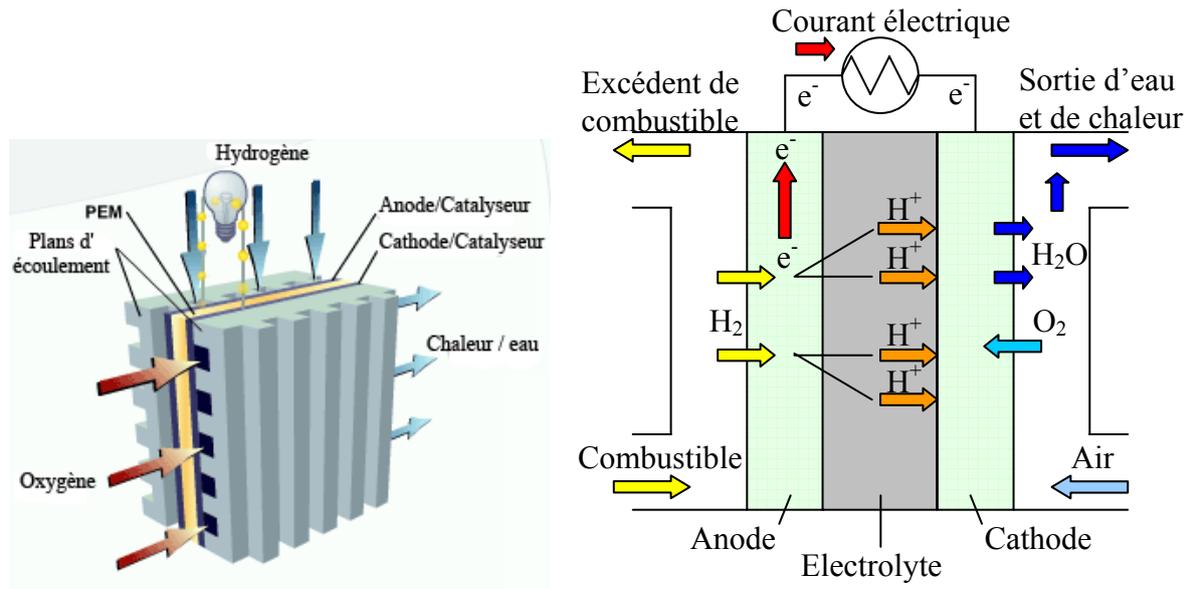


**Figure X.5 :** Image MEB-FEG en mode électron secondaire d'une couche d'ITO immergée pendant 15 h dans une solution de concentration en platine égale à 860  $\mu\text{M}$  préalablement photolysée pendant 15 h. L'insert rappelle la morphologie de surface d'une couche de  $\text{TiO}_2$  platinisée dans des conditions identiques mais immergée pendant seulement 5 min (Cf chapitre VIII).

## 2/ Etude d'électrodes pour piles à combustibles

### a. Contexte

Le principe de la pile à combustible (*PAC*) a été découvert par Sir Anton William Grove au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle [12,13]. Travaillant sur l'électrolyse de l'eau afin de former du dihydrogène et du dioxygène gazeux, il observe que le processus est réversible et qu'il est donc possible de générer un courant électrique à partir de ces deux gaz. Parmi les différents types de PAC, les plus étudiées à l'heure actuelle sont les *PEMFC* (de l'anglais, Proton Exchange Membrane Fuel Cells) dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la **figure X.6**. A l'anode, l'électrooxydation du dihydrogène va produire deux électrons et deux protons  $\text{H}^+$ . Ces protons sont véhiculés jusqu'à la cathode via l'électrolyte formé par la membrane échangeuse de proton (*PEM*). Ils réagissent sur la cathode, avec du dioxygène et les électrons ayant circulé dans le circuit extérieur, afin de former de l'eau.



**Figure X.6 :** Schéma de fonctionnement d'une PEMFC.

La PEM est formée par un polymère conducteur de protons (généralement du *Nafion*) imperméable aux électrons pour éviter tout court circuit. L'anode et la cathode sont généralement réalisées en carbone. Toutefois, en raison de la faible activité electrocatalytique du carbone, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur (généralement du platine) afin de permettre les réactions d'oxydation du dihydrogène et de réduction du dioxygène. Le recours à des catalyseurs formés par des nanoparticules de platine permet d'augmenter l'activité massique du catalyseur et ainsi diminuer la quantité de métal nécessaire et donc les coûts des électrodes.

De nombreuses études ont été consacrées à la durabilité de la cathode. L'étude du vieillissement d'assemblages PEM-cathode après fonctionnement en pile a révélé la corrosion du support carboné [14]. La corrosion se traduit visuellement par une diminution de l'épaisseur de la cathode après fonctionnement et a pour conséquence directe de diminuer les performances de la pile au cours du temps. De plus, la corrosion conduit à l'agglomération ou au détachement des nanoparticules de platine, ce qui diminue l'aire active de catalyseur participant aux réactions électrochimiques [14]. Bien que fortement présent sur terre, l'élément hydrogène ne se présente pas naturellement sous forme de dihydrogène. Afin d'alimenter les PEMFC, il est donc nécessaire de produire le dihydrogène, ce qui peut être réalisé soit par électrolyse de l'eau, soit par reformage d'un hydrocarbure (tel que le méthane ou l'éthanol). A l'heure actuelle, le mode de fabrication principalement utilisé est le reformage en raison de son rendement élevé (de l'ordre de 85%) et son coût inférieur. Toutefois, les réactions de reformage ne sont jamais complètes et, même après purification, le dihydrogène produit contient des impuretés organiques telles que le CO. Les molécules de CO s'adsorbent de manière quasi-irréversible au niveau des sites actifs du platine, bloquant

progressivement l'adsorption de  $H_2$  préalable aux réactions d'électrooxydation. L'utilisation de  $H_2$  impur va donc réduire sensiblement les performances de l'anode de la pile [15].

L'utilisation d'oxydes métalliques ( $MO_x$ ) visant à remplacer le support carboné est actuellement étudiée afin de pallier tous ces problèmes. Plusieurs auteurs rapportent une augmentation de la résistance à l'empoisonnement par le CO, ainsi qu'un accroissement du taux d'électrooxydation du CO, i.e. son élimination sous forme de  $CO_2$ , dans le cas de platine déposé sur  $WO_3$  [16-20]. En raison de sa très forte stabilité chimique, le  $TiO_2$  est quant à lui étudié en tant que barrière de protection insérée entre les nanoparticules de platine et le carbone des cathodes de la PEMFC [17,21,22]. Les différentes études montrent que ce type de cathode possède des performances similaires aux électrodes carbone-platine standard tout en offrant une durée de vie fortement accrue.

#### b. Matériaux et protocoles

Comme nous l'avons vu au chapitre II, une approche bottom-up est certainement la plus simple à mettre en œuvre pour la dispersion contrôlée de nanoparticules métalliques à la surface d'un support. L'utilisation de protocoles découlant de cette approche a donc été logiquement étudiée pour la réalisation d'électrodes platine/ $MO_x$  comme constituants des piles à combustible. Ainsi, certains auteurs ont utilisé une méthode consistant à imprégner des poudres de  $MO_x$  à l'aide d'une solution cationique de platine puis à réduire la poudre imprégnée par traitement à basse température (typiquement entre 100 et 300°C) sous  $H_2$  [18]. Cependant, cette méthode entraîne la formation d'une couche d'oxyde sous-stœchiométrique englobant les particules métalliques, ce qui les isole de l'électrolyte et leur fait perdre leur pouvoir catalytique [17]. D'autres auteurs ont utilisé des méthodes d'imprégnation de colloïdes, similaires à notre protocole de dispersion en deux étapes, mais utilisant des additifs organiques pour la synthèse des colloïdes (Cf chapitre II). Il s'avère donc nécessaire de décomposer totalement l'agent organique encapsulant les nanoparticules de platine, ce qui est difficilement réalisable après imprégnation sur le support [23]. Ces difficultés renforcent l'intérêt de notre protocole de platinisation en deux étapes, sans agent organique, en vue d'étudier des électrodes de type platine/ $MO_x$ . C'est ce que nous avons cherché à valider lors d'une étude de faisabilité menée en collaboration avec le LEPMI (Grenoble-INP).

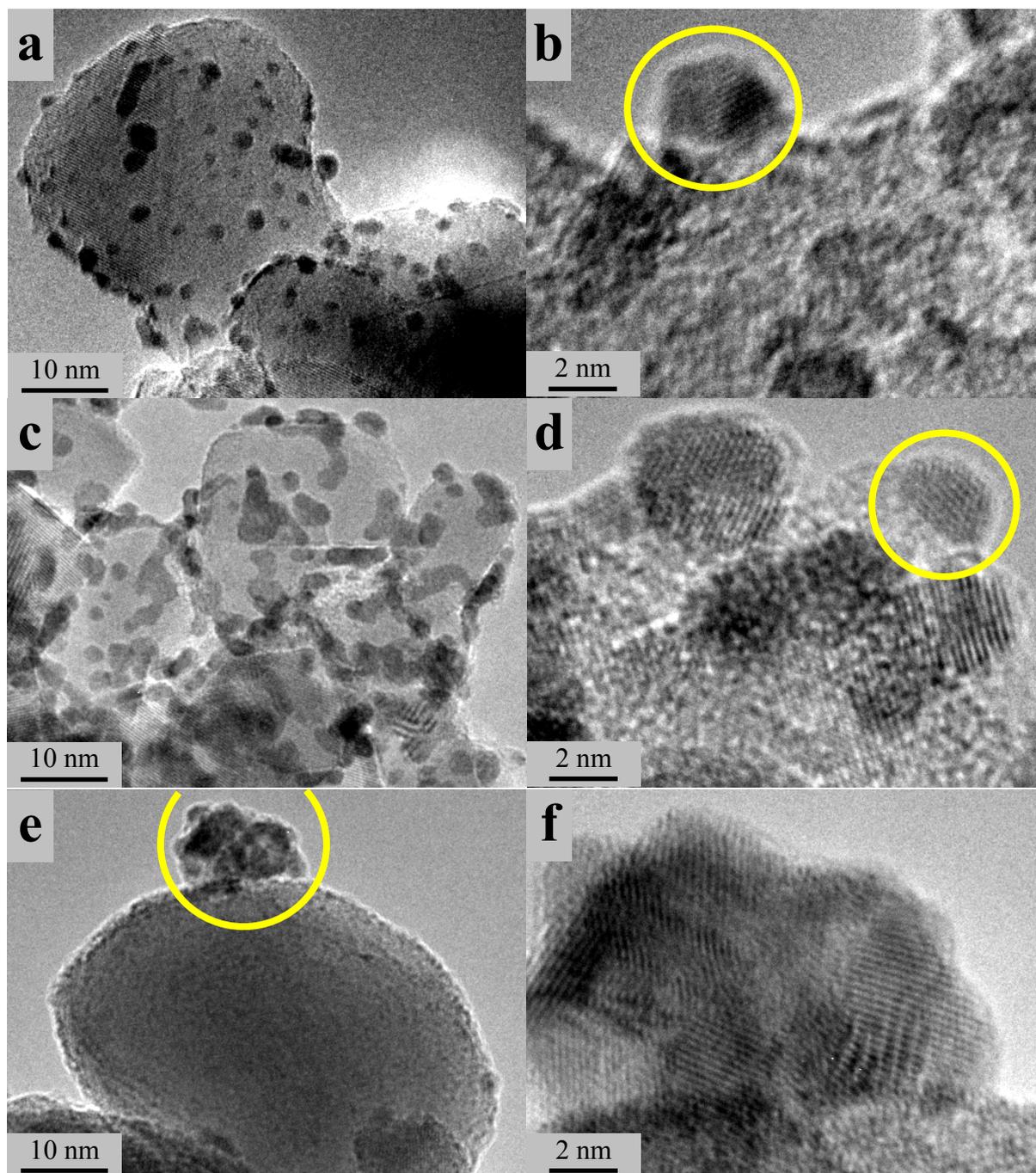
Les supports  $MO_x$  choisis pour la dispersion des nanoparticules de platine et la réalisation d'électrodes pour PAC sont des poudres commerciales de  $TiO_2$  et de  $WO_3$ . Le  $TiO_2$  est fourni par Evonik sous l'appellation commerciale Aeroxide  $TiO_2$  P25 (anciennement  $TiO_2$  P25 de marque Degussa). Il s'agit d'une poudre de dimension nanométrique (la dimension moyenne des grains est d'environ 30 nm) composée d'un mélange anatase/rutile en proportion molaire 80%/20% [24]. Le  $WO_3$  provient de la compagnie Nanoamor, et se

présente sous la forme d'une nanopoudre de structure cristalline monoclinique dont les tailles de grains sont comprises entre 30 et 70 nm.

La dispersion de nanoparticules de platine à la surface des grains  $MO_x$  a été réalisée en immergeant la poudre dans 200 ml d'une suspension colloïdale de platine formée par réduction photolytique pendant quinze heures d'une solution de CPA concentrée à 860  $\mu M$ . La quantité de poudre immergée a été fixée à 0,05 et 0,1 g respectivement pour le  $TiO_2$  et le  $WO_3$ . La durée d'immersion varie quant à elle entre cinq minutes et quarante huit heures. Après immersion, la poudre est filtrée, rincée abondamment avec de l'eau millipore, récupérée par filtration et enfin traitée à 110°C pendant deux heures.

### c. Morphologies des poudres platine/ $MO_x$

La morphologie des poudres de  $TiO_2$  ou  $WO_3$  platinisé a été étudiée par TEM (**figure X.7**). On observe sur les **figures X.7(a) et (c)** des grosses particules d'environ 30 nm qui correspondent aux grains de  $TiO_2$ . Sur ces grains, on distingue des petites taches noires attribuées aux nanoparticules de platine dispersées à la surface du  $TiO_2$ . Après cinq minutes d'adsorption, on observe sur l'image à faible grandissement une dispersion homogène des nanoparticules de platine à la surface des grains de  $TiO_2$  (**figure X.7(a)**). Pour une durée d'immersion de la poudre  $TiO_2$  de dix heures, on constate que la quantité de particules de platine visible par TEM a très fortement augmenté (**figure X.7(c)**). Cet accroissement se traduit par une augmentation du taux de particules contiguës. Les images à fort grandissement (**figures X.7(b) et (d)**) indiquent que la taille des nanoparticules de platine adsorbées (cercles) est d'environ 2 nm, ce qui est en accord avec les résultats présentés au chapitre VIII. Les plans réticulaires visibles sur ces images indiquent également le caractère monocristallin de ces particules. La proportion massique en platine des poudres platine/ $TiO_2$  a été quantifiée par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (**ICP-AES**, de l'anglais Inductively Coupled-Plasma Absorption Emission Spectroscopy). Cette méthode consiste à diluer dans de l'eau régale le platine présent à la surface des particules  $MO_x$ , puis à nébuliser la solution obtenue à l'aide d'un plasma d'argon. Ce traitement plasma entraîne l'excitation des atomes dont le retour à un état stable va se traduire par l'émission de photons. Ces derniers sont analysés et comptabilisés par un spectromètre, ce qui permet de déterminer la concentration en platine de la solution nébulisée. Les analyses par ICP-AES révèlent une proportion massique Pt/ $TiO_2$  de 7 et 22 % pour des poudres de  $TiO_2$  immergées pendant respectivement cinq minutes et dix heures dans la solution de platine. Ces observations confirment que notre protocole d'élaboration en deux étapes est compatible avec la dispersion de nanoparticules de platine, non seulement sur des supports variés configurés sous forme de couches minces, mais également à la surface de poudres.



**Figure X.7 :** Images TEM de poudres de  $\text{TiO}_2$  immergées pendant 5 min (**a-b**), ou 10 h (**c-d**), et d'une poudre de  $\text{WO}_3$  immergée pendant 48 h (**e-f**) dans une solution de CPA préalablement photolysée pendant 15h. Les cercles indiquent la présence de nanoparticules monocristallines de platine en surface du  $\text{TiO}_2$  (**b** et **d**) et d'agrégats en surface du  $\text{WO}_3$  (**e**) dont la nature polycristalline est illustrée sur la figure (**f**).

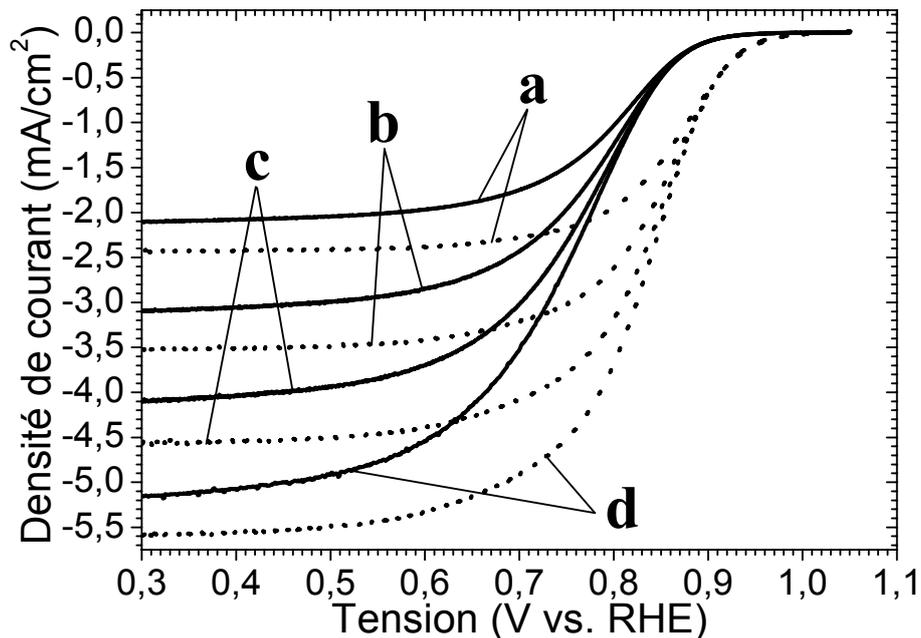
Les **figures X.7(e) et (f)** représentent des images TEM d'une poudre de  $\text{WO}_3$  immergée pendant quarante huit heures dans la suspension colloïdale de platine. On observe sur la **figure X.7(e)** un grain d'environ 70 nm de diamètre correspondant au  $\text{WO}_3$ . On constate aussi que malgré la très importante durée d'immersion, le  $\text{WO}_3$  n'est pas recouvert uniformément de nanoparticules de platine et que celles-ci sont uniquement présentes sous la forme d'agrégats localisés. L'image à très fort grandissement de l'un de ces agrégats montre la présence de plans cristallographiques orientés suivant différentes directions, ce qui montre la nature polycristalline de ces agrégats (**figure X.7(f)**). Par ailleurs, les analyses par ICP-AES réalisées après quarante huit heures d'immersion indiquent une proportion massique platine/ $\text{WO}_3$  de 7 %, ce qui est similaire à la valeur obtenue après seulement cinq minutes d'immersion d'une poudre de  $\text{TiO}_2$ . Ces observations illustrent, comme dans le cas d'une couche ITO, l'influence prépondérante de la nature du support sur l'adsorption des nanoparticules de platine et elles montrent que le  $\text{TiO}_2$  semble être un support particulièrement favorable à l'adsorption naturelle (sans UV) du platine.

