



HAL
open science

Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane ou de vanadium à basse valence

Jérôme Capitolis

► **To cite this version:**

Jérôme Capitolis. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane ou de vanadium à basse valence. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS499 . tel-03029248

HAL Id: tel-03029248

<https://theses.hal.science/tel-03029248v1>

Submitted on 28 Nov 2020

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 de doctorat de Sorbonne Université

École doctorale 397 Physique et Chimie des matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies

Sujet de la thèse :

Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane ou de vanadium à basse valence.

Par Jérôme Capitolis

Soutenue publiquement le 26/11/2018 devant un jury composé de :

Mme Fayna Mammeri	Maitre de conférences Université Paris Diderot - ITODYS	Rapporteur
Mme Benedicte Lebeau	Directrice de Recherche au CNRS - IS2M	Rapporteur
M. Christophe Petit	Professeur Sorbonne Université - MONARIS	Examineur
M. Clément Sanchez	Professeur au Collège de France - LCMCP	Directeur de thèse
M. Dominique Mailly	Directeur de recherche au CNRS - C2N	Co-directeur de thèse
M. David Portehault	Chargé de recherche au CNRS - LCMCP	Encadrant de thèse

Table des matières

Glossaire	3
INTRODUCTION GÉNÉRALE	4
CHAPITRE I : Synthèse de nanoparticules d'oxydes de métaux de transitions en milieu sels fondus	9
I.1. Intérêt des sels fondus comme solvant pour la synthèse de nanoparticules.....	11
I.2. Les sels d'oxoacides et hydroxydes	16
I.2.1. Basicité selon Lux-Flood.....	16
I.2.2. Les sels d'oxoacides	17
I.2.3. Les hydroxydes	18
I.3. Les halogénures	18
I.4. Conclusion	19
Bibliographie	20
CHAPITRE II : Synthèse d'oxydes de titane à basse valence	23
II.1. État de l'Art.....	25
II.1.1. Propriétés et applications des oxydes à basse valence du titane	25
II.1.2. Synthèse des oxydes de titane à basse valence	30
II.2. Stratégie de synthèse élaborée dans ce travail de thèse pour l'obtention d'oxydes de titane à basse valence et en particulier des phases de Magnéli	31
II.3. Résultats et discussion	34
II.3.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs TiO ₂	34
II.3.2. Réduction de TiO ₂ rutile par un hydrure en milieu sels fondus	38
II.3.3. Étude mécanistique	52

II.4. Conclusion	66
Bibliographie	67
CHAPITRE III : Synthèse d'oxydes de vanadium à basse valence.....	71
III.1. État de l'Art	73
III.1.1. Propriétés de V_2O_3	73
III.1.2. Propriétés des oxydes à valence mixte V(IV)/V(III)	73
III.1.3. Synthèse de V_2O_3	74
III.1.4. Synthèse des oxydes de vanadium à valence mixte	77
III.2. Stratégies de synthèse développées dans ce travail de thèse pour les oxydes de vanadium à basse valence	78
III.3. Résultats et discussion	80
III.3.1. Décomposition de sels organiques de vanadium dans LiCl-KCl.....	80
III.3.2. Synthèse d'oxydes de vanadium à partir de précurseur V(III) en sels fondus	83
III.3.3. Vers la synthèse de nanoparticules d'oxydes de vanadium à valence mixte à partir de précurseur V(III) et V(IV)	99
III.4. Conclusion	103
Bibliographie	104
CHAPITRE IV : Réactivité orthogonale des polymorphes de TiO_2, son emploi pour la synthèse et l'étude de la réactivité de surface de nanoparticules de phases de Magnéli	109
Article : « Nesting strategy towards carbon-free nanoparticles of titanium Magnéli phases and their surface states ».....	113
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	135
ANNEXES.....	137
A.1. Résultats complémentaires	137
A.2. Techniques de caractérisation.....	142
A.2.1. Diffractions des rayons X	142

A.2.2. Microscopie électronique en transmission.....	143
A.2.3. Analyse dispersive en énergie EDX	143
A.2.4. Spectroscopies IR et Raman	143
A.2.5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	144
A.2.6. XPS au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO B	144
A.3. Mode opératoire.....	145
A.3.1. Synthèse des précurseurs	145
A.3.2. Réduction de nanoparticules de TiO ₂ ou de VO ₂ par un hydrure en milieu sels fondus	146
A.3.3. Réaction de sel de vanadium dans LiCl-KCl ou Li-KI.....	151

Glossaire

DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry
HAADF	High Angle Annular Dark Field
HER	Hydrogen Evolution Reaction
OER	Oxygen Evolution Reaction
MET	Microscope Electronique à Transmission
MIT	Metal Insulator Transition
XPS	X-ray Photoelectron spectroscopy

Introduction générale

Les oxydes de titane ou de vanadium aux degrés d'oxydation moyens compris entre +III et +IV fournissent des matériaux aux propriétés intéressantes pour des applications très diverses comme la catalyse[1], le stockage d'information[2] ou la thermoélectricité.[3] L'obtention de ces matériaux à l'échelle nanométrique pourrait modifier en profondeur ces propriétés. En particulier l'augmentation du ratio surface/volume permet de développer des surfaces importantes afin d'améliorer les propriétés de catalyse ou d'électrocatalyse. De la même façon, la nanostructuration de matériaux massifs augmenterait la densité de joints de grain et pourrait permettre de diminuer la conductivité thermique, sans modification profonde de la conductivité électrique, et donc d'améliorer les propriétés thermoélectriques pour la conversion d'énergie. De façon plus générale, les propriétés de transport de ces oxydes pourraient être fortement influencées par l'échelle nanométrique. L'étude d'objets de taille nanométrique constitués de ces solides présente donc un important intérêt fondamental.

Les efforts de recherche dans ce sens sont néanmoins fortement limités par le défi que représente l'obtention de ces phases. Si la synthèse de nanostructures et en particulier de nanoparticules d'oxydes de titane et de vanadium au degré d'oxydation +III (eg. Ti_2O_3 , V_2O_3) est bien documentée,[4] la synthèse des oxydes de titane et de vanadium à valence mixte +III/+IV (eg. Ti_nO_{2n-1} , V_nO_{2n-1} , $4 \leq n \leq 10$) à l'échelle nanométrique est très peu répertoriée et beaucoup de ces phases ne sont pas connues à l'échelle nanométrique. Les techniques historiquement employées pour la synthèse de ces solides mettent en jeu de hautes températures, au-delà de 1000 °C, qui induisent une croissance importante des grains rendant ainsi extrêmement difficile l'obtention de nanoparticules. Des avancées ont été réalisées pour pallier ce problème, dans le cas des phases de Magnéli du titane (Ti_nO_{2n-1}) en particulier.[5] Néanmoins, ces approches utilisant des techniques d'encapsulation ou de traitement plasma n'offrent pas de contrôle efficace de la composition, de la structure et de la taille des nanoparticules. Enfin parmi les oxydes à valence mixte du vanadium, les phases de Magnéli du vanadium V_nO_{2n-1} n'ont à ce jour pas été isolées à l'échelle nanométrique. Synthétiser ces matériaux représente donc un défi technologique.

L'objectif de cette thèse est d'explorer des voies alternatives pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane ou de vanadium à basse valence dans des milieux liquides à relativement haute température entre 400 et 800 °C. L'idée sous-jacente à cette approche réside dans le fait que les

milieux liquides permettent d'augmenter la fréquence des chocs entre réactifs et devraient donc permettre d'accélérer la formation du solide, donc d'abaisser les températures de synthèse et d'améliorer le contrôle morphologique.[6] Ce travail de thèse se focalise sur l'application des milieux sels fondus inorganiques pour l'obtention d'oxydes du titane et du vanadium à bas degrés d'oxydation, compris entre +III et +IV.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de la littérature dans le domaine de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition en milieu sels fondus. Les principes de cette voie de synthèse sont développés ainsi que ses avantages pour la synthèse de nanoparticules. Les principaux sels utilisés comme solvants pour la synthèse d'oxydes à l'échelle nanométrique sont aussi présentés. Ce chapitre permet notamment de comprendre le choix des sels pour les synthèses présentées dans les chapitres II et III.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse d'oxydes de titane à basse valence à l'échelle nanométrique par une méthode originale. Celle-ci repose sur la réduction de nanoparticules de dioxyde de titane par des hydrures en milieu sels fondus. L'intérêt de cette méthode pour inhiber la croissance des grains est démontré et un contrôle de la composition et de la structure a pu être réalisé. Enfin des considérations sur le mécanisme de la formation des nanoparticules sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'oxydes de vanadium à basse valence à l'échelle nanométrique en milieux sels fondus à partir de précurseurs moléculaires. Cette approche permet de synthétiser des nanoparticules de V_2O_3 avec un bon contrôle de la morphologie, de la structure et de la taille des nanoparticules. De plus la synthèse d'un oxyde non répertorié contenant du vanadium est abordée. Enfin des résultats encourageants sur la synthèse des phases de Magnéli du vanadium sont présentés.

Le quatrième chapitre est focalisé sur une autre méthode de synthèse de nanoparticules de phases de Magnéli du titane qui tire parti de méthodes d'encapsulation et de la réactivité orthogonale des phases rutilite et anatase du dioxyde de titane. Cette approche a fourni des nanoparticules de structure et taille contrôlées qui ont rendu possible l'étude approfondie de la réactivité de surface de ces phases. Ce travail correspond à un manuscrit soumis à l'heure de l'écriture de ce mémoire. Ce chapitre sera donc présenté sous la forme de l'article soumis.

Bibliographie

- [1] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, L. Wang, W. Guo, D. Qi, X. Peng, A. Hagfeldt, M. Gratzel, and T. Ma, "Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 7, pp. 3419–3428, 2012.
- [2] S. I. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, "Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 539–545, 2010.
- [3] D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez, and M. Antonietti, "Facile general route toward tunable magnéli nanostructures and their use as thermoelectric metal oxide/carbon nanocomposites," *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9052–9061, 2011.
- [4] S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and K. Yamaura, "Synthesis of nanostructured reduced titanium Oxide: Crystal structure transformation maintaining nanomorphology," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 32, pp. 7418–7421, 2011.
- [5] B. Xu, D. Zhao, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, B. Yang, Y. Lan, and J. Yang, "Flash synthesis of Magnéli phase ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) nanoparticles by thermal plasma treatment of H_2TiO_3 ," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 3929–3936, 2018.
- [6] X. Liu, N. Fechler, and M. Antonietti, "Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, p. 8237, 2013.

**Chapitre I : Synthèse de nanoparticules
d'oxydes de métaux de transition en milieu
sels fondus**

Synthèse de nanoparticules d'oxydes de métaux de transitions en milieu sels fondus

I.1. Intérêt des sels fondus comme solvant pour la synthèse de nanoparticules.....	11
I.2. Les sels d'oxoacides et hydroxydes	16
I.2.1. Basicité selon Lux-Flood	16
I.2.2. Les sels d'oxoacides	17
I.2.3. Les hydroxydes.....	18
I.3. Les halogénures.....	18
I.4. Conclusion	19
Bibliographie.....	20

I.1. Intérêt des sels fondus comme solvant pour la synthèse de nanoparticules

L'utilisation des sels fondus pour la synthèse de nanoparticules a été décrite en 2013 par Liu et al. [1] Typiquement, dans les synthèses en sels fondus on utilise comme solvant un mélange à la composition d'un eutectique de deux voire plusieurs sels de façon à abaisser la température de fusion du mélange. Il est ainsi possible de travailler à des températures bien plus basses qu'avec un sel pur (Figure 1). On ne parle ici que des sels fondus inorganiques et non des liquides ioniques. En effet ces derniers sont des sels organiques qui se dégradent à haute température et ne donnent donc pas accès à la gamme de température 300-1000°C recherchée dans ce travail de thèse.

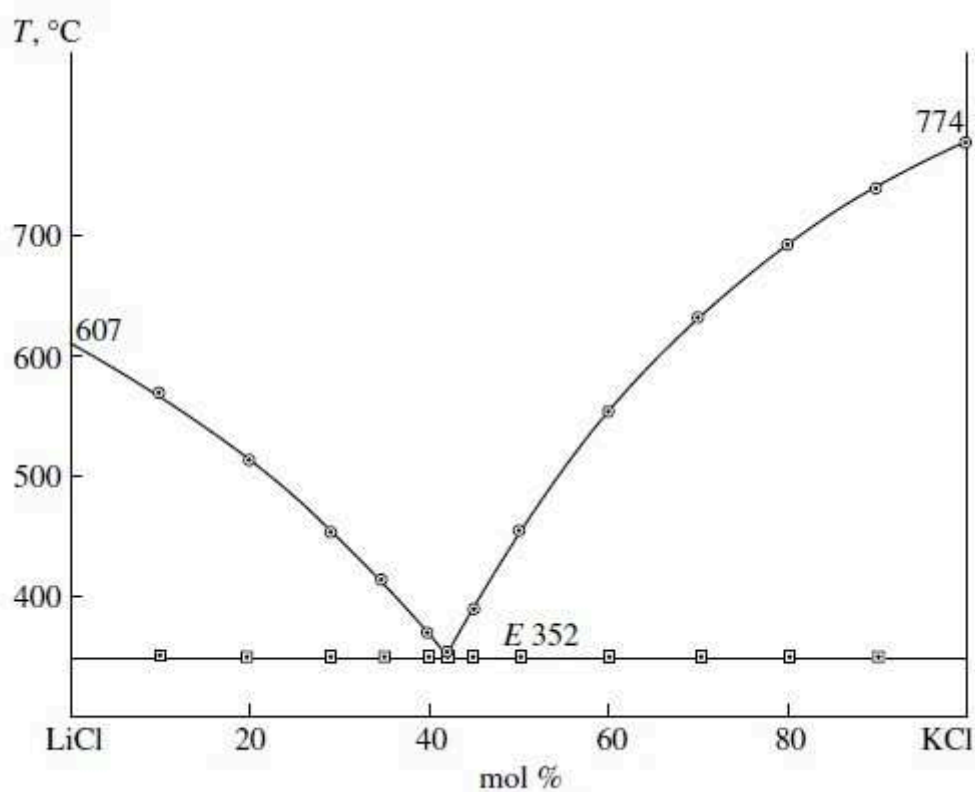


Figure 1. Diagramme de phase du mélange LiCl/KCl.[2]

Au-dessus de leur température de fusion les sels inorganiques et leurs mélanges forment un milieu liquide ionique. Ces solvants permettent de dissoudre des réactifs inorganiques et de disperser des particules ce qui facilite les réactions chimiques entre réactifs. Typiquement un

mélange de sels et de réactifs est chauffé de façon à fondre les sels. Les sels sont en plus grande quantité que les réactifs lesquels sont à une concentration de l'ordre de quelques pourcents massiques. La réaction a alors lieu et entraîne la formation de matériaux notamment sous forme de nanoparticules. Le contrôle des caractéristiques physiques des particules s'effectue avec la variation de la concentration, de la température, de la rampe de chauffage, de la rampe de refroidissement et du temps de chauffage. Après refroidissement le bloc de sel contenant les particules est éliminé avec un solvant, comme l'eau et les poudres sont collectées et séchées (Figure 2).

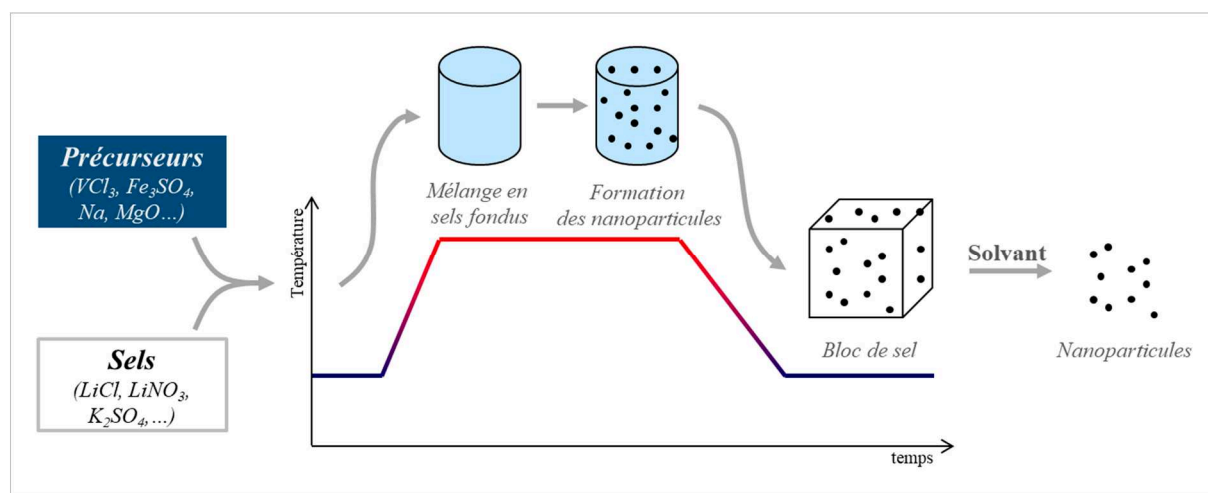


Figure 2. Synthèse de nanoparticules en sels fondus.

Cette classe de solvants permet des synthèses à la frontière entre d'une part la chimie en milieu liquide à basse température ($< 300^\circ C$) qui utilise des solvants comme l'eau, les solvants organiques, ou les liquides ioniques et d'autre part la chimie du solide à haute température ($> 1000^\circ C$). Les avantages des sels fondus par rapport aux solvants dits classiques sont multiples. Pour synthétiser des matériaux qui cristallisent mal à basse température comme les solides covalents ou ionocovalents, il est nécessaire de travailler à des températures au-dessus de $300^\circ C$. A ces températures l'eau est inutilisable à part en synthèse hydrothermale et les solvants organiques y compris les liquides ioniques se dégradent. De plus la possibilité de travailler en milieu liquide à des températures aussi hautes permet d'accélérer les vitesses de réaction et d'augmenter la cristallinité des particules. Les synthèses dans les solvants organiques à haut point d'ébullition donnent des matériaux dont la surface est recouverte d'espèces carbonées. L'absence de ces espèces dans les synthèses en sels fondus permet

d'obtenir des matériaux dont la surface n'est pas décorée par des ligands organiques. En effet la surface est complexée par des ions provenant du sel. Ceci devrait améliorer la performance des matériaux pour des applications où l'état de surface est crucial comme la catalyse [1]. En effet la présence de ligands organiques peut gêner les interactions entre la surface du catalyseur et les réactifs.

De la même façon les sels fondus permettent d'améliorer les réactions solide-solide communément faites à haute température [3]. L'ajout de sel en chimie du solide qu'on appelle communément flux est une méthode ancienne utilisée pour augmenter la vitesse des synthèses solide-solide notamment dans le domaine des céramiques. En offrant un milieu liquide qui peut dissoudre des précurseurs comme les oxydes, le sel ou flux, augmente le transport de masse par diffusion et convection et ainsi la probabilité de collision entre les réactifs. Les réactions sont donc accélérées. Ceci permet de diminuer les températures des synthèses, et d'obtenir un meilleur contrôle de la taille et de l'état d'agglomération [3]. En outre les longues durées de synthèse ainsi que les très hautes températures utilisées dans les synthèses solide-solide ne permettent pas d'isoler des phases intermédiaires, thermodynamiquement métastables et des objets à l'échelle nanométrique. Les synthèses en sels fondus tendent à apporter une solution à ces problèmes. Par exemple ces solvants ont permis l'isolation de phases inconnues à l'échelle nanométrique comme une forme de bore amorphe [4]. Enfin ces sels sont aisément recyclables et certains comme les carbonates, ne présentent pas de problèmes de toxicité. Néanmoins dans certains systèmes les cations s'intègrent dans la structure des oxydes et ces sels sont de fait des réactifs, c'est le cas par exemple dans la synthèse du titanate $K_2Ti_6O_{13}$ synthétisé à partir de TiO_2 dans KCl . [5] Enfin on présente ici les mélanges de sels les plus communs pour la synthèse en milieu sels fondus (Tableau 1).

Système	Composition molaire eutectique	T fusion (°C)
LiNO ₃ /KNO ₃	43/57	132
NaNO ₃ /KNO ₃	49/51	223
Li ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄	72/28	535
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	50/50	503
NaOH/KOH	51/49	170
LiCl/KCl	59/41	352
CsCl/SrCl ₂	86/14	560
Li/KI	63/37	286
LiF/NaF/KF	46.5/11.5/42	459

Tableau 1. Composition de mélanges de sels communément utilisés.

Les synthèses d'oxydes sont traditionnellement réalisées en milieu aqueux. Comme on l'a vu la synthèse en sels fondus permet d'obtenir des matériaux mieux cristallisés ou avec des textures originales. Quelques synthèses de nanoparticules d'oxydes de métaux de transition sont présentées (Tableau 2). Deux grandes familles de sels sont communément utilisées comme solvant dans ces réactions : d'une part les sels d'oxoacides et les hydroxydes qui contiennent de l'oxygène et d'autre part les halogénures d'alcalins comme NaCl, LiCl, etc. qui n'en contiennent pas.

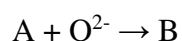
Oxyde	Précurseur/sel	T (°C)	Objet	Application	Référence
NiO	Ni(OH) ₂ /NaCl	1000	Plaques hexagonales 50-80 nm	Supercapacité	[6]
CuO	CuSO ₄ / LiNO ₃ -LiCl	500-900	Nanofeuillets 100-300 nm	OER	[7]
TiO ₂	TiOSO ₄ / LiNO ₃ -LiCl	280	Agglomérats 40-60 nm formés de Nanocristaux 5 nm	DSSC	[8]
α -Fe ₂ O ₃	FeCl ₃ -LiCl LiNO ₃	300	Nanoparticules (<100nm)	a-Fe ₂ O ₃ @SnO ₂ Batterie Li-ion	[9]
α-MnO ₂	MnSO ₄ /KNO ₃	380	Nanofils (15-30 nm) * 5μm	Catalyse de la dégradation de polluants organiques	[10]
β-MnO ₂	MnSO ₄ /LiNO ₃ -NaNO ₃				
Mn ₃ O ₄	MnCl ₂ , H ₂ O ₂ , /LiOH- LiNO ₃	300	Agglomérats de nanoparticules 50 nm	Batterie Li-ion	[11]
Co ₃ O ₄	Co particles NaCl-KCl	700	Nanobâtonnets 50nm * 2μm	-	[12]
ZnO	Zn(OAc) ₂ /LiCl	615	Nanofils (30-70 nm) * 5*μm	Photoluminescence	[13]
ZrO ₂	ZrOCl ₂ / NaCl-NaNO ₃	400	Nanocristallites 5-28 nm	-	[14]
IrO ₂	IrCl ₄ / NaCl-KCl	650	Nanobâtonnets 15*200 nm	OER HER	[15]

Tableau 2. Exemples de synthèses de nanostructures d'oxydes de métaux de transition en milieu sels fondus.

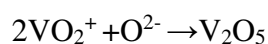
I.2. Les sels d'oxoacides et hydroxydes

I.2.1. Basicité selon Lux-Flood

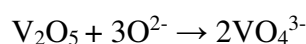
Les sels d'oxoacides comme les sulfates, les sulfites, les nitrates, les nitrites, les carbonates, d'alcalin ou d'alcalinoterreux ainsi que les hydroxydes sont communément utilisés comme solvants pour des synthèses d'oxydes. Ces sels jouent le rôle de solvant des réactifs mais peuvent aussi être une source d'oxygène pour la formation des oxydes. Pour comprendre le comportement de ces espèces vis-à-vis des ions et des oxydes, on doit introduire la notion de basicité selon Lux-Flood. On définit une base selon Lux-Flood comme une espèce capable de donner des anions O^{2-} et un acide selon Lux-Flood comme une espèce capable d'en accepter.



Ce concept permet de classer les espèces selon leur pouvoir donneur ou accepteur d'ions oxyde tout comme le concept d'acidité selon Bronsted permet de classer les espèces selon leur affinité vis-à-vis des protons. On observe un parallèle entre ces deux concepts puisqu'une forte liaison entre l'atome central et l'ion oxyde est synonyme d'une plus grande labilité des protons ainsi une base selon Bronsted contenant de l'oxygène est susceptible d'être aussi une base selon Lux-Flood. Les sels d'oxoacides tels que Na_2SO_4 , KNO_3 , Na_2CO_3 ainsi que les oxydes d'alcalins et d'alcalinoterreux comme Na_2O sont des bases selon Lux-Flood à savoir qu'ils sont susceptibles de donner des ions O^{2-} à une espèce. On définit une échelle analogue de concentration $pO^{2-} = -\log a(O^{2-})$ pour classer les différentes espèces selon leur pouvoir donneur-accepteur des ions O^{2-} . Les bases selon Lux-Flood sont susceptibles de former des oxydes pour des concentrations en O^{2-} modérées où certains oxydes précipitent comme par exemple :



Ils peuvent se dissoudre pour des concentrations en O^{2-} plus élevées :

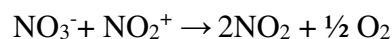
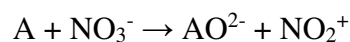


Ces réactions sont à prendre en considération lors du choix des sels fondus pour la synthèse d'oxydes. Ainsi pour un oxyde susceptible de se redissoudre à des concentrations importantes en O^{2-} , il faudra choisir avec précaution le type de sel utilisé en fonction de son caractère basique.

Comme de nombreux sels de ce type sont oxydants on doit prendre en considération les réactions d'oxydoréduction susceptibles d'intervenir, lors du choix des sels, si on veut éviter les réactions parasites avec le solvant. Par exemple on peut substituer les nitrites MNO_2 aux nitrates MNO_3 ($M =$ alcalino terreux) de façon à ce que le solvant soit moins oxydant mais toujours une base selon Lux-Flood. A l'opposé des sels très oxydants comme les nitrates ou les perchlorates sont utilisés pour garder un métal à son état d'oxydation maximal lors de la synthèse. Du fait de la multiplicité des systèmes (nature des sels, température, atmosphère) les informations concernant les pouvoirs donneurs des différentes espèces ainsi que leur comportement rédox sont complexes à obtenir. On peut néanmoins s'aider avec les informations obtenue dans des conditions approchantes, les potentiels redox standards ainsi que les diagrammes d'Elingham pour donner des tendances de comportement.

I.2.2. Les sels d'oxoacides

Parmi les sels d'oxoacides, les nitrates sont étudiés du fait de leur bas coût et de la température de fusion assez basse de leurs mélanges eutectique ($<300^{\circ}C$) (Tableau 1). Fondus, ce sont des solvants oxydant et des bases selon Lux-Flood qui réagissent avec les sels de métaux qui sont aussi des acides de Lux-Flood, de façon à former les oxydes correspondants selon les équations :



Naturellement les nitrates sont des milieux qui permettent la synthèse de nombreux oxydes simples comme TiO_2 [16], Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO , HgO , ZrO_2 . [1] On les retrouve aussi pour la production d'autres oxydes plus complexes comme les pérovskites[17] ou encore les phosphores [18]. Les sulfates sont étudiés depuis longtemps comme milieu réactionnel pour la synthèse d'oxydes simples de métaux de transition (Mn , Co , Ni , Cu) à partir de leurs sulfates

[19]. Enfin les carbonates sont aussi des solvants communs pour la synthèse d'oxydes comme les pérovskites.[20] Les carbonates sont des bases de Lux Flood plus fortes et sont parfois utilisés comme additifs pour diminuer pO^{2-} et ainsi favoriser la formation des oxydes en réduisant les températures de synthèse.[1]

I.2.3. Les hydroxydes

Les mélanges d'hydroxydes comme NaOH/KOH fondent à des températures très basses qui peuvent descendre en dessous de 200°C en comparaison des autres sels contenant de l'oxygène. Ces sels sont notamment utilisés pour l'isolation de composés peu stables en température par exemple $La(OH)_3$. [21] Les hydroxydes sont aussi des milieux qui dissolvent certains oxydes et permettent ainsi l'utilisation de ces dits oxydes comme réactifs solubles à des températures modérés.[22].

I.3. Les halogénures

Parmi les halogénures certains comme les chlorures d'alcalins possèdent une large fenêtre électrochimique et peuvent donc être utilisés pour dissoudre de nombreux composés sans qu'il ne se produise de réactions d'oxydoréduction. Les ions halogénures (F^- , Cl^- , Br^-) sont assez stables pour ne pas oxyder les composés dissous et ne sont pas une source d'oxygène. Cela en fait des solvants très intéressants pour la synthèse des non-oxydes comme les borures, les carbures, les métaux et les siliciures [1] mais aussi des oxydes à valence mixte. [12] De la même façon, ils ne participent pas directement à la formation des oxydes car ce ne sont pas des bases selon Lux-Flood. Néanmoins ces sels sont utilisés intensivement pour la synthèse d'oxydes. Pour former des oxydes dans ces solvants plusieurs méthodes sont disponibles : utiliser un précurseur qui contient déjà une base selon Lux-Flood comme par exemple un nitrate de fer ou ajouter une base comme un nitrate ou carbonate au mélange. [23]

I.4. Conclusion

Ce chapitre a montré l'intérêt que représentent les milieux sels fondus pour les synthèses de nanoparticules, notamment les nanoparticules d'oxydes de métaux de transition. Leur stabilité à haute température alliée à leur capacité à dissoudre des sels et disperser des particules en font des solvants polyvalents capables de pallier aux insuffisances des solvants classiques et d'améliorer les synthèses issues de la chimie du solide. Parmi les nombreux mélanges de sels propices à la synthèse d'oxydes existant, du fait de leur large fenêtre électrochimique les halogénures fondus offrent un milieu liquide dans lequel le solvant ne modifie pas le degré d'oxydation des réactifs et des produits lors de la réaction. Les propriétés des milieux sels fondus ainsi que ce contrôle sur le degré d'oxydation du métal fait des mélanges de chlorures, comme LiCl/KCl, des candidats intéressants comme solvants pour la synthèse des oxydes à valence mixte du vanadium et du titane.

Bibliographie

- [1] X. Liu, N. Fechler, and M. Antonietti, "Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, p. 8237, 2013.
- [2] A. S. Basin, A. B. Kaplun, A. B. Meshalkin, and N. F. Uvarov, "The LiCl-KCl binary system," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 9, pp. 1509–1511, 2008.
- [3] T. Kimura, "Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders," *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, pp. 75–100, 2011.
- [4] C. Sanchez, C. Gervais Stary, D. Portehault, and G. Gouget, "Nanostructured amorphous boron material," U.S. Patent 20180169620A1 issued June 21, 2018.
- [5] X. Zhang, S. Tang, L. Zhai, J. Yu, Y. Shi, and Y. Du, "A simple molten salt method to synthesize single-crystalline potassium titanate nanobelts," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 11, pp. 887–889, 2009.
- [6] Y. Zheng and M. Zhang, "Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten-salt synthesis," *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 3967–3969, 2007.
- [7] M. Qian, X. Liu, S. Cui, H. Jia, and P. Du, "Copper oxide nanosheets prepared by molten salt method for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction with low catalyst loading," *Electrochim. Acta*, vol. 263, pp. 318–327, 2018.
- [8] Z. Peining, W. Yongzhi, M. V Reddy, A. S. Nair, P. Shengjie, N. Sharma, and V. K, "TiO₂ nanoparticles synthesized by the molten salt method as a dual functional material for dye-sensitized solar cells," *RSC Adv.*, pp. 5123–5126, 2012.
- [9] G. Liu, W. Sun, S. Tang, S. Liang, and J. Liu, "Synthesis of α -Fe₂O₃@SnO₂ core-shell nanoparticles via low-temperature molten salt reaction route," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 11, pp. 3651–3656, 2015.

- [10] N. Sui, Y. Duan, X. Jiao, and D. Chen, "Large-Scale Preparation and Catalytic Properties of One-Dimensional," *J. Phys. Chem.*, vol. 113, no. 20, pp. 8560–8565, 2009.
- [11] N. H. I. K. Harisa, M.F. Hassana, S.H. Muhammada, "Trimanganese Tetraoxide as a Negative Electrode Material for Li-ion Battery," *Eur. Int. J. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 9, 2014.
- [12] X. Ke, J. Cao, M. Zheng, Y. Chen, J. Liu, and G. Ji, "Molten salt synthesis of single-crystal Co_3O_4 nanorods," *Mater. Lett.*, vol. 61, pp. 3901–3903, 2007.
- [13] Z. Jiang, T. Xu, Z. Xie, Z. Lin, X. Zhou, and X. Xu, "Molten Salt Route toward the Growth of ZnO Nanowires in Unusual Growth Directions," *J. Phys. Chem.*, no. 109, pp. 23269–23273, 2005.
- [14] I. S. J Grabis, Dz Jankovica, E Sokolova, "Characteristics of zirconia nanoparticles prepared by molten salts and microwave synthesis," 2013.
- [15] J. Ahmed and Y. Mao, "Ultra fine Iridium Oxide Nanorods Synthesized by Molten Salt Method toward Electrocatalytic Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions," *Electrochim. Acta*, vol. 212, pp. 686–693, 2016.
- [16] T. Docters, J. M. Chovelon, J. M. Herrmann, and J. P. Deloume, "Syntheses of TiO_2 photocatalysts by the molten salts method: Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron®," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 50, no. 4, pp. 219–226, 2004.
- [17] H. Le Thi N'Goc, L. D. N. Mouafo, C. Etrillard, A. Torres-Pardo, J. F. Dayen, S. Rano, G. Rousse, C. Laberty-Robert, J. G. Calbet, M. Drillon, C. Sanchez, B. Doudin, and D. Portehault, "Surface-Driven Magnetotransport in Perovskite Nanocrystals," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 1–9, 2017.
- [18] Y. Tian, Y. Fang, B. Tian, C. Cui, P. Huang, L. Wang, H. Jia, and B. Chen, "Molten salt synthesis, energy transfer, and temperature quenching fluorescence of green-emitting $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphors," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 18, pp. 6060–6065, 2015.
- [19] D. J. Rogers, R. I. Dearnaley, and D. H. Kerridge, "Molten Lithium Sulfate-Sodium

- Sulfate-Potassium Sulfate Eutectic: Lux-Flood Acid-Base Reactions of Transition-Metal Sulfates and Oxides,” *Inorg. Chem.*, vol. 24, no. 25, pp. 4254–4258, 1985.
- [20] T. Kojima, K. Nomura, Y. Miyazaki, and K. Tanimoto, “Synthesis of various LaMO_3 perovskites in molten carbonates,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3610–3616, 2006.
- [21] C. G. Hu, H. Liu, W. T. Dong, Y. Y. Zhang, G. Bao, C. S. Lao, and Z. L. Wang, “ $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 Nanobelts—Synthesis and Physical Properties,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 470–474, 2007.
- [22] H. Liu, C. Hu, and Z. L. Wang, “Composite-hydroxide-mediated approach for the synthesis of nanostructures of complex functional-oxides,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 1535–1540, 2006.
- [23] Q. Wang, Q. Guo, H. Wang, and B. Li, “Molten salt synthesis of crystalline photocatalytic potassium octatitanate whiskers from KCl melt,” *Mater. Lett.*, vol. 155, pp. 38–40, 2015.

Chapitre II : Synthèse d'oxydes de titane à basse valence

Synthèse d'oxydes de titane à basse valence

II.1. État de l'Art	25
II.1.1. Propriétés et applications des oxydes à basse valence du titane	25
II.1.2. Synthèse des oxydes de titane à basse valence	30
II.2. Stratégie de synthèse élaborée dans ce travail de thèse pour l'obtention d'oxydes de titane à basse valence et en particulier des phases de Magnéli	31
II.3. Résultats et discussion.....	34
II.3.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs TiO₂.....	34
II.3.2. Réduction de TiO₂ rutile par un hydrure en milieu sels fondus	38
II.3.3. Étude mécanistique	52
II.4. Conclusion.....	66
Bibliographie.....	67

II.1. État de l'Art

Les oxydes de titane à valence mixte possèdent des atomes de titane à des degrés d'oxydation différents : titane (III) ou titane (IV). Le ratio Ti(IV)/Ti(III) détermine la quantité d'oxygène présente pour assurer la neutralité électrique et influe sur la structure cristallographique de ces matériaux et donc leurs propriétés. Cette classe de matériaux est très étudiée pour ses propriétés en particulier de conduction électronique. Leurs nombreuses applications vont du stockage de données, à la dépollution de l'eau en passant par la thermoélectricité ou comme supports conducteurs.[1]–[4]

II.1.1. Propriétés et applications des oxydes à basse valence du titane

II.1.1.1. Phases de Magnéli du titane

Structure des phases de Magnéli du titane

Les phases de Magnéli du titane forment une famille d'oxydes à valence mixte Ti(IV)/Ti(III) dont la formule générale est Ti_nO_{2n-1} (avec n allant de 4 à 10) dont tous les membres présentent une structure similaire. Cette structure résolue dans les années 1950 par Arne Magnéli est dérivée de celle de la phase rutil du dioxyde de titane. Dans celle-ci on observe la présence de chaînes infinies d'octaèdres de TiO_6 qui ont une arrête en commun (Figure 1). Dans une phase de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ces lignes sont finies et tous les n octaèdres la structure présente un plan de glissement. Ces plans sont dus à la présence de Ti(III) qui provoque la formation de lacunes en oxygène, compensées par les plans de glissement qui engendrent des partages de face entre octaèdres TiO_6 .

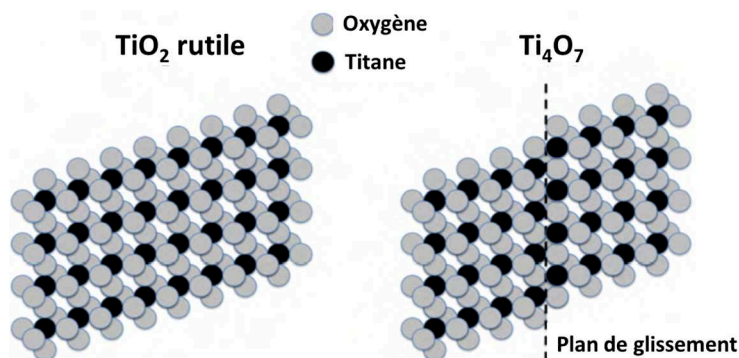


Figure 1. Comparaison de la structure rutile avec celle d'une phase de Magnéli Ti_4O_7 . [5]

Propriétés et applications des phases de Magnéli du titane

La conductivité des phases de Magnéli est une propriété très étudiée du fait des nombreuses applications qui en découlent. Les différentes phases de dioxyde de titane sont des semi-conducteurs à large gap et conduisent donc mal l'électricité. En revanche la présence de deux valences différentes pour le titane dans les phases de Magnéli augmente la conductivité par saut d'électrons entre deux sites Ti(IV)/Ti(III). Dans le cas extrême de Ti_4O_7 cet oxyde a un comportement de métal à température ambiante (Tableau 1).

Phase de Magnéli	Conductivité (S/cm)
Ti_4O_7	1995
Ti_5O_9	631
Ti_6O_{11}	63
Ti_8O_{15}	25
TiO_2	10^{-13}

Tableau 1. Conductivité de différentes phases de Magnéli. [5]

De plus les oxydes sont des matériaux connus pour leur inertie chimique. Ainsi les phases de Magnéli résistent aux conditions très acides et très basiques. De plus ces phases sont compatibles avec des applications biomédicales. [6] Grâce à ces propriétés les phases de

Magnéli sont étudiées pour des applications aussi diverses que la thermoélectricité, l'électrocatalyse, les batteries lithium-soufre ou comme supports conducteurs.

La thermoélectricité est basée sur l'effet Seebeck qui explique comment certains semi-conducteurs sont capables de transformer un gradient de température en gradient de potentiel électrique (Figure 2). Ce qui qualifie un bon matériau pour la thermoélectricité est d'abord un fort coefficient Seebeck défini par la relation :

$$S = \frac{dV}{dT}$$

où dV est le gradient de potentiel et dT le gradient de température. De plus ces matériaux doivent aussi posséder une basse conductivité thermique de façon à empêcher que les deux températures ne s'équilibrent, ainsi qu'une haute conductivité électrique. Les différentes phases de Magnéli ont en point commun une structure comportant des plans de glissements. Ces plans de glissement qui agissent comme des points de diffusion des phonons diminuent fortement la conductivité thermique de ces matériaux. Ainsi cette propriété ajoutée à leur bonne conductivité électronique font de ces phases des matériaux intéressants pour la thermoélectricité.[3], [7], [8]

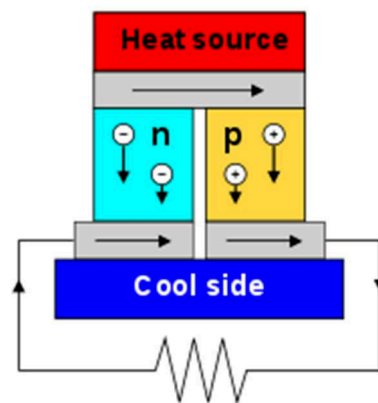


Figure 2. Schéma de fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique.

Ti₄O₇ est étudié comme matériau support pour l'électrocatalyse en particulier pour la réduction de l'oxygène (ORR) et l'oxydation de l'eau (OER).[9] Ces propriétés sont étudiées notamment pour développer des supports de cathodes stables pour les batteries zinc-air.[10] De même les phases de Magnéli sont utilisées comme supports conducteurs pour l'électrocatalyse en milieu

aqueux. C'est le cas de l'Ebonex, un mélange commercial de phases de Magnéli.[11] Ces matériaux résistent aux environnements oxydants et réducteurs et tendent à remplacer les supports en carbone qui se corrodent à haut potentiel en présence d'O₂ ou de H₂O₂. Pour ces raisons les phases de Magnéli comme Ti₈O₁₅ servent de support pour des nanoparticules de platine pour l'électrocatalyse de l'oxydation de composés organiques comme les alcools.[12], [13] Ti₄O₇ est étudié comme support conducteur permettant l'élaboration d'électrodes composites dans les batteries Li-ion [14] Li-air [4] ou encore les piles à combustible à membrane échangeuse de protons.[15]

Bien que peu actif en OER Ti₄O₇ se révèle un matériau performant en milieu aqueux et à haut potentiel pour la formation d'espèces réactives comme OH[•], O₂⁻ ou H₂O₂. Par conséquent Ti₄O₇ est un matériau de plus en plus étudié pour la dégradation des composés organiques dans les eaux usées par électro-oxydation. Ces études sur la dégradation de composés aromatiques comme les dérivés du phénol [16], [17] ou des effluents industriels [2], montrent des résultats encourageants pour le développement de ces technologies. De la même façon un des problèmes majeurs de la filtration des eaux usées est l'encrassement ou fouling qui est le dépôt d'un biofilm bactérien sur la membrane empêchant une filtration optimale. Des systèmes de filtration assistés par un courant électrique sont vus comme une solution à ce problème d'encrassement. Sous l'effet du courant, des phases comme Ti₄O₇ dégradent en continu les matières organiques et le biofilm responsables de l'encrassement.[18],[19] Du fait de leur conductivité et de leur innocuité, les phases de Magnéli peuvent être utilisées en tant que support pour la création d'anodes dans les piles à combustible microbiennes.[20] Ti₅O₉ est d'ailleurs considéré viable pour des applications médicales par exemple pour la préparation d'électrodes de stimulation neuronale.[6]

Les cathodes des batteries Li-S sont usuellement en carbone poreux, néanmoins l'affinité entre le carbone et les polysulfures n'est pas très importante et se traduit par une perte de matière active au cours du cyclage. Ainsi il est nécessaire de trouver des matériaux conducteurs dont la surface possède une affinité pour les espèces polaires comme les polysulfures. C'est le cas des phases de Magnéli comme Ti₄O₇ qui chemisorbent fortement les polysulfures. De tels supports permettent ainsi une bonne adhérence des espèces soufrées à la cathode et améliorent la stabilité au cyclage.[21]–[26]

II.1.1.2. Ti_3O_5

Ti_3O_5 , qui ne fait pas partie de la famille des phases de Magnéli et dont le ratio $Ti(IV)/Ti(III)$ est de 0.5, présente plusieurs phases distinctes : α , β , γ -et λ - Ti_3O_5 . Comme les phases de Magnéli du titane, γ - Ti_3O_5 est un oxyde conducteur. Il est ainsi étudié comme support d'électrocatalyse dans l'eau en milieu très acide ou très basique, pour catalyser des réactions comme l'OER (l'oxydation de l'eau), l'ORR (la réduction de l'oxygène) et l'HER (la réduction du proton).[27] λ - Ti_3O_5 est un polymorphe de Ti_3O_5 métastable à l'état massif qui a été isolé pour la première fois en 2010.[1] Cette synthèse a été rendue possible grâce à l'état nanométrique des particules qui permet de stabiliser cette phase par effet de surface. λ - Ti_3O_5 est un oxyde aux propriétés de conductivité intéressantes telles la transition métal/semi-conducteur photo-induite et réversible entre λ - Ti_3O_5 et β - Ti_3O_5 . Cela en fait un candidat intéressant pour le stockage optique des données.

II.1.1.3. Intérêt de l'échelle nanométrique pour les applications des oxydes de titane à valence mixte

Pour des applications qui mettent en jeux des interactions de surface comme l'électrocatalyse ou le support des cathodes de batteries Li-S, une grande surface développée est souhaitable. Une des caractéristiques notables des nanoparticules est leur grand ratio surface/volume. Ainsi à masse égale un matériau constitué de nanoparticules aura une plus grande surface développée qu'un matériau massif. De plus une faible conductivité thermique est une des propriétés recherchées pour un matériau viable pour la thermoélectricité. Un monolithe formé de nanoparticules contient une grande concentration de joints de grains et ceux-ci perturbent la diffusion des phonons et tendent ainsi à diminuer la conductivité thermique du matériau pouvant donc améliorer ses performances en thermoélectricité. Il faut noter que ces joints de grain diminuent aussi la conductivité électronique. Un compromis entre les deux phénomènes doit être trouvé.

