



## CARACTERISATION DE LA TAILLE ET DE LA MORPHOLOGIE DE NANOFILS DE $\text{TiO}_2$ EN SUSPENSION

Chantal Pelcé<sup>a</sup>, Fabrice R.A Onofri<sup>a,\*</sup>, Lionel Meister<sup>a</sup>, Cédric Montet<sup>a,b</sup>, Pierre Pelcé<sup>c</sup>, Séverine Barbosa<sup>a</sup>, Matthias Sentis<sup>a</sup>, Mohamed Bizi<sup>d</sup>

<sup>(a)</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7343, IUSTI, 13453, Marseille, France

<sup>(b)</sup> CILAS, Avenue Buffon-ZI La Source, 45063, Orléans cedex 2, France

<sup>(c)</sup> Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7342, IRPHE, 13384, Marseille, France

<sup>(d)</sup> BRGM, Avenue Claude Guillemin, 45100, Orléans, France

\*Correspondant: [fabrice.onofri@univ-amu.fr](mailto:fabrice.onofri@univ-amu.fr)

**Résumé :** Nous présentons le travail en cours sur le développement d'une méthode optique non intrusive et rapide de caractérisation de la concentration, du rapport d'aspect et de la taille de particules aciculaires, de nanotubes et de nanofils. Cette méthode est basée sur l'analyse spectrale de l'extinction optique de nanoparticules éclairées par une lumière polarisée à large spectre, et dont l'orientation peut être contrôlée au moyen de forces électrostatiques et / ou hydrodynamiques. Des calculs basés sur la méthode de la T-matrice et des résultats expérimentaux préliminaires illustrent certains aspects et caractéristiques de cette méthode.

### 1 Introduction

L'optimisation des procédés industriels de fabrication des nanoparticules nécessite des techniques rapides et non intrusives de caractérisation de la morphologie et de la distribution en taille de ces particules. Ces techniques sont également fondamentales pour la détection des nanoparticules disséminées dans l'environnement. Pour la caractérisation des suspensions colloïdales, la plupart des instruments existant dans le commerce fournissent un seul diamètre, un diamètre « effectif », (noté  $D_v$ , voir plus loin) correspondant à un diamètre équivalent sphérique [1-3]. Une description unidimensionnelle est intéressante de par la simplicité de la mesure et d'analyse qu'elle permet. Cependant, cette simplification peut induire en erreur dans le cas des nanoparticules aciculaires, des nanofils et nanotubes qui peuvent présenter la même section d'extinction pour différents rapports d'aspect. Les propriétés d'extinction et de diffusion de la lumière de ces particules peuvent aussi dépendre de leur orientation et, par conséquent, des conditions d'écoulement.

Dans les écoulements cisaillés, il est bien connu que les particules non browniennes et à grand rapport d'aspect ont un mouvement de précession (orbites de Jeffery) [4]. Celui-ci influence fortement les propriétés d'ensemble (et notamment optiques) de la suspension [5, 6]. D'un autre côté, les particules browniennes se déplacent et s'orientent aléatoirement [7, 8], ce qui limite fortement la précision et la résolution des techniques basées sur l'extinction et sur la diffusion statique de la lumière. Dans leur expérience de Taylor-Couette, et pour faire la distinction entre les deux régimes, Lin et Shan [9] introduisent le nombre de Péclet lié au coefficient de diffusion rotationnelle [10-11] :

$$D_r = (3k_B T / f y_f L^3) (\ln(L/d) - 0.8) \quad (1)$$

avec, pour nombre de Péclet,  $Pe_r = \dot{\gamma} / D_r$ , où  $\dot{\gamma}$ ,  $k_B$ ,  $T$  et  $y_f$  sont respectivement le taux de cisaillement, la constante de Boltzman, la température du liquide et la viscosité dynamique. Dans le cas Lin et Shan [9], avec des nanotubes de carbone à parois simples (SWCNTs en anglais), de longueur  $L=1 \mu\text{m}$  et de diamètre  $d=1 \text{ nm}$ , maintenus en suspension dans du  $\alpha$ -terpinéol [10], on a  $Pe_r = 1.7 - 17$  ( $D_r = 0.65 \text{ s}^{-1}$ ). Ce nombre de Péclet n'est pas très grand devant 1, mais il est suffisant pour atténuer fortement le mouvement brownien et les mouvements de précession. Cette situation, favorable, ne peut exister que pour des tailles particulières, certains rapports d'aspect et solvants visqueux. Et le fait est, qu'en pratique, la grande majorité des nanoparticules sont dispersées et stabilisées en phase aqueuse (c'est-à-dire un liquide qui favorise le mouvement brownien).

