



HAL
open science

Synthèse et propriétés photoélectrochimiques de nanoparticules d'argent intégrées dans des films d'oxydes mésoporeux

Nelly Couzon

► **To cite this version:**

Nelly Couzon. Synthèse et propriétés photoélectrochimiques de nanoparticules d'argent intégrées dans des films d'oxydes mésoporeux. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1171 . tel-02221728

HAL Id: tel-02221728

<https://theses.hal.science/tel-02221728>

Submitted on 1 Aug 2019

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.



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 25/09/2018, par :
Nelly COUZON

Synthèse et propriétés photo- électrochimiques de nanoparticules d'argent intégrées dans des films d'oxydes mésoporeux

Devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------|--|---------------------|
| Mme Sophie CASSAIGNON | Professeur, Université Sorbonne Paris, | Rapportrice |
| M. Frédéric MAILLARD | Directeur de recherche CNRS, Grenoble | Rapporteur |
| Mme Sabine SZUNERITS | Professeur, Université de Lille 1 | Examinatrice |
| Mme Virginie HORNEBECQ | Maître de conférences, Aix Marseille | Examinatrice |
| Mme Dominique VOUGNER | Maître de conférences, Lyon | Examinatrice |
| M. Arnaud BRIOUDE | Professeur, Université de Lyon | Directeur de thèse |
| M. Mathieu MAILLARD | Maître de conférences, Lyon | Encadrant de thèse |
| Mme Laurence BOIS | Chargé de recherche CNRS, Lyon | Encadrante de thèse |
| M. Lucian ROIBAN | Maître de conférences, INSA Lyon | Invité |

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce sont donc les derniers mots que j'écrirai dans cette thèse. Il me semble naturel de remercier en premier mes membres du jury, qui m'ont décerné le titre de docteur. Tout d'abord, merci à Sophie Cassaignon et à Frédérique Maillard pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, pour vos retours positifs et la discussion intéressante durant la soutenance. Merci également à Sabine Szunerits pour avoir été présidente de mon jury, à Virginie Hornebecq et Dominique Vouagner d'avoir accepté d'être examinatrices de ma thèse et pour leurs différentes remarques pertinentes au cours des questions.

On dit que le bon déroulement d'une thèse est étroitement lié aux encadrants et je dois dire que j'ai été extrêmement chanceuse sur ce point. Je souhaite remercier en premier mon directeur de thèse, Arnaud Brioude, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet et de m'avoir accompagnée durant ces trois années. Je remercie ensuite du fond du cœur ma co-encadrante Laurence Bois pour tout: les connaissances scientifiques que tu m'as transmises, le soutien moral pendant les longs mois déprimant au milieu des travaux de Chevreur, les longues discussions de recherches, ta gentillesse, et sans oublier ton optimisme sans faille ... en bref pour toute l'aide et le soutien que tu as pu m'apporter durant ces trois années ! Tu fais un boulot formidable, quoi que tu en dises. Mes prochains remerciements vont à la seconde personne qui m'a co-encadré durant ces trois ans, Mathieu Maillard. Merci pour ta bonne humeur, pour tous tes conseils, pour tout le temps que tu m'as consacré pendant ces trois ans. Je suis et je serai toujours impressionnée par toutes les connaissances que tu possèdes. Et un grand merci pour m'avoir permis de partir trois mois aux Etats-Unis, ce n'aurait pas été possible sans toi.

Je remercie également Fernand Chassagneux pour toutes ces longues discussions sur mes résultats en électrochimie et pour tout le savoir qu'il a pu me transmettre et surtout pour sa gentillesse. Je remercie aussi grandement Lucian Roiban pour tout le temps qu'il m'a consacré sur l'exploitation des données tomographiques. Merci pour ta bonne humeur, ta patience et pour les heures à travailler en écoutant AC/DC ! Plus globalement, je tiens à remercier Rodica et François pour votre gentillesse (et pour les analyses ATG-DSC), Ruben Vera pour les analyses DRX, et toutes les personnes du laboratoire que j'ai eu la joie de connaître : Catherine Journet pour ta bonne humeur (et l'instauration des petits déj du vendredi matin!), Catherine Marichy, Vincent Salles, Yannick, JB, Cédric, Bérangère, Patricia, Bruno Je remercie aussi Gordana Dukovic et toute son équipe (Hayden, Marta, James et tous les autres) pour m'avoir accueilli pendant ces trois mois et pour leur bonne humeur. Ce voyage m'a aussi permis de faire la connaissance de personnes formidables (Anne, Kanske, Ran, Sepideh,...) qui ont rendu ces trois mois exceptionnels.

Et qu'aurait été cette thèse sans les pauses café hebdomadaires avec Chérif ! Je te remercie pour toutes ces discussions et toutes les fois où on s'est remonté le moral quand plus rien ne marchait ou que les travaux à Chevreur devenait trop insupportable.

Je remercie enfin toute l'équipe de doctorants et post-doctorants passée et présente: Bastien, Niall, François, Alexandre, Selsabil, Brian, Djamila, Jonathan, Gwen, Wenjun, Laura et Laura, Léa, Cynthia, Constance, Victor, et aussi Irina et Elodie. Merci pour toute cette bonne humeur qui rend la vie du laboratoire tellement plus agréable. Merci pour les pauses mots fléchés du 20minutes le midi, les parties de coinche, le badminton du jeudi midi, les dimanches au parc, les sorties au Toï Toï, merci à tous pour cette bonne ambiance !

La vie ne se résumant pas au travail, je tiens à remercier tous mes amis qui ont été présents pendant ces trois années : les chimistes de l'IUT (Fanny, Noémie, Thomas², Maelle, Angé, Quentin...), Lolita pour les entrainements hebdomadaires d'escalade, Albane, Fanny, Robin, Bulle, Léti, Juliette et tous les autres pour ces sorties pendant ces trois ans sur Lyon. A quoi bon travailler si on oublie de s'amuser ?

Comme on est rien sans sa famille, je remercie également mon père, qui m'a toujours conseillé de ne pas trop travailler, mon frère, que j'ai enfin dépassé dans les études, mes nièces Marine et Claire, à qui je vais pouvoir dire que je suis docteur, et ma mère et ma sœur pour leur confiance en moi. Merci à tous de m'avoir soutenue, même sans comprendre ce que je faisais. Et je ne peux pas oublier le reste de ma famille, tous mes cousins, oncles, tantes et grands-parents, qui à chaque réunion de famille me rappelle la chance que j'ai d'avoir une famille comme eux. J'ajoute une petite pensée pour mon parrain Stéphane et ma marraine Aurélie qui ont eu en plus le courage de venir assister à ma soutenance, merci à vous !

Enfin, en dernier dans ces lignes mais en premier dans mon cœur, mon compagnon Mikael. Nous avons commencé et fini nos thèses en même temps. Il est bien dur de placer des mots pour t'exprimer la joie de ces trois années à tes côtés. Merci pour ton soutien, pour ton amour et pour ton réconfort dans les moments difficiles. Tout n'a pas été facile (quelle thèse l'est ?) mais au final, avec la bonne personne à ses côtés, tout est possible.

Table des matières

| | |
|--|------------|
| INTRODUCTION GENERALE | 9 |
| CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE | 11 |
| I. LES NANOPARTICULES D'ARGENT | 11 |
| II. LES SEMI-CONDUCTEURS | 23 |
| III. COMBINAISONS ET INTERACTIONS ENTRE SC ET NPS | 39 |
| IV. CONCLUSION | 44 |
| CHAPITRE 2 : ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE DE FILMS MESOPOREUX DE TiO₂-Ag_{NP} | 45 |
| I. SYNTHESE DE FILMS MESOPOREUX DE TiO ₂ CONTENANT DES NANOPARTICULES D'ARGENT ET CARACTERISATIONS | 45 |
| II. MISE EN PLACE DE L'ETUDE EN PHOTO-ELECTROCHIMIE | 54 |
| III. ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE D'ELECTRODES MESOPOREUSES DE TiO ₂ -Ag _{NP} | 60 |
| IV. ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE EN INSOLATION CONTINUE | 72 |
| V. ETUDE COMPLEMENTAIRE DE PHOTO-ELECTROCHIMIE DE TiO ₂ -Ag _{NP} | 80 |
| VI. CONCLUSION SUR L'ETUDE DE PHOTO-ELECTROCHIMIE DE TiO ₂ -Ag _{NP} | 84 |
| CHAPITRE 3 : CARACTERISATIONS AVANCEES DES ECHANTILLONS TiO₂-Ag_{NP} : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE ET TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE..... | 87 |
| I. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION TRANSITOIRE DE FILMS MESOPOREUX DE TiO ₂ , TiO ₂ -Ag _{NP} ET SiO ₂ -NP(Ag) . | 88 |
| II. ETUDE DE TOMOGRAPHIE ELECTRONIQUE EN TEM DE FILMS MESOPOREUX DE TiO ₂ -Ag _{NP} AVANT ET APRES PHOTO-ELECTROCHIMIE..... | 107 |
| CHAPITRE 4 : SYNTHESE ET ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE DE FILMS POREUX DE Fe₂O₃-Ag_{NP} | 125 |
| I. MISE AU POINT DE LA SYNTHESE DE FILMS D'OXYDE DE FER MESOPOREUX | 125 |
| II. CARACTERISATIONS DES FILMS DE Fe ₂ O ₃ | 136 |
| III. FORMATION DU COMPOSITE Fe ₂ O ₃ -Ag _{NP} ET CARACTERISATIONS | 138 |
| IV. ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE DU FILM POREUX DE Fe ₂ O ₃ -Ag _{NP} | 143 |
| V. ETUDE SUR L'EXISTENCE D'UNE ZONE ELECTRO-ACTIVE : SEQUENCE CV-CA-CV | 153 |
| VI. CONCLUSION | 163 |
| CHAPITRE 5 : SYNTHESE ET PROPRIETES PHOTO-ELECTROCHIMIQUES DE FILMS MESOPOREUX DE WO₃-Ag_{NP} | 165 |
| I. MISE AU POINT DE LA SYNTHESE..... | 165 |
| II. CARACTERISATION DU FILM DE WO ₃ | 173 |
| III. FORMATION DU COMPOSITE WO ₃ -Ag _{NP} ET CARACTERISATION | 176 |
| IV. ETUDE PHOTO-ELECTROCHIMIQUE DU FILM MESOPOREUX DE WO ₃ -Ag..... | 182 |
| V. CONCLUSION | 193 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| CONCLUSION GENERALE | 196 |
| PERSPECTIVES | 200 |
| ANNEXES | 202 |
| BIBLIOGRAPHIE | 212 |
| RESUME | 227 |
| ABSTRACT | 227 |

Introduction générale

Depuis plusieurs dizaines d'années, une prise de conscience mondiale sur le réchauffement climatique, et plus globalement des problèmes environnementaux de notre planète s'est opérée. Pour répondre à ces problèmes, la recherche s'est beaucoup développée dans tous les sujets approchant cette problématique. La production et le stockage d'énergie, ou la dépollution de l'air ou de l'eau, sont par exemple des sujets très étudiés actuellement. Des systèmes de plus en plus complexes sont alors développés, avec la combinaison de multiples matériaux, chacun possédant un rôle spécifique défini. Les cellules solaires, par exemple, sont couramment composées d'au moins 5 ou 6 couches de compositions différentes, remplissant le rôle de substrat, de cathode, d'anode, de transporteurs d'électrons ou de trous, ou encore de barrières aux mêmes électrons et trous dans le sens inverse de transport. Le développement de tels matériaux est très intéressant mais il rappelle le besoin primordial de comprendre les interactions entre chaque composé.

Au cours de cette thèse, notre intérêt s'est porté sur l'étude des interactions dans des matériaux composites constitués d'un oxyde semi-conducteur mésoporeux et de nanoparticules d'argent. Chacun des constituants possède la propriété de réagir sous l'effet d'une irradiation lumineuse. Lorsqu'il est excité, le semi-conducteur crée des paires électrons-trous, qui peuvent être potentiellement utilisées pour réagir avec l'environnement local. Les nanoparticules métalliques peuvent posséder une propriété dite « plasmonique », qui permet d'exciter de façon résonante leurs électrons de conduction par irradiation. La combinaison de ces deux matériaux peut permettre d'améliorer les propriétés de chacun, et parfois d'induire de nouvelles propriétés, comme le photochromisme du système $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$. La compréhension des mécanismes mis en jeu est primordiale pour améliorer l'utilisation de ces composites. Les associations semi-conducteur-métal sont par exemple très utilisées en photo-catalyse, où des transferts électroniques entre semi-conducteurs et nanoparticules métalliques permettent une meilleure séparation des charges et améliorent leur réactivité, notamment pour la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, les carburants solaires.

Trois types de composites ont été élaborés, $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ et $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$, et l'interaction entre chaque semi-conducteur/nanoparticules d'argent a été étudiée par photo-électrochimie. Pour réaliser ces études photo-électrochimiques, ces composites ont été synthétisés sous forme de film : l'oxyde semi-conducteur est déposé sous forme de film mince mésoporeux et les nanoparticules d'argent sont formées ensuite dans les pores du film. La réactivité et la stabilité des NPs d'argent ont ensuite été étudiées dans chacun de ces films, et comparées dans la mesure du possible.

Ce travail est constitué de cinq chapitres. Le premier chapitre décrit les propriétés des nanoparticules métalliques et des semi-conducteurs ainsi que leurs combinaisons et propose un état de l'art sur les composites $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ et $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$. Le chapitre 2 s'intéresse plus particulièrement au composite $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, de la synthèse de film mésoporeux de $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$ à l'étude de ses propriétés photo-électrochimiques. Le troisième chapitre se concentre sur deux types d'analyses spécifiques effectuées sur le composite $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$: la tomographie électronique et la spectroscopie d'absorption transitoire. Les chapitres 4 et 5 s'intéressent respectivement à la mise au point de la synthèse de composites de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ et $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ et à leur caractérisation photo-électrochimique. L'ensemble de ces travaux seront résumés dans une conclusion générale et différentes perspectives seront discutées.

Chapitre 1 : Bibliographie

I. Les nanoparticules d'argent

1. Nanoparticules et effet plasmonique

D'après l'IUPAC, tout objet constitué de l'assemblage de molécules ou atomes ayant une taille comprise entre 1 et 100 nm dans au moins une de ses directions est une nanoparticule. Le passage de l'état massif à l'échelle nano entraîne l'apparition de nouvelles propriétés. Dans le cas des nanoparticules métalliques, il apparaît un phénomène appelé la résonance de plasmon de surface. Ce phénomène vient d'une polarisation des nanoparticules métalliques sous une onde électromagnétique telle que la lumière. L'accumulation de charges positives et négatives de part et d'autre de la particule entraîne l'apparition d'un champ électrique dépolarisant (Figure 1-1). Celui-ci induit l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction à la surface des nanoparticules et est alors à l'origine du phénomène de résonance de plasmon de surface^{1,2}.

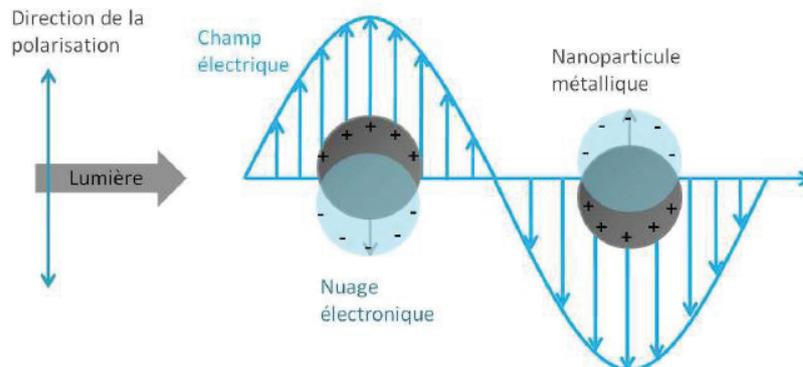


Figure 1-1: Effet de la lumière sur la polarisation d'une nanoparticule métallique (d'après Nadar L.³)

La résonance de plasmon de surface se traduit par une forte exaltation de l'absorption optique de la nanoparticule, avec une bande d'absorption située généralement dans le spectre visible. Elle est très dépendante de plusieurs facteurs tels que la taille, la forme de la nanoparticule ou bien encore de son environnement. L'influence de ces paramètres sera détaillée par la suite.

L'effet plasmonique des NPs métalliques est utilisé depuis plusieurs millénaires, notamment pour la coloration des verres. L'exemple le plus célèbre reste la coupe de

Lycurgue, datant du 4^{ème} siècle après JC. Selon l'éclairage (intérieur ou extérieur de la coupe), elle apparaît verte et opaque ou bien rouge, en raison des nanoparticules d'or et d'argent contenues dans l'objet. Cependant, il a fallu attendre le début du vingtième siècle et les travaux de Gustav Mie sur la diffusion pour commencer à expliquer ce phénomène et introduire la notion d'effet plasmonique⁴.

Parmi les différentes nanoparticules métalliques qui possèdent un effet plasmonique, les NPs d'Ag sont celles qui nous ont intéressé dans le cadre de ce travail. Elles possèdent le meilleur facteur de qualité sur quasiment tout le spectre, de 300 nm à 1200 nm (Figure 1-2).

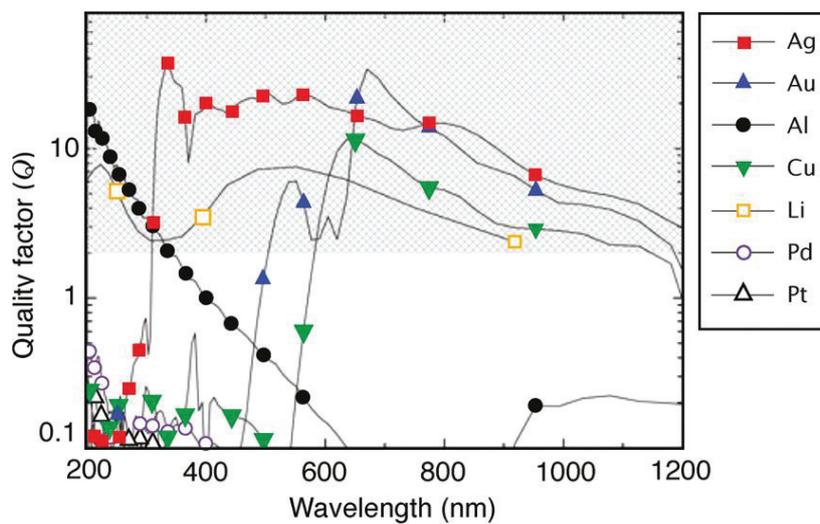


Figure 1-2 : Facteur de qualité de la résonance plasmonique de surface de différents métaux à l'interface métal/air (d'après Rycenga M. et al⁵)

Le facteur de qualité Q décrit la force de la résonance plasmonique, en fonction des constantes diélectriques réelles (ϵ_r) et imaginaires (ϵ_i). La formule de Q est donnée par la relation suivante :

$$Q = \frac{w \left(\frac{d\epsilon_r}{dw} \right)}{2(\epsilon_i)^2}, \text{ avec } w = \text{la fréquence}$$

Plus Q est élevé, plus la résonance plasmonique est forte. Généralement, Q doit être supérieur à 10 pour des applications plasmoniques. Autre avantage non négligeable de l'argent, son coût est bas, en comparaison des autres métaux (Au, Pt, Pd). Il a de plus la meilleure conductivité thermique et électrique de tous les métaux. Pour finir, les NPs d'Ag sont d'excellents catalyseurs⁶, ce qui fait d'eux des composés de choix pour des applications

telles que la photo-catalyse. L'argent possède néanmoins quelques inconvénients : sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation est moyenne et il est non biocompatible⁵.

Au niveau de sa structure, l'argent possède la configuration électronique suivante : $[\text{Kr}]4d^{10}5s^15p^0$. La bande de valence correspond à la dernière remplie, soit $4d^{10}$, et la bande de conduction correspond à l'hybridation des bandes $5s^1$ et $5p^0$ (Figure 1-3).

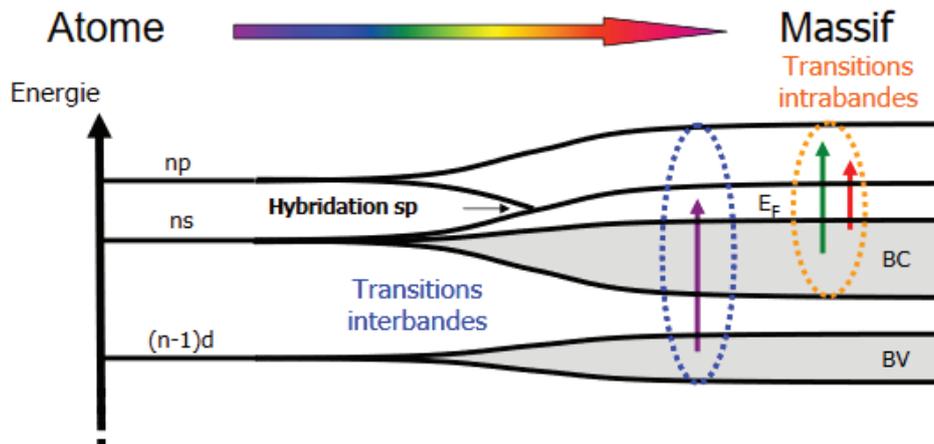


Figure 1-3 : Représentation schématique des transitions interbandes et intrabandes de l'argent (d'après Billaud P. ⁷)

Il est possible de distinguer deux types de transitions électroniques : les transitions interbandes et intrabandes. Les transitions intrabandes désignent celles induites dans la bande de conduction entre deux niveaux de la bande sp. Les transitions interbandes concernent les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction, et peuvent être activées par un photon du visible ou proche-UV. Pour l'argent, l'énergie minimale pour franchir ce seuil est de 3.8 eV, soit environ 330 nm.

Au niveau expérimental, les transitions interbandes de l'argent se situent généralement en dessous de 330 nm. Les transitions intrabandes vont s'observer lors de la réponse plasmonique de l'argent, classiquement dans la partie visible du spectre (Figure 1-4).