#### d. Propriétés électrochimiques

En vue d'évaluer leurs performances en tant qu'éventuels électrocatalyseurs composant la cathode de PEMFC, l'activité électrochimique de poudres  $\text{TiO}_2$  platinisées a été étudiée par voltammétrie dans le cas de la réduction d'oxygène. Ces mesures ont été réalisées en utilisant une cellule électrochimique étanche à quatre électrodes. La contre-électrode est une grille de platine possédant une grande surface active par rapport à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode réversible à hydrogène (**RHE**, de l'anglais Reversible Hydrogen Electrode) préparée quotidiennement avant chaque série d'expériences. L'électrode auxiliaire, dont le but est d'atténuer l'influence du bruit électrique environnant sur les mesures en jouant un rôle « d'antenne » [25], est une boule de platine reliée en parallèle à la RHE à l'aide d'un pont capacitif. Enfin, l'électrode de travail est une électrode à disque tournant (de surface  $0,2 \text{ cm}^2$ ), ce qui permet de contrôler le régime de diffusion-convection forcée en imposant un flux de matière constant à l'électrode. Les particules platine/ $\text{TiO}_2$  analysées par électrochimie ont été formées par immersion pendant dix heures d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  dans une suspension colloïdale de platine. Pour réaliser l'électrode de travail, 7,5 mg de poudre de  $\text{TiO}_2$  platinisé sont mélangés à 2,5 mg de Vulcan XC72R (une poudre commerciale de carbone) puis dilués dans une solution composée de 200  $\mu\text{l}$  de Nafion de concentration massique 5 %, 100  $\mu\text{l}$  d'isopropanol et 1 ml d'eau millipore. Cette solution est ensuite homogénéisée dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes, et 10  $\mu\text{l}$  sont ensuite déposés sur une électrode de carbone vitreux préalablement chauffée à  $80^\circ\text{C}$ . Enfin, l'électrode est traitée à  $110^\circ\text{C}$  pendant dix minutes afin d'évaporer le solvant et permettre la

polymérisation du Nafion, assurant ainsi une bonne stabilité mécanique des électrodes au cours des mesures.

Les voltampérogrammes obtenus lors de balayages en tension ont été réalisés à une vitesse de 1 mV/s dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrée à 0,1 M et saturée en  $\text{O}_2$  pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (**figure X.8**). A titre de comparaison, les mesures effectuées dans des conditions identiques sur l'électrocatalyseur commercial E-TEK (poudre de carbone fonctionnalisée avec des nanoparticules de platine) présentant une proportion massique de platine similaire à celle des électrodes platine/ $\text{TiO}_2$  (20%) sont aussi présentées sur cette figure. Les évolutions illustrées sur la **figure X.8** montrent que la densité de courant, i.e. l'intensité rapportée à la surface de l'électrode, devient négative lorsqu'on diminue la tension en dessous d'une valeur seuil. Ces évolutions sont caractéristiques de réactions de réduction et, compte tenu des espèces présentes dans la solution, traduisent l'électroréduction du dioxygène. L'augmentation du module de la densité de courant avec la vitesse de rotation de l'électrode indique quant à elle que la cinétique de réduction de l'oxygène à la surface de l'électrode de travail croît avec le flux de matière.



**Figure X.8 :** Voltampérogrammes réalisés dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) saturée en  $\text{O}_2$  avec une vitesse de balayage en tension de 1 mV/s et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 400 (a), 900 (b), 1600 (c), et 2500 tr/min (d). Les traits continus correspondent aux mesures effectuées sur des électrodes réalisées en  $\text{TiO}_2$  platinisé. Les traits pointillés proviennent de mesures effectuées sur des électrodes en E-TEK présentant une proportion massique de platine (20 %) similaire à celle des électrodes Pt/ $\text{TiO}_2$ .

La **figure X.8** montre que, pour toutes les vitesses de rotation testées, l'électroréduction du dioxygène se produit pour des tensions inférieures à 0,9 V vs. RHE dans le cas des électrocatalyseurs platine/TiO<sub>2</sub>, ce qui est inférieur de 0,1 V à la valeur observée dans le cas des électrodes réalisées à partir d'E-TEK. Il apparaît également sur cette figure que, quelle que soit la vitesse de rotation des électrodes, la densité négative de courant relevée dans le cas d'électrodes platine/TiO<sub>2</sub> est inférieure d'environ 10% à celle mesurée lors de l'électroréduction du dioxygène par des électrodes en E-TEK. Ces deux observations montrent que, bien que les tests de faisabilité présentés ici n'aient fait l'objet d'aucune optimisation, les performances de l'électrocatalyseur platine/TiO<sub>2</sub> ne sont que légèrement inférieures à celles de l'électrocatalyseur commercial. Cette activité plus faible pourrait s'expliquer par le fait que, pour un même taux massique de platine, la surface spécifique du matériau platine/TiO<sub>2</sub> est environ un ordre de grandeur inférieure à celle du matériau commercial [17]. Dans ce cas, les cristallites constituant nos suspensions CS ayant une taille bien inférieure (5-6 nm) à celle des grains TiO<sub>2</sub> utilisés lors de ces tests, l'emploi de ces suspensions pourrait être une piste d'étude en vue d'augmenter la surface spécifique. Des mesures sont par ailleurs en cours au laboratoire LEPMI afin de tester la durabilité des électrodes platine/TiO<sub>2</sub>.

## IV/ Conclusion

L'élaboration de suspensions colloïdales de platine par réduction photolytique de solutions eau/éthanol/CPA présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle permet d'isoler les nanoparticules de platine afin d'en analyser sélectivement certaines propriétés. Nous avons tiré profit de cette caractéristique pour étudier les propriétés magnétiques de nanoparticules de 2 nm. Cette étude a montré que, pour cette dimension de particule, le platine se comporte comme un matériau paramagnétique de *Curie*, tandis que le platine massif est un matériau paramagnétique dit de *Pauli*. Il semble que cette propriété inusuelle des nanoparticules de platine soit gouvernée par les atomes partiellement liés présents à la surface des nanoparticules, lesquels représentent une proportion faible mais significative du nombre total d'atomes constituant les nanoparticules.

Un autre atout de la méthode d'élaboration photochimique mise au point dans cette thèse repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules de platine sur divers types de supports autres que des couches minces TiO<sub>2</sub>. Nous avons montré dans ce chapitre qu'il est ainsi possible de fonctionnaliser non seulement des supports sous forme de couches minces en

ITO, mais aussi des supports sous forme de poudres tels que du  $\text{TiO}_2$  ou du  $\text{WO}_3$ . Il apparaît toutefois que l'adsorption des nanoparticules est dépendante de la nature du support et que le  $\text{TiO}_2$  est particulièrement favorable à l'adsorption. La possibilité de platiniser des matériaux variés, que ce soit par leur nature chimique ou leur mise en forme, ouvre la voie à différentes applications potentielles dépassant largement le seul domaine de la photocatalyse. Nous avons ainsi étudié les propriétés électrocatalytiques d'électrodes platine/ $\text{TiO}_2$  pouvant servir de cathodes dans des piles à combustible de type PEMFC. Des premiers tests de faisabilité montrent que, sans optimisation particulière, les performances des électrodes composées de platine/ $\text{TiO}_2$  ne sont que très légèrement inférieures à celles d'électrodes réalisées à partir de matériaux commerciaux. Ces résultats probants devraient motiver une poursuite des études portant sur les électrodes de  $\text{TiO}_2$  platinisées.

## Références bibliographiques

- 1 - É. Du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme (Tome I) : Fondements* (EDP Sciences, 1999).
- 2 - É. Du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme (Tome II) : Matériaux et Applications* (EDP Sciences, 1999).
- 3 - Y. Yamamoto and H. Hori *Rev. Adv. Mat. Sci.*; **n°12**, p.23-32 (2006).
- 4 - Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakae, T. Teranishi, M. Miyake and H. Hori; *Phys. B*; **n°329-333**, p.1183-1184 (2003).
- 5 - X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann and E. Roduner; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.2013-2023 (2006).
- 6 - C. R. Nave Hyperphysics. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/HBASE/hph.html>
- 7 - H. Hori, T. Teranishi, Y. Nakae, Y. Seino, M. Miyake and S. Yamada; *Phys. Lett. A*; **n°263**, p.406-410 (1999).
- 8 - H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, M. Miyake and Y. Yamamoto; *J. Magn. Magn. Mat.*; **n°226-230**, p.1910-1911 (2001).
- 9 - H. E. Rhodes, P.-K. Wang, H. T. Stokes, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt; *Phys. Rev. B*; **n°26**, p.3559-3568 (1982).
- 10 - R. C. Weast, *CRC handbook of chemistry and physics - Seventeenth edition* (CRC Press, 1990).
- 11 - G. Chang, M. Oyama and K. Hirao; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.1860-1865 (2006).
- 12 - W. R. Grove; *Philos. Mag.*; **n°14**, p.127-130 (1839).
- 13 - W. R. Grove; *Philos. Mag.*; **n°15**, p.287-293 (1839).
- 14 - E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J. Y. Sanchez, E. Rossinot and E. Claude; *J. Electrochem. Soc.*; **n°154**, p.B1106-B1114 (2007).
- 15 - K. Chandler; *Platinum Metals Rev.*; **n°46**, p.106-107 (2002).
- 16 - F. Maillard, E. R. Savinova and U. Stimming; *J. Electroanal. Chem.*; **n°599**, p.221-232 (2007).
- 17 - F. Micoud; *Influence d'un support MOx (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine* (Thèse, Grenoble Institute of Technology, 2009).
- 18 - F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgand and M. Chatenet; *Electrochem. Com.*; **n°11**, p.651-654 (2009).

- 19 - L. W. Niedrach and I. B. Weinstock; *Electrochem. Tech.*; **n°3**, p.270-275 (1965).
- 20 - L. G. S. Pereira, F. R. dos Santos, M. E. Pereira, V. A. Paganin and E. A. Ticianelli; *Electrochim. Act.*; **n°51**, p.4061-4066 (2006).
- 21 - M. Gustavsson, H. Ekström, P. Hanarp, L. Eurenus, G. Lindbergh, E. Olsson and B. Kasemo; *J. Power Sources*; **n°163**, p.671-678 (2007).
- 22 - S. Von Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundblad and A. E. C. Palmqvist; *J. Power Sources*; **n°180**, p.185-190 (2008).
- 23 - J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz and J. Clavilier; *J. Electroanal. Chem.*; **n°491**, p.69-77 (2000).
- 24 - U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter and N. Bruno; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°148**, p.247-255 (2002).
- 25 - C. C. Herrmann, G. G. Perrault and A. A. Pilla; *Anal. Chem.*; **n°40**, p.1173-1174 (1968).



# *Chapitre XI*

*Elaboration de*

*nanoparticules métalliques*

*d'or et d'argent par voie photochimique*



## Sommaire

I/ Introduction .....	316
II/ Méthodes expérimentales .....	316
1/ Supports TiO <sub>2</sub> .....	316
2/ Nanoparticules d'or.....	317
3/ Nanoparticules d'argent.....	317
III/ Suspensions colloïdales de nanoparticules d'or .....	318
1/ Mécanisme de réduction photolytique et stabilité des suspensions d'or... 318	
2/ Morphologie des particules.....	321
3/ Propriétés physico-chimiques et structurales des nanoparticules d'or.....	325
IV/ Dispersion de nanoparticules d'argent à la surface de couches minces TiO <sub>2</sub> .....	327
1/ Morphologie des nanoparticules d'argent .....	327
a. Influence de la concentration en SN.....	327
b. Influence de l'épaisseur des couches TiO <sub>2</sub> .....	329
c. Cinétique de photoargentisation .....	331
2/ Quantité d'argent dispersée à la surface des couches TiO <sub>2</sub> .....	332
3/ Nature chimique des nanoparticules d'argent .....	334
4/ Propriétés optique des nanoparticules d'argent dispersées à la surface de couches minces TiO <sub>2</sub> .....	335
V/ Exacerbation du signal Raman par les nanoparticules d'argent (effet SERS) .....	336
VI/ Photoargentisation de réseaux TiO <sub>2</sub> obtenus par photolithographie .....	337
VII/ Conclusion .....	340
Références bibliographiques .....	341

## **I/ Introduction**

Comme nous l'avons détaillé au chapitre II, les nanoparticules métalliques d'or et d'argent exhibent des propriétés physiques originales, ce qui les rend attractives pour des utilisations dans divers domaines applicatifs. Lorsque les nanoparticules d'or sont dispersées à la surface de différents supports, elles peuvent par exemple servir de germe pour la croissance de nanofils [1] ou être utilisées pour leurs effets de plasmon de surface [2,3]. Les effets de plasmon des nanoparticules d'argent suscitent eux aussi un grand intérêt pour des applications dans le domaine du photovoltaïque, de l'optique ou des capteurs. Ce dernier type d'application exploite la capacité des nanoparticules d'argent à exacerber le signal *Raman* de molécules adsorbées à leur surface (effet **SERS**). Enfin, les nanoparticules d'argent sont aussi largement étudiées en raison de leurs propriétés bactéricides et algicides qui peuvent être exploitées pour des applications antibactériennes, comme par exemple des tissus antibactérien [4].

Au cours des chapitres précédents, nous avons présenté des études portant sur l'élaboration de nanoparticules de platine métallique par voie photochimique à partir de solutions entièrement inorganiques. Il en a résulté des protocoles simples et robustes permettant aussi bien de préparer des suspensions de nanoparticules en solutions liquide que de disperser de manière contrôlée ces particules à la surface d'un support solide. Suite à ces travaux, nous avons voulu extrapoler les connaissances acquises au cours de cette thèse à l'élaboration par voie photochimique de nanoparticules d'or et d'argent à partir de solutions ne contenant pas d'additifs organiques (polymères ou autre). Ces premières études de faisabilité sont regroupées dans le chapitre qui suit.

## **II/ Méthodes expérimentales**

### **1/ Supports $TiO_2$**

Les films minces  $TiO_2$  utilisés lors des études présentées dans ce chapitre sont élaborés à partir des solutions MS ou CS. Les échantillons élaborés à partir de solutions MS sont composés de sept monocouches (épaisseur totale d'environ 250 nm) déposées par spin-coating sur des substrats en silicium monocristallin (100) suivant la procédure présentée au chapitre IV. Après chaque dépôt, l'échantillon est traité thermiquement à 500°C pendant deux minutes, puis pendant deux heures suite au dépôt de la dernière monocouche. Les couches minces obtenues à partir des solutions CS sont constituées soit d'une monocouche (épaisseur d'environ 50 nm), soit de sept monocouches (épaisseur totale d'environ 300 nm). Après

dépôt, les échantillons CS sont traités à 110°C pendant deux minutes lorsqu'il s'agit d'un traitement intermédiaire, et pendant deux heures suite au dépôt de la dernière couche. Ces échantillons sont élaborés routinièrement sur des substrats en silicium monocristallin (100) ou, de manière plus ponctuelle, sur des substrats en verre afin de mener des études par spectrométrie UV-Visible en transmission.

### 2/ Nanoparticules d'or

Nous avons choisi d'utiliser l'acide chloraurique hydrate (CAA,  $H(AuCl_4) \cdot H_2O$ , fourni par Strem chemicals) comme précurseur pour l'élaboration de nanoparticules d'or. Le CAA présente de très nombreuses similarités avec le CPA et notamment son caractère très fortement hygroscopique, lequel le rend peut propice aux manipulations répétées. Comme pour le platine, nous avons donc élaboré préliminairement une solution mère de CAA de concentration 2,8 mM en diluant l'intégralité du contenu d'un récipient provenant du fournisseur dans de l'éthanol absolu. Cette procédure permet, ici encore, d'éviter tout vieillissement du précurseur puisque la solution mère ainsi préparée est stable sur une très longue période supérieure à un an. Avant utilisation, cette solution est diluée dans de l'eau millipore et, si nécessaire, de l'éthanol absolu afin d'obtenir une solution finale dont le ratio molaire eau/éthanol est de 80/20 et dont la concentration en CAA est comprise entre 25  $\mu M$  et 1250  $\mu M$ . D'après la littérature scientifique, les complexes formés par dilution du CAA dans divers types de solvants absorbent le rayonnement UV-A [5,6]. Nous avons donc tiré profit de cette caractéristique pour réaliser des suspensions colloïdales de nanoparticules d'or en adaptant aux solutions de CAA le protocole de réduction photolytique présenté précédemment pour le platine. Ainsi, 100 ml d'une solution eau/éthanol de CAA sont versés dans un bécher et soumis à une exposition UV (365 nm) au sein d'une enceinte régulée en humidité ( $R_h = 40\%$ ) et température ( $T = 20^\circ C$ ). Au cours de l'illumination UV, la solution est agitée en permanence à l'aide d'un agitateur magnétique réglé à une vitesse de 500 tr/min.