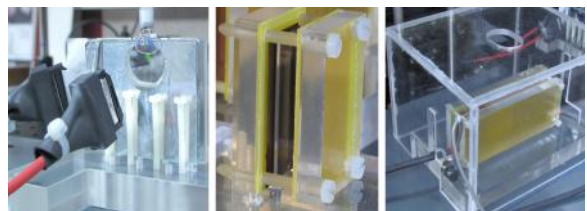


Figure 1 Trois cellules électrostatiques correspondant à des trajets optiques différents: (a) 100 $\mu\text{m}$ , (b) 10mm et (c) 100mm

Aux échelles micro et nanométriques, et avec les conditions expérimentales habituelles, les forces magnétiques ne sont généralement pas suffisantes pour permettre un contrôle de l'orientation des nanoparticules [12]. Les forces électriques sont plus

faciles à mettre en œuvre et sont d'ailleurs utilisées depuis longtemps pour le contrôle d'orientation des cristaux liquides notamment. En outre, le calcul des forces électrostatiques induites est similaire aux calculs du rayonnement du dipôle électrostatique (théorie de Rayleigh). Les polarisabilités électrique et optique  $\alpha$  sont formellement identiques, seules les permittivités électriques varient en fonction de la gamme des fréquences ( $\tilde{S}_{Elect} \approx 0-10^6 \text{ Hz}$ ;  $\tilde{S}_{Opt.} \approx 10^{14} \text{ Hz}$ ). Pour des champs d'amplitude modérée, le couple électrique induit s'exprime comme [13-14]:

$$|\mathbf{p} \times \mathbf{E}_{elec}| \approx 4f v_m (r_{\parallel} - r_{\perp}) E_{elec}^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (2)$$

où  $r_{\parallel}$  et  $r_{\perp}$  représentent respectivement les polarisabilités longitudinale et transverse d'une particule allongée, et  $v$  et  $v_m$  les permittivités respectives de la particule et du solvant. Pour des sphéroïdes, où  $a$  et  $b$  représentent le grand et le petit demi-axe, nous avons [15]:

$$\begin{aligned} r_{\parallel} &= 4f ab^2 \frac{v - v_m}{3v_m + 3L_{\parallel}(v - v_m)}, \\ r_{\perp} &= 4f ab^2 \frac{v - v_m}{3v_m + 3L_{\perp}(v - v_m)}, \end{aligned} \quad (3)$$

avec l'excentricité  $e^2 = 1 - b^2/a^2$ , et  $L_{\parallel}$  et  $L_{\perp}$  les longueur et diamètre du sphéroïde, avec

$$\begin{aligned} L_{\parallel} &= \frac{1 - e^2}{e^2} \left( \frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} - 1 \right), \\ L_{\perp} &= (1 - L_{\parallel}) / 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Il existe également des expressions analytiques pour la polarisabilité des sphères et des cylindres [15-18]. Dans cette étude, nous préférons utiliser des méthodes semi-analytiques et numériques [19-20], car elles peuvent s'appliquer à des particules de forme plus complexes ainsi qu'à leurs agrégats.

Dans la littérature, il existe de nombreuses études sur la biréfringence et le dichroïsme des suspensions diluées de micro et nanoparticules allongées. Ces travaux, et notamment les travaux fondateurs de Fuller [22] ou Morris et al. [16-17], utilisent une approximation au premier ordre des deux indices de réfraction complexes de ces suspensions:

$$\begin{aligned} n_{\parallel} &= v_m + \frac{1}{2} C_v S [(r'_{\parallel} - r'_{\perp}) + i(r''_{\parallel} - r''_{\perp})] + \dots \\ n_{\perp} &= v_m + \frac{1}{4} C_v (1 - S) [(r'_{\parallel} - r'_{\perp}) + i(r''_{\parallel} - r''_{\perp})] + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

où  $C_v$  est la concentration volumique en particules et  $S = \langle 3 \cos^2 \theta_s - 1 \rangle / 2$  est le paramètre d'ordre quantifiant l'écart angulaire  $\theta_s$  d'une nanoparticule par rapport à la direction locale. En dépit de l'intérêt et de la précision de ces méthodes, aucune ne permet de caractériser simultanément la distribution de la taille, la concentration en nombre et le rapport d'aspect des nanoparticules. C'est pourquoi, pour répondre à cette problématique, nous présentons le travail en cours pour élaborer une méthode optique inverse, non

intrusive et rapide, référencée plus loin par Spectrométrie d'Extinction en Lumière Polarisée avec Contrôle d'orientation des Particules (PLES-POC en anglais).