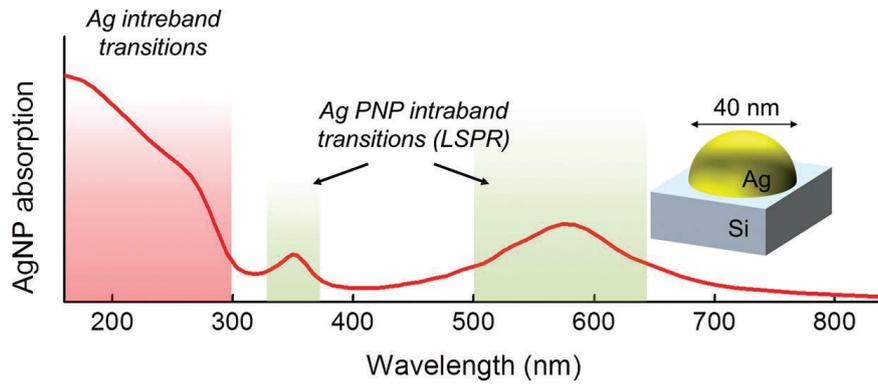


Figure 1-4 : Simulation d'un spectre d'absorption d'une NP d'Ag de 40 nm (d'après Kalfagiannis N. *et al*⁸)

2. Facteurs influençant la réponse plasmonique des NPs

a. Taille de la NP

La taille des NPs joue un rôle primordial dans la réponse optique. Par exemple, M. Yan *et al*⁹ a synthétisé des solutions de NPs sphériques d'Ag ayant des couleurs dans toute la gamme visible (Figure 1-5). La taille des NPs varie de 3 à 65 nm, avec des distributions de tailles variables selon les échantillons. La solution rouge, par exemple, est composée en majorité de NPs de 18 nm, alors que la solution violette est composée de NPs de 3 nm.

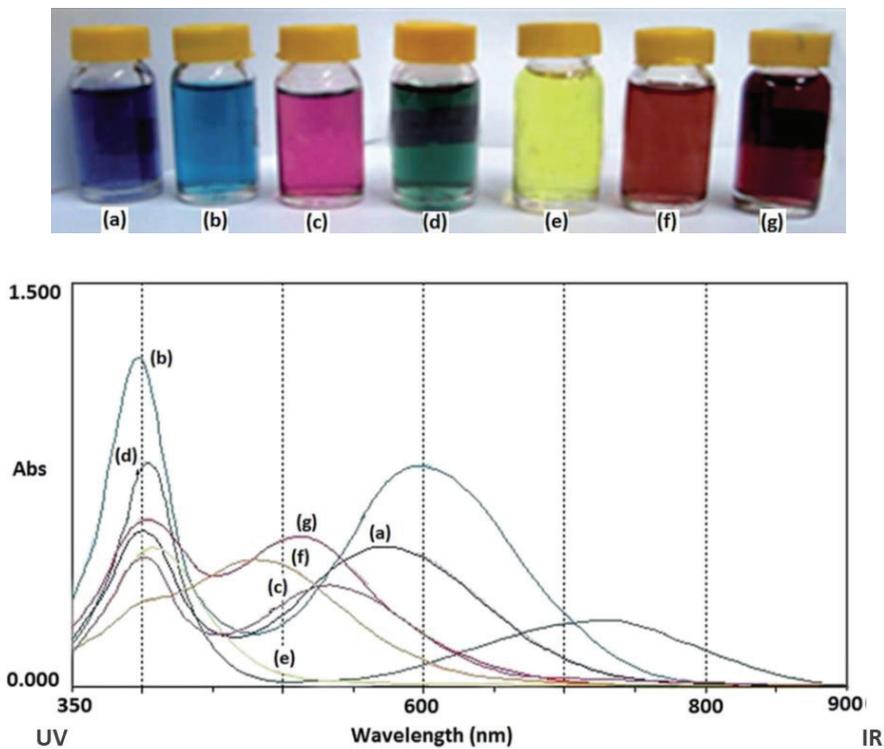


Figure 1-5 :Photos de solutions de NPs d'Ag de différentes tailles et spectres d'absorption associés (d'après Mendis P. *et al*⁹)

b. Forme de la NP

Les modes d'oscillations d'une NP sont très dépendants de la géométrie de la NP, et une très faible variation de la géométrie peut modifier la réponse plasmonique de l'échantillon. La morphologie est donc une seconde méthode efficace pour modifier la réponse plasmonique. Une très grande variété de formes de NPs d'Ag existe : sphères, disques, prismes, fils, cubes. Chaque forme conduit à un spectre d'absorption différent, comme indiqué sur la Figure 1-6. Cependant, la forme la plus stable reste la sphère, qui donne généralement une couleur jaune aux NPs d'Ag.

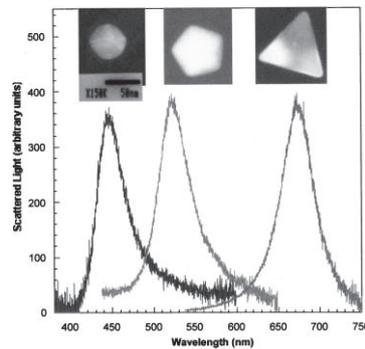


Figure 1-6 : Différentes formes de NPs d'Ag et spectres UV-Vis associés (d'après Mock J. J. *et al*¹⁰)

Dans le cas de bâtonnets d'Ag (ou formes proches), deux bandes d'absorption sont observées : à 340 nm, la bande transversale et à plus grande longueur d'onde la bande longitudinale¹¹, associées respectivement aux polarisations transversale et longitudinale de la particule (Figure 1-7).

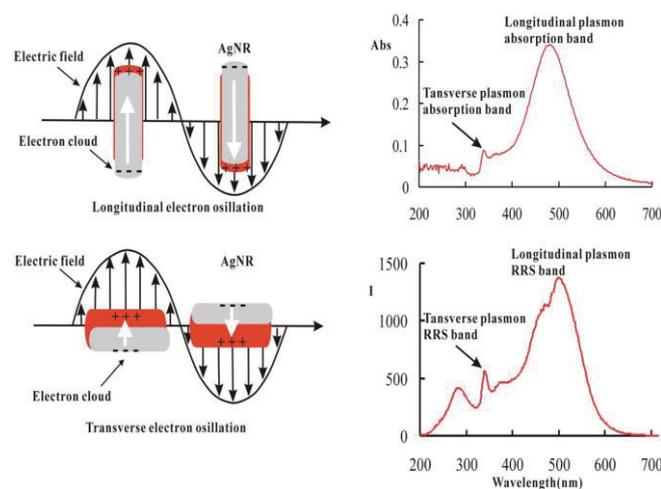


Figure 1-7 : Schéma des oscillations d'électrons pour un nano-bâtonnet d'Ag, et spectre d'absorption associé (d'après Jiang Z. *et al*¹¹)

c. Environnement de la NP

L'environnement de la nanoparticule est également important. Par exemple, l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu entraîne un décalage vers le rouge de la bande d'absorption (Figure 1-8a). La proximité d'un substrat modifie aussi l'environnement de la NP et donc la résonance plasmonique (Figure 1-8b). La réponse optique d'une particule proche d'une interface dépend des conditions d'irradiation, notamment l'angle d'incidence et la polarisation du champ électrique. Cette dépendance est une conséquence de la rupture de la symétrie sphérique de la NP induit par la présence proche de cette interface¹². La nature chimique de l'environnement joue également un rôle très important, en particulier si les espèces rentrent en interaction avec le métal par des effets donneurs/accepteurs. Il a ainsi été démontré que ces effets étaient à l'origine des modifications de réactivité des nanoparticules métalliques^{13,14} et explique une partie de l'exaltation de la diffusion Raman par plasmon de surface¹⁵.

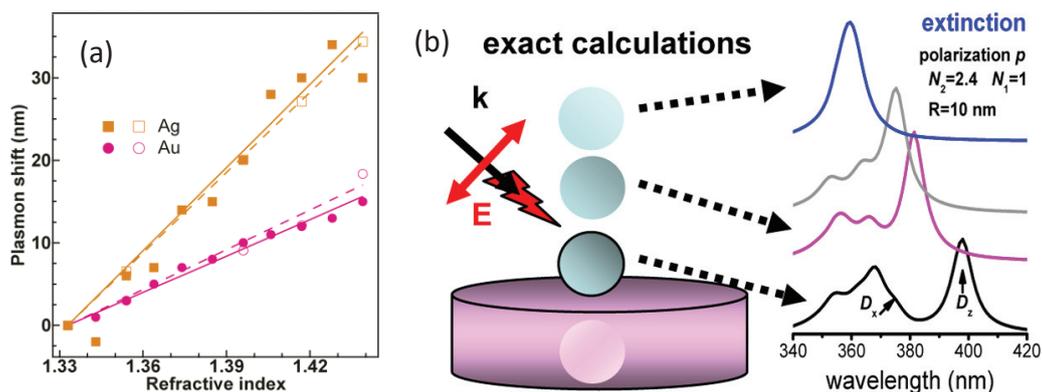


Figure 1-8 : (a) Effet de l'indice de réfraction sur la position du plasmon de nanocubes d'Ag et d'Au (d'après Lee Y. *et al*¹⁶)
(b) Effet de la présence d'un substrat sur la réponse optique d'une NP d'Ag (d'après Lermé *et al*¹²)

3. Synthèse de nanoparticules d'argent

Nous avons évoqué que la taille, la forme ou l'environnement des NPs jouent un rôle majeur sur la réponse plasmonique. La maîtrise de la synthèse est donc primordiale pour assurer le contrôle des propriétés souhaitées. Le fort intérêt pour les NPs d'Ag depuis les 20 dernières années a permis de produire une large gamme de méthode de synthèse. Il est possible de distinguer principalement trois voies de synthèses : la voie chimique, la voie physique et la voie biologique¹⁷ (Figure 1-9).

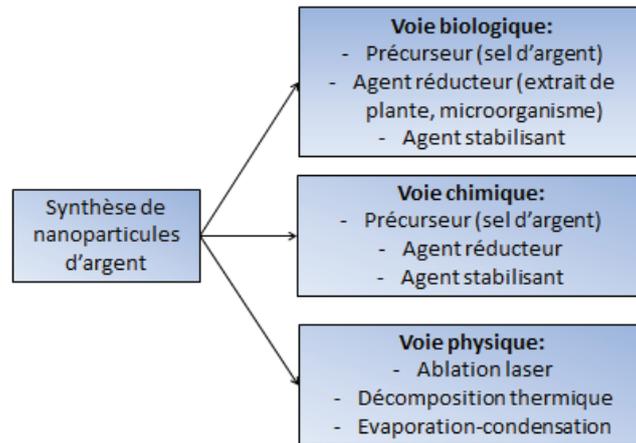


Figure 1-9: Différentes voies de synthèses des NPs d'Ag

La méthode physique, parfois appelée « top down », consiste généralement à découper un matériau massif en éléments de plus en plus petits. Par exemple, la taille des NPs d'Ag peut être contrôlée entre 12 et 29 nm par ablation laser en faisant varier la longueur d'onde du laser¹⁸.

La méthode chimique, aussi appelée la voie « bottom up »¹⁹, consiste à créer des NPs à partir d'association d'atomes, généralement à partir d'une solution, bien que des techniques en phase gaz telles que l'ALD ou la CVD soient également possibles. Cette technique permet un meilleur contrôle de la taille, de la distribution de taille et de la forme des objets créés. Sommairement, la synthèse nécessite trois réactifs : le précurseur, généralement un sel d'argent (AgNO_3 principalement) en solution aqueuse. Les ions Ag^+ sont ensuite réduits en Ag^0 par l'action d'un agent réducteur (NaBH_4 , formaldéhyde, glucose ...), formant ainsi des nanoparticules¹⁹. Cependant, ces NP d'argent ne sont pas stables : elles peuvent évoluer en agrégats d'argent, en oxyde ou sulfure d'argent. Un agent stabilisant est souvent nécessaire pour stabiliser les particules formées et limiter leur croissance. Ces agents utilisent généralement une répulsion stérique ou électrostatique pour contrer les forces d'attraction de Van der Waals entre les particules. Par exemple, des polymères ou des tensioactifs tels que le PVP (polyvinylpyrrolidone), le PEG (polyéthylène glycol) ou le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) sont couramment utilisés grâce à leurs longues chaînes carbonées qui protègent les NPs d'argent de l'agrégation²⁰. Certains de ces composés, comme l'acide gallique par exemple, peuvent aussi avoir la double fonction de réducteur et d'agent stabilisant²¹. La taille des NPs peut également être contrôlée en les formant à l'intérieur d'un matériau poreux (zéolithe²², mésoporeux²³).

La voie biologique s'est développée depuis quelques années et cherche à minimiser l'impact sur l'environnement. Elle s'inspire de la méthode chimique, c'est à dire qu'elle utilise les 3 constituants principaux : un précurseur d'argent, un agent réducteur et un agent de stabilisation. Cependant, dans cette approche, l'agent réducteur et le stabilisant sont remplacés par des molécules obtenues à partir d'organismes vivants tels que les plantes²⁴, les bactéries²⁵, ou les champignons²⁶.

La méthode de réduction d'un sel de précurseur métallique, que ce soit par voie chimique ou biologique, est très utilisée pour l'obtention de NPs. Le meilleur contrôle de la forme et de la taille des NPs obtenues passe par la compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions. Un des premiers modèles décrivant les réactions mises en jeu est celui de LaMer²⁷ dans les années 1950 et montré dans la Figure 1-10.

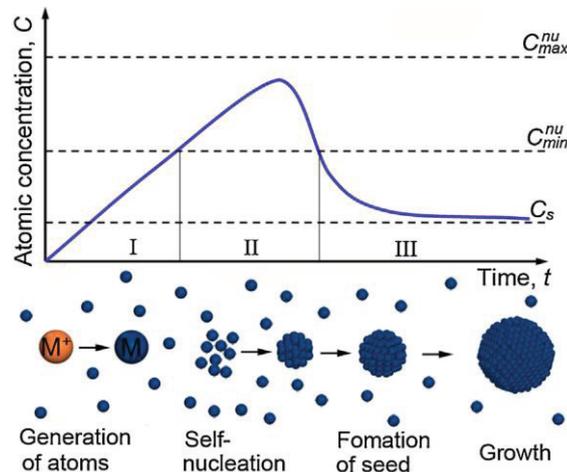


Figure 1-10 : Modèle de LaMer sur la formation de NPs (d'après You H. et al²⁸)

Ce modèle, toujours utilisé de nos jours, décrit la formation des NPs en 3 étapes : la réduction M^{n+} en M^0 , suivie d'une nucléation puis de la croissance des particules²⁹. Mais plusieurs études ont montré l'insuffisance de ce modèle à décrire précisément les mécanismes de nucléation et croissance des NPs³⁰. Malgré des années de recherche, il n'existe à ce jour aucun modèle capable de prédire l'évolution précise de la croissance des NPs. Xia et al³¹ décrit très justement cette situation en 2009 en disant "at the current stage of development, it is not an exaggeration to say that the chemical synthesis of metal nanocrystals (as well as for other solid materials) remains an art rather than a science".

Malgré la difficulté à bien comprendre le mécanisme de formation, le contrôle de la taille et forme des NPs restent possibles en jouant sur les paramètres de synthèse: concentration en précurseur, agent réducteur et agent stabilisant, les temps de réaction, la température, ...^{5,32}. Le Tableau 1-1 rassemble quelques exemples de la diversité des synthèses possibles et les formes et tailles des NPs obtenues.

Tableau 1-1 : Exemple de différentes synthèses et du type de NPs d'argent obtenues

| Précurseur | Réducteur | Agent stabilisant | Taille (nm) | Forme | Références |
|----------------------------|--|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------|
| AgNO₃ | Acide gallique | Acide gallique | 7 nm, 29 nm ou 89 nm | Sphérique | 21 |
| AgNO₃ | Ethylène Glycol (EG) | PVP + addition de NaBr | De 75 nm à 150 nm | Bipyramide droite | 33 |
| CF₃COOAg | EG + acide tannique | PVP | Longueur : 55 nm Diamètre : 19 nm | Nanotiges | 34 |
| AgNO₃ | NaBH ₄ et acide ascorbique (AA) | Citrate de sodium | De 77 à 600 nm | Nanoplaques triangulaires | 35 |
| CF₃COOAg | Ethylène Glycol (EG) | PVP + AA + Citrate de sodium | 28 nm 40 nm | Sphériques Octaèdres | 36 |
| AgNO₃ | NaBH ₄ | CTAB | 10 nm, 50 nm | Sphériques | 37 |
| AgNO₃ | NaBH ₄ | Citrate trisodique | ~ 5 nm | Sphériques | 38 |

4. Formation de NPs d'Ag dans un oxyde mésoporeux

L'utilisation d'oxydes mésoporeux réalisés par voie sol gel permet l'introduction de NPs d'Ag relativement facilement. Deux méthodes peuvent être utilisées : la modification de la solution initiale par un précurseur d'argent³⁹ ou l'imprégnation de l'oxyde mésoporeux une fois formé par ce sel d'argent. Au cours de cette thèse, la seconde option a été privilégiée. En effet, dans la première approche, il est plus difficile d'obtenir un oxyde poreux contenant des NPs d'Ag.

Le film d'oxyde mésoporeux présente une grande surface spécifique avec une bonne accessibilité de ses pores. La première imprégnation a été réalisée par l'équipe de Cai⁴⁰ dans une silice poreuse : le matériau mésoporeux est plongé dans une solution d'AgNO₃ à 0.25 M pendant 20 jours puis chauffé à 180°C pour réduire les ions Ag⁺. Une augmentation de la

taille des NPs est alors observée, par un phénomène de murissement d'Ostwald. L'imprégnation en milieu basique peut être utile pour améliorer les interactions entre la matrice poreuse et le sel d'argent. Les matrices de SiO₂ et TiO₂, notamment, sont connues pour se charger négativement en milieu basique et permettent l'adsorption électrostatique du complexe [Ag(NH₃)₂]⁺NO₃⁻⁴¹. Une fois intégré dans la matrice, le sel d'argent doit être réduit pour obtenir les NPs métalliques. Les méthodes de réduction les plus courantes sont la réduction thermique ou la réduction chimique. La réduction thermique est une méthode simple pour obtenir des NPs. Elle consiste en la décomposition du précurseur par chauffage, menant à une réduction des ions argent en argent métallique.

La réduction chimique utilise un agent réducteur pour passer de l'état ionique à l'atome métallique. Deux classes d'agents réducteurs peuvent se distinguer : les agents « forts » comme le borohydrure de sodium NaBH₄ ou l'hydrazine qui permettent une réduction rapide des ions métalliques et donc l'obtention de NPs relativement petites. Des agents plus faibles comme le glucose, le formaldéhyde ou le citrate de sodium permettent une réduction plus lente et l'obtention de NPs plus grosses, avec une plus large distribution de taille. Bois *et al*⁴² ont montré que la force de l'agent réducteur joue également sur la répartition des NPs dans un film : un réducteur fort comme NaBH₄ induit une accumulation de NPs d'Ag en surface du film poreux alors qu'un réducteur plus faible (formaldéhyde) entraîne une meilleure répartition des NP Ag dans l'épaisseur du film.

5. Propriétés (photo)électrochimiques des nanoparticules d'argent

a. Etude électrochimique : effet de taille et mûrissement d'Ostwald

De nombreuses études sur la réponse électrochimique des NPs d'Ag ont été effectuées. Un des facteurs principaux des NPs d'argent sur leur réponse électrochimique est la taille de celles-ci. En effet, la taille des NPs gouverne le rapport surface/volume, la réactivité et donc l'efficacité, en catalyse notamment. Henglein⁴³ et Plieth⁴⁴ ont montré théoriquement que le potentiel rédox standard de NPs d'Ag diminue lorsque la taille des particules diminue, ce qui traduit une plus grande sensibilité à l'oxydation. L'équation qui décrit l'évolution du potentiel en fonction de la taille des particules est la suivante :

$$E_{np}^0 = E_{bulk}^0 - \frac{2\gamma v_M}{zFr} \quad (1)$$

Avec γ la tension de surface, v_M le volume molaire, z l'état de valence le plus bas, F la constante de Faraday et r le rayon. La variation du potentiel rédox en fonction de la taille des particules est alors représentée par la courbe suivante (Figure 1-11).

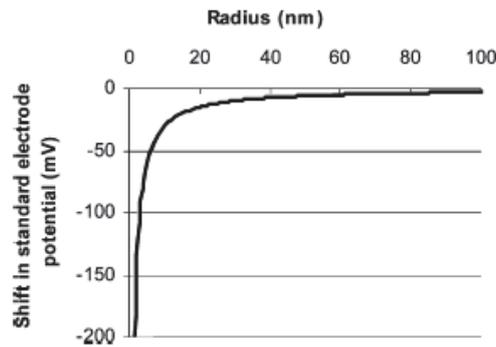


Figure 1-11 : Variation du potentiel rédox de l'argent en fonction de la taille des NP(Ag) (d'après Redmond P. et al⁴⁵)

Il est clair que la diminution est d'autant plus forte que la particule est petite. Les déplacements les plus importants sont associés à des tailles de particules inférieures à 20 nm. D'autres groupes ont étudié expérimentalement l'impact de la taille des NPs sur la réponse électrochimique. Ivanova et Zamborini⁴⁶, par exemple, ont observé un décalage négatif de 100 mV du potentiel d'oxydation des NPs d'Ag quand leur taille diminuait de 40 à 10 nm. L'équipe de Brainina⁴⁷ a également étudié l'électro-oxydation des NPs d'Ag, théoriquement et expérimentalement. Un écart de 30 mV a été observé entre les potentiels des sommets du pic d'oxydation des NPs de 35 et 270 nm. Les deux exemples présentés sont en accord avec la théorie de Henglein et Plieth : plus la taille de la NP diminue, plus le potentiel rédox diminue et plus l'effet des espèces chimiques à leur surface aura un impact sur leur réactivité¹⁴. La taille des NPs est également importante pour la stabilité des échantillons. Une distribution de taille large mène généralement à un mûrissement électrochimique d'Ostwald⁴⁸. Ce phénomène a été montré expérimentalement par Brus et al⁴⁵. Un mûrissement d'Ostwald « classique » correspond à la croissance de grosses NPs aux dépens des plus petites. En conditions électrochimiques, le phénomène reste principalement le même. Un schéma du mécanisme est montré en Figure 1-12. Les plus grosses NPs, avec une charge partielle négative, attirent les ions Ag^+ (étape 1). Pour rétablir l'équilibre électrique, la plus grosse particule accepte un électron de sa voisine plus petite, à travers le substrat conducteur (étape 2). La petite NP, chargée positivement, libère un ion Ag^+ dans la

solution (étape 3), qui sera à nouveau attiré par une plus grosse NP. Les ions Ag^+ étant l'initiateur de la réaction, la présence seule de NPs d'Ag ne suffit pas à observer ce phénomène. L'application d'un potentiel en EC sur un matériau comportant des NPs d'Ag peut suffire à créer ces ions Ag^+ et favoriser un murissement d'Ostwald. En termes de potentiel électrochimique, cela s'apparente à un couplage galvanique, les petites particules de potentiel inférieur s'oxydent au profit des particules de taille supérieure et donc de potentiel plus élevé.