### 3/ Nanoparticules d'argent

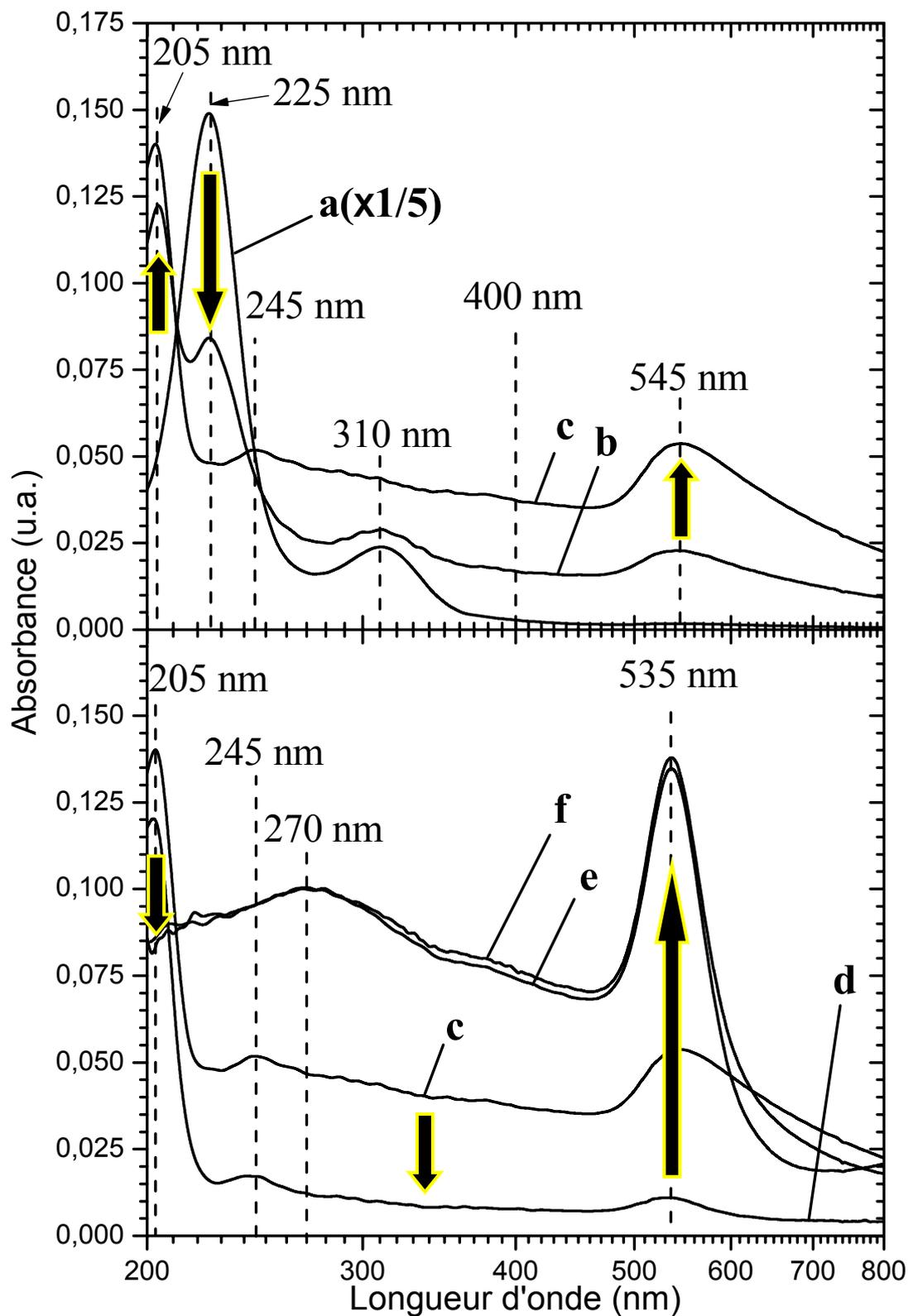
Suite aux travaux réalisés dans le cas du platine, et similairement au cas de l'or, nous avons pensé utiliser un précurseur chlorométallique pour l'élaboration de nanoparticules d'argent. Notre choix s'est donc tout d'abord orienté vers le chlorure d'argent. Cependant, ce précurseur présente une solubilité dans l'eau ou l'éthanol excessivement faible. Sa concentration maximale dans l'eau à 25 °C est par exemple de  $1,35 \cdot 10^{-5}$  M [7]. Nous avons donc finalement choisi d'utiliser le nitrate d'argent comme précurseur (SN,  $AgNO_3$ , fourni par Strem chemicals). Le nitrate d'argent est très fortement soluble et sa concentration en

solution peut être largement supérieure à 0,1 M. Par contre, et contrairement aux cas des précurseur CAA et CPA, des études préliminaires ont montré qu'il n'est pas possible d'élaborer des solutions stables éthanol-SN. Il est donc nécessaire de préparer ces solutions juste avant leur utilisation. Ce changement de protocole ne présente toutefois pas d'inconvénient car le SN possède l'avantage d'être stable en conditions ambiantes, ce qui permet d'utiliser un même récipient sur le long terme sans que le précurseur ne se détériore. Pour la préparation des solutions, le SN sous forme de poudre est pesé puis dissous dans un mélange eau/éthanol de ratio molaire 80/20 afin d'obtenir des solutions dont la concentration est comprise entre 0,1 mM et 100 mM. Contrairement aux solutions élaborées à partir de CPA et CAA, les solutions eau/éthanol/SN sont totalement transparentes au rayonnement UV dans la gamme de longueur d'onde émise par nos lampes UV-A. Il n'est donc pas possible d'induire la formation de nanoparticules métalliques d'argent par réduction photolytique des solutions de SN en utilisant ces lampes. Nous avons donc testé une méthode photochimique palliative tirant profit des propriétés photocatalytiques des couches minces  $\text{TiO}_2$ , i.e. un mécanisme de réduction photocatalytique des cations  $\text{Ag}^+$  a été mis en œuvre pour former des nanoparticules d'argent métallique à la surface de nos couches minces, comme cela a déjà été décrit dans la littérature scientifique [8,9]. Cette méthode d'élaboration, qui sera par la suite nommée **photoargentisation**, emploie un dispositif identique à celui utilisé lors des caractérisations photocatalytiques. L'échantillon est inséré dans un porte échantillon, immergé dans 100 ml d'une solution eau/éthanol/SN, puis l'ensemble est disposé dans une enceinte régulée en humidité ( $R_h = 40\%$ ) et température ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) et exposé aux UV. Pendant l'exposition UV, dont la durée est comprise entre cinq minutes et une heure, la solution est agitée continuellement à une vitesse de 500 tr/min. Après illumination, l'échantillon est rincé abondamment avec de l'eau millipore, séché par soufflage à l'air comprimé, puis traité pendant deux heures à  $110^\circ\text{C}$ .

### **III/ Suspensions colloïdales de nanoparticules d'or**

#### **1/ Mécanisme de réduction photolytique et stabilité des suspensions d'or**

Afin d'analyser l'évolution d'une solution de CAA au cours de l'insolation UV, un petit volume de solution a été prélevé régulièrement puis analysé par spectrométrie UV-Visible. La **figure XI.1** représente l'évolution du spectre d'absorbance UV-Visible d'une solution de concentration en CAA égale à 250  $\mu\text{M}$  exposée aux UV pendant différentes durées.



**Figure XI.1 :** Spectres UV-Visible d'une solution de CAA de concentration  $250 \mu\text{M}$  exposée à un rayonnement UV pendant 0 min (a), 150 s (b), 15 min (c), 30 min (d), et 2 h (e). Le spectre (f) a été réalisé sur la solution photolysée pendant 2 h puis stockée dans un flacon pendant deux semaines. La solution est diluée par un facteur dix pour les mesures. Pour plus de clarté ces évolutions sont représentées sur deux graphes séparés.

Avant insolation, on observe deux bandes très intenses localisées à 225 et 310 nm ainsi qu'un large épaulement de faible intensité centré à environ 400 nm (**figure XI.1(a)**). Ces bandes sont attribuées aux transferts de charge métal-ligand du complexe CAA en solution [6]. Après seulement cent cinquante secondes d'exposition UV, l'intensité des bandes du CAA a très fortement diminué (par un facteur 10 ou plus) et, dans le même temps, une nouvelle bande localisée à 205 nm ainsi qu'une large bande centrée à environ 545 nm apparaissent (**figure XI.1(b)**). Ces évolutions sont accompagnées d'une augmentation de l'absorbance sur l'ensemble de la gamme spectrale 250-800 nm. Au bout de quinze minutes d'illumination UV, les bandes du CAA ont totalement disparu et une nouvelle bande de faible intensité fait son apparition à environ 245 nm (**figure XI.1(c)**). Dans le même temps, l'absorbance générale du spectre ainsi que l'intensité des bandes situées à 205 et 545 nm augmentent. Entre quinze et trente minutes d'insolation UV, l'absorbance générale du spectre ainsi que l'intensité des bandes observées précédemment diminuent fortement (**figure XI.1(d)**). Ces évolutions s'accompagnent d'un amincissement et d'un décalage de la bande située à 545 nm vers une longueur d'onde de 535 nm. Après une exposition UV prolongée de deux heures, les bandes situées à 205 et 245 nm ont totalement disparu, tandis que l'intensité de la bande localisée à 535 nm croît et qu'une large bande située à 270 nm apparaît (**figure XI.1(e)**). D'après la littérature scientifique, la bande située à 535 nm correspond à l'absorption induite par la résonnance de plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique [10-13], tandis que la bande localisée à 270 nm est due aux transitions électroniques entre la bande électronique d et le niveau de *Fermi* des particules d'or [14,15]. Au-delà de deux heures d'insolation UV, les spectres UV-Visible n'exhibent plus d'évolutions sensibles (non illustré ici), ce qui traduit vraisemblablement la complétion des réactions. En résumé, les spectres représentés sur la **figure XI.1** indiquent que, comme dans le cas des solutions eau/éthanol/CPA, l'illumination UV d'une solution eau/éthanol/CAA induit des mécanismes de réduction photolytique aboutissant à la formation de nanoparticules d'or métallique.

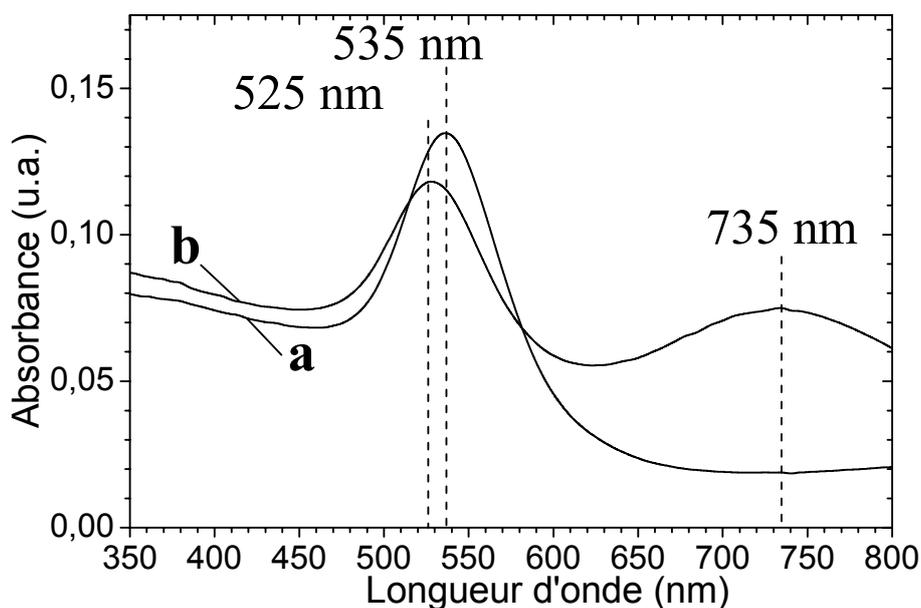
Différents articles mentionnent que, de manière générale, la réduction de complexes formés à partir de cations *auriques* ( $\text{Au}^{3+}$ ) procède via une première étape de réduction de ces cations en cations *aureux* ( $\text{Au}^+$ ) puis, au cours d'une seconde étape de réduction, les cations aureux sont réduits en atomes d'or, lesquels s'agrègent très rapidement en formant des particules d'or métallique [16,17]. En accord avec ces travaux, et similairement à ce que nous avons observé lors de la réduction photolytique des complexes de CPA (chapitre VIII), les évolutions illustrées par les spectres de la **figure XI.1** indiquent que la réduction photolytique de nos solutions de CAA est un mécanisme multiétapes. Dans un premier temps, les bandes à

225 et 310 nm associées aux cations auriques du CAA disparaissent, traduisant la probable réduction de ces cations en cations aureux. Les bandes localisées à 205, 245 et 545 nm qui apparaissent dans le même temps sont donc attribuées aux cations aureux et l'augmentation d'intensité de ces bandes ainsi que du niveau d'absorbance générale illustre le développement des espèces  $\text{Au}^+$  au cours de l'exposition UV. Dans un deuxième temps, une diminution en intensité de ces bandes et du niveau d'absorbance générale traduit la réduction complémentaire de ces espèces  $\text{Au}^+$  et leur métallisation en atomes d'or puis en particules d'or. Cette métallisation se traduit par l'apparition et la croissance de la bande de plasmon à 535 nm et de la large bande à 270 nm, ainsi qu'une nouvelle augmentation du niveau d'absorbance générale. Par ailleurs, le spectre représenté sur la **figure XI.1(f)** indique que, contrairement au cas du platine, les suspensions de nanoparticules d'or ainsi obtenues sont stables sur une période d'au moins deux semaines sans qu'il ne soit nécessaire de les exposer aux UV ou de recourir à un agent polymérique susceptible de les stabiliser. Cette observation renforce l'intérêt de notre méthode d'élaboration par réduction photolytique en utilisant des solutions exemptes d'agents potentiellement gênant tels que des additifs polymériques.

## 2/ Morphologie des particules

Nous avons étudié par spectrométrie UV-Visible les caractéristiques optiques de suspensions colloïdales d'or élaborées à partir de solutions de concentration en CAA comprise entre 25 et 1250  $\mu\text{M}$ . Après deux heures de photolyse, les spectres d'absorbance relevés pour des solutions dont la concentration varie entre 125 et 1250  $\mu\text{M}$  sont semblables à celui illustré sur la **figure XI.1(e)** pour une concentration égale à 250  $\mu\text{M}$  (non illustré ici). La similitude de ces spectres suppose une morphologie semblable des nanoparticules obtenues par réduction photolytique de ces solutions. Par la suite, nous nous focaliserons donc sur la morphologie des particules élaborées à partir d'une solution de concentration en CAA égale à 250  $\mu\text{M}$ .

A l'inverse, une faible concentration en CAA modifie la forme des spectres UV-Visible. Ceci est illustré sur la **figure XI.2(b)** pour des nanoparticules d'or obtenues après deux heures de photolyse d'une solution concentrée à 25  $\mu\text{M}$  en CAA. Cette durée d'illumination est sensée garantir la complétion des réactions de réduction photolytique au sein de la solution. On constate sur cette figure la présence de deux bandes localisées à 525 et 735 nm, lesquelles sont probablement attribuables à des effets de résonance de plasmon des nanoparticules d'or métallique. Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'une concentration en CAA de 250  $\mu\text{M}$ , le spectre des particules d'or ne présente qu'une bande de plasmon unique située à environ 535 nm (**figure XI.2(a)**).

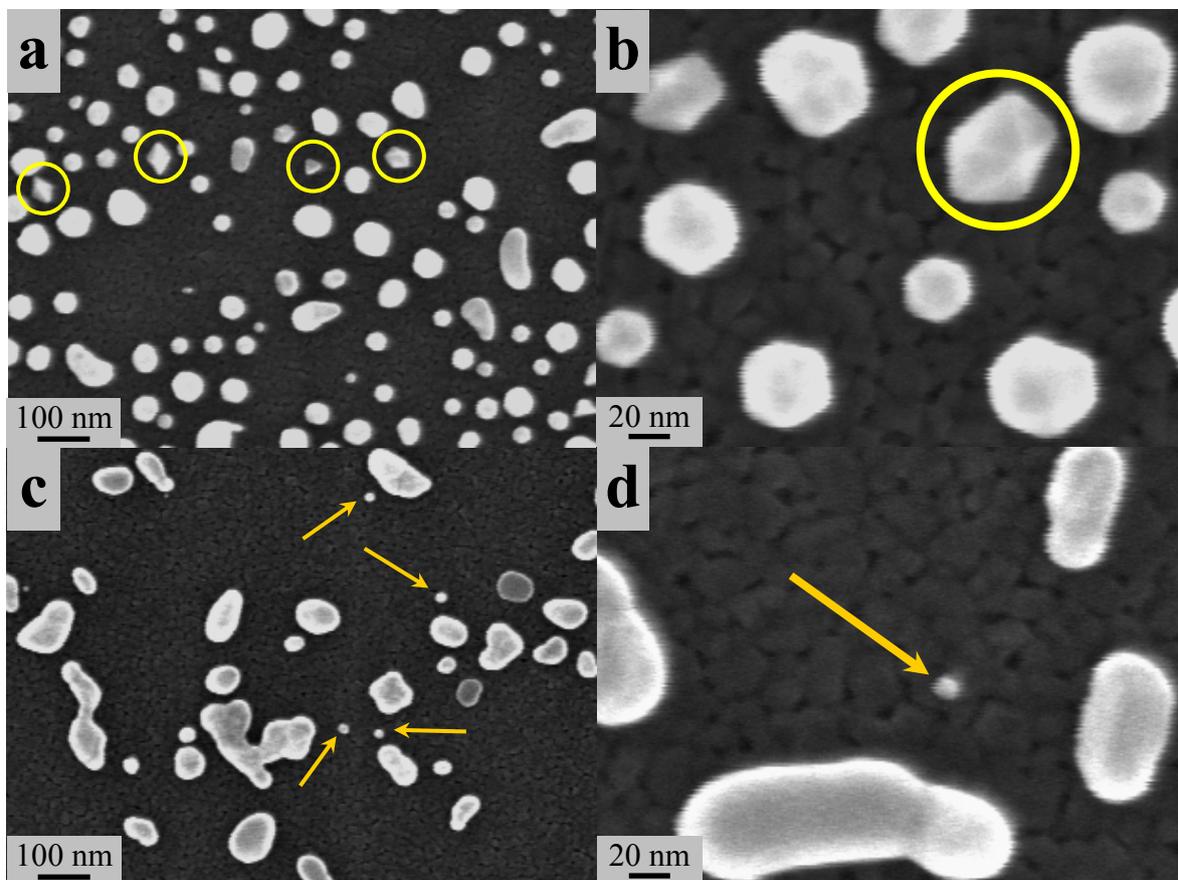


**Figure XI.2 :** Spectres UV-Visible de solutions de CAA de concentration 250  $\mu\text{M}$  (a) et 25  $\mu\text{M}$  (b) après exposition aux UV pendant 2 h. La solution de concentration 250  $\mu\text{M}$  est diluée dix fois pour la mesure.

Nous avons mentionné au cours des chapitres précédents que la position des bandes dues aux plasmons de surface des nanoparticules métalliques est fortement dépendante de la morphologie des particules. Ainsi, la présence sur la **figure XI.2(a)** d'une bande de plasmon unique à 535 nm suggère des particules de forme isotrope lorsque la concentration en CAA est élevée. A l'inverse, pour des faibles concentrations en CAA, la présence de deux bandes de plasmon illustrée sur la **figure XI.2(b)** traduit probablement une forme allongée des nanoparticules. La bande localisée à 735 nm découlerait ainsi de la résonance de plasmon suivant le grand axe des particules. La bande située à 525 nm traduirait la résonance suivant le petit axe et sa position, très proche de celle observée sur la **figure XI.2(a)**, suggère que la dimension des particules suivant le petit axe est voisine de la dimension caractéristique des particules isotropes formées à partir de solutions fortement concentrées en CAA.

Pour vérifier que les différences spectrales illustrées sur la **figure XI.2** sont effectivement dues à des évolutions morphologiques des nanoparticules d'or, nous avons observé par MEB-FEG en mode électron secondaire les particules formées à partir de solutions concentrées à 25 et 250  $\mu\text{M}$ . Pour cela, les particules ont été dispersées à la surface de couches minces  $\text{TiO}_2$  MS. Cette dispersion est réalisée d'après le protocole en deux étapes

mis au point précédemment dans le cas du platine (chapitres VIII et IX). Pour rappel, les nanoparticules d'or préalablement formées en solution sont adsorbées à la surface d'une couche TiO<sub>2</sub> immergée dans la solution pendant une durée déterminée. Après immersion, l'échantillon est abondamment rincé avec de l'eau millipore, séché par soufflage à l'air comprimé, puis traité pendant deux heures à 110°C. La **figure XI.3** présente les images MEB-FEG de nanoparticules d'or élaborées par photolyse pendant deux heures pour des concentrations en CAA de 250 (**figures XI.3(a) et (b)**) et 25 µM (**figures XI.3(c) et (d)**). Afin d'adsorber un nombre suffisant de nanoparticules à la surface du TiO<sub>2</sub>, les couches ont été immergées dans les solutions pendant respectivement cinq minutes et une heure.



**Figure XI.3 :** Images MEB-FEG en mode électron secondaire à faible (**a et c**, ×50000) et fort grandissement (**b et d**, ×200000) de nanoparticules d'or obtenues après photolyse pendant 2 h d'une solution de CAA de concentration 250 µM (**a**) et (**b**) et 25 µM (**c**) et (**d**), puis adsorption sur une couche mince TiO<sub>2</sub> MS pendant respectivement 5 min (**a**) et (**b**) et 1 h (**c**) et (**d**). Les cercles repèrent des nanoparticules de formes polyédriques. Les flèches indiquent des particules sphériques de très petites dimensions.