II.1.2. Synthèse des oxydes de titane à basse valence

II.1.2.1. Synthèse de matériaux macroscopiques

Lors de leur découverte par Arne Magnéli en 1957 les phases Ti_nO_{2n-1} étaient synthétisées en chauffant des éponges de titane avec du TiO_2 à haute température sous atmosphère d'argon.[28] Depuis de nombreuses méthodes ont été développées pour synthétiser ces phases de Magnéli. La méthode la plus répandue est la réduction de particules de TiO_2 sous atmosphère d'hydrogène à haute température.[2], [7], [10], [19], [29] Cette méthode très simple a permis la synthèse de phases de Magnéli sous différentes formes : poudres ou monolithes.[2], [5] Une autre méthode de synthèse notable est la carboréduction de TiO_2 . On mélange du TiO_2 avec des source de carbone comme des polymères[14], [30] ou du noir de carbone[31], [32] et on traite sous atmosphère inerte à haute température. Le carbone joue ici le rôle de réducteur et s'oxyde en CO ou CO_2 . Il est nécessaire de faire ces synthèses à haute température (800-1200°C) cependant à ces températures le grossissement des grains est très important et mène à des particules microniques. L'obtention de nanoparticules par ces méthodes simples est donc un défi. Pour surmonter cette difficulté ces méthodes ont été modifiées de façon à limiter la croissance des grains.

II.1.2.2. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane à valence mixte

Une des méthodes proposées est l'utilisation des techniques sol-gel couplées à une carboréduction à haute température. Des composés organométalliques de titane (IV) comme l'éthoxyde de titane ou l'isopropoxyde de titane sont intimement mélangés avec des composés organiques tels que le polyéthylèneimine, le glycerol qui agissent comme source de carbone[3], [8], [21], [26], [33]. Il en résulte des gels hybrides qui se décomposent sous atmosphère inerte à haute température (800-1200°C) pour former les oxydes de titane à valence mixte. Même si une partie du carbone est consommée par la réduction du titane (IV) en titane (III) le reste du carbone crée une matrice autour des particules ce qui limite la croissance des grains. L'inconvénient de cette voie de synthèse est la présence de la matrice de carbone autour des particules. Ces espèces carbonées en surface des particules limitent les performances des matériaux synthétisés par cette voie pour des applications ou les interactions avec la surface sont cruciales comme la catalyse. La seule méthode connue qui permette d'enlever cette matrice

est l'utilisation du mélange-piranha, un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée qui, même s'il oxyde le carbone présent, oxyde aussi le titane (III) en titane (IV) et conduit à du dioxyde de titane.

De la même façon on peut utiliser la silice pour enrober les particules de TiO_2 ou former une matrice autour d'elles. Ces composites sont ensuite réduits à haute température sous atmosphère d'hydrogène. La silice est un matériau qui résiste à de hautes températures et freine la croissance des grains des oxydes de titane lors de la réduction [4], [9], [15]. Comme pour une matrice de carbone la matrice de silice peut être un inconvénient. Si la couche de silice peut être supprimée ce n'est qu'avec des procédés agressifs comme sa dissolution dans des solutions de HF [9],[15] ou de NaOH.[4] L'effet de ces traitements sur la surface n'est pas clairement connu.

Ces dernières années de nouvelles voies de synthèses des phases de Magnéli du titane à l'échelle nanométrique, plus exotiques et qui n'ont pas les inconvénients des méthodes précédentes, ont été développées. On peut citer en particulier la réduction d'oxydes de titane par des plasmas Ar/ H_2 . [34], [35] Cette méthode est rapide et donne des nanoparticules en dessous de 50 nm de diamètre. Néanmoins cette voie de synthèse est encore en voie de développement car les poudres obtenues sont des mélanges de différents oxydes de titane. Enfin des matériaux comme des feuilles de titane sont utilisés comme support pour la croissance de phases de Magnéli nanostructurées. Néanmoins cette méthode est limitée à la synthèse de matériaux 1D.[12], [13] Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles voies de synthèses qui permettent d'obtenir des nanoparticules d'oxydes de titane à valence mixte d'une phase unique et sans dépôt d'espèces carbonées ou de silice à la surface.

II.2. Stratégie de synthèse élaborée dans ce travail de thèse pour l'obtention d'oxydes de titane à basse valence et en particulier des phases de Magnéli

Pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de titane à valence mixte Ti (IV) /Ti (III) une voie de synthèse courante est la réduction de nanoparticules de TiO_2 . Parmi les polymorphes du dioxyde de titane, le rutile est privilégié comme précurseur dans les synthèses des phases de

Magnéli du fait de la similitude de leur structure cristalline. On cherche en particulier à effectuer une transformation topotactique du rutile en phases de Magnéli. Une transformation est dite topotactique lorsque les déplacements atomiques mis en jeu sont faibles et que les solides initiaux et finaux ont des structures cristallines similaires. Cette transformation se produit dans le cas des oxydes de titane par la création de lacunes en oxygène dans le rutile qui induisent, si assez d'énergie est apportée au système, la formation des plans de glissement caractéristiques de la structure des phases de Magnéli. Comme on l'a vu il existe plusieurs voies de réduction qui utilisent de l'hydrogène ou des espèces carbonées comme réducteurs pour la création de ces lacunes d'oxygène (Figure 3). Ces méthodes nécessitent cependant de travailler à haute température (800-1200°C) ce qui induit une croissance importante des grains.

Le groupe de Tominaka a obtenu des résultats prometteurs en réduisant des nanoparticules d'oxydes avec des hydrures ou des borohydrures à relativement basse température et à l'état solide.[36],[37] L'objectif de ce type de synthèses est de garder les particules à l'échelle nanométrique. En effet à de telles températures (350°C) et à l'état solide la croissance des grains est limitée. Parallèlement ces conditions offrent un milieu qui n'est pas trop réducteur. Par ce biais il serait théoriquement possible d'obtenir des oxydes de titane à valence mixte. Néanmoins ces synthèses n'ont pas permis d'obtenir des phases de Magnéli pures. Tominaka obtient ainsi des nanoparticules de Ti_2O_3 après 10 jours de réaction. A des temps plus courts la phase de Magnéli Ti_4O_7 est détectée comme intermédiaire. Même si cette voie de synthèse permet de limiter la croissance des nanoparticules d'oxyde de titane, il subsiste des problèmes : les phases de Magnéli n'ont pas été isolées et les temps de réaction sont très longs.

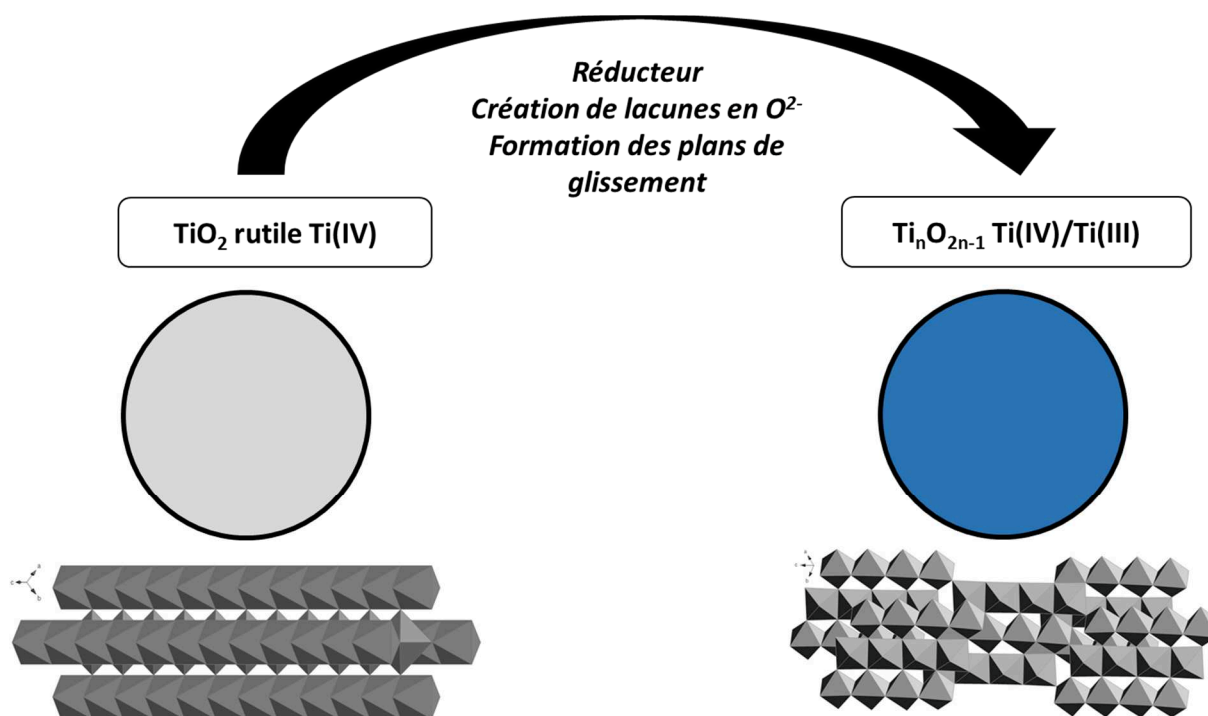


Figure 3. Réaction de réduction du dioxyde de titane rutile en phase de Magnéli du titane.

Pour pallier ces problèmes on propose une méthode en phase liquide : la synthèse en sels fondus. En effet comme décrit au chapitre I les sels fondus permettent d'accélérer les réactions usuellement réalisées en phase solide. Ceci permet de diminuer la température et le temps de réaction donc de limiter la croissance des grains. Nous avons sélectionné des mélanges de chlorures (LiCl-KCl eutectique 353°C et CsCl-SrCl₂ eutectique 560°C) comme solvants du fait de leur relative inertie chimique en ce qui concerne les réactifs mis en jeu (oxydes et hydrures métalliques). De plus, leur stabilité thermique permet de travailler à des températures de 400-600°C. On propose ainsi comme stratégie de synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane à valence mixte la réduction partielle de nanoparticules de dioxyde de titane par des hydrures métalliques en milieu sels fondus, en particulier les mélanges à la composition eutectique des chlorures LiCl-KCl ou CsCl-SrCl₂.

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Synthèse et caractérisation des précurseurs TiO₂

Les précurseurs utilisés pour les synthèses sont des nanoparticules de TiO₂ synthétisées par voie aqueuse. Si les efforts de synthèse se sont concentrés sur la réaction de réduction du rutile, la réaction des autres polymorphes comme l'anatase et la brookite a aussi été étudiée. Leurs caractéristiques morphologiques sont listées dans le Tableau 2.

Type	Aspect	Taille moyenne (MET)	Taille des cristallites (DRX)
Rutile Y	Nanobâtonnets	15 nm*5 nm	10 nm
Rutile Z	Nanoparticules	10 nm*5 nm	6 nm
Anatase	Nanoparticules	10 nm *5 nm	4 nm
Brookite	Nanocubes	50*50 nm	49 nm

Tableau 2. Caractéristiques morphologiques des différents précurseurs de TiO₂.

II.3.1.1. Rutile

Le précurseur de TiO₂ rutile appelé rutile Y a été synthétisé par précipitation à partir de TiCl₄ en milieu acide nitrique concentré sous reflux.[38]

Le second précurseur appelé rutile Z vient d'une précipitation à basse température.[39] Les particules sont formées à partir d'une solution de TiCl₃ à pH= 4 porté à 60°C pendant 24h. Dans une seconde étape les nanoparticules lavées et séchées sont portées à 100°C pendant 2h de façon à cristalliser totalement les particules en TiO₂ rutile. Elles sont ensuite séchées en schlenk 24h à 150°C sous un vide de 10⁻³ mbar.

Selon la DRX on obtient une phase rutile pour les deux synthèses. Le rutile Y est pur cependant le diffractogramme RX du rutile Z montre la présence de traces d'anatase (Figure 4). Pour des tailles de particules aussi faibles (cristallites de 6 nm d'après

l'élargissement des pics), l'anatase est le polymorphe le plus stable du TiO₂. [40] Ainsi l'obtention de nanoparticules très petites de rutile sans trace d'anatase est difficile. La microscopie électronique en transmission MET nous permet d'identifier des nanobâtonnets de 15 nm par 5 nm pour le rutile Y et des nanoparticules de 10 nm par 5 nm pour le rutile Z (Figure 5). Les spectres Raman des deux précurseurs rutile présentent quatre bandes vibrationnelles caractéristiques de la phase rutile : B1g, une bande due à la diffusion de phonons, Eg et A1g à 140,230, 430,590 cm⁻¹ respectivement (

Figure 6)[41].

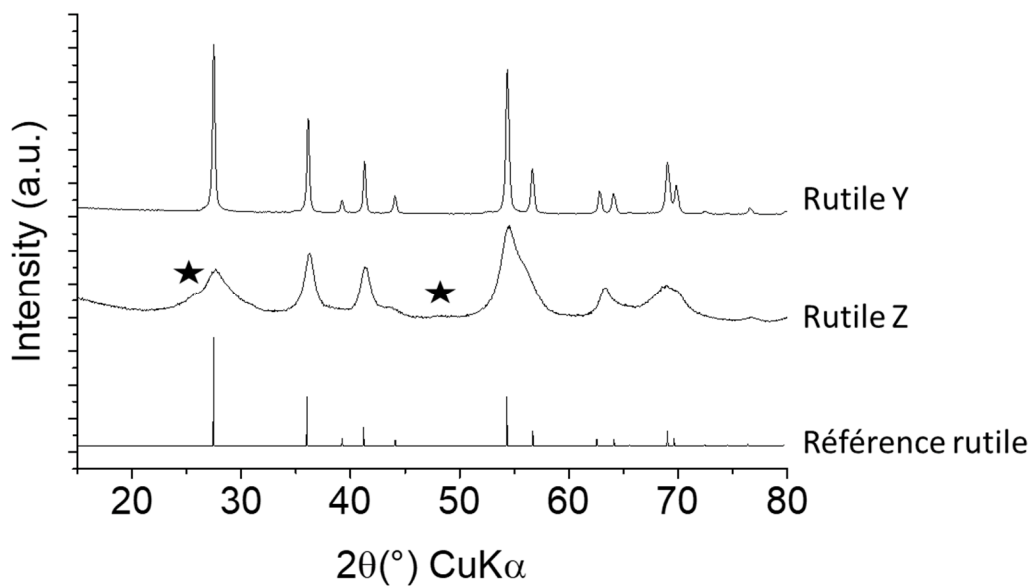


Figure 4. Diffractogramme RX des précurseurs rutile, étoile : anatase.

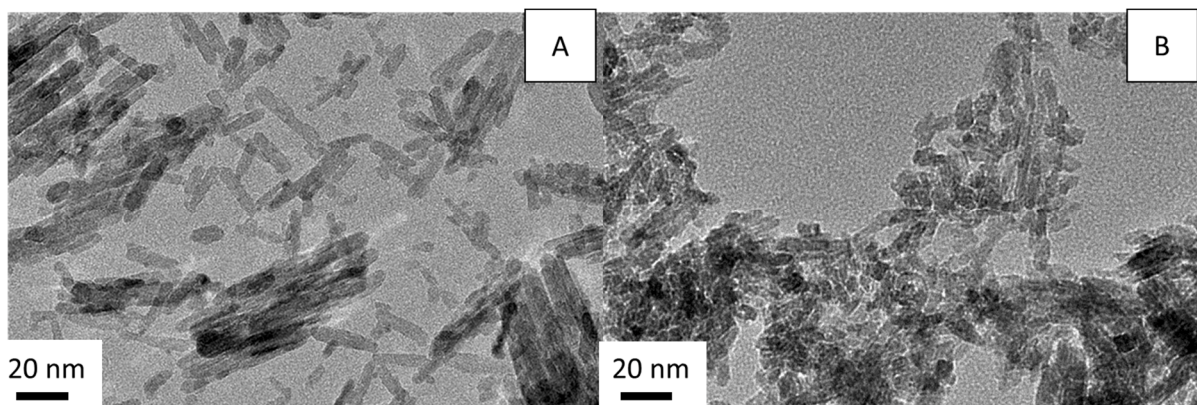


Figure 5. Cliché de microscopie électronique en transmission de rutile Y (A) et rutile Z (B).

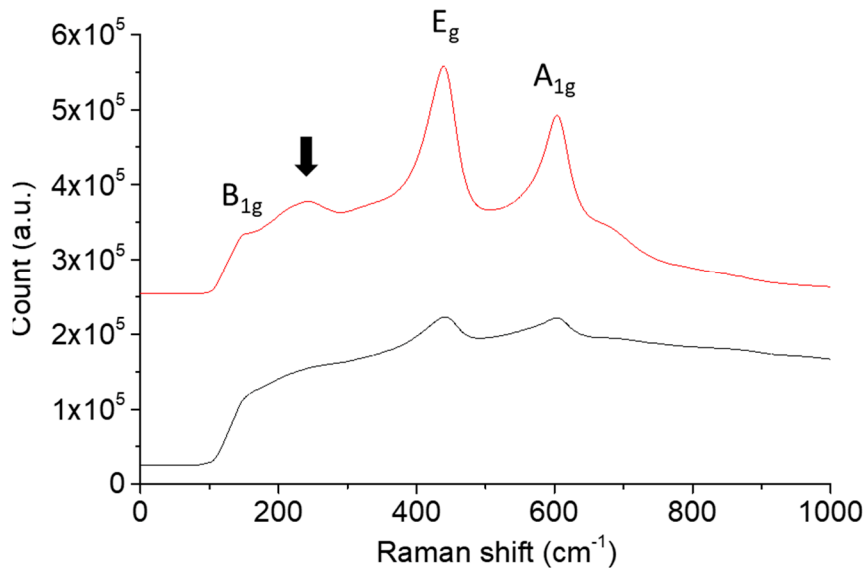


Figure 6. Spectre Raman du rutile Y (noire) et Z (rouge).

II.3.1.2. Autres polymorphes de TiO₂

La synthèse du précurseur d'anatase est tirée des méthodes de synthèse en voie aqueuse du laboratoire.[42], [43] Ce précurseur est synthétisé par la méthode hydrothermale à partir de TiCl₄ à pH =4 en présence d'acide glutamique à 120°C pendant 48h. La synthèse du précurseur de brookite est tirée de la littérature.[44] Ce précurseur est synthétisé par méthode hydrothermale à partir de TiCl₄ en présence d'urée et de lactate de sodium avec un temps de réaction de 24h à 200°C.

La diffraction des rayons X (Figure 7A) montre que l'anatase est obtenue pure et la microscopie électronique en transmission indique la formation de nanoparticules de 10 nm par 5 nm (Figure 7C). La diffraction des rayons X (Figure 7B) montre que la brookite est aussi obtenue pure et la microscopie électronique en transmission nous permet d'observer des nanocubes de 50 nm par 50 nm (Figure 7D).

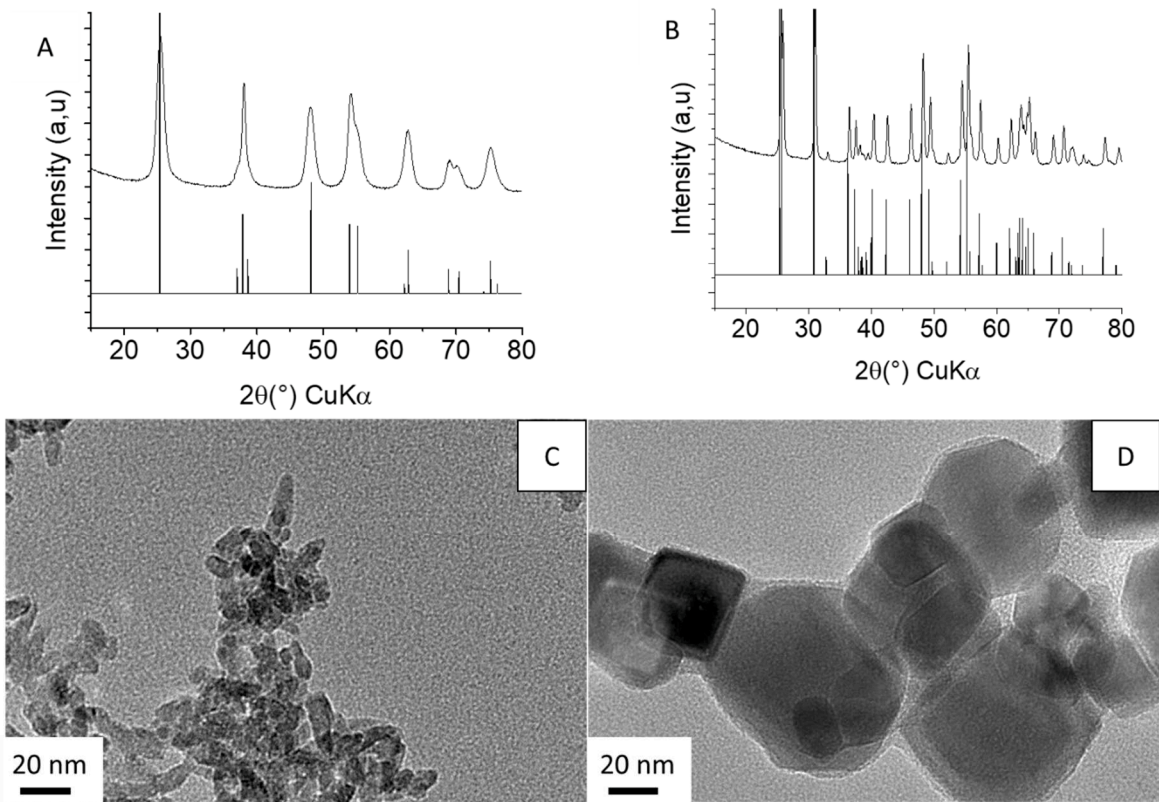


Figure 7. Caractérisation des précurseurs anatase et brookite. (A) Diffractogramme RX du précurseur anatase et sa référence. (B) Diffractogramme RX du précurseur brookite et sa référence. Images MET du précurseur (C) anatase et (D) brookite.

II.3.2. Réduction de TiO₂ rutile par un hydrure en milieu sels fondus

Cette partie expose la réduction des nanoparticules de TiO₂ par différents hydrures sous atmosphère inerte (argon) dans un mélange de sels à la composition eutectique. Différents mélanges de sels (LiCl-KCl Tf = 353°C, CsCl-SrCl₂ Tf = 560°C), hydrures (CaH₂, BaH₂, TiH₂) et précurseurs de TiO₂ (rutile, anatase, brookite) sont utilisés ainsi que deux méthodes de mélanges : le mélange A où tous les précurseurs sont mélangés et broyés avec le sel et le mélange B où les précurseurs sont d'abord dispersés et broyés séparément dans du sel puis mélangés et broyés de nouveau avec du sel permettant ainsi un mélange par dilution. Ces deux mélanges sont explicités dans la partie mode opératoire des annexes.

II.3.2.1. Réaction de TiO₂ rutile avec CaH₂ dans LiCl/KCl

La synthèse des nanoparticules suit le protocole de mélange A avec le précurseur rutile Y. Les ratios TiO₂/ CaH₂ utilisées sont 1/1, 1/2 et 1/4. TiO₂ est mélangé à une masse de CaH₂ et 5 g de LiCl-KCl. Le temps de chauffage varie de 3 à 12h à 450°C.

L'analyse des diffractogrammes RX des poudres obtenues montre que dans LiCl-KCl pour un ratio TiO₂/CaH₂ de 1/1 et des temps de réaction courts la réduction du Ti(IV) en Ti(III) ne s'effectue pas (Figure 8). Cependant on observe l'incorporation d'ions Li⁺ dans la matrice oxyde ce qui mène à des oxydes multicationiques comme Li₂TiO₃. Pour des conditions plus réductrices on observe la présence de l'hydrure de titane TiH₂. On note enfin que cette méthode ne permet pas l'obtention d'oxydes à valence mixte.

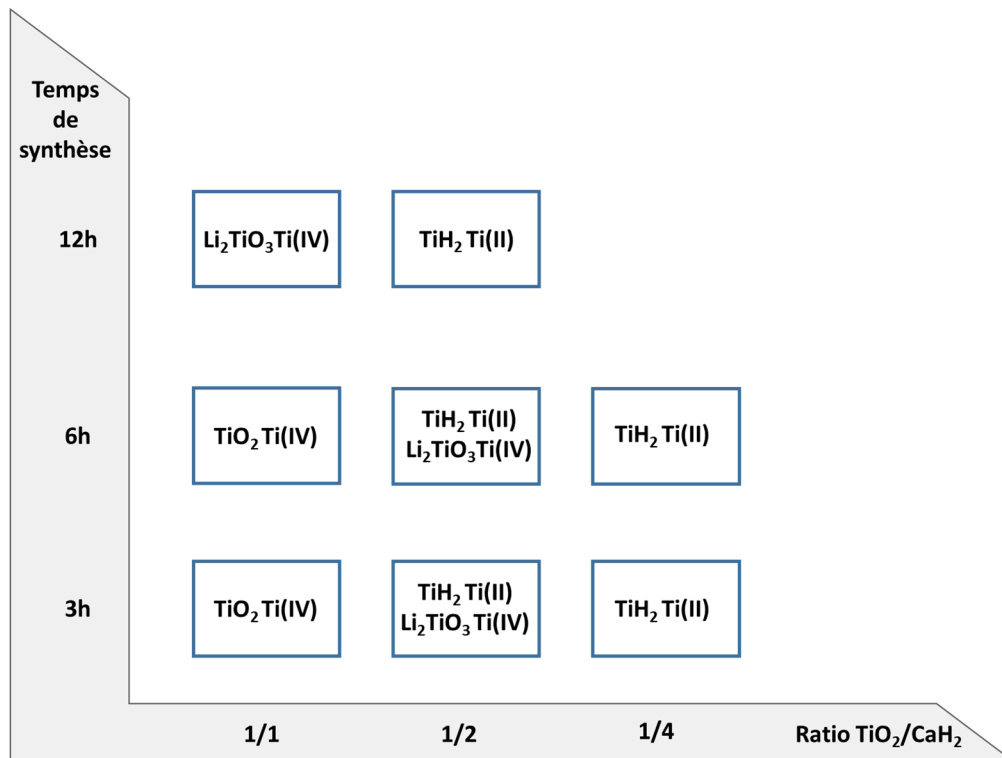


Figure 8. Phases identifiées en DRX des poudres obtenues et degré d'oxydation du titane correspondant après réaction de TiO₂ rutile avec CaH₂ dans LiCl-KCl à 450°C pour différents ratios TiO₂/ CaH₂ et différents temps de réaction.

Réaction de TiO₂ rutile avec CaH₂ ou BaH₂ dans CsCl/SrCl₂

Pour la réaction avec CaH₂ on utilise le précurseur rutile Y ainsi que la méthode de mélange A dans CsCl/SrCl₂ le ratio TiO₂/CaH₂ est de 1/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

Pour la réaction avec BaH₂ on utilise le précurseur rutile Y ainsi que la méthode de mélange A dans CsCl/SrCl₂. Le ratio TiO₂/BaH₂ est de 1/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

L'analyse des diffractogrammes RX des poudres obtenues montre qu'on obtient un mélange de SrTiO₃ et de TiO₂ lorsqu'on fait réagir TiO₂ avec BaH₂ dans CsCl/SrCl₂ et un mélange de CaTiO₃ et de TiO₂ lorsqu'on fait réagir TiO₂ avec CaH₂ dans CsCl/SrCl₂ (Figure 9). Ici encore on a une incorporation des cations du milieu réactionnel, qu'ils proviennent de l'hydrure (Ca²⁺) ou du sel (Sr²⁺).

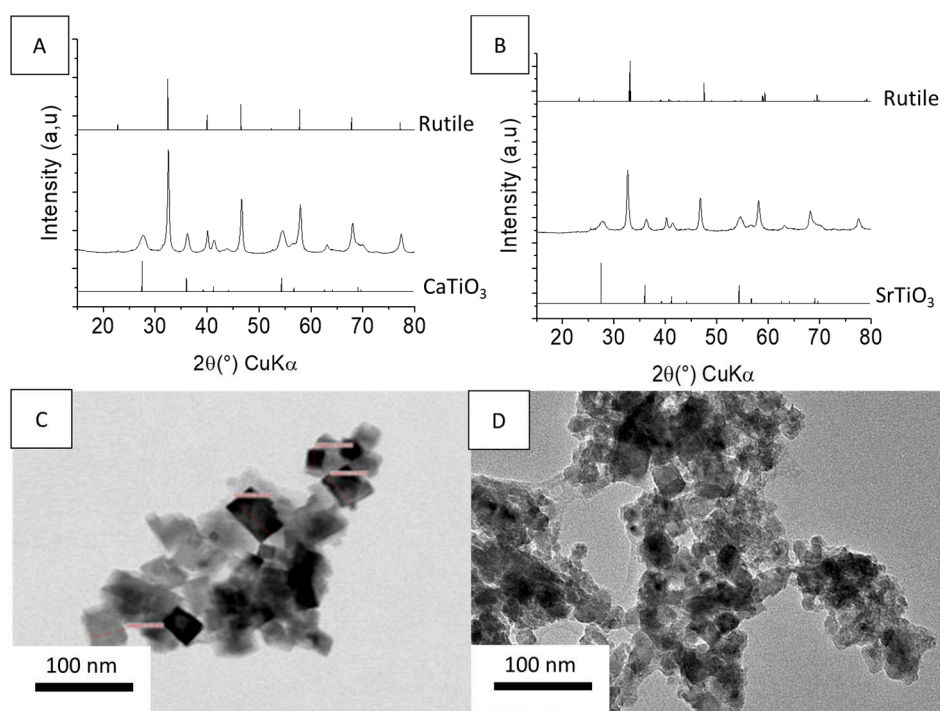


Figure 9. Caractérisation des poudres obtenues après réaction de TiO₂ avec CaH₂ dans CsCl/SrCl₂ ratio 1/1 600°C 3h : (A) DRX (C) MET. Caractérisation des poudres récupérées après réaction de TiO₂ avec BaH₂ dans CsCl/SrCl₂ ratio 1/1 600°C 3h : (B) DRX, (D) MET.

II.3.2.2. Étude de l'influence de la taille des cations sur leur incorporation dans les nanoparticules

À partir des réactions de TiO₂ en présence de différents cations nous pouvons tirer des conclusions sur l'incorporation des cations dans les nanoparticules en fonction de leur rayon ionique (Tableau 3). Dans le système TiO₂-CaH₂-LiCl/KCl on observe l'intégration de Li⁺ dans l'oxyde. Dans le système TiO₂-CaH₂-CsCl-SrCl₂ c'est Ca²⁺ qui s'intègre, dans le système TiO₂-BaH₂-CsCl-SrCl₂ c'est Sr²⁺ (Figure 9). Ainsi pour chaque système c'est le cation qui possède le plus petit rayon ionique qui s'intègre dans le solide. On peut expliquer ce phénomène de deux façons : soit la formation de ces oxydes mixtes contenant des petits cations est plus favorable thermodynamiquement que la formation d'oxydes mixtes avec de plus gros cations, soit l'incorporation des cations se fait par diffusion à travers la matrice oxyde et les plus petits cations sont favorisés car leur diffusion est plus aisée, l'argument est alors d'ordre cinétique. De plus de façon à éviter l'incorporation d'éléments étrangers dans les nanoparticules on va

privilégier les milieux où le titane est le cation le plus petit. De cette manière seul le titane est incorporé dans les nanoparticules. Pour ce faire on choisit l'hydrure TiH_2 comme réactif et le mélange de sels à gros cations CsCl-SrCl_2 comme solvant.

Cation	Rayon ionique (pm)
Cs^+	167
K^+	138
Ba^{2+}	135
Sr^{2+}	118
Ca^{2+}	100
Ti^{2+}	86
Li^+	76

Tableau 3. Rayons ioniques des cations mis en présence de TiO_2 lors des réactions en sels fondus.

II.3.2.3. Réduction de TiO_2 rutile par TiH_2 dans CsCl/SrCl_2

Cette partie expose la réduction des nanoparticules de TiO_2 par l'hydrure TiH_2 sous atmosphère inerte (argon) dans un mélange de CsCl/SrCl_2 à la composition eutectique. Différents précurseurs de TiO_2 sont utilisés et différentes méthodes de mélanges : le mélange A où tous les précurseurs sont mélangés et broyés avec le sel et le mélange B où les précurseurs sont d'abord dispersés et broyés séparément dans du sel puis mélangés et broyés de nouveau avec du sel permettant ainsi un mélange par dilution. Ces deux mélanges sont explicités dans la partie mode opératoire des annexes. Cette voie de synthèse permet l'élaboration de plusieurs oxydes de titane à valence basse ou mixte comme Ti_4O_7 , $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ou Ti_2O_3 sous forme de nanoparticules. En effet un certain contrôle de la phase cristalline des nanoparticules synthétisées est possible en faisant varier le ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$.

Synthèse de nanoparticules de Ti_4O_7

On utilise le précurseur rutile Z ainsi que la méthode de mélange B pour faire le mélange. Le ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ est de 6,5/1. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C .

La diffraction des rayons X montre que les poudres obtenues sont composées de Ti_4O_7 avec une trace de $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (Figure 10). L'élargissement des pics permet de calculer une taille de cristallites de 16 nm. La microscopie montre qu'on obtient des nanoparticules irrégulières de 24 nm en moyenne (Figure 11). Les nanoparticules de Ti_4O_7 sont synthétisées avec un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 6,5/1. Pour des quantités d'hydrure inférieures c'est-à-dire avec des ratios entre 6.6/1 et 6.8/1 la diffraction des rayons X montre que les poudres obtenues sont un mélange de Ti_4O_7 et de TiO_2 rutile. (Annexe 1)

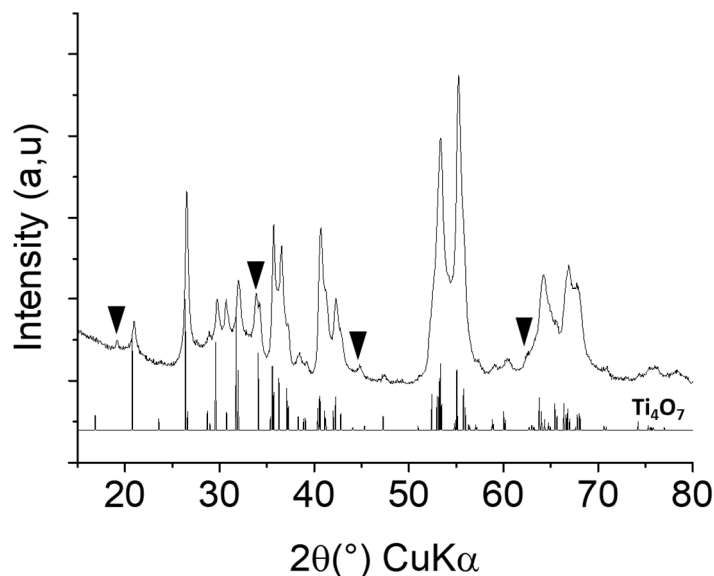


Figure 10. Diffractogramme RX de la poudre obtenue avec un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 6,5/1 et la référence Ti_4O_7 . Triangle : $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$.

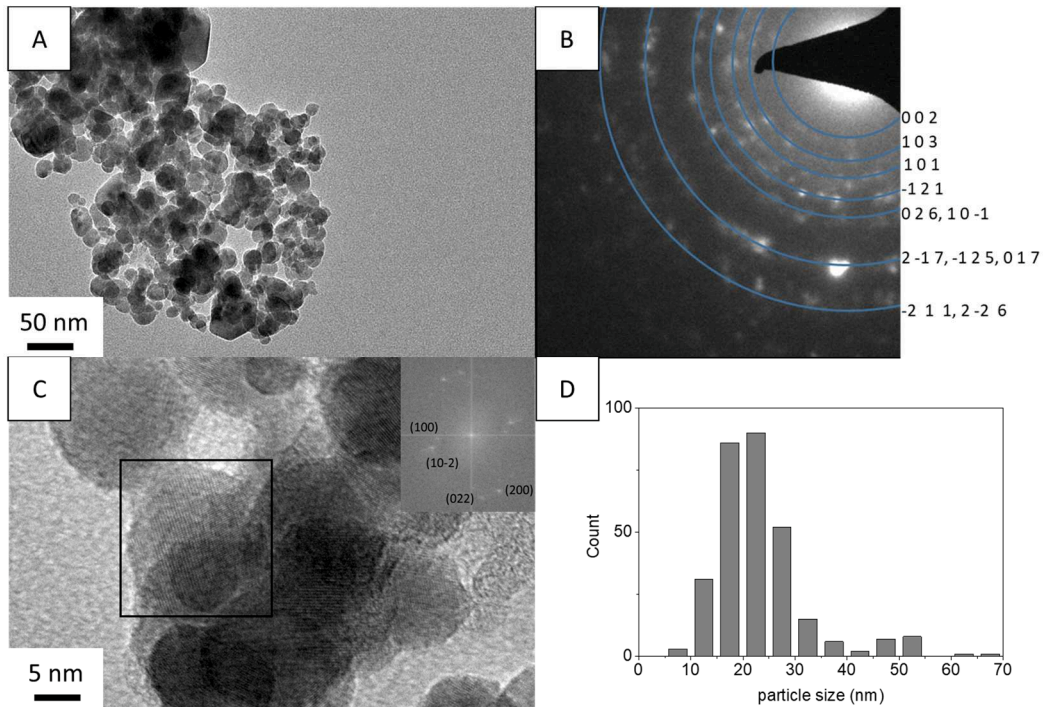


Figure 11. Caractérisation de la poudre obtenue avec un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 6,5/1. (A) Image MET. (B) Diagramme de diffraction électronique indexé sur la structure de Ti_4O_7 . (C) Cliché HRTEM et transformée de Fourier correspondante. (D) Distribution de taille.

Les mesures d'analyse dispersive en énergie montrent que les particules sont formées en majorité de titane et d'oxygène (Figure 12). On observe aussi des traces de chlore, de strontium et de césium à hauteur de 0,16, 0,15 et 0,13% respectivement. Ces impuretés proviennent des sels qui sont utilisés en large quantité lors de la synthèse. L'analyse en spectroscopie de photons X montre deux doublets dont chaque composante est séparée de 5,7 ou 5,6 eV (Figure 13). Ces composantes correspondent aux deux états d'oxydation du titane. Chaque doublet incluant $\text{Ti}2p_{1/2}$ à 464,4 eV (Ti (IV)), 462.7 eV (Ti (III)) et $\text{Ti}2p_{3/2}$ à 458.7 eV (Ti (IV)) et 457.1 eV (Ti (III)). On tire de l'analyse de ces spectres le degré d'oxydation moyen du titane grâce au ratio des aires des composantes $\text{Ti}2p_{3/2}$ du Ti (III) et Ti (IV), le calcul est explicité dans la partie Techniques de caractérisations des annexes. On obtient un degré moyen du titane de 3,9 cette valeur est plus grande que le degré d'oxydation moyen du titane théorique dans Ti_4O_7 qui est de 3,5. La surface est sans doute oxydée par le lavage à l'eau et l'exposition à l'air.

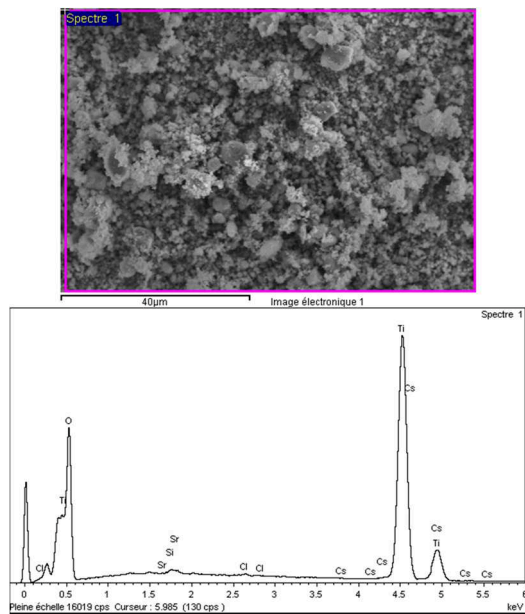


Figure 12. Analyse dispersive en énergie de la poudre obtenue avec un ratio TiO_2/TiH_2 de 6,5/1 (haut) image MEB de la zone étudiée (bas) spectre EDX correspondant.

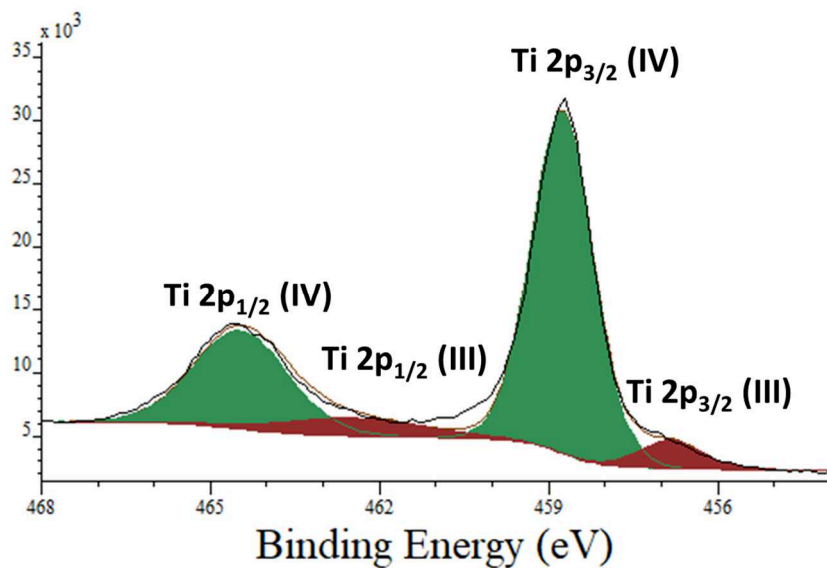


Figure 13. Spectre XPS de la poudre obtenue avec un ratio TiO_2/TiH_2 de 6,5/1. Doublet Ti(IV) : vert. Doublet Ti(III) : marron.

II.3.2.4. Synthèse de nanoparticules de γ -Ti₃O₅ et de Ti₂O₃

Ti₄O₇ est la phase de Magnéli la plus réduite avec un degré d'oxydation moyen du titane de 3,5. Cependant il existe d'autres oxydes de titane plus réduits : γ -Ti₃O₅ est un oxyde à valence mixte où le degré d'oxydation moyen du titane est de 3,33 et Ti₂O₃ où le degré d'oxydation du titane est de 3. En augmentant la quantité d'hydrure de titane avec des ratios TiO₂/TiH₂ plus bas il est théoriquement possible d'accéder à ces phases plus réduites.

Pour la synthèse de γ -Ti₃O₅ on utilise le précurseur rutile Z ainsi que la méthode de mélange B. Le ratio TiO₂/TiH₂ est de 5,0/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

Pour la synthèse de Ti₂O₃ on utilise le précurseur rutile Z ainsi que la méthode de mélange B. Le ratio TiO₂/TiH₂ est de 2,5/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

La DRX montre que les poudres obtenues par réaction avec ratio un TiO₂/TiH₂ de 5,0/1 sont composées de γ -Ti₃O₅ et de Ti₂O₃, le ratio 2,5/1 conduit à du Ti₂O₃ principalement avec une trace d'une phase non indexée (Figure 14). Des essais avec d'autres ratios TiO₂/TiH₂ entre 3,0/1 et 5,0/1 ont été effectués et mènent toujours à un mélange de γ -Ti₃O₅ et de Ti₂O₃ (Annexe 2). La microscopie électronique montre des nanoparticules de même aspect que celles obtenues avec un ratio de 6,5/1 (Figure 15). Les mesures d'analyse dispersive en énergie montrent que les particules sont formées en majorité de titane et d'oxygène. On observe aussi des traces de chlore, de strontium et de césium entre 0,1 et 0,2 % pour chaque élément. (Figure 16).

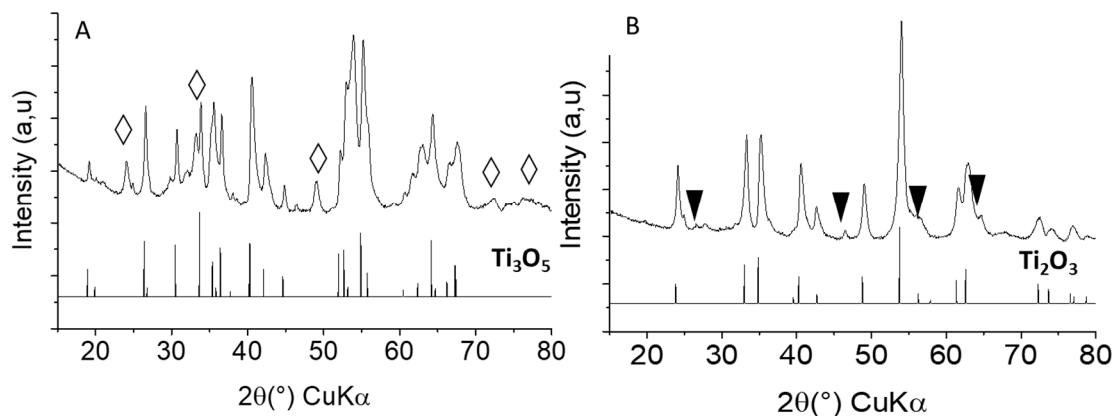


Figure 14. Diffractogramme RX des poudres obtenues avec des ratios $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ (A) 5/1 (B) 2.5/1. Losange : Ti_2O_3 . Triangle : phase non indexée.