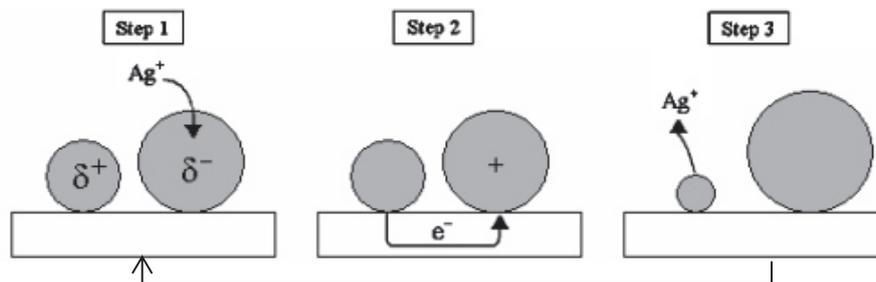


Figure 1-12 : Mécanisme du murissement électrochimique d'Ostwald (d'après Redmond P. *et al*⁴⁵)

Concernant la stabilité de ces NPs, l'équipe de Unwin *et al*⁴⁹ a travaillé sur la dynamique de dissolution de NPs d'Ag sur un substrat d'or ou de carbone vitreux. Ils ont montré que pour une NP d'Ag de taille inférieure à 10 nm, un seul cycle électrochimique était nécessaire pour dissoudre presque totalement les NPs. Pour des NPs plus grandes (20 nm et plus), seule une électro-oxydation partielle est observée⁵⁰.

Les effets de dissolution et migration sont un problème couramment rencontrés lors de mesures électrochimiques⁵¹. En électro-catalyse par exemple, ce problème peut diminuer l'activité du catalyseur, en bloquant les sites catalytiques⁵². En plus de diminuer l'efficacité des matériaux, il se pose aussi un problème environnemental, avec le rejet de NPs d'Ag ou d'ions Ag^+ non contrôlés. Pour éviter ces effets de dissolution, le dépôt d'une couche protectrice sur les NP peut être envisagé. Vikesland *et al*⁵³ par exemple ont testé le taux de dissolution de NPs d'Ag de 45 nm avec et sans couche protectrice (PEG et BSA). Ils ont ainsi montré que l'ajout de ces couches permet de réduire par un facteur 4 ou plus le taux de dissolution de l'Ag, sans toutefois l'annuler totalement.

b. Etude photo-électrochimique

Des études photo-électrochimiques sur des NPs d'Ag ont également été réalisées. L'équipe de K. Murakoshi *et al*⁵⁴ a ainsi suivi l'évolution morphologique de NPs d'Ag déposées sur

verre en fonction du potentiel appliqué et de la présence ou non de lumière. Il ressort de cette étude que l'effet de la tension ou de l'irradiation seule induit une faible dissolution des NPs d'Ag, et que la morphologie des NPs reste inchangée. Mais la combinaison des deux accélère la dissolution des NPs, et conduit au grossissement de NPs. (Figure 1-13).

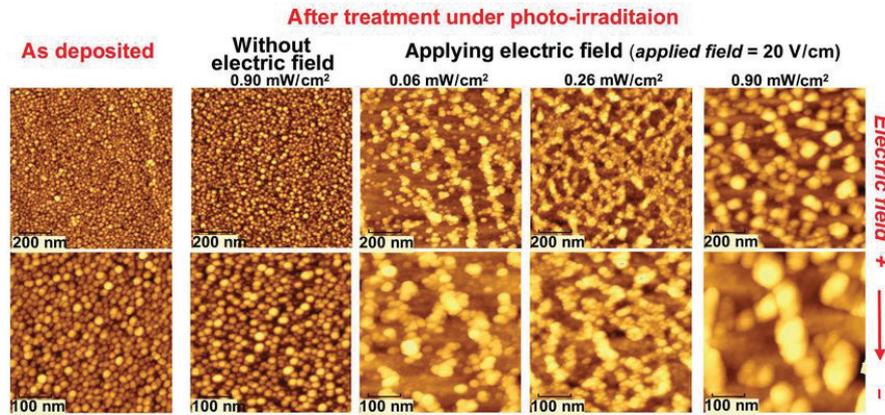


Figure 1-13 : Images AFM de NPs d'Ag déposées sur verre après irradiation et/ou application d'un potentiel (d'après Murakoshi K. *et al*⁵⁵)

II. Les semi-conducteurs

1. Définition d'un semi-conducteur

Par définition, un semi-conducteur (SC) est un matériau ayant une conductivité électrique intermédiaire entre celle de l'isolant et du conducteur. Cette conductivité électrique est directement liée à l'énergie de la bande interdite (band gap) du matériau, c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du matériau considéré. Pour un matériau semi-conducteur, cette énergie est suffisamment petite pour être franchie par les électrons mais ne permet pas pour autant la conductivité électrique d'un métal. Lors de l'absorption d'un photon ayant une énergie égale ou plus importante que celle de la bande interdite, les électrons sont excités et passent de la bande de valence à la bande de conduction et augmente la conductivité du matériau. Il existe deux types de dopage pour ces semi-conducteurs. Le dopage de type N, dans lequel le semi-conducteur produit un excès d'électrons, est chargé négativement. Le dopage de type P produit au contraire un déficit d'électrons et le semi-conducteur est chargé positivement.

Ces matériaux ont été très fortement développés pour des applications en photocatalyse (homogène et hétérogène). Il est possible de résumer le processus photocatalytique sur un semi-conducteur en 5 étapes, réunies dans un schéma en Figure 1-14.

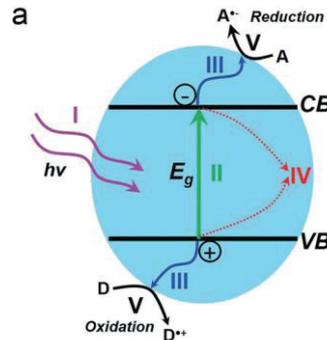


Figure 1-14 : Schéma récapitulatif du processus photo-catalytique en 5 étapes : I : absorption lumière, II : séparation des charges, III : migration des charges, IV : recombinaison des charges et V : réaction rédox (d'après Li J. *et al*⁵⁶)

Quand un SC absorbe des photons ayant une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite (étape I), les électrons sont excités et passent dans la bande de conduction, laissant les trous dans la bande de valence (étape II). Les charges ainsi formées migrent vers la surface du SC, à l'interface SC/électrolyte (étape III). Cependant, une partie de ces charges sont généralement recombinées avant d'arriver à la surface (étape IV), avec libération de chaleur ou de phonons. Ces recombinaisons sont considérées comme l'un des facteurs limitants du processus. Les électrons-trous atteignant la surface sans recombinaison peuvent quant à eux participer aux réactions rédox avec le milieu environnant (étape V).

Idéalement, un photo-catalyseur doit remplir les conditions suivantes :

- Bonne absorption de la lumière visible
- Bonne séparation, migration et transfert des charges vers l'électrolyte, pour permettre les réactions rédox.
- Être stable chimiquement, et (photo)-électrochimiquement dans l'électrolyte
- Abondant, non toxique et économique

Cependant, les semi-conducteurs seuls souffrent généralement d'une absorption partielle du spectre solaire, souvent dans la partie proche UV. Aussi, ils présentent de forts taux de recombinaisons de leurs paires électrons-trous, responsables en grande partie de la perte d'efficacité du matériau. Malgré tout, ces problèmes peuvent être atténués et parmi les

nombreuses solutions possibles, deux ont été souvent mentionnées. La première est la structuration du matériau SC et la seconde est l'association du SC avec des NP métalliques.

2. Semi-conducteurs : TiO_2 , Fe_2O_3 et WO_3

Au cours de cette thèse, différents semi-conducteurs de type N ont pu être étudiés. Parmi eux, trois ont été sélectionnés pour leur stabilité et leur faible coût : TiO_2 , Fe_2O_3 et WO_3 .

a. TiO_2 :

TiO_2 est l'un des semi-conducteurs les plus étudiés de ces dernières décennies. Il existe sous trois formes cristallographiques : l'anatase, le rutile et la brookite. Le rutile est une forme stable thermodynamiquement qui est obtenu à haute température ($>650^\circ\text{C}$). L'anatase est métastable et s'obtient à plus basse température (375°C). La brookite est une forme intermédiaire entre les deux, et s'obtient vers 510°C ³. Les autres composés d'oxydes ou d'hydroxydes de titane sont décrits dans le diagramme de Pourbaix du titane en Figure 1-15.

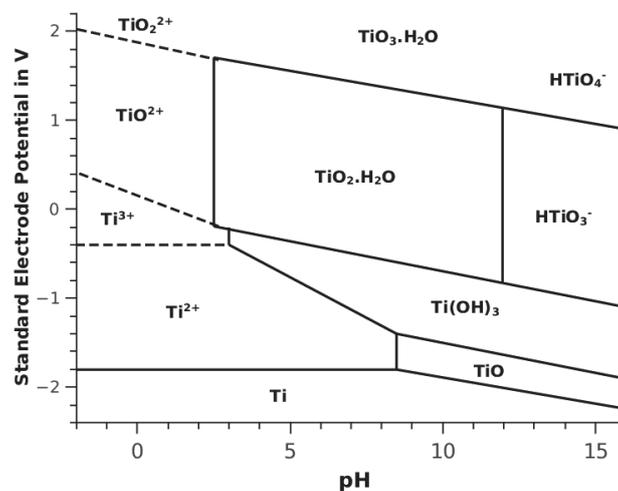


Figure 1-15 : Phases stables du titane en fonction du potentiel et du pH (d'après M. Antoni⁵⁷)

TiO_2 a été le premier matériau utilisé comme électrode pour produire de l'hydrogène par la photodissociation de l'eau, en 1972 par Fujishima et Honda⁵⁸. Sa forte activité photocatalytique en fait un matériau de choix pour une large gamme d'applications. Ce composé est de plus abondant, non toxique* et stable photo-chimiquement. Sa profondeur de pénétration optique est correcte (250 nm pour une lumière incidente à $\lambda=308$ nm). La

* Sous forme de NP, TiO_2 est considéré comme CMR, susceptible de provoquer le cancer du poumon

distance de diffusion des trous est moyenne (70 nm)⁵⁶. Cependant, TiO₂ possède une large bande interdite (3-3.2 eV), qui ne lui permet d'absorber que dans l'UV, et il présente comme de nombreux semi-conducteurs une forte recombinaison des paires électrons-trous photogénérées.

Les applications de TiO₂ sont extrêmement variées : revêtement anti buée, auto nettoyant ou désinfectant, crème solaire, pigment blanc, purificateur d'air et d'eau Il est aussi étudié pour la photodissociation de l'eau^{59,60}, pour les cellules solaires à pigment photosensible (DSSC pour Dye Sensitized Solar Cell) et la dégradation photo-catalytique de composés organiques⁶¹.

b. Fe₂O₃ :

Les principaux oxydes de fer sont l'hématite α -Fe₂O₃, la maghémite γ -Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄. L'hématite est la forme la plus stable. C'est un semi-conducteur du type n, avec une bande interdite de 2.1 eV, ce qui lui permet d'absorber une large partie du spectre solaire (\approx 40%). De plus, sa non toxicité, sa grande abondance, son faible coût et sa stabilité dans les conditions basiques en ont fait un matériau très intéressant pour de nombreuses applications. Cependant, comme tout matériau, il possède lui aussi des inconvénients : la distance de diffusion des trous est très courte (0,5-4 nm)⁶², ce qui mène à une forte recombinaison des paires électrons trous photogénérées. Aussi, l'hématite possède une faible profondeur de pénétration des photons (environ 118 nm à $\lambda=550$ nm).

Comme dans le cas de TiO₂, une grande partie des études concernant Fe₂O₃ vise des applications en photo oxydation de l'eau ou photo-catalyse. Cependant, en raison de ces inconvénients, la réponse PEC de l'hématite est généralement faible. Pour pallier à ce problème, il est courant de déposer la couche d'hématite sur un substrat de FTO. Un chauffage à température suffisante (<700°C) permet la migration d'ions Sn⁴⁺ et l'amélioration des propriétés PEC de l'hématite⁶³. D'autres études sur α -Fe₂O₃ s'intéressent au comportement de super condensateur de ce matériau, notamment grâce à sa forte capacité théorique (924 mA.h.g⁻¹)^{64,65}.

La stabilité du Fe₂O₃ peut être prédite à l'aide du diagramme de Pourbaix potentiel-pH (Figure 1-16).

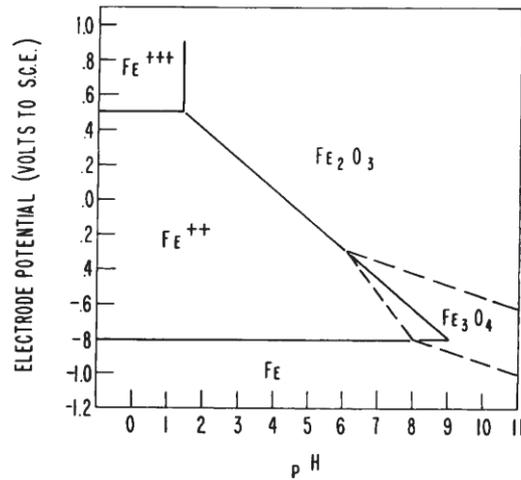
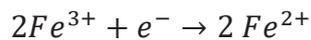
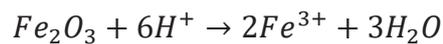


Figure 1-16 : Phases stables du fer à 3ppm en fonction du potentiel et du pH (d'après E. Nelson⁶⁶)

En milieu acide, il est possible d'observer une réaction de dissolution du Fe_2O_3 , décrite dans les équations suivantes :



Cette réaction de réduction est favorisée par le caractère oxydant des ions ferriques ($E^\circ=0.77V/ENH$), et rendue possible par la dissolution de l'oxyde en conditions acides. Pour éviter ces dissolutions, il est nécessaire de travailler à des potentiels supérieurs à ceux du potentiel d'équilibre, en fonction du pH.

c. WO_3

Le trioxyde de tungstène WO_3 est un semi-conducteur de type N, comme TiO_2 et Fe_2O_3 . Concernant sa structure, les oxydes de tungstène sont constitués d'octaèdres WO_6 . Selon leurs empilements, différentes structures peuvent être obtenues. La structure monoclinique est la phase la plus stable à température ambiante⁶⁷.

En fonction des conditions utilisées en électrochimie, d'autres phases d'oxydes de tungstène pourraient être observés, comme montré avec le diagramme de Pourbaix en Figure 1-17.

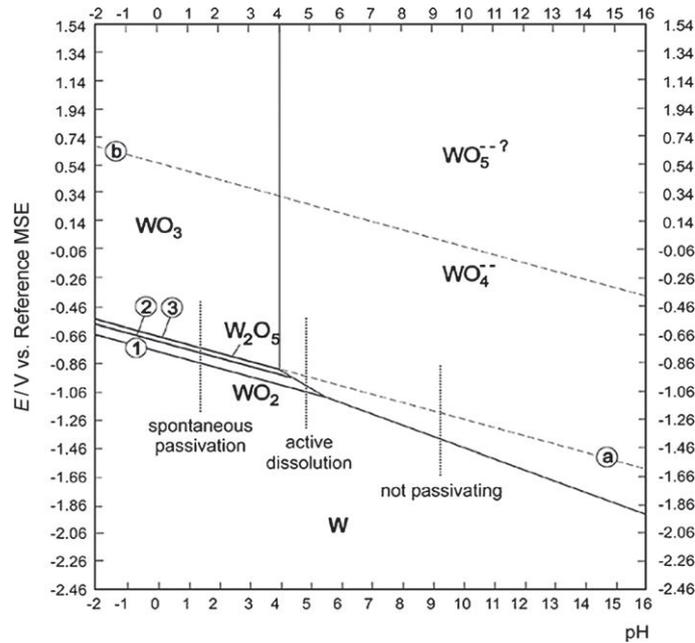
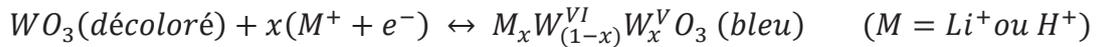


Figure 1-17 : Phases stables du tungstène en fonction du potentiel et du pH (d'après T. Zhu ⁶⁸)

L'oxyde de tungstène WO_3 possède une bande interdite de 2.6 eV (475 nm) qui lui permet d'absorber dans la partie proche UV du spectre solaire. De plus, la position en énergie de sa bande de valence est intéressante pour la réaction de dissociation de l'eau, d'où les nombreuses recherches dans ce domaine pour ce composé^{69,70}. La pénétration des photons est de 150 nm pour une irradiation sous UV (entre 250 et 300 nm)⁷¹. La longueur de diffusion des trous est d'environ 150 nm, soit relativement importante. Enfin, la corrosion de WO_3 en milieu neutre et basique peut poser problème pour ses performances photo-électrochimiques.

L'oxyde de tungstène est également le composé le plus étudié et développé pour ses propriétés électrochromes. Il possède un changement de coloration du transparent au bleu marquée, une bonne réversibilité électrochimique, ainsi qu'une rapide cinétique de commutation⁷². Cette propriété de WO_3 est déjà largement exploitée, notamment pour les fenêtres intelligentes, utilisées pour réduire la consommation énergétique⁷³. Le mécanisme complet de l'électrochromisme dans WO_3 n'est pas entièrement compris mais il est couramment décrit comme suit : quand WO_3 est chargé négativement à la cathode, les électrons injectés sont compensés par des cations intercalés (généralement H^+ ou Li^+). La réduction du WO_3 correspond au passage de W^{6+} en W^{5+} ou W^{4+} . Les cations compensent la diminution de l'état d'oxydation du tungstène, ce qui permet de conserver la structure du

composé. Cette réduction mène à un changement de coloration de l'échantillon, du transparent au bleu foncé⁷⁴. Le phénomène inverse s'observe lors de l'oxydation électrochimique. La notation simplifiée de ces réactions peuvent être notés comme suit :



La nano-structuration de WO_3 a permis d'améliorer la vitesse de commutation⁷⁵. L'équipe d'Okzan *et al*, a notamment étudié les propriétés optiques et électrochromes des deux films de WO_3 , mésoporeux ou non. Ils en ont déduit que les matériaux mésoporeux présentaient un meilleur taux d'insertion ions Li^+ , améliorant les propriétés électrochromes⁷⁶. Li *et al*⁷⁷ ont montré qu'un autre moyen d'améliorer ces propriétés est l'introduction de vacances d'oxygène, ce qui améliore la conductivité électronique et l'efficacité de coloration.

WO_3 est également un composé photochrome. Sous irradiation UV, l'oxyde de tungstène s'assombrit. Avec une bande interdite de 2.6 eV, il absorbe les longueurs d'ondes inférieures à 475 nm, que ce soit sous sa forme amorphe ou cristallisée⁷².

Pour résumé, les trois matériaux possèdent les caractéristiques décrites dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Caractéristiques des semi-conducteurs TiO_2 , Fe_2O_3 et WO_3

| | TiO_2 | Fe_2O_3 | WO_3 |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Bande interdite (eV) | 3-3.2 | 2.1 | 2.6 |
| Longueur de diffusion des trous (nm) | 70 | 0.5-4 | 150 |
| Pénétration des photons | 250 nm sous $\lambda=308$ nm | 118 nm sous $\lambda=550$ nm | 150 nm sous UV (250-300 nm) |
| Stabilité | Bonne | Bonne | Mauvaise en conditions basiques |

3. Intérêt de la mésoporosité

Un matériau poreux peut être défini comme un solide continu rempli de vide. Pour de nombreuses applications des solides poreux, la taille des pores est un paramètre clé. Selon la

définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les matériaux poreux peuvent être classés en 3 catégories :

- Les microporeux, avec une taille (diamètre) de pores inférieure à 2 nm (zéolites par exemple)
- Les mésoporeux, avec des pores entre 2 et 50 nm.
- Les macroporeux, dont la taille des pores est supérieure à 50 nm.

Une illustration des différentes tailles est présentée en Figure 1-18.

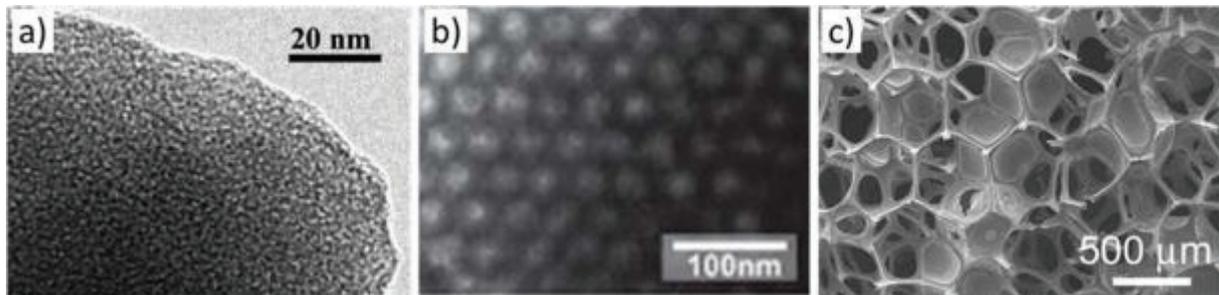


Figure 1-18 : Exemples de TiO_2 avec différentes tailles de pores : (a) micropores, (b) mésopores et (c) macropores (d'après Fattakhova-Rohlfing D. *et al*⁷⁸)

Depuis quelques dizaines d'années, les matériaux mésoporeux rencontrent un succès grandissant grâce à leurs caractéristiques intéressantes: grandes surfaces spécifiques, importants volumes poreux et porosité contrôlable. Il est à noter qu'il existe de nombreuses autres formes de nano-structuration, telles que les nanotubes ou les nanocubes. L'idée est toujours de nano-structurer le matériau pour augmenter l'interface semi-conducteur/électrolyte. La distance à parcourir pour une charge photo-générée se trouve alors réduite. Les charges sont donc plus disponibles pour réagir avec les espèces présentes à la surface et le taux de recombinaison des charges peut être réduit.

Cette réduction peut être observée au travers de résultat en photo-catalyse. Par exemple, l'équipe de Li L et al⁷⁹ a montré que l'apport de mésoporosité dans un échantillon de WO_3 permet une dégradation accélérée du bleu de méthylène. L'équipe de James Durrant⁸⁰ a montré que de l'anatase mésoporeux permet une conversion deux fois plus rapide du résazurine en résorufine, par rapport à de l'anatase dense. Grâce à une analyse en spectroscopie d'absorption transitoire, ils ont montré que les temps de vie des espèces chargées est invariant en fonction de la structure dense ou mésoporeuse (en l'absence de

piégeur d'électrons et/ou de trous). L'amélioration des résultats photo-catalytiques provient du piégeage des trous par du méthanol, permettant la génération d'électrons à durée de vie longue (environ 0.7s). Ces électrons sont alors disponibles pour réduire la résazurine.