Les images réalisées sur un échantillon immergé dans une solution de concentration 250  $\mu\text{M}$  montrent que les nanoparticules d'or sont dispersées uniformément à la surface du  $\text{TiO}_2$  (**figures XI.3(a) et (b)**). Par rapport aux nanoparticules de platine, on constate sur ces images que les particules d'or exhibent une répartition de taille plus large et que leur taille (comprise entre 20 et 100 nm) est nettement supérieure. Par ailleurs, ces images montrent que les nanoparticules formées à partir d'une solution concentrée en CAA sont principalement de forme polyédrique (cercles sur les **figures XI.3(a) et (b)**) ou sphérique, ce qui confirme la forme isotrope suggérée par les spectres UV-Visible. Quelques particules plus allongées peuvent toutefois être décelées. Leur nombre n'est cependant probablement pas suffisant pour induire une seconde bande de plasmon détectable sur les spectres UV-Visible.

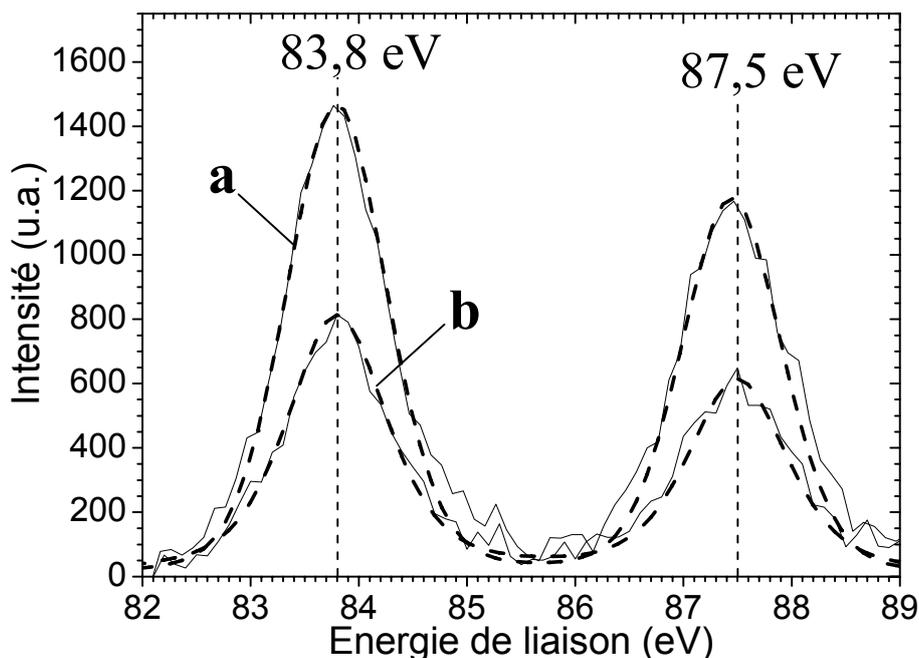
Dans le cas d'une solution de concentration égale à 25  $\mu\text{M}$ , les **figures XI.3(c) et (d)** indiquent une dispersion de taille et de forme des particules d'or beaucoup plus importante que celle illustrée sur les **figures XI.3(a) et (b)**. On observe ainsi des toutes petites particules sphériques de diamètre inférieur à 10 nm aussi bien que des particules allongées dont la dimension selon le grand axe peut être très supérieure à 100 nm. Il est à noter que, pour cet échantillon, aucune particule polyédrique n'a pu être détectée. Les morphologies illustrées sur les **figures XI.3(c) et (d)** confirment notre interprétation du spectre UV-Visible correspondant (**figure XI.2(b)**). La forme allongée des plus grosses particules explique la présence d'une deuxième bande de plasmon à 735 nm et la dispersion de taille de ces particules selon leur grand axe explique la largeur de cette bande. La dimension de ces particules selon leur petit axe est quant à elle relativement voisine de la dimension caractéristique des particules isotropes illustrées sur les **figures XI.3(a) et (b)**, ce qui contribue à l'apparition d'une bande de plasmon vers 525-535 nm. Les petites particules sphériques illustrées sur les **figures XI.3(c) et (d)** peuvent également contribuer à cette bande de plasmon, ce qui pourrait expliquer un léger décalage de cette bande vers les petites longueurs d'onde (525 nm) par rapport aux particules formées à partir de solutions plus concentrées en CAA (535 nm). Dans ce deuxième cas, la forme polyédrique de certaines particules peut quant à elle contribuer à un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde [18,19].

Contrairement aux solutions colloïdales de platine, la grande taille globalement observée pour les particules d'or suggère que ces dernières ne subissent aucun mécanisme de fragmentation photo-induite en solution au cours de l'exposition UV. En fait, les suspensions de nanoparticules d'or absorbent fortement le rayonnement électromagnétique dans la gamme d'émission de nos lampes UV (**figure XI.2**). Or, plusieurs travaux indiquent que cette forte absorption est susceptible d'entraîner la photofusion des nanoparticules d'or [20,21], laquelle

s'opposerait à toute photodissociation ultérieure. Au cours de la photofusion, les particules fondraient partiellement puis coalesceraient lors du contact avec une particule voisine. Ce mécanisme suggère donc que les particules de forme allongée, illustrées sur les **figures XI.3(c) et (d)** dans le cas de solutions fortement diluées, découlent de la coalescence des petites particules sphériques, lesquelles correspondraient quant à elles à l'état initial des particules formées lors des premières étapes de photolyse. Etant donné la forte dilution des particules dans la solution, la probabilité de contact interparticulaire (donc de coalescence) est faible, ce qui peut expliquer que, même après deux heures d'exposition UV, des petites particules de 10 nm sont encore détectables en grand nombre. Dans le cas de solutions plus concentrées (**figures XI.3(a) et (b)**), la formation des particules isotropes relativement larges peut également découler de ce mécanisme de photofusion. Cependant, en l'état actuel de notre étude, il ne nous est pas possible d'expliquer en quoi ce mécanisme de photofusion privilégierait des particules plutôt isotropes dans ce cas et des particules plutôt allongées dans le cas des solutions faiblement concentrées.

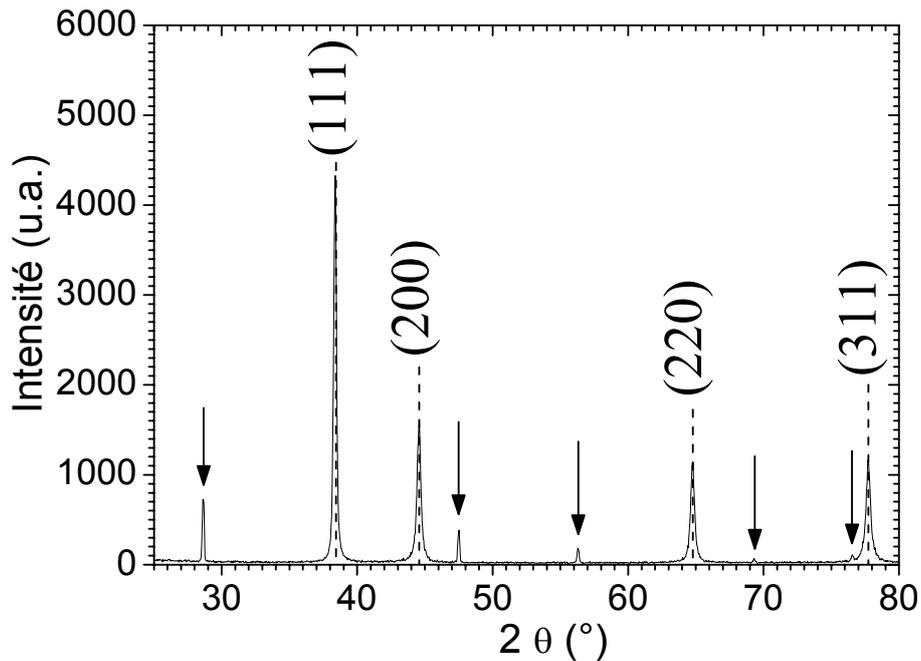
### 3/ Propriétés physico-chimiques et structurales des nanoparticules d'or

Nous avons réalisé des analyses XPS afin de déterminer la nature chimique des nanoparticules d'or obtenues par réduction photolytique pendant deux heures d'une solution concentrée à 25  $\mu\text{M}$  en CAA (**figure XI.4**). Les spectres ont été réalisés sur des particules adsorbées à la surface d'une couche mince  $\text{TiO}_2$  MS. Ces spectres confirment que la réduction photolytique pendant deux heures entraîne la réduction totale du précurseur de CAA. Aucune trace de composantes Au-Cl issues du précurseur n'est détectable. De plus, la position des doublets illustrés sur cette figure correspond rigoureusement aux liaisons Au4f des atomes d'or métallique (chapitre III), ce qui indique le fort degré de métallisation des particules d'or. On constate aussi sur cette figure que le spectre acquis suivant un angle de  $30^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon (**figure XI.4(a)**) est nettement plus intense que celui obtenu suivant un angle d'acquisition de  $90^\circ$  (**figure XI.4(b)**). Cette observation confirme que, lors de la dispersion des nanoparticules via le protocole en deux étapes utilisé ici, ces particules se déposent à la surface de l'échantillon et ne pénètrent probablement pas la couche  $\text{TiO}_2$ .



**Figure XI.4 :** Spectre XPS de nanoparticules d'or, formées par photolyse pendant 2 h d'une solution de CAA concentrée à 25  $\mu\text{M}$ , puis dispersées à la surface d'une couche mince  $\text{TiO}_2$  MS par adsorption pendant 1 h. Les traits continus représentent les spectres bruts, tandis que les traits pointillés correspondent aux déconvolutions réalisées d'après les données présentées au chapitre III. Les spectres représentés sur cette figure sont acquis suivant un angle de  $30^\circ$  (a) ou de  $90^\circ$  (b) par rapport à la surface de l'échantillon et normalisés en intensité par rapport au pic  $\text{Ti}2p$ .

Les propriétés structurales des nanoparticules d'or obtenues par photolyse d'une solution de CAA ont également été étudiées par XRD. Afin de maximiser la quantité de particules analysées, nous avons utilisé une solution de concentration en CAA égale à 1250  $\mu\text{M}$  photolysée pendant deux heures. La poudre résultante a ensuite été collectée après évaporation du solvant en condition ambiante. Le diffractogramme X obtenu sur l'extrait sec est représenté sur la **figure XI.5**. Ce diffractogramme exhibe quatre pics intenses (les pics secondaires présents sur cette figure sont dus à une poudre de silicium incorporée dans l'extrait sec afin de permettre la calibration du diffractogramme), situés à des valeurs en  $2\theta$  égales à  $38,18^\circ$ ,  $44,39^\circ$ ,  $64,58^\circ$  et  $77,55^\circ$ , et assignés respectivement aux plans cristallographique (111), (200), (220) et (311) caractéristiques de la phase cristalline cubique à face centrée de l'or métallique (fiche ICDD n°00-004-0784). Cette observation se corrèle avec le fort degré de métallisation mis en évidence par XPS. Elle indique aussi que, comme dans le cas du platine, les nanoparticules obtenues par réduction photolytique sont cristallisées dans la même phase cristalline que le matériau massif.



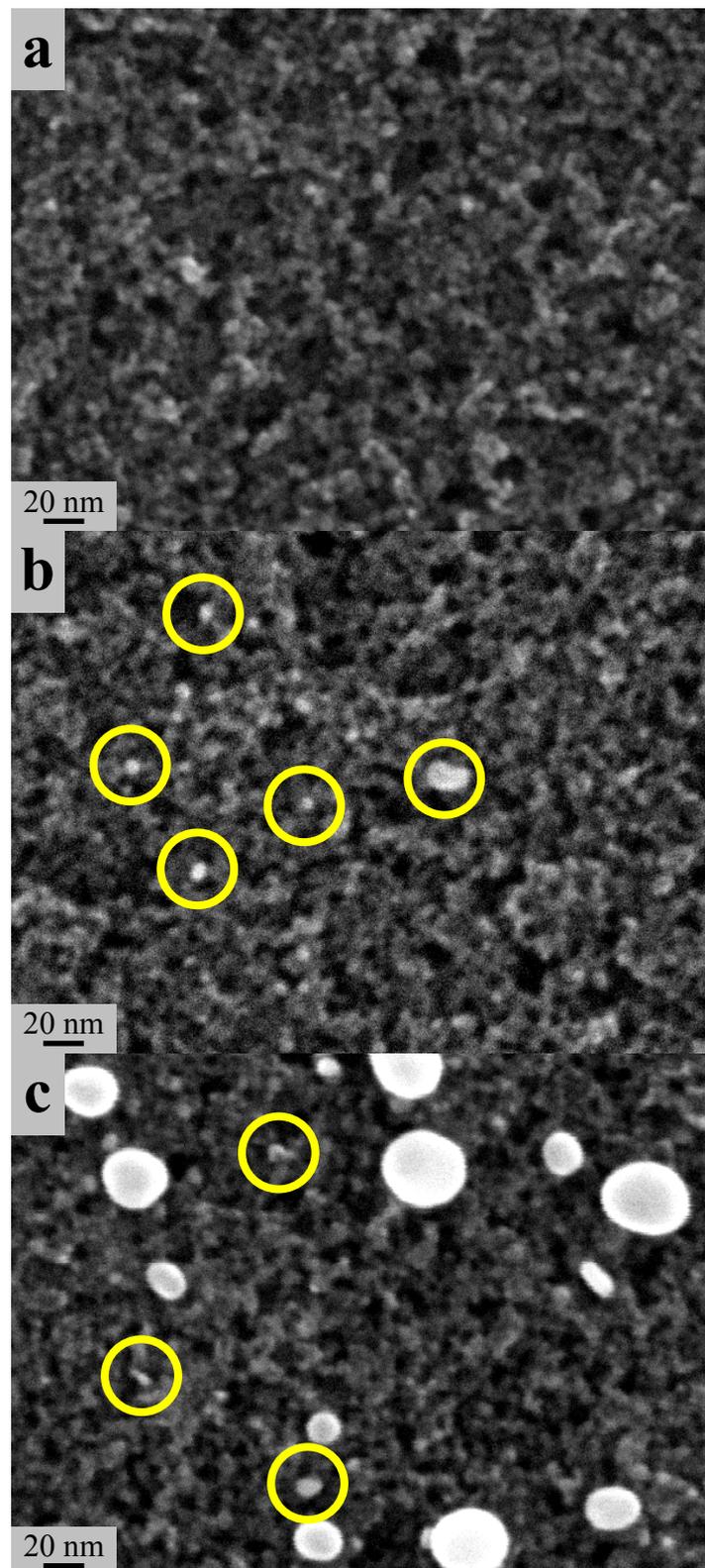
**Figure XI.5 :** Diffractogramme X de nanoparticules d'or, obtenues par photolyse pendant 2 h d'une solution de CAA de concentration 1250  $\mu\text{M}$ , puis collectées après évaporation du solvant. Les flèches repèrent les pics XRD dus à la poudre de silicium utilisée pour la calibration. Les réflexions caractéristiques de la phase cristalline cubique à face centrée de l'or métallique sont indexées.

## IV/ Dispersion de nanoparticules d'argent à la surface de couches minces $\text{TiO}_2$

### 1/ Morphologie des nanoparticules d'argent

#### a. Influence de la concentration en SN

L'imagerie MEB-FEG en mode électron secondaire a été utilisée pour étudier la morphologie des nanoparticules d'argent dispersées à la surface de nos couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$ . La **figure XI.6** présente des images MEB-FEG à très fort grossissement ( $\times 200000$ ) d'échantillons CS composés de sept monocouches (épaisseur totale de 300 nm) avant et après photoargentsation durant cinq minutes via des solutions de concentration variable.

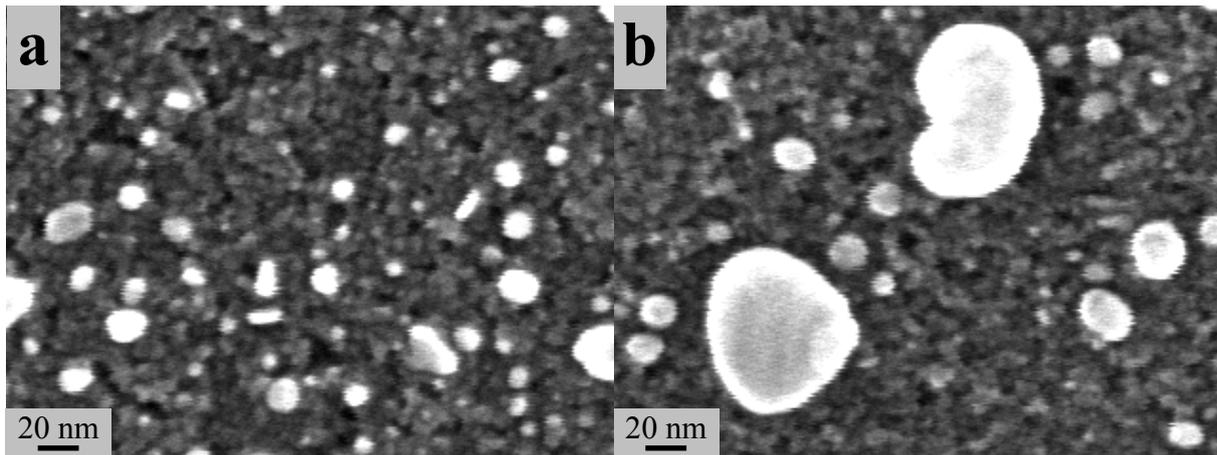


**Figure XI.6 :** Images MEB-FEG d'échantillons  $\text{TiO}_2$  CS nu (a), et photoargentés pendant 5 min avec une solution de SN de concentration 1 mM (b), et 100 mM (c). Les cercles indiquent la présence des plus petites particules d'argent.

On observe sur l'image de la couche non photoargantisée des contrastes topologiques qui traduisent la morphologie granulaire des couches TiO<sub>2</sub> CS (**figure XI.6(a)**). Après cinq minutes de photoargentisation via une solution de concentration 1 mM, l'observation de petits spots blancs (repérés par des cercles) non décelés précédemment traduit la présence de quelques particules d'argent d'environ 5 nm de diamètre à la surface du TiO<sub>2</sub> (**figure XI.6(b)**). Le contraste entre l'argent et la couche mince n'apparaît toutefois que très faiblement marqué car la petite dimension des particules d'argent atténue fortement le contraste topologique détecté en mode électron secondaire. On observe également une augmentation de la taille des nanoparticules d'argent lorsque la concentration des solutions en SN augmente (**figures XI.6(b) et (c)**). Ainsi, la taille moyenne des nanoparticules dispersées à partir d'une solution concentrée à 100 mM est de l'ordre de 20-30 nm. Ces évolutions traduisent probablement une compétition entre des mécanismes de nucléation et croissance en surface du TiO<sub>2</sub> gouvernés par la concentration de SN en solution. Une faible concentration favoriserait la nucléation tandis que la croissance prédominerait à forte concentration.