## 2 Matériel et méthodes

### 2.1 Modèle de Suspension Colloïdale

Comme modèle de suspension colloïdale nous utilisons une dispersion stabilisée de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (issues du filtre solaire Covascreen®). La transparence aux longueurs d'onde visibles et leur grand indice de réfraction ont fait des particules de TiO<sub>2</sub> le pigment blanc le plus largement utilisé pour les revêtements, les plastiques et le papier [25]. La forte absorption dans le spectre UV de sa phase cristalline "rutile" fait que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont également utilisées pour renforcer les produits cosmétiques (protection solaire), l'élaboration de revêtements photo catalytiques, certaines cellules photovoltaïques, etc.

### 2.2 Calculs électromagnétiques et méthodes d'inversion

Les calculs d'extinction présentés ici ont été réalisés avec le code de T-Matrix développé par Mishchenko et al. [19]. Nous avons paralysé ce dernier pour pouvoir étudier l'influence sur le signal PLES-POC des nombreux paramètres du problème: moyenne et écart type des orientations de nanoparticules, distributions de taille et rapports d'aspect, état de la polarisation du faisceau incident et la longueur d'onde, etc. Les résultats de ces calculs sont stockés en vue des inversions. L'inversion des spectres POC-PLES est réalisée avec un algorithme des moindres carrés avec des techniques de régularisation classiques (Twomey et Tikhonov) [23].

### 2.3 Dispositif expérimental

Pour les analyses optiques, un petit échantillon de suspension est placé dans une cuve spectrophotométrique en quartz située au centre d'une chambre électrostatique, voir Fig. 1. A la base, le dispositif optique est un spectrophotomètre d'extinction (LES) [23] travaillant dans le domaine UV-NIR avec un faisceau collimaté. Ce dernier est polarisé linéairement pour le besoin de cette étude. Différentes chambres électrostatiques ont été développées en fonction du chemin optique souhaité: 100 $\mu$ m, 10mm et 100mm. Elles sont principalement faites en Plexiglass (un isolant électrique).

Des générateurs différents, délivrant une haute tension AC, ont été utilisés afin d'imposer aux bornes de l'échantillon des gradients de tension, typiquement compris entre 50 et 400 V/mm dans un domaine de fréquence de 10Hz à 1MHz. Les champs électriques continus (0Hz) n'ont pas été appliqués pour éviter la mobilité électrophorétique des nanoparticules et les phénomènes d'électrolyse. Avec ces dispositifs, le couple électrique induit permet de contrôler

l'orientation des micro et nanoparticules, c'est-à-dire de passer d'un milieu anisotrope (sans champ) à un milieu isotrope (avec champ).

### 3 Résultats et discussions

La Fig. 2 montre des images de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> Covascreen® obtenues par Microscopie Electronique à Transmission (MET) classique (a-b) et à haute-résolution (HR-MET) (c). Pour toutes les analyses, afin d'éviter les effets d'agglomération, les suspensions sont diluées, ultrasonifiées et centrifugées avant d'être déposées et séchées sur les grilles MET. Dans la Fig. 2 (a-b), les nanoparticules apparaissent approximativement comme des sphéroïdes prolates (ou particules aciculaires en forme d'aiguille). Les agglomérats observés en (a) et (c) sont supposés se former uniquement durant la procédure de préparation de l'échantillon. La structure cristalline partielle des TiO<sub>2</sub> est en partie révélée par les images MET-HR. La Fig. 2 (d-g) montre les statistiques et corrélations granulométriques. La dernière figure indique qu'il n'existe pas de corrélation claire entre le diamètre et la longueur, ou des nombres discrets sous-jacents (comme obtenu avec les nanotubes à simple-couche et multi-couches). Pour les dimensions caractéristiques comme la longueur  $L$ , le diamètre  $D$ , le diamètre équivalent sphérique  $D_v$  et le rapport d'aspect  $\xi$ , nous avons obtenu respectivement:  $L=72 \pm 19$  nm,  $D=8 \pm 2$ nm,  $D_v=16 \pm 3$ nm et  $\xi=0.12 \pm 0.05$ .