Les matériaux mésoporeux présentent pour nous un avantage supplémentaire. Les matrices utilisées peuvent devenir hôtes de nanoparticules métalliques et augmenter ainsi l'interface métal/semi-conducteur. Ces systèmes composites possèdent plusieurs avantages : tout d'abord, la matrice mésoporeuse peut être utilisée pour la rétention des NPs. En effet, les NPs d'Ag/ions Ag^+ sont souvent sujets aux phénomènes d'agrégation et/ou de dissolution, nuisant aux mesures électrochimiques. L'insertion des NPs dans un édifice mésoporeux peut permettre de limiter ces effets et de disperser les NPs⁸¹. L'autre intérêt de combiner semi-conducteur mésoporeux et nanoparticules métalliques est l'influence sur la réponse plasmonique. Le confinement diélectrique des nanoparticules peut jouer sur sa réponse plasmonique. Par exemple, il a été montré que des NPs d'Ag sphériques possèdent une couleur jaune en solution. Quand les NPs d'Ag sont intégrées dans une matrice de TiO_2 , la couleur de l'échantillon devient violette⁴² à cause de la constante diélectrique du TiO_2 ⁸².

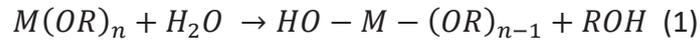
4. Synthèses de semi-conducteurs mésoporeux

Les paramètres de texture des matériaux mésoporeux tels que la taille, la forme des pores ou leurs organisations sont extrêmement dépendants de la méthode de préparation. En plus du contrôle de la porosité, d'autres paramètres importants doivent être pris en compte lors de la synthèse d'un film mésoporeux, tels que l'épaisseur, l'adhésion au substrat, l'homogénéité, la rugosité ou bien encore la stabilité mécanique. La synthèse de ces matériaux met en œuvre une chimie de type sol gel, décrite par la suite.

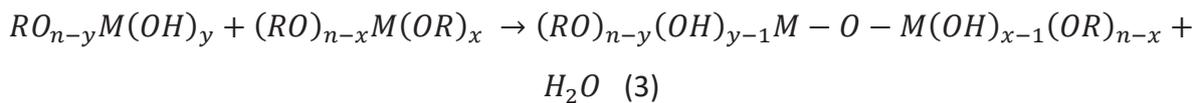
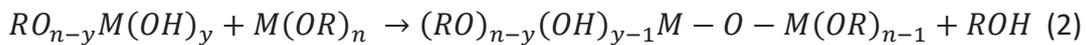
a. Formation d'oxydes SC par voie sol gel

Le procédé sol-gel est une méthode versatile de préparation d'oxydes et d'hydroxydes métalliques. Classiquement, le précurseur est un alcoxyde métallique noté $\text{M}(\text{OR})_y$, avec R un groupement alkyle $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$. Il est dispersé dans un solvant (alcool souvent) à basse température d'ébullition ($<100^\circ\text{C}$). Des particules colloïdales vont initialement se former et être relativement bien dispersées dans le solvant. La solution colloïdale formée est couramment appelée le sol. Avec le temps, ces colloïdes vont s'agréger pour former un réseau tridimensionnel : le gel⁶¹.

Deux réactions mènent à la formation du gel : l'hydrolyse et la condensation. Ces réactions entraînent la formation de pont M-OH-M et M-O-M, et donc à la formation du gel. La réaction d'hydrolyse consiste en la formation de groupements hydroxyles et en la libération d'alcool ROH. Cette réaction d'olation est décrite dans l'équation (1).



La condensation peut commencer dès que des groupes hydroxo sont formés, sans que l'étape d'hydrolyse soit forcément terminée. Deux types de réactions co-existent lors de la condensation : l'alcoxolation et l'oxolation. Ces réactions sont décrites dans les équations (2) et (3) respectivement. Le principe des deux réactions est similaire, la différence vient du produit de réaction : l'alcoxolation libère de l'alcool ROH quand l'oxolation libère de l'eau.



La compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation mène à des différences de morphologie du réseau formé. Si les réactions d'hydrolyse sont favorisées, le réseau formé sera plutôt linéaire. Au contraire, la prépondérance des réactions de condensation conduit à un réseau ramifié. Des paramètres tels que le pH ou la nature du précurseur et de ses substituants permettent de favoriser l'un ou l'autre type de morphologie⁸³.

Le procédé sol-gel a été largement utilisé dans le cas SiO₂. Les alcoxydes de Si présentent l'avantage d'être peu électropositifs, les rendant relativement stables et faciles d'utilisation. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont assez lentes pour pouvoir être favorisées par les conditions choisies. Les alcoxydes de métaux de transition (Ti, Zr, ...) sont plus électropositifs et donc leurs réactions d'hydrolyse/condensation sont plus difficiles à contrôler. Ces alcoxydes sont souvent modifiés, par ajout de ligands chélatants de type acétylacétonate par exemple, pour diminuer leur réactivité⁸⁴.

Une autre approche, la voie inorganique met en œuvre des précurseurs de type sels métalliques. Ils sont moins sensibles à l'humidité mais leurs réactions sont plus difficiles à contrôler. Dans l'eau, la condensation est induite par un changement de pH ou une élévation

de température. Des réactions d'olation /d'oxolation permettent de former des ponts hydroxy ou oxo. Cette voie inorganique peut également être utilisée pour réaliser des films d'oxyde.

Pour déposer des films minces à partir de solutions préparées par voie sol-gel, deux techniques peu onéreuses et relativement simple d'utilisation sont généralement choisies : le dip coating et le spin coating (Figure 1-19).

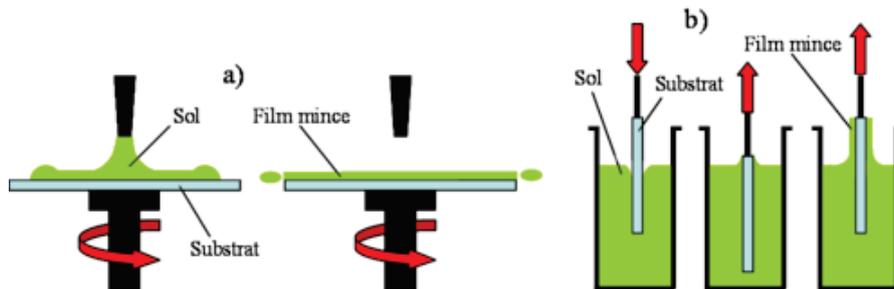


Figure 1-19 : Schémas des méthodes de dépôt par spin coating (a) et dip coating (b)

Le dip coating est une méthode qui consiste à plonger le substrat dans la solution puis le retirer à vitesse contrôlée. Dans le cas d'un substrat plan tel qu'une lame de verre, les deux faces seront recouvertes. L'épaisseur peut être facilement contrôlée en jouant sur la vitesse de retrait et la viscosité du sol. Pour des dépôts sur une seule face, le spin coating est plus adapté. Une faible quantité de solution déposée à la surface du substrat plan est dispersée par la force centrifuge générée par une rotation à haute vitesse⁶¹. Le spin coating conduit cependant à des épaisseurs généralement plus fines que par le procédé de dip-coating.

Pour synthétiser des films poreux, la voie sol-gel (organique ou inorganique) peut être mise en oeuvre en ajoutant un tensio-actif dans le sol pour générer de la porosité.

b. Introduction de la porosité : le tensio-actif

Un tensioactif est une molécule amphiphile comportant une chaîne hydrophobe et une tête polaire hydrophile. Ces molécules possèdent la capacité de s'auto-assembler en s'organisant sous différentes formes, grâce à des interactions faibles comme celle de Van der Waals, électrostatique, des liaisons hydrogène ou des interactions π - π . Cet auto-assemblage se produit lorsque la concentration en tensio-actif atteint la concentration micellaire critique (CMC) : des micelles sphériques sont alors formées pour stabiliser le système en minimisant les interactions entre les parties hydrophobes et hydrophiles du tensioactif.

Différentes catégories de tensioactifs existent, selon leur charge : anionique, cationique, non ionique et zwitterioniques (tensioactifs possédant un groupement cationique et un anionique). Dans le cadre de cette étude, des tensioactifs non ioniques ont été utilisés. Ceux-ci sont composés de chaînes polyoxyéthylène oxyde (PEO) ou d'acide polyacrylique (PAA) pour la partie hydrophile. La partie hydrophobe peut être un bloc de polystyrène (PS), polypropylène oxyde (PPO) ou polyvinylpyrrolidone (PVP) par exemple. Les tensioactifs non ioniques peuvent être la répétition de deux blocs, type ABAB, ou avoir trois blocs, du type ABA ou ABC. Ces co-polymères di-blocs et tri-blocs peuvent résulter de diverses combinaisons de composés hydrophiles et hydrophobes. Parmi ceux existant, le Pluronic P123 et F127, de formule $(\text{PEO})_{20}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{20}$ et $(\text{PEO})_{106}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{106}$ respectivement, ont été utilisés au cours de cette thèse. Ce sont des copolymères faciles d'utilisation et disponibles commercialement (société BASF).

Lors de la structuration de matériau mésoporeux, le tensioactif a une forte influence sur de la taille et de la structure des pores, ainsi que sur l'épaisseur des murs. Une méthode de synthèse de films mésoporeux par association de la voie sol gel et la chimie des tensioactifs a été développée dans les années 1990 par l'équipe de Brinker⁸⁵ : la méthode EISA, pour Evaporation Induced Self Assembly.

c. Méthode EISA

Actuellement, la voie principalement utilisée pour la formation de film d'oxydes mésoporeux est la méthode EISA. Elle permet l'obtention de films minces d'oxydes métalliques mésoporeux avec un bon contrôle de la taille et de la forme des pores. Elle peut se décomposer en 5 étapes^{61,78,86}. Tout d'abord, une solution contenant les précurseurs inorganiques (sels ou alcoxydes métalliques), les tensioactifs et les solvants (alcool) est préparée par voie sol gel. La concentration en tensio-actif doit être inférieure à la CMC. Le dépôt du film sur un substrat peut ensuite être réalisé par dip ou spin coating. Lors de ces dépôts, différents processus sont mis en jeu. Le principe est résumé en Figure 1-18 et décrit par la suite.

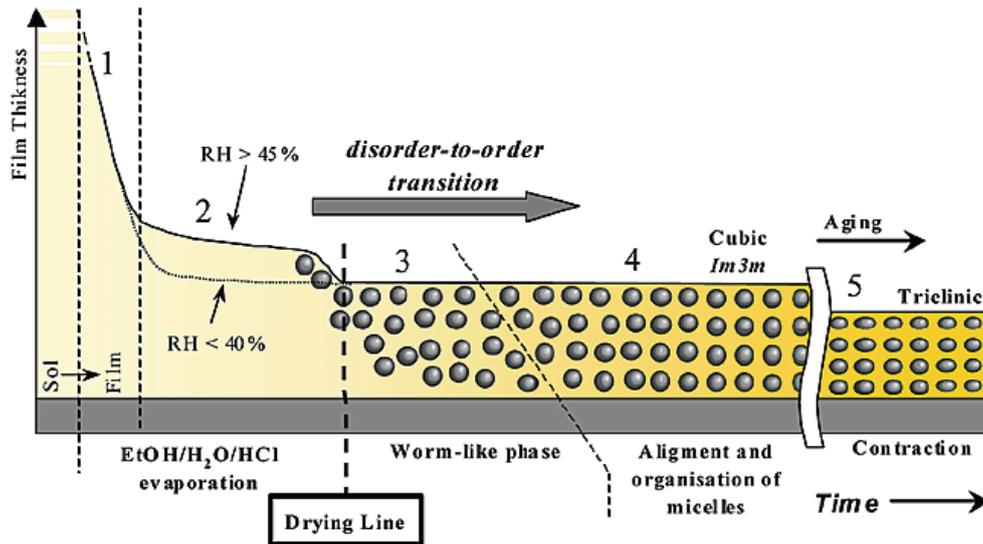


Figure 1-20 : Organisation du film mésostructuré et des espèces volatiles à la suite du dépôt (d'après Mahoney L. *et al*⁶¹)

Le processus peut être décomposé en 5 étapes, décrit sur la Figure 1-20:

- (1) Formation d'un film liquide sur le substrat lors du dépôt
- (2) Amincissement du film par évaporation des espèces volatiles (solvants et/ou eau). Pour contrôler le taux d'évaporation des solvants, des chambres à atmosphère contrôlée peuvent être employées.
- (3) Concentration en espèces non volatiles (précurseurs inorganiques et tensioactifs) jusqu'à l'auto-assemblage du tensioactif. Lorsque la concentration en tensioactif atteint la concentration micellaire critique (CMC), des micelles commencent à se former, entourées des précurseurs inorganiques. Celles-ci peuvent s'organiser à grande échelle, formant une phase cristal-liquide hybride organique-inorganique qui sera figée par la condensation des espèces inorganiques hydrolysées. Selon la composition du sol initial et la vitesse de dépôt, des films de quelques nm à plusieurs centaines de nm peuvent être obtenus.
- (4) et (5) Le vieillissement et la calcination peuvent s'effectuer simultanément. La phase de consolidation, aussi appelée vieillissement, permet de renforcer mécaniquement la mésostructure pour éviter son effondrement lors de l'élimination des tensioactifs. Selon la nature du film, il peut être vieilli en condition ambiante ou à l'étuve. Une étape de calcination est ensuite utilisée pour éliminer le tensioactif du film. En général, un chauffage à 350°C à l'air est suffisant pour une élimination complète du tensioactif. Cette étape permet également le renforcement du réseau inorganique. Il

faut néanmoins rester prudent, un chauffage trop rapide pouvant mener à l'effondrement de la structure mésoporeuse. Pour finir, il est possible de poursuivre le traitement thermique à plus haute température. Ceci permet la cristallisation du réseau inorganique, mais généralement aux dépens de la mésoporosité.

Parmi toutes les étapes de la méthode EISA, de nombreux paramètres influent fortement la texture du film mésoporeux qui sera obtenu à la fin du traitement. Les plus importants seront détaillés dans la partie suivante.

d. Paramètres influençant la structure du film mésoporeux

L'équipe du Pr. Sanchez⁸⁷ a déterminé 6 paramètres qui affectent la qualité des films mésoporeux de TiO_2 : le type de tensioactif, le rapport molaire tensioactif/précurseur métallique, le taux d'humidité, la quantité d'eau dans le sol, le pH du sol, et la température lors du vieillissement et la calcination. D'autres paramètres peuvent également avoir une influence sur la morphologie : nature du précurseur⁸⁸, effet du substrat⁸⁹, vitesse du spin coating⁹⁰ ... Le développement *in extenso* de chacun de ces points étant trop long, quelques exemples de l'influence de paramètres importants sur la synthèse de films mésoporeux de TiO_2 , Fe_2O_3 ou WO_3 seront exposés par la suite.

Tensioactif:

La nature du tensioactif joue un rôle primordial dans la morphologie de l'oxyde mésoporeux formé. En utilisant divers copolymères à base de PEO, des films de TiO_2 avec des mésostructures de type vermiculaire, cubique fortement organisé, ou hexagonale 2D peuvent être obtenues de façon reproductible⁸⁷. Le rapport molaire entre le précurseur et le copolymère a aussi son importance, comme indiqué sur la Figure 1-21.

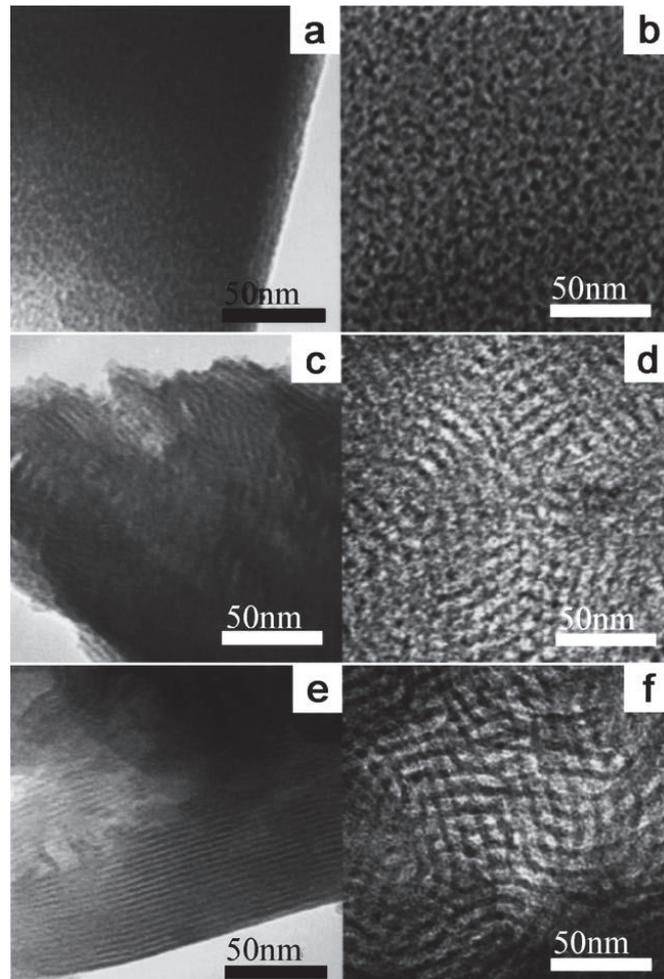


Figure 1-21 : Images TEM de films de TiO_2 avec différents rapports molaires copolymère / $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (a,b) 0.083 ; (c,d) 0.025 ; (e,f) 0.034 (d'après Yun H. *et al*⁹¹)

Avec un rapport copolymère/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ de 0.083, une structure de type vermiculaire (Figure 1-19 a et b) est formée tandis que pour des rapports 0.025 et 0.034 (Figure 1-19 c, d, e et f), une structure hexagonale ordonnée est obtenue.

Taux d'humidité :

Le taux d'humidité est l'un des facteurs importants pendant le vieillissement du film. Liu *et al*⁸⁸ ont préparé des films d'hématite à partir de sel de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et du copolymère bloc F127. Parmi les différents paramètres étudiés, le taux d'humidité a montré un fort impact sur la structure de films d'hématite, comme montré sur la Figure 1-22.

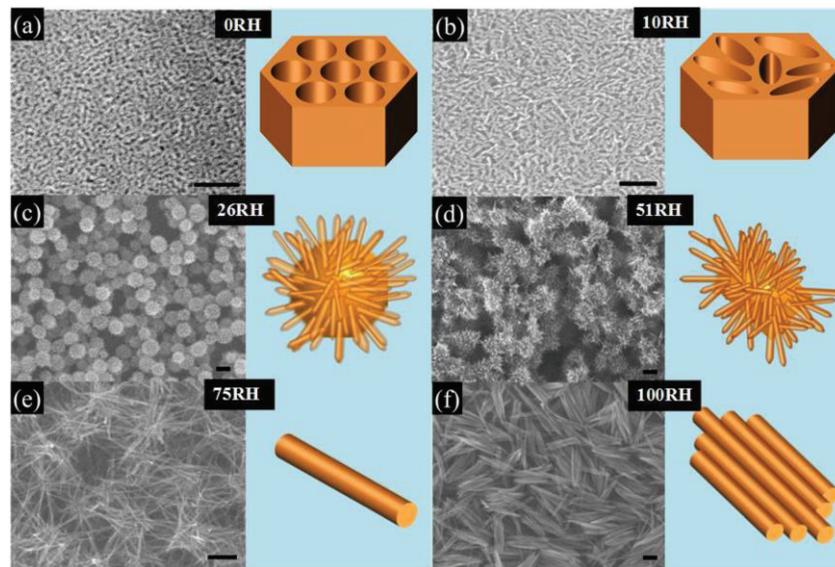


Figure 1-22 : Image MEB de films minces d'hématite vieillis à différents taux d'humidité (échelle : 100 nm) (d'après Liu J. *et al*⁸⁸)

Seul le taux d'humidité a été modifié pour ces différents essais. La morphologie du film est donc très dépendante du taux d'humidité. De texture mésoporeuse (RH=0%) à des nanofils de 500 nm (RH=100%), en passant par des sphères ornées de fils (26%), la diversité des textures obtenues est importante. La morphologie finale reflète l'interaction entre la thermodynamique et la cinétique, et est directement liée au taux d'humidité. Ce taux d'humidité joue sur le taux de condensation des particules d'oxydes de fer et sur le rapport volumique entre domaines hydrophiles et hydrophobes.

Traitement thermique

Le traitement thermique peut avoir deux rôles : éliminer le tensioactif et cristalliser l'oxyde métallique. Mais les températures de ces deux étapes peuvent être différentes. En général, l'élimination du tensioactif est totale à 350°C tandis que la cristallisation nécessite souvent une température plus haute, au moins 400°C. Par exemple, les films d'hématite mésoporeux sont chauffés à 500°C pour cristalliser Fe_2O_3 alors que pour cristalliser TiO_2 , un chauffage à 400°C suffit. Cependant, il est connu la cristallisation s'accompagne en général de l'effondrement de la méso-structure⁹². L'organisation de la porosité peut également être détruite^{63,93}. Un exemple de ce cas est montré en Figure 1-23, avec la formation de WO_3 mésoporeux à différentes températures.

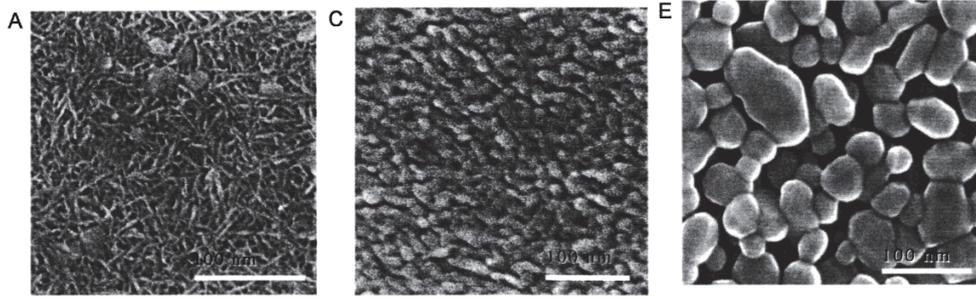


Figure 1-23 : Images MEB de film mésoporeux de WO_3 (A : 400°C 30min, C : 450°C 30min, E : 550°C 30min)(échelle : 100 nm) (d'après Santato C. et al⁹⁴)

III. Combinaisons et interactions entre SC et NPs

1. Intérêt

Pour améliorer les propriétés des semi-conducteurs, l'association de ces matériaux avec des NPs métalliques a été largement étudiée⁹⁵. L'ajout des NPs métalliques permet avantageusement de résoudre les deux principaux problèmes des semi-conducteurs : le manque d'absorption dans le visible et la recombinaison des charges. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les NPs métalliques, via leur résonance plasmonique de surface, absorbent fortement la lumière visible. De plus, les NPs métalliques ont généralement une bonne activité catalytique, et permettent donc de renforcer celle du SC.

Concernant les problèmes liés aux recombinaisons de charges, de nombreuses études⁹⁶⁻⁹⁹ démontrent des phénomènes de séparation des charges induits par les NPs. Il est courant de distinguer deux types de séparation de charges : celles suivant l'excitation du SC et celles suivant l'excitation des NPs.