#### b. Influence de l'épaisseur des couches TiO<sub>2</sub>

Des études antérieures réalisées au LMGP ont montré que l'activité photocatalytique des couches minces TiO<sub>2</sub> CS augmente avec l'épaisseur des couches, i.e. le nombre de monocouches déposées [22,23]. La photoargentisation reposant sur un mécanisme de réduction photocatalytique, nous avons étudié dans quelle mesure elle est influencée par l'épaisseur des couches TiO<sub>2</sub>. La **figure XI.7** présente des images MEB-FEG, réalisées en mode électron secondaire, pour des revêtements TiO<sub>2</sub> composés d'une monocouche et photoargentisés pendant cinq minutes à l'aide de solutions de concentration en SN variable. Cette figure montre que, similairement aux observations réalisées précédemment dans le cas d'échantillons CS d'épaisseur 300 nm (**figure XI.6**), une augmentation de la concentration des solutions en SN se traduit par un fort accroissement de la taille des particules d'argent dispersées à la surface de revêtements TiO<sub>2</sub> monocouches d'épaisseur 50 nm. Cette augmentation de taille semble également accompagnée par une diminution du nombre de particules d'argent. Ces observations confirment la possible influence de la concentration en SN sur les mécanismes de nucléation et croissance des particules d'argent.

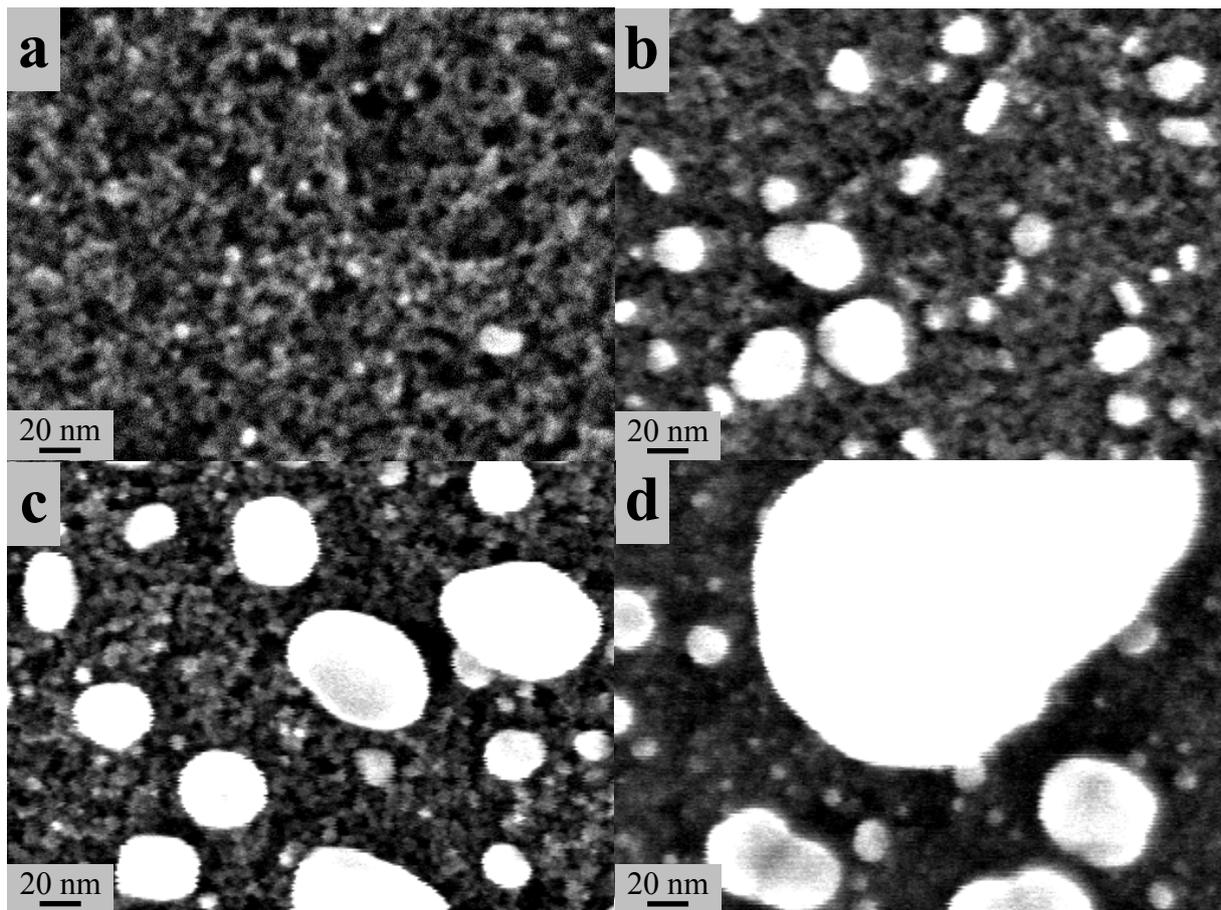


**Figure XI.7 :** Images MEB-FEG en mode électron secondaire d'échantillons  $\text{TiO}_2$  CS monocouches photoargentés pendant 5 min via une solution de concentration en SN égale à 1 mM (a) et 100 mM (b).

Une comparaison entre les **figures XI.6(b) et (c) et XI.7(a) et (b)** montre aussi que, pour des conditions de photoargentsation équivalentes et à concentration en SN identique, la taille des nanoparticules tend à augmenter lorsque l'épaisseur du  $\text{TiO}_2$  diminue. Ainsi, dans le cas de photoargentsations réalisées avec des solutions concentrées à 1 mM (100 mM) en SN, la taille maximale des particules évolue d'environ 5 à 30 nm (30 à 80 nm) lorsque l'épaisseur de la couche  $\text{TiO}_2$  diminue de 300 à 50 nm. La répartition de taille des particules, relativement large, ne permet pas de réaliser un chiffrage précis. En fait, une détection plus nette des particules en mode électron secondaire, liée à leur plus grande taille lorsqu'elles sont dispersées sur une monocouche  $\text{TiO}_2$ , permet d'apprécier un phénomène déjà en partie perceptible pour des particules dispersées sur un revêtement sept couches. Les petites particules observées pour une concentration de 1 mM sont toujours présentes pour une concentration en SN de 100 mM. Mais dans ce deuxième cas, elles côtoient des plus grosses particules, conduisant ainsi à un élargissement de la répartition de taille. En d'autres termes, le mécanisme de croissance induit par une augmentation de concentration en SN prend place de façon très hétérogène à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Par ailleurs, ce mécanisme de croissance hétérogène tout comme le mécanisme de réduction photocatalytique semblent être favorisés lorsque l'épaisseur des couches diminue, i.e. lorsque l'activité photocatalytique diminue. En d'autres termes, la quantité d'argent dispersé (nombre et taille des particules) semble étrangement plus importante dans le cas des couches de plus faible activité photocatalytique, ce qui sera discuté ultérieurement. De ces observations il résulte que, dans nos conditions expérimentales, une homogénéité optimale des particules d'argent est obtenue par une photoargentsation sur des couches épaisses et en solution diluée.

### c. Cinétique de photoargentisation

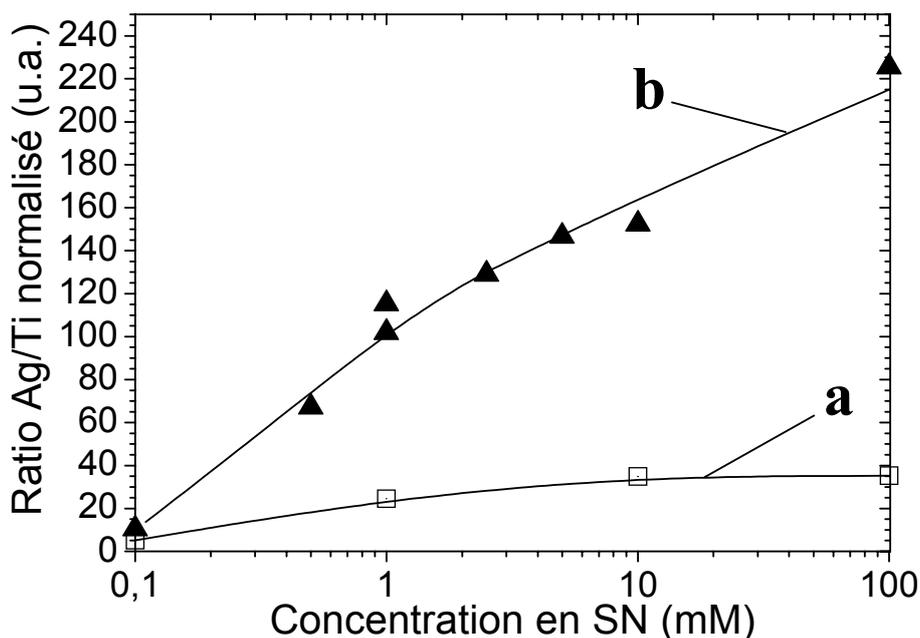
Nous avons étudié la cinétique de photoargentisation sur des revêtements  $\text{TiO}_2$  CS sept couches en présence de solutions concentrées à 1 mM en SN. Les images MEB-FEG en mode électron secondaire réalisées sur ces échantillons photoargentisés sont présentées sur la **figure XI.8**. Cette figure montre une nette augmentation de la taille et de la répartition en taille des nanoparticules d'argent lorsque la durée de photoargentisation augmente. Ainsi, la taille maximale de ces particules croît de 5 nm à plus de 200 nm lorsque la durée de photoargentisation augmente de cinq à soixante minutes. Toutefois, les petites particules observées après une photoargentisation de courte durée sont encore en partie détectables après une photoargentisation de longue durée, ce qui confirme que le mécanisme de croissance des particules prend place de façon hétérogène. Par ailleurs, la croissance continue des particules en cours de photoargentisation suggère, comme dans le cas de l'or, l'absence de tout mécanisme de photodissociation qui aurait pu éventuellement prendre place en surface du  $\text{TiO}_2$  similairement au cas du platine (chapitre VIII). Pour des raisons que nous n'expliquons pas en l'état actuel, cette absence de photodissociation est donc en désaccord avec certains résultats de la littérature [24,25].



**Figure XI.8 :** Images MEB-FEG en mode électron secondaire d'échantillons  $\text{TiO}_2$  CS 7 couches photoargentisés pendant 5 min (a), 15 min (b), 30 min (c) et 60 min (d) avec une solution de concentration 1 mM en SN.

## 2/ Quantité d'argent dispersée à la surface des couches $TiO_2$

La quantité d'argent dispersée à la surface des couches minces  $TiO_2$  a été évaluée par EDX en calculant le ratio entre l'aire des raies  $L\alpha$  de l'argent et  $K\alpha$  du titane (chapitre III). Les évolutions des ratios Ag/Ti, mesurés après un photoargentisation de cinq minutes, sont illustrées sur la **figure XI.9** en fonction de la concentration en SN pour des échantillons  $TiO_2$  CS constitués d'une monocouche ou de sept monocouches. Ces ratios ont été normalisés par rapport à l'épaisseur des couches analysées, ce qui nous permet de définir un rendement de photoargentisation.

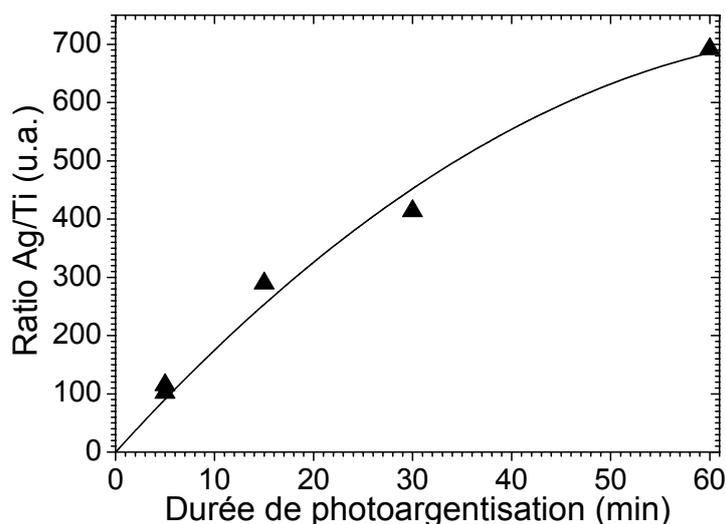


**Figure XI.9 :** Ratios Ag/Ti calculés par EDX dans le cas d'échantillons  $TiO_2$  CS constitués de 1 monocouche (a) et de 7 monocouches (b), et photoargentisés pendant 5 min à l'aide de solutions de concentration en SN variable. Ces ratios sont normalisés par rapport à l'épaisseur des couches  $TiO_2$ .

On observe sur la **figure XI.9(a)** que la quantité d'argent dispersé sur des monocouches  $TiO_2$  augmente faiblement avec la concentration en SN, dans une gamme de concentration 0,1 - 10 mM, et qu'elle semble saturer pour des concentrations supérieures. Dans le cas d'échantillons composés de sept monocouches, la **figure XI.9(b)** montre que le taux d'argent est beaucoup plus important et qu'il augmente continûment et sans palier lorsque la concentration en SN augmente. On en déduit donc un rendement de photoargentisation plus élevé dans le cas de couches épaisses, i.e. des couches de plus forte activité photocatalytique permettent d'augmenter le taux de réduction des cations  $Ag^+$ , ce qui se traduit par la présence d'une plus grande quantité d'argent. Toutefois, les images MEB-

FEG présentées sur les **figures XI.6(b) et (c) et XI.7(a) et (b)** indiquent une plus faible quantité d'argent dispersé en surface des couches plus épaisses, ce qui suggère une contradiction avec les données EDX. Il est possible que le SN à l'état moléculaire imprègne rapidement les pores des couches CS lors des premiers stades de la photoargentisation, i.e. avant que la réduction photocatalytique ne conduise à la formation de particules solides. Cette imprégnation prendrait place d'autant plus efficacement que l'épaisseur de  $\text{TiO}_2$  est importante, i.e. que le réservoir de pores est important, ce qui expliquerait une forte détection de l'argent par EDX (cette méthode sonde la totalité de l'épaisseur) malgré une plus faible détection de surface par imagerie MEB-FEG. Cette hypothèse nécessiterait des études complémentaires car elle suggère que le mécanisme de photoargentisation n'est pas exclusivement un mécanisme de surface.

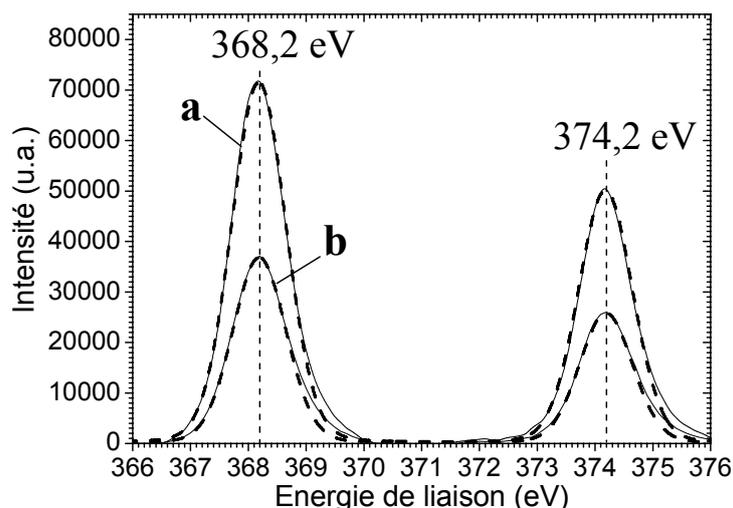
La **figure XI.10** présente l'évolution du ratio Ag/Ti en fonction de la durée de photoargentisation dans le cas d'échantillons CS composés de sept monocouches et photoargentisés via une solution concentrée à 1 mM en SN. Au cours des quinze premières minutes de photoargentisation, la quantité d'argent détecté augmente très fortement puis, pour des durées supérieures, la cinétique ralentit progressivement. Ces données EDX ne sont pas en désaccord avec les images MEB-FEG illustrées sur la **figure XI.8**, mais elles ne lèvent pas le doute sur la possible présence d'argent dans les couches profondes du revêtement  $\text{TiO}_2$ , aspect qui devra faire l'objet d'études plus approfondies.



**Figure XI.10 :** Ratios Ag/Ti calculés par EDX dans le cas d'échantillons  $\text{TiO}_2$  CS composés de 7 couches et photoargentisés pendant différentes durées à l'aide de solutions de concentration 1 mM en SN.

### 3/ Nature chimique des nanoparticules d'argent

Nous avons analysé par XPS la nature chimique des nanoparticules formées par photoargentsation. La **figure XI.11** représente les spectres obtenus sur un échantillon TiO<sub>2</sub> CS composé de sept monocouches et photoargentsé pendant une heure en utilisant une solution concentrée à 1 mM en SN.

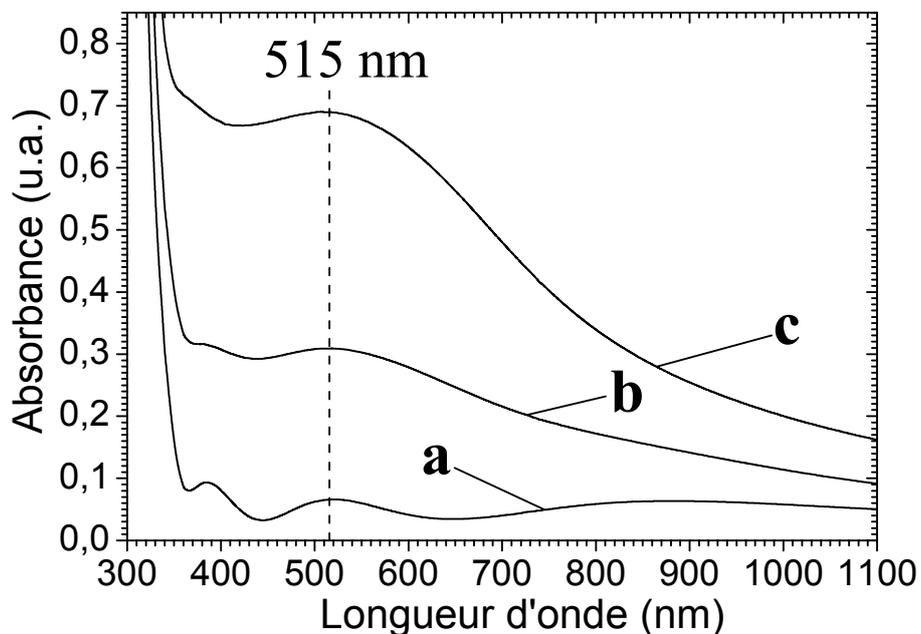


**Figure XI.11 :** Spectres XPS des nanoparticules formées par photoargentsation pendant 1 h d'un échantillon CS 7 couches via une solution de SN concentrée à 1 mM. Les traits continus représentent les spectres bruts, tandis que les traits pointillés correspondent aux déconvolutions réalisées d'après les données présentées au chapitre III. Les spectres représentés sur cette figure sont acquis suivant un angle de 30° (a) ou de 90° (b) par rapport à la surface de l'échantillon et normalisés en intensité par rapport au pic Ti2p.

On observe sur cette figure la présence exclusive des pics dus au doublet assigné à la liaison chimique Ag3d des atomes d'argent métallique (chapitre III). La position de ces pics ainsi que l'absence de liaisons chimiques autres signifie que les cations initialement présents dans les solutions de SN sont efficacement réduits sous l'effet des photoélectrons générés par les couches TiO<sub>2</sub> sous insolation UV. Les mesures XPS ayant été réalisées un jour après photoargentsation, les données de la **figure XI.11** indiquent également que les nanoparticules d'argent métallique ne s'altèrent pas rapidement en condition ambiante (chapitre II).