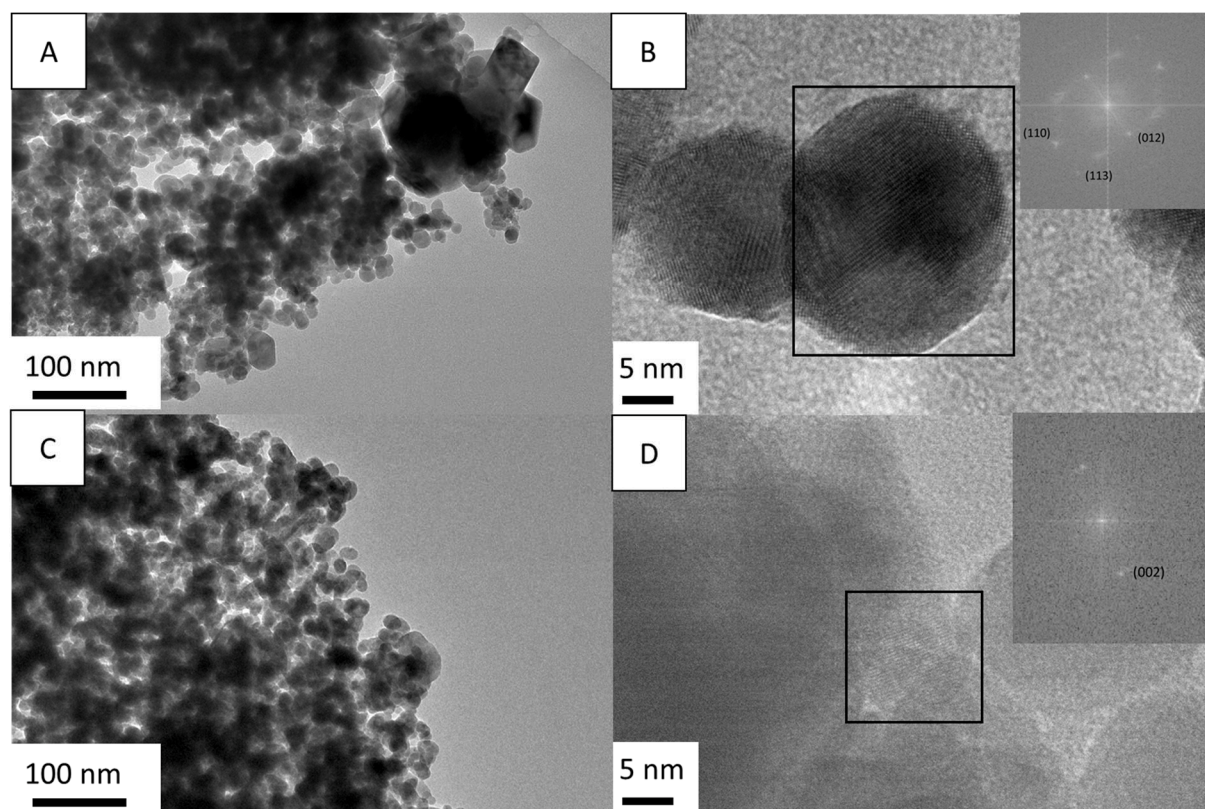


Figure 15. Caractérisation des poudres obtenues avec différents ratios $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$. Ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 2,5/1. (A) Image MET. (B) Cliché HRTEM et transformée de Fourier (indexé sur Ti_2O_3). Ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 5,0/1. (C) Image MET. (D) Cliché HRTEM et transformée de Fourier (indexé sur $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$).

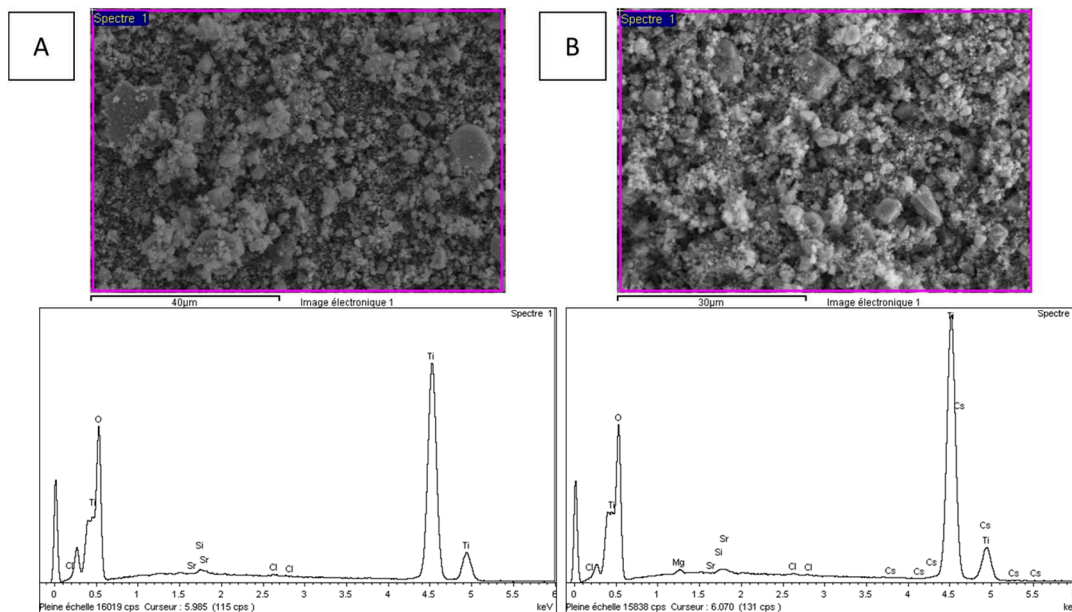


Figure 16. Analyse dispersive en énergie de la poudre obtenue avec un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 5,0/1(A) et 2,5/1 (B) (haut) Clichés MEB des zones analysées, (bas) spectres EDX correspondants.

II.3.2.5. Comparaison des poudres obtenues avec deux différentes méthodes de mélanges et deux précurseurs différents

On compare ici deux protocoles différents avec différents ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$. Dans la première méthode on utilise le rutile Y comme précurseur et le protocole de mélange A qui est un mélange simple. Dans la seconde dont on a présenté les résultats on utilise le rutile Z dont les particules sont plus petites et le protocole de mélange B qui est un mélange avec des précurseurs déjà dilués et broyés. La DRX (Annexe 3) nous permet de dire que pour un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 7,0/1 avec la première méthode on obtient un Ti_4O_7 qui présente des impuretés qui ne sont pas identifiées et avec la seconde méthode on obtient un mélange de Ti_4O_7 et de TiO_2 rutile. Pour un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 5,0/1 avec la première méthode on obtient un mélange de Ti_2O_3 et Ti_4O_7 et avec la seconde méthode on obtient un mélange de $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et de Ti_4O_7 . Pour un ratio $\text{TiO}_2/\text{TiH}_2$ de 3,0/1 avec la première méthode on obtient du Ti_2O_3 avec une phase non identifiée et avec la seconde méthode on obtient du Ti_2O_3 avec des traces de $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (Tableau 4). En ce qui concerne la taille et la morphologie on obtient des nanoparticules plus petites et une distribution en taille plus étroite en utilisant le rutile Z avec le mélange B (Figure 17).

Ratio TiO ₂ /TiH ₂	Phases obtenues avec la mélange A et le rutile Y	Phases obtenues avec le mélange B et le rutile Z
7/1	Ti ₄ O ₇ + Ti ₂ O ₃ (trace) + phase non identifiée 1	Ti ₄ O ₇ + TiO ₂
6.5/1	-	Ti ₄ O ₇ + γ -Ti ₃ O ₅ (trace)
5/1	Ti ₄ O ₇ + Ti ₂ O ₃ + phase non identifiée 1	γ -Ti ₃ O ₅ + Ti ₂ O ₃
3/1	Ti ₂ O ₃ + phase non identifiée 2	Ti ₂ O ₃ + γ -Ti ₃ O ₅
2.5/1	-	Ti ₂ O ₃ + phase non identifiée 3

Tableau 4. Comparaison des phases obtenues par les deux méthodes de mélange par diffraction des rayons X.

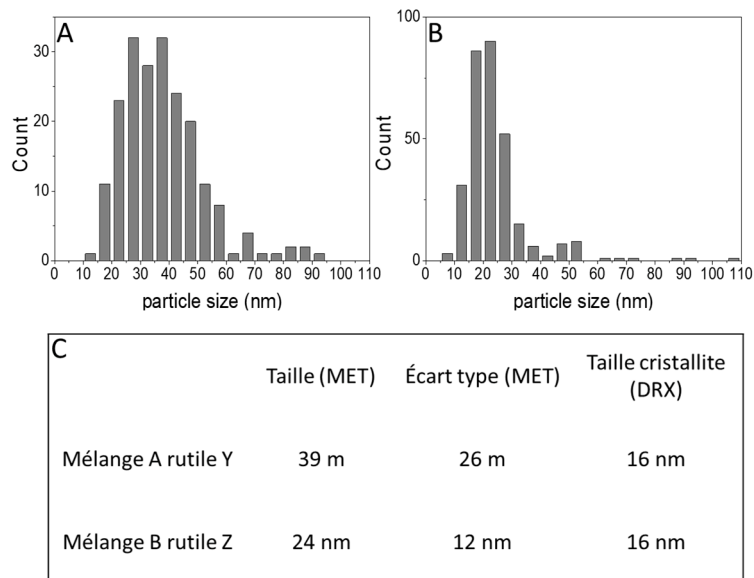


Figure 17. Caractérisation en taille des échantillons de Ti₄O₇ obtenus avec les deux méthodes : distribution en taille par MET des particules obtenues avec (A) le rutile Y et le mélange A (B) le rutile Z et le mélange B, (C) récapitulatif des tailles obtenues par MET et DRX.

En dehors de la variation de taille qui s'explique par la petitesse du précurseurs rutile Z par rapport au rutile Y, la différence majeure qu'on observe entre les deux méthodes porte sur le degré d'oxydation moyen du titane des phases observées. Par exemple pour un ratio TiO₂/TiH₂ de 5,0/1 on obtient γ -Ti₃O₅ ($\Delta_{ox}(\text{Ti}) = 3.33$) et Ti₂O₃ ($\Delta_{ox}(\text{Ti}) = 3$) avec le mélange B et le

rutile Z alors qu'avec le mélange A et le rutile Y on obtient Ti_4O_7 ($\Delta_{ox}(Ti) = 3.5$) et Ti_2O_3 ($\Delta_{ox}(Ti) = 3$). On peut expliquer la différence de phases obtenues grâce à un mélange plus efficace des sels et précurseurs avec le mélange B donnant des agrégats de particules dispersés dans le sel plus petits et des mélanges plus homogènes en termes de ratio oxyde/hydrure. La différence de taille entre les deux précurseurs de rutile doit aussi jouer un rôle. En effet avec une surface disponible plus importante le contact entre les nanoparticules et l'hydrure est amélioré et la réaction plus rapide ce qui permet d'avoir une composition locale plus homogène.

II.3.2.6. Synthèse de phases de Magnéli en phase solide

On utilise le précurseur rutile A pour faire le mélange. Le ratio TiO_2/TiH_2 est de 7,0/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

La diffraction des rayons X (Figure 18) montre qu'en l'absence de sels fondus, les poudres obtenues sont un mélange de rutile et de Ti_4O_7 plus une autre phase non identifiée avec des pics à 24, 49 et 77° (2θ). Cependant la microscopie électronique montre que les poudres sont composées de particules submicroniques (Figure 19). Cela indique que le milieu sels fondus n'est pas indispensable à la réduction du dioxyde de titane par l'hydrure de titane mais qu'il est requis pour limiter la croissance des objets et amener la réaction à complétion.

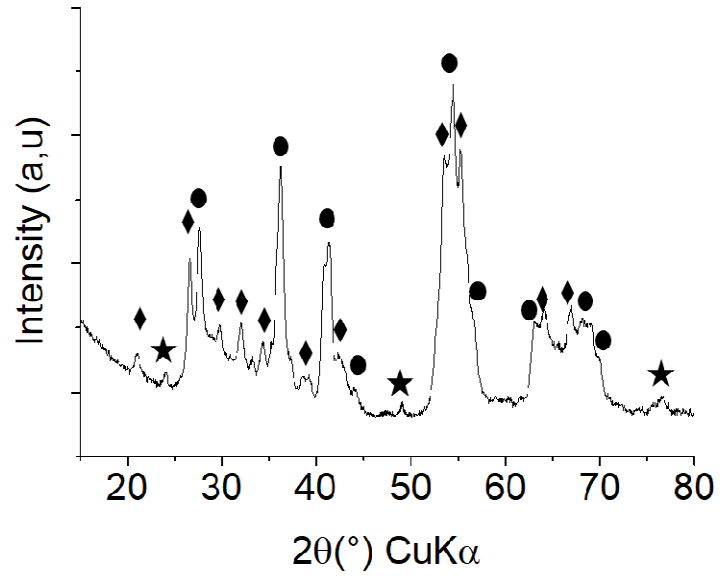


Figure 18. Diffractogramme RX de la poudre obtenue par la réaction de TiO_2 rutile et TiH_2 en phase solide. Ronds : rutile, losange : Ti_4O_7 , étoile : phase non indexée.

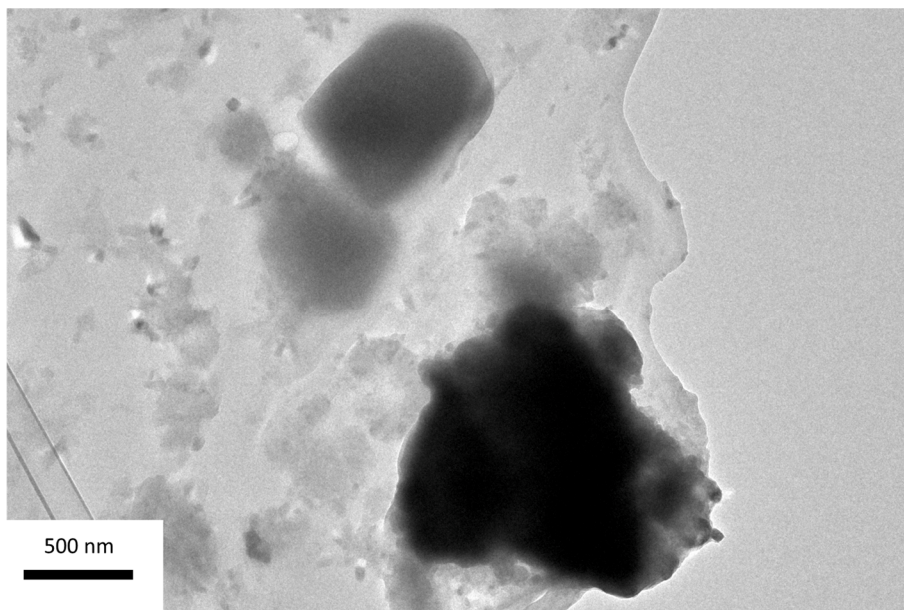


Figure 19. Image MET de la poudre obtenue par la réaction de TiO_2 rutile et TiH_2 en phase solide.

II.3.2.7. Tentatives de synthèse de phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ; $n \geq 5$

La phase de Magnéli Ti_4O_7 est la phase la plus réduite avec un degré d'oxydation moyen du titane de 3,5. Théoriquement en diminuant la quantité d'hydrure de titane il serait possible d'obtenir les phases de Magnéli moins réduites telles que Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} ou Ti_7O_{13} . De façon à vérifier cette hypothèse, différents essais ont été effectués avec des quantités d'hydrure plus basses.

Pour ces synthèses on utilise le précurseur rutile Y ainsi que la méthode de mélange A. Le ratio TiO_2/TiH_2 est de 9/1 ou 11/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

La diffraction des rayons X des poudres obtenues par ces deux synthèses (Figure 20) montre qu'on obtient pour chaque système un mélange de Ti_4O_7 et de rutile.

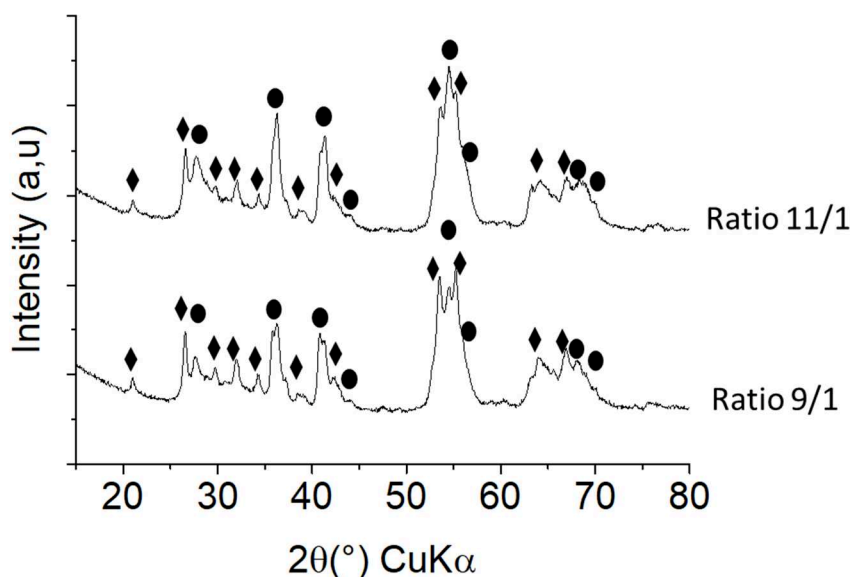


Figure 20. Diffractogrammes RX des poudres synthétisées avec de faibles quantités d'hydrure ratio $TiO_2/TiH_2 = 11/1$ ou $9/1$. Ronds TiO_2 rutile, losange Ti_4O_7 .

Pour des proportions en hydrure inférieures à celle utilisée pour obtenir le Ti_4O_7 il n'est pas possible d'obtenir les autres phases de Magnéli moins réduites. La littérature montre que l'enthalpie libre de formation à 600°C des phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} décroît avec n croissant (Tableau 5).

Phase de Magnéli	Enthalpie libre de formation $\Delta_f G$ à 600°C (kJ/mol) normalisée par rapport au nombre d'atomes de titane.
TiO ₂ rutile	-783
Ti ₁₀ O ₁₉	-756
Ti ₉ O ₁₇	-752
Ti ₈ O ₁₅	-749
Ti ₇ O ₁₃	-743
Ti ₆ O ₁₁	-737
Ti ₅ O ₉	-727
Ti ₄ O ₇	-711
γ -Ti ₃ O ₅	-681
Ti ₂ O ₃	-633

Tableau 5. Stabilité thermodynamique de différentes phases d'oxyde de titane à basse valence.[45]

Les phases de Magnéli les moins réduites seraient donc les plus stables. D'après ces données les phases Ti₄O₇ et γ -Ti₃O₅ ne sont pas thermodynamiquement favorisées ce qui n'est pas en accord avec les résultats obtenus. Néanmoins ces données sont calculées pour des oxydes de titane à l'état massif. Les effets de l'échelle nanométrique sur la stabilité thermodynamique des phases de Magnéli restent inconnus. De plus le milieu dans lequel ces nanoparticules sont formées peut avoir une influence sur la stabilité de ces phases. En effet des phénomènes de complexation de surface sont susceptibles d'intervenir dans des milieux ioniques tels que les sels fondus. Il est donc possible que ceux-ci aient une influence sur la stabilité effective des différentes phases de Magnéli en milieu sels fondus. Des raisons cinétiques pourraient aussi expliquer la sélectivité observée.

II.3.3. Étude mécanistique

Dans cette partie nous étudions le mécanisme de réduction du dioxyde de titane par l'hydrure de titane en milieu sels fondus. Pour ce faire plusieurs paramètres sont étudiés : l'influence du ratio TiO₂/TiH₂, de la phase du précurseur, du temps de réaction et de la nature des cations présents dans le milieu réactionnel.

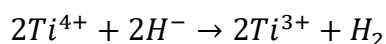
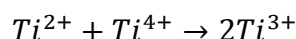
II.3.3.1. Influence du ratio TiO₂/TiH₂ sur la composition finale

L'ensemble des résultats précédents nous permet de tirer une tendance dans la synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane à valence mixte par la réaction de TiO₂ avec TiH₂. Les ratios TiO₂/TiH₂ sont listés dans le Tableau 6 ainsi que les équations de réaction hypothétiques associées. Certains ratios semblent donner des phases relativement pures d'après la diffraction des rayons X. En s'éloignant de ces ratios la proportion d'impureté augmente.

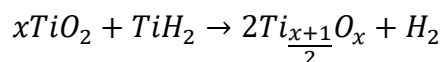
Ratio TiO ₂ /TiH ₂ initial	Phase principale obtenue	Ratio Ti(IV)/Ti(III) dans la phase principale obtenue	Équation associée
6,5-7,0/1	Ti ₄ O ₇	1-1	$7TiO_2 + TiH_2 \rightarrow 2Ti_4O_7 + H_2$
5,0/1	γ-Ti ₃ O ₅	1-2	$5TiO_2 + TiH_2 \rightarrow 2Ti_3O_5 + H_2$
2,5-3,0/1	Ti ₂ O ₃	-/1	$3TiO_2 + TiH_2 \rightarrow 2Ti_2O_3 + H_2$

Tableau 6. Produits de la réduction de TiO₂ par TiH₂ et leurs équations de réactions associées.

Le dioxyde de titane est réduit de deux façons : les ions Ti²⁺ mais aussi les hydrures H⁻ réagissent avec le Ti(IV) de l'oxyde selon les équations :



En utilisant ces deux équations on obtient l'équation finale :



Cette équation fournit les ratios stœchiométriques pour la synthèse des nanoparticules qui sont en accord avec les ratios nécessaires expérimentalement. Ainsi l'équation bilan calculée est en accord avec l'expérience. Il y a cependant une subtilité : un excès de TiH₂ de 9.6% molaire est nécessaire pour réduire tout le TiO₂ en Ti₄O₇ ou en Ti₂O₃. On peut expliquer cela par le fait que le broyage doit consommer une partie de l'hydrure et qu'il est nécessaire d'être en sur-

stœchiométrie pour obtenir le ratio adéquat dans le mélange réactionnel. Cependant le phénomène n'a pas lieu pour la formation de γ -Ti₃O₅ : pour un ratio de 4.5/1 qui correspond pourtant à une surstœchiométrie en TiH₂ on obtient un mélange de γ -Ti₃O₅ et de Ti₂O₃ (Annexe 2).

II.3.3.2. Réactivité d'autres polymorphes du dioxyde de titane avec l'hydruure de titane

On a vu que parmi les polymorphes du dioxyde de titane, le rutile est privilégié comme précurseur dans les synthèses des phases de Magnéli du fait de la similitude de leur structure cristalline. On propose ici d'étudier la réaction de réduction de TiO₂ anatase et brookite par TiH₂ dans le but d'évaluer leur réactivité.

Pour la première synthèse on utilise le précurseur anatase ainsi que la méthode de mélange A. Le ratio TiO₂/TiH₂ est de 7/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

Pour la seconde synthèse on utilise le précurseur brookite ainsi que la méthode de mélange A pour faire le mélange. Le ratio TiO₂/TiH₂ est de 7,0/1 molaire. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

La diffraction des rayons X (Figure 21) montre que la réaction de l'anatase avec TiH₂ donne Ti₄O₇ mélangé à de l'anatase et que celle de la brookite avec TiH₂ donne Ti₄O₇ mélangé à de la brookite. On sait que le rutile est un polymorphe du TiO₂ plus stable thermodynamiquement que la brookite. De plus les particules d'anatase ont grossi au cours du processus. Initialement de 10 par 5 nm les particules obtenues au final sont d'environ 15 nm de diamètre. Ainsi elles ont passé la taille critique pour laquelle le rutile devient le polymorphe le plus stable. Par conséquent lors du chauffage l'anatase et la brookite se sont transformées en rutile [46]. Les nanoparticules de rutile formées pourront alors réagir avec TiH₂ de façon à former du Ti₄O₇. La microscopie électronique en transmission (Figure 22) montre que la morphologie des nanoparticules est similaire à celle des précurseurs. Ce phénomène pourrait être une indication de la nature topotactique de la réaction de réduction de TiO₂ rutile en phase de Magnéli Ti₄O₇.

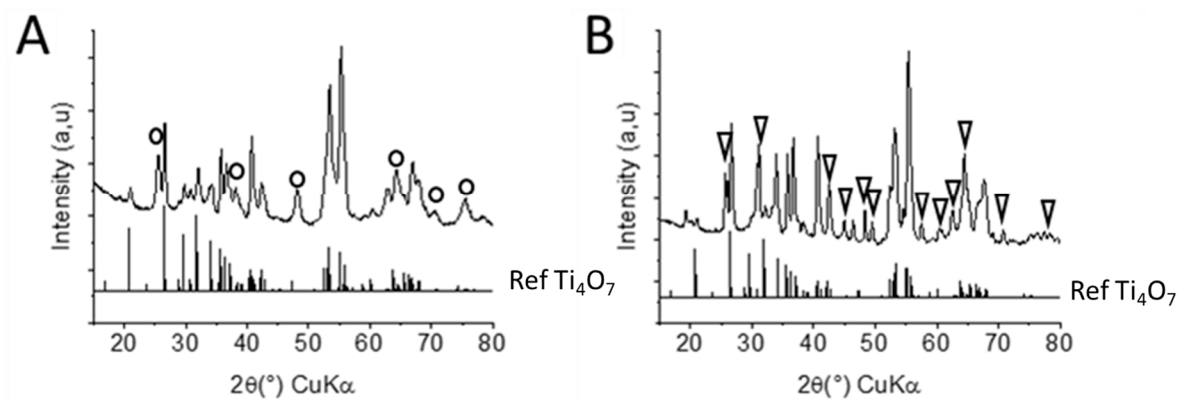


Figure 21. Diffractogrammes RX des poudres synthétisées par réduction de précurseurs de TiO_2 . (A) Réduction de l'anatase, Ronds : anatase (B) Réduction de brookite, Triangles : brookite.

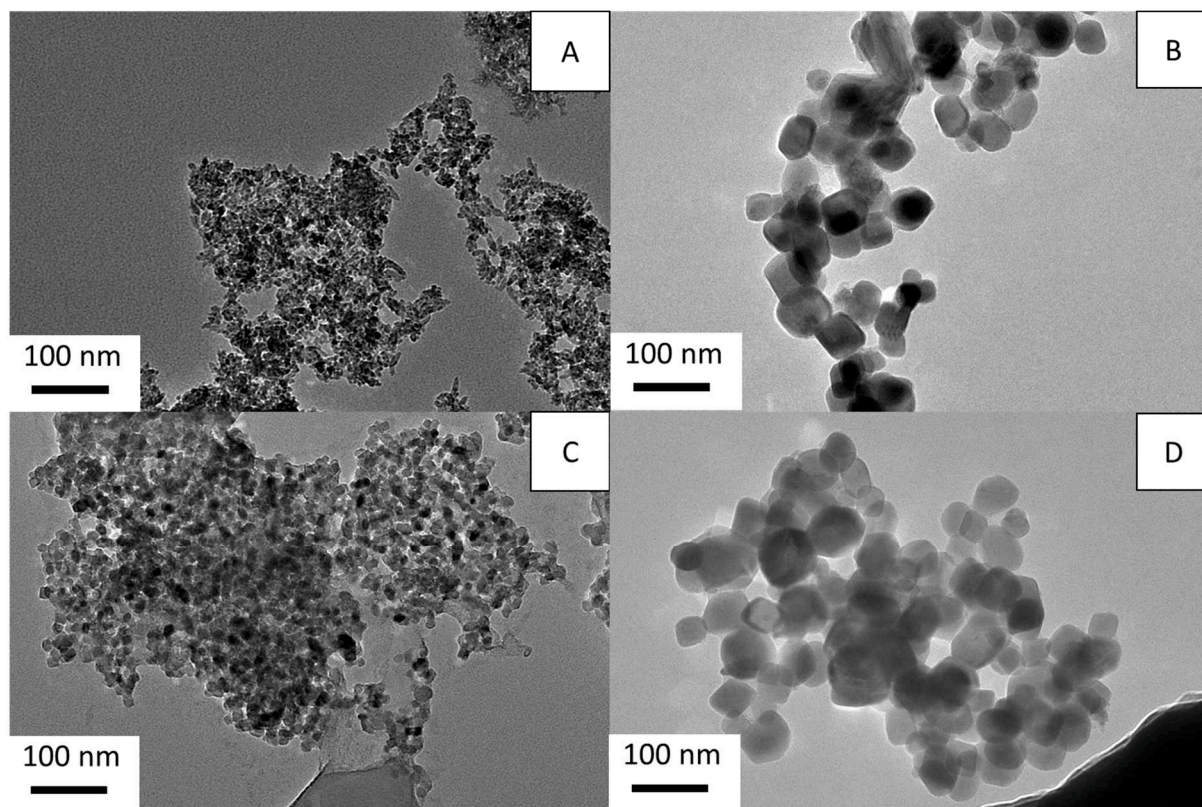


Figure 22. Image MET des précurseurs anatase (A) et brookite (B) et des poudres obtenues après réaction avec TiH_2 de (C) anatase (D) brookite.

II.3.3.3. Influence de la durée de réaction sur la formation des particules de Ti_4O_7

Trois creusets contenant le même milieu réactionnel (précurseur de rutile Z mélange B avec un ratio TiO_2 / TiH_2 de 6.5/1) sont chauffés à $600^\circ C$ avec une rampe de $10^\circ C/min$. On effectue des trempes à différent temps de réaction : 10 min, 30 min et 2h en sortant rapidement le creuset du four, toujours sous argon, en ce qui abaisse la température du creuset en dessous de la température de fusion du mélange de sels ($560^\circ C$) et fige ainsi le système. Après refroidissement on lave et on sèche les nanoparticules de la même façon que précédemment.

Les diffractogrammes RX révèlent la présence de plusieurs phases d'oxydes de titane. À 10 minutes de réaction le signal de TiO_2 est encore très fort même si des pics de Ti_2O_3 et de Ti_4O_7 commencent à apparaître. De plus il n'y a déjà plus aucun signal de TiH_2 . À 30 minutes de réaction le signal de Ti_2O_3 et TiO_2 diminue alors que le signal de Ti_4O_7 croit. Au bout de 2h de réaction Ti_2O_3 et TiO_2 disparaissent totalement au profit de Ti_4O_7 . On peut aussi observer un faible signal de $\gamma-Ti_3O_5$ (Figure 23). L'analyse des spectres Raman (Figure 24) montre les signaux caractéristiques de TiO_2 rutile : B1g à 140 cm^{-1} et une bande due au processus de diffusion de phonons à 230 cm^{-1} pour des temps de réaction de 10 et 30 min. Pour un temps de réaction de 2h ces signaux disparaissent et laissent place à une large bande à 140 cm^{-1} caractéristique du Ti_4O_7 . [47] Ces résultats sont en adéquation avec ceux tirés de l'analyse des diffractogrammes RX.

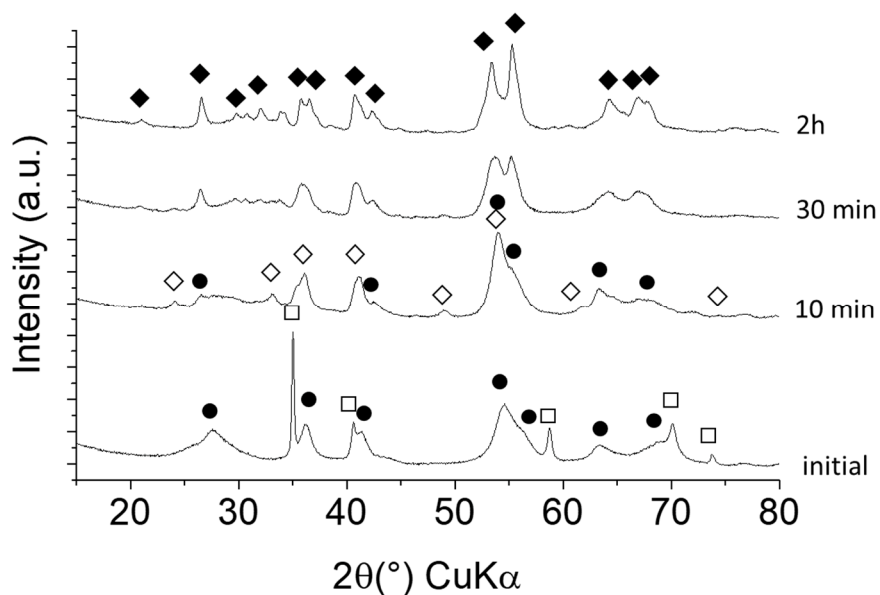


Figure 23. Diffractogrammes RX de poudres lavées obtenues après différents temps de réaction lors de la synthèse et mélange initial non chauffé et lavé. Losanges noirs : Ti₄O₇, losanges blancs : Ti₂O₃, ronds : TiO₂ rutile, carrés : TiH₂.

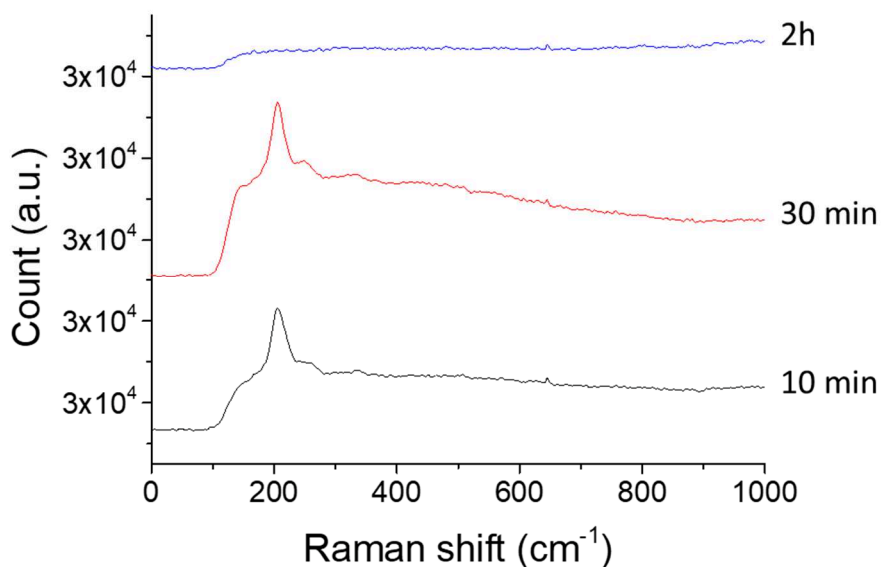


Figure 24. Spectres Raman des poudres lavées obtenues à différents temps de réaction lors de la synthèse de Ti₄O₇. Trempe de 10 min, 30 min, 2h.

De façon à confirmer que la présence de Ti₂O₃ dans les poudres obtenues après 10 et 30 min n'est pas due à la dégradation de TiH₂ après chauffage à 600°C et lavage à l'eau, on effectue

une expérience témoin. On chauffe à 600°C pendant 3h un mélange TiH₂ et CsCl-SrCl₂ dans les mêmes proportions que celles utilisées pour obtenir Ti₄O₇ et lavées de la même manière. On observe qu'après le traitement en température et le lavage on obtient un mélange de TiH₂, TiO et Ti₃O (Annexes 6). Ainsi Ti₂O₃ observé en DRX pour des temps de réaction de 10 et 30 min est le produit de la réaction de TiO₂ avec TiH₂ et non un produit de la décomposition de TiH₂. Cette étude par DRX permet ainsi d'identifier Ti₂O₃ comme composé intermédiaire. On peut supposer que le chemin réactionnel passe par une réaction solide-solide entre TiO₂ et Ti₂O₃. La trempe de 2h donne un produit très pur avec un signal γ -Ti₃O₅ plus faible que celui obtenu en 3h avec un refroidissement naturel. Un temps de réaction de 2h semblait suffisant pour compléter la réaction. On a effectué une synthèse de 2h avec un refroidissement naturel de façon à reproduire ce résultat sans succès : on observe encore des traces de Ti₂O₃ et TiO₂ (Annexe 7). Le temps de synthèse pour la production de Ti₄O₇ est donc gardé à 3h. L'étude des images MET des poudres lavées révèle une croissance des particules à partir de 10 minutes à 600°C qui atteignent une taille d'approximativement 25 nm (Figure 25).

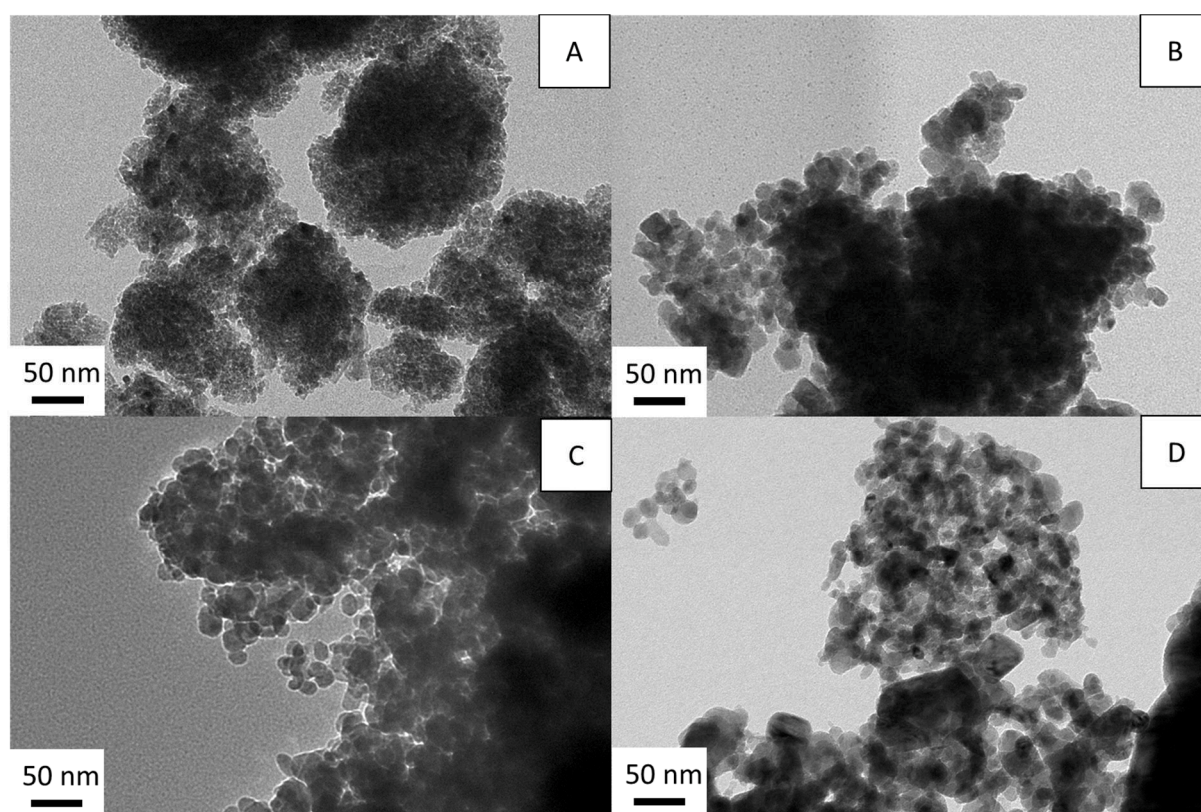


Figure 25. Cliché MET de poudres lavées obtenues à différents temps lors de la synthèse de Ti₄O₇. Avant chauffage (A) trempes de 10 min, 30 min et 2h (B, C, D).

Réaction entre VO₂ rutile et TiH₂

De façon à étudier l'intégration du titane provenant de l'hydrure dans l'oxyde lors de la réaction de réduction par TiH₂ on utilise comme précurseur des particules de VO₂ rutile, un oxyde dont la structure cristallographique est identique au TiO₂ rutile et qui donne aussi naissance à des phases de Magnéli V_nO_{2n-1} (cf chapitre III). L'intérêt d'utiliser deux métaux différents est qu'il devient alors possible d'étudier leur distribution relative au sein des particules. On peut aussi noter que le précurseur de VO₂ utilisé est du VO₂ (M) qui possède une structure légèrement différente du VO₂ rutile. Cependant à partir de 68°C, VO₂ (M) subit une transition semi-conducteur/métal et se transforme en VO₂ rutile. On considère donc qu'à la température de réaction (600°C) le VO₂ utilisé possède la structure rutile.

Précurseur VO₂ (M)

On synthétise le précurseur VO₂ (M) avec une méthode tirée du chapitre II c'est-à-dire une synthèse directe de nanoparticules d'oxyde de vanadium dans un milieu sels fondus à partir de VOSO₄.5H₂O et de Na₂O dans LiCl-KCl. Le ratio final VO²⁺/O²⁻ est de 1/1. Le temps de chauffage est de 30 min à 380°C.

La diffraction des rayons X montre la formation d'une phase de VO₂ (M) pure et les clichés MET montrent des nanoparticules agrégées dont la taille varie de 20 à 100 nm (Figure 26).

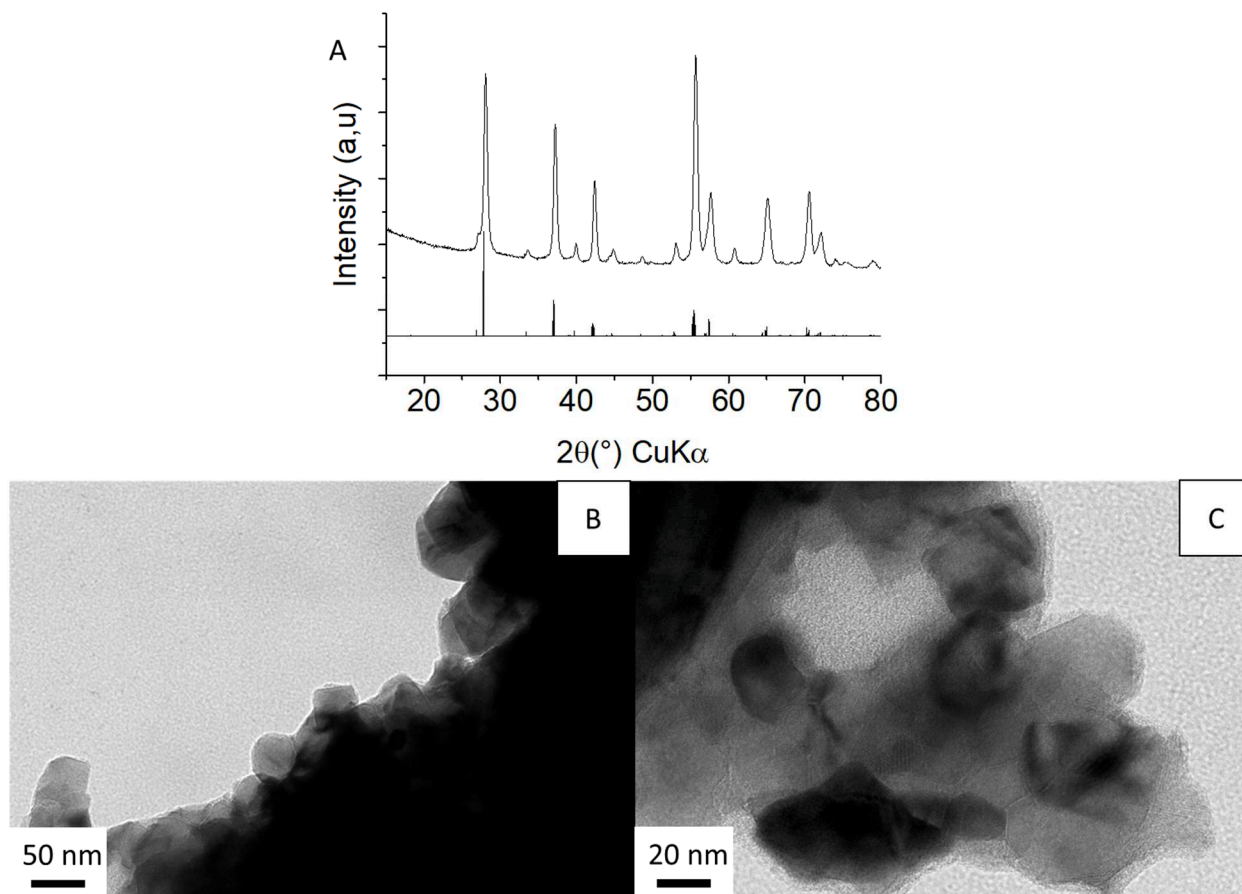


Figure 26. Caractérisation du précurseur VO₂ rutile : (A) diffractogramme RX référence VO₂ (M), (B),(C) images MET.

Réduction de VO₂ rutile par TiH₂ dans CsCl/SrCl₂

Le protocole de réaction est similaire au protocole de synthèse de Ti₄O₇ impliquant un léger excès de réducteur avec un ratio VO₂/TiH₂ est de 6.5/1 et le protocole de mélange est le mélange B. Le temps de chauffage est de 3h à 600°C.

Le diffractogramme RX des poudres récoltées indique que la phase majoritaire est de type M₄O₇ avec des traces d'une phase de M₃O₅ avec M= Ti, V (Figure 27). La microscopie électronique en transmission montre que les particules sont agrégées et ont une taille de 100 nm en moyenne (Figure 28).

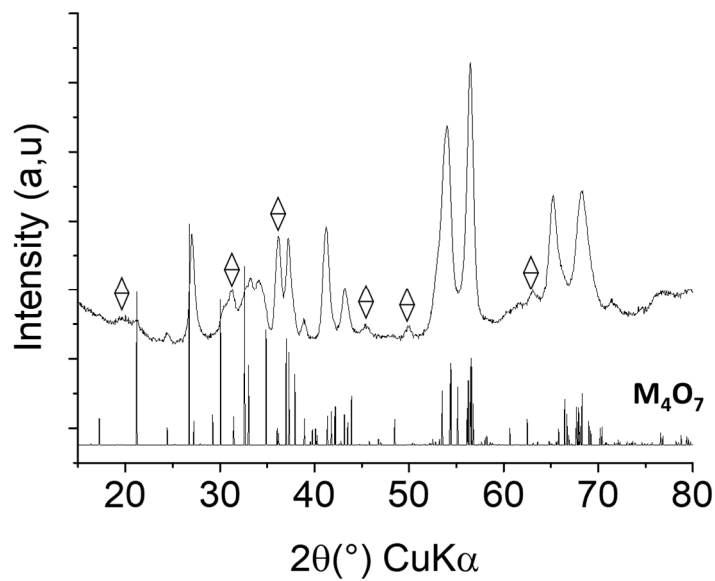


Figure 27. DRX de la poudre obtenue par réduction de VO₂ par TiH₂ ratio 6,5/1.