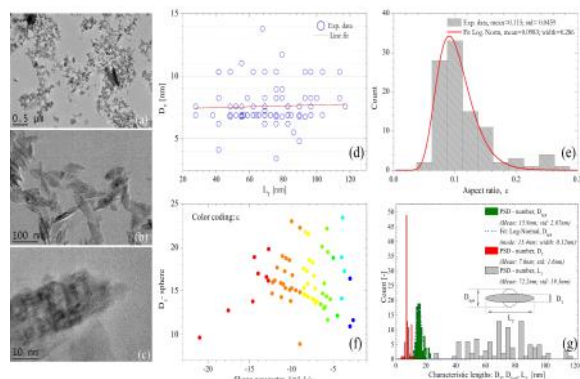


Figure 2 Nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, Images MET (a-b) classique, (c) à haute résolution, (d-g) statistiques correspondantes.

La Fig. 3 montre l'évolution du coefficient d'extinction moyen, calculé à partir de la méthode de la T-Matrix [19], pour des suspensions aqueuses de TiO<sub>2</sub> prolates. Les nanoparticules ont des longueurs et diamètres différents, ainsi que différentes orientations par rapport à la direction de polarisation de l'onde lumineuse localement plane et linéairement polarisée : (a) orientation parallèle, (b) aléatoire, (c) perpendiculaire. Clairement, le coefficient d'extinction n'est pas systématiquement fonction de la longueur et du diamètre des nanoparticules. Plus exactement, ce coefficient est maximum (proche de 2) quand le champ électrique sonde la plus grande

dimension des sphéroïdes et il est minimum quand il sonde leur plus petite dimension. Des valeurs intermédiaires sont obtenues pour les coefficients d'extinction quand les nanoparticules sont orientées aléatoirement (i.e. suspension non cisailée et sans propriétés notables d'auto-organisation). Les deux cas orthogonaux (a) et (c) sont clairement les plus sensibles au rapport d'aspect des sphéroïdes. C'est en fait le phénomène physique de base exploité par la technique PLES-POC. Pour une suspension donnée, on peut s'attendre à obtenir le rapport d'aspect à partir des deux coefficients d'extinction orthogonaux, tandis que des valeurs absolues pourraient provenir d'un cas particulier ou du cas isotrope (orientation aléatoire).

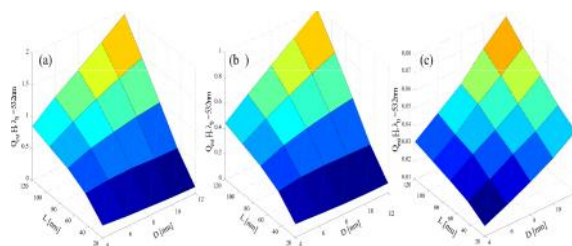


Figure 3 Coefficient d'extinction en lumière linéairement polarisée de TiO<sub>2</sub> prolates de différents rapports d'aspect et pour différentes orientations, polarisation: (a) parallèle, (b) aléatoire, (c) perpendiculaire au champ électrique incident.

La conception des cellules électrostatiques a été testée en modélisant numériquement le champ électrostatique interne et externe, sans nanoparticules, voir le Fig. 4 (a). Pour ce calcul, le cas limite d'une tension de  $\pm 5000$ V est étudié (i.e. la haute tension appliquée est habituellement beaucoup plus petite). Selon l'Eq. 1, on s'attend à ce que les nanoparticules s'alignent suivant les lignes du champ électrique. L'agrandissement de la Fig. 4 (b) montre que les vecteurs indiquant la direction locale du champ ne sont que très faiblement perturbés par les discontinuités aux limites.

La fig. 5 montre une image MET de nanotubes de carbone à multi-parois (MWCNTs en anglais) ainsi que l'évolution temporelle de leur transmission optique, à trois longueurs d'onde, quand ils sont en suspension dans de l' $\alpha$ -terpinéol. Le champ électrique est alternativement appliqué et relaxé. Le gradient de tension (630 V/mm) est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau lumineux. Quand le champ électrique est appliqué, la transmission décroît rapidement, i.e. l'extinction est maximale quand les MWCNTs tendent à s'orienter perpendiculairement à l'axe optique et à la direction de polarisation du faisceau. Quand le champ électrique est arrêté, la transmission augmente légèrement, c.-à-d. que le mouvement brownien désoriente progressivement les MWCNTs et la suspension retourne lentement vers un état quasi-isotrope.