#### 4/ Propriétés optique des nanoparticules d'argent dispersées à la surface de couches minces $TiO_2$

Les propriétés optiques de couches minces  $TiO_2$  CS photoargentisées ou non ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission. Les spectres sont présentés en absorbance sur la **figure XI.12** pour des échantillons  $TiO_2$  composés de sept monocouches, avant et après cinq minutes de photoargentisation à l'aide de solutions de concentrations en SN variables. Avant photoargentisation, le spectre d'absorbance illustré sur la **figure XI.12(a)** présente des franges d'interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces film/substrat et film/air (chapitre VI). La forte absorbance observée sur les différents spectres (**figure XI.12**) pour des longueurs d'onde inférieures à 370 nm est quant à elle induite par les transitions électroniques entre les niveaux de valence et de conduction du  $TiO_2$  anatase.



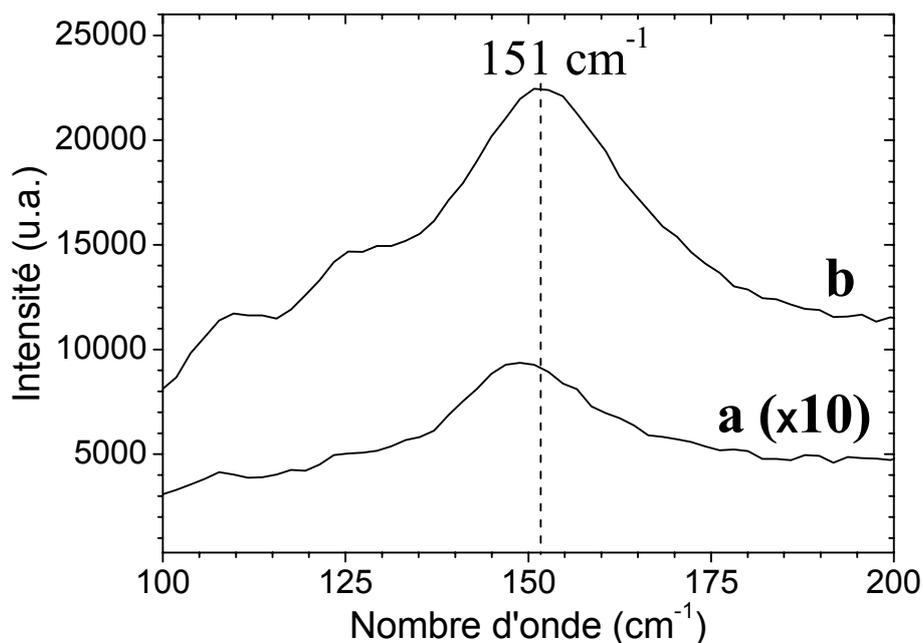
**Figure XI.12 :** Spectres UV-Visible d'échantillons  $TiO_2$  CS 7 couches non argentés (a), et photoargentés pendant 5 min avec des solutions de concentration en SN égale à 1 mM (b) et 100 mM (c).

Une large bande d'absorbance apparaît à environ 515 nm après photoargentisation pendant cinq minutes via une solution concentrée à 1 mM en SN, (**figure XI.12(b)**). Lorsqu'on augmente la concentration en SN jusqu'à 100 mM, l'intensité de cette bande augmente fortement (**figure XI.12(c)**). D'après la théorie de *Mie*, des nanoparticules d'argent dispersées dans un milieu d'indice de réfraction égal à celui de l'eau (1,33) exhibent une bande d'absorbance fine et intense à environ 400 nm due à la résonance de plasmon de surface des particules métalliques [13]. Lorsque les nanoparticules d'argent sont dispersées sur ou dans un support solide d'indice de réfraction différent de celui de l'eau, le pic

d'absorbance est fortement déformé et décalé [3,26-32]. Ces transformations sont dues principalement *i/* à une modification de l'indice de réfraction du milieu environnant les nanoparticules, laquelle entraîne un décalage du pic de plasmon vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice du milieu augmente [3,13,28,32], et *ii/* aux interactions électromagnétiques entre les particules métalliques, lesquelles peuvent contribuer au décalage du pic et à son élargissement [27,28,32]. Ainsi, plusieurs auteurs rapportent que le pic d'absorbance dû à la résonance de plasmon de nanoparticules d'argent dispersées dans ou sur du TiO<sub>2</sub> est situé dans une gamme comprise entre 450 et 550 nm [26,28-32]. En accord avec ces auteurs, nous pouvons donc assigner la bande située à 515 nm à la résonance de plasmon des nanoparticules d'argent métallique formées par photoargentisation.

### **V/ Exacerbation du signal Raman par les nanoparticules d'argent (effet SERS)**

Nous avons mentionné au chapitre II que les nanoparticules métalliques, et notamment celles d'argent, peuvent induire une exacerbation du signal *Raman* de molécules adsorbées à leur surface. Cet effet, nommé effet SERS, peut aussi augmenter le signal *Raman* du support sur lequel sont déposées les nanoparticules [33]. Des spectres *Raman* ont été réalisés sur des échantillons TiO<sub>2</sub> CS composés de sept monocouches, avant et après photoargentisation pendant une heure via une solution concentrée à 1 mM en SN (**figure XI.13**).



**Figure XI.13 :** Spectre *Raman* du pic principal d'un échantillon TiO<sub>2</sub> CS 7 couches avant (a) et après (b) photoargentisation pendant 1 h via une solution de concentration 1 mM en SN. La durée d'acquisition est constante pour ces deux spectres et égale à 25 s.

La **figure XI.13(a)** exhibe le pic *Raman* caractéristique du mode de vibration Eg principal du TiO<sub>2</sub> anatase. La position théorique de ce pic est de 144 cm<sup>-1</sup> mais, comme nous l'avons vu au chapitre V, ce pic est situé à environ 151 cm<sup>-1</sup> dans le cas de couches minces TiO<sub>2</sub> CS en raison de la faible dimension des cristaux d'anatase constituant ces échantillons. Après photoargentsation, l'intensité de ce pic est accrue par un facteur 25, ce qui démontre un effet SERS significatif induit par les particules d'argent métallique (**figure XI.13(b)**).

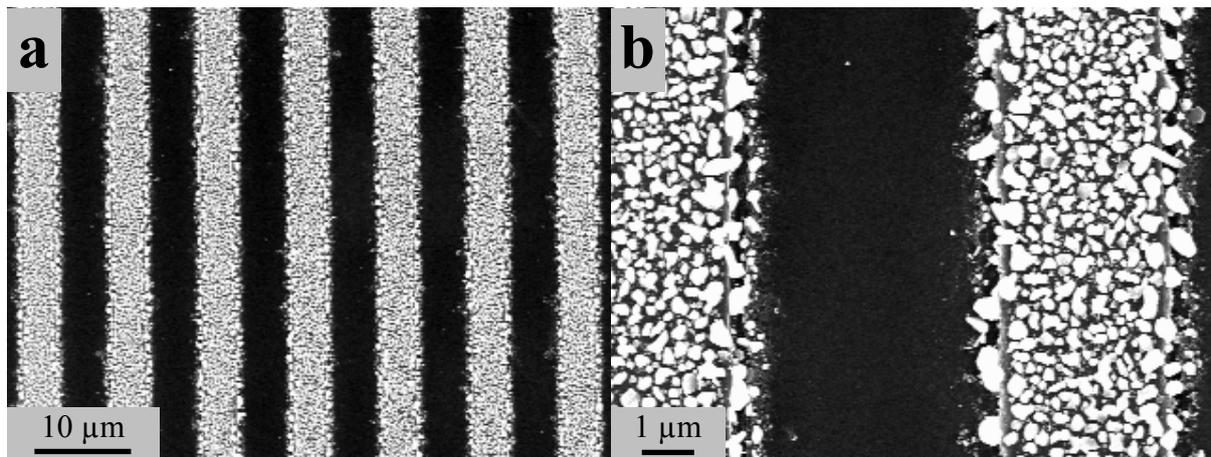
## **VI/ Photoargentsation de réseaux TiO<sub>2</sub> obtenus par photolithogravure**

Notre équipe a récemment adapté une procédure, initialement proposée par Tohge et al. [34,35], afin d'élaborer des films minces TiO<sub>2</sub> photogravables à partir de solutions MS modifiées avec du benzoïlacétone (BZAC). En bref, la solution MS est préparée dans du butanol, puis mélangée avec une solution de TIPT/BZAC diluée dans du méthanol pour produire une solution de concentration 0,6 M en TIPT et de rapport molaire BZAC/TIPT égal à 0,6. Le BZAC sert tout d'abord d'agent complexant et permet de réduire considérablement la réactivité sol-gel du TIPT (chapitre I). Il en résulte des films xérogel facilement lavables à l'éthanol. En revanche, le complexe TIPT/BZAC absorbe la lumière UV-A, ce qui entraîne sa décomposition par photolyse. Les liaisons entre le BZAC et le TIPT présents dans le film xérogel MS vont donc se rompre dans les zones insolées, entraînant un accroissement de la réactivité du TIPT et conduisant à des films xérogel stables qui résistent au lavage. Il est ainsi possible de former des réseaux de TiO<sub>2</sub> par simple insolation localisée suivie d'un lavage à l'éthanol. Dans ce qui suit, les films xérogel ont été déposés sur du silicium monocristallin puis insolés à travers un masque au chrome en utilisant une lampe UV émettant à 365 nm. Une fois la gravure réalisée, un traitement thermique est opéré pendant quinze minutes à une température de 500°C afin de cristalliser le réseau TiO<sub>2</sub> gravé (70 nm d'épaisseur) dans la phase cristalline anatase. Cette méthode de chimie douce permet ainsi de réaliser simplement et à bas coût des gravures de taille et forme finement contrôlées.

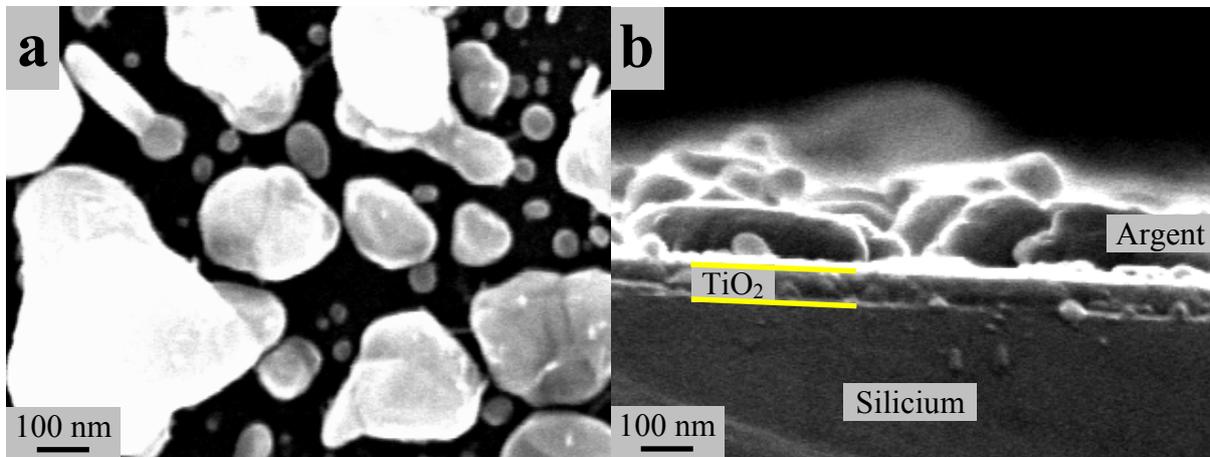
La résonance de plasmon de surface permet de concentrer et guider la lumière à la surface de nanoparticules ou de nanostructures métalliques. Ces propriétés permettent à leur tour d'envisager la réalisation de nouveaux dispositifs optiques. La plupart de ces dispositifs nécessitent la réalisation de réseaux métalliques nanostructurés [2,36,37]. Ces réseaux permettraient par exemple de réaliser de nouveaux cristaux photoniques, dont la fabrication serait grandement simplifiée du fait de l'utilisation d'un seul matériau (métallique) plutôt que de l'alternance de matériaux isolants et semiconducteurs. Une autre application possible est le

guidage de la lumière, sur des distances d'environ 10 à 100  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'argent, à l'aide de structures dont les dimensions sont très inférieures à la longueur d'onde de travail. La nanotexturation de matériaux métalliques permet également de réaliser des miroirs de *Bragg* de dimension réduite pour diverses applications optiques [2]. Ces applications potentielles, combinées au savoir faire développé par notre équipe, nous ont logiquement amené à tester la possibilité de réaliser des réseaux d'argent par photoargentisation de motifs photogravés dans des couches minces sol-gel  $\text{TiO}_2$ .

La **figure XI.14** présente un réseau d'argent obtenu par photoargentisation pendant une heure d'un réseau  $\text{TiO}_2$  (période de 8  $\mu\text{m}$ ) via une solution concentrée à 1 mM en SN. La procédure de photoargentisation utilisée ici est identique à celle présentée précédemment pour des couches non gravées. On observe sur l'image à très faible grandissement l'excellente régularité du réseau d'argent (zones claires) réalisé par photoargentisation (**figure XI.14(a)**). L'image à plus fort grandissement confirme que l'argent est absent des zones non recouvertes de  $\text{TiO}_2$  (**figure XI.14(b)**). Ces observations valident la faisabilité de former des réseaux d'argent en utilisant exclusivement des méthodes de chimie douce simples et à bas coût, via une combinaison de méthodes sol-gel et photochimique.



**Figure XI.14 :** Images MEB-FEG en mode électron secondaire à très faible (**a**,  $\times 1000$ ) et plus fort (**b**,  $\times 5000$ ) grandissement d'un réseau  $\text{TiO}_2$  photoargentisé pendant 1 h via une solution de concentration en SN égale à 1 mM.



**Figure XI.15 :** Images MEB-FEG en mode électron secondaire (grandissement  $\times 50000$ ) des nanoparticules dispersées à la surface d'un réseau  $\text{TiO}_2$  photogravé. L'image de gauche (a) illustre une vue planaire, tandis que l'image de droite (b) représente une vue en coupe.

Des images à fort grandissement ont également été réalisées afin d'observer plus précisément la morphologie des nanoparticules d'argent formées à la surface du réseau  $\text{TiO}_2$  (**figure XI.15**). On observe sur la vue planaire que la taille des nanoparticules d'argent est comprise entre environ dix et plusieurs centaines de nanomètres (**figure XI.15(a)**). Cette répartition de taille très importante, ainsi que la morphologie des particules, confirment un mécanisme de croissance hétérogène déjà mentionné dans le cas de photoargentisations sur couches minces non gravées. La vue en coupe représentée sur la **figure XI.15(b)** montre clairement le substrat de silicium recouvert d'une fine couche de  $\text{TiO}_2$  sur laquelle sont dispersées des nanoparticules d'argent. Cette image indique que les nanoparticules d'argent de grandes dimensions consistent en fait en des particules aplaties dont la hauteur est très nettement inférieure aux dimensions radiales. Les images de la **figure XI.15** semblent donc confirmer un mécanisme de croissance multiétapes. Lors d'une première étape de croissance, les particules semblent augmenter leur taille de façon isotrope pour former des grains sphériques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Puis, lorsque les particules sphériques entrent en contact, elles semblent coalescer dans le plan de la couche sans croître dans la direction perpendiculaire.

## **VII/ Conclusion**

Dans cette étude de faisabilité, nous avons montré que, en liaison avec la nature du précurseur utilisé, il est possible d'adapter la méthode d'élaboration de nanoparticules mise au point précédemment dans le cas du platine pour réaliser des nanoparticules métalliques d'or et d'argent. La réduction photolytique en solution du précurseur chloré CAA conduit à des suspensions colloïdales de nanoparticules d'or métallique selon des mécanismes similaires à ceux mis en œuvre pour la formation de particules de platine via le précurseur CPA. Les suspensions obtenues présentent l'avantage d'être stables sur une période de plusieurs semaines sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à un quelconque procédé de stabilisation (exposition UV prolongée, agent stabilisant...). La morphologie des nanoparticules d'or constituant ces suspensions dépend de la concentration en CAA des solutions.

Dans le cas des particules d'argent, et en raison de sa transparence au rayonnement lumineux dans la gamme d'émission de nos lampes UV, le précurseur SN ne peut être réduit simplement par voie photolytique. Nous avons donc étudié un mécanisme de réduction photocatalytique qui permet de disperser des nanoparticules d'argent à la surface des couches minces TiO<sub>2</sub>. La morphologie des particules métalliques ainsi dispersées varie en fonction de paramètres tels que la concentration en SN des solutions, l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> et/ou son épaisseur, ainsi que la durée de photoargentisation. Ces paramètres permettent aussi de contrôler dans une large gamme la quantité d'argent déposé. Nous avons montré que la présence de ces particules modifie les propriétés optiques des couches minces TiO<sub>2</sub> du fait d'une forte absorption lumineuse centrée à une longueur d'onde de 515 nm et due à des effets de plasmon de surface. Par ailleurs, ces effets participent à l'exacerbation, par un facteur 25, du signal *Raman* des couches minces TiO<sub>2</sub> (effet SERS). Enfin, nous avons vu qu'il est possible, en combinant une méthode de photogravure par chimie douce des couches TiO<sub>2</sub> et la méthode de photoargentisation présentée dans ce chapitre, de réaliser facilement et à bas coût des réseaux d'argent métalliques.

Ces différentes observations nous permettent d'envisager de nombreuses fonctionnalités qui dépassent largement le cadre des applications photocatalytiques initialement visées dans le cas des nanoparticules de platine. Toutefois, l'exploitation de ces fonctionnalités requiert des optimisations ultérieures portant notamment sur un contrôle plus fin de la morphologie des nanoparticules d'argent et d'or.