Losange barré : M₃O₅.

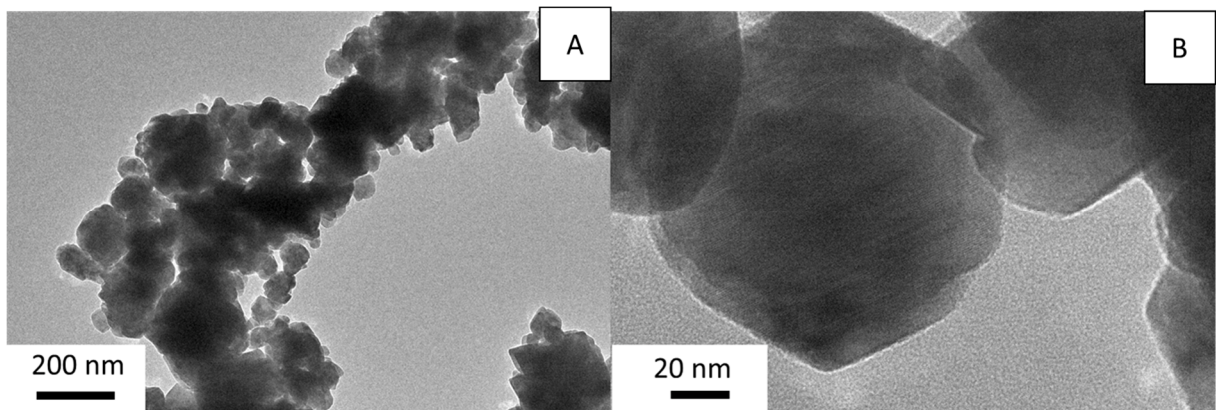


Figure 28. Cliché MET de la poudre obtenue par réduction de VO₂ par TiH₂ ratio 6,5/1

Ces résultats montrent que le précurseur VO₂ fonctionne comme le précurseur TiO₂ en ce qui concerne la réaction avec TiH₂. Ceci permet à la réaction de réduction de VO₂ par TiH₂ d'être un modèle pour étudier la réactivité TiH₂ avec les nanoparticules d'oxydes MO₂ rutile. En particulier, la distribution des cations dans les particules devrait renseigner sur l'incorporation du métal dans l'oxyde de titane.

Étude sur la distribution du titane dans $(\text{Ti,V})_4\text{O}_7$

Le ratio effectif vanadium/titane est étudié en EDX. (Figure 29) la valeur moyenne du ratio V/Ti est de 6,2. (Annexe 9) Ce résultat est proche du ratio entre réactifs VO_2/TiH_2 de 6.5. L'analyse des spectres XPS (Figure 31) montre la présence de V(V) et de V(IV) à la surface des nanoparticules ce qui indique une oxydation de la surface. De plus on observe la présence de titane au degré d'oxydation III et IV ce qui confirme que le titane dans TiH_2 subit une oxydation lors de la réaction.

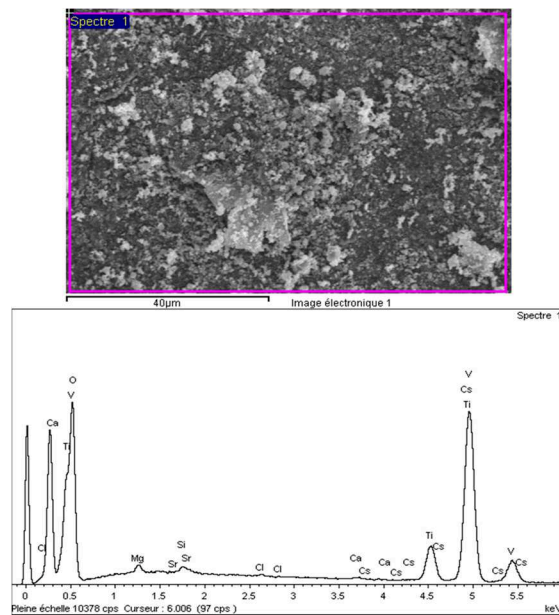


Figure 29. Analyse dispersive en énergie des poudres obtenues par la réduction de VO_2 par TiH_2 . (haut) Cliché MEB de la zone d'intérêt, (bas) Spectre EDX correspondant.

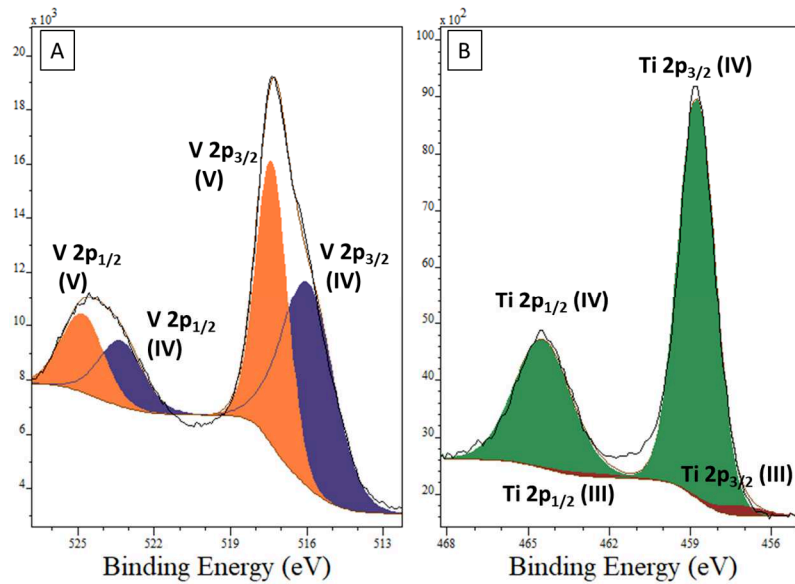
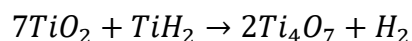
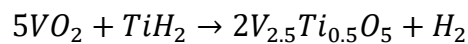
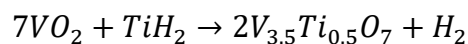


Figure 31. Spectres XPS de la poudre obtenue par réduction de VO₂ par TiH₂ avec un ratio 6.5/1. (A) zone du vanadium (B) zone du titane.

Ces résultats indiquent que le titane provenant de l'hydrure est incorporé dans les nanoparticules de V₄O₇. C'est la confirmation que les ions Ti²⁺ de l'hydrure réagissent avec l'oxyde et s'incorporent dans sa matrice. En faisant un parallèle avec la réduction de TiO₂ par TiH₂ puisque le vanadium et le titane sont tous deux susceptibles de former des phases de Magnéli, on confirme la véracité de l'équation :



Les équations de la réduction de VO₂ par TiH₂ sont :



De ce fait on suppose que la phase de V₄O₇ est dopée au 1/7^{ième} par du titane et que la phase de V₃O₅ est dopée au 1/5^{ième}. Cela donne un ratio théorique V/Ti de 7 et 5 respectivement ce qui est cohérent avec les résultats donnés par l'EDX. La question qui se pose alors est : comment se répartissent les atomes de Ti dans la matrice oxyde V₄O₇ ? Pour répondre à cette question on utilise une méthode de cartographie élémentaire par microscopie électronique en transmission

à balayage (STEM). Les cartes de distribution du titane et du vanadium montrent une plus grande quantité de titane sur le bord extérieur qu'au centre de la particule (Figure 32).

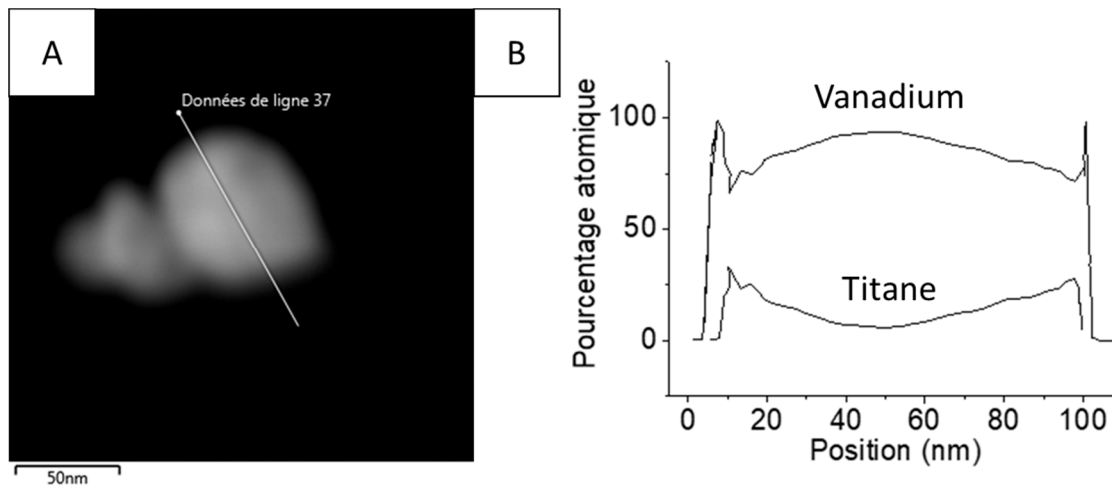


Figure 32. (A) Image HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) des nanoparticules de $(V,Ti)_4O_7$. (B) Distribution spatiale (pourcentages massiques) de Ti et de V obtenus par STEM-EDX selon un axe transverse.

On peut formuler deux hypothèses sur la formation des nanoparticules en milieu sels fondus à partir d'un précurseur composé de nanoparticules et de l'hydrure. La première est la dissolution/reprécipitation où les nanoparticules initiales se dissolvent dans le milieu où la réaction avec l'hydrure se produit. Le produit reprécipite une fois la sursaturation atteinte. La seconde est la diffusion des ions de l'hydrure à l'intérieur des nanoparticules initiales. S'il y avait dissolution-reprécipitation la composition des nanoparticules serait vraisemblablement homogène sur toute la largeur de la particule ce qui n'est pas le cas. Les résultats de la cartographie permettent ainsi d'avancer plutôt un mécanisme par diffusion d'ions à l'intérieur de la matrice oxyde.

Proposition d'un mécanisme

L'étude des diffractogrammes des poudres obtenues après différents temps de réaction montre que Ti_2O_3 est un intermédiaire réactionnel de la réduction de TiO_2 par TiH_2 et que TiH_2 disparaît très rapidement (<10 min). On peut supposer que TiO_2 et Ti_2O_3 réagissent pour mener à Ti_4O_7 . La cartographie du titane et du vanadium dans les particules issues de la réduction de VO_2 rutile par TiH_2 indique que le titane issu de TiH_2 est incorporé dans les nanoparticules de M_4O_7 sous forme de Ti^{3+} . Enfin cette étude tend à indiquer que la réaction est un processus de surface. Ainsi on propose le mécanisme suivant : les nanoparticules de TiO_2 réagissent partiellement avec TiH_2 pour former du Ti_2O_3 sur une certaine épaisseur. Ces particules cœur-coquille évoluent ensuite vers les particules de Ti_4O_7 (Figure 33).

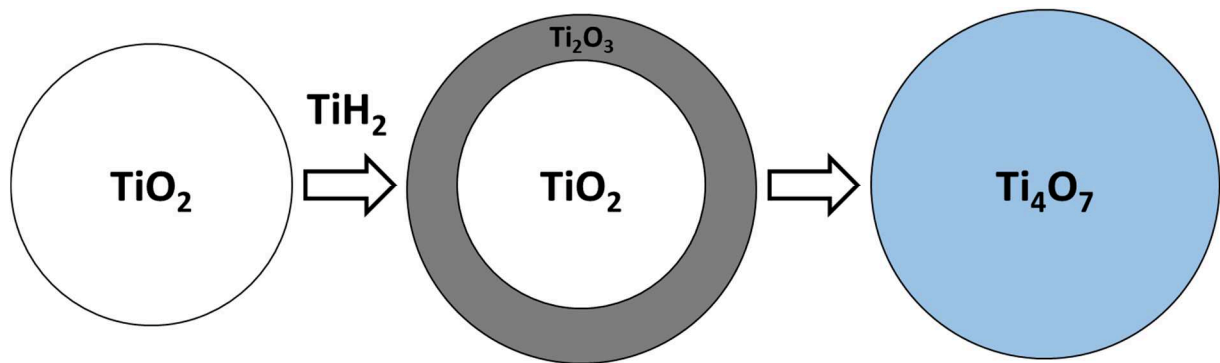


Figure 33. Proposition de mécanisme pour la formation de nanoparticules de Ti_4O_7 .

II.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre l'état de l'art concernant les propriétés et la synthèse des nanoparticules d'oxydes de titane à bas degrés d'oxydation, notamment des phases de Magnéli du titane, a été présenté. Une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de la phase de Magnéli Ti_4O_7 a ensuite été présentée, en utilisant la réduction de nanoparticules préformées de TiO_2 rutile par de l'hydrure de titane en milieu sels fondus ($CsCl-SrCl_2$) à une température relativement basse ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Cette méthode a aussi permis la synthèse d'autres oxydes de titane à basse valence comme Ti_2O_3 et $\gamma-Ti_3O_5$ sous forme de mélanges. L'étude des différents paramètres expérimentaux comme le ratio TiO_2/TiH_2 , le temps de réaction et la nature du précurseur oxyde a permis d'aborder le mécanisme de formation de ces nanoparticules, qui nécessite encore approfondissement à l'heure actuelle. Des études portant sur les propriétés des nanoparticules de Ti_4O_7 comme l'électrocatalyse de la dégradation des polluants organiques, ou comme l'utilisation de ces nanomatériaux comme supports conducteurs pour les batteries Li-soufre sont en cours.

Bibliographie

- [1] S. I. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro, "Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 7, pp. 539–545, 2010.
- [2] S. You, B. Liu, Y. Gao, Y. Wang, C. Y. Tang, Y. Huang, and N. Ren, "Monolithic Porous Magnéli-phase Ti_4O_7 for Electro-oxidation Treatment of Industrial Wastewater," *Electrochim. Acta*, vol. 214, pp. 326–335, 2016.
- [3] D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez, and M. Antonietti, "Facile general route toward tunable magnéli nanostructures and their use as thermoelectric metal oxide/carbon nanocomposites," *ACS Nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9052–9061, 2011.
- [4] S. Lee, G. H. Lee, J. C. Kim, and D. W. Kim, "Magnéli-Phase Ti_4O_7 Nanosphere Electrocatalyst Support for Carbon-Free Oxygen Electrodes in Lithium-Oxygen Batteries," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 2601–2610, 2018.
- [5] F. C. Walsh and R. G. A. Wills, "The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6342–6351, Sep. 2010.
- [6] M. Canillas, E. Chinarro, M. Carballo-Vila, J. R. Jurado, and B. Moreno, "Physico-chemical properties of the Ti_5O_9 Magneli phase with potential application as a neural stimulation electrode," *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 46, pp. 6459–6468, 2013.
- [7] Y. Fan, X. Feng, W. Zhou, S. Murakami, K. Kikuchi, N. Nomura, L. Wang, W. Jiang, and A. Kawasaki, "Preparation of monophasic titanium sub-oxides of Magnéli phase with enhanced thermoelectric performance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 2, pp. 507–513, 2018.
- [8] V. Maneeratana, D. Portehault, J. Chaste, D. Mailly, M. Antonietti, and C. Sanchez, "Original electrospun core-shell nanostructured magnéli titanium oxide fibers and their electrical properties," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2654–2658, 2014.
- [9] K. B. Ibrahim, W. N. Su, M. C. Tsai, S. A. Chala, A. W. Kahsay, M. H. Yeh, H. M. Chen, A. D. Duma, H. Dai, and B. J. Hwang, "Robust and conductive Magnéli Phase Ti_4O_7 -decorated on 3D-nanoflower NiRu-LDH as high-performance oxygen reduction electrocatalyst," *Nano Energy*, vol. 47, no. January, pp. 309–315, 2018.
- [10] X. Li, A. L. Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang, and J. Zhang, "Magneli phase Ti_4O_7 electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5891–5898, 2010.
- [11] A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi, and H. Kageyama, "Selective preparation of macroporous monoliths of conductive titanium oxides $Ti_{(n)}O_{(2n-1)}$ ($n = 2, 3, 4, 6$)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 26, pp. 10894–8, 2012.

- [12] C. He, S. Chang, X. Huang, Q. Wang, A. Mei, and P. K. Shen, "Direct synthesis of pure single-crystalline Magnéli phase Ti_8O_{15} nanowires as conductive carbon-free materials for electrocatalysis," *Nanoscale*, vol. 7, no. 7, pp. 2856–2861, 2015.
- [13] P. K. Shen, C. He, S. Chang, X. Huang, and Z. Tian, "Mageli phase Ti_8O_{15} nanowires as conductive carbon-free energy materials to enhance the electrochemical activity of palladium nanoparticles for direct ethanol oxidation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 27, pp. 14416–14423, 2015.
- [14] X. Zhang, W. Xu, X. Li, X. Zhong, W. Liu, Y. Lin, and R. Xia, " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ /carbon nanotubes composite anode material for lithium-ion batteries," *Micro Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 915–918, 2018.
- [15] C. Yao, F. Li, X. Li, and D. Xia, "Fiber-like nanostructured Ti_4O_7 used as durable fuel cell catalyst support in oxygen reduction catalysis," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 32, p. 16560, 2012.
- [16] P. Geng, J. Su, C. Miles, C. Comninellis, and G. Chen, "Highly-ordered magneli Ti_4O_7 nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 153, pp. 316–324, 2015.
- [17] A. M. Zaky and B. P. Chaplin, "Mechanism of p-substituted phenol oxidation at a Ti_4O_7 reactive electrochemical membrane," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 10, pp. 5857–5867, 2014.
- [18] Y. A. Elabd, M. C. Santos, Y. Jing, B. P. Chaplin, and L. Fang, "Highly Porous Ti_4O_7 Reactive Electrochemical Water Filtration Membranes Fabricated via Electrospinning/Electrospraying," *AIChE J.*, vol. 62, pp. 508–524, 2016.
- [19] P. Geng and G. Chen, "Magneli Ti_4O_7 modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property," *J. Memb. Sci.*, vol. 498, pp. 302–314, 2016.
- [20] M. Ma, S. You, G. Liu, J. Qu, and N. Ren, "Macroporous monolithic Magnéli-phase titanium suboxides as anode material for effective bioelectricity generation in microbial fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 46, pp. 18002–18007, 2016.
- [21] Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, and L. F. Nazar, "Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 4759, 2014.
- [22] X. Tao, J. Wang, Z. Ying, Q. Cai, G. Zheng, Y. Gan, H. Huang, Y. Xia, C. Liang, W. Zhang, and Y. Cui, "Strong Sulfur Binding with Conducting Magnéli-Phase Ti," *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 5288–5294, 2014.
- [23] H. Wei, E. F. Rodriguez, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, D. Chen, and R. A. Caruso, "Chemical Bonding and Physical Trapping of Sulfur in Mesoporous Magneli Ti_4O_7 Microspheres for High-Performance Li-S Battery," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 4, 2017.
- [24] Y. Zhang, S. Yao, R. Zhuang, K. Luan, X. Qian, J. Xiang, X. Shen, T. Li, K. Xiao, and S. Qin, "Shape-controlled synthesis of Ti_4O_7 nanostructures under solvothermal-assisted heat treatment and its application in lithium-sulfur batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 1136–1144, 2017.
- [25] U. Zubair, J. Amici, C. Francia, D. McNulty, S. Bodoardo, and C. O'Dwyer, "Polysulfide

- Binding to Several Nanoscale Ti_nO_{2n-1} Magnéli Phases by Simple Synthesis in Carbon for Efficient and Long Life, High Mass Loaded Lithium Sulfur Battery Cathodes,” *ChemSusChem*, pp. 1838–1848, 2018.
- [26] S. Mei, C. J. Jafta, I. Lauer mann, Q. Ran, M. Kär gell, M. Ballauff, and Y. Lu, “Porous Ti_4O_7 Particles with Interconnected-Pore Structure as a High-Efficiency Polysulfide Mediator for Lithium–Sulfur Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 26, pp. 1–10, 2017.
- [27] L. Wang, X. Zhang, W. Liu, W. Xu, A. Singh, and Y. Lin, “Electrochemical properties of Ti_3O_5 powders prepared by carbothermal reduction,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 9, pp. 6421–6425, 2017.
- [28] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli, “Phase analysis studies on the titanium-oxygen system,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 11, pp. 1641–1652, 1957.
- [29] A. K. Vasilevskaia, V. I. Popkov, A. A. Valeeva, and A. A. Rempel’, “Formation of nonstoichiometric titanium oxides nanoparticles Ti_nO_{2n-1} upon heat-treatments of titanium hydroxide and anatase nanoparticles in a hydrogen flow,” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 89, no. 8, pp. 1211–1220, 2016.
- [30] S. Qian and J. Mao, “A practical and feasible way to synthesize Magnéli phase conductive nanowires,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 5166–5169, 2015.
- [31] X. Zhang, Y. Lin, X. Zhong, L. Wang, W. Liu, A. Singh, and Q. Zhao, “Fabrication and characterization of Magneli phase Ti_4O_7 submicron rods,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, pp. 4861–4865, 2016.
- [32] R. Zhu, Y. Liu, J. Ye, and X. Zhang, “Magnéli phase Ti_4O_7 powder from carbothermal reduction method: Formation, conductivity and optical properties,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 12, pp. 4853–4856, 2013.
- [33] S. Conze, I. Veremchuk, M. Reibold, B. Matthey, A. Michaelis, Y. Grin, and I. Kinski, “Magnéli phases Ti_4O_7 and Ti_8O_{15} and their carbon nanocomposites via the thermal decomposition-precursor route,” *J. Solid State Chem.*, vol. 229, pp. 235–242, 2015.
- [34] B. Xu, D. Zhao, H. Y. Sohn, Y. Mohassab, B. Yang, Y. Lan, and J. Yang, “Flash synthesis of Magnéli phase (Ti_nO_{2n-1}) nanoparticles by thermal plasma treatment of H_2TiO_3 ,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 3929–3936, 2018.
- [35] A. F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura, and K. Okuyama, “Highly conductive nano-sized Magnéli phases titanium oxide (TiO_x),” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 3646, Dec. 2017.
- [36] S. Tominaka, “Facile synthesis of nanostructured reduced titanium oxides using borohydride toward the creation of oxide-based fuel cell electrodes,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 64, pp. 7949–7951, 2012.
- [37] S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and K. Yamaura, “Synthesis of nanostructured reduced titanium Oxide: Crystal structure transformation maintaining nanomorphology,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 32, pp. 7418–7421, 2011.

- [38] A. Dessombz, D. Chiche, P. Davidson, P. Panine, C. Chanéac, and J. P. Jolivet, "Design of liquid-crystalline aqueous suspensions of rutile nanorods: Evidence of anisotropic photocatalytic properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 18, pp. 5904–5909, 2007.
- [39] S. Cassaignon, M. Koelsch, and J. P. Jolivet, "From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 5–6, pp. 695–700, 2007.
- [40] A. Navrotsky, "Energetics of nanoparticle oxides: Interplay between surface energy and polymorphism," *Geochem. Trans.*, vol. 4, no. 6, pp. 34–37, 2003.
- [41] S. Challagulla, K. Tarafder, R. Ganesan, and S. Roy, "Structure sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO_2 ," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [42] S. Pigeot-Rémy, F. Dufour, A. Herissan, V. Ruaux, F. Maugé, R. Hazime, C. Foronato, C. Guillard, C. Chaneac, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, and S. Cassaignon, "Bipyramidal anatase TiO_2 nanoparticles, a highly efficient photocatalyst ? Towards a better understanding of the reactivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 324–334, 2017.
- [43] O. Durupthy, J. Bill, and F. Aldinger, "Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO_2 : Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 12, pp. 2696–2704, 2007.
- [44] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, "Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 2050–2060, 2010.
- [45] L. Glasser, "Systematic Thermodynamics of Magnéli-Phase and Other Transition Metal Oxides," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 3, pp. 10289–10294, 2009.
- [46] J.C. Jamieson, B. Olinger, "Pressure-Temperature Studies of Anatase, Brookite Rutile, and $\text{TiO}_2(\text{II})$," *Am. Mineral.*, vol. 54, no. 9–10, pp. 1477–1481, 1969.
- [47] M. Watanabe, "Raman spectroscopy of charge-ordered states in Magnéli titanium oxides," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 6, no. 1, pp. 260–263, 2009.

Chapitre III : Synthèse d'oxydes de vanadium à basse valence

Synthèse d'oxydes de vanadium à basse valence

III.1. État de l'art	73
III.1.1. Propriétés de V_2O_3.....	73
III.1.2. Propriétés des oxydes à valence mixte V(IV)/V(III).....	73
III.1.3. Synthèse de V_2O_3	74
III.1.4. Synthèse des oxydes de vanadium à valence mixte.....	77
III.2. Stratégies de synthèse développées dans ce travail de thèse pour l'obtention d'oxydes de vanadium à basse valence	78
III.3. Résultats et discussions	80
III.3.1. Décomposition de sels organiques de vanadium dans LiCl-KCl.....	80
III.3.2. Synthèse d'oxydes de vanadium à partir de VCl_3 en milieu sels fondus.....	83
III.3.3. Vers la synthèse de nanoparticules d'oxydes de vanadium à valence mixte à partir de précurseur V(III) et V(IV)	99
III.4. Conclusion	103
Bibliographie.....	104

III.1. État de l'art

III.1.1. Propriétés de V_2O_3

V_2O_3 est un oxyde simple de vanadium au degré d'oxydation (III). La structure la plus étudiée est la structure corindon (trigonal R3c) mais il existe une autre phase découverte en 2010 qui a une structure type bixbyite (cubique Ia-3).[1],[2] V_2O_3 corindon est connu pour ses propriétés électroniques. En particulier sa transition de phase à 160 K est très étudiée.[3] Sa forme basse température est isolante et antiferromagnétique alors que sa forme haute température est métallique et paramagnétique. Cet oxyde est considéré comme matériau modèle pour l'étude de la transition de Mott. Si l'influence de la pression ou du dopage (en chrome (III) principalement) [4], [5] sur la transition métal-isolant est bien connue, celle de la taille des particules à l'échelle nanométrique est encore peu étudiée.[6] V_2O_3 nanostructuré est aussi étudié pour l'insertion de lithium pour des applications dans des batteries Li-ion grâce à sa stabilité au cyclage.[7],[8] Il existe d'autres applications pour lesquelles V_2O_3 corindon est un candidat intéressant comme catalyseur pour la décomposition des propergols solides [9] ou comme matériau dans les DSSC pour remplacer le platine dans les contre-électrodes.[10] De même V_2O_3 associé à TiO_2 avec comme support des nanotubes de carbone a été étudié pour la photodégradation de composés organiques.[11]

III.1.2. Propriétés des oxydes à valence mixte V(IV)/V(III)

Lors de l'étude du système vanadium-oxygène, Andersson a découvert des similitudes dans la structure des oxydes à valence mixte.[12] De la même façon que pour les phases de Magnéli du titane, parmi les oxydes de vanadium à valence mixte V(IV)/V(III), existe une série d'oxydes dont la formule est V_nO_{2n-1} ($n= 4$ à 9) et qui forme une famille dont la structure est similaire. Cette structure est identique à celle des phases de Magnéli du titane décrites dans le chapitre précédent. On appelle cette série d'oxydes les phases de Magnéli du vanadium. Ces phases sont connues pour leurs transitions de phases métal-isolant (Tableau 1).

Phase de Magnéli	T transition (K)
V ₄ O ₇	240
V ₅ O ₉	130
V ₆ O ₁₁	170
V ₇ O ₁₃	(métallique)
V ₈ O ₁₅	70
V ₉ O ₁₇	79

Tableau 1. Températures des transitions métal-isolant des phases de Magnéli.[5]

III.1.3. Synthèse de V₂O₃

Les nanostructures de V₂O₃ corindon sont obtenues selon plusieurs voies de synthèse, en particulier les synthèses hydro/solvothermales à partir de précurseurs de vanadium au degré d'oxydation IV ou V. Des réactions en phase solide ou solide/gaz sont aussi utilisées. Les différentes méthodes sont listées dans le Tableau 2. Les méthodes utilisées pour obtenir des nanoparticules de V₂O₃ de taille inférieure à 50 nm comme l'utilisation de plasmas, de fluides supercritiques ou de broyage très haute énergie sont parfois difficiles à mettre en œuvre pour une mise à l'échelle. Dans ce chapitre nous abordons une voie de synthèse plus simple.

Synthèses hydro/solvothermales						
Référence	Précurseur vanadium	Solvant	Réducteur	Conditions de réaction	Post-traitement	Morphologie
[13]	VOSO ₄	Eau	Thiourée	180°C 3-48h	-	Microsphères
[9]	V ₂ O ₅	Eau	Glucose	180°C 48h	700°C 2h sous argon	V ₂ O ₃ /C composite submicronique
[8]	V ₂ O ₅	Eau	Hydrazine	220°C 6-24h	400°C 4h dans Ar/H ₂	Nanoparticules de 50 nm
[14]	V ₂ O ₅	Eau	Diaminohexane	240°C 48h	-	Microsphères
[15]	V ₃ O ₇ .xH ₂ O	Eau	Glucose	180°C 3h	-	Nanobâtonnets@carbone
[16]	VO(acac) ₂	Eau	Hydrazine	220°C 48h	-	Bipyramides hexagonales submicroniques
[17]	V ₂ O ₅	Eau	Hydrazine	150°C 48h	800°C sous hydrogène	Nanobâtonnets diamètre <100 nm longueur quelque microns
[20]	NH ₄ VO ₃	Eau	Acide oxalique	180°C 48h	700°C 2h dans l'argon	Nanorubans 200 nm * quelques microns
[18]	NH ₄ VO ₃	EtOH	-	200°C 24h	600°C 24h dans Ar	Sphères 500 nm constituées de plaquettes
[7]	V ₂ O ₅	EtOH	-	180°C 5j	400°C 8h dans le vide	« Nanoflower » 500 nm
[19]	VO(OiPr) ₃	Alcool benzylique	-	200°C 4j	-	Nanoparticules <50 nm
[21]	V ₂ O ₅	Formaldehyde	-	180°C 48h	600°C 3h dans noxal	Feuillets micrométriques

Autres synthèses				
Référence	Précurseur vanadium	Réducteur	Conditions de réaction	Morphologie
[22]	oxalate de vanadyle	-	400-500°C 6h dans l'argon	Nanoparticules < 100 nm
[23]	Nanofils de V ₂ O ₅	Dihydrogène	450°C 4h	Nanofils >100 nm quelques micromètres
[24]	oxalate de vanadyle	EtOH supercritique	250°C 1h + 350°C-750°C sous N ₂	Nanoparticules 30-60 nm
[25]	V ₂ O ₅	Plasma H ₂	-	Nanoparticules 35-50 nm
[26]	V ₂ O ₅	NH ₃	630°C 1h	Feuillets micrométriques
[27]	NH ₄ VO ₃	Na	450°C- 12h en autoclave	Particules submicroniques
[28]	V ₂ O ₅	Na ₂ SO ₃	Broyage haute énergie, 550°C sous vide 1h	Nanocubes 30-50 nm
[29]	(NH ₄) ₅ [(VO) ₆ (CO ₃) ₄ (OH) ₉].10H ₂ O	Dihydrogène	650°C 1h	Particules microniques

Tableau 2. Synthèses de V₂O₃ corindon répertoriées dans la littérature.

III.1.4. Synthèse des oxydes de vanadium à valence mixte

Historiquement la synthèse des oxydes à valence mixte V(IV)/V(III) se fait à partir d'un mélange de vanadium métallique et de V_2O_5 chauffé sous vide en ampoule de silice entre 650°C et 1000°C . [12] D'autres méthodes comme le dépôt chimique en phase vapeur sont aussi utilisées [5] de même que la décomposition thermique de sels de vanadium sous atmosphère réductrice qui a permis l'isolation de V_3O_5 avec une structure type anosovite (orthorhombique Bbmm). [30] Ces méthodes mènent généralement à des phases thermodynamiques et des matériaux massifs. Ainsi la synthèse des oxydes de vanadium à valence mixte à l'état de nanoparticules est un défi en particulier en raison des températures de synthèse. Par conséquent on ne trouve aucune occurrence de ces phases à l'échelle nanométrique dans la littérature.

Les oxydes de vanadium comme VO_2 rutile sous forme de nanoparticules voient leurs propriétés comme la température de transition métal-isolant varier avec les dimensions des particules. [31] VO_2 attire l'intérêt pour des applications en électronique. [3] Si le comportement des phases de Magnéli du vanadium à l'échelle nanométrique est similaire à celui de VO_2 , il serait possible de contrôler leurs propriétés électroniques avec la taille des objets, en particulier la transition métal-isolant. D'autres propriétés inattendues pourraient aussi apparaître en obtenant ces phases pour la première fois à l'échelle nanométrique. Enfin le haut ratio surface/volume caractéristique de l'échelle nanométrique augmente la contribution de la surface par rapport à la contribution du massif dans l'énergie totale du système. Les phases à basse énergie de surface qui sont en général des phases métastables à l'état massif sont donc stabilisées à l'échelle nanométrique par rapport aux autres phases. C'est ainsi que V_2O_3 bixbyite a été isolé récemment. [32] Le système V-O à l'échelle nanométrique est un terrain encore peu connu pour les oxydes de basse valence, il y a donc possibilité de découvrir de nouveaux oxydes de vanadium. Ainsi si la synthèse de nanoparticules d'oxydes de vanadium à valence basse ou mixte présente des défis, elle n'en est pas moins intéressante.

III.2. Stratégies de synthèse développées dans ce travail de thèse pour l'obtention d'oxydes de vanadium à basse valence

De façon à synthétiser un oxyde de vanadium (III) ou de valence mixte vanadium(III)/vanadium (IV) plusieurs voies de synthèse sont imaginables, par exemple la condensation d'un oxyde à partir de précurseurs vanadium (III) et vanadium (IV) ou la réduction d'un précurseur de vanadium (IV) par une espèce réductrice en présence d'une source d'oxygène. Les produits de décomposition des composés organométalliques peuvent jouer le rôle de réducteur tout comme le solvant. De plus si ces précurseurs contiennent de l'oxygène ils peuvent mener à la formation d'un oxyde. Sur ce principe Pinna et al. ont synthétisé des nanoparticules de V_2O_3 par une synthèse solvothermale dans l'alcool benzylique à partir d'un précurseur de vanadium (V) l'oxytriisopropoxyde de vanadium.[19] Dans une démarche d'économie d'atomes, l'utilisation de précurseurs organométalliques qui contiennent à la fois la source de vanadium, la source d'oxygène et le réducteur est souhaitable. On propose ainsi la décomposition de précurseurs organométalliques de vanadium au degré d'oxydation (IV) contenant de l'oxygène comme l'acétylacéonate de vanadyle ou l'oxalate de vanadyle. Les ligands jouent ici le rôle à la fois de l'espèce réductrice et de la source d'oxygène. La décomposition de l'oxalate de vanadyle en phase solide dans l'argon a été reportée.[22] Cette réaction a lieu en phase solide à 500°C , nécessite 6h de synthèse et mène à la formation de nanoparticules de V_2O_3 corindon de taille inférieure à 100 nm. On propose d'utiliser les sels fondus à une température similaire 450°C comme milieu réactionnel de façon à accélérer la synthèse et ainsi limiter la croissance des nanoparticules.

D'autre part, Perera et al. décrivent une synthèse de particules de Ti_2O_3 par réaction de métathèse.[33] Les auteurs obtiennent cet oxyde à partir de $TiCl_3$ et de Na_2O en utilisant une technique d'auto-combustion en présence d'une grande quantité de $NaCl$ de façon à absorber le flux de chaleur, permettant ainsi de limiter l'élévation de température, de contrôler la réaction et de limiter la croissance des grains.[33]

De la même façon on propose la condensation d'oxydes de vanadium (III) et à valence mixte vanadium (III)/vanadium (IV) à partir de précurseurs de vanadium (III) ou d'un mélange de précurseurs de vanadium (III) et de vanadium (IV) respectivement. La source d'oxygène est une base selon Lux-Flood qui n'a pas de propriétés oxydantes dans cette gamme de température

(400-600°C) comme les oxydes ou les hydroxydes alcalins. Enfin on propose d'utiliser les sels fondus peu réactifs comme les mélanges LiCl-KCl et Li-KI comme milieux réactionnels pour ces différentes réactions. Ceux-ci offrent un milieu ionique capable de dissoudre les précurseurs ioniques comme les sels de vanadium et les différentes sources d'oxygène. Les sels fondus permettent de limiter la croissance des grains et l'agglomération des particules par rapport aux réactions en phase solide.[34] (cf Chapitre 1). Les différentes approches de synthèse sont présentées dans la Figure 1.

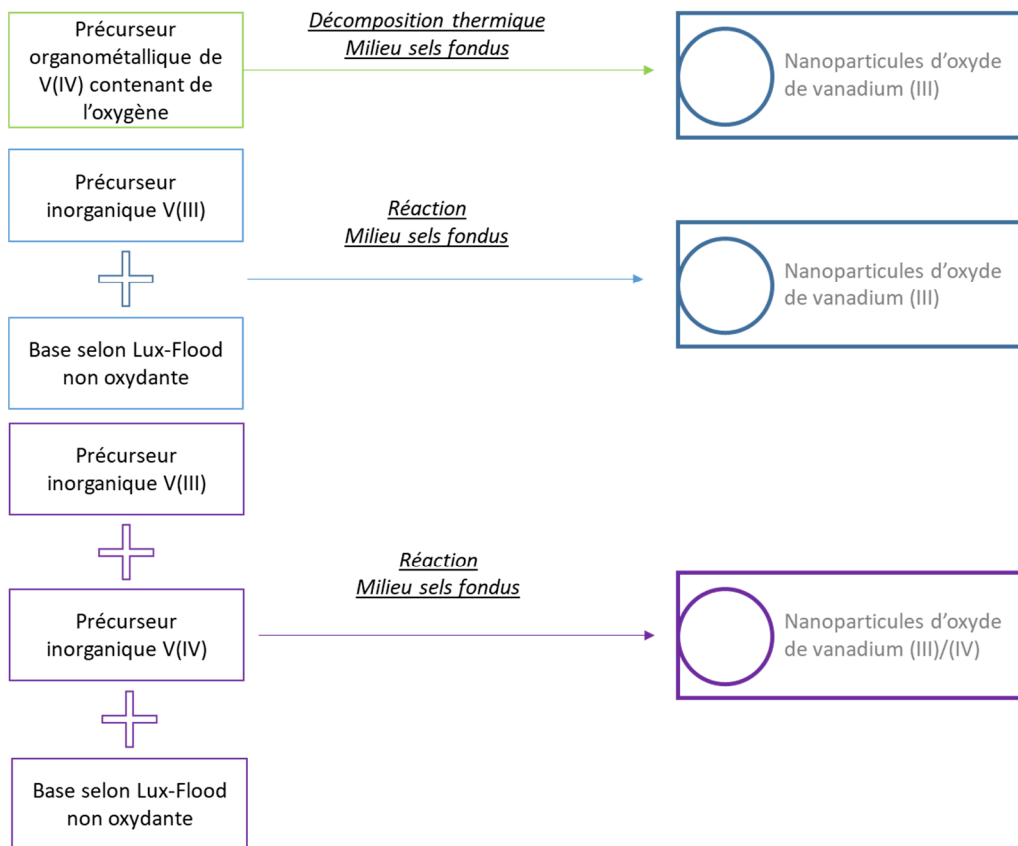


Figure 1. Stratégies de synthèse des oxydes à basse valence en milieu sels fondus dans le cadre de cette thèse.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Décomposition de sels organiques de vanadium dans LiCl-KCl

III.3.1.1. Décomposition de l'acétylacétonate de vanadyle

On décompose l'acétylacétonate de vanadyle de formule $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ dans le mélange eutectique LiCl-KCl à 450°C sous atmosphère inerte pour différentes durées de synthèse.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues montrent que la décomposition de l'acétylacétonate de vanadyle dans LiCl-KCl sous atmosphère inerte permet la formation de V_2O_3 comme seule phase cristalline (Figure 2).

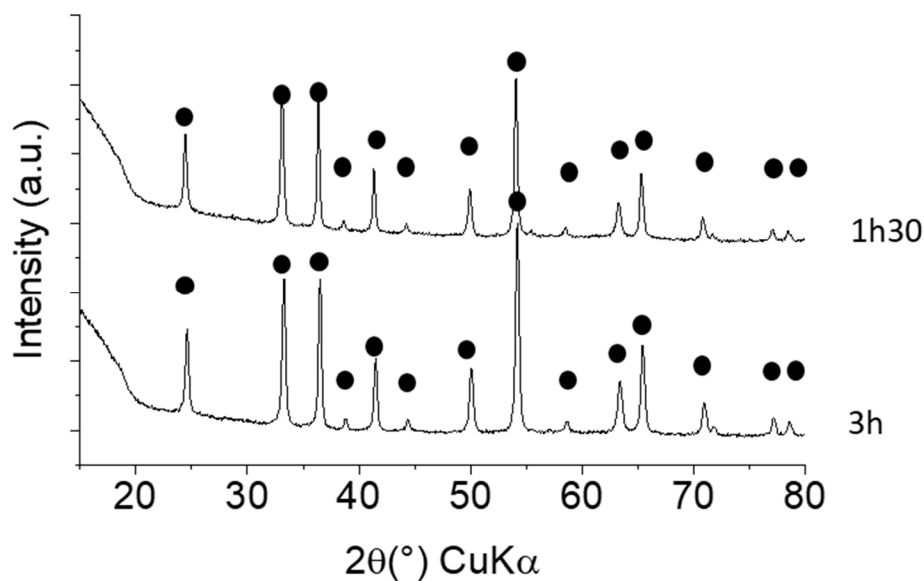


Figure 2. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par décomposition de l'acétylacétonate de vanadyle dans LiCl-KCl à 450°C à différents temps de synthèse.

Ronds : V_2O_3 .

La microscopie électronique en transmission montre que les poudres obtenues sont formées de nanoparticules de V_2O_3 dispersées sur un support. Au vu de la différence de contraste entre les

particules et le support, celui-ci est formé d'un élément léger (Figure 3), probablement du carbone issu de la décomposition des ligands acétylacétonate.

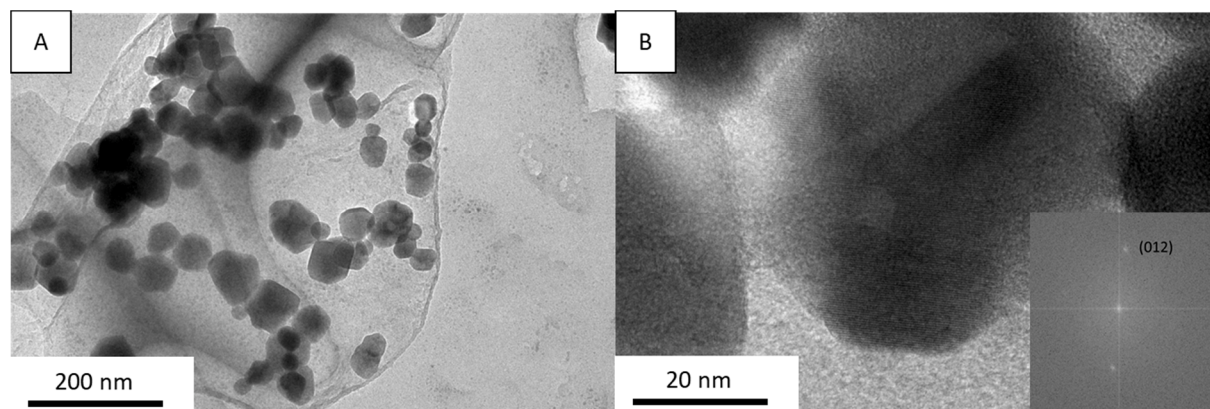


Figure 3. Clichés de microscopie électronique en transmission des poudres obtenues par la décomposition de $\text{VO}(\text{acac})_2$ dans LiCl-KCl à 450°C pendant 6h. (A) Nanoparticules sur un support de carbone, (B) cliché HRTEM et FFT correspondante.

On obtient après décomposition de $\text{V}^{(\text{IV})}\text{O}(\text{acac})_2$ un oxyde de vanadium (III) et vraisemblablement du carbone. D'après ces résultats on estime que l'ion acétylacétonate joue deux rôles. Premièrement c'est un donneur d'oxygène qui permet de former l'oxyde. Deuxièmement il permet la réduction de l'ion vanadyle VO^{2+} en espèce de vanadium (III) directement ou par ses produits de décomposition qui sont l'acétone, le CO_2 et le méthane [35]. De plus l'acétylacétonate est riche en carbone et une partie n'est pas consommée par la réduction. Ce carbone rémanent forme ainsi une matrice autour des nanoparticules de V_2O_3 .

III.3.1.2. Décomposition d'oxalate de vanadyle

De façon à diminuer la quantité de carbone rémanent lors de la synthèse de nanoparticules de V_2O_3 par voie de décomposition de précurseur organométallique, on utilise un précurseur qui contient moins de carbone : l'oxalate de vanadyle sesquihydraté de formule $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La décomposition thermique des oxalates de métaux de transition mène à la formation d'oxydes ou de métaux selon certains paramètres comme la nature du métal et l'atmosphère.[36] Les produits de décomposition de l'ion oxalate sont le CO_2 et CO qui est réducteur.