Lorsqu'un SC est en contact avec des NPs, il se forme une barrière de Schottky entre les deux (Figure 1-24a) résultant de la mise à l'équilibre des niveaux de Fermi. Si le semi-conducteur est excité (Figure 1-24b), l'accumulation d'électrons excités sur la bande de conduction du semi-conducteur entraîne un débordement dans la nanoparticule, permettant des réactions de réduction à la surface de la nanoparticule. Le niveau d'énergie de la nanoparticule étant plus bas que la bande de conduction du semi-conducteur, le chemin inverse n'est pas possible pour les électrons. Ce phénomène est généralement appelé co-catalyse, la NP étant le co-catalyseur. Dans ce cas, la NP joue le rôle de réservoir d'électrons, elle n'est donc pas forcément plasmonique.

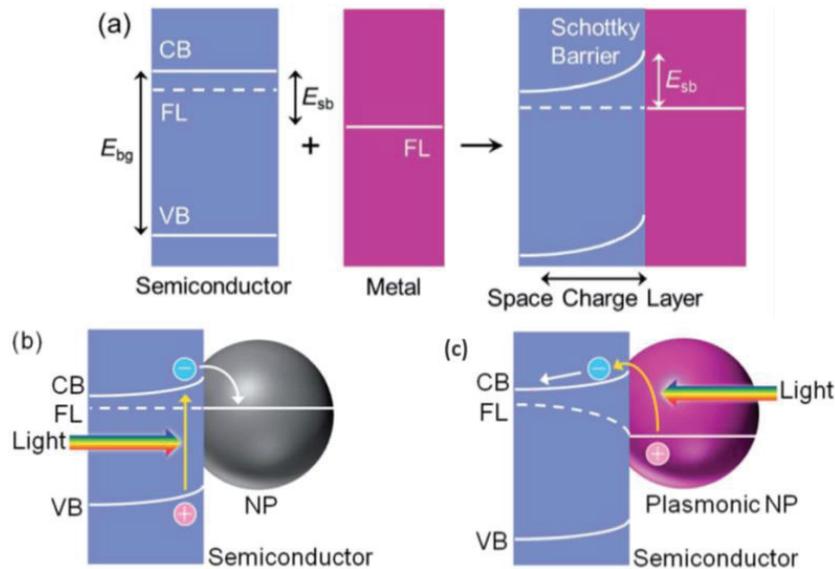


Figure 1-24 : Diagramme de bandes d'un SC et d'une NP avec la barrière de Schottky (a), avec une excitation du semi-conducteur (b) ou de la NP (c) (d'après Tatsuma T. *et al*¹⁰⁰)

Quand une nanoparticule en contact d'un semi-conducteur est excitée (Figure 1-24c), une grande quantité d'électrons excités est générée et se transfère rapidement et de façon efficace au semi-conducteur. La présence de la barrière de Schottky empêche le retour des électrons transférés sur le SC, permettant une séparation efficace des charges. La durée de vie des électrons transférés est ainsi prolongée, les rendant plus disponibles pour les réactions à la surface du semi-conducteur. Ce phénomène se retrouve sous différents noms dans la bibliographie : PICS pour Plasmon Induced Charge Separation¹⁰⁰, PMET pour Plasmon-Mediated Electron Transfer¹⁰¹, ou encore hot electron injection⁹⁹.

Il est également possible d'observer un autre phénomène, nommé PIRET pour Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer¹⁰². L'énergie plasmonique du métal peut être transférée de manière non radiative au SC via une interaction dipôle-dipôle, générant des paires électrons trous dans le SC. Ce processus intervient lorsqu'il existe une couche isolante jusqu'à 25 nm d'épaisseur entre la NP et le SC (Figure 1-25). L'efficacité du PIRET est très dépendante de 2 facteurs : la distance entre le métal et le SC et le chevauchement entre la bande de résonance plasmonique et l'absorption du semi-conducteur.

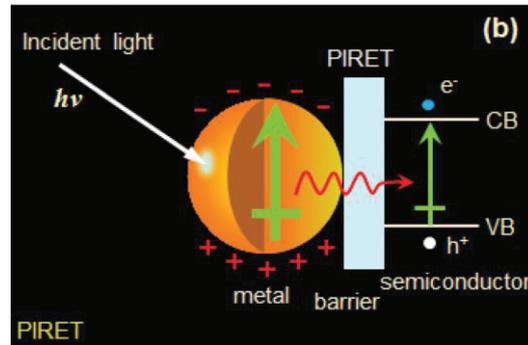


Figure 1-25 : Schéma du PIRET (d'après Wu N. *et al*⁹⁹)

2. Combinaison de NPs d'Ag avec un semi-conducteur :

a. $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$:

L'association du semi-conducteur TiO_2 avec des NPs d'Ag confère à ce matériau des propriétés photochromes. Ce caractère photochrome est connu depuis plusieurs décennies¹⁰³. Les matériaux photochromes possèdent la capacité de changer de couleur de façon réversible en fonction de la lumière. L'application la plus connue des matériaux photochromes est celle des verres intelligents, qui s'assombrissent selon la quantité d'UV captée. Dans le cas de film mésoporeux de $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, sous lumière blanche et en présence d'oxygène, les NPs d'Ag sont oxydées en ions Ag^+ , et l'échantillon se décolore. L'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons dans ce processus. Sans oxygène (ou sans accepteur d'électrons), il n'y a pas de changement de couleur. Pour retrouver la couleur initiale de l'échantillon, une irradiation sous UV suffit : les ions Ag^+ sont réduits en Ag^0 par transfert d'un électron du semi-conducteur¹⁰⁴ vers l'ion métallique.

Le système $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$ possède une caractéristique supplémentaire comparée à des photochromes classiques : le photochromisme multi couleur. Sous lumière monochromatique, il va prendre la couleur de la lumière d'insolation, comme indiqué sur la Figure 1-26.



Figure 1-26 : Photo d'un film de $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$ éclairé 5 min avec 6 spots monochromatiques (d'après Ohko Y. et al¹⁰⁵)

Dans le cas où l'échantillon est excité par exemple par une lumière verte, seules les NPs qui absorbent cette longueur d'onde sont excitées. Les électrons excités sont transférés à l'oxygène et des atomes d'argent sont oxydés en Ag^+ . Les NPs absorbant cette longueur d'onde ne sont alors plus présents dans le film. Ce dernier devient alors vert, comme la lumière verte devient la seule à ne plus être absorbée mais reflétée¹⁰⁶. Cette polychromie peut avoir plusieurs origines. Une forte distribution de tailles et formes des NPs peut permettre d'avoir des particules ayant des propriétés d'absorption différentes. L'autre possibilité est une modification de la forme des particules induites par plasmon de surface, similaire à ce qui avait été observé pour la formation de particules triangulaires d'argent photoinduites^{107,108}.

L'équipe de J. Michalon a complété cette étude en montrant l'importance de l'intensité de l'irradiation et du temps d'exposition¹⁰⁹. A faible intensité, l'effet décrit précédemment est bien présent mais à intensité plus forte, les grosses NPs s'oxydent et de nombreuses petites particules se créent. Il en résulte une couleur orange, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation. Dans tous les cas, un temps d'exposition trop long mène à une décoloration de l'échantillon.

Le composite $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$ est également utilisé fortement en photo-catalyse pour la décomposition de composés organiques. Pour ne citer qu'un exemple, Adel Ismail a étudié la décomposition du 2-chlorophenol avec du TiO_2 et différentes quantités d' Ag ¹¹⁰. Le meilleur taux de décomposition a été obtenu avec 1% d'argent. Selon les méthodes de préparation, cette quantité varie mais une quantité optimale d'argent à insérer dans TiO_2 est globalement trouvée pour améliorer les propriétés photo-catalytiques du composite. Parmi les nombreuses autres applications du composite $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, la production d'hydrogène par

photo-dissociation de l'eau est actuellement le sujet d'une intense activité de recherche^{111,112}. Les cellules solaires DSSC¹¹³, des applications antibactériennes¹¹⁴ ou les capteurs (H_2O_2 ¹¹⁵, Hg^{2+} ¹¹⁶,...) sont d'autres applications possibles et largement étudiées.

b. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$:

En comparaison avec le système $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, assez peu de travaux ont été effectués sur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$. Au niveau de la photo-catalyse, des études ont montré l'intérêt de la combinaison des deux matériaux, avec une amélioration visible du photo-courant¹¹⁷.

Quelques autres applications ont montré un intérêt pour la combinaison $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$. Pour les anodes de batteries au lithium, les performances en termes de capacité et stabilité dans le temps ont été largement améliorées¹¹⁸. Des applications pour des capteurs ont aussi été développées. Par exemple, des NPs de Fe_2O_3 chargées d'Ag ont montré une bonne sélectivité et stabilité pour la détection du méthane¹¹⁹.

c. $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$:

Le dopage par des NPs métalliques a montré des améliorations des performances du matériau mésoporeux de WO_3 . Par exemple, Wang *et al*¹²⁰ ont montré une amélioration de l'activité de capteur de WO_3 vis-à-vis de NO_2 par l'ajout de 0.5% de NP d'Ag. Il en résulte une meilleure réponse, plus rapide et une excellente sélectivité pour NO_2 . L'équipe de Ramkumar et Rajarajan¹²¹ a montré que l'ajout d'Ag dans WO_3 améliore la photo-dégradation de méthylorange et phénol, grâce aux transferts électroniques entre Ag et WO_3 . Concernant les propriétés électrochromes du WO_3 , des matériaux tri-couches $\text{WO}_3\text{-Ag-WO}_3$ ont été proposés comme matériaux à la fois électrochromes et conducteurs. Le but était de remplacer l'ITO dans la fabrication de fenêtres intelligentes, l'ITO devenant trop coûteux¹²². L'Ag a aussi été utilisé en sous couche de WO_3 pour améliorer la réponse électrochrome de WO_3 en terme de réversibilité, stabilité et efficacité de la coloration¹²³.

IV. Conclusion

En résumé, ce chapitre bibliographique a montré l'intérêt de l'utilisation des NPs métalliques avec effet plasmonique et des semi-conducteurs. L'utilisation de ces semi-conducteurs sous forme de films mésoporeux, synthétisés par la méthode EISA, permet l'obtention d'électrodes à forte surface spécifique et capable de retenir des NPs en son sein. L'intégration des NPs d'argent dans ces électrodes de TiO_2 , Fe_2O_3 ou WO_3 améliore leurs propriétés. Dans le cas du TiO_2 avec des NPs d'Ag, des propriétés de photochromismes sont de plus obtenues. Ces trois composites vont à présent être étudiés en photo-électrochimie pour suivre les transferts électroniques entre SCs et NPs et étudier le comportement (photo)-électrochimique des NPs d'argent.

Chapitre 2 : Etude photo-électrochimique de films mésoporeux de $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$

Dans ce chapitre, les résultats concernant l'élaboration d'un film mésoporeux de TiO_2 contenant des NPs d'Ag ainsi que l'étude photo-électrochimique de cet échantillon sont exposés. Les expériences en photo-électrochimie ont été axées autour de deux idées principales : étudier l'influence d'une irradiation (UV ou visible) sur la réponse électrochimique de l'argent contenu dans l'électrode et étudier l'évolution de l'électrode au cours de ces essais. Les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette thèse sont décrites en Annexe 2.

I. Synthèse de films mésoporeux de TiO_2 contenant des nanoparticules d'argent et caractérisations

1. Synthèse de films mésoporeux de TiO_2

Les films mésoporeux de TiO_2 ont été préparés par la méthode EISA (Evaporation Induced Self-Assembly), en utilisant un protocole existant¹²⁴ et utilisé au laboratoire: 1 g de tensioactif, le copolymère bloc P123 ($\text{PEO}_{20}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{20}$), est mélangé à 6 g d'éthanol et agité jusqu'à dissolution du tensioactif (environ 20 minutes). D'autre part, 3.4 g du précurseur de titane, le tetrabutoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, est ajouté à 3.2 g d'HCl (37%) et 6 g d'éthanol anhydre. Après 15 minutes d'agitation, les deux solutions sont mélangées puis agitées pendant 15 minutes. Le rapport molaire final de $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{P123}/\text{HCl}/\text{EtOH}$ est de 1/0.017/8.7/26.

Les dépôts peuvent être effectués sur différents substrats à l'aide de deux techniques : le dip-coating ou le spin coating. Dans le cas du sol de titane, les dépôts sont effectués par dip-coating à température et taux d'humidité ambiante, soit entre 20 et 25°C, et entre 30 et 40%. La morphologie des films obtenus dans ces conditions étant satisfaisante, l'influence de la

température et du taux d'humidité n'a pas été étudié. L'équipe de C. Sanchez^{86,87} avait de plus déjà étudié ces paramètres, pour des synthèses similaires.

Les différents substrats utilisés au cours de cette thèse sont le verre, l'oxyde conducteur d'étain dopé au fluor (Fluorine doped Tin Oxide - FTO) et le silicium. Le substrat des électrodes est constitué d'une couche de FTO (dioxyde d'étain SnO₂, dopée au fluor) conducteur d'épaisseur 600 nm, déposée par CVD sur une lame de verre de dimension 3 x 3 cm. Il a été utilisé pour toutes les études (photo)-électrochimiques. Le silicium a été utilisé pour effectuer les mesures d'ellipsométrie et d'ellipsoporosimétrie. Il présente l'avantage d'être rigoureusement plan et plus réfléchissant, ce qui facilite l'affinement des mesures. Le verre a été uniquement utilisé pour les phases de test lors de la mise au point de synthèse de films mésoporeux.

La vitesse de retrait utilisée lors du dip-coating est de 2 mm.s⁻¹. Les dépôts sont ensuite vieillis pendant une journée dans les conditions ambiantes à l'abri de la lumière pour laisser au réseau le temps de condenser et de sécher. Le tensioactif est ensuite éliminé par chauffage à 400°C pendant 4 h, avec une rampe de 1°C/min. La température de 400°C a pu être sélectionnée grâce à l'ATG du gel obtenu par évaporation du sol (Figure 2-1).

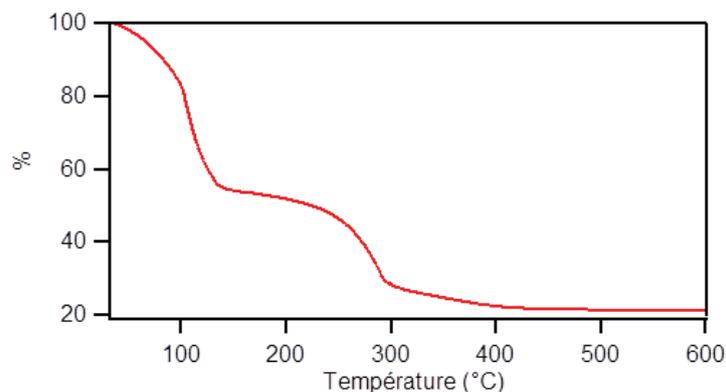


Figure 2-1 : ATG du solide composite TiO₂-copolymère P123

De 50 à 150°C, une forte perte de masse est observée (départ solvant et eau). La deuxième perte de masse observée vers 300°C est associée à la calcination du copolymère. A 400°C, l'échantillon est donc de l'oxyde de titane.

Pour les mesures de porosité en adsorption/désorption d'azote, une poudre est nécessaire. Celle-ci est obtenue en mettant le sol de Ti dans un bain de sable à 50°C pendant 2 jours. Le

résidu est alors mis au four, dans les mêmes conditions que lors de la calcination du film (400°C pendant 4h, avec une rampe de 1°C/min)

2. Caractérisation des films mésoporeux de TiO₂

Les films de TiO₂ mésoporeux obtenus sont transparents. Le spectre montre une forte absorption dans la zone UV (<350 nm), associée à l'absorption du substrat (Figure 2-4a). Les observations MEB et TEM montrent une porosité de type vermiculaire de l'échantillon (Figure 2-2). Les pores semblent avoir une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'image TEM montre une coupe du film et permet d'estimer l'épaisseur du film, ici environ 200 nm. Cette mesure a été confirmée par ellipsométrie.

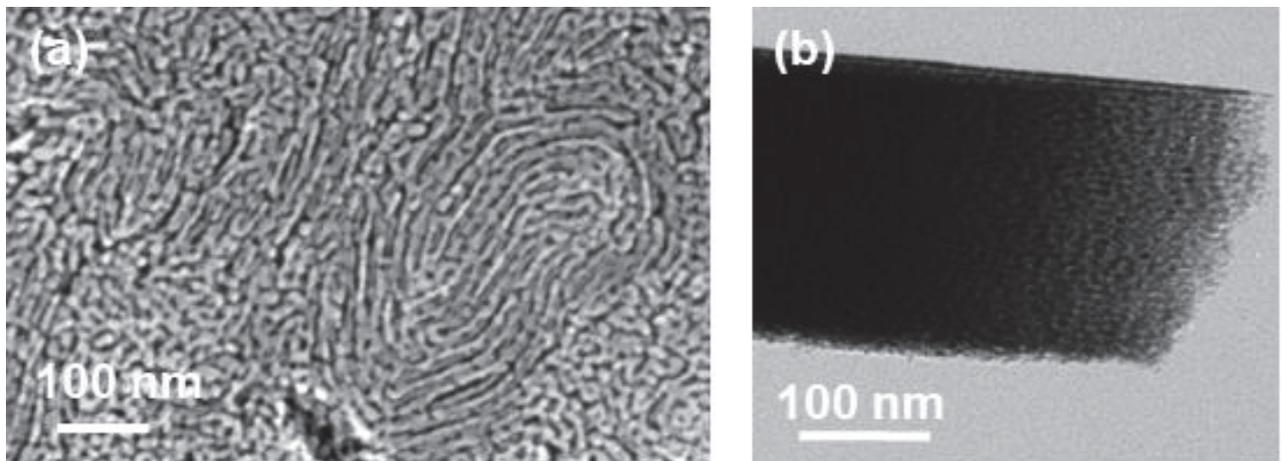


Figure 2-2 : Images MEB (a) et TEM (vue de profil) (b) du film mésoporeux de TiO₂

La porosité étant un paramètre important pour notre étude, celle-ci a été caractérisée par deux méthodes. La première technique est l'adsorption/désorption d'azote qui permet d'évaluer la distribution des tailles de pores et le volume mésoporeux de l'échantillon. La Figure 2-3 montre la mesure d'adsorption/désorption d'azote sur le solide TiO₂ ainsi que la distribution de taille de pores calculée par la méthode BJH. Le détail de cette méthode se trouve en Annexe 2.

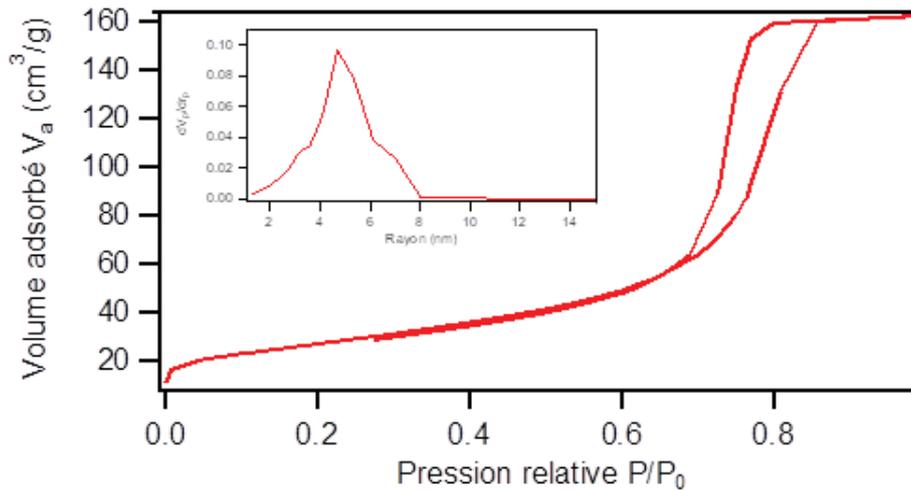


Figure 2-3 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote du solide TiO₂ et distribution de taille des pores BJH d'après la branche d'adsorption

L'analyse du solide TiO₂ nous montre une isotherme d'adsorption/désorption d'azote possédant une hystérésis, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Le volume poreux total est de 0,25 cm³.g⁻¹, soit un taux de porosité de 51% (pour une densité d'anatase de 3.8). La distribution de la taille des pores possède un maximum de 9,4 nm. Cette valeur ne correspond pas exactement au diamètre moyen des pores mais elle est souvent décrite comme tel par abus de langage.

Cette mesure réalisée sur le solide a été « doublée » par une mesure d'ellipsoporosimétrie effectuée sur le film. Pour le film de TiO₂, la mesure d'ellipsoporosimétrie a conduit à un taux de porosité de 24%, soit la moitié de la valeur obtenue en manométrie d'adsorption d'azote. Cette valeur de porosité de 24% semble faible par rapport aux valeurs de la bibliographie, qui sont généralement comprises entre 35 et 50%^{92,125,126}. La différence entre les deux mesures peut s'expliquer par la nature de l'échantillon (poudre ou film). La valeur du pourcentage de porosité de 51% sera celle utilisée par la suite, car jugée plus fiable.

3. Formation du composite TiO₂-Ag_{NP} et caractérisations

Les NPs d'argent ont été formées à l'intérieur du film mésoporeux de TiO₂ par imprégnation dans une solution contenant un sel d'argent puis réduction des ions Ag⁺. Le film est plongé dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal [Ag(NH₃)₂]⁺NO₃⁻ à 50 mM pendant 15 minutes. Cette solution est préparée en dissolvant 0.176 g d'AgNO₃ dans 20 mL d'eau et en ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque (jusqu'à disparition du précipité d'oxyde

d'argent). La réduction des ions Ag⁺ intervient ensuite dans une seconde étape. Une solution réductrice de formaldéhyde est préparée de la façon suivante : 0,475 mL de formaldéhyde est ajouté à 0,950 mL d'eau et 20 mL d'éthanol. Le film est alors plongé pendant 15 minutes dans cette solution chauffée à 80°C. Très rapidement, l'apparition d'une coloration rouge marron est observée. Une fois l'étape de réduction terminée, le film est rincé à l'eau puis séché et stocké à l'abri de la lumière. La réussite de la formation des NPs d'Ag est constatée dès l'apparition de cette couleur de l'échantillon.

D'après la spectroscopie UV-Visible, une bande large d'absorption des NPs d'Ag est observée, avec un maximum à 420 nm (Figure 2-4). Cette bande d'absorption est caractéristique de la résonance plasmonique de surface des NPs d'Ag.