## Références bibliographiques

- 1 - T. Hanrath and B. A. Korgel; *Adv. Mater.*; **n°15**, p.437-440 (2003).
- 2 - W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen; *Nature*; **n°424**, p.824-830 (2003).
- 3 - K. R. Catchpole, S. Pillai and K. L. Lin, in *Proceedings of 3rd World Conference on photovoltaic energy conversion*; p.2714-2717 (2003).
- 4 - P. Kulpinski; *e-Polymers*; p.068 (2007).
- 5 - A. K. Gangopadhyay and A. Chakravorty; *J. Chem. Phys.*; **n°35**, p.2206-2209 (1961).
- 6 - W. R. Mason and H. B. Gray; *Inorg. Chem.*; **n°7**, p.55-58 (1968).
- 7 - A. V. Zelyanskii, L. V. Zhukova and G. A. Kitaev; *Inorg. Mater.*; **n°37**, p.523-526 (2001).
- 8 - A. Mills, G. Hill, M. Stewart, D. Graham, W. E. Smith, S. Hodgen, P. J. Halfpenny, K. Faulds and P. Robertson; *Appl. Spectrosc.*; **n°58**, p.922-928 (2004).
- 9 - A. Sclafani and J.-M. Herrmann; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°113**, p.181-188 (1998).
- 10 - J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot and A. Plech; *J. Phys. Chem. B*; **n°110**, p.15700-15707 (2006).
- 11 - S. Ravaine, G. E. Fanucci, C. T. Seip, J. H. Adair and D. R. Talham; *Langmuir*; **n°14**, p.708-713 (1998).
- 12 - K. Takiyama; *Bull. Chem. Soc. Jap*; **n°31**, p.944-950 (1958).
- 13 - J. A. Creighton and D. G. Eadon; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **n°87**, p.3881-3891 (1991).
- 14 - N. E. Christensen and B. O. Seraphin; *Sol. Sta. Com.*; **n°8**, p.1221-1226 (1970).
- 15 - N. E. Christensen and B. O. Seraphin; *Phys. Rev. B*; **n°4**, p.3321-3344 (1971).
- 16 - M. L. Marin, K. L. McGilvray and J. C. Scaiano; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°130**, p.16572-16584 (2008).
- 17 - S. Sato, K. Toda and S. Oniki; *J. Coll. Int. Sci.*; **n°218**, p.504-510 (1999).
- 18 - S. Eustis; *Gold and silver nanoparticles : characterization of their interesting optical properties and the mechanism of their photochemical formation* (Thèse, Georgia Institute of technology, 2006).
- 19 - J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz; *J. Chem. Phys.*; **n°116**, p.6755-6759 (2002).
- 20 - P. V. Kamat; *J. Phys. Chem. B*; **n°106**, p.7729-7744 (2002).
- 21 - P. V. Kamat; *Pur. Appl. Chem.*; **n°74**, p.1693-1706 (2002).

- 22 - M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; **n°41**, p.2915-2927 (2006).
- 23 - M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; **n°181**, p.203-214 (2006).
- 24 - K. S. Ghosh, S. Kundu, M. Mandal, S. Nath and T. Pal; *J. Nanopart. Res.*; **n°5**, p.577-587 (2003).
- 25 - P. V. Kamat, M. Flumiani and G. V. Hartland; *J. Phys. Chem. B*; **n°102**, p.3123-3128 (1998).
- 26 - M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer and L. Vasanelli; *J. Am. Cer. Soc.*; **n°83**, p.2385-2393 (2000).
- 27 - C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo and M. Kall; *J. Phys. Chem. B*; **n°107**, p.7337-7342 (2003).
- 28 - J. He, I. Ichinose, T. Kunitake and A. Nakao; *Langmuir*; **n°18**, p.10005-10010 (2002).
- 29 - J. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi and N. Toshima; *J. Am. Chem. Soc.*; **n°125**, p.11034-11040 (2003).
- 30 - X. He, X. Zhao and B. Liu; *J. Non-Cryst. Solids*; **n°354**, p.1267-1271 (2008).
- 31 - E. Stathatos, P. Lianos, P. Falaras and A. Siokou; *Langmuir*; **n°16**, p.2398-2400 (2000).
- 32 - J. Yu, J. Xiong, B. Cheng and S. Liu; *Appl. Catal., B*; **n°60**, p.211-221 (2005).
- 33 - S. Eustis and M. A. El-Sayed; *Chem. Soc. Rev.*; **n°35**, p.209-217 (2006).
- 34 - N. Tohge, K. Shinmou and T. Minami, in *Sol-Gel Optics III*; p.589-598 (1994).
- 35 - N. Tohge, G. Zhao and F. Chiba; *Thin Sol. Films*; **n°351**, p.85-90 (1999).
- 36 - N. C. Panoiu and J. R. M. Osgood; *Opt. Lett.*; **n°32**, p.2825-2827 (2007).
- 37 - R. Zia and M. L. Brongersma; *Nat. Nanotechnol.*; **n°2**, p.426-429 (2007).

## **Conclusion générale**



Au cours de cette thèse, des couches minces sol-gel TiO<sub>2</sub> ont été élaborées à partir de solutions polymériques (MS) ou de suspensions cristallines (CS). Les études antérieures réalisées sur la solution MS avaient conduit à la sélection des paramètres d'élaboration suivants :  $C_{\text{TIP}} = 0,4 \text{ M}$ ,  $r_w = 0,82$  et  $\text{pH} = 1,27$ . Les couches minces issues de ces solutions et cristallisées à 500°C (MS-500) ont été utilisées comme échantillons modèles pour les études présentées dans ce manuscrit. En ce qui concerne la suspension CS, les conditions retenues étaient essentiellement un  $r_w = 90$  et un autoclavage de la solution à 130°C durant 6 heures qui garantissaient la formation de particules cristalline de TiO<sub>2</sub> en solution. Nous avons optimisé en partie le protocole d'élaboration de ces suspensions et montré qu'il était possible de le simplifier considérablement, ce qui aboutit à une meilleure maîtrise du procédé d'élaboration et à un gain de temps important. La maîtrise du procédé conduit à des couches minces polycristallines présentant une granulométrie fine et homogène proche de celle obtenue pour des couches minces MS traitées à 500°C, ceci sans nécessiter de traitement de cristallisation post-dépôt à haute température. Des couches minces issues des suspensions CS et uniquement séchées à 110°C (CS-110) ont également été utilisées comme échantillons modèles dans cette thèse.

Lors d'études structurales, nous avons montré que la cristallisation des dépôts MS prend place spontanément entre 400°C et 500°C. Pour des dépôts MS recuits à 500°C ou plus, cette cristallisation est extrêmement rapide. Elle est suivie d'une étape plus lente de croissance cristalline activée thermiquement. La croissance cristalline suit une tendance identique pour des dépôts CS traités à 500°C ou plus. Nous avons également montré que la densification des dépôts sol-gel TiO<sub>2</sub> est régie par des mécanismes antagonistes lors des étapes de cristallisation et de croissance cristalline. Elle prend place uniquement au cours de l'étape de cristallisation des dépôts MS traités à 500°C ou moins. A plus haute température, la cristallisation spontanée s'oppose à la densification, et cette dernière ne prend place que sur le long terme lors d'une étape ultérieure de croissance cristalline selon un mécanisme de frittage thermoactivé. Des études optiques ont démontré que l'homogénéité en épaisseur des dépôts sol-gel multicouches CS et MS résulte en une absence de réflexions multiples aux interfaces entre monocouches, ce qui, associé à l'absence de pertes par diffusion et absorption, conduit à une excellente qualité optique de ces dépôts. Les mesures par spectrométrie UV-Visible nous ont également permis d'évaluer le coefficient d'absorption optique de nos échantillons grâce à un protocole spécifiquement adapté à des dépôts sol-gel multicouches. La valeur du gap déduite de la mesure du coefficient d'absorption optique (valeur moyenne de l'ordre de 3,4 eV) apparaît nettement supérieure à la valeur théorique rapportée dans la littérature pour

## Conclusion générale

l'anatase (3,26 eV). Cette valeur élevée a été confirmée par ellipsométrie spectroscopique et pourrait être causée par un effet de sous stœchiométrie en oxygène. Par ailleurs, les très faibles différences de gap mises en évidence pour des dépôts CS-110 et MS-500 se corrélient avec les activités photocatalytiques similaires observées au cours des études antérieures pour les deux types de revêtements modèles.

Des études de fond ont ensuite porté sur la platinisation des couches minces  $\text{TiO}_2$  via des méthodes photochimiques et sur l'incidence de cette platinisation sur l'activité photocatalytique des couches minces. Contrairement à ce qui est généralement affirmé dans la littérature pour des poudres de  $\text{TiO}_2$  photoplatinisées, ces études ont montré que, dans nos conditions, la photoplatinisation de couches minces de  $\text{TiO}_2$  découle essentiellement de mécanismes de réduction photolytique en solution et que, le cas échéant, la réduction photocatalytique de surface ne joue qu'un rôle secondaire. Cette réduction photolytique permet l'élaboration de suspensions colloïdales de nanoparticules de platine métallique selon différents protocoles. Les nanoparticules obtenues ont toutes une taille d'environ 2 nm mais, selon le protocole mis en œuvre, elles peuvent être agglomérées sous forme d'agrégats d'environ 20 nm de diamètre ou totalement séparées. L'obtention de particules de 2 nm de diamètre non agglomérées semble découler d'un mécanisme de fragmentation photochimique des agrégats initialement formés en solution. Ce mécanisme de fragmentation permet d'envisager de nouvelles voies d'élaboration tout-inorganique conduisant à de très petites particules métalliques calibrées sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à l'utilisation d'agents polymériques tel que cela est usuellement décrit dans la littérature. Les suspensions étudiées peuvent à leur tour être dispersées uniformément à la surface de couches minces de  $\text{TiO}_2$ , via une adsorption post-photolyse avec ou sans irradiation UV, la quantité de platine déposé étant ajustée de manière flexible en contrôlant simplement la durée d'adsorption ou la concentration de la solution pré-photolysée. Ces études ont également montré la possibilité de stabiliser les suspensions ainsi formées sur plusieurs jours.

Les études photocatalytiques ont montré que l'influence bénéfique du platine, induite par des effets de barrière *Schottky* et abondamment documentée dans le cas de photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  en poudre, peut être extrapolée à des photocatalyseurs en couches minces déposées par voie sol-gel. Le gain maximal d'activité découlant de la platinisation est de l'ordre de 3 à 4 par rapport à des couches  $\text{TiO}_2$  non platinisées, aussi bien dans le cas de couches minces  $\text{TiO}_2$  CS-110 que MS-500. La photooxydation de l'éthanol, utilisé comme milieu de dilution des particules de platine en solution, entraîne la présence de résidus adsorbés sur les couches minces platinisées. Ces résidus nuisent à l'activité photocatalytique

## Conclusion générale

mais ils peuvent en grande partie être éliminés au cours d'un traitement thermique post-platinisation, ce qui permet d'optimiser cette activité via un traitement entre 110 et 400°C. Des traitements à plus haute température entraînent une diffusion partielle des atomes de platine qui conduit probablement à un dopage néfaste des couches minces TiO<sub>2</sub> et à une réduction sensible de l'activité. Ces études se sont poursuivies en utilisant systématiquement un traitement post-platinisation à basse température (110°C). L'association d'une approche CS-110 avec un traitement post-platinisation à 110°C donne en particulier accès à un protocole entièrement à basse température conduisant à des couches minces platinisées de forte activité. Conformément aux observations réalisées dans le cas de poudres photocatalytiques platinisées, nous avons montré dans le cas de couches minces qu'il existe une quantité seuil de platine au-delà de laquelle les nanoparticules ont un effet néfaste sur l'activité photocatalytique. Cette quantité seuil dépend de la morphologie (agrégées ou non) des nanoparticules et du type de couche mince photocatalytique (CS-110 ou MS-500). Il semble que, dans nos conditions, le paramètre de platinisation le plus influent sur l'activité photocatalytique soit la densité de nanoparticules distribuées en surface des couches TiO<sub>2</sub>. Pour des densités importantes, la distance de séparation entre les porteurs de charge serait réduite, ce qui entraînerait une augmentation du taux de recombinaison des porteurs de charge et donc une chute de l'activité photocatalytique. Ces observations semblent au moins partiellement confirmées par des caractérisations photoélectrochimiques réalisées sur des échantillons platinisés ou non. De ces études, il découle qu'un gain maximal de l'activité photocatalytique requiert la dispersion de particules de 20 nm, laquelle permet d'accroître les effets de barrière *Schottky* en augmentant la quantité de particules de platine tout en minimisant leur densité de surface. A l'inverse, des particules de 2 nm ne produisent aucun gain d'activité significatif.

L'élaboration de nanoparticules de platine mettant en œuvre un mécanisme de réduction photolytique en solution liquide, il est possible d'isoler sélectivement les particules ainsi formées ou encore de les disperser sur différents types de supports. Nous avons tiré profit de ces caractéristiques pour étudier certaines propriétés ou fonctionnalités de ces particules n'ayant pas trait à la photocatalyse. L'étude des propriétés magnétiques de nanoparticules de platine de 2 nm a montré que, pour cette dimension de particule, le platine se comporte comme un matériau paramagnétique de *Curie*, tandis que le platine massif exhibe un caractère paramagnétique de *Pauli*. Il semble que le paramagnétisme de *Curie* soit gouverné par les atomes partiellement liés présents à la surface du platine, lesquels représentent une proportion significative du nombre total d'atomes dans le cas de

## Conclusion générale

nanoparticules. Nous avons également étudié des nanoparticules de platine adsorbées en surface de couches minces d'ITO et de poudres de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{WO}_3$ . Il apparaît que l'adsorption des nanoparticules est dépendante de la nature du support et que le  $\text{TiO}_2$  est particulièrement favorable à l'adsorption. Nous avons ainsi étudié les propriétés électrocatalytiques de poudres de  $\text{TiO}_2$  platinisé pouvant servir de cathodes dans des piles à combustible de type PEMFC. Des tests de faisabilité montrent que, sans optimisation particulière, les performances des électrodes Pt/ $\text{TiO}_2$  ne sont que très légèrement inférieures à celles d'électrodes réalisées à partir de matériaux commerciaux. Des études de durabilité demeurent toutefois nécessaires afin de juger plus objectivement l'intérêt de ce type d'électrodes Pt/ $\text{TiO}_2$ .

Nous avons finalement montré que, en liaison avec la nature du précurseur utilisé, il est possible d'adapter la méthode d'élaboration de nanoparticules mise au point dans le cas du platine pour réaliser des nanoparticules métalliques d'or et d'argent. Le précurseur chloré CAA conduit à des suspensions colloïdales de nanoparticules d'or métallique par réduction photolytique en solution. Les suspensions obtenues présentent l'avantage d'être naturellement stables sur une période de plusieurs semaines. La morphologie des nanoparticules d'or constituant ces suspensions dépend de la concentration en CAA des solutions. Dans le cas des particules d'argent, et en raison de sa transparence au rayonnement lumineux dans la gamme d'émission de nos lampes UV, le précurseur SN ne peut être réduit directement par voie photolytique. Nous avons donc étudié un protocole de photoargentisation conduisant à la dispersion de nanoparticules d'argent métalliques à la surface de couches minces  $\text{TiO}_2$  via un mécanisme de réduction photocatalytique du SN. La morphologie des particules métalliques ainsi dispersées varie en fonction de paramètres tels que la concentration en SN des solutions, l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  et/ou son épaisseur, ainsi que la durée de photoargentisation. Ces paramètres permettent aussi de contrôler dans une large gamme la quantité d'argent dispersé. Nous avons montré que la présence de ces particules modifie les propriétés optiques des couches minces  $\text{TiO}_2$  du fait de leur forte absorption lumineuse due à des effets de plasmon de surface. Par ailleurs, ces effets participent à l'exacerbation, par un facteur 25, du signal *Raman* des couches minces  $\text{TiO}_2$  (effet SERS). Nous avons montré qu'il est finalement possible, en combinant une méthode de photogravure par chimie douce des couches  $\text{TiO}_2$  et la méthode de photoargentisation, de réaliser facilement et à bas coût des réseaux d'argent métalliques.

Les propriétés induites par les nanoparticules métalliques étudiées au cours de cette thèse nous permettent d'envisager, en association ou non avec des protocoles d'élaboration par voie sol-gel, de nombreuses fonctionnalités qui dépassent largement le cadre des

## *Conclusion générale*

applications photocatalytiques initialement étudiées dans le cas des nanoparticules de platine. Ainsi, des poursuites à cette thèse dans des domaines scientifiques variés, tels que la photocatalyse, l'optique, le magnétisme ou l'électrochimie, peuvent être envisagées. Toutefois, l'exploitation de leurs fonctionnalités requiert une optimisation ultérieure des nanoparticules métalliques. Cette optimisation nécessitera notamment une connaissance plus approfondie des mécanismes impliqués dans la formation des nanoparticules par voie photochimique et sur un contrôle plus fin de leur morphologie découlant de ces mécanismes.



# *Annexe*

## *Calcul du coefficient d'absorption*

### *et du gap de couches minces*



## I/ Rappels d'optique

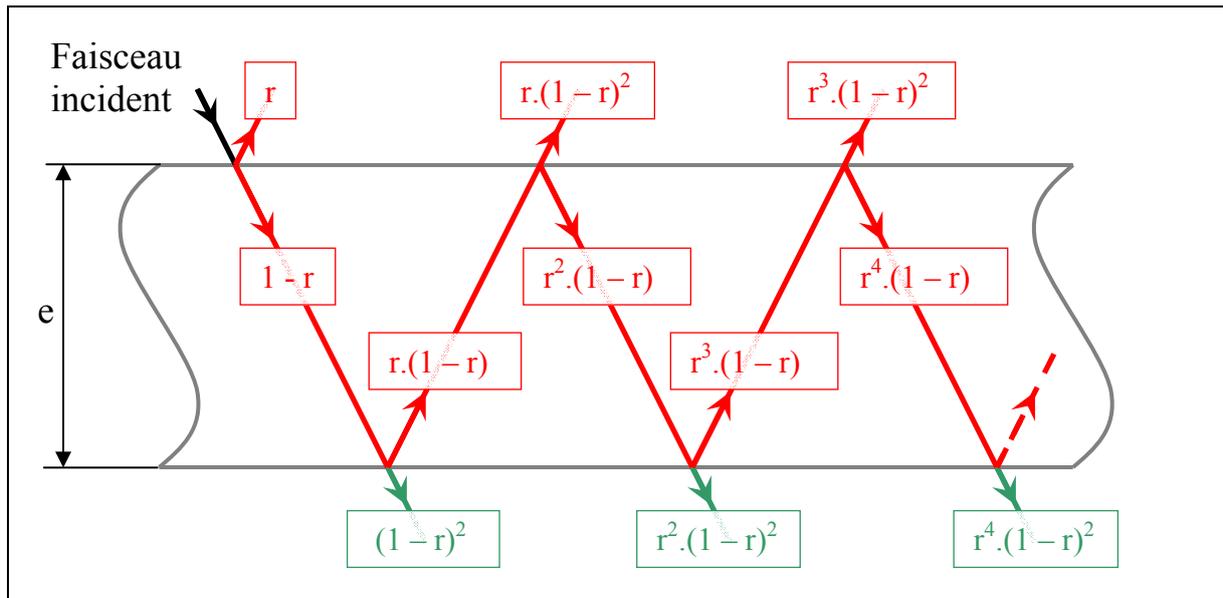
Dans tout ce qui suit, nous ne considérerons que le cas d'un faisceau d'incidence normale à la surface de la couche, car c'est dans cette configuration qu'ont été effectuées nos mesures spectroscopiques. Pour des raisons de clarté, les schémas représentent des faisceaux d'incidence oblique.

### 1/ Transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact d'un même milieu à chacune des interfaces

La **figure A.1** représente le parcours d'un faisceau lumineux (d'intensité unitaire) lorsque celui-ci traverse un matériau parfaitement transparent d'épaisseur  $e$  et de coefficient de réflexion dans l'air  $r$ . Une partie de la lumière, égale à  $r$  fois l'intensité incidente, est directement réfléchiée par la première interface air/matériau. L'intensité non réfléchiée est égale à  $1 - r$ . Elle va traverser le matériau transparent, jusqu'à la deuxième interface matériau/air où elle va se réfléchir dans les mêmes conditions que précédemment. Les réflexions aux deux interfaces peuvent ainsi prendre place de façon multiple. Si le matériau est parfaitement transparent, les réflexions multiples s'étendent à l'infini, et leur somme peut être prise en compte par un calcul de série numérique. L'intensité totale transmise à travers le milieu transparent sera égale à :

$$T = \frac{(1 - r)^2}{1 - r^2} \quad (\text{A-1})$$

Notons que ce sont ces réflexions multiples qui sont à l'origine des effets d'interférence observés sur les spectres de nos couches minces.