Synthèse de l'oxalate de vanadyle : On mélange 10 g de V_2O_5 à 21.3 g d'acide oxalique dihydrate et 90 mL d'acide acétique glacial. On chauffe à reflux pendant 6h puis on filtre le mélange. Le solide récupéré est chauffé 9h sous vide.

De la même façon que pour l'acétylacétonate de vanadyle, le précurseur oxalate de vanadyle est décomposé dans LiCl-KCl à 450°C pendant 3h sous argon.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues montrent que la décomposition de l'oxalate de vanadyle conduit à V_2O_3 seule phase cristalline. La microscopie électronique en transmission montre que les poudres obtenues sont formées de nanoparticules de V_2O_3 et de plaques moins contrastées qui sont probablement du carbone (Figure 4). Néanmoins, la fraction volumique de matière carbonée est plus faible que pour $VO(\text{aca})_2$. Ainsi quand on change de précurseur pour un complexe contenant moins de carbone, on obtient toujours V_2O_3 mais la proportion en matrice carbonée diminue.

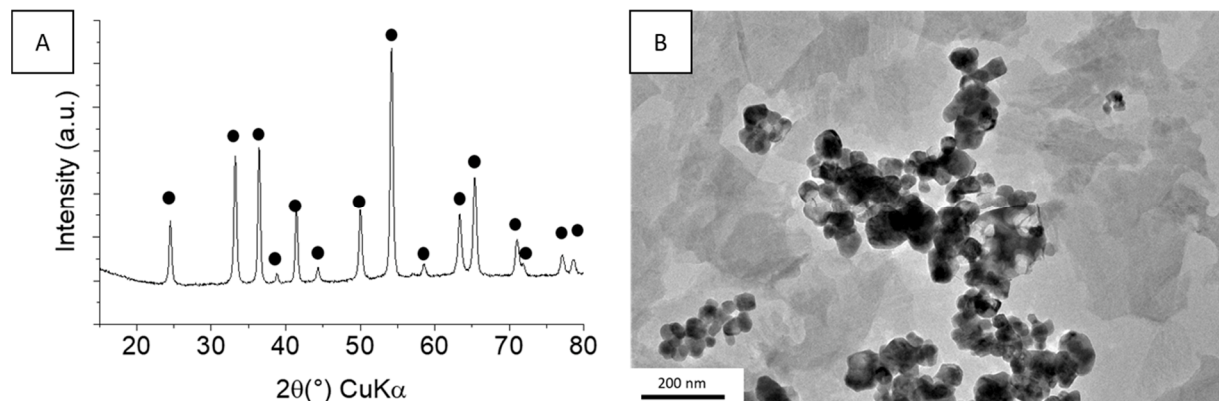


Figure 4. (A) Diffractogramme RX de la poudre obtenue par décomposition de l'oxalate de vanadyle à 450°C pendant 3h dans LiCl-KCl, (B) Cliché MET.

En conclusion la décomposition de sels de vanadium (IV) dont le contre-ion contient de l'oxygène comme l'acétylacétonate ou l'oxalate de vanadyle permet d'obtenir des nanoparticules de V_2O_3 . Cette voie de synthèse est simple à mettre en œuvre et ne nécessite qu'un seul réactif. Cependant elle produit des nanoparticules de V_2O_3 présentant des résidus carbonés. Ces résidus peuvent affecter l'accès à la surface des particules et nuire aux propriétés qui mettent en jeu la surface comme la catalyse ou l'insertion des ions Li dans les batteries Li-ion. Il est donc nécessaire de trouver une nouvelle méthode de synthèse qui n'emploie pas de

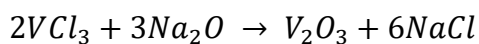
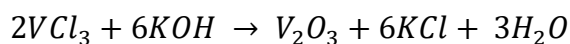
composés organométalliques comme réactifs. De plus, pour permettre le contrôle du degré d'oxydation moyen dans le produit et ainsi obtenir de façon contrôlée une phase à valence mixte, il faudrait pouvoir contrôler la quantité de vanadium (IV) réduit en vanadium (III) lors de la synthèse, ce qui n'est pas possible à partir de VO(acac)₂ et VO(Ox). On développe ci-dessous une voie de synthèse plus polyvalente mettant en jeux des précurseurs inorganiques.

III.3.2. Synthèse d'oxydes de vanadium à partir de VCl₃ en milieu sels fondus

De façon à synthétiser des nanoparticules de V₂O₃ sans résidus carbonés la solution la plus simple est de partir de réactifs purement inorganiques. De façon à former des oxydes de vanadium contenant V(III), on fait réagir un sel de vanadium (III) comme VCl₃ avec une base selon Lux-Flood non oxydante comme un oxyde ou un hydroxyde d'alcalin. La littérature décrit la synthèse de particules de Ti₂O₃ corindon par métathèse à partir de TiCl₃ et de Na₂O via une synthèse générée par auto-combustion.[33] En faisant réagir un précurseur de vanadium comme VCl₃ avec une base selon Lux-Flood comme KOH ou Na₂O il est vraisemblablement possible de synthétiser des oxydes de vanadium (III) comme V₂O₃ corindon qui possède la même structure que Ti₂O₃. Les particules de Ti₂O₃ obtenues dans la littérature d'après cette méthode[33] sont submicroniques. Cette taille importante pourrait être due à la voie de synthèse en phase solide par auto-combustion. Dans celle-ci la température peut monter rapidement au-dessus de 1000°C ce qui entraîne une croissance importante des grains. Au lieu d'utiliser une réaction d'auto-combustion en phase solide et du NaCl (T_f = 801°C) comme flux pour contrôler l'élévation de température, on choisit de faire la synthèse en sels fondus avec le mélange LiCl-KCl (T_f = 353°C) comme milieu réactionnel. Les précurseurs sont dilués dans le sel et la chaleur nécessaire à la réaction est apportée par un chauffage externe au lieu d'être auto-générée, ce qui assure une température homogène et constante tout au long de la réaction. On espère ainsi contrôler la cinétique de croissance des grains et ainsi isoler des nanoparticules.

III.3.2.1. Choix de la source d'oxygène

On étudie ici la réactivité de VCl₃ vis-à-vis des différentes sources d'oxygène avec pour objectif de former des nanoparticules d'oxydes de vanadium. Théoriquement on devrait obtenir V₂O₃ pur en faisant réagir VCl₃ et la source d'oxygène dans les proportions stœchiométriques selon les équations bilan :



VCl_3 et 3 équivalents de KOH ou 1.5 équivalents de Na_2O sont mélangés dans 5 g de $LiCl-KCl$ sous atmosphère inerte puis broyés. Le mélange est chauffé 3h à $450^\circ C$ sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées.

La diffraction des rayons X montre qu'avec le précurseur Na_2O on obtient V_2O_3 . Néanmoins on observe aussi des pics non indexés. Au contraire, en utilisant KOH on obtient un mélange de V_2O_3 et V_3O_5 . On voit aussi que l'aspect des particules obtenues est différent comme le montrent les images de microscopie électronique en transmission (Figure 6). Avec le précurseur KOH on obtient des nanoparticules de V_2O_3 bien moins agrégées et de taille inférieure. Ainsi du fait du meilleur contrôle de la morphologie des particules obtenues. Pour la suite des expériences sur la synthèse de V_2O_3 , on privilégiera KOH comme source d'oxygène.

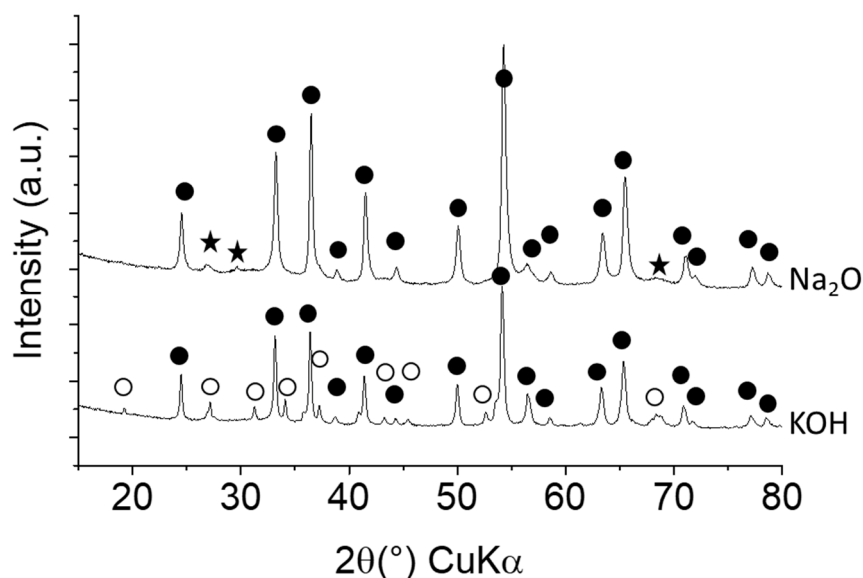


Figure 5. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec KOH (ratio 1/3) ou Na_2O (ratio 2/3). Ronds: V_2O_3 , cercles : V_3O_5 , étoiles : pics non indexés.

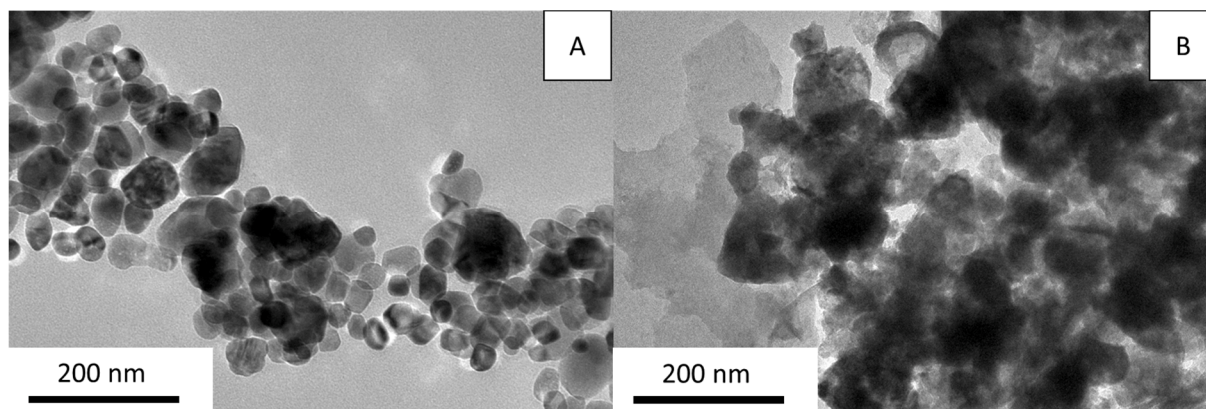


Figure 6. Clichés de microscopie électronique en transmission des poudres obtenues par réaction de (A) VCl_3 avec du KOH (ratio 1/3) ou (B) Na_2O (ratio 2/3).

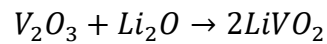
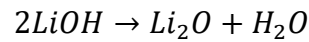
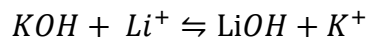
III.3.2.2. Choix du ratio VCl_3/KOH

Pour étudier l'influence du ratio VCl_3/KOH avec pour objectif de synthétiser des nanoparticules de V_2O_3 on effectue plusieurs synthèses avec différents ratios : 1/2 (sur-stœchiométrie en VCl_3) 1/4, 1/5 (sous-stœchiométrie en VCl_3).

VCl_3 est mélangé avec 2, 3, 4 ou 5 équivalents de KOH dans 5g de LiCl-KCl sous atmosphère inerte. Le mélange est alors broyé. Chaque mélange est chauffé 3h à 450°C sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées.

La diffraction des rayons X (Figure 7) montre que la phase obtenue change avec le ratio VCl_3/KOH . En sur-stœchiométrie (ratio 1/2) on obtient V_2O_3 , à la stœchiométrie (1/3) on obtient un mélange de V_2O_3 et V_3O_5 et en sous-stœchiométrie on obtient un mélange de LiVO_2 et V_2O_3 ou un mélange de LiVO_2 et Li_3VO_4 (ratio 1/4 et 1/5 respectivement). Cette étude nous montre qu'il est nécessaire que VCl_3 soit en sur-stœchiométrie pour que V_2O_3 soit la seule phase cristalline observée autrement on obtient un mélange de phases. Si on fait l'hypothèse que V_2O_3 est le premier produit formé, alors il faut que celui-ci soit le moins possible en contact avec KOH , ce qui engendrerait une évolution vers les autres phases désignées plus haut. L'hypothèse la plus plausible est que dès que V_2O_3 est formé il réagit avec les ions hydroxydes présents. Il faut donc une quantité de KOH assez basse pour que dès que V_2O_3 est formé, la concentration en KOH ne soit pas suffisante pour qu'il y ait réaction. À partir d'une certaine concentration en KOH qui correspond à un ratio VCl_3/KOH inférieur à 1/3 on observe la formation d'un oxyde

de vanadium et de lithium le LiVO_2 . On peut expliquer la formation de cet oxyde par la réaction de V_2O_3 avec du Li_2O formé in situ.[37] Les équations des réactions mises en jeu sont :



L'étude du degré d'oxydation du vanadium dans les phases obtenues (Tableau 3) montre que les phases majoritaires contiennent exclusivement du V(III). Cependant pour des ratios VCl_3/KOH 1/3 et 1/5 des oxydes avec un degré d'oxydation mixte sont présents. On peut supposer que ce changement de degré d'oxydation ne provient pas de la réaction avec les ions hydroxydes puisque le degré d'oxydation des phases obtenues n'est pas fonction de la quantité de KOH. On observe en particulier que pour un ratio 1/4 les seuls oxydes présents contiennent uniquement du vanadium (III) alors que pour un ratio 1/3 on obtient un oxyde à valence mixte. L'oxydant dans ce cas pourrait être l'oxygène de l'air qui entre en contact avec les nanoparticules lors de l'étape de lavage. La microscopie électronique en transmission pour les ratios 1/4 ,1/3 et 1/2 montre que les nanoparticules obtenues sont similaires tandis que pour un ratio 1/5 les nanoparticules sont recouvertes d'un produit, sans doute Li_3VO_4 (Figure 8).

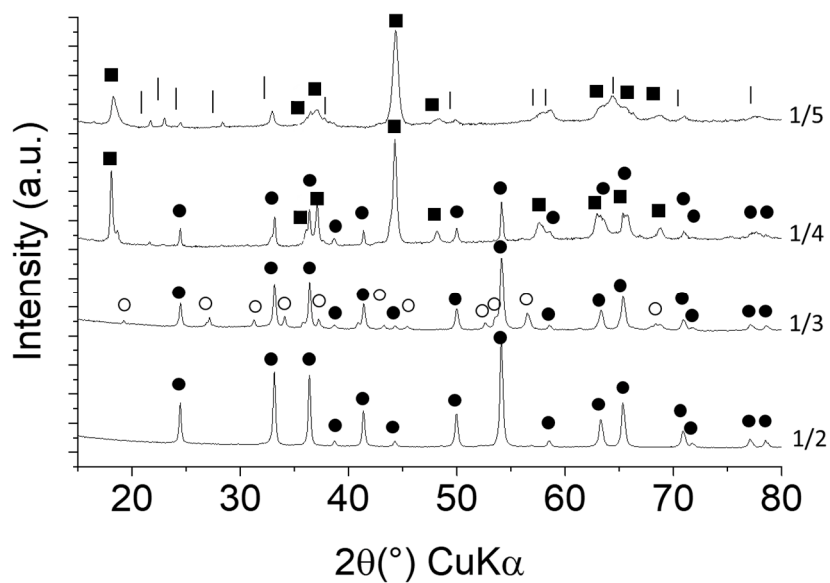


Figure 7. Diffractogrammes RX des poudres obtenues avec différents ratio VCl_3/KOH .

Ronds : V_2O_3 , cercles : V_3O_5 , carrés : $LiVO_2$, traits : Li_3VO_4 .

Ratio VCl_3/KOH	Phases obtenues (Degré d'oxydation du vanadium)
1/5	$LiVO_2$ (III) + Li_3VO_4 (V)
1/4	V_2O_3 (III) + $LiVO_2$ (III)
1/3 (stœchiométrique)	V_2O_3 (III) + V_3O_5 (III)/(IV)
1/2	V_2O_3 (III)

Tableau 3. Phases obtenues et degré d'oxydation du vanadium correspondant en fonction du ratio VCl_3/KOH .

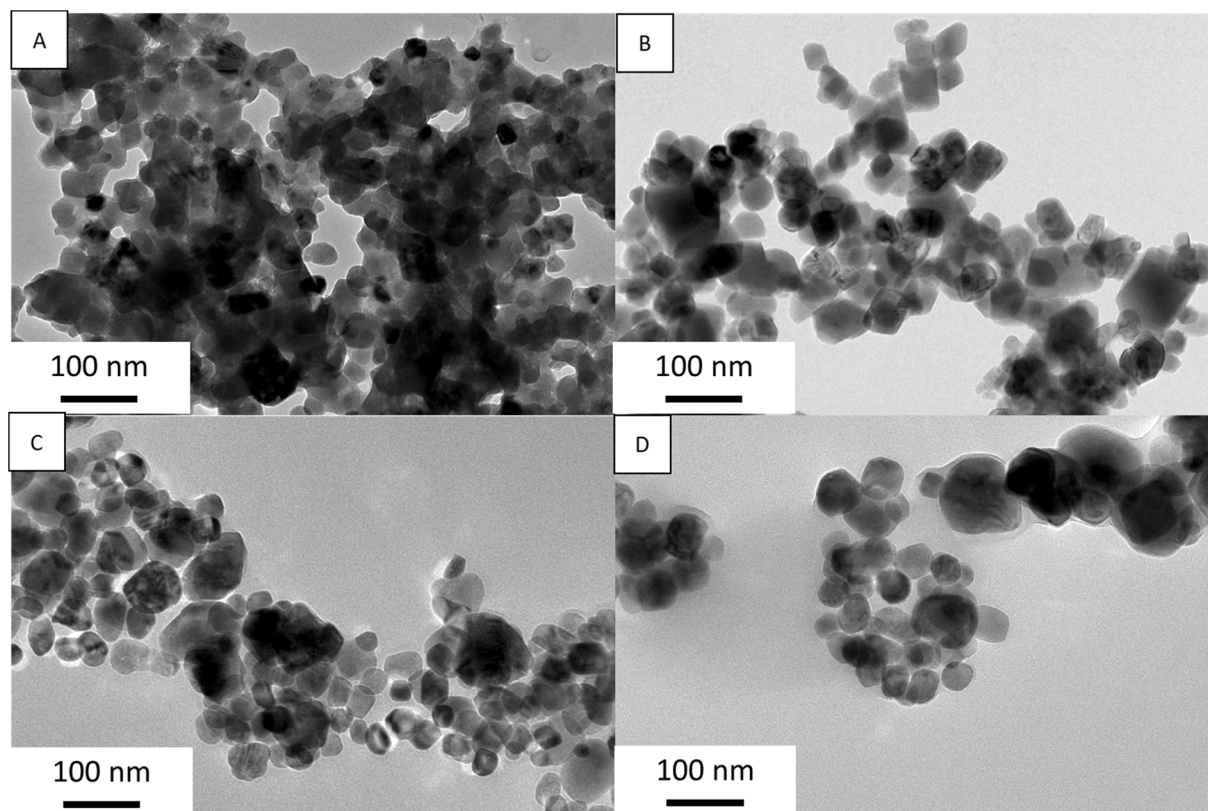


Figure 8. Clichés MET des poudres obtenues avec différents ratio VCl_3/KOH 3h à $450^\circ C$. (A) 1/5, (B) 1/4, (C) 1/3 (D) 1/2.

De façon à étudier le rôle de l'oxygène de l'air dans la formation de V_3O_5 on choisit de travailler avec un ratio de VCl_3/KOH de 1/3 puisque c'est le ratio pour lequel cet oxyde à valence mixte apparait.

VCl_3 est mélangé à 3 équivalents de KOH dans 5 g de $LiCl-KCl$ sous atmosphère inerte. Le mélange est broyé. Chaque mélange est chauffé 3h ou 6h à $450^\circ C$ ou $600^\circ C$ sous flux d'argon. Après refroidissement, les particules sont lavées et séchées.

La diffraction des rayons X montre qu'on obtient toujours V_2O_3 avec une impureté de V_3O_5 quels que soient la température et le temps de réaction (Figure 9).

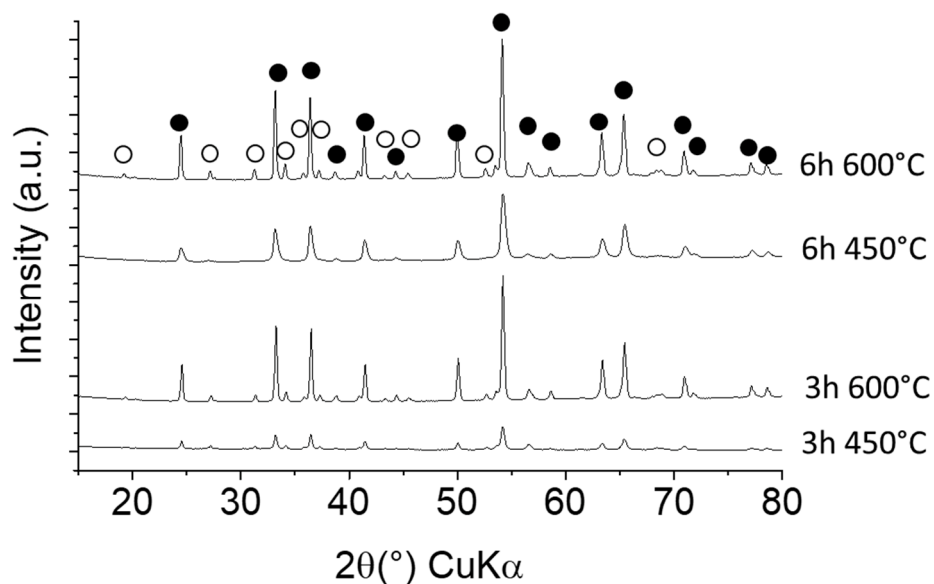


Figure 9. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec KOH (ratio 1/3). Ronds : V_2O_3 , cercles : V_3O_5 .

V_3O_5 est un oxyde à valence mixte V(IV)/V(III) tandis que le précurseur de vanadium est un précurseur de V(III). Ainsi un oxydant doit intervenir lors de la synthèse du V_3O_5 . Il est peu probable que cet oxydant soit l'ion hydroxyde puisque la synthèse avec ratio VCl_3/KOH de 1/4 donc une quantité de KOH supérieur mène à un mélange de phases contenant du V(III), donc sans oxydation notable. On peut ainsi imaginer que l'oxydation d'une partie de V(III) se produit lors du lavage lorsque les particules rentrent en contact avec l'air ou l'oxygène dissout dans l'eau. Pour appuyer cette théorie on fait une synthèse identique mais avec un séchage sous air à la place d'un séchage sous vide.

On mélange VCl_3 avec 3 équivalents de KOH dans 5 g de $LiCl-KCl$ sous atmosphère inerte. Le mélange est alors broyé. Le mélange est chauffé 3h à $450^\circ C$ sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées. Cette fois le séchage est réalisé sous flux d'air pendant une nuit.

D'après la diffraction des rayons X, on obtient une plus grosse proportion de V_3O_5 quand on sèche sous air (Figure 10). On voit ainsi qu'en augmentant le contact avec l'oxygène on favorise la formation d'un oxyde de vanadium V(IV)/V(III), ce qui prouve que l'oxygène est responsable de la formation de V(IV).

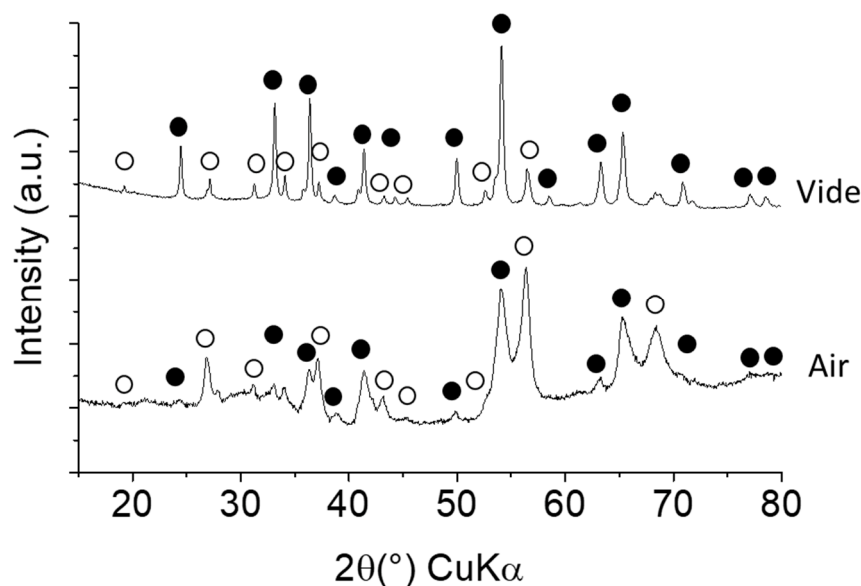


Figure 10. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec KOH (ratio 1/3), séchage sous vide ou sous air. Ronds : V_2O_3 , cercles : V_3O_5 .

III.3.2.3. Synthèses de nanoparticules de V_2O_3

Sur la base des résultats décrits ci-dessus, de façon à synthétiser des nanoparticules de V_2O_3 on choisit un ratio VCl_3/KOH de 1/2. On effectue plusieurs synthèses à différentes températures et différents temps de façon à contrôler la taille des nanoparticules de V_2O_3 .

VCl_3 est mélangé avec 2 équivalents de KOH dans 5 g de $LiCl-KCl$ sous atmosphère inerte. Le mélange est alors broyé. Chaque mélange est chauffé 30 min 1h30 ou 3h à $450^\circ C$ sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées.

La diffraction des rayons X montre que pour chaque temps de synthèse on obtient pour seule phase cristalline V_2O_3 (Annexe 10). Pour les temps les plus courts la taille des nanoparticules évaluée par microscopie électronique à transmission et la taille des cristallites obtenue par diffraction des rayons X diminue (Figure 11, Tableau 4). Ainsi on peut exercer un certain contrôle de la cinétique de croissance des nanoparticules.

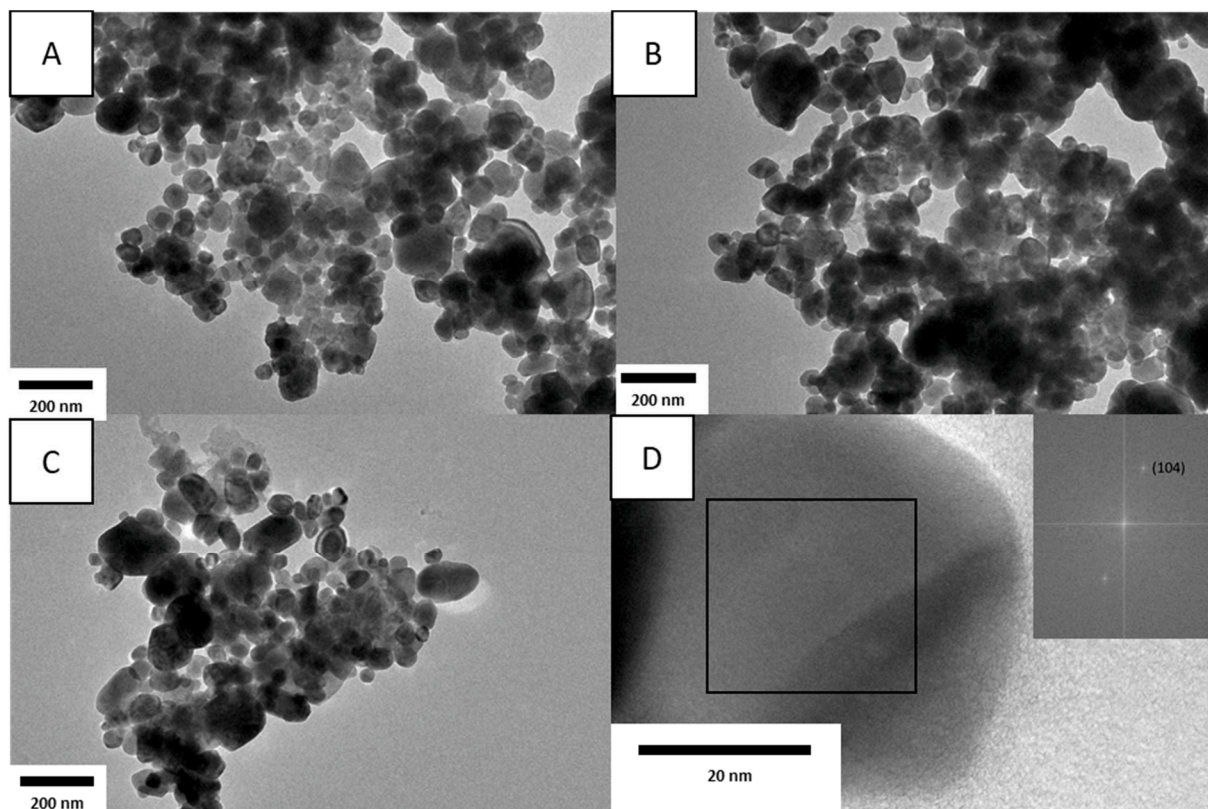


Figure 11. Clichés de microscopie électronique en transmission des poudres obtenues avec un ratio VCl_3/KOH de 1/2 à $450^\circ C$: (A) 30 min, (B) 1h30, (C) 3h dans LiCl-KCl, (D) Cliché HRTEM de l'échantillon à 3h.

Temps de synthèse	Taille moyenne des particules (MET)	Taille moyenne des cristallites (DRX)
3h	80 nm	41 nm
1h30	61 nm	27 nm
30 min	51 nm	23 nm

Tableau 4. Tailles de cristallites des nanoparticules de V_2O_3 en fonction du temps de synthèse.

III.3.2.4. Mécanisme de formation des nanoparticules de V_2O_3

Deux voies sont possibles pour la formation des nanoparticules de V_2O_3 . La première est la réaction en phase liquide des espèces solubilisées, c'est-à-dire le précurseur vanadium (III) et

les ions HO^- . La seconde voie implique une réaction à l'état solide entre VCl_3 et KOH lors du broyage ou lorsque le mélange LiCl-KCl est fondu et que les précurseurs sont dispersés sous forme de particules. De façon à étudier ces deux possibilités, deux expériences sont effectuées. La première est une réaction en sels fondus pour laquelle il n'y a pas de broyage mettant en contact VCl_3 et KOH . Chaque réactif est mélangé à LiCl-KCl (dans la moitié de la masse de sel totale) et broyé puis les deux mélanges précurseur/sel sont mélangés sans broyage. La seconde est une réaction sans sel où les deux réactifs sont broyés ensemble. Le mélange résultant est chauffé de la même façon que selon le protocole précédent.

Dans la première voie, VCl_3 est broyé avec 2.5g de LiCl-KCl et KOH avec 2.5g de LiCl-KCl . Les deux poudres sont ensuite récupérées et mélangées à la spatule avant d'être chauffées à 450°C pendant 3h. Dans la seconde voie VCl_3 est mélangé par broyage à KOH (ratio 1/2 sans ajout de sel. Une partie du mélange obtenu n'est pas chauffé et est directement analysé en diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée à l'aide d'un porte échantillon à cloche. L'autre partie est alors chauffée à 450°C pendant 3h puis la poudre obtenue lavée à l'eau et séchée sous vide.

La diffraction des rayons X montre que la phase obtenue par la première voie est V_2O_3 (Figure 12).

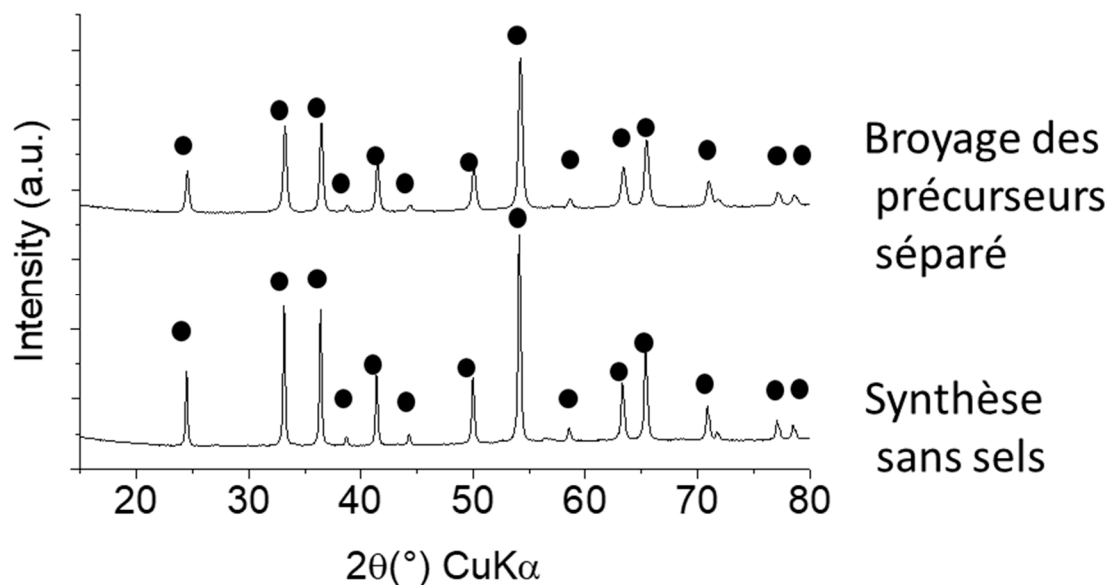


Figure 12. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec KOH (ratio 1/2) à $450^\circ C$ pendant 3h, pour des précurseurs broyés séparément et pour la synthèse en absence de sel fondu. Ronds : V_2O_3 .

Ainsi le broyage du mélange $VCl_3/KOH/LiCl/KCl$ et l'apport d'énergie mécanique qui en découle n'est pas nécessaire pour obtenir du V_2O_3 . Les phases cristallines observées dans le diffractogramme RX du mélange broyé sans sel avant chauffage sont KCl et KOH (Figure 13). La présence de KCl indique une réaction solide-solide entre VCl_3 et KOH pour donner vraisemblablement un (oxy)hydroxyde de vanadium amorphe. De plus la diffraction des rayons X montre que ce mélange après réaction pendant 3h à $450^\circ C$, lavage à l'eau et séchage conduit à V_2O_3 (Figure 12).

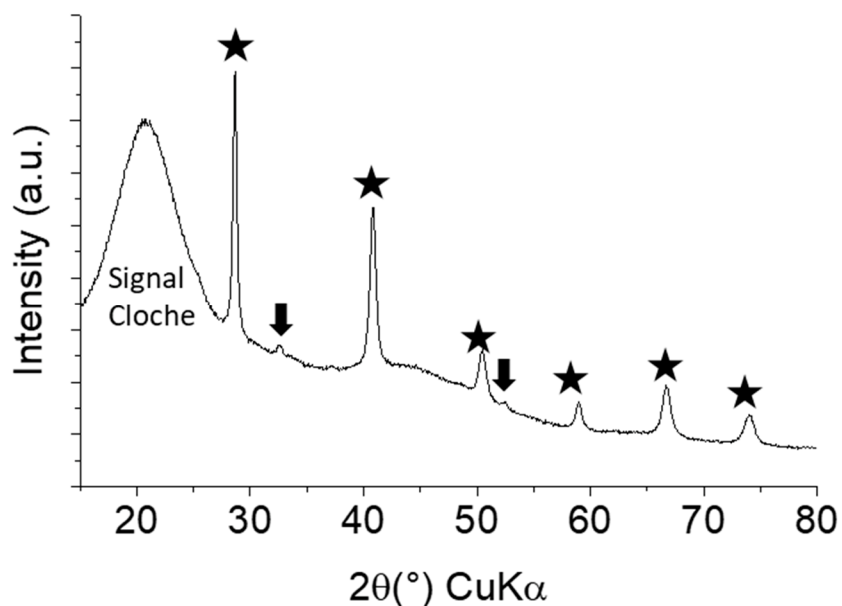


Figure 13. Diffractogramme RX sous atmosphère inerte de la poudre obtenue par broyage de VCl_3 avec KOH (ratio 1/2). Etoiles : KCl ; flèches : KOH. Le pic à $20^\circ C$ correspond au signal de la cloche utilisée pour la diffraction RX sous atmosphère inerte.

Les deux réactions étudiées c'est-à-dire la réaction d'un mélange VCl_3/KOH avec $VCl_3/KOH = 1/2$ dans LiCl-KCl où VCl_3 et KOH ne sont pas broyés ensemble et celle du même mélange mais sans sel mènent à la formation de nanoparticules de V_2O_3 . Avec ces données on ne peut donc pas attribuer un des chemins réactionnels proposés. La formation de V_2O_3 à partir de VCl_3 et KOH dans LiCl-KCl chauffé 3h à $450^\circ C$ peut se produire par réaction entre VCl_3 et KOH dissouts dans le solvant LiCl-KCl ou par formation d'un (oxo)hydroxyde de vanadium amorphe lors du broyage qui mène ensuite à la formation de V_2O_3 lors du chauffage. On peut néanmoins dire que la réaction peut se produire à l'état solide ($T_{fusion}(KCl) = 770^\circ C$) après broyage. Le solvant LiCl-KCl n'est pas nécessaire pour la formation de nanoparticules de V_2O_3 . Cette réaction se rapproche de la synthèse de V_2O_3 par mécano-chimie à partir de V_2O_5 et Na_2SO_3 . [28]

III.3.2.5. Système VCl_3/KOH dans LiI/KI

De façon à étudier la formation d'oxydes de vanadium en milieu sels fondus à des températures plus basses que celles utilisées dans les parties précédentes et ainsi espérer pouvoir contrôler la cinétique de formation et de croissance des nanoparticules, nous avons décidé d'utiliser un sel fondu à plus bas point de fusion. On choisit le mélange $LiI-KI$ à la composition eutectique qui possède une température de fusion de $286^\circ C$. On prend comme système d'étude le mélange VCl_3/KOH avec un ratio 1/2 qui donne des nanoparticules de V_2O_3 après réaction dans $LiCl-KCl$ à une température de $300^\circ C$, accessible dans $LiI-KI$ et pas dans $LiCl-KCl$ dont le point de fusion est $353^\circ C$. De façon à étudier l'effet du sel on effectue une synthèse à $450^\circ C$, la température usuellement utilisée pour les synthèses dans $LiCl-KCl$.

On mélange VCl_3 avec 2 équivalents de KOH dans 5 g de $LiI-KI$ sous atmosphère inerte. Le mélange est alors broyé. Chaque mélange est chauffé 30 min ou 3h à $300^\circ C$ ou 450° sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées sous vide.

La diffraction des rayons X montre que pour 30 min de réaction à $300^\circ C$ on obtient des pics non indexés d'après la base de données. Pour un temps ou une température de synthèse supérieure on obtient cette phase plus une phase V_2O_3 (Figure 14). Les images de microscopie électronique à transmission montrent qu'on obtient des nanofeuillets bien cristallisés. Pour une réaction de 3h à $300^\circ C$, on observe aussi ces feuillettes. Pour 30 min de réaction à $450^\circ C$ on observe des particules plus grosses (Figure 15).

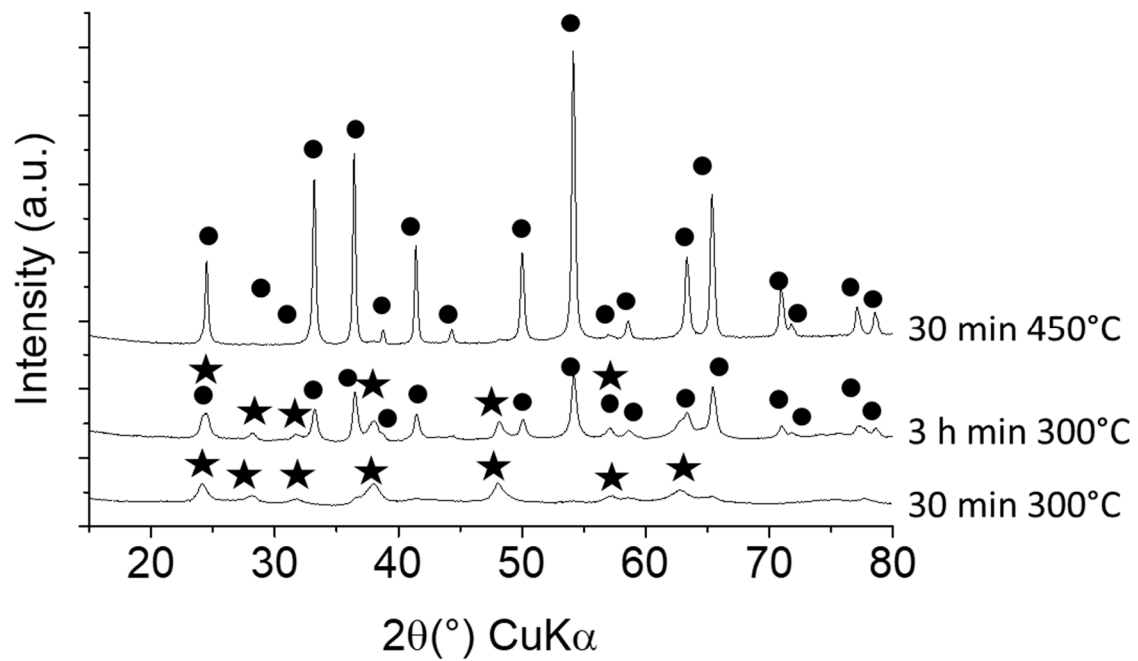


Figure 14. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec KOH (ratio 1/2) dans Li-KI à différentes températures et durées. Ronds : V_2O_5 , étoiles : phase non indexée.

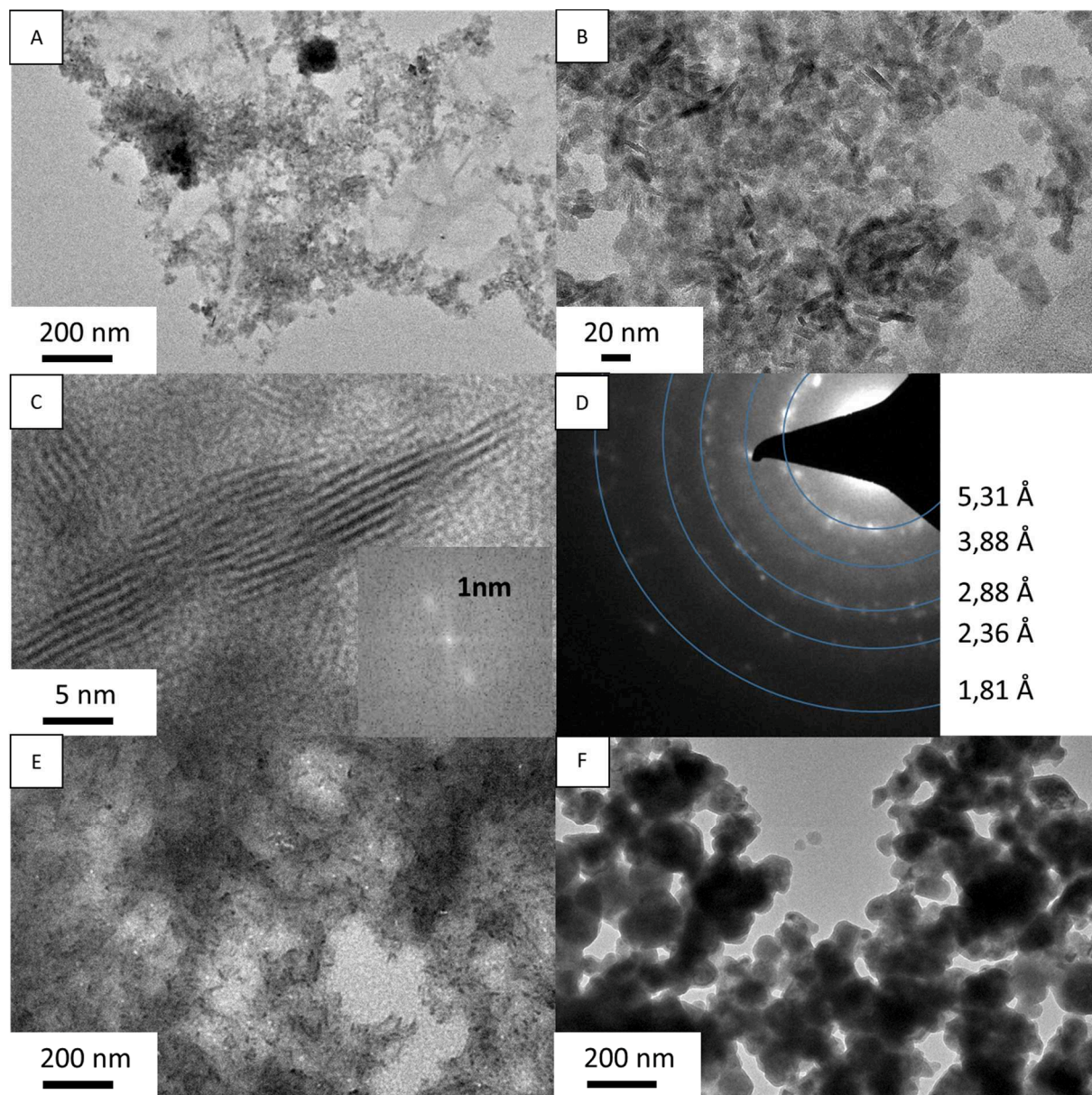


Figure 15. Clichés MET de la poudre obtenue par réaction de VCl_3 avec du KOH (ratio 1/2) dans $LiI-KI$ (A), (B) 30 min à $300^\circ C$, (C) Cliché HRTEM et FFT associée, (D) Diagramme de diffraction électronique, (E) 3h à $300^\circ C$, (F) 30 min à $450^\circ C$.