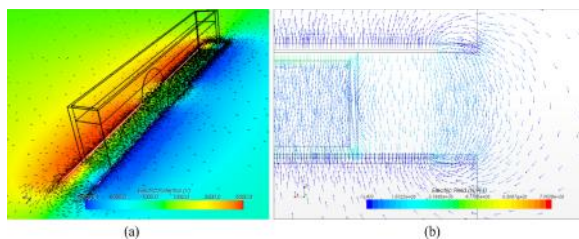


Figure 4 Calcul (a) du potentiel électrique et (b) des vecteurs champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule.

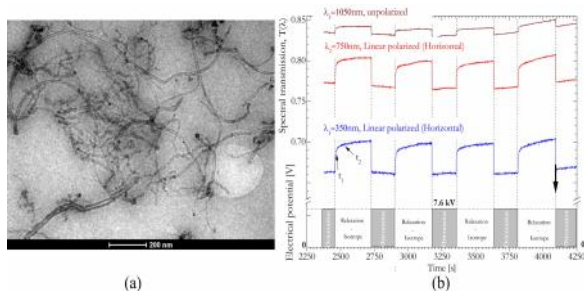


Figure 5 (a) Images MET de MWCNTs et (b) Evolution de la transmission optique de suspensions de MWCNTs/ $\alpha$ -terpinéol quand le champ électrique est successivement appliqué et relâché.

Le fait est que nous n'avons pas obtenu un effet aussi prononcé avec les nanoparticules Covascreen®. A notre avis, il y a trois raisons à cela : (i) la forte constante diélectrique de l'eau à des fréquences électriques extrêmement basses qui induit une barrière électrique, limitant la profondeur de pénétration du champ d'excitation dans la suspension ; (ii) la longueur des particules de TiO<sub>2</sub> étant de deux ordres de grandeur plus petite que celle des MWCNTs, le couple est par conséquent considérablement réduit (voir Eq.1) ; (iii) les nanoparticules Covascreen sont partiellement agrégées bien qu'elles aient été préalablement centrifugées et sonifiées. Le dernier point a été confirmé par des analyses faites au MET-environnemental qui ont montré que les nanoparticules Covascreen® sont assemblées en agrégats de 1 à 10 unités. Des expériences complémentaires avec un système DLS (SZ-100Z de la marque HORIBA) [2], ont montré qu'en dépit de notre procédure de préparation il semble impossible d'obtenir une distribution de taille avec un diamètre moyen inférieur à 80 nm. Une valeur en total désaccord avec les statistiques initiales obtenues à partir des analyses MET (i.e. Fig.2), excepté si les particules de TiO<sub>2</sub> sont partiellement agglomérées dans la suspension. Pour résoudre ces problèmes nous avons :

(a) augmenté la fréquence des champs électriques pour atteindre les bandes de fréquence où la permittivité de l'eau est réduite ;

(b) diminué la largeur des cellules électriques pour augmenter le gradient électrique ;

(c) tenu compte de la forme agrégée pour le calcul de leurs propriétés de polarisabilité et d'extinction.

C'est précisément pour résoudre les points (a-b) que nous avons développé une cellule avec une longueur optique réduite de 100 $\mu$ m et qui peut être opérationnelle à des fréquences supérieures à 1 MHz. Pour résoudre le problème (b), il est absolument nécessaire d'utiliser des codes numériques de diffusion de lumière (e.g. [20]) et de disposer de modèles d'agrégation [26] permettant de générer des agrégats synthétiques d'aiguilles, et de particules de forme aciculaire, nanotubes et nanofils [27-28]. Tous ces travaux sont actuellement en cours.

Le projet NanoMorph est co-financé par l'Agence Nationale de la Recherche Française (ANR), projet ANR-2011-NANO-008-06.