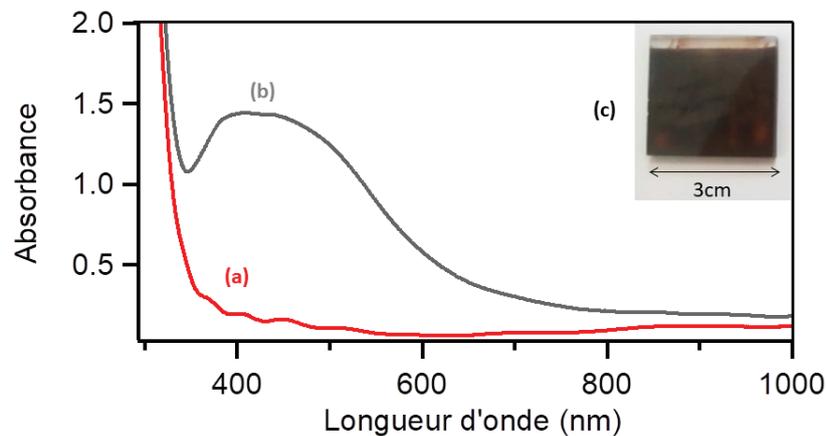


Figure 2-4 : Spectres d'absorption UV-Vis de TiO₂ (a) et TiO₂-AgNP (b), et image du film de TiO₂-AgNP (c)

La cristallinité a pu être déterminée par des mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante. En configuration « classique » de Bragg-Brentano theta-2theta, les pics de la cassitérite SnO₂ sont extrêmement intenses car le FTO est très cristallin, et prédominent au point de cacher les raies de l'argent et presque celles de TiO₂. Même des acquisitions longues (une nuit) ne permettent pas d'obtenir le signal de l'argent (Figure 2-5a). Pour renforcer l'intensité des pics de diffraction des phases cristallisées du film, la DRX en incidence rasante s'est avérée plus adaptée. Cette technique permet de sonder la surface de l'échantillon, et donc de privilégier le signal du film plutôt que celui du substrat. Le désavantage de cette technique est que le signal devient peu intense. Un exemple de mesure est montré en Figure 2-5b.

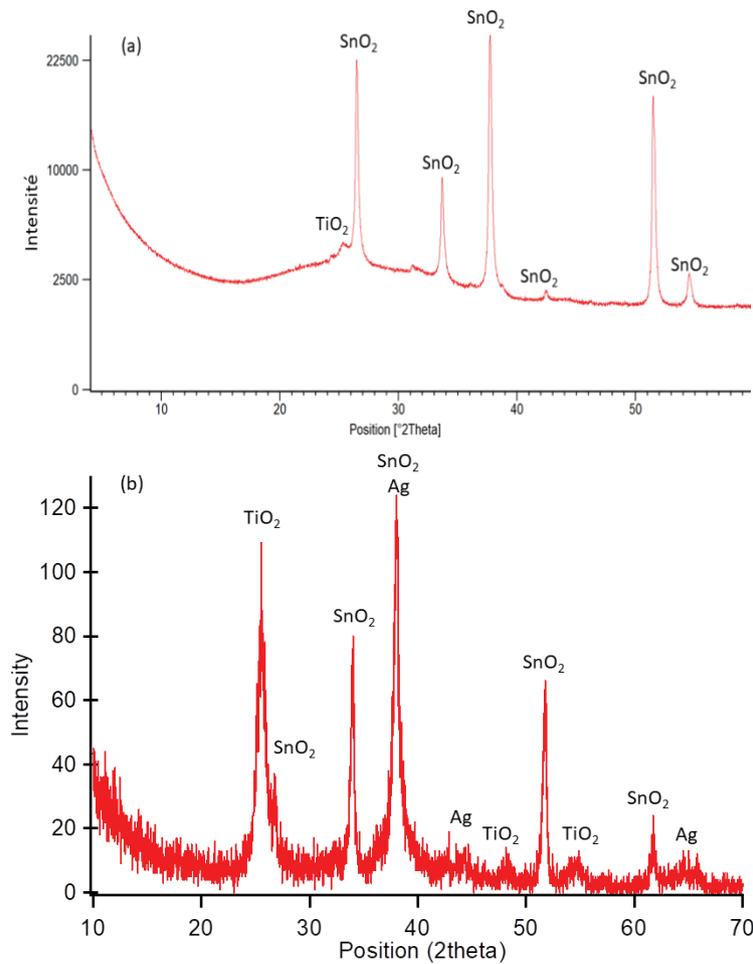


Figure 2-5: Diffractogrammes de rayons X en theta 2 theta temps long (12h) (a) et en angle rasant ($\theta=0.6^\circ$) (temps d'acquisition 1h30) (b) d'un film de TiO₂-Ag_{NP}

Sur ce diffractogramme en incidence rasante (Figure 2-5b), l'intensité est en effet faible mais trois composés cristallisés sont identifiés. Tout d'abord, la cassitérite SnO₂ (fiche JCPDS n°046-1088) est toujours présente, mais plus faiblement, et les autres composés, Ag cubique (fiche JCPDS n° 041-1402) et TiO₂ anatase (fiche JCPDS n°004-0477) sont visibles. La raie (111) à 38.1° caractéristique de l'argent cubique est masquée par la raie (200) de SnO₂ mais les pics à 44.3° et 64.4° (raies (200) et (220) respectivement) confirment la présence d'argent cubique. L'oxyde de titane est lui sous forme d'anatase, identifié par les pics de diffraction caractéristiques à 25.3°, 48.0° et 55.1° (raies (101), (200) et (211)).

La formation de NPs d'Ag est également confirmée par les observations MEB et TEM (Figure 2-6 et 2-7).

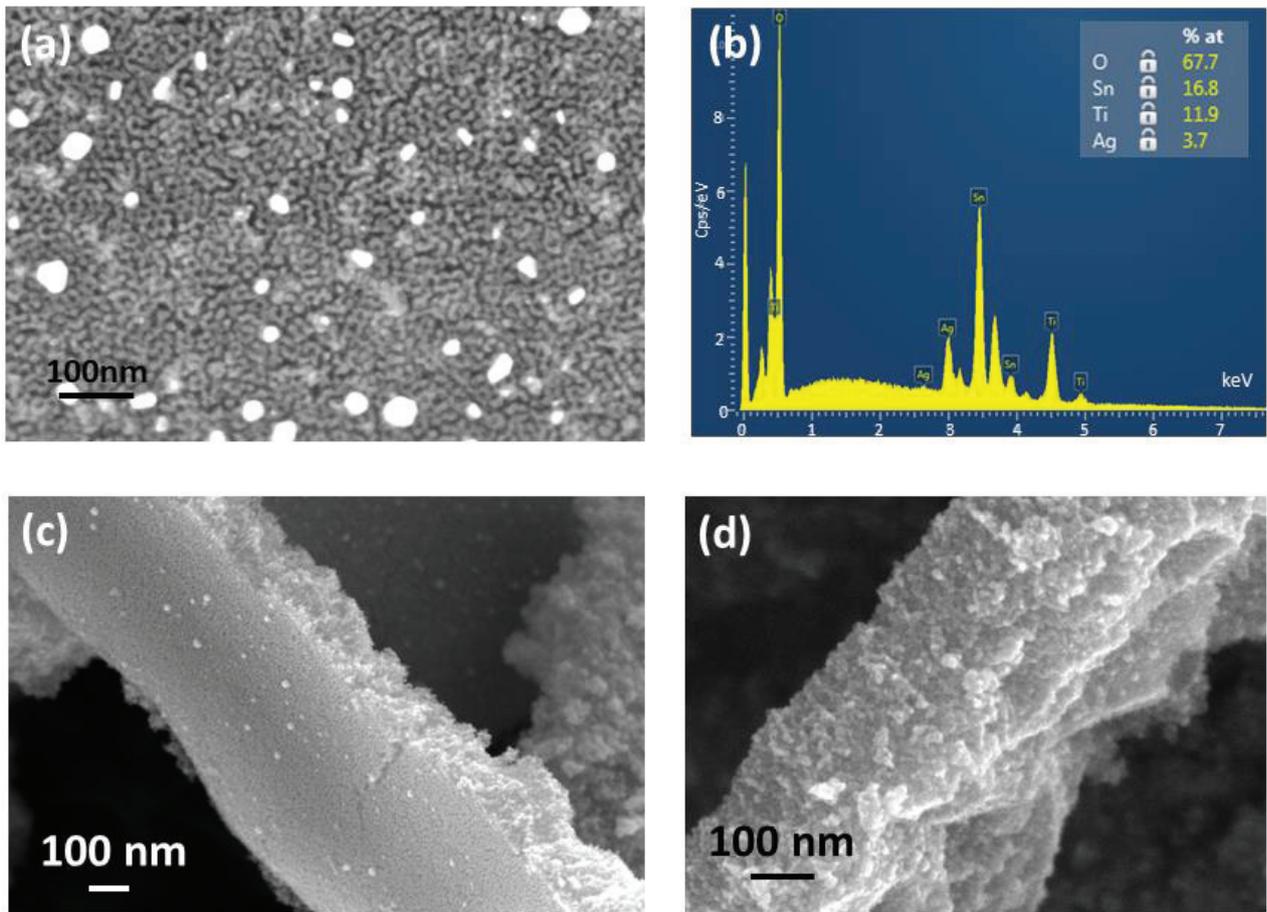


Figure 2-6: Images MEB du film mésoporeux de TiO₂-AgNP (a), spectre EDX associé (b) ; Images MEB de profils de films après grattage de l'électrode (c,d)

Les NPs d'Ag localisées à la surface de l'échantillon présentent une large distribution de tailles, de 7 à 40 nm, avec une taille moyenne de 15 nm +/- 5 nm (mesurée sur plus de 100 particules). Le spectre EDS montre une forte présence de l'argent, avec un rapport atomique Ag/Ti de 0.31. Pour tenter de repérer la position des NPs d'Ag dans le film, ceux-ci ont été grattés puis examinés au MEB (Figure 2-6c et 2-6d). La surface de TiO₂-AgNP est visible sur la Figure 2-6c, avec sa structure poreuse. L'interface entre le film et le FTO est reconnaissable en Figure 2-6d grâce à la rugosité. Les faces sont donc clairement reconnaissables mais la faible taille des NPs rend leur localisation dans l'épaisseur difficile. La microscopie électronique à transmission TEM peut être plus adaptée pour ce type d'observation. Des images de microscopie électronique à transmission sont présentées sur la Figure 2-7.

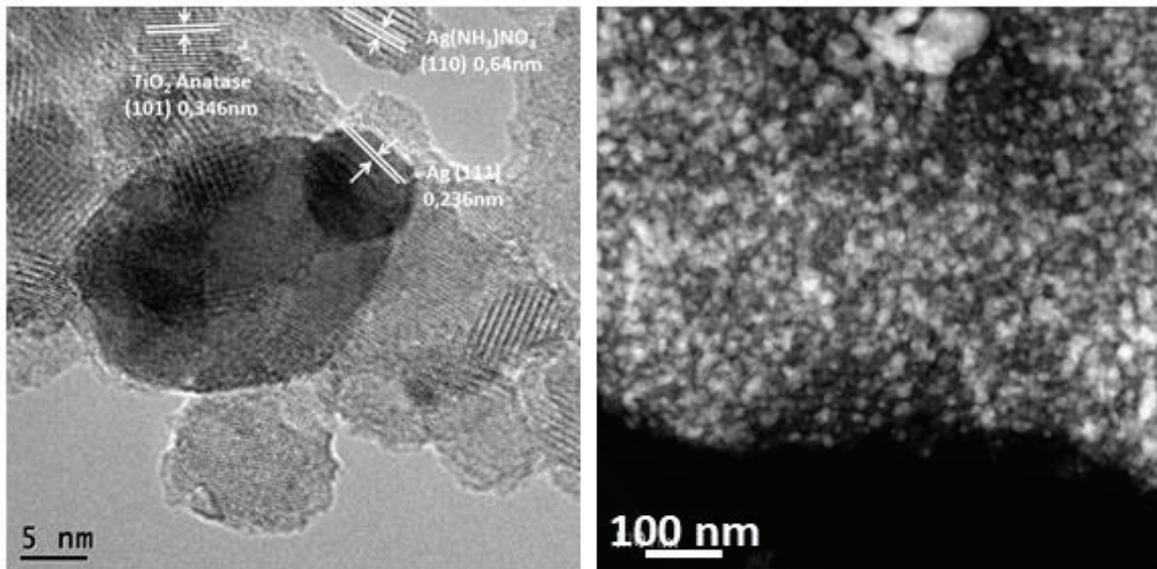


Figure 2-7: Image HRTEM (a) et STEM (b) d'un fragment du film mésoporeux TiO₂-Ag_{NP}

Des NPs de différentes tailles (de quelques nm à 25 nm) sont observables par microscopie électronique à transmission. La taille moyenne des NPs observées est de 11 nm +/- 5 nm, ce qui est cohérent avec les observations MEB : les particules sont plus petites dans la porosité, sans doute parce que la porosité de TiO₂ restreint leur croissance. L'échantillon est par ailleurs très bien cristallisé (Figure 2-7a). Des plans cristallins dont les distances correspondent à ceux de l'argent et à TiO₂ sous forme d'anatase ont été mesurés. Des plans distants de 0.64 nm ont aussi été observés. Ceux-ci sont compatibles avec la raie (110) d'Ag(NH₃)NO₃ (Fiche JCPDS 01-076-1562). Ce composé est un résidu du précurseur d'argent utilisé lors de l'imprégnation et pas totalement réduit par le formaldéhyde.

L'image STEM (Figure 2-7b) montre une présence très forte de l'argent dans le film poreux de TiO₂. La quantification de la présence de l'argent à la surface ou à l'intérieur du film est une donnée intéressante. Le pourcentage d'argent présent à la surface peut être calculé à l'aide de l'analyse des images MEB à partir de la formule suivante :

$$\%_{Ag}^{surf} = \frac{n_{Ag}^{surface}}{n_{Ag}^{total}} = \frac{v_{Ag} \frac{\rho_{Ag}}{M_{Ag}}}{n_{Ti} * x}$$

Avec v_{Ag} le volume d'argent, ρ_{Ag} la masse volumique de l'argent, M_{Ag} la masse molaire de l'argent, $n_{Ti} = Section * épaisseur * (1 - \%_{porous}) \frac{\rho_{TiO_2}}{M_{TiO_2}}$ et x le ratio molaire Ag/Ti.

Grâce aux analyses effectuées sur ces échantillons, toutes les données nécessaires sont connues : l'épaisseur est de 200 nm, le pourcentage de volume poreux est de 51%, le rapport d'argent est de $x = \frac{Ag}{Ti} = 0.31$. A partir de l'analyse d'images MEB, comme celle présentée en Figure 2-6a, il est possible de calculer le volume d'argent présent à la surface grâce à la formule $v_{Ag} = \sum \frac{4}{3}\pi R^3$. Le volume d'argent en surface est donc calculé en mesurant la taille de la totalité des particules d'argent visibles sur un cliché et en assumant une forme sphérique. Par exemple, d'après la photo MEB de la Figure 2-6a, le volume total d'argent en surface est de $0.23 \mu\text{m}^3$, pour un volume total de TiO₂ de $68 \mu\text{m}^3$. Le pourcentage d'argent trouvé à la surface par rapport à la quantité d'argent totale est de 4.1%. Si la porosité est de 24%, cette valeur tombe à 2.6%.

Selon les images, le pourcentage d'argent à la surface varie autour de 4+/- 1% environ (pour une porosité de 51%) et reste donc faible. La plus grande quantité des NPs d'argent ($96 \pm 1\%$) se trouve donc bien dans les pores du film. En sachant que le ratio atomique d'Ag/TiO₂ est de 0.31 et que le pourcentage de volume poreux est de 51%, il est également possible d'estimer le remplissage des pores par les NPs avec la formule suivante:

$$\%_{porosité\ remplie} = \frac{V_{Ag} * (1 - 0.04)}{V_{poreux}} * 100$$

$$\text{Avec } V_{Ag} = 0.31 * V_{TiO_2} * \frac{\rho_{TiO_2} * M_{Ag}}{\rho_{Ag} * M_{TiO_2}} \text{ et } V_{poreux} = V_{TiO_2} * 0.51$$

D'après ce calcul approché, presque 32% du volume poreux est rempli d'argent. Pour une porosité de 24%, ce pourcentage passe à 65%. Cette valeur semble en adéquation avec l'observation STEM de la Figure 2-7b : Une grande proportion des pores semble bien remplie de NPs.

4. Récapitulatif des caractéristiques des films de TiO₂ et TiO₂-AgNP

De manière à retrouver les caractéristiques des films de TiO₂-AgNP facilement, les données ont été réunies dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques des films de TiO₂ et TiO₂-Ag_{NP}

| TiO ₂ | | TiO ₂ -Ag | |
|------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| Epaisseur | 200 nm | Absorption | Max à 420 nm |
| Structure cristalline | Anatase | Cristallinité | Ag cubique |
| Type de porosité | Vermiculaire | Tailles NPs en surface (MEB) | 15 nm +/- 5 nm |
| Volume poreux total | 0,25 cm ³ .g ⁻¹ | Tailles NPs en profondeur (TEM) | 11 nm +/- 5 nm |
| Pourcentage de volume poreux | 51% | Pourcentage d'Ag en surface par rapport à la quantité totale d'argent | 4% |
| Tailles des pores | 9,4 nm | Pourcentage de la porosité remplie par l'Ag | 32% |

Des caractérisations plus avancées ont également été effectuées sur ces échantillons TiO₂-Ag_{NP}. Grâce à un financement de l'université, j'ai pu effectuer pendant trois mois des études en spectroscopie d'absorption transitoire au sein de l'équipe du Pr. Gordana Dukovic à l'université du Colorado à Boulder. Ces échantillons ont également été étudiés en tomographie électronique, en collaboration avec Lucian Roiban du laboratoire Mateis (Insa Lyon). Ces caractérisations, plus spécifiques, seront détaillées dans le chapitre 3.

II. Mise en place de l'étude en photo-électrochimie

1. Montage expérimental

Les mesures en électrochimie et photo-électrochimie présentées dans cette thèse ont toutes été effectuées dans la cellule à 3 électrodes de chez Zahner GmbH, illustrée en Figure 2-8.

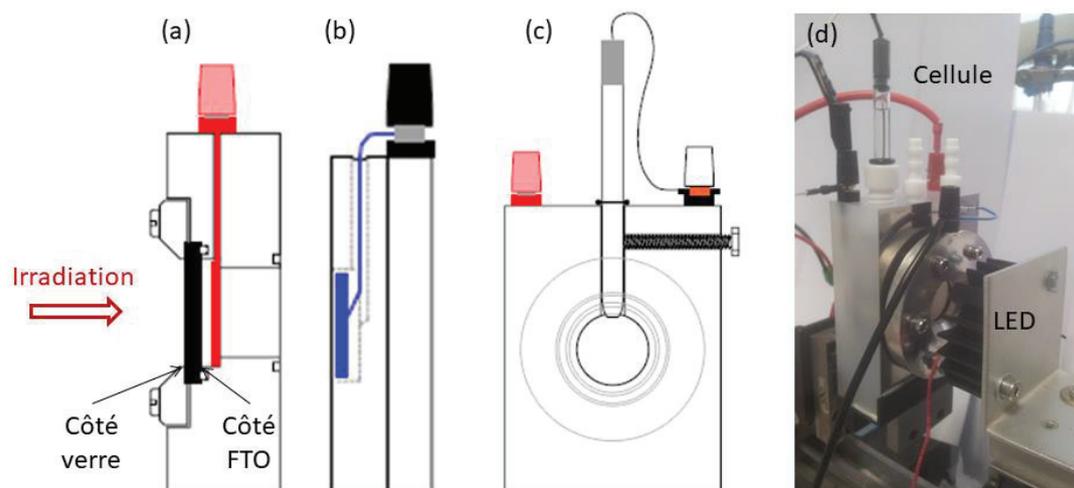


Figure 2-8: Schéma de la cellule avec les branchements pour la contre électrode (a), l'électrode de travail (b) et l'électrode de référence (c) et une image du dispositif expérimental avec une LED (d)

Un fil de platine est utilisé en électrode auxiliaire, l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl Re-5B de chez BASi, avec un potentiel de + 0.21 V/NHE et conservée dans une solution à 3M de NaCl. L'électrode de travail est le film mésoporeux contenant des NPs d'Ag sur un substrat de FTO. La zone électro-chimiquement active est un cercle de surface 3.6 cm². L'acquisition des données s'effectue sur un Volta lab PST006 Potentiostat ou avec l'OrigStat080, et le logiciel OriginMaster5.

Concernant l'irradiation durant les mesures, celles-ci sont effectuées à l'aide de LED émettant à différentes longueurs d'ondes : 360, 400, 455, 528 et 660 nm, et une LED émettant de la lumière blanche. L'intensité émise par ces LEDs à différentes distances de travail est décrite dans le Tableau 2-2. L'irradiation est faite en face arrière, c'est-à-dire que le côté verre sera irradié en premier comme illustrée en Figure 2-8. Il est important de noter que la puissance des lampes est variable, ce qui pourrait avoir des conséquences sur l'excitation des échantillons.

Tableau 2-2 : Valeurs des intensités pour les différentes LEDs utilisées (mesuré par spectromètre de flamme calibré en intensité Ocean Optics)

| Longueur d'onde (nm) | Pic (nm) | I (mW/cm ²) à d=20 mm | I (mW/cm ²) à d=40 mm |
|----------------------|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 360 | 373±5 | 120 | 40 |
| 400 | 412±7 | 174 | 50 |
| 455 | 454±7 | 329 | 103 |

| | | | |
|-----------------|-----------------|-----|----|
| 528 | 521±18 | 51 | 11 |
| 660 | 664±9 | 260 | 87 |
| Lumière blanche | Lumière blanche | 91 | 31 |

2. Etude et choix de l'électrolyte

Le choix de l'électrolyte est très important pour les études en (photo)-électrochimie. Si TiO₂ est relativement stable, ce n'est pas forcément le cas de l'argent : différentes réactions rédox sont possibles selon la gamme de potentiel-pH. Le diagramme de Pourbaix de l'argent est présenté en Figure 2-9.