**Figure A.1 :** transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact d'un même milieu à chacune des interfaces.

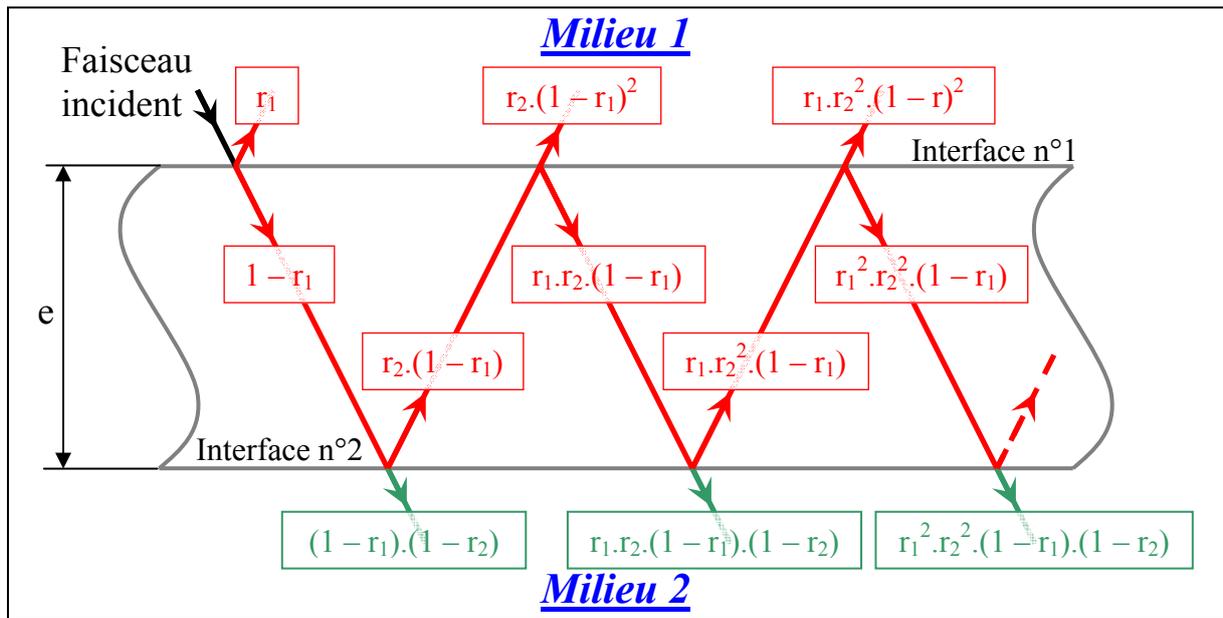
2/ Transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact de deux milieux différents à chacune des interfaces

Ce cas est très similaire au précédent, et seul le coefficient de réflexion  $r$  est remplacé par deux coefficients différents à chaque interface. Suivant qu'il s'agisse de l'interface milieu1/matériau ou matériau/milieu2, ces coefficients seront respectivement identifiés  $r_1$  et  $r_2$  (**figure A.2**). Selon un calcul identique au précédent, l'intensité lumineuse transmise sera :

$$T = (1 - r_1)(1 - r_2)(1 + r_1 r_2 + r_1^2 r_2^2 + \dots) \quad (\text{A-2})$$

soit :

$$T = \frac{(1 - r_1)(1 - r_2)}{1 - r_1 r_2} \quad (\text{A-3})$$



**Figure A.2 :** transmission d'un matériau transparent semi-infini au contact de deux milieux différents à chacune des interfaces.

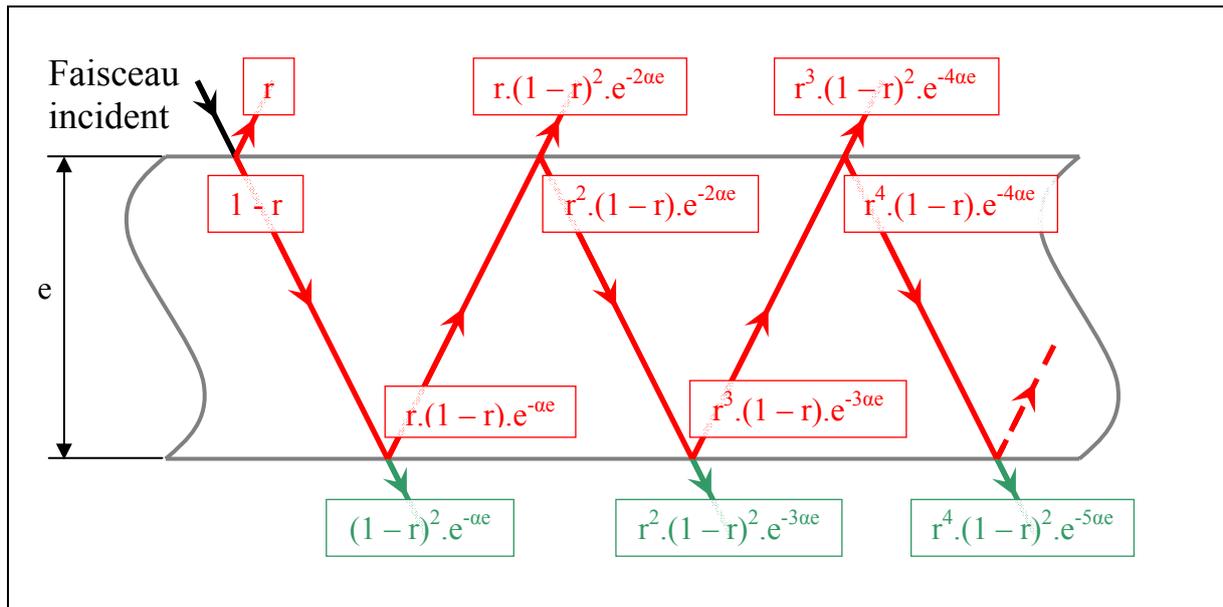
### 3/ Transmission d'un matériau semi-absorbant et semi-infini au contact d'un même milieu à chacune des interfaces

Dans ce troisième cas de figure, la perte d'intensité due aux réflexions sur les interfaces est la même que dans le cas d'un matériau transparent. Par contre, la lumière traversant le matériau va subir une perte d'intensité égale à l'exponentielle de  $-\alpha.e$ , où  $e$  est la distance parcourue dans le matériau (égale à son épaisseur dans notre cas) et  $\alpha$  son coefficient d'absorption (**figure A.3**). La somme des intensités transmises sera :

$$T = (1 - r^2) e^{-\alpha.e} \left( 1 + (r.e^{-\alpha.e})^2 + (r.e^{-\alpha.e})^4 + \dots \right) \quad (\text{A-4})$$

soit :

$$T = \frac{(1 - r^2) e^{-\alpha.e}}{1 - r^2 e^{-2.\alpha.e}} \quad (\text{A-5})$$



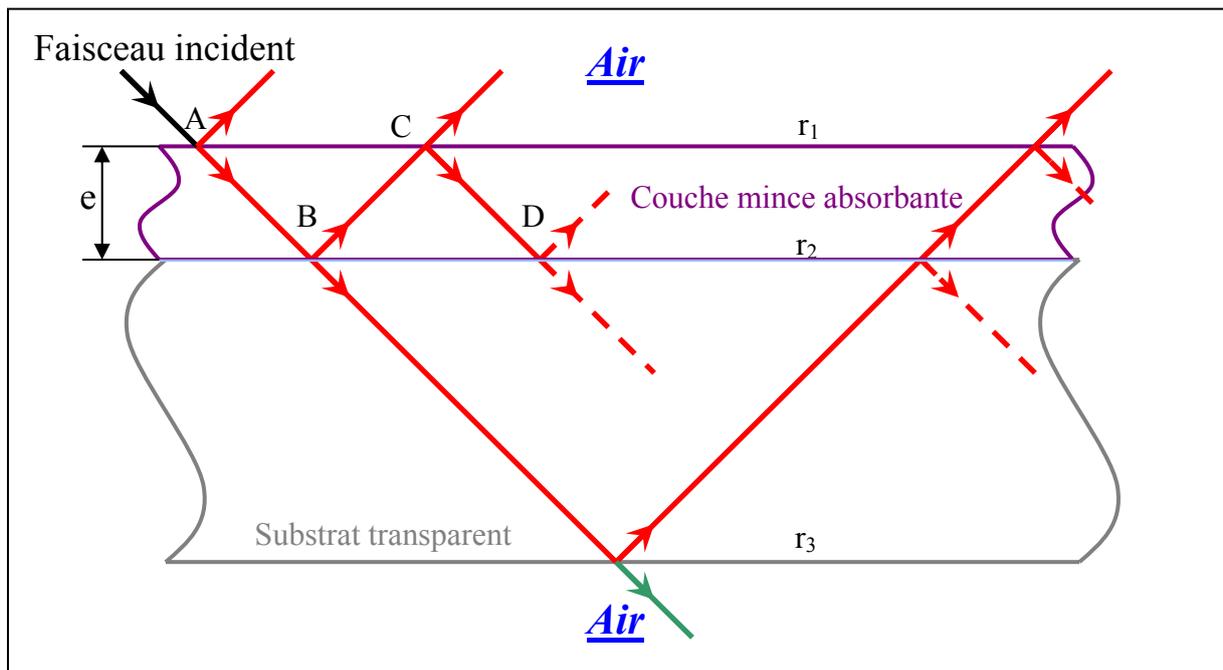
**Figure A.3 :** transmission d'un matériau semi-absorbant et semi-infini au contact d'un même milieu à chacune de ces interfaces.

## II/ Transmission d'une couche mince semi-absorbante sur un substrat transparent

Nous considérons maintenant le cas de figure qui nous permettra d'évaluer le gap de nos couches  $\text{TiO}_2$ . Celles-ci ont été déposées sur substrat transparent (verre ou silice) et mesurées en transmission. Pour une longueur d'onde suffisamment faible (UV), correspondant à une énergie de photons supérieure au gap du dépôt  $\text{TiO}_2$ , celui-ci peut être considéré comme semi-absorbant. Soit  $r_1$ ,  $r_2$ , et  $r_3$  les coefficients de réflexion aux interfaces film/air, film/substrat et substrat/air (**figure A.4**). Le faisceau incident à la surface de la couche mince va se séparer en une part réfléchi et une part transmise dans la couche (**point A**). Dans cette couche, le problème se ramène à une somme de réflexions multiples entre deux interfaces de coefficients de réflexion différents, atténuées par l'absorption du matériau. Au **point A**, l'intensité transmise est égale à  $(1 - r_1)$ . Elle n'est plus que de  $(1 - r_1).e^{-\alpha e}$  lorsque le faisceau arrive à l'interface film/substrat (**point B**). A cette interface, l'intensité qui pénètre dans le substrat est égale à  $(1 - r_1).(1 - r_2).e^{-\alpha e}$ , tandis que celle qui s'y réfléchit correspond à  $r_2.(1 - r_1).e^{-\alpha e}$ . Ce faisceau réfléchi, après s'être de nouveau réfléchi à l'interface film/air (**point C**), va atteindre une deuxième fois l'interface film/substrat (**point D**) avec une intensité égale à  $r_1.r_2.(1 - r_1).e^{-3\alpha e}$ . De ce faisceau, seule une intensité de  $r_1.r_2.(1 - r_1).(1 - r_2).e^{-$

<sup>3ae</sup> peut traverser l'interface film/substrat. Comme nous l'avons vu précédemment, la détermination du gap nécessite la connaissance du facteur d'absorption dans la gamme énergétique où celui-ci est très élevé. Cette limitation de la zone d'étude à la partie où  $\alpha$  est grand, entraîne que le terme en  $e^{-3\alpha e}$  (ou les puissances supérieures de ce terme) sont négligeables devant  $e^{-\alpha e}$ . Dans ces conditions les réflexions multiples dans la couche semi-absorbante peuvent être négligées, et seul le faisceau d'intensité  $(1 - r_1).(1 - r_2).e^{-\alpha e}$  ayant atteint le **point B** va traverser l'interface film/substrat. Le problème se ramène donc à celui d'un matériau transparent avec deux coefficients de réflexion différents à ces interfaces ( $r_2$  et  $r_3$ ), mais recevant cette fois-ci un faisceau incident d'intensité  $(1 - r_1).e^{-\alpha e}$ . La transmission totale peut donc s'écrire :

$$T = \frac{(1 - r_1).(1 - r_2).(1 - r_3).e^{-\alpha.e}}{1 - r_2.r_3} \quad (\text{A-6})$$



**Figure A.4 :** transmission dans l'air d'un échantillon composé d'une couche mince semi-absorbante déposée sur un substrat transparent et semi-infini.

Si, au lieu d'étudier la transmission d'un dépôt monocouche, on s'intéresse à celle de dépôts multicouches en fonction du nombre de couches, on constate que la transmission varie. Cependant les coefficients  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$  restent inchangés car la nature des trois interfaces est

indépendante du nombre de couches. Donc si l'on effectue le rapport entre les transmissions  $T_m$  et  $T_n$  mesurées respectivement pour  $m$  et  $n$  couches d'épaisseurs  $e$  déposées, on obtient :

$$\frac{T_m}{T_n} = e^{-\alpha \cdot e \cdot (n-m)} \quad (\text{A-7})$$

Ce rapport de transmission est donc indépendant des facteurs de réflexion aux interfaces, et cette expression peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{e \cdot (n-m)} \cdot \ln\left(\frac{T_m}{T_n}\right) \quad (\text{A-8})$$

La variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde peut donc être tracée, en principe, à partir de deux mesures de spectre de transmission. Toutefois, lors de la mise au point de notre protocole de mesures de gap, il est apparu que la détermination de  $\alpha$  débouchait sur des incohérences si  $m$  et  $n$  n'avaient pas la même parité. Cela s'explique par le fait que les interférences optiques qui sont liées au nombre de couches, interfèrent de manière constructive quand la parité est la même, et de manière destructive dans le cas contraire. Ce deuxième cas se traduit par des logarithmes népériens de nombres inférieurs à 1 qui donnent des valeurs négatives dont il n'est pas possible d'extraire la racine carrée.

Pour exploiter la courbe  $\alpha^{1/2} = f(E)$  nous avons mis au point un traitement informatique basé sur une régression linéaire en moindre carré et permettant de définir objectivement les limites de la zone spectrale linéarisable.

**Liste de publications**



## ***Publications en lien avec le sujet de thèse :***

1. **D. Riassetto**, F. Roussel, L. Rapenne, H. Roussel, G. Berthomé, F. Micoud, M. Chatenet et M. Langlet ; *Synthesis and functionalities of noble metal nanoparticles formed through simple photo-chemical procedure*. Journal of experimental nanoscience, soumis.
2. **D. Riassetto**, C. Holtzinger et M. Langlet ; *Influence of platinum nano-particles on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films*. Journal of Materials Science, n°44 p.2637-2646 (2009).
3. **D. Riassetto**, C. Holtzinger, M. Messaoud, S. Briche, G. Berthome, F. Roussel, L. Rapenne et M. Langlet ; *Mechanisms involved in the photoplatinization of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, n°202 p. 214-220 (2009).
4. C. Millon, **D. Riassetto**, G. Berthome, F. Roussel et M. Langlet ; *The Photocatalytic activity of sol-gel derived photo-platinized TiO<sub>2</sub> films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, n°189(2-3) p. 334-348 (2007).
5. M. Langlet, S. Permpoon, **D. Riassetto**, G. Berthome, E. Pernot et J. C. Joud ; *Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films*. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, n°181(2-3) p. 203-214 (2006).

## ***Publications sur des sujets connexes de l'équipe de rattachement :***

6. S. Briche, **D. Riassetto**, C. Gastaldin, C. Lamarle, O. Dellea, D. Jamon, E. Pernot, M. Labeau, G. Ravel et M. Langlet ; *Sol-gel processing and UVA patterning of epoxy-based hybrid organic-inorganic thin films*. Journal of Materials Science, n°43 p. 5809-5822 (2008).
7. M. Houmard, **D. Riassetto**, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthome, J. C. Joud et M. Langlet *Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films deposited via a sol-gel route*. Surface Science, n°602(21) p. 3364-3374 (2008).
8. S. Permpoon, M. Houmard, **D. Riassetto**, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud et M. Langlet ; *Natural and persistent superhydrophilicity of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Bi-layer films*. Thin Solid Films, n° 516(6) p. 957-966 (2008).
9. L. Ceccheto, C. Millon, **D. Riassetto** et M. Langlet ; *Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> reflectivity enhancing bi-layer films on bright aluminium substrates*. Applied Surface Science, n°254(6) p. 1604-1607 (2008).
10. M. Houmard, **D. Riassetto**, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud et M. Langlet ; *Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites thin films*. Applied Surface Science, n°254(5) p. 1405-1414 (2007).





## **Title**

*Surfaces fonctionnalization through wet chemistry methods*

*Metal nanoparticles (platinum, gold, silver) and TiO<sub>2</sub> films*

## **Abstract**

Structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> films have been studied. A particular attention has been paid to the influence of platinum metal nanoparticles on the photocatalytic activity. In that view, several platinisation protocols have been prospected to disperse platinum particles through photochemistry routes at the surfaces of TiO<sub>2</sub> films. It is shown how a suitable control of the size, amount, and dispersion of platinum particles, which in turn relies on optimized elaboration parameters, yields a photocatalytic activity enhancement by a factor 3 to 4 compared to non-platinized films. These studies have also evidenced an unusual magnetism of platinum nanoparticles formed through photochemistry routes, as well as the potential of these particles for (photo)-electrochemical applications. These photochemistry routes have also been extrapolated to the elaboration of gold and silver nanoparticles, whose potential for optical and plasmonic applications is discussed.

**Keywords :** Sol-gel, photochemistry, photocatalysis, TiO<sub>2</sub> thin films, noble metal (platinum, gold, silver), nanoparticles.

---

## **Titre**

*Fonctionnalisation de surfaces par chimie douce en solution liquide*

*Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO<sub>2</sub>*

## **Résumé**

Les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub> ont été étudiées. Une importance particulière a été donnée à l'influence de nanoparticules métalliques de platine sur l'activité photocatalytique. Pour cela, plusieurs protocoles de platinisation par voie photochimique ont été prospectés afin de disperser des particules de platine à la surface des revêtements TiO<sub>2</sub>. Nous montrons comment un contrôle adapté de la taille, du taux et de la dispersion des particules de platine, lesquels relèvent de paramètres d'élaboration optimisés, conduit à une augmentation d'activité photocatalytique par un facteur 3 à 4 par rapport à des revêtements non platinisés. Ces études ont aussi mis en évidence le magnétisme inusuel des nanoparticules de platine formées par voie photochimique, ainsi que le potentiel de ces particules pour des applications (photo)-électrochimiques. Ces voies d'élaboration photochimiques ont également été extrapolées à la synthèse de nanoparticules d'or et d'argent dont le potentiel pour des applications en optique et plasmonique est discuté.

**Mots clés :** Sol-gel, photochimie, photocatalyse, couches minces TiO<sub>2</sub>, nanoparticules de métal noble (platine, or, argent).