#### 4 REFERENCES

- [1] Xu, R., *Particle characterization: light scattering methods*, (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2002).
- [2] Berne B.J., and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, (Wiley & Sons, New York, 1976).
- [3] Onofri, F., Barbosa, S., *Chapter II: Optical particle characterization, in Laser Metrology in Fluid Mechanics* (Boutier, Wiley-ISTE, London Dec. 2012)
- [4] Jeffery, G. B., The Motion of Ellipsoidal Particles Immersed in a Viscous Fluid, Proc. R. Soc. London Ser. A 102, 161(1922).
- [5] Johnson, S. J., Frattini, P. L., and Fuller, G. G., Simultaneous dichroism and birefringence measurements of dilute colloidal suspensions in transient shear flow, Journal of Colloid and Interface Science 104, 440-455 (1985).
- [6] Stover, C. A., Koch, D. L., and Cohen, C., Observations of fibre orientation in simple shear flow of semi-dilute suspensions, J. Fluid Mech. 238, 277-296 (1992).
- [7] Perrin, F., Etude mathématique du mouvement Brownien de rotation, PhD Thesis, Faculté des Sciences de Paris, (1928).
- [8] Leal, L. G., and Hinch, E. J., The effect of weak Brownian rotations on particles in shear flow, J. Fluid Mech. 46, 685-703 (1971).
- [9] Lin, C., and Shan, J. W., Ensemble-averaged particle orientation and shear viscosity of single-wall-carbon-nanotube suspensions under shear and electric fields, Phys. Fluids 22, 022001 (2010).
- [10] Kim, B., Lee, Y.-H., Ryu, J.-H., and Suh, K.-D., Enhanced colloidal properties of single-wall carbon nanotubes in  $\alpha$ -terpineol and Texanol, Colloids and Surfaces A 203, 161-164 (2006).
- [11] Doi, M., and Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, (Oxford Science Publications, New York, 1986).
- [12] Islam M. F., Milkie D. E., Kane C. L., Yodh A. G., and Kikkawa J. M., Direct Measurement of the Polarized Optical Absorption Cross Section of Single-Wall Carbon Nanotubes, Physical Review Letters 93, 037404 (2004),
- [13] Brown, M. S., Shan, J. W., Lin, C., and Zimmermann F. M., Electrical polarizability of carbon nanotubes in liquid suspension, Appl. Phys. Lett. 90, 203108 (2007).
- [14] Mondiot, F., Comportement de particules colloïdales dans des solvants nématiques : influence de la forme et de la taille, PhD Thesis, Université Bordeaux I, France, 2011.
- [15] C. F. Bohren, and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, (Wiley & Sons, New-York 1988)

- [16] Morris, V. J., Foweraker, A. R., and Jennings, B. R., Particle size distributions from transient electric birefringence data: I. polydisperse rods by two-parameter distribution functions, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* 12, 65-83 (1978).
- [17] Morris, V. J., Foweraker, A. R., and Jennings, B. R., Particle size distributions from transient electric birefringence data: II. polydisperse discs by two-parameter distribution functions, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* 12, 201-210 (1978).
- [18] Morris, V. J., Foweraker, A. R., and Jennings, B. R., Particle size distribution from transient electric birefringence data: III. polydisperse ellipsoids by two-parameter distribution functions, *Advances in Molecular Relaxation and Interaction Processes* 12, 211-220 (1978).
- [19] Mishchenko M.I., and Travis L.D., Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 60, 309-324 (1998)
- [20] Draine B.T., and Flatau P.J., Discrete dipole approximation for scattering calculations, *JOSA A* 11, 1491-1499 (1994).
- [21] Onofri F., K.F. Ren and C. Grisolia, Development of an in situ ITER dust diagnostic based on extinction spectroscopy: dedicated light scattering models, *J. Nuclear Materials* 390-391:1093-1096 (2009)
- [22] Fuller, G. G., Optical Rheometry Using a Rotary Polarization Modulator, *J. Rheol.* 33, 761 (1989).
- [23] Onofri F.R.A, Barbosa S., Touré O., Woźniak M., Grisolia C., Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 126:160-168 (2013)
- [24] Onofri F.R.A., M. Wozniak, S. Barbosa, On the Optical Characterisation of Nanoparticle and their Aggregates in Plasma Systems, *Contributions to Plasma Physics* 51(2-3):228-236 (2011)
- [25] Shipra Mital Gupta and Manoj Tripathi, A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chinese Science Bulletin* 56(16), 1639-1657, (2011)
- [26] Wozniak M., Onofri F.R.A., Barbosa S., Yon J., Mroczka J., Comparison of methods to derive morphological parameters of multi-fractal samples of particle aggregates from TEM images, *Journal of Aerosol Science* 47, 12-26, (2012)
- [27] Pelcé, P., *Théorie des formes de croissance - digitations, dendrites et flammes* (EDP SCIENCES, Paris, 2000)
- [28] Tucknott, R., and Yaliraki, S.N., Aggregation properties of carbon nanotubes at interfaces, *Chemical Physics* 281, 455-463, (2002)