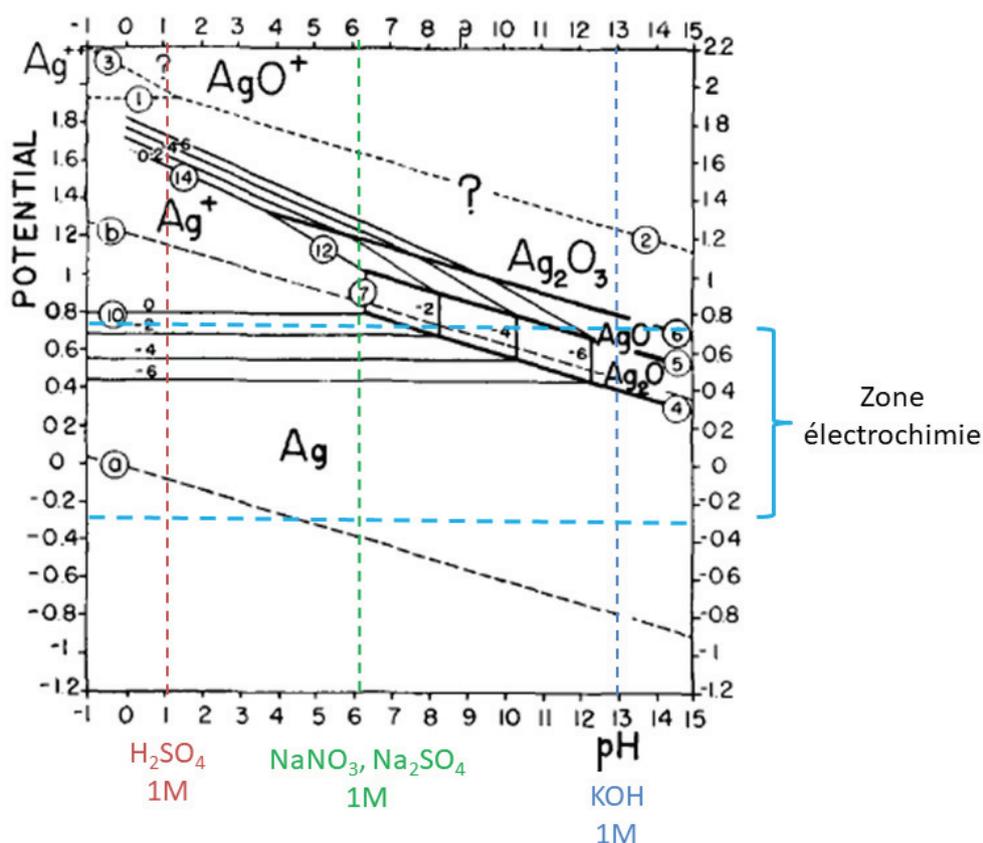


Figure 2-9: Diagramme de Pourbaix de l'argent pour une concentration de 1, 10⁻², 10⁻⁴ et 10⁻⁶M (lignes noté 0, -2, -4 et -6 sur la figure) (d'après P. Delahay et al¹²⁷)

Pour nos études en électrochimie, les potentiels choisis seront généralement entre -0,5 V et +0,5 V vs Ag/AgCl (en bleu sur la Figure 2-9) mais dans certaines expériences, cette gamme de potentiel sera étendue. L'idée n'est pas d'étudier les réactions d'oxydation ou de réduction de l'eau mais plutôt celles de l'argent pour étudier l'effet de la lumière sur son potentiel rédox. Il n'est donc pas nécessaire de dépasser 1 V (pour un électrolyte neutre).

Le diagramme nous montre que la zone de stabilité de l'argent est globalement située en dessous de 0.5 V, pour une concentration en argent de 10⁻⁶ M. Au-delà, l'argent s'oxyde en Ag₂O ou AgO ou s'ionise en Ag⁺, selon le pH. Dans le cas d'un électrolyte basique de type KOH, trois vagues d'oxydation et réduction peuvent être attendues d'après ce diagramme. Pour un électrolyte neutre ou acide, une vague d'oxydation/réduction peut être attendue (Ag ↔ Ag⁺).

Les électrolytes testés sont des électrolytes aqueux à différents pH : acide, neutre ou basique. L'idée est de sélectionner un seul électrolyte pour la suite de l'étude.

a. **Electrolyte acide : H₂SO₄ 1M**

L'acide sulfurique à 1 M a été le premier électrolyte testé. Cependant, il s'est avéré qu'à concentration élevée (1 M), cet électrolyte dégrade très rapidement l'échantillon : l'échantillon se décolore très rapidement lors des essais, passant du rouge-marron au jaune. Ce changement de couleur semble indiquer une modification de la taille des NPs à l'intérieur de l'échantillon, voir la dissolution de ces particules. L'étude étant centrée sur les NPs d'argent, leur modification et/ou dissolution dues à l'électrolyte doivent être évitées.

b. **Electrolyte basique : KOH 1M**

Pour tester la stabilité de l'argent, la gamme de potentiel choisie est de -0.5 V à +1 V, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Comme prédites avec le diagramme de Pourbaix, de nombreuses réactions rédox sont observées sur cette gamme, sur la Figure 2-10.

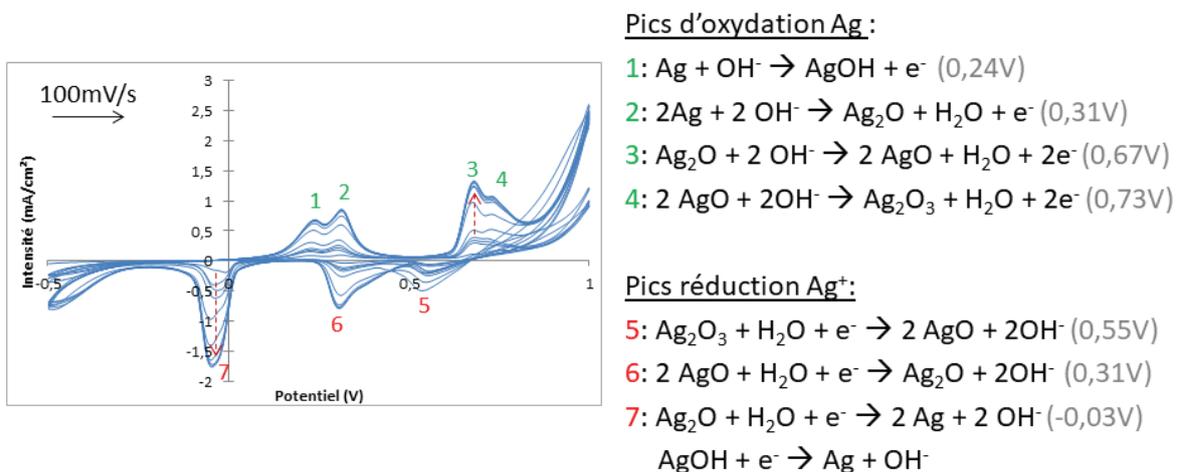


Figure 2-10: Voltamétrie cyclique d'un film de TiO₂ mésoporeux avec NPs d'Ag dans un électrolyte de KOH 1 M non désaéré (Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

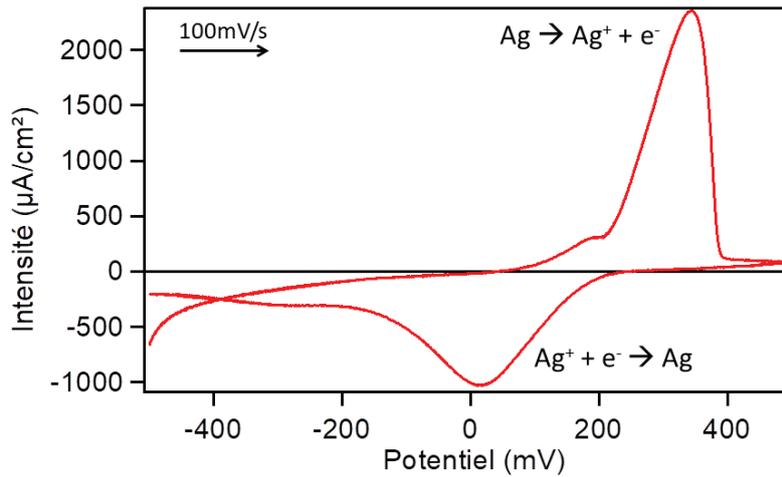
Lors de cette mesure, 30 cycles de -0.5 V à +1 V ont été effectués et 4 vagues d'oxydation/réduction sont observées. Il est possible d'étudier l'évolution de l'échantillon en suivant l'intensité et le potentiel des pics. Les potentiels, non corrigés du pH, donnés sur la Figure 2-10 sont ceux vs Ag/AgCl. Dans cette mesure, les intensités des pics d'oxydo-réduction augmentent comme le montrent les flèches rouges de la Figure 2-10.

Les réactions d'oxydation et de réduction sont décrites dans la Figure 2-10, avec les potentiels des pics. Tout d'abord, la forte présence d'ions hydroxydes venant de l'électrolyte mène à la formation d'AgOH, suivie de la formation d'Ag₂O. A potentiel plus élevé, Ag₂O s'oxyde en AgO. Un léger épaulement à 0.73 V a été attribué à la formation d'Ag₂O₃^{128,129}. La réduction de ces espèces se déroule en 3 vagues. La réduction d'Ag₂O et AgOH se trouve dans la même vague de réduction.

Cet électrolyte est intéressant car il pourrait permettre de limiter la diffusion d'ions Ag⁺, comme les espèces produites sont des oxydes ou des hydroxydes d'argent. Mais l'interprétation des voltampérogrammes est difficile compte tenu du nombre important de pics rédox liés à l'argent. Un électrolyte neutre serait probablement mieux adapté.

c. **Electrolyte neutre : NaNO₃ ou Na₂SO₄ 1M**

En comparaison de l'électrolyte basique ou acide, l'électrolyte neutre présente l'avantage d'être un milieu dans lequel l'échantillon est relativement stable et qui limite le nombre de réactions rédox de l'argent. En contrepartie, des espèces mobiles comme Ag⁺ peuvent être formées et favoriser la diffusion. Un exemple de voltamétrie cyclique classiquement obtenue est montré sur la Figure 2-11.



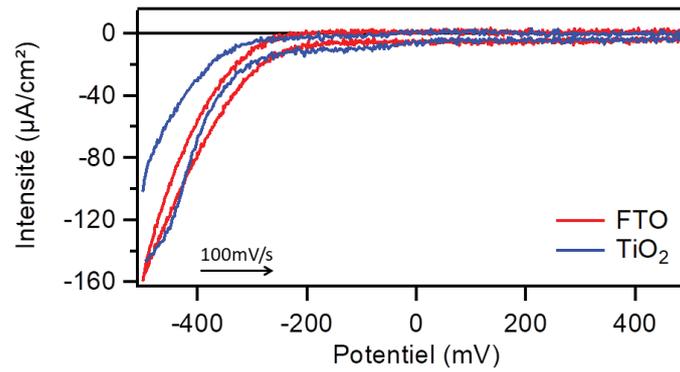
**Figure 2-11: Voltamétrie cyclique de film mésoporeux de TiO₂-Ag_{NP} sans irradiation (Electrolyte non désaéré Na₂SO₄ 1M)
(Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)**

Sur ce voltamogramme, les pics de l'oxydation et de réduction de l'argent sont clairement visibles : l'argent s'oxyde à 340 mV en Ag⁺, puis les ions Ag⁺ sont réduits en Ag⁰ à 30 mV lors du balayage retour. Le potentiel standard du couple Ag/Ag⁺ est de 0.8 V/ENH, soit 0.59 V/Ag-AgCl. Dans notre cas, le potentiel d'équilibre est à 0.19 V. Ce décalage de 400 mV peut être expliqué par deux effets : la faible taille des particules et la faible concentration en argent. Cette concentration en argent peut être estimée à l'aide de la loi de Nernst :

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ + \frac{0.059}{n} * \log[Ag^+]$$

A l'aide de la Figure 2-11, le potentiel $E_{Ag^+/Ag}$ trouvé est de 0.19 V. Ce potentiel correspond à une concentration en argent de 10⁻⁷ M. Cette valeur est cohérente pour un métal à l'abandon. Pour plus de précision, un facteur correctif, lié à la faible taille des NPs, pourrait être ajouté pour ajuster cette mesure de concentration. La formation d'oxyde d'argent n'intervient pas dans cette gamme de potentiel-pH. L'électrolyte neutre semble donc adapté à notre étude. Plusieurs électrolytes neutres ont été testés, comme NaNO₃ ou Na₂SO₄ 1M sans grande différence.

Une voltamétrie cyclique du substrat seul (FTO) et d'un film mésoporeux de TiO₂ sans Ag a également été effectué pour vérifier que leurs réponses électrochimiques n'interfèrent pas avec celle de l'argent (Figure 2-12).



**Figure 2-12 : Voltamétrie cyclique du substrat FTO et de TiO₂ déposé sur FTO (Electrolyte non désaéré Na₂SO₄ 1M)
(Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)**

Le FTO présente un courant de réduction à partir de -300 mV non négligeable. Le TiO₂ ne présente aucun pics rédoxs, et n'a donc aucune activité dans la gamme de potentiel testée. La réponse du FTO ne devrait pas interférer avec celle de l'argent, celle-ci étant à des potentiels plus importants. L'électrolyte Na₂SO₄ 1M (non désaéré) a donc été choisi pour la suite de l'étude.

III. Etude photo-électrochimique d'électrodes mésoporeuses de TiO₂-Ag_{NP}

La première étude photo-électrochimique (PEC) sur le composite de TiO₂-Ag_{NP} a porté sur l'effet d'une irradiation momentanée. L'apparition d'un photo-courant sous lumière UV ou proche UV est attendue, en raison de la présence de TiO₂. Les NPs d'argent sont également réactives à la lumière à cause de leur résonance plasmonique de surface. L'effet des différentes longueurs d'ondes sur la réponse électrochimique a donc été étudié.

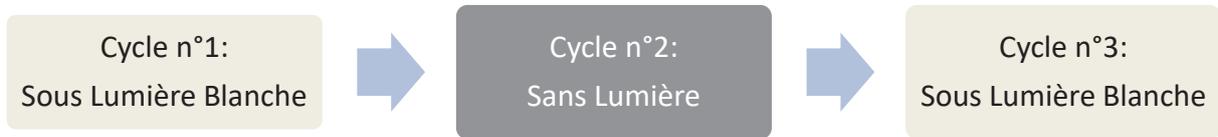
Dans cette partie, nous cherchons à répondre plusieurs questions : La lumière a-t-elle un effet instantané sur l'échantillon ? Comment la longueur d'onde d'irradiation modifie-t-elle la réponse électrochimique ? L'argent est-il stable au cours de ces essais ?

1. Mesures photo-électrochimiques sous lumière blanche

a. Réponse PEC de TiO₂-Ag_{NP} en voltamétrie cyclique

Pour répondre à ces différentes questions, l'expérience suivante a été mise en place : une voltamétrie cyclique entre -0.5 V et 0.5 V est effectuée sur une électrode de TiO₂-Ag_{NP}. Pour chaque cycle, la lumière est soit allumée soit éteinte: une alternance on/off de l'irradiation

est donc effectuée. En pratique, les cycles pairs (2, 4, 6...) sont effectués sans lumière et les cycles impairs sont effectués sous irradiation, comme décrit dans le schéma suivant :



Le résultat est présenté en Figure 2-13, pour une irradiation sous lumière blanche.

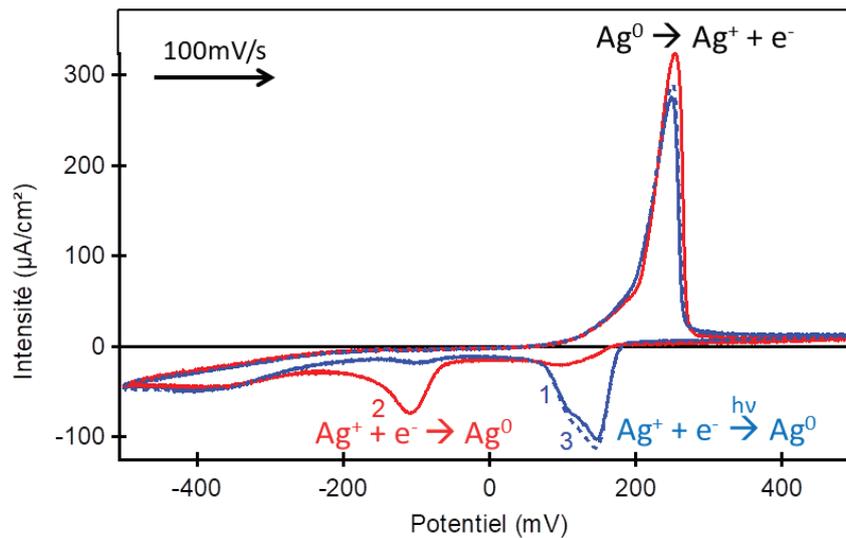


Figure 2-12: Voltamétrie cyclique sur l'électrode de TiO₂-AgNP sous lumière alternée : sous lumière blanche (bleue : cycle 1, bleue en pointillé : cycle 3) et sans irradiation (rouge, cycle 2) (Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Que ce soit avec ou sans lumière, le pic d'oxydation de l'argent reste inchangé, à approximativement 250 mV. L'effet de la lumière s'observe en revanche sur le pic de réduction des ions Ag⁺. Sous irradiation visible, la réduction des ions Ag⁺ se manifeste sous la forme de 2 pics : un très intense à 140 mV et un autre faible à -100 mV (soit + 350 mV/NHE et + 110 mV/NHE). Pour le cycle sans irradiation, l'inverse est observé : un pic de réduction intense est observé à -100 mV et un moins intense est observé à 130 mV. La lumière facilite donc la réduction des ions Ag⁺, en réduisant de près de 200 mV le potentiel de réduction. Pour démontrer que l'effet est bien réversible, un troisième cycle sous lumière blanche a été effectué : le décalage est à nouveau observé, prouvant bien que la lumière est responsable de cette modification du potentiel de réduction. Cette expérience montre que l'effet de la lumière est bien instantané : l'alternance de la lumière on/off permet le décalage du pic de réduction dans un sens et dans l'autre.

Il est important de noter que ce phénomène nécessite un certain nombre de cycles pour se stabiliser. Les cycles présentés ici sont ceux obtenus après une cinquantaine de cycles. L'effet de décalage du pic de réduction est observé dès les premiers cycles mais de façon moins marqué que celui présenté ici.

Au cours de cette expérience, un petit pic de réduction est tout de même noté vers 140 mV alors que l'échantillon n'est plus irradié. La présence de ce pic pourrait s'expliquer par une cinétique lente du phénomène de retour à l'état initial non irradié: une petite partie du signal encore correspond au signal observé sous irradiation. Pour confirmer cela, une nouvelle séquence, avec un temps d'irradiation plus long, est utilisée. Trois cycles de voltamétrie cyclique sous lumière blanche seront suivis par trois cycles sans irradiation (Figure 2-14).

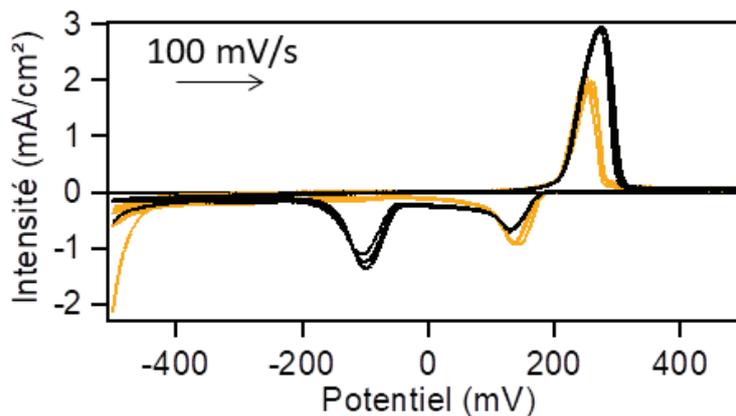


Figure 2-13 : Voltamétrie cyclique de TiO₂-AgNP sans irradiation (noir) et sous lumière blanche (orange) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Sous irradiation sous lumière blanche, le décalage très net du pic de réduction est encore observé. Pour les cycles sans irradiation, deux pics de réduction sont observés : le premier à 140 mV et le second à -100 mV. Le pic à 140 mV reste intense, même en l'absence de lumière. La présence des deux pics de réduction en l'absence d'irradiation laisse encore à penser que la cinétique de retour à l'état initial est lente. Cet effet perdure durant 3 cycles (au moins), soit environ 1 minute.

Afin de vérifier l'effet de la lumière seule (sans voltamétrie cyclique), la séquence suivante est réalisée (Figure 2-15).



Figure 2-14 : Séquence d'irradiation puis de voltamétrie cyclique

Le voltamogramme obtenu est présenté Figure 2-16

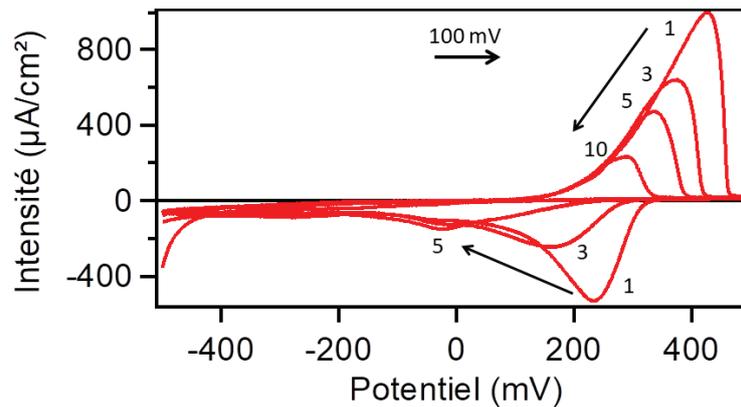


Figure 2-15 : Voltamétrie cyclique d'un TiO₂-AgNP suivant une irradiation de 10 minutes sous lumière blanche. Les chiffres correspondent au numéro du cycle (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Au premier cycle, le potentiel d'équilibre de l'argent se situe aux alentours de 300 mV, soit plus haut que ce qui était observé dans les expériences précédentes. Celui-ci diminue progressivement au cours des cycles, probablement à cause de la diminution de taille des particules d'argent. Deux pics de réduction sont présents lors du premier cycle : le premier, très intense, se situe vers 200 mV. Un second pic de très faible intensité est également présent vers -50 mV. Le fort pic de réduction à 200 mV prouve une électroréduction efficace des ions Ag⁺. Cependant, en l'absence de lumière, ce pic de réduction se décale très rapidement vers des valeurs négatives, atteignant -30 mV en 5 cycles. Encore une fois, l'effet de l'irradiation sur le potentiel de réduction s'estompe progressivement en 5 cycles.

b. Caractérisation après photo-électrochimie sous lumière blanche

L'étude de l'évolution de l'échantillon à la suite de ces essais est également intéressante pour comprendre comment se transforment les NPs d'Ag. Visuellement, les échantillons ne présentent pas de décoloration visible entre la zone ayant subi la PEC et le reste. Le cas de l'échantillon utilisé lors des mesures PEC en lumière alternée (Figure 2-13) est présenté en

Figure 2-17. L'échantillon a subi plus d'une centaine de cycles entre -0.5 V et 0.5 V avec des irradiations alternées, soit près de 45 minutes d'expériences.