D'après l'analyse dispersive en énergie de la phase non indexée on observe très majoritairement les signaux de l'oxygène et du vanadium, une trace d'iode à hauteur de 0.8% atomique qui provient sans doute de traces de sel à la surface des particules mais pas de trace de potassium ou de chlorure. Cette méthode ne peut pas détecter les éléments légers ainsi on ne peut pas doser le lithium et l'oxygène dans cette phase (Figure 16). Le traitement thermique de cette phase

inconnue 5h à 600°C sous argon mène à une phase V_2O_3 uniquement (Figure 17A). Ce résultat ne permet pas d'affirmer que cette phase inconnue est composée uniquement d'oxygène et de vanadium. En effet lors d'un traitement en température les hydroxydes peuvent se déshydrater en formant des oxydes et les alcalins comme le lithium sont facilement réduits et peuvent donc s'évaporer. D'après ces résultats on peut dire que cette phase inconnue est un ((oxy)hydr)oxyde contenant du vanadium que les conditions de basse température et de temps de synthèse court ont permis d'isoler. Cette phase n'est pas non plus stable à l'air. En effet elle se dégrade progressivement en une autre phase inconnue (Figure 17B). Des analyses XPS et d'analyses élémentaires sont nécessaires afin de progresser dans l'identification de ce nouveau solide nanostructuré.

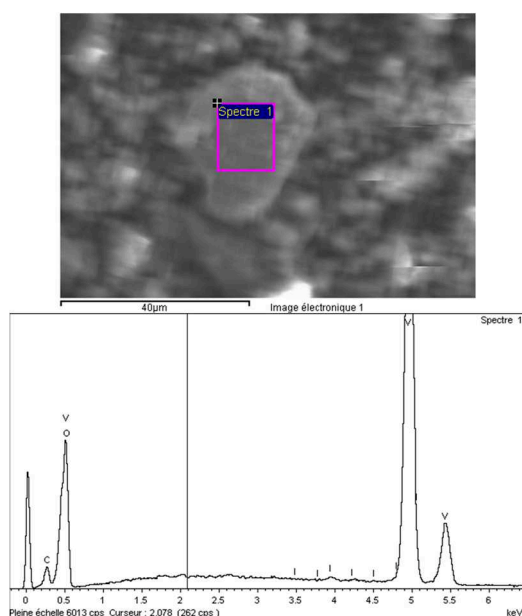


Figure 16. Analyse dispersive en énergie de la phase inconnue obtenue par réaction de VCl_3 avec du KOH (ratio 1/2) dans LiI-KI 30 min à 300°C.

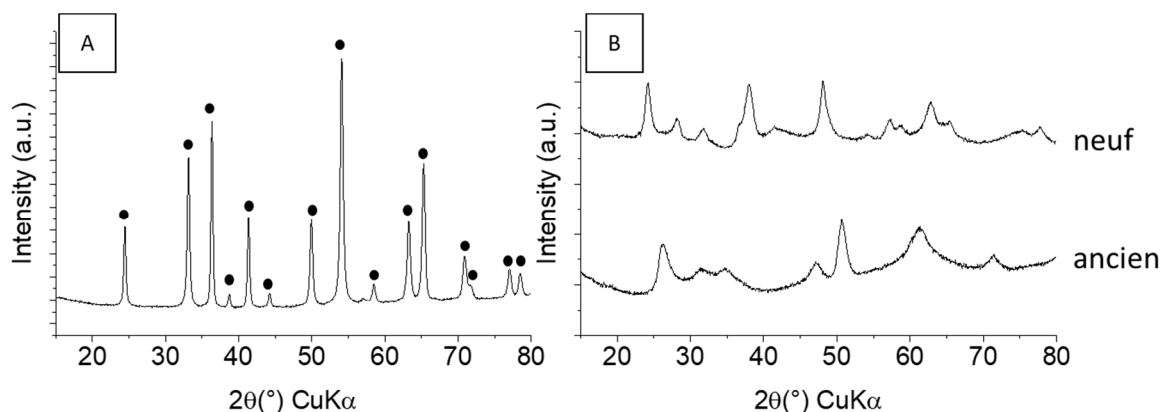


Figure 17. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl_3 avec du KOH (ratio 1/2) dans Li-KI 30 min à 300°C : (A) Après 6h à 500°C sous argon Ronds : V_2O_3 (B) comparaison entre échantillon neuf et après 1 an sous air.

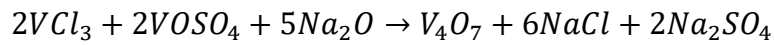
III.3.3. Vers la synthèse de nanoparticules d'oxydes de vanadium à valence mixte à partir de précurseur V(III) et V(IV)

En appliquant une voie de synthèse similaire à celle utilisée pour synthétiser des oxydes de vanadium (III), c'est à dire la réaction entre un sel de vanadium (III) et une source d'oxygène non oxydante, on propose de former des oxydes de vanadium à valence mixte en faisant réagir un mélange de sels de vanadium (IV) et de vanadium (III) avec une base selon Lux-Flood non oxydante. On sélectionne VCl_3 comme précurseur de V(III). On ne peut pas choisir le chlorure correspondant VCl_4 comme précurseur de V(IV) puisque celui-ci possède une température d'ébullition de 154°C et s'évaporerait lors des réactions en sels fondus. On lui préférera donc VOSO_4 qui se décompose à 105°C .

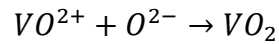
III.3.3.1. Étude de la réactivité de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vis-à-vis de VCl_3

VCl_3 est mélangé avec $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et Na_2O dans 5 g de LiCl-KCl sous atmosphère inerte. Le ratio $\text{VCl}_3/\text{VOSO}_4$ est de 1/1. Le mélange est alors broyé puis chauffé 30 min à 380°C sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées sous vide.

Le but de cette expérience était initialement de synthétiser une phase de Magnéli du vanadium : V_4O_7 qui contient autant de V(IV) que de V(III) selon l'équation :



Cependant la diffraction des rayons X montre qu'on obtient une phase pure de VO_2 (M) (Figure 18). On propose la réaction de formation de VO_2 à partir des ions $V^{(IV)}O^{2+}$ et des ions O^{2-} selon :



Dans ce cas tout le V(III) introduit a dû être oxydé en V(IV) lors de la synthèse. Cela peut signifier que les ions SO_4^{2-} ne sont pas spectateurs et oxydent le vanadium (III).

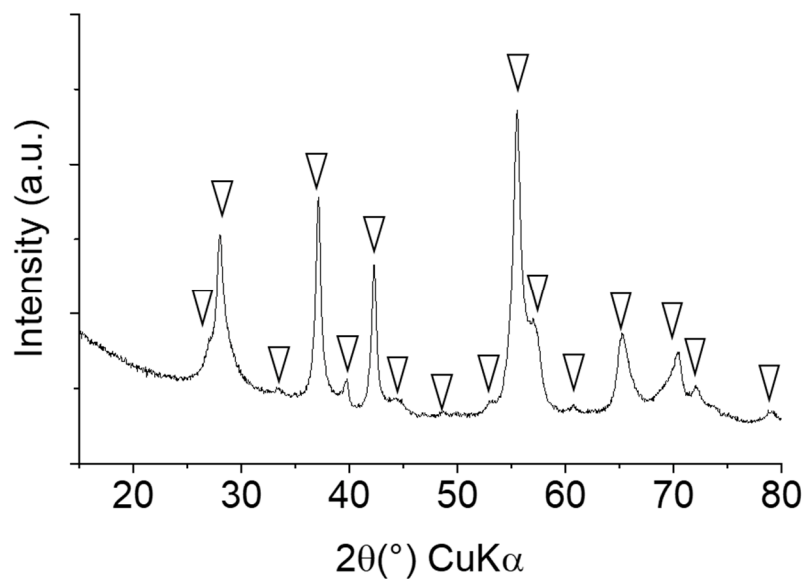
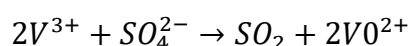


Figure 18. Diffractogramme RX de la poudre obtenue par réaction de $VCl_3/VOSO_4,5H_2O/Na_2O$ (ratio 1/1/2,5) dans LiCl-KCl 30 min à 380°C. Triangle : VO_2 (M).

De façon à valider la théorie selon laquelle les ions SO_4^{2-} réagissent avec les ions V^{3+} on fait réagir VCl_3 avec Na_2SO_4 dans les mêmes conditions de synthèse.

VCl₃ est mélangé avec Na₂SO₄ et Na₂O dans 5 g de LiCl-KCl sous atmosphère inerte. Le mélange est alors broyé puis chauffé 30 min à 380°C sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées sous vide.

La réaction de VCl₃ avec l'ion sulfate est mise en évidence par le dégagement dans le milieu réactionnel d'un gaz qui en bullant dans une solution de KMnO₄ la décolore. C'est une méthode de détection classique de SO₂ dans laquelle on observe la réduction des ions MnO₄⁻ en Mn²⁺ par SO₂. Ce gaz ne provient pas de la décomposition thermique de Na₂SO₄ car celle-ci produit SO₃, un gaz qui ne réduit pas les ions MnO₄⁻. [38] Pour la réaction d'oxydation de V³⁺ on propose ainsi l'équation :



III.3.3.2. Synthèse de V₅O₉ en sels fondus

De façon à synthétiser les différents oxydes à valence mixte, on doit tenir compte de l'action oxydante des ions sulfates lors de l'écriture des équations bilan de leur formation (Tableau 5).

Phases	Ratio V(IV)/V(III)	Équations Bilan
V ₄ O ₇	1/1	$5VCl_3 + VOSO_4 + \frac{15}{2}Na_2O \rightarrow \frac{6}{4}V_4O_7 + SO_2 + 15NaCl$
V ₅ O ₉	3/2	$4VCl_3 + VOSO_4 + 6Na_2O \rightarrow V_5O_9 + SO_2 + 12NaCl$
V ₆ O ₁₁	3/1	$3VCl_3 + VOSO_4 + \frac{9}{2}Na_2O \rightarrow \frac{4}{6}V_6O_{11} + SO_2 + 9NaCl$

Tableau 5. Équations bilans de la formation de certaines phases de Magnéli à partir de VCl₃, VOSO₄ et Na₂O.

VCl₃ est mélangé avec VOSO₄, 5H₂O et Na₂O dans 5 g de LiCl-KCl sous atmosphère inerte. Le ratio VCl₃/VOSO₄/Na₂O est de 3/1/4.5, 4/1/6 et 5/1/7.5 ou 10/1/7.5. Ces valeurs correspondent aux proportions stœchiométriques des réactions détaillées dans le Tableau 5. Les mélanges sont alors broyés puis chauffés 30 min à 380°C sous flux d'argon. Après refroidissement les particules sont lavées et séchées.

La diffraction des rayons X montre que pour un ratio $\text{VCl}_3/\text{VOSO}_4$ de 5/1 on obtient un mélange de V_2O_3 et de V_5O_9 . Pour une quantité de VCl_3 plus importante la phase de V_5O_9 disparaît au profit de la phase V_2O_3 ce qui est cohérent avec le fait qu'on augmente la proportion de vanadium (III) dans le milieu réactionnel. Pour un ratio $\text{VCl}_3/\text{VOSO}_4$ de 4/1 qui selon la théorie devrait donner V_5O_9 , on obtient une phase qui n'est pas indexable d'après les bases données. Pour un ratio de 3/1 on obtient une phase non répertoriée différente (Figure 19). V_5O_9 est la seule phase de Magnéli du vanadium obtenue par cette méthode mais elle n'est pas pure. La taille des cristallites calculée à partir de l'élargissement des pics correspondant à V_5O_9 est de 22 nm. La microscopie électronique à transmission montre qu'on obtient des nanoparticules entre 50 et 100 nm. (Figure 20)

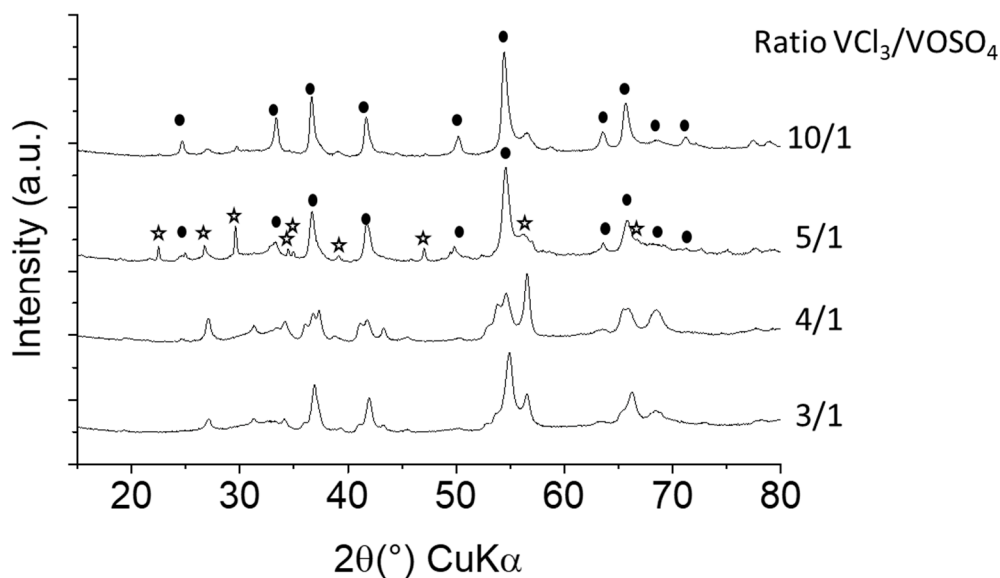


Figure 19. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de $\text{VCl}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ avec différents ratio dans LiCl-KCl 30 min à 380°C . Ronds : V_2O_3 , étoiles : V_5O_9 .

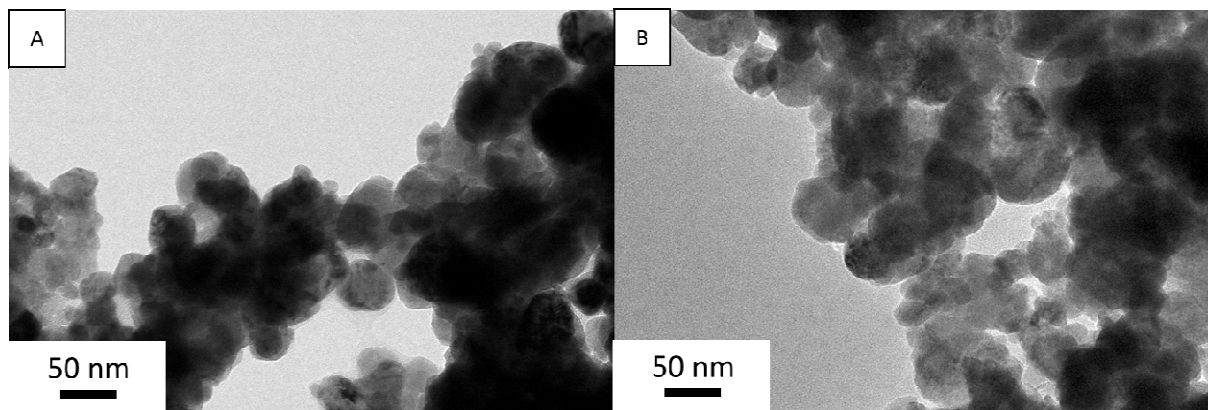


Figure 20. Clichés MET des poudres obtenues par réaction de $VCl_3/VOSO_4 \cdot 5H_2O/Na_2O$ avec différents ratios dans LiCl-KCl 30 min à $380^\circ C$: (A) 5/1, (B) 4/1.

III.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de V_2O_3 par réaction de VCl_3 et de KOH en milieu sels fondus (LiCl-KCl). L'influence du temps de synthèse et du ratio entre réactifs a été étudiée et des considérations sur le mécanisme de formation des particules ont été présentées. Cette méthode a aussi permis la synthèse d'un solide non répertorié contenant du vanadium et de l'oxygène à plus basse température dans un autre sel (Li-KI). Nous avons aussi posé les bases de la synthèse d'une phase de Magnéli du vanadium (V_5O_9) à partir de précurseurs de V(III) et V(IV). Des études complémentaires sur ce système sont requises pour d'une part isoler les nanoparticules de V_5O_9 et d'autre part identifier la phase non répertoriée.

Bibliographie

- [1] A. Bergerud, S. M. Selbach, and D. J. Milliron, "Oxygen Incorporation and Release in Metastable Bixbyite V_2O_3 Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6147–6155, 2016.
- [2] Y. Xu, L. Zheng, C. Wu, F. Qi, and Y. Xie, "New-phased metastable V_2O_3 porous urchinlike micronanostructures: Facile synthesis and application in aqueous lithium ion batteries," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, pp. 384–391, 2011.
- [3] A. Pergament, G. Stefanovich, and A. Velichko, "Oxide Electronics and Vanadium Dioxide Perspective: A Review," *J. Sel. Top. Nano Electron. Comput.*, vol. 1, no. 1, pp. 24–43, 2013.
- [4] S. Populoh, "Investigation of the Mott transition in chromium doped V_2O_3 by means of ultrasound and thermopower experiments," 2009.
- [5] N. Bahlawane and D. Lenoble, "Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 20, no. 7–9, pp. 299–311, 2014.
- [6] G. Xu, X. Wang, X. Chen, and L. Jiao, "Facile synthesis and phase transition of V_2O_3 nanobelts," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 23, pp. 17782–17785, 2015.
- [7] H. Liu, Y. Wang, H. Li, W. Yang, and H. Zhou, "Flowerlike Vanadium Sesquioxide: Solvothermal Preparation and Electrochemical Properties," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 15, pp. 3273–3280, 2010.
- [8] H. J. Song, M. Choi, J. C. Kim, S. Park, C. W. Lee, S. H. Hong, and D. W. Kim, "Li-electroactivity of thermally-reduced V_2O_3 nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 180, pp. 243–246, 2016.
- [9] Y. Zhang, J. Zhang, J. Nie, Y. Zhong, X. Liu, and C. Huang, "Facile synthesis of V_2O_3/C composite and the effect of V_2O_3 and V_2O_3/C on decomposition of ammonium perchlorate," *Micro Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, p. 782, 2012.

- [10] M. Wu, X. Lin, Y. Wang, L. Wang, W. Guo, D. Qi, X. Peng, A. Hagfeldt, M. Gratzel, and T. Ma, "Economical Pt-free catalysts for counter electrodes of dye-sensitized solar cells," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 7, pp. 3419–3428, 2012.
- [11] W. C. Oh and M. L. Chen, "The improved photocatalytic properties of methylene blue for $V_2O_3/CNT/TiO_2$ composite under visible light," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2010, pp. 19–23, 2010.
- [12] G. Andersson, "Studies of Vanadium Oxides," *Acta Chem. Scand*, vol. 8, no. 9, pp. 1599–1606, 1954.
- [13] J. Chen, X. Liu, and Z.-X. Su, "Facile synthesis and characterisation of dandelion-like V_2O_3 core-shell microspheres," *Micro Nano Lett.*, vol. 6, no. 3, p. 102, 2011.
- [14] F. Sediri and N. Gharbi, "Hydrothermal synthesis and characterization of V_2O_3 ," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 123, no. 2, pp. 136–138, 2005.
- [15] X. Li, J. Fu, Z. Pan, J. Su, J. Xu, B. Gao, X. Peng, L. Wang, X. Zhang, and P. K. Chu, "Peapod-like V_2O_3 nanorods encapsulated into carbon as binder-free and flexible electrodes in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 331, pp. 58–66, 2016.
- [16] Y. Bai, P. Jin, S. Ji, H. Luo, and Y. Gao, "Preparation and characterization of V_2O_3 micro-crystals via a one-step hydrothermal process," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 7, pp. 7803–7808, 2013.
- [17] N. Pinna, J. F. Hochepped, M. Niederberger, and M. Gregg, "Chemistry and physics of metal oxide nanostructures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 19, p. 3607, 2009.
- [18] Q. Li, Y. Xue, and Y. Qian, " V_2O_3 ultrathin nanosheets: Controlled synthesis and electrical properties," *Mater. Lett.*, vol. 130, pp. 198–201, 2014.
- [19] N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger, "A novel nonaqueous route to V_2O_3 and Nb_2O_5 nanocrystals," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 250, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 211–213, 2004.

- [20] Z. Zhan, X. Liu, H. Li, M. Fan, and C. Huang, "Facile synthesis of V_2O_3 nanobelts by the transformation of $VO_2(B)$ with controllable phase transition property," *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 214–216, 2016.
- [21] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, and R. Seshadri, " $VO_2(B)$ nanorods: Solvothermal preparation, electrical properties, and conversion to rutile VO_2 and V_2O_3 ," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 25, pp. 4362–4367, 2009.
- [22] K. Zhang, X. Sun, G. Lou, X. Liu, H. Li, and Z. Su, "A new method for preparing V_2O_3 nanopowder," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 22, pp. 2729–2731, 2005.
- [23] J. S. Ke, S. F. Weng, M. C. Wu, and C. S. Lee, "Controlled synthesis of $VO_2(R)$, $VO_2(B)$, and V_2O_3 vanadium-oxide nanowires," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 7, 2013.
- [24] X. Liu, Y. Zhang, S. Yi, C. Huang, J. Liao, H. Li, D. Xiao, and H. Tao, "Preparation of V_2O_3 nanopowders by supercritical fluid reduction," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 56, no. 2, pp. 194–200, 2011.
- [25] F. Y. Kong, M. Li, D. B. Li, Y. Xu, Y. X. Zhang, and G. H. Li, "Synthesis and characterization of V_2O_3 nanocrystals by plasma hydrogen reduction," *J. Cryst. Growth*, vol. 346, no. 1, pp. 22–26, 2012.
- [26] J. Qi, G. Ning, and Y. Zhao, "Synthesis and characterization of V_2O_3 microcrystal particles controlled by thermodynamic parameters," *Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 535–543, 2010.
- [27] Z. Yang, P. Cai, L. Chen, Y. Gu, L. Shi, A. Zhao, and Y. Qian, "A facile route to VN and V_2O_3 nanocrystals from single precursor NH_4VO_3 ," *J. Alloys Compd.*, vol. 420, no. 1–2, pp. 229–232, 2006.
- [28] P. Billik, A. Cigáň, M. Čaplovičová, M. Škrátek, A. Dvurečenskij, M. Majerová, R. Bystrický, P. Antal, and J. Maňka, " V_2O_3 nanocrystals prepared by mechanochemical-thermal reduction and their magnetic properties," *Mater. Lett.*, vol. 110, pp. 24–26, 2013.
- [29] C. Zheng, X. Zhang, S. He, Q. Fu, and D. Lei, "Preparation and characterization of

- spherical V₂O₃ nanopowder,” vol. 170, pp. 221–226, 2003.
- [30] D. Weber, C. Wessel, C. Reimann, C. Schwickert, A. Müller, T. Ressler, R. Pöttgen, T. Bredow, R. Dronskowski, and M. Lerch, “Anosovite-type V₃O₅: A new binary oxide of vanadium,” *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 15, pp. 8524–8529, 2012.
- [31] R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, and R. F. Haglund, “Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 22, p. 224113, 2002.
- [32] A. Bergerud, R. Buonsanti, J. L. Jordan-Sweet, and D. J. Milliron, “Synthesis and Phase Stability of Metastable Bixbyite V₂O₃ Colloidal Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 3172–3179, 2013.
- [33] S. Perera, N. Zelenski, and E. G. Gillan, “Synthesis of nanocrystalline TiO₂ and reduced titanium oxides via rapid and exothermic metathesis reactions,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 2381–2388, 2006.
- [34] X. Liu, N. Fechler, and M. Antonietti, “Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, p. 8237, 2013.
- [35] W. M. Hickam, B. J. Von Hoene, R. G. Charles, and W. M. Hickam, “Thermal Decomposition of metal acetylacetonates mass spectrometers studies,” pp. 1098–1101.
- [36] D. Dollimore, “The thermal decomposition of oxalates. A review,” *Thermochim. Acta*, vol. 117, pp. 331–363, 1987.
- [37] S. Das, X. Zong, A. Niazi, D. C. Johnston, C. Typically, and C. Liv, “Phase Relations in the Li₂O-V₂O₃-V₂O₅ System at 700°C: Correlations with Magnetic Defect Concentration in Heavy Fermion LiV₂O₄,” *Cond. Mat.*, vol. 50011, pp. 3–8, 2018.
- [38] K. Kumar, N. D. Smith, T. Lichtenstein, and H. Kim, “Electrochemical studies of molten sulfates in LiCl-KCl-Na₂SO₄ at 700°C,” *Corros. Sci.*, vol. 133, no. December 2016, pp. 17–24, 2018.

Chapitre IV : Réactivité orthogonale des polymorphes de TiO₂, son emploi pour la synthèse et l'étude de la réactivité de surface de nanoparticules de phases de Magnéli

Ce chapitre traite d'une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de phases de Magnéli qui n'utilise pas les sels fondus mais la combinaison de techniques d'encapsulation avec la réactivité orthogonale des polymorphes rutile et anatase de TiO_2 vis-à-vis de leur transformation en phases de Magnéli et de leur dissolution dans l'acide fluorhydrique. Les matériaux sont synthétisés par réduction de nanoparticules cœur-coquille TiO_2 rutile- SiO_2 préformées par du dihydrogène à haute température (1050°C), puis par dissolution dans l'acide fluorhydrique de la coquille de silice et des nanoparticules d'anatase utilisées comme diluant. L'état de surface ainsi que la réactivité de surface par rapport à O_2 et H_2 à des températures de ($350\text{-}390^\circ\text{C}$) des nanoparticules de Ti_4O_7 et Ti_6O_{11} ainsi obtenues est étudiée par spectroscopie de photoélectron X sous pression proche de l'ambiante. Pour ce faire des profils de profondeur du degré d'oxydation moyen du titane sont mesurés. Enfin les propriétés de conduction des particules sont évaluées grâce aux données d'XPS. L'ensemble de cette étude fait l'objet d'un manuscrit soumis à l'heure de la rédaction de ce mémoire. Ce manuscrit constitue ce quatrième chapitre.

Nesting strategy towards carbon-free nanoparticles of titanium Magnéli phases and their surface states

Elham Baktash, Jérôme Capitolis, Lionel Tinat, Clément Larquet, Tsou Hsi Camille Chan Chang, Jean-Jacques Gallet, Fabrice Bournel, Clément Sanchez, Sophie Carencu, David Portehault

Magnéli phases Ti_nO_{2n-1} ($3 < n \leq 10$) are mixed Ti^{4+}/Ti^{3+} oxides that gain attention due to the stability of their conduction properties in harsh acid-base conditions. When implemented into devices for water remediation or electrochemical energy storage and conversion, Magnéli phases are usually nanostructured and exposed to various environments. Therefore, understanding the surface reactivity of Magnéli phases is of prime importance. Such studies require the synthesis of nanoparticles with high surface-to-volume ratio without contamination from eg. carbonaceous moieties, which are often detected as a result of synthesis protocols. Herein we address the synthetic and characterization challenges by first developing a new synthetic approach towards 50 nm carbon-free Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} nanoparticles through the reduction of TiO_2 rutile nanoparticles with H_2 at ~ 1000 °C. To avoid extensive crystal growth, we combine silica templating with anatase TiO_2 nanoparticles as diluting agents that show distinct reactivity versus H_2 compared to rutile nanoparticles. After washing of the growth-restricting medium, the purified freestanding particles are studied with synchrotron radiation-based X-ray Photoelectron Spectroscopy to obtain quantitative depth profiles of the Ti oxidation state after exposure to different atmospheres. In all cases, the particles bear oxidized surfaces with lower conductivity than the core. This finding sheds a new light on the charge transfer properties of these materials.

Introduction

Titanium oxides Ti_nO_{2n-1} ($4 \leq n \leq 10$), so-called titanium Magnéli phases, were discovered in the 1950's¹ and experience since the 2010's a renewal of interest owing to their large conductivity and good stability, related to the mixed Ti^{4+}/Ti^{3+} valences and to their oxide nature, respectively. These properties have prompted the study of Magnéli phases in the late years as conductive scaffolds to be used in harsh conditions as cathodes for aprotic lithium-air²⁻⁴ and lithium-sulfur batteries,⁵⁻⁸ anodes for alcohols oxidation^{9,10} and microbial fuel cells¹¹ as well as water remediation membranes.^{12,13} Superconductivity has also been recently evidenced in an epitaxially grown Magnéli phase.¹⁴ Most of these studies not only take benefit from the conductivity of Magnéli phases, especially metallic Ti_4O_7 , they also rely on their surface properties. For

instance, many authors attribute the enhanced cyclability of Ti_4O_7 -sulfur electrodes of Li-S batteries to the chemical bonding between sulfur atoms and Ti atoms at the surface of the Ti_4O_7 electrodes.⁵⁻⁷ Likewise, Ti_4O_7 is considered as electrocatalyst² or electrocatalyst support^{3,4} for air electrodes of Li-air batteries owing to their surface stability. For these reasons, increased surface-to-volume ratio is sought through nanostructuring, which emphasizes the importance of deep scrutinization of the composition and reactivity of Magnéli oxide surfaces. Although X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) has shown that Ti^{4+} and Ti^{3+} coexist at the surface of Magnéli materials,^{4,6,9,11,15} only two reports suggest surface oxidation of Ti_4O_7 materials,^{2,8} but precise evaluation of surface states is lacking, so that the conduction and sorption properties of few nm-thick surface layers remain mostly a black box.

Nanostructured Magnéli phases can be produced by several approaches, including reduction of TiO_2 by Zr oxygen sponges¹⁶ or plasmas.¹⁷ However, most of the materials reported above are produced by two main separate ways. The first pathway relies on carbothermal reduction of TiO_2 at ~ 800 - 1100 °C. It unavoidably produces carbon residues, accounting for 2 to ~ 20 wt. % of the samples.^{5,7,8,18-21} These residues confine the oxide during the transformation of TiO_2 into Magnéli phases and enable recovering nanostructured materials. However, carbonaceous moieties are present at the surface of the Magnéli material. They can interfere in the oxide-electrolyte or oxide-sulfur/polysulfide interactions, thus making it difficult to draw conclusions about the respective role of the surfaces of the oxide and of the carbonaceous components. The second approach uses reduction of stoichiometric TiO_2 by dihydrogen at elevated temperature ~ 800 - 1100 °C.^{3,4,6,11,13} In this route, crystal growth is difficult to restrain and leads to materials with submicronic length scale.^{6,11,13} Attempts to limit grain growth by silica templating^{3,4,15} encountered only limited success, leading mostly to 100-300 nm spheres^{3,4} after dissolution of the silica coating.

Herein we propose an alternative method to produce carbon-free Magnéli nanoparticles (**Figure 1**) by reduction of a low cost commercial TiO_2 product, so-called P25, a mixture of nanoparticles of anatase and rutile TiO_2 polymorphs. In order to avoid extensive crystal growth during the crystallization of Magnéli phases, the approach takes benefit from silica templating and from the mechanism of formation of Magnéli phases, which occurs only in the rutile component through topotactic transformation. Therefore, anatase particles act only as diluting agents to further limit particle sintering. On the opposite, anatase particles can be selectively dissolved during a post treatment with hydrofluoric acid, in order to isolate the Magnéli nanoparticles. We then use these carbon-free nanoparticles as models to assess surface reactivity. Surface states are quantitatively probed by synchrotron radiation-based XPS for the pristine nanoparticles and after exposure to different atmospheres.

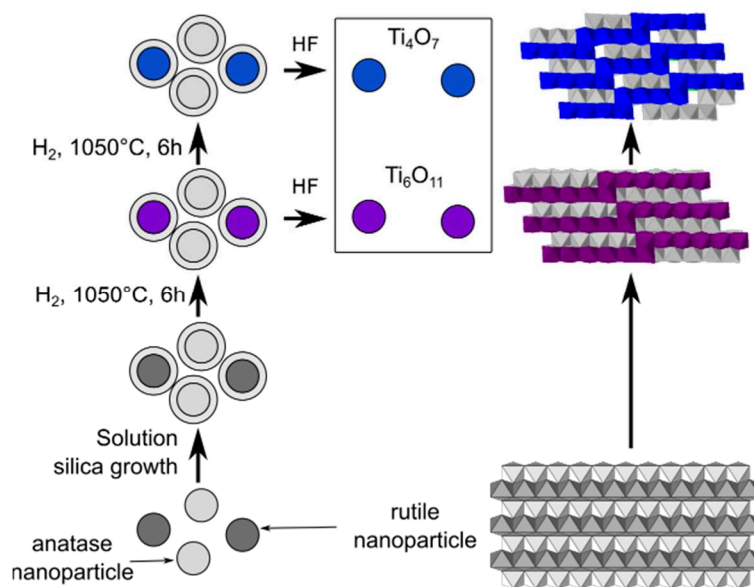


Figure 1. Scheme of the carbon-free process developed herein for the synthesis of freestanding nanoparticles of Magnéli phases. The approach combines silica templating, selective transformation of rutile TiO₂ into Magnéli phases, inability of the anatase polymorph to transform into Magnéli phases and selective solubilisation of silica and anatase into an aqueous solution of hydrofluoric acid.

Results and discussion

1. Synthesis and characterization of carbon-free Magnéli nanoparticles

Commercially available P25 titania was used as titanium precursor. This powder contains a mixture of anatase and rutile TiO₂ (80 wt. % anatase and 20 wt. % rutile) with ~35 nm particle size as shown by transmission electron microscopy (TEM) (**Figure 2a**). Silica-coated TiO₂ nanoparticles were prepared *via* the Stöber method²² from tetraethyl orthosilicate as silica precursor added to an alcoholic suspension of P25 in basic conditions. TEM (**Figure 2b**) confirms that TiO₂-SiO₂ core-shell nanoparticles are obtained, with an 8 nm-thick silica shell. These particles were dried and the powders were heated at 1050 °C under reducing atmosphere (H₂/Ar, 5/95 vol. %) for 3, 6, 9 and 12 h. TEM (**Figure 2c-e**) shows that nanoparticles are obtained at 6 h and 12 h, still with some surrounding silica. HRTEM (**Figure 2d, f**) indicates that the particles are made of Ti₆O₁₁ and Ti₄O₇ at 6 and 12 h, respectively. This is confirmed by powder X-Ray Diffraction (XRD, **Figure 3**) that also indicates minor amounts of crystalline anatase TiO₂ with Ti₄O₇. As

expected, increasing the reduction time yields further reduction, from the semiconductor Ti_6O_{11} Magnéli phase to metallic Ti_4O_7 (**Figures 2 and 3**). The stability of anatase, not the most stable polymorph in the bulk phase, suggests that some anatase nanoparticles are sufficiently stable to stand harsh thermal conditions. Indeed, anatase becomes the most stable polymorph of TiO_2 for nanoparticles smaller than ~ 10 nm.²³ Then, in the size range of P25 particles, the relative stabilities of anatase and rutile are close and yield coexistence of both polymorphs. As anatase particles growth is restricted by the silica coating, the smallest TiO_2 particles are stable in the anatase polymorph and do not convert into TiO_2 rutile. Rutile is a crucial intermediate for the formation of Magnéli phases through topotactic transformation by formation of shear planes (**Figure 1**),^{18,19,24} so that hindering its formation also hinders the formation of Magnéli phases. Both silica and anatase dissolve in an hydrofluoric acid solution, while rutile TiO_2 phase does not react.²⁵ Because of the structural similarity between rutile and Magnéli phases, one can expect similar inertness versus hydrofluoric acid. Therefore, the samples were treated with an aqueous HF solution of diluted hydrofluorhydric acid (5 % vol.) to remove anatase and silica by-products. After washing, anatase remained only as minor impurity, while the Magnéli crystal structures were preserved (**Figure 3**). No particle smaller than 10 nm could be distinguished by TEM (**Figures 4 and 5**) and silicon was not anymore detected by XPS. HRTEM images and Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns are fully indexed along the Ti_6O_{11} (**Figure 4**) and Ti_4O_7 (**Figure 5**) structures, respectively. The size distributions (**Figures 4 and 5**) for both Ti_6O_{11} and Ti_4O_7 samples indicate that the nanoparticle size increased after treatment at high temperature, with distribution maxima for diameters of *ca.* ~ 50 nm. The occurrence of minor amounts of particles larger than 80 nm suggests that at 1050 °C, the silica coating experiences local rearrangements and does not act as a perfect barrier against particle growth. However, severe particle growth of the titanium oxide particles is clearly limited thanks to the combined action of silica and anatase particles against sintering. Indeed, a reference sample produced by heat treatment for 12 h of pure rutile nanoparticles embedded in silica yield particles larger than 100 nm in average (**Figure S1**). Hence, non- reactive anatase nanoparticles are crucial for hindering Magnéli particles sintering through a dilution effect. Overall, the Magnéli oxides Ti_6O_{11} and Ti_4O_7 can be obtained as crystalline nanoparticles of 50 nm, respectively.

In order to assess the surface reactivity of the silica-free Magnéli nanoparticles versus different atmospheres, we have probed the average oxidation state of titanium near the surface by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) induced by synchrotron radiation. Adjusting the incident energy enabled tuning the probed depth and then retrieving depth profiles of Ti oxidation state.²⁶

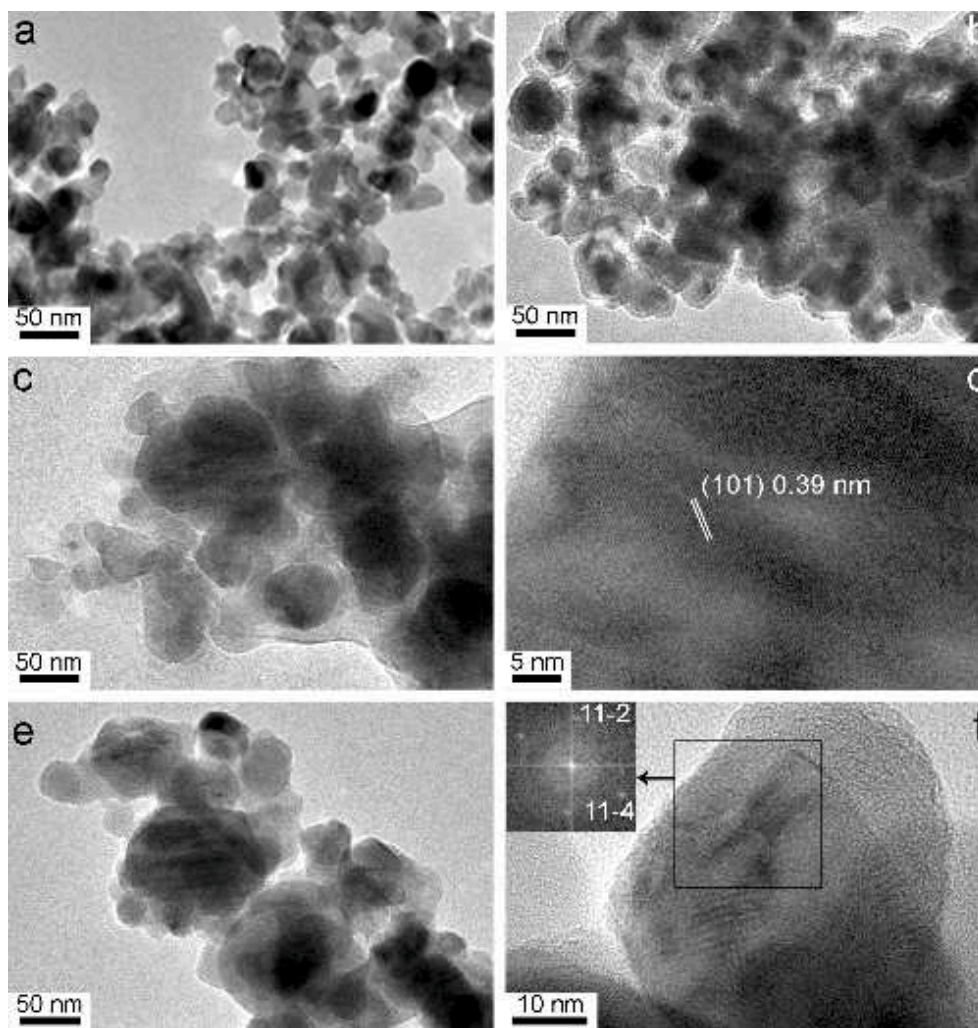


Figure 2. TEM images of (a) TiO₂ P25 nanoparticles, (b) TiO₂-SiO₂ core-shell particles. TEM (c) and HRTEM (d) of Ti₆O₁₁ particles embedded into silica after thermal treatment (6 h). TEM (e) and HRTEM (f) of Ti₄O₇ particles embedded into silica after thermal treatment (12 h).

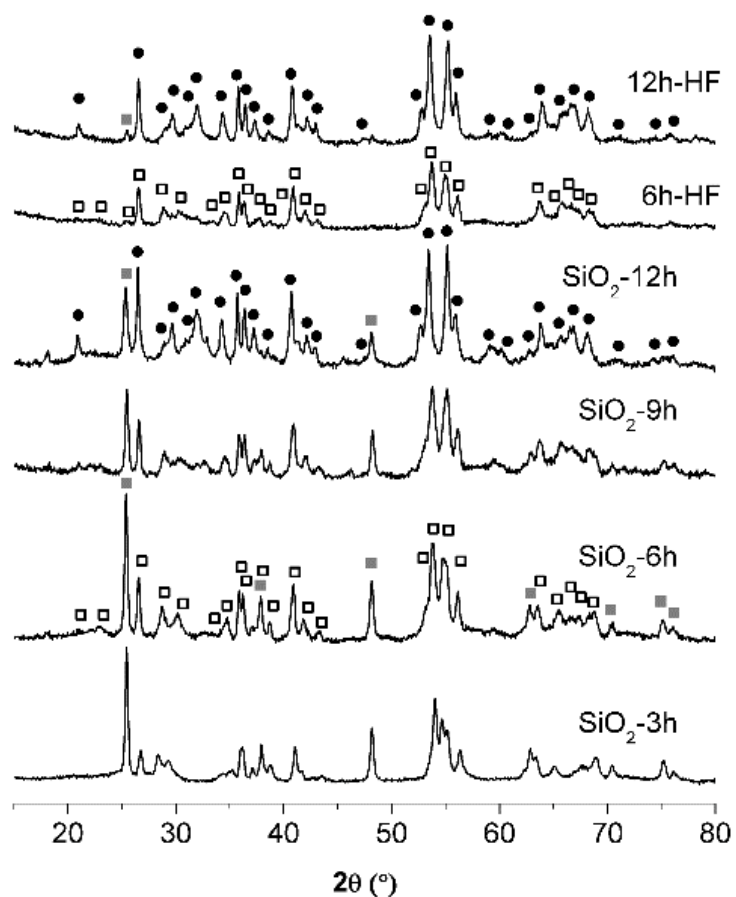


Figure 3. Powder XRD patterns of titanium oxide particles embedded into silica after heat treatment under H₂ (5 vol. % in argon) during 3 h, 6 h, 9 h and 12 h. The samples obtained at 6 h and 12 h have been treated in hydrofluoric acid 5 vol. % in order to recover Ti₆O₁₁ and Ti₄O₇ nanoparticles, respectively. The peaks are indexed according to anatase TiO₂ (gray squares), Ti₆O₁₁ (empty squares), Ti₄O₇ (full dots).

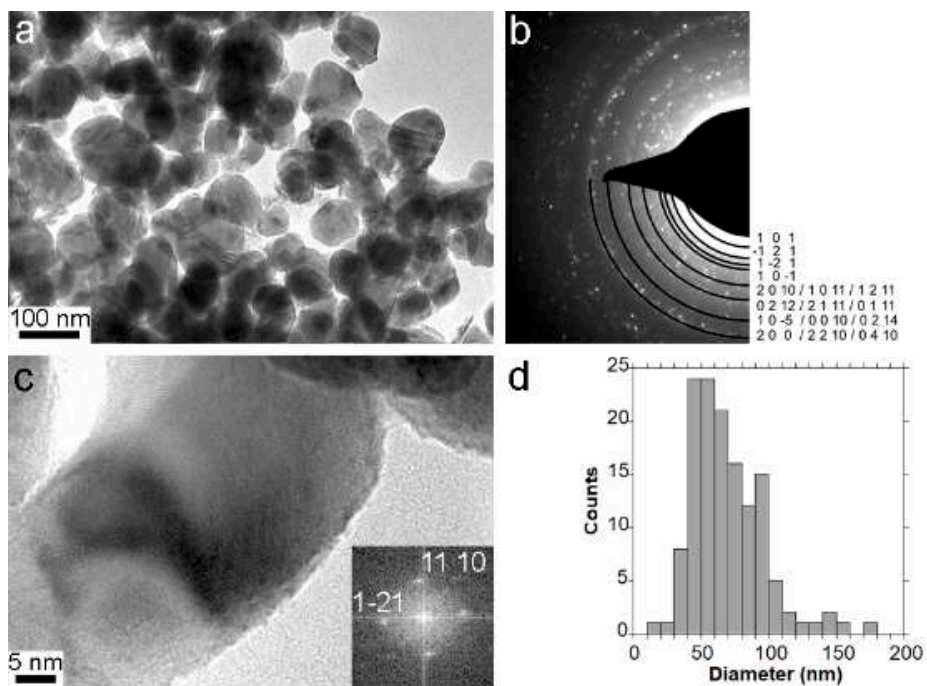


Figure 4. (a) TEM image, (b) SAED pattern, (c) HRTEM image and (d) size distribution of Ti_6O_{11} nanoparticles obtained after hydrofluoric acid treatment. The SAED pattern and HRTEM image are indexed along the Ti_6O_{11} structure.

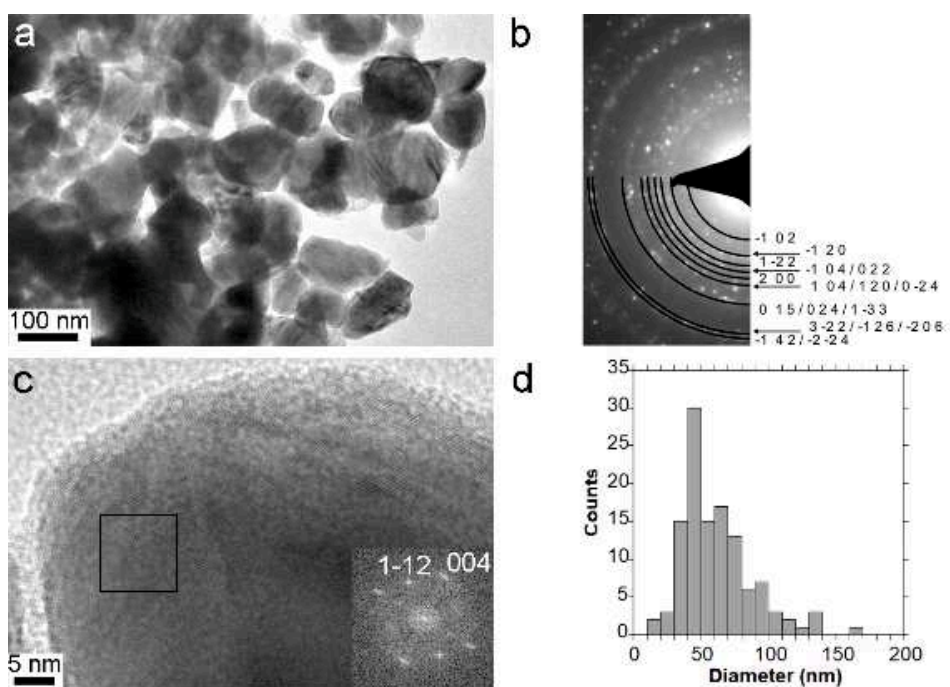


Figure 5. (a) TEM image, (b) SAED pattern, (c) HRTEM image and (d) size distribution of Ti_4O_7 nanoparticles obtained after hydrofluoric acid treatment. The SAED pattern and HRTEM image are indexed along the Ti_4O_7 structure.

2. Surface state of as-obtained Magnéli nanoparticles

The Ti_6O_{11} and Ti_4O_7 nanoparticles were analysed after synthesis and purification with hydrofluoric acid in their initial state (**Figures 4 and 5**). The photon energies were fixed at 560, 735 and 950 eV, corresponding for Ti2p to electron kinetic energies of 100, 390 and 490 eV, then to depths of analysis (Inelastic Mean Free Path IMFP) of 0.6, 0.9 and 1.3 nm, hence 2, 3 and 4 TiO_6 octahedra, respectively.²⁷ Spectra of the Ti 2p region of the fresh nanoparticles (**Figures 6a** for IMFP 0.6 nm, and **Figure S2** for all IMFPs) show two contributions: one for Ti(IV) species (green) and one for Ti(III) species (brown), each of them a doublet with a splitting of about 5.7 eV. The two contributions are separated by 1.6 eV, in agreement with previous reports.^{28,29} The fitting procedure (details in the experimental section and SI) allows calculating the average Ti oxidation state through each probed depth (**Figure 6b**). Due to the fairly low amount of Ti(III) near the surface, the precision on the average oxidation state is ± 0.1 . The expected oxidation states of Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} are respectively 3.50 and 3.67. We observe higher oxidation state than expected: 3.8 for Ti_4O_7 and a gradient from 3.9 to 3.7 for Ti_6O_{11} , from the very surface to a depth of ~ 1.3 nm for Ti_6O_{11} . These results are confirmed by the O 1s region of the XPS spectra (**Figure S3**). This behaviour is in agreement with two previous works qualitatively showing surface oxidation of Magnéli materials produced by carbothermal reduction, hence containing carbon residues.^{2,8} Here we not only show that surface oxidation occurs even with carbon-free Magnéli phases, but we also quantify the average Ti oxidation state. Although the Ti oxidation state most probably evolves through a gradient from the surface to core, one can propose a simple 3-layers model from the three depths probed by XPS (**Figure 7a**). Ti^{3+} is present at the surface of Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} , ensuring charge transfer during interfacial events occurring in thermoelectric energy conversion,¹⁸ electrochemical water remediation^{12,13} or charge storage.²⁻⁸ However, the low Ti^{3+} amount in the first three octahedra layers corresponds to a composition closer to $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ than Ti_4O_7 or Ti_6O_{11} , hence a semiconducting layer instead of a metallic phase as expected from Ti_4O_7 . This result suggests that accurate evaluation of sorption properties must take into account such surface oxidation.⁶ Given XPS measurement uncertainties (**Figure 7a**), the buried layer corresponding to the fourth TiO_6 octahedra layer reaches compositions close to the nominal compounds Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} , respectively. A gradual decrease of the average oxidation state deeper into the particle core is likely to occur and yield the Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} detected by XRD.

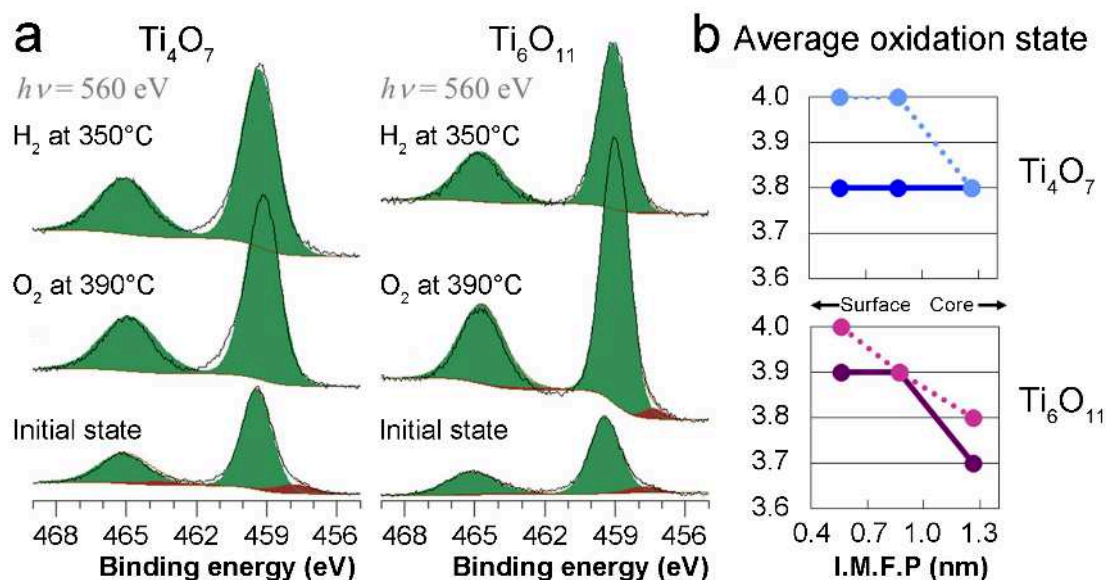


Figure 6. (a) Ti 2p X-ray photoelectron spectra of Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} nanoparticles collected with a photon energy of 560 eV (IMFP 0.6 nm corresponding to the first top TiO_6 octahedra layer). Ti(IV) species are in green and Ti(III) species in brown. Spectra were recorded at the initial state, after exposure to O_2 (0.2 mbar) at 390°C and then after exposure to H_2 (1.0 bar at 350°C). Average oxidation states (b) of both samples are plotted for the initial state (plain lines) and the oxidized state (dotted lines) as a function of the IMFP (depth analysis).

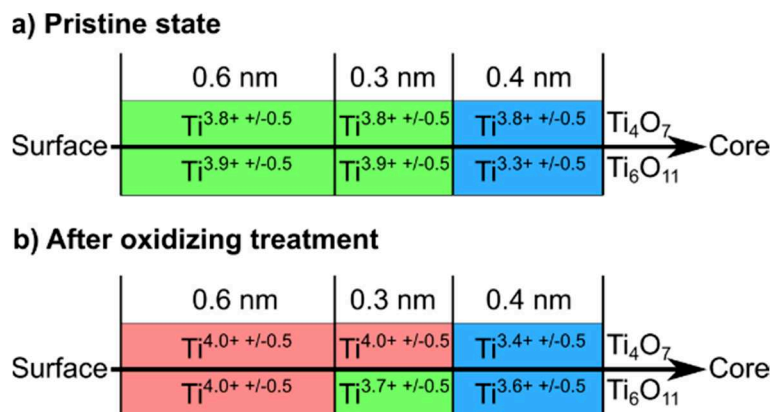


Figure 7. Depth profiles of the average oxidation state of titanium for Ti₄O₇ and Ti₆O₁₁ nanoparticles in their initial state (a) and after oxidation under 0.2 mbar of O₂ at 390 °C (b). The oxidation states are evaluated from the Ti 2p X-ray photoelectron spectra at different incident energies, eg. different IMFP values, hence different probed thicknesses. The three layers from the surface to the core correspond to the first and second (0.6 nm), third (0.3 nm) and fourth (0.4 nm) TiO₆ octahedra layers, respectively.

3. Surface reactivity of Magnéli nanoparticles

In order to assess the surface reactivity of the Magnéli phases, we exposed the nanoparticles to oxidizing conditions. O₂ (0.2 mbar) was introduced in the chamber and the samples were heated up to 390 °C. Spectra were collected after cooling the samples and pumping the gas atmosphere (**Figure 6a** for IMFP 0.6 nm and **Figure S4** for all IMFPs). The average oxidation state has been evaluated from the fit of these curves (dotted lines on **Figure 6b**). For the first two Ti atom layers (IMFP = 0.6 nm), complete conversion of Ti(III) to Ti(IV) was observed for both Ti₄O₇ and Ti₆O₁₁. Deeper below the surface (**Figures 6b** and **7b**), more reduced states were observed. Therefore, close to the core, some Ti(III) species survived the oxidizing treatment and the surface layer of TiO₂ acted as a passivation layer. Note that at similar temperatures but higher pressure of oxygen (1 bar), thermogravimetric analysis shows that Ti₄O₇ experiences complete oxidation into TiO₂.¹⁸

We attempted to reduce back the surface Ti(IV) species into Ti(III) by exposing the nanoparticles to 1 bar of H₂ under heating up to 350 °C for 10 minutes. The samples were again analyzed after cooling and outgasing (**Figure 6a** for IMFP 0.6 nm, other IMFPs not shown). No significant change in the oxidation states was observed, indicating that in such conditions, surface oxidation is not reversible and reduction would need higher temperatures.

4. Conduction properties

Because XPS depends strongly on the ability of the material to extract the charges produced by incident X-ray radiation, the technique is suitable to sort qualitatively different materials in terms of electric conductivity and electronic structure. Each Ti 2p spectrum was calibrated over Au 4f spectrum, collected within minutes. Within the spectral resolution of the beamline (<0.1 eV), charging effects were observed in the Ti 2p region. At each step of the thermal treatment, the Ti 2p_{3/2} binding energy (B.E.) of the Ti(IV) species was used as an indicator of this charging effect (**Figure 8**).

For each incident energy, B.E. for Ti₄O₇ shows a negligible variation, between 0 and 0.2 ± 0.1 eV (**Figure 8a**). For Ti₆O₁₁ (**Figure 8b**) these variations are between 0.1 and 0.4 eV, the main effect being observed from the initial state to the oxidized state, where the variation is between 0.3 and 0.4 eV, which represents significant surface charging. Charging effects observed here are thus compatible with the higher conductivity reported for Ti₄O₇ than for Ti₆O₁₁, in the bulk state.³⁰ More important, this study also shows that even if Ti₄O₇ is oxidized at the surface under oxygen at 390 °C, it is still more conductive (higher B.E.) than oxidized Ti₆O₁₁, and *a fortiori* TiO₂. Thus, if surface oxidation impacts the first three TiO₆ octahedra layers at the surface of the particles, Magnéli phases and especially Ti₄O₇ maintain high conductivity. Note also that after treatment under H₂, the conductivity is increased (**Figure 8**), although no significant change in the surface oxidation state of Ti is observed. This evolution could arise from the formation of small amounts of Ti³⁺ within the uncertainty range of the XPS measurements. The conductivity enhancement could also be related to the creation of a disordered surface layer, well documented for black anatase produced by reacting H₂ with stoichiometric TiO₂ in the same temperature range.^{31,32}

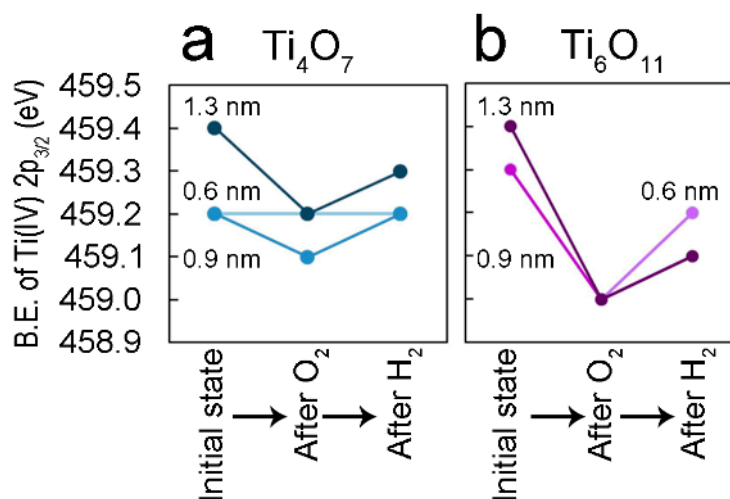


Figure 8. Binding energies (B.E.) of Ti(IV) 2p_{3/2} species for (a) Ti₄O₇ and (b) Ti₆O₁₁. The darker, intermediate and lighter lines stand for the data collected at 950, 735 and 560 eV, respectively. The corresponding IMFPs are given. The measurement error of B.E. is 0.1 eV.

Conclusions

In this work we have reported two advances. We have first described a simple approach to produce carbon-free nanoparticles of Magnéli phases with diameter approx. 50 nm and controlled stoichiometry. This achievement is made possible by combining silica templating and the large difference in reactivity of two different TiO₂ polymorphs: while rutile TiO₂ nanoparticles transform into Magnéli phases upon reduction, anatase TiO₂ nanoparticles do not yield Magnéli phases and can act as diluting agents to avoid severe sintering of the Magnéli nanoparticles. On the opposite, anatase is more reactive towards hydrofluoric acid than Magnéli phases, so that it can be selectively dissolved together with the silica template and produce freestanding Magnéli nanoparticles. Such nanoparticles without surface carbonaceous moieties appear as excellent models to assess quantitatively the surface reactivity of Magnéli nanostructures. Sensitivity to oxidation under ambient conditions has been evidenced for the first surface layers of TiO₆ octahedra. These results should enlighten the properties of interfaces between Magnéli materials and various electrolytes or electrode materials, such as sulphur or lithium oxides,^{2,5,6} in order to design advanced energy storage and remediation devices.

Materials

P25 titania, tetraethyl orthosilicate (TEOS) (99.999%), ammonia aqueous solution (28-30%) and ethanol (99.5%) were purchased from Sigma–Aldrich. Pure rutile nanoparticles were purchased from SSNano. All chemicals were reagent grade and used without further purification.

Synthesis

1.0 g of P25 and 1.34 mL of ammonia solution were added into 10 mL ethanol. The mixture was dispersed using ultrasonication for about 30 min. 1.9 mL of TEOS was added dropwise to the dispersion during 45 min. The concentration of TEOS after addition into the dispersion was 0.85 M. The reagents molar ratio correspond to Si/Ti = 0.68. After stirring overnight, the reaction mixture was centrifuged at 15000 rpm for 10 min. The supernatant was removed, the resulting core-shell TiO₂-SiO₂ nanoparticles were washed with ethanol by three cycles of centrifugation-redispersion and then dried overnight at room temperature under vacuum. In the next step, TiO₂-SiO₂ nanoparticles were heated to 1050 °C at 10 °C·min⁻¹ under reducing atmosphere (H₂/Ar, 5:95 vol.) for different periods to yield silica-coated Magnéli particles. Finally some selected samples were treated with an HF solution 5 vol. % for 15 min. They were then washed three times with MilliQ water and dried under vacuum at room temperature overnight.

Characterization

Powder X-Ray Diffraction (XRD) was performed on a D8 Bruker diffractometer operating at Cu-K α radiation in the Bragg-Brentano configuration. The XRD patterns were indexed along the ICSD cards 9852, 9161, 35121 and 16297 for anatase TiO₂, rutile TiO₂, Ti₆O₁₁, Ti₄O₇.

Transmission Electron Microscopy (TEM) was performed on a Tecnai Spirit microscope operating at 120 kV. Samples were prepared by drop-casting of a suspension of nanoparticles on a carbon-coated copper grid. SAED patterns were calibrated according to the pattern of a sample made of gold nanoparticles. The patterns were indexed along the crystallographic references listed above in the XRD section.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS experiments were performed on the NAP-XPS end-station of Sorbonne Université set on the TEMPO beamline at SOLEIL synchrotron

(Saint-Aubin, France). The hemispheric electron analyzer is a Phoibos 150 NAP apparatus (SPECS). The samples were prepared by dip-coating. Nanoparticles suspended in ethanol were deposited on a silicon wafer coated with a 50 nm thick gold layer. The XPS spectra were calibrated according to the Au 4f_{7/2} signal at 84.0 eV. Using CasaXPS software package, the Ti 2p regions were fitted with two doublets Ti 2p_{3/2}/Ti 2p_{1/2} corresponding to Ti(III) and Ti(IV) (see supporting information). For both contributions the background was fitted by a Shirley background and the components by a Gaussian/Lorentzian product GL(30) line shape. Details of the fitting constraints are given in supporting information. The average oxidation state for Ti in the probed layer was then evaluated according to the following formula:

$$\Delta\text{Ox}_{\text{mean}} = 3 * \left(\frac{A_{\text{Ti(III)}}}{A_{\text{Ti(III)}} + A_{\text{Ti(IV)}}} \right) + 4 * \left(\frac{A_{\text{Ti(IV)}}}{A_{\text{Ti(III)}} + A_{\text{Ti(IV)}}} \right)$$

In this formula, $\Delta\text{Ox}_{\text{mean}}$ is the average oxidation state for Ti in the probed layer. $A_{\text{Ti(III)}}$ and $A_{\text{Ti(IV)}}$ are the area of the 2p_{3/2} peak of titanium at oxidation state III and IV, respectively.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors acknowledge funding from Collège de France and CNRS. This work was also funded by the Domaine d'Intérêt Majeur of Région Ile de France on functional oxides (DIM Oxymore). SOLEIL synchrotron is acknowledged for beamtime and financial support under the proposal 20160135.

Notes and references

- 1 S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna and A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, 1957, **11**, 1641–1652.
- 2 D. Kundu, R. Black, E. J. Berg and L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1292–1298.
- 3 X. Cao, Z. Sun, X. Zheng, J. Tian, C. Jin, R. Yang, F. Li, P. He and H. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 19991–19996.
- 4 S. Lee, G. H. Lee, J. C. Kim and D. W. Kim, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 2601–2610.
- 5 Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier and L. F. Nazar, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4759.
- 6 X. Tao, J. Wang, Z. Ying, Q. Cai, G. Zheng, Y. Gan, H. Huang, Y. Xia, C. Liang, W. Zhang and Y. Cui, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 5288–5294.
- 7 S. Mei, C. J. Jafta, I. Lauermaun, Q. Ran, M. Kärgeell, M. Ballauff and Y. Lu, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1–10.
- 8 H. Wei, E. F. Rodriguez, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, D. Chen and R. A. Caruso, *Adv. Energy Mater.*, , DOI:10.1002/aenm.201601616.
- 9 C. He, S. Chang, X. Huang, Q. Wang, A. Mei and P. K. Shen, *Nanoscale*, 2015, **7**, 2856–2861.
- 10 P. K. Shen, C. He, S. Chang, X. Huang and Z. Tian, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 14416–14423.
- 11 M. Ma, S. You, G. Liu, J. Qu and N. Ren, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 18002–18007.
- 12 P. Geng, J. Su, C. Miles, C. Comninellis and G. Chen, *Electrochim. Acta*, 2015, **153**, 316–324.
- 13 P. Geng and G. Chen, *J. Memb. Sci.*, 2016, **498**, 302–314.
- 14 K. Yoshimatsu, O. Sakata and A. Ohtomo, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 1–6.
- 15 C. Yao, F. Li, X. Li and D. Xia, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16560.

- 16 A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi and H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10897–10898.
- 17 A. F. Arif, R. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura and K. Okuyama, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 3646.
- 18 D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez and M. Antonietti, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9052–9061.
- 19 V. Maneeratana, D. Portehault, J. Chaste, D. Maily, M. Antonietti and C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 2654–2658.
- 20 S. Qian and J. Mao, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015, **26**, 5166–5169.
- 21 S. S. Huang, Y. H. Lin, W. Chuang, P. S. Shao, C. H. Chuang, J. F. Lee, M. L. Lu, Y. T. Weng and N. L. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 3162–3168.
- 22 X. Feng, S. Zhang and X. Lou, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 2013, **107**, 220–6.
- 23 A. S. Barnard, *Reports Prog. Phys.*, 2010, **73**, 86502.
- 24 S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita and K. Yamaura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2011, **3**, 2–6.
- 25 T. Ohno, K. Sarukawa and M. Matsumura, *J. Phys. Chem.*, 2001, **105**, 2417–2420.
- 26 D. D. Sarma, P. K. Santra, S. Mukherjee and A. Nag, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1222–1232.
- 27 S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, 1994, **21**, 165.
- 28 J. Pouilleau, D. Devilliers, H. Groult and P. Marcus, *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 5645–5651.
- 29 M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**, 887–898.
- 30 F. C. Walsh and R. G. A. Wills, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6342–6351.

31 M. Tian, M. Mahjouri-Samani, G. Eres, R. Sachan, M. Yoon, M. F. Chisholm, K. Wang, A. A. Puretzky, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan and G. Duscher, *ACS Nano*, 2015, **9**, 10482–10488.

32 K. Zhang and J. H. Park, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 199–207.

Supporting Information

The constraints used to fit Ti 2p X-ray photoelectron spectra are the following:²⁹

	Ti(IV) 2p 3/2	Ti(IV) 2p 1/2	Ti(III) 2p 1/2	Ti(III) 2p 3/2
Area (a.u.)	-	(Ti(IV) 2p3/2)*0.5	-	(Ti(III) 2p1/2)*0.5
FWHM (eV)	1-2	1-3	1-3	1-3
Binding energy (eV)	B-5.77	471-450	B-7.17	B-1 .57

A typical result of the fitting procedure is detailed below, on the example of Ti₄O₇ in the pristine state:

	Ti(IV) 2p 3/2	Ti(IV) 2p 1/2	Ti(III) 2p 1/2	Ti(III) 2p 3/2
Area (a.u.)	209035	104518	33992	16996
FWHM (eV)	1.47	2.37	2.58	3.00
Binding energy (eV)	459.25	465.02	457.85	463.45

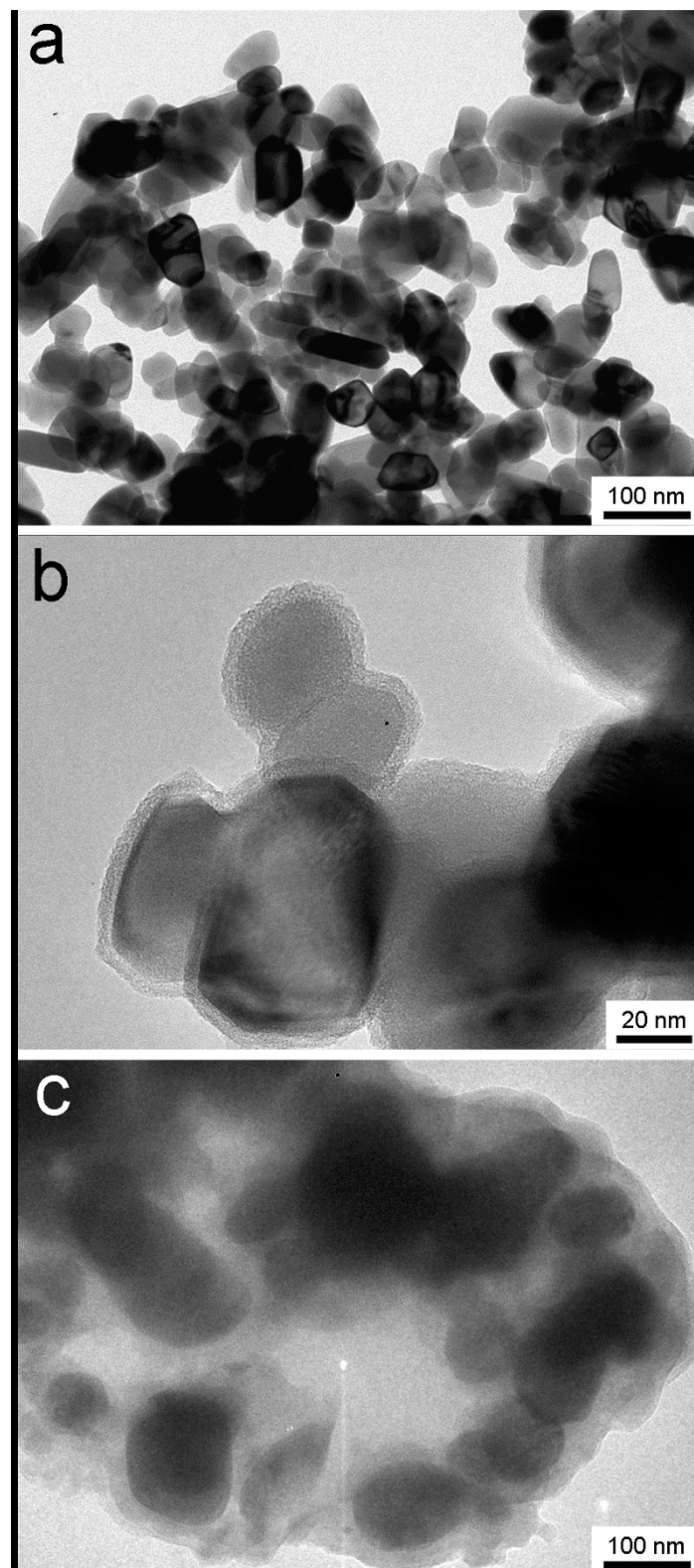


Figure S1. TEM images of (a) pure rutile particles, (b) the same rutile particles embedded in silica shells, (c) Ti₄O₇ particles obtained by reductive treatment at 12 h of the rutile particles embedded in

silica. Large particle growth can be observed.

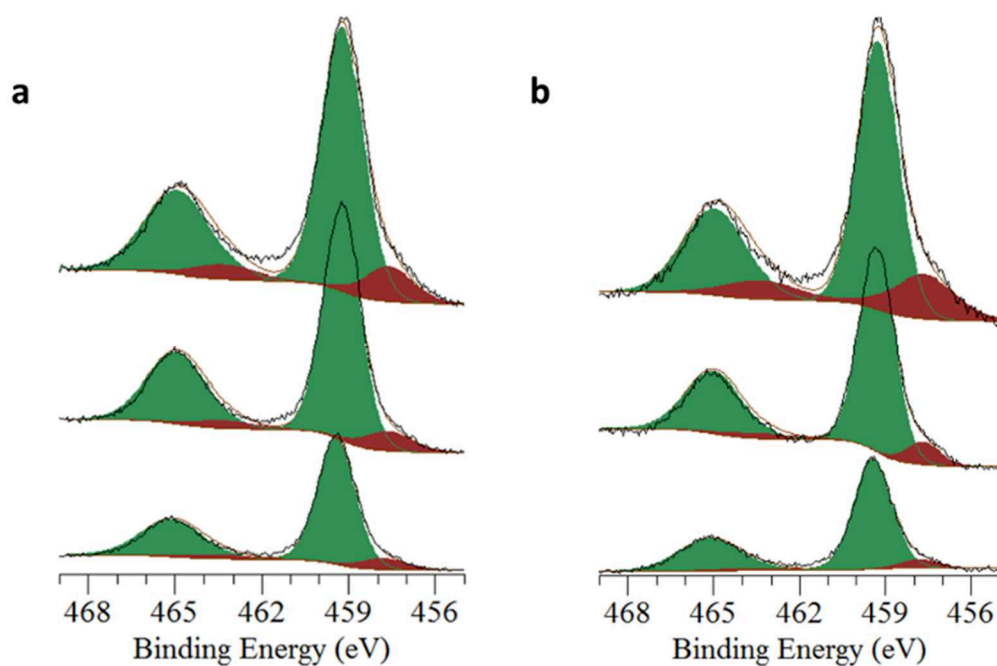


Figure S2. Ti 2p XPS region of (a) Ti_4O_7 and (b) Ti_6O_{11} nanoparticles at the initial state probed with different energies. From bottom to top: 560, 735 and 950 eV, corresponding to 0.6, 0.9 and 1.3 nm probed depths (IMFPs), respectively. Ti(IV) species are in green and Ti(III) species in brown.

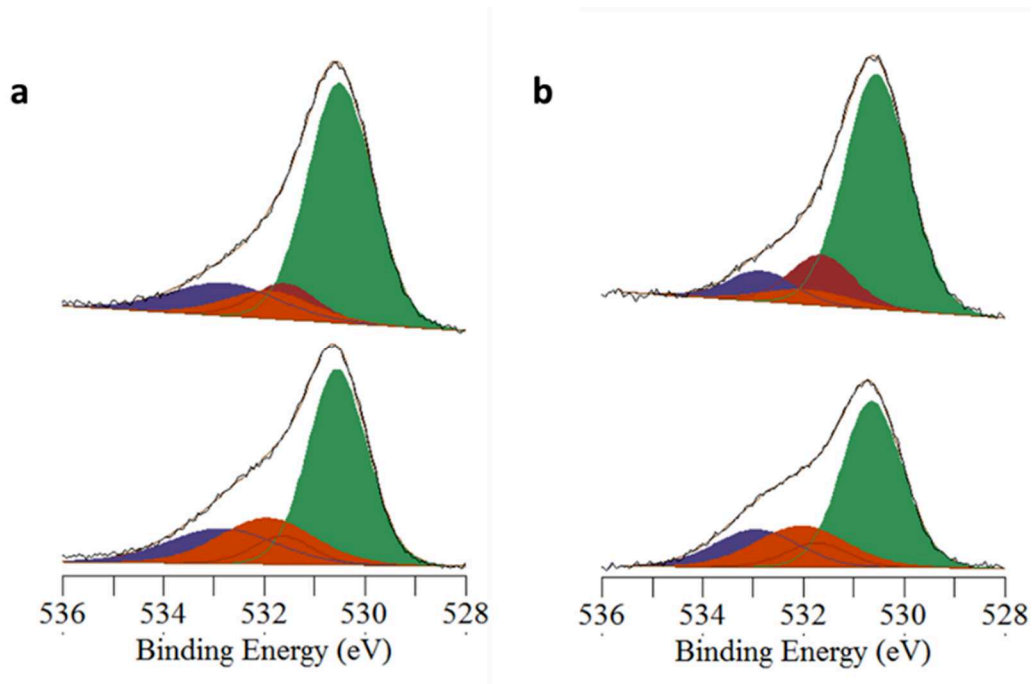


Figure S3. O 1s XPS region of (a) Ti_4O_7 and (b) Ti_6O_{11} nanoparticles at the initial state probed with different energies. From bottom to top: 735 and 950 eV, with similar probed depths (IMFPs) than for the Ti 2p signal. Green, dark red, light red and blue contributions at 530.5, 531.8, 532.0, 533.0 eV correspond to O-Ti(IV), O-Ti(III), HO-Ti and adsorbed H_2O , respectively. [Pouilleau, J., Devilliers, D., Groult, H. & Marcus, P. Surface study of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **32**, 5645–5651 (1997); Kuznetsov, M. V., Zhuravlev, J. F. & Gubanov, V. A. XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **58**, 169–176 (1992).] The O-Ti(III) signal appears for large probed depth (~ 1.3 nm, top spectra), below the oxidized surface.

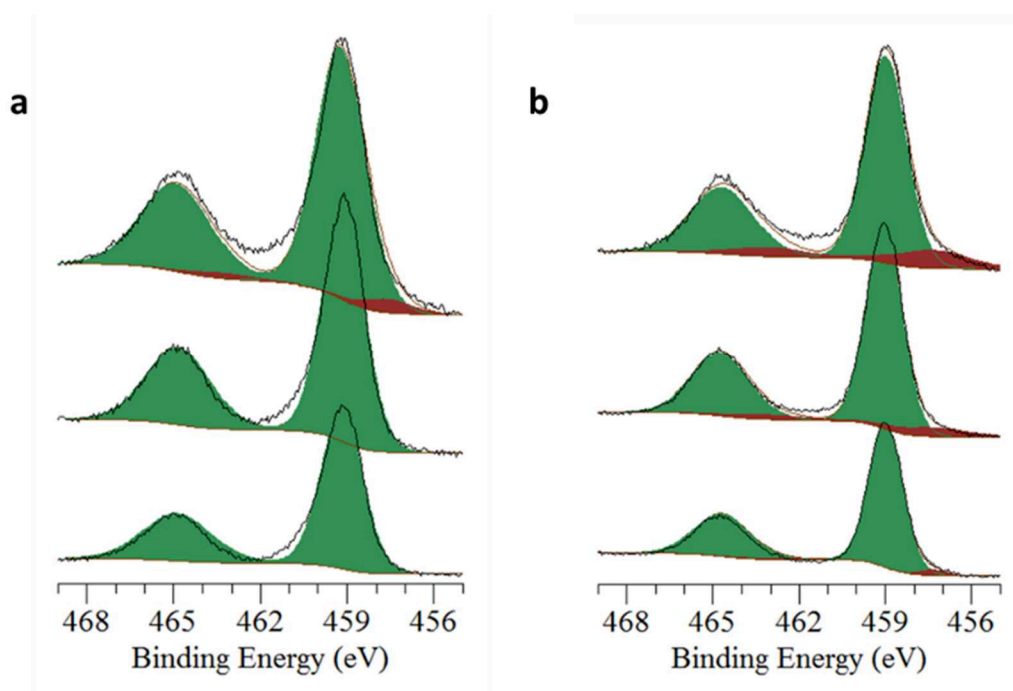


Figure S4. Ti 2p XPS region of (a) Ti_4O_7 and (b) Ti_6O_{11} nanoparticles after oxidation under O_2 (0.2 mbar) at 390 °C at the initial state probed with different energies. From bottom to top: 560, 735 and 950 eV, corresponding to 0.6, 0.9 and 1.3 nm probed depths (IMFPs), respectively.

Conclusions et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont consisté en la synthèse et la caractérisation de nanoparticules d'oxydes de titane ou de vanadium à basse valence par des voies originales, essentiellement en milieux sels fondus. Le **premier chapitre** a décrit l'utilité des milieux sels fondus pour l'élaboration de nanoparticules de matériaux difficiles à obtenir à l'échelle nanométrique. Nous avons ainsi pu justifier le choix des halogénures comme solvants pour les synthèses présentées dans ce travail de thèse. Le **deuxième chapitre** a présenté une synthèse originale de nanoparticules d'oxydes de titane à basses valences comme la phase de Magnéli Ti_4O_7 , en utilisant la réduction de nanoparticules préformées de TiO_2 rutil par de l'hydrure de titane en milieu sels fondus ($CsCl-SrCl_2$) à une température relativement basse (600 °C). Le **troisième chapitre** a présenté une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de V_2O_3 par réaction de VCl_3 et de KOH en milieu sels fondus ($LiCl-KCl$), ainsi que la synthèse d'un solide non répertorié contenant du vanadium et de l'oxygène à plus basse température dans un autre sel ($Li-KI$). Nous avons aussi posé les bases de la synthèse d'une phase de Magnéli du vanadium (V_5O_9) sous forme de nanoparticules à partir de précurseurs de V(III) et V(IV). Le **quatrième chapitre** a montré la réactivité de surface de nanoparticules de phases de Magnéli Ti_4O_7 et Ti_6O_{11} obtenue par réduction à haute température de nanoparticules de dioxyde de titane et a en particulier montré une sensibilité à l'oxydation de surface de ces nanoparticules.

À la suite de ces résultats, de nouvelles perspectives de recherche émergent comme l'élaboration d'autres oxydes à basse valence. Par exemple on peut envisager l'application de la méthode de réduction de nanoparticules d'oxyde par des hydrures en milieu sels fondus pour l'élaboration d'autres oxydes de titane à valence mixte, moins réduits que ceux présentés ici, comme les phases de Magnéli Ti_5O_9 ou Ti_6O_{11} . De même l'extension de cette méthode à la synthèse d'autres oxydes à valence mixte en particulier les phases de Magnéli de métaux comme le vanadium, le tungstène ou le molybdène semble intéressante. Enfin l'étude de la réduction de VO_2 rutil par TiH_2 présentée dans le chapitre II indique que cette voie de synthèse est prometteuse pour l'élaboration d'oxydes à valence mixte multicationiques V/Ti ou W/Ti.

La vitesse de chauffage lors des synthèses de solides est un paramètre important qui peut influencer grandement sur les caractéristiques des matériaux comme la taille moyenne ou la polydispersité. La synthèse de nanoparticules V_2O_3 par réaction de VCl_3 et KOH en milieu sels fondus présentée dans le chapitre III est une réaction simple qui pourrait servir de modèle d'étude pour les réactions en milieux sels fondus assistées par micro-onde, méthode qui permet des montées en température très élevées, puisque des vitesses jusqu'à $1400\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été mesurées dans notre laboratoire.

De même cette méthode de formation d'un oxyde à partir d'un sel métallique et d'un donneur d'oxygène en milieu sels fondus permet de conserver le degré d'oxydation des réactifs et pourrait être étendue à la formation d'autres oxydes, notamment des oxydes multicationiques Ti/V ou des chalcogénures de métaux comme des sulfures ou séléniures, voire des composés multianioniques comme les oxysulfures. La caractérisation complète du solide non identifié dans le chapitre III et contenant du vanadium et de l'oxygène est une perspective à court terme. La synthèse de V_5O_9 à l'échelle nanométrique est quant à elle prometteuse puisqu'il s'agit du premier exemple de nanoparticules de phases de Magnéli du vanadium. Elle nécessite néanmoins une compréhension plus approfondie du mécanisme de façon à isoler des nanoparticules d'une phase pure de V_5O_9 . On sait que le ratio surface/volume élevé des nanoparticules permet la stabilisation de phases métastables. De plus les effets de la complexation de surface des solides par les ions des milieux sels fondus ne sont pas connus, en particulier son influence sur la stabilité relative des différentes phases cristallographiques. Ainsi il est probable que cette voie de synthèse soit utile pour la découverte de nouvelles phases.

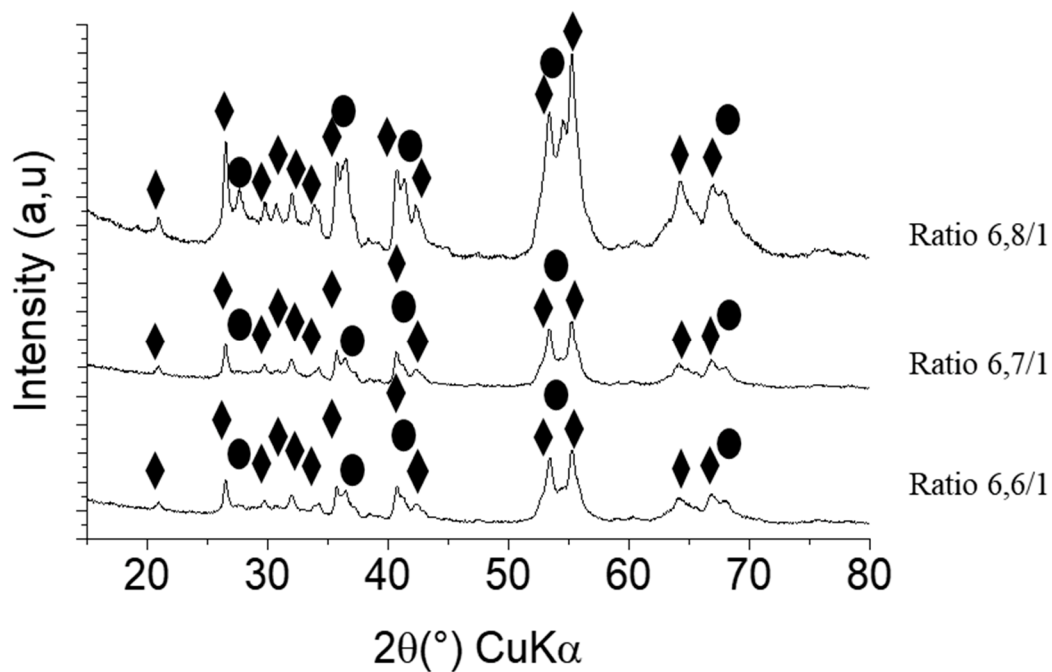
Enfin l'étude des propriétés des matériaux synthétisés est une perspective claire. L'étude des particules de Ti_4O_7 comme électrocatalyseur de la dégradation de polluants organiques et comme support conducteur de cathodes de batteries lithium soufre a été amorcée. De plus les propriétés thermoélectriques d'un monolithe élaboré par frittage des nanoparticules de Ti_4O_7 présentées dans ce travail de thèse pourraient représenter un sujet d'étude à part entière, en particulier concernant l'influence de la nanostructuration sur les propriétés thermoélectriques. Enfin, si la réactivité de surface de nanoparticules de Ti_4O_7 et Ti_6O_{11} isolées dans des conditions dures comme une solution d'acide fluorhydrique a été étudiée, un travail similaire serait nécessaire afin d'évaluer la réactivité de nanoparticules issues de sels fondus et donc comment le mode de synthèse influence la surface de nanoparticules de phases de Magnéli.

Annexes

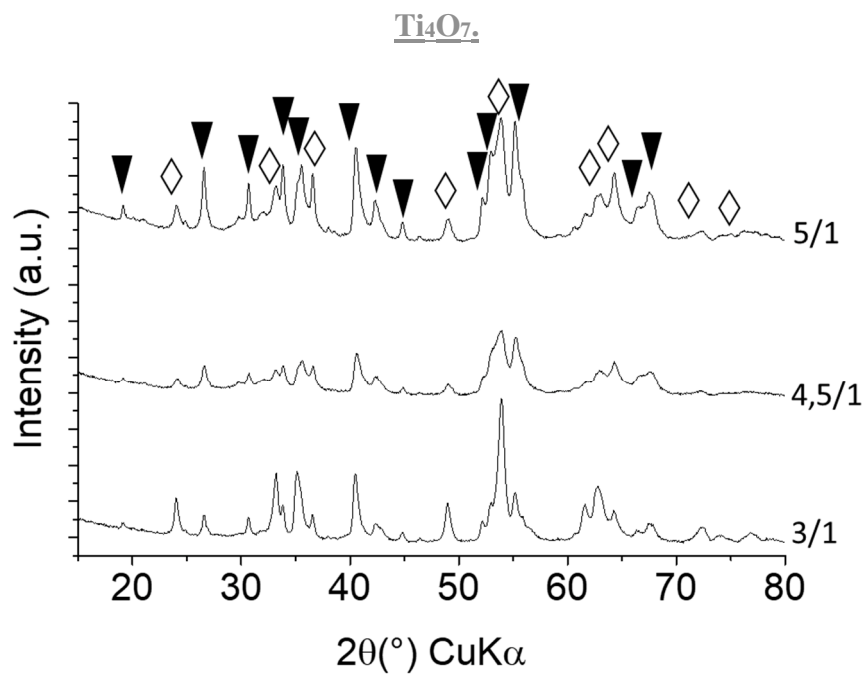
Annexes

A.1. Résultats complémentaires	139
A.2. Techniques de caractérisation	145
A.2.1. Diffractions des rayons X.....	145
A.2.2. Microscopie électronique en transmission	146
A.2.3. Analyse dispersive en énergie EDX	146
A.2.4. Spectroscopies IR et Raman.....	146
A.2.5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	147
A.2.6. XPS au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO B	147
A.3. Mode opératoire	148
A.3.1. Synthèse des précurseurs	148
A.3.2. Réduction de nanoparticules de TiO₂ ou de VO₂ par un hydrure en milieu sels fondus	149
A.3.3. Réaction de sel de vanadium dans LiCl-KCl ou Li-KI	154

A.1. Résultats complémentaires

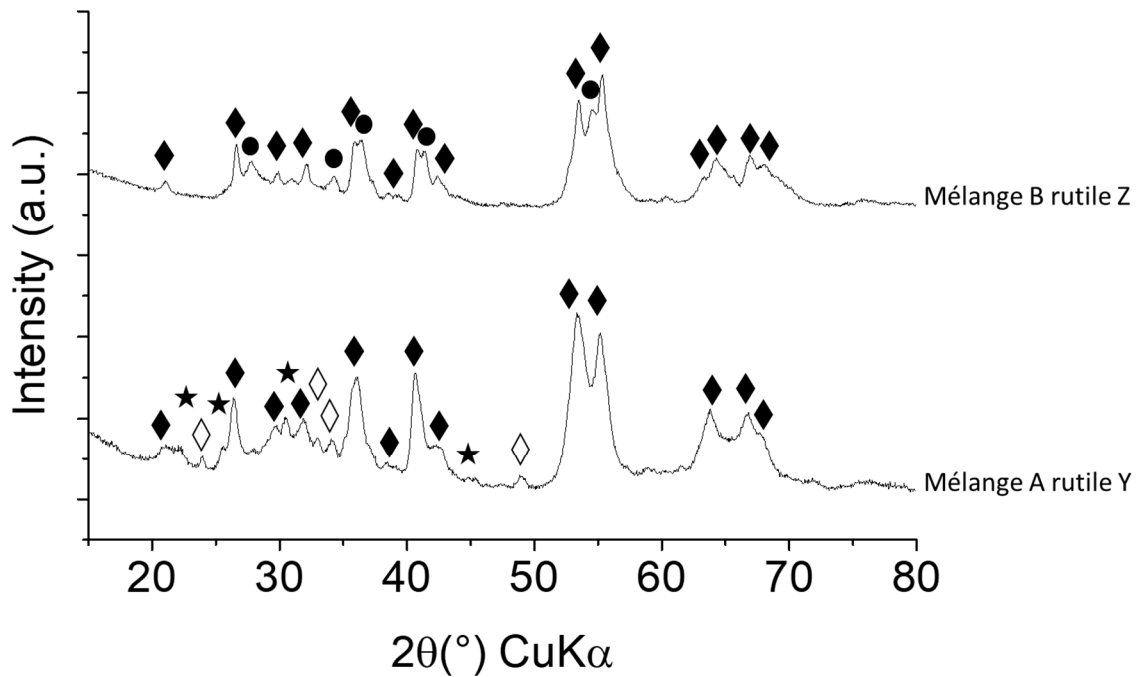


Annexe 1. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et TiH₂ dans CsCl/SrCl₂ pour des ratios TiO₂/TiH₂ entre 6,6/1 et 6,8/1. Ronds rutile, losanges

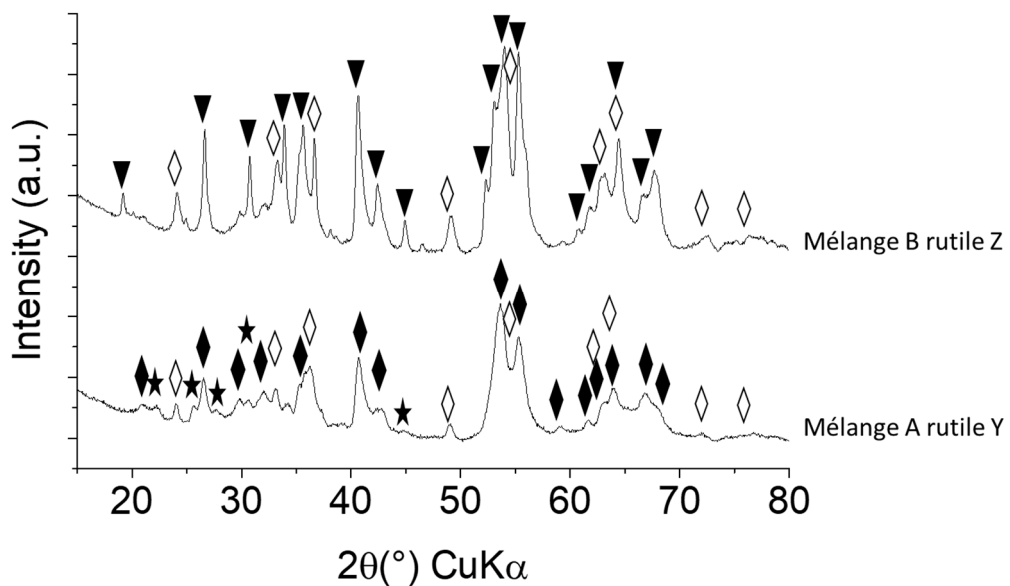


Annexe 2. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et TiH₂

dans CsCl/SrCl₂ pour des ratios entre 5,0/1 et 3,0/1. Triangle Ti₃O₅, losanges Ti₂O₃.

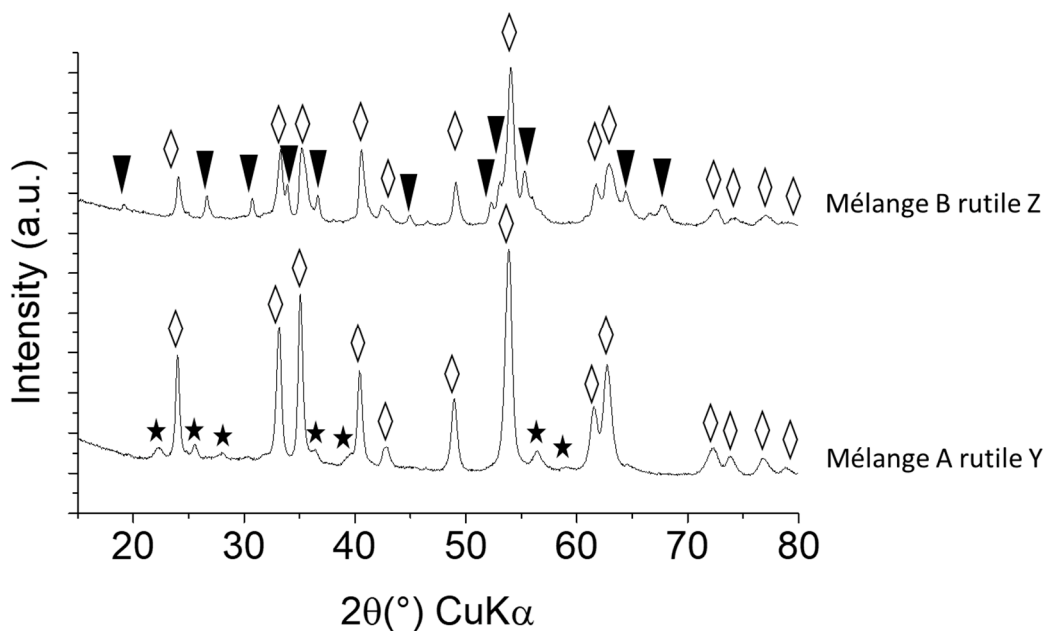


Annexe 3. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et TiH₂ dans CsCl/SrCl₂ pour un ratio TiO₂/TiH₂ de 7,0/1 et les deux méthodes de préparation. Ronds : rutile, losange noir : Ti₄O₇, losange blanc : Ti₂O₃, étoile : phase non indexée.

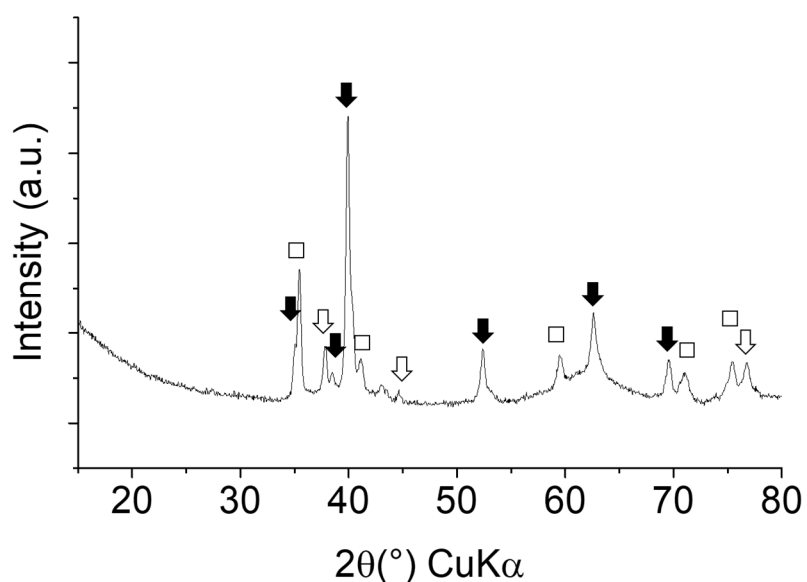


Annexe 4. Diffractogramme RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et TiH₂ dans

CsCl/SrCl₂ pour un ratio TiO₂/TiH₂ de 5,0/1 et les deux méthodes de préparation,
Triangle : Ti₃O₅, losange noir : Ti₄O₇, losange blanc : Ti₂O₃, étoile : phase non indexée.

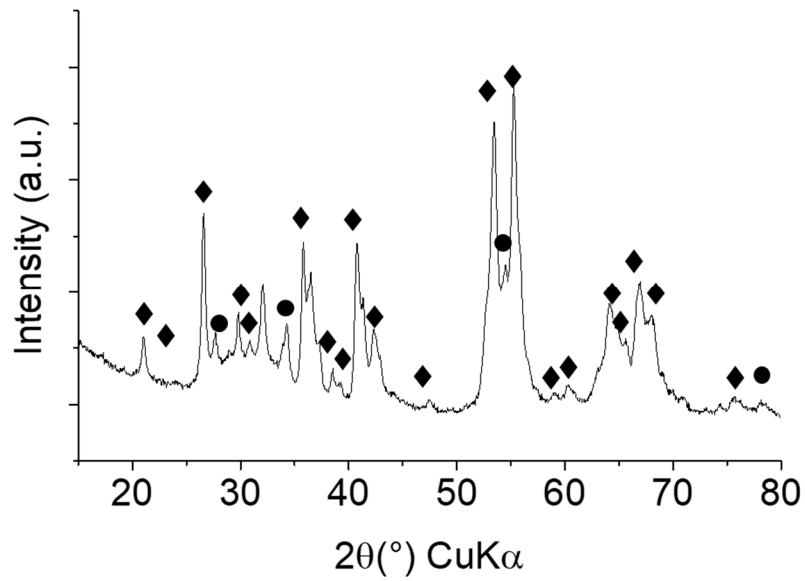


Annexe 5. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et TiH₂
dans CsCl/SrCl₂ pour un ratio TiO₂/TiH₂ de 3,0/1 et les deux méthodes de préparation,
triangle : Ti₃O₅, losange : Ti₂O₃, étoile : phase non indexée.

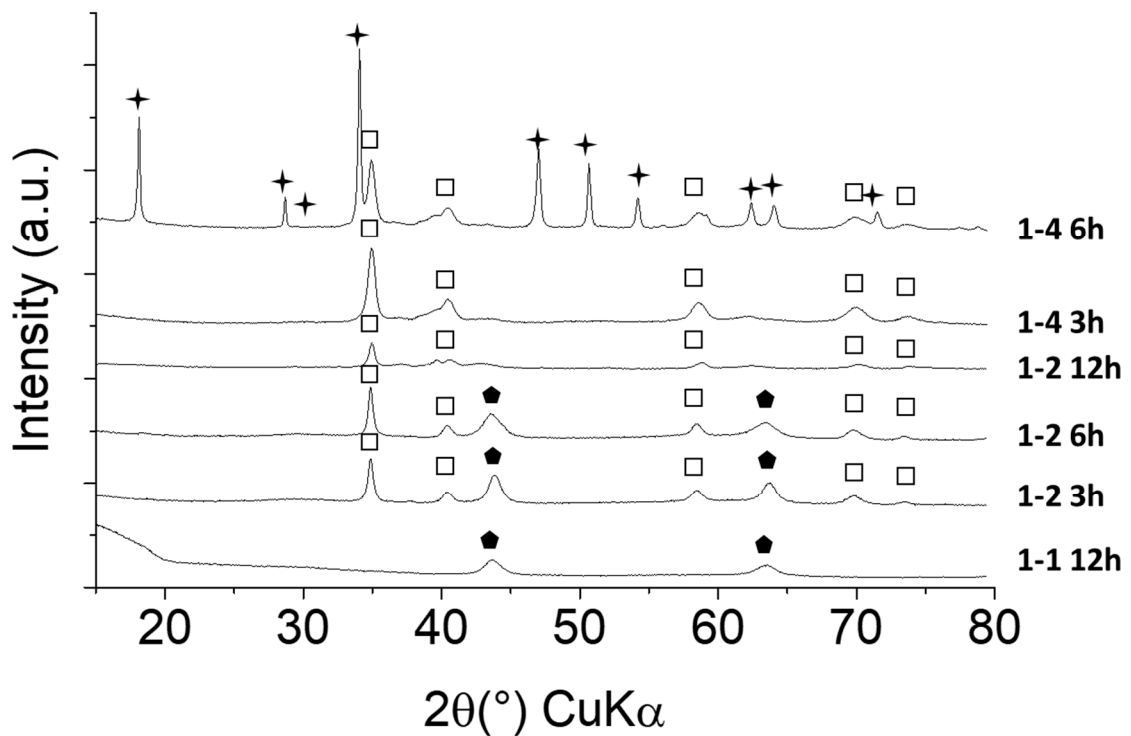


Annexe 6. Diffractogramme RX de la poudre obtenue après chauffage de TiH₂ dans
CsCl/SrCl₂ 3h à 600°C lavage à l'eau et séchage sous vide. Carré : TiH₂, flèche noire :

Ti₃O, flèche blanche : TiO.



Annexe 7. Diffractogramme RX de la poudre obtenue par réaction de TiO₂ et TiH₂ dans CsCl/SrCl₂ pour un ratio TiO₂/TiH₂ de 6,5/1 et un temps de réaction de 2h.

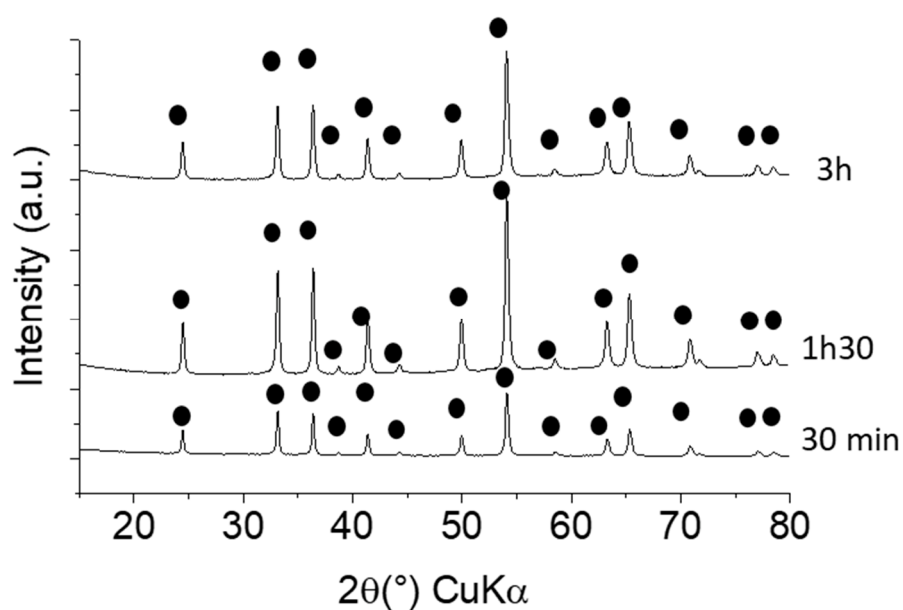


Annexe 8. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de TiO₂ et CaH₂ à 450°C dans LiCl-KCl avec différents ratios TiO₂/CaH₂ et différents temps de synthèse.

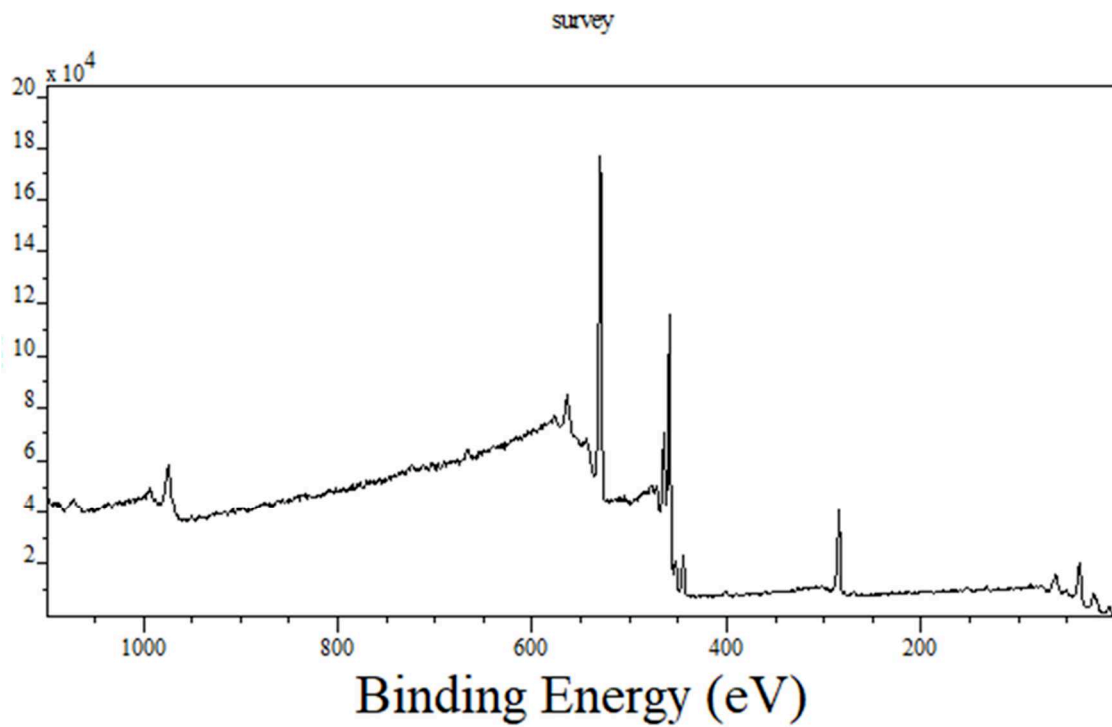
Carré : TiH₂, Pentagone : Li₂TiO₃, Croix : Ca(OH)₂ dû à un lavage inadapté.

Essai	% atomique V	% atomique Ti	Ratio V/Ti
1	45.7	7.5	6.1
2	41.4	6.5	6.4
3	42.5	7	6.1
4	47.2	7.7	6.1
5	43.2	7.2	6

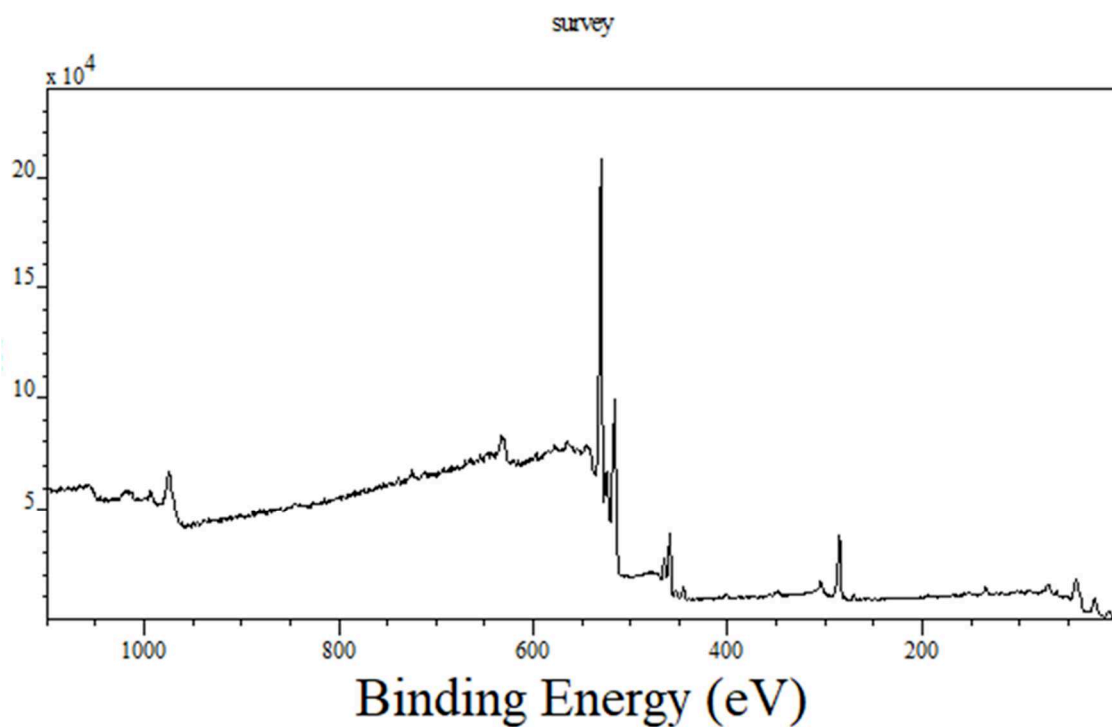
Annexe 9. Analyse de dispersion en énergie sur différents points de l'échantillon obtenu par la réaction de VO₂ avec TiH₂ dans CsCl-SrCl₂ avec un ratio VO₂/TiH₂ de 6,5/1.



Annexe 10. Diffractogrammes RX des poudres obtenues par réaction de VCl₃ avec KOH (ratio 1/2) à 450°C avec différents temps de réaction. Ronds : V₂O₃



Annexe 11. Spectre XPS de la poudre obtenue par réduction de TiO_2 par TiH_2 avec un ratio 6,5/1.



Annexe 12. Spectre XPS de la poudre obtenue par réduction de VO_2 par TiH_2 avec un ratio 6,5/1.

A.2. Techniques de caractérisation

A.2.1. Diffractions des rayons X

L'acquisition des diagrammes de poudre est menée sur un diffractomètre à poudre D8 Advance (Bruker) avec une anode de cuivre ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1.5444 \text{ \AA}$). Pour la plupart des diffractogrammes l'acquisition est réalisée pour un intervalle $[5- 80^\circ]$ avec un pas de 0.05° et un temps d'acquisition de 2,4 s par pas. Tous les diagrammes comparés sur une même figure sont acquis avec le même pas et le même temps d'acquisition. Le porte échantillon utilisé pour l'acquisition est en silicium monocristallin qui minimise le bruit de fond. Pour les poudres sensibles à l'air, un porte-échantillon muni d'un dôme protecteur en PMMA est utilisé. Il apporte une contribution au fond de diffusion sous forme d'un signal large entre 15° et 25° .

Les diagrammes obtenus sont indexés sur le logiciel Eva (Bruker) grâce à la base de données pdf 4+ 2012. Les référence ICDD utilisées sont TiO_2 rutile (03 065 119), anatase (01 089 4921), brookite (00 029 1360), Ti_2O_3 (01 89 4746), Ti_3O_5 (01 076 1066), Ti_4O_7 (01 077 1392), Li_2TiO_3 (01 075 0614), SrTiO_3 (00 035 0734), CaTiO_3 (00 042 0423), TiH_2 (00-003-0859), Ti_3O (01-073-1583), TiO (01-089-5010), VO_2 (M) (00 43 1051), V_2O_3 (00 034 0187), V_3O_5 (00 038 1181), LiVO_2 (00 036 0040), Li_3VO_4 (00 039 0378).

La taille apparente des domaines cristallins d est calculée par la méthode de Williamson Hall qui donne la relation :

$$\beta * \cos\theta = C\varepsilon * \sin\theta + \frac{K\lambda}{d}$$

Dans cette formule β est la largeur intégrale du pic, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X, θ l'angle d'incidence du faisceau, $C\varepsilon$ une constant liée au taux de défaut dans la cristallite, K la constante de Scherrer prise égale à 0.9 et d la taille apparente des domaines cristallins. Elle prend en compte l'élargissement β des pics de chaque réflexion (hkl) de mêmes familles du diffractogramme due à la taille réduite des cristallites et au taux de défauts dans la structure cristalline.

La taille apparente des domaines cristallins d est obtenue à partir de l'ordonnée à l'origine O de la régression linéaire du graphe Williamson-Hall $\beta \cos\theta = f(\sin\theta)$ selon la relation :

$$d = \frac{K\lambda}{O}$$

Pour le calcul des largeurs intégrales, chaque raie est ajustée par une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne) à l'aide du logiciel WinPLOTR (FullProfSuite).

A.2.2. Microscopie électronique en transmission

Les clichés de microscopie électronique en transmission et de diffraction électronique ont été obtenus sur un appareil FEI Technai opérant à 120 kV. La diffraction électronique est effectuée avec une longueur de camera de 250 mm. Les franges de diffraction électronique sont indexées sur les raies de l'or. La cartographie STEM-EDS a été réalisée par Patricia Beaunier (plateforme de l'Institut des Matériaux Paris Centre) sur un microscope JEOL JEM 2100Plus UHR opérant à 200 kV. La microanalyse STEM-EDS pour la cartographie chimique a été faite avec un instrument AZtec (Oxford Instruments) avec un capteur SDD Xmax T.

Les grilles sont préparées par évaporation d'une dispersion de nanoparticules dans de l'eau. De façon à assurer une dispersion optimale on utilise les poudres lavées avant séchage. L'équivalent d'une pointe de spatule qui provient du dernier lavage est dispersé dans 10 mL d'eau 5 min dans un bain à ultrasons. Une goutte de cette dispersion est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane carbone.

A.2.3. Analyse dispersive en énergie EDX

Les analyses EDX sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S-3400N équipé d'un détecteur EDX (Oxford Instruments) avec une tension d'accélération fixée à 10 kV. Le ratio V/Ti est tiré des pourcentages molaires données par le logiciel INCA. La valeur donnée dans le texte est une moyenne de l'analyse de 5 zones différentes de l'échantillon.

A.2.4. Spectroscopies IR et Raman

Les spectres FT-IR ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin Elmer en mode ATR

(attenuated total reflectance) entre 4000 et 500 cm^{-1} avec un pas de 2 cm^{-1} et 20 acquisitions par nombre d'onde.

La spectroscopie Raman a été effectuée sur poudre à l'aide d'un appareil Kaiser Optical System, Raman Analyzer RXN1 microprobe équipé d'une diode laser à 785nm.

A.2.5. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie de photoelectrons X a été effectuée à l'Institut des Matériaux de Paris Centre sur un appareil Omicron à l'énergie incidente Al K 1486.7 eV. Les spectres XPS sont calibrés selon le signal du carbone C1s à 285 eV.

A.2.6. XPS au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO B

Les expériences de spectroscopie de photoélectrons X sous atmosphère et à énergie incidente variable ont été effectuées sur le NAP-XPS de Sorbonne Université-SOLEIL de la ligne TEMPO B au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). L'analyseur hémisphérique d'électrons utilisé est un Phoibos 150 NAP apparatus (SPECS). Les échantillons sont préparés par dip-coating. Les nanoparticules en suspension dans l'éthanol sont déposées sur un wafer de silicium recouvert d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur. Les spectres XPS sont calibrés selon le signal de l'or Au 4f_{7/2} à 84,0 eV. Les régions Ti2p sont fittés avec 2 doublets Ti 2p_{3/2}/Ti 2p_{1/2} correspondant au Ti(III) et Ti(IV). Pour les deux contributions, le background est ajusté par un Shirley et les composants par un produit de fonctions Gaussienne/Lorentzienne GL(30). Le degré d'oxydation moyen du titane dans l'échantillon est évalué par la formule :

$$\Delta_{\text{ox}_{\text{moyen}}} = 3 * \left(\frac{A_{\text{Ti(III)}}}{A_{\text{Ti(IV)}} + A_{\text{Ti(III)}}} \right) + 4 * \left(\frac{A_{\text{Ti(IV)}}}{A_{\text{Ti(IV)}} + A_{\text{Ti(III)}}} \right)$$

Dans cette formule $\Delta_{\text{ox}_{\text{moyen}}}$ est le degré d'oxydation moyen du titane et $A_{\text{Ti(III)}}$ et $A_{\text{Ti(IV)}}$ sont les aires des contribution 2p_{3/2} du titane aux degrés d'oxydation III et IV respectivement.

A.3. Mode opératoire

A.3.1. Synthèse des précurseurs

Rutile Z

Dans cette synthèse 20 mL d'une solution commerciale de TiCl_3 à 15% massique dans HCl est diluée dans 90 mL d'eau puis le pH est ajusté à 4 avec une solution de NaOH 5 M. Le milieu est porté à 60 °C pendant 24 h. Le solide bleu sombre en suspension est récupéré par centrifugation dans 4 tubes de 50 mL, lavé avec une solution de HCl 1 M puis deux fois par de l'eau (30 mL par tube) et enfin séchées sous un flux d'air pendant une nuit. Après séchage le mélange est broyé et porté à 100 °C pendant 2 h de façon à cristalliser totalement les particules en TiO_2 rutile. Les nanoparticules sont ensuite séchées en Schlenk 24h à 150°C sous un vide de 10^{-3} mbar.

Anatase

30 mL d'une solution de TiCl_4 1 M dans HCl 3 M et 1.98 g d'acide glutamique dans 100 mL d'eau sont mélangés. Le pH de cette solution est ajusté à 4 avec une solution de soude 1 M puis le volume est ajusté à 300 mL. On répartit la solution dans 7 flacons en borosilicates de 50 mL qui sont fermés puis chauffés 48 h à 120 °C. On récupère le solide en suspension par centrifugation dans 8 tubes de 50 mL. Puis on lave une fois avec de l'eau, une fois avec HNO_3 3 M puis deux fois à l'eau (30 mL par tube). On sèche sous un flux d'air pendant une nuit. Le solide devient opalescent et est broyé au mortier.

Brookite

60 mL d'une solution de TiCl_4 0.25 M et 5 g d'urée sont mélangés jusqu'à dissolution totale de l'urée (5min). On ajoute 5 mL d'une solution de lactate de sodium 60% massique sous agitation puis on transfère dans 4 autoclaves de 23 mL qu'on chauffe 24 h à 200 °C. Le solide en suspension est récupéré par centrifugation dans quatre tubes de 50 mL puis lavé trois fois avec HNO_3 3 M puis trois fois avec de l'eau (20 mL par tube) et enfin séché une nuit sous un flux d'air.

VO₂ (M)

On synthétise le précurseur VO₂ (M) avec une méthode tirée du chapitre II c'est-à-dire une synthèse directe de nanoparticules d'oxyde de vanadium dans un milieu sels fondus. On mélange 380 mg (1,5 mmol) de VOSO₄·5H₂O et 90 mg de Na₂O (1,5 mmol) avec 5 g de LiCl-KCl à la composition eutectique en boîte à gant inerte dans un bol de broyage. Le ratio final VO²⁺/O²⁻ est de 1/1. Le mélange est ensuite broyé 2 min à 20 Hz. Le bol est réintroduit en boîte à gants et son contenu est transféré dans un creuset en alumine qui est ensuite introduit dans des tubes en quartz. Le tube contenant le creuset est ensuite chauffé sous flux d'argon dans des fours tubulaires verticaux avec une rampe de montée en température de 10°C min⁻¹ suivit d'un palier à 380 °C pendant 30 min. Enfin le refroidissement jusqu'à température ambiante se fait naturellement. Le bloc de sel résultant est dissout dans 80 mL d'eau milliQ et les poudres sont récupérées par centrifugation. Elles sont alors lavées méticuleusement à l'eau milliQ, 3 fois 30 mL dans des tubes de 50 mL, puis une fois avec 20 mL d'éthanol et séchées sous vide (10⁻⁶ bar) une nuit à température ambiante, le vide est cassé avec de l'argon et le tube dans lequel se trouve les poudres est immédiatement fermé. Les particules sont conservées en boîte à gants.

Oxalate de vanadyle

10 g de V₂O₅ (0.055 mol) et 21.3 g (0,236 mol) d'acide oxalique dihydrate sont mélangés à 90 mL d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé sous reflux dans un ballon pendant 6 h. Le mélange prend progressivement une couleur bleue lorsque le précipité d'oxalate de vanadyle se forme. Le précipité est filtré sur un fritté n°4 puis chauffé sous vide pendant 9 h à 90°C, on obtient une poudre bleu gris. Le vide est cassé avec de l'argon et le flacon contenant la poudre est conservé en boîte à gants.

A.3.2. Réduction de nanoparticules de TiO₂ ou de VO₂ par un hydrure en milieu sels fondus

Les précurseurs oxydes sont synthétisés au laboratoire (détails plus haut), les hydrures métalliques (CaH₂, TiH₂, BaH₂), et les sels sont commerciaux (Sigma). Le mélange LiCl-KCl est mélangé dans les proportions de l'eutectique 0.595/ 0.405 molaire broyé au mortier puis séché 5 jours à 300°C sous vide (10⁻⁶ bar) de façon à retirer le maximum d'eau. CsCl est séché de la même façon, SrCl₂ est acheté anhydre. Les précurseurs et les sels sont conservés, pesés et mélangés sous atmosphère inerte, (Boîte à gants 0.5 ppm O₂, 0.5 ppm H₂O).

Dans une réaction typique le milieu réactionnel est constitué de 100 mg de TiO_2 , une quantité d'hydrure variable de 7 à 20 mg et 5 g de sel. Deux types de mélanges des précurseurs sont réalisés : dans le premier appelé mélange A tous les réactifs purs sont mélangés et broyés 2 min à 20 Hz. Le type de mélange dit mélange B a été développé de façon à améliorer l'homogénéité du milieu réactionnel et la précision des pesées. Dans ce type de mélange TiO_2 est dilué dans le mélange eutectique (10 % massique) et broyé 20 minutes à 20 Hz, de même le TiH_2 est dilué (2% ou 4% massique) et broyé 2 min à 20 Hz. Les précurseurs dilués sont ensuite mélangés à une quantité de sel de façon à porter la quantité totale de sel à 5g et ce nouveau mélange est broyé 2 min à 20 Hz. Les bols sont réintroduits en boîte à gants et leur contenu est transféré dans des creusets en alumine qui sont ensuite placés dans des tubes en quartz. Le tube contenant le creuset est ensuite chauffé sous flux d'argon dans un four tubulaire vertical avec une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ suivit d'un palier à la température de réaction puis d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. Le bloc de sel résultant est dissout dans 60 mL d'eau milliQ dans le cas où LiCl-KCl est le sel choisit ou 30 mL dans le cas de CsCl- SrCl_2 et les poudres sont récupérées par centrifugation. Elles sont alors lavées méticuleusement à l'eau milliQ par centrifugation 4 ou 5 fois 30 mL dans un tube 50 mL, jusqu'à avoir une eau de lavage dont la conductivité est inférieure à $10 \mu\text{S/cm}$, puis une fois avec 20 mL d'éthanol et séchées sous vide (10^{-6} bar) une nuit à température ambiante. Les poudres sont conservées dans des piluliers en verre sous air.

Masse de rutile Y	Masse de CaH ₂	Masse de LiCl/KCl	Ratio molaire TiO ₂ /CaH ₂	Temps/ Température de réaction
100 mg	52.5 mg	5g	1/1	3h 450°C
100 mg	52.5 mg	5g	1/1	12h 450°C
100 mg	105 mg	5g	1/2	3h 450°C
100 mg	105 mg	5g	1/2	6h 450°C
100 mg	105 mg	5g	1/2	12h 450°C
100 mg	210 mg	5g	1/4	3h 450°C
100 mg	210 mg	5g	1/4	6h 450°C

Tableau 1. Conditions expérimentales de réaction du rutile Y avec CaH₂ et un mélange de type A dans LiCl-KCl à la composition eutectique.

Masse de rutile Y	Masse de MH ₂	Masse de CsCl/ masse de SrCl ₂	Ratio molaire TiO ₂ /MH ₂	Temps/ Température de réaction
100 mg	174 mg (BaH ₂)	4316 mg/684 mg	1/1	3h, 600°C
100 mg	53 mg (CaH ₂)	4316 mg/684 mg	1/1	3h, 600°C

Tableau 2. Conditions expérimentales de réaction du rutile Y pour un mélange de type A avec différents hydrures dans CsCl-SrCl₂ à la composition eutectique.

Masse de TiO ₂	Masse de TiH ₂	Masse de CsCl/ masse de SrCl ₂	Ratio molaire TiO ₂ /TiH ₂	Temps/ Température de réaction
100 mg (rutile Y)	21 mg	4316 mg/684 mg	3,0/1	3h, 600°C
100 mg (rutiles Y)	13 mg	4316 mg/684 mg	5,0/1	3h, 600°C
100 mg (rutile Y)	9 mg	4316 mg/684 mg	7,0/1	3h, 600°C
200 mg (anatase)	18 mg	8633 mg/1367 mg	7,0/1	3h, 600°C
200 mg (brookite)	18 mg	8633 mg/1367 mg	7,0/1	3h, 600°C

Tableau 3. Réaction de TiO₂ avec du TiH₂ un mélange type A dans CsCl-SrCl₂ à la composition eutectique pour différents ratios TiO₂/TiH₂ et différentes sources de TiO₂.

Masse de mélange rutile Z CsCl/SrCl ₂	Masse de TiH ₂ dans CsCl/SrCl ₂ (concentration)	Masse de CsCl/ masse de SrCl ₂	Ratio TiO ₂ / TiH ₂	Temps/ Température de réaction
1100 mg	1274 mg (2 w%)	2266 mg /359 mg	2,5/1	3h, 600°C
1100 mg	1061 mg (2 w%)	2450 mg /388 mg	3,0/1	3h, 600°C
1100 mg	708 mg (2 w%)	2755 mg /437 mg	4,5/1	3h, 600°C
1100 mg	637 mg (2 w%)	2817 mg /446 mg	5,0/1	3h, 600°C
1100 mg	490 mg (2 w%)	2944 mg / 466 mg	6,5/1	3h, 600°C
1100 mg	490 mg (2 w%)	2944 mg / 466 mg	6,5/1	10 min, 600°C (trempe)
1100 mg	490 mg (2 w%)	2944 mg / 466 mg	6,5/1	30 min, 600°C (trempe)
1100 mg	490 mg (2 w%)	2944 mg / 466 mg	6,5/1	2h, 600°C (trempe)
1100 mg	490 mg (2 w%)	2944 mg / 466 mg	6,5/1	2h, 600°C
1100 mg	246 mg (4 w%)	3150 mg / 500 mg	6,6/1	3h, 600°C
1100 mg	242 mg (4 w%)	3150 mg / 500 mg	6,7/1	3h, 600°C
1100 mg	239 mg (4 w%)	3150 mg / 500 mg	6,8/1	3h, 600°C
1100 mg	180 mg (4 w%)	3211 mg / 507 mg	9,0/1	3h, 600°C
1100 mg	148 mg (4 w%)	3239 mg / 513 mg	11,0/1	3h, 600°C

Tableau 4. Conditions expérimentales de réaction de TiO₂ rutile Z avec TiH₂ et un mélange de type B dans CsCl-SrCl₂ à la composition eutectique pour différents ratios TiO₂/ TiH₂.

Le mélange VO₂/TiH₂ avec un ratio 6.5/1 est obtenue en mélangeant 85.4 mg de VO₂ rutile

avec 3970 mg de CsCl et 630 mg de SrCl₂ et en broyant le tout à 2 min à 20Hz. On ajoute à ce mélange 403 mg du mélange TiH₂ dans CsCl/SrCl₂. (2 w%) puis il est broyé de nouveau 2 minutes à 20 Hz.

A.3.3. Réaction de sel de vanadium dans LiCl-KCl ou Li-KI

Tous les précurseurs et les sels sont commerciaux sauf l'oxalate de vanadyle qui est synthétisé au laboratoire. Le mélange LiCl-KCl est mélangé dans les proportions de l'eutectique 0.595/0.405 molaire broyé au mortier puis séché 5 jours à 300 °C sous vide (10⁻⁶ bar) de façon à retirer le maximum d'eau. LiI et KI sont commerciaux et acheté anhydre. Tous les précurseurs et les sels sont conservés, pesés et mélangés sous atmosphère inerte, (Boite à gants 0,5 ppm O₂, 0,5 ppm H₂O), Li est conservé dans le congélateur de la boite à gant. Le milieu réactionnel est constitué de 1,4 ou 1,5 mmol de sels de vanadium, ainsi qu'une quantité d'une source d'oxygène variable de 1,5 à et 5 g de mélange eutectique. Tous les réactifs purs sont mélangés et broyés 2 min à 20 Hz. Les bols sont alors réintroduits dans la boite à gants et leur contenu est transféré dans des creusets en alumine qui sont ensuite placés dans des tubes en quartz. Le tube contenant le creuset est ensuite chauffé sous flux d'argon dans des fours tubulaires verticaux avec une rampe de montée en température de 10°C/min suivi d'un palier à la température de réaction puis d'un refroidissement jusqu'à température ambiante. Le bloc de sel résultant est dissout dans 80 mL d'eau milliQ et les poudres sont récupérées par centrifugation. Elles sont alors lavées méticuleusement à l'eau milliQ, 3 fois 30 mL dans des tubes de 50 mL, puis une fois avec 20 mL d'éthanol et séchées sous vide (10⁻⁶ bar) une nuit à température ambiante. Les poudres sont conservées dans des piluliers en verre sous air.

Masse de sel	Masse de LiCl-KCl	Temps/ Température de réaction
371 mg (1,4 mmol) (acétylacétonate de vanadyle)	5g	1h30 450°C
371 mg (1,4 mmol) (acétylacétonate de vanadyle)	5g	3h 450°C

273 mg (1,4 mmol) (oxalate de vanadyle dihydrate)	5g	3h 450°C
--	----	----------

Tableau 5. Conditions expérimentales de décomposition de différents complexes de vanadium dans LiCl-KCl.

Masse VCl_3	Masse de KOH	Masse de LiCl-KCl	Ratio molaire VCl_3/KOH	Temps/ Température de réaction
236 mg	168 mg	5g	1/2	30 min 450°C
236 mg	168 mg	5g	1/2	1h30 450°C
236 mg	168 mg	5g	1/2	3h 450°C
236 mg	168 mg	5g	1/2	30 min 380°C
236 mg	168 mg	5g	1/2	1h30 380°C
236 mg	168 mg	5g	1/2	3h 380°C
236 mg	168 mg	-	1/2	3h 450°C
236 mg	253 mg	5g	1/3	3h 450°C
236 mg	253 mg	5g	1/3	3h 600°C
236 mg	253 mg	5g	1/3	6h 450°C
236 mg	253 mg	5g	1/3	6h 600°C
236 mg	337 mg	5g	1/4	3h 450°C
236 mg	421 mg	5g	1/5	3h 450°C

Tableau 6. Conditions expérimentales de réaction de VCl_3 avec KOH dans LiCl-KCl à la composition eutectique pour différents ratios VCl_3/KOH .

Masse VCl_3	Masse de KOH	Masse de LiI / masse de KI	Ratio molaire VCl_3/KOH	Temps/ Température de réaction
236 mg	168 mg	2,9 g /2,1 g	1/2	30 min 300°C
236 mg	168 mg	2,9 g /2,1 g	1/2	3h 300°C
236 mg	168 mg	2,9 g /2,1 g	1/2	30 min 450°C

Tableau 7. Conditions expérimentales de réaction de VCl_3 avec KOH dans LiI-KI à la composition eutectique pour un ratio VCl_3/KOH .

Masse VCl_3	Masse $VOSO_4$, $5H_2O$	Masse Na_2O	Masse LiCl-KCl	Ratio molaire $VCl_3/VOSO_4$, $5H_2O/Na_2O$	Temps/ Température de réaction
177 mg	95 mg	105 mg	5g	3,0/1,0/4,5	30 min 380°C
189 mg	76 mg	112 mg	5g	4,0/1,0/6,0	30 min 380°C
197 mg	63 mg	116 mg	5g	5,0/1,0/7,5	30 min 380°C
215 mg	35 mg	127 mg	5g	10,0/1,0/7,5	30 min 380°C

Tableau 8. Conditions expérimentales de réaction de VCl_3 avec $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ et Na_2O dans LiCl-KCl à la composition eutectique.

Ce travail de thèse a pour sujet le développement de nouvelles voies de synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane ou de vanadium à basse valence. Ces oxydes sont des candidats pour des applications variées telle que la thermoélectricité, le stockage d'information, ou d'énergie. L'intérêt de l'élaboration de ces composés à l'échelle nanométrique, qui est un défi de synthèse, est l'augmentation de leurs performances dans diverses applications et l'émergence de nouveaux comportements issus de la diminution en taille. Dans le cadre de cette thèse les synthèses de nanoparticules de différents oxydes de titane à valence mixte, en particulier la phase de Magnéli Ti_4O_7 ont été étudiées. Celles-ci reposent sur la réduction de nanoparticules de dioxyde de titane par des hydrures en milieu sels fondus et permettent de contrôler la morphologie et la phase des nanomatériaux. Une voie de synthèse de nanoparticules de V_2O_3 en milieu sels fondus à partir de précurseurs moléculaires a ensuite été établie et celle-ci permet un contrôle de la morphologie, de la structure et de la taille des nanoparticules. Cette voie a aussi permis la synthèse d'un oxyde contenant du vanadium non répertorié et de poser les bases de la synthèse de phases de Magnéli de vanadium sous forme de nanoparticules. Enfin la réactivité de surface des phases de Magnéli Ti_4O_7 et Ti_6O_{11} à l'échelle nanométrique a été explorée grâce à une étude de spectroscopie de photoélectrons X sous pression proche de l'ambiante.

Mots clés : Milieu sels fondus, oxydes de vanadium à basse valence, phase de Magnéli du titane, mécanismes.

This PhD work deals with the development of new synthesis pathways for low valence titanium or vanadium oxide nanoparticles. These oxides are attracting an increasing interest for applications such as thermoelectricity, data or energy storage, especially at the nanoscale where performances can be enhanced. However the synthesis of these solids at nanoscale is a challenge. In this work, the synthesis of nanoparticles of several low or mixed valence titanium oxides is studied. The approach that are explored are based on the reduction of titanium dioxide nanoparticles by metallic hydrides in molten salts. It enables control over phase, size and morphology of the nanoparticles. The synthesis of V_2O_3 nanoparticles from molecular precursors in molten salts has also been developed, in order to control the structure, size and morphology of the nanoparticles. This pathway enables the synthesis of a non-identified vanadium containing oxide and lays the foundation for the synthesis of vanadium Magnéli phases at the nanoscale. Finally the surface reactivity of nanoparticles of Ti_4O_7 and Ti_6O_{11} Magnéli phases were explored by Near ambient pressure-X ray photoelectron spectroscopy.

Key words: Molten salts, low valence vanadium oxide, titanium Magnéli phase, mechanisms.