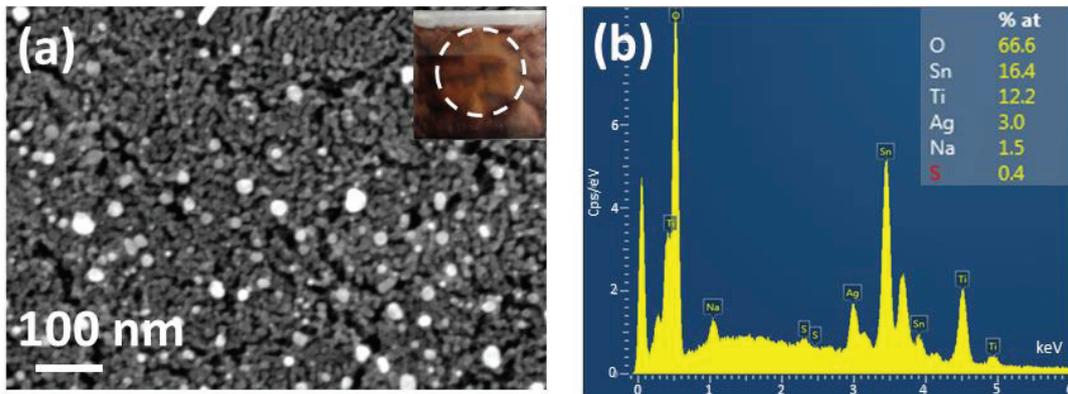


Figure 2-16: Image MEB du film de TiO₂-AgNP après PEC en lumière alternée, photo de l'échantillon, avec en pointillé blanc la zone de PEC, et spectre EDS associé

Comparé à l'état initial, le film montre peu d'évolution. La taille moyenne des NPs d'argent reste stable, avec 17 +/- 7 nm, comparée à 15 nm avant PEC. Concernant la dissolution et migration des particules d'argent, l'EDS nous donne un ratio moyen d'Ag/Ti de 0.26, soit une diminution de presque 17% par rapport à l'état initial. Il faut néanmoins considérer ces valeurs avec précaution. En effet, l'échantillon n'est pas entièrement homogène et les valeurs de pourcentage atomique obtenues avec les spectres EDS obtenus sont très variables selon la zone de l'échantillon. Les mesures sont effectuées sur de larges zones et une moyenne sur une dizaine de spectres est faite. Aussi, chaque échantillon est unique, malgré une méthode de préparation identique. Pour ces différentes raisons, une barre d'erreur de 5 à 10 % sur les valeurs obtenues est probable, et la comparaison entre échantillons reste approximative.

Dans le cas présent, une faible migration des ions Ag⁺ peut être supposée. Il est aussi à noter que des résidus de l'électrolyte se retrouvent également sur l'échantillon (Na et S), malgré le rinçage de l'échantillon après les mesures PEC, en raison de sa tortuosité.

2. Mesure photo-électrochimique de TiO₂-AgNP sous irradiation UV

L'étude de la réponse PEC de TiO₂ sous lumière UV est bien connue. L'excitation du semi-conducteur par excitation UV mène à l'apparition d'un photo-courant⁵⁸. Un voltamogramme classique obtenu en insolant TiO₂-AgNP sous UV est présenté en Figure 2-18.

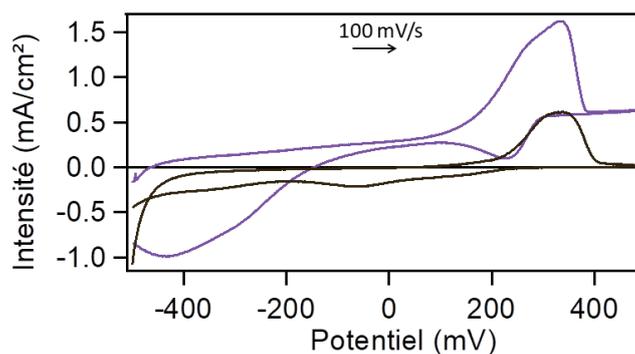


Figure 2-17 : Voltamétrie cyclique d'une électrode TiO₂-Ag_{NP} sous irradiation UV $\lambda=360$ nm (violet) et sans lumière (noir) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Le cycle sans irradiation (en noir) a été réalisé sur un échantillon non irradié auparavant et présente un pic de réduction vers -50 mV. Pour le cycle sous UV, une forte différence est observée. Tout d'abord, un photo-courant est mesuré, dû à la présence de TiO₂. Il est de 0.6 mA/cm² à 0.5 V, ce qui est loin d'être négligeable¹³⁰. Ensuite, deux pics de réduction sont observés. Un pic de réduction, plutôt intense, est mesuré aussi vers -410 mV. Ce pic pourrait correspondre à la réduction de TiO₂ en Ti₂O₃ (E^0 TiO₂/Ti₂O₃ = -0.56 V vs ESH, soit -0.35 V vs Ag/AgCl). Le second pic de réduction vers 250 mV correspond à la réduction des ions Ag⁺. Il est décalé encore une fois vers les valeurs positives ($\Delta=280$ mV). Les pics d'oxydation et de réduction de l'argent sont ici proches. Dans le cas d'une réaction totalement réversible, l'écart entre les pics rédox est de 59 mV. Ici, la différence est de 90 mV, la réaction est donc quasi-réversible.

L'excitation sous lumière UV du TiO₂ entraîne une séparation des charges photos générées : les électrons passent sur la bande de conduction et les trous restent sur la bande de valence. La présence de NPs d'Ag permet le transfert des électrons de TiO₂. C'est l'effet de co-catalyse.

3. Mesure photo-électrochimique de TiO₂-Ag_{NP} : Influence de la longueur d'onde d'irradiation

La première étude sur les échantillons de TiO₂-Ag_{NP} a porté sur leur réactivité vis-à-vis d'une irradiation (lumière blanche ou UV) durant une mesure de voltamétrie cyclique. Ces deux études ont montré une électroréduction facilitée de l'argent sous irradiation. Pour une

irradiation sous UV, un photo-courant était de plus observé. L'effet d'autres longueurs d'ondes de la gamme visible (455, 530 et 660 nm) sur la réponse électrochimique a alors été étudié.

Les mesures photo-électrochimiques sont faites de la même manière qu'avec la lumière blanche dans la Figure 2-13, avec des OCP en plus entre chaque séquence de 3 cycles (Figure 2-19).



Figure 2-18 : Séquence de la Figure 2-19 de type OCP-CV1-OCP-CV2

Le choix des 3 cycles permet d'avoir une idée rapide de l'évolution des cycles. Les cycles avec et sans lumière sont alternés de manière à bien distinguer l'influence de la lumière, c'est-à-dire vérifier si l'effet de la lumière à ces longueurs d'ondes est un effet instantané et/ou qui perdure dans le temps. Le choix des longueurs d'ondes (455 nm, 530 nm ou 660 nm) a été fait pour que, potentiellement, seules les NPs d'argent puissent être excitées via le plasmon de surface. Les données obtenues sont présentées sur la Figure 2-20.

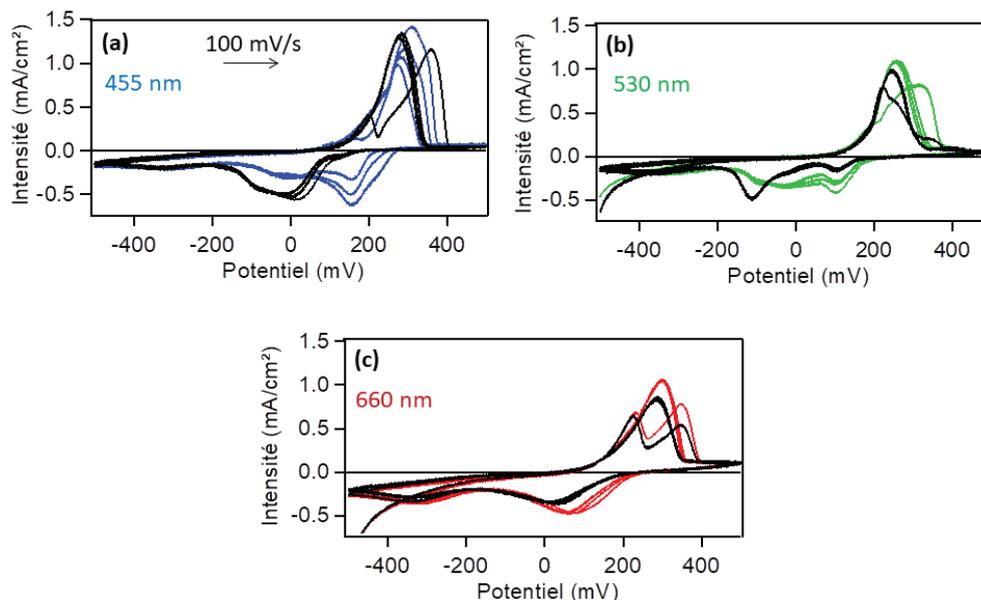


Figure 2-19 : Voltamétrie cyclique de TiO₂-AgNP (a) sous irradiation visible $\lambda = 455$ nm, (b) sous 530 nm, (c) et sous 660 nm. Les courbes en noir sont tracées sans lumière après les courbes de couleur tracées sous irradiation (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

De nombreuses informations sont présentes sur ces voltampérogrammes. Tout d'abord, il est intéressant de noter que pour chaque 1^{er} cycle sans irradiation, deux (parfois trois) pics d'oxydations bien distincts peuvent être observés (Figure 2-20 a et c notamment). Le premier se situe entre 200 et 230 mV, et le second entre 315 mV et 350 mV. Ces pics fusionnent en un seul pic dès le second cycle. Ce pic est attribué à l'oxydation d'Ag⁰ en Ag⁺.

L'impact de la lumière est assez faible sur la position et l'intensité du pic d'oxydation. Celui-ci se positionne entre 260 et 300 mV, et l'intensité se situe légèrement au-delà de 1 mA/cm², ce qui est relativement important¹³¹. Le point intéressant concerne la position des pics de réduction d'Ag⁺. Pour une irradiation sous 455 nm, un décalage très net du potentiel du pic de réduction d'Ag⁺ est observé. Sans lumière, le pic se compose de deux, voire trois vagues proches (10 mV, -60 et -300 mV) alors que sous irradiation à 455 nm, un pic principal se situe à 150 mV et un second pic plus petit se situe à -20 mV et une vague vers -300 mV. Le décalage entre les pics de réduction avec ou sans irradiation est en revanche bien présent (décalage de plus de 150 mV).

Sous irradiation à 530 nm, les observations sont légèrement différentes. Deux pics de réduction sont obtenus sous 530 nm, un à 110 mV et l'autre, légèrement moins intense, à -60 mV et une vague vers -300 mV. Sans lumière, le pic le plus intense se situe à -110 mV, ainsi qu'un second plus petit à 110 mV. La position des différents pics reste ici assez stable, seule l'intensité change vraiment. Le pic le plus intense passe donc de -110 mV sans irradiation à +110 mV sous 528 nm, soit un décalage de 220 mV.

L'irradiation à 660 nm, ne semble pas avoir d'influence. Un premier pic de réduction est présent dans les deux cas, et le décalage de ce pic de réduction est faible en comparaison des autres irradiations : de 40 mV sans irradiation à 70 mV sous 660 nm, soit un décalage de 30 mV. Un autre pic de réduction est observé vers -320 mV. L'irradiation à 660 nm ne permet quasiment pas d'exciter le composite TiO₂-AgNP, expliquant cette absence d'influence.

Avant chaque séquence de 3 cycles, une mesure d'OCP a été faite (Tableau 2-3). Celle-ci permet de montrer de façon claire l'influence de la lumière. La variation du potentiel mesurée en OCP diminue progressivement quand la longueur d'onde d'irradiation augmente. La mesure se déplace de 80 mV à 455 nm, de 36 mV à 550 nm et de 2 mV à 660

nm, par rapport à une mesure sans irradiation. Ces valeurs d'OCP traduisent l'effet de résonance plasmonique des NPs d'argent. Leur excitation est plus importante à 455 nm qu'à 530 nm et 660 nm, menant à un déplacement plus fort¹³².

Tableau 2-3 : Mesure d'OCP de TiO₂-Ag_{NP} sous irradiation à $\lambda = 455$ nm, sous 530 nm, et sous 660 nm et sans irradiation. (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M)

| Longueur d'onde (nm) | OCP sans irradiation (mV) | OCP sous irradiation (mV) | Décalage (mV) |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------|
| 455 | 190 | 110 | -80 |
| 530 | 218 | 182 | -36 |
| 660 | 230 | 228 | -2 |

4. Expériences complémentaires

a. Utilisation d'une électrode inerte : cas de SiO₂-NP d'Ag

Le déplacement du pic de réduction de l'argent présenté dans les expériences précédentes pose la question du potentiel de réduction attendu des NPs d'argent. Pour le connaître, une électrode de SiO₂ mésoporeux avec des NPs d'Ag a été préparée. La matrice mésoporeuse de SiO₂ présente l'avantage d'être un composé relativement inerte, qui ne doit pas avoir d'influence sur le potentiel des NPs d'argent.

Les dépôts de films mésoporeux de SiO₂ ont été effectués de la manière suivante : 1 g de copolymère à bloc F127 est dissous dans 12 g d'éthanol. 4 g de TEOS et 1.8 g de HNO₃ à 0.1 M sont mélangés puis ajoutés à la solution de copolymère. Le film est ensuite déposé par dip coating avec une vitesse de retrait de 2 mm.s⁻¹, comme dans le cas de TiO₂. L'imprégnation de NPs d'Ag se fait également par la même méthode qu'avec le TiO₂ : imprégnation dans une solution de sel d'argent ammoniacal puis réduction au formaldéhyde. Une voltamétrie cyclique sans irradiation de ce film de SiO₂-NP d'Ag est présentée sur la Figure 2-21.

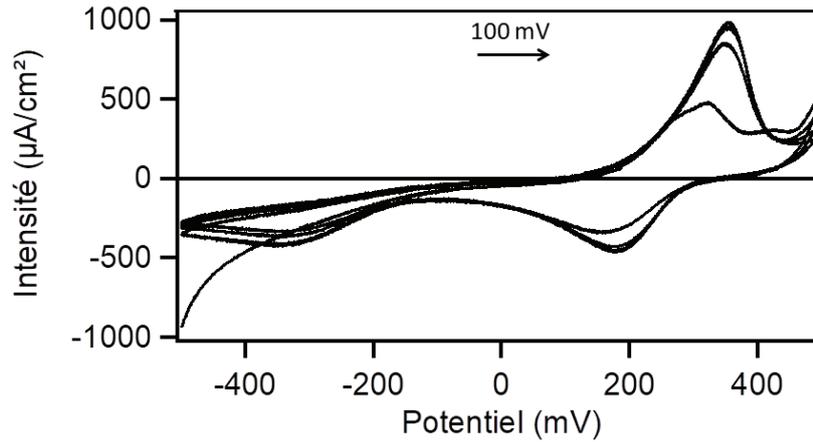


Figure 2-20 : Voltamétrie cyclique d'un film mésoporeux de SiO₂-NP d'Ag sans irradiation (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Dans ce composite, l'oxydation de l'argent se situe à 350 mV et la réduction se situe vers 180 mV. Comme dans TiO₂, deux pics d'oxydation sont notés au premier cycle. La réduction des ions Ag⁺ ne semble pas retardée dans cette électrode de silice, confirmant l'hypothèse de l'inertie de SiO₂ dans le processus rédox de l'argent. Cette valeur de 180 mV (+/- 20 mV) sera prise comme référence d'une réduction non retardée.

b. Photo-électrochimie de TiO₂ sans NPs d'argent

Pour montrer l'importance de la taille nanométrique de l'argent, l'expérience suivante a été effectuée : le film de TiO₂ mésoporeux sans NP d'argent est placé dans un électrolyte contenant Na₂SO₄ à 1M et AgNO₃ à 2.10⁻⁴ M. Des cycles voltamétriques sont alors effectués (Figure 2-22a).

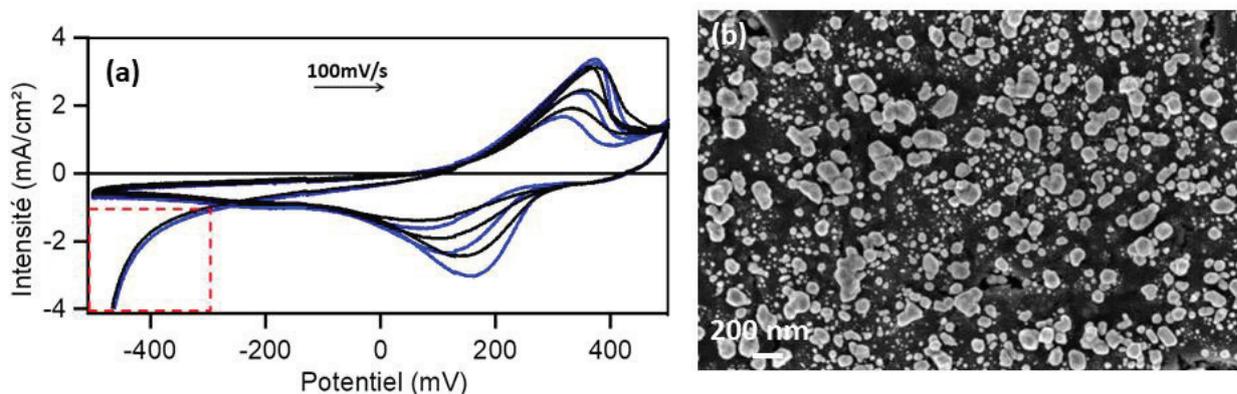


Figure 2-21 : (a) Voltamétrie cyclique de TiO₂ sans irradiation (noir) et sous 455 nm (bleu) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M et AgNO₃ à 2.10⁻⁴ M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V) et (b) image SEM après PEC

Lors du premier cycle, l'application d'un potentiel négatif réduit fortement les ions Ag⁺ (carré rouge). De grands agrégats d'argent sont alors formés à la surface de l'échantillon (Figure 2-22b). Les forts pics d'oxydation de l'argent sont dus à l'oxydation partielle de ces agrégats. Au niveau du pic de réduction, celui-ci n'est pas impacté par l'irradiation : un seul pic est présent. L'électroréduction de l'argent ne semble pas retardée et se produit entre 150 et 200 mV, soit comme dans SiO₂-Ag.

5. Discussion

Pour expliquer ce décalage du pic de réduction des ions Ag⁺ dans une électrode de TiO₂ mésoporeuse, selon les conditions d'insolation, une hypothèse est avancée.

La possibilité de l'existence d'un transfert de charge à l'interface de NP d'Ag avec TiO₂ a été proposée⁸². Cette interface pourrait se créer au simple contact de TiO₂ et des NP(Ag). Initialement, des espèces Ag(0) à l'interface avec TiO₂ sont présentes. La formation d'un pré-complexe avec le titane électro-attractif^{13,15} modifie les nanoparticules d'argent, rendant l'électroréduction des ions Ag⁺ plus difficile : le pic de réduction se décale vers des valeurs négatives.

La démonstration de l'existence de cette interface est difficile. Une de ses signatures pourrait bien être observée en spectroscopie d'absorption UV-Visible (Figure 2-4). Le décalage de la bande d'absorption vers le rouge pourrait s'expliquer par l'existence de ce transfert de charge de l'argent vers TiO₂.

Ce transfert de charge doit également exister lorsque TiO₂ est en contact d'agrégats d'argent mais il est beaucoup moins important et n'induit pas de modification dans la réduction des ions Ag⁺.

L'irradiation à $\lambda = 455$ nm, 528 nm et sous lumière blanche induit un déplacement de la position du pic de réduction vers les hauts potentiels, signalant que l'électroréduction des ions Ag⁺ plus aisée. Ce déplacement pourrait s'expliquer de la manière suivante : sous irradiation, les NPs d'argent sont excitées par résonance plasmonique de surface. Par effet PICS, les électrons photo-générés des NPs d'Ag sont transférés vers la bande de conduction de TiO₂, induisant l'oxydation d'atomes d'argent en contact avec TiO₂. Une écriture simplifiée de ce processus pourrait être :



L'excitation de ce pré-complexe à l'interface TiO₂-Ag_{NP} conduit à la formation d'ions Ag⁺ et les NPs d'argent sont « libérées ». Elles agissent alors comme des germes sur lesquels l'électroréduction des ions Ag⁺ est facilitée : un décalage du pic de réduction est observé en voltamétrie. Cet effet s'observe clairement sur la Figure 2-15, où les 10 cycles de voltamétrie cyclique étaient précédés de 10 minutes d'illumination sous lumière blanche. Dans le premier cycle suivant l'irradiation, l'électroréduction est facilitée car l'interface NP d'Ag-TiO₂ a été supprimée. Mais cette interface se reforme au fur et à mesure des cycles, et l'électroréduction devient de plus en plus compliquée.

Sous irradiation à 660 nm, les NPs d'argent ne sont quasiment pas excitées. L'interface [Ag-TiO_x] est généralement maintenue. La présence de germes facilitant la réduction est plus rare : l'électroréduction des ions Ag⁺ est plus difficile. La réponse PEC est du coup similaire à celle sans irradiation : un seul pic de réduction est observé vers 50 mV.

Sous irradiation UV, un transfert électronique de TiO₂ vers Ag, soit en sens inverse par rapport à la lumière visible, induit aussi un effacement de l'interface entre Ag et TiO₂. Les NPs d'Ag sont libérées de cette interface avec TiO₂. L'effet observé est donc comparable à ce qui a été observé sous lumière visible. La présence de germes de NPs d'Ag facilite l'électroréduction¹³³ et diminue le potentiel de réduction des ions Ag⁺.

Il est possible de souligner que la lumière blanche possède également une partie UV dans son irradiation, qui peut exciter partiellement le film de TiO₂. L'excitation du TiO₂, en plus de celle des NPs d'Ag, peut compliquer les mécanismes de transfert électronique. Cependant, l'excitation du TiO₂ ou des NPs d'Ag permet de supprimer l'interface entre Ag et TiO₂ et mène au décalage de son pic de réduction. Le résultat sur la courbe de voltamétrie est donc identique.

Après les irradiations, un pic de réduction de l'argent reste parfois à des valeurs positives malgré l'absence d'irradiation (530 nm et lumière blanche notamment). Cette cinétique lente de retour à l'état initial peut être expliquée par l'existence de ce transfert de charge entre Ag et TiO₂. Lors de l'irradiation sous lumière blanche, l'interface NP d'Ag-TiO₂ est détruite et les NPs d'argent sont libérées. L'interface NP d'Ag-TiO₂ se recrée lentement à

l'arrêt de l'irradiation, menant à deux pics de réduction, un dû aux NPs possédant un nouveau transfert de charge avec TiO₂ et un dû aux NPs « libres ». L'effet sous 455 nm est similaire, avec une forte destruction de l'interface TiO₂-Ag grâce à une excitation des NPs par effet plasmonique. Le retour à l'état initial est alors plus difficile. A 530 nm, l'excitation des NPs est plus faible, menant à une destruction partielle de l'interface Ag-TiO₂ et à un retour à l'état initial plus simple. A 660 nm, les NPs ne sont pas excitées, il n'y a donc pas de modification de l'état du composite. L'effet de l'irradiation est observé avec le décalage du potentiel en OCP, qui augmente quand la longueur d'onde d'excitation diminue (Tableau 2-3).

Cette interprétation permet donc d'expliquer l'ensemble des expériences décrites dans les paragraphes 1 à 4 de cette partie.

IV. Etude photo-électrochimique en insolation continue.

Une autre des questions qui nous a intéressées pendant cette thèse est celle concernant la migration et la dissolution des ions Ag⁺ dans la matrice de TiO₂. Les problèmes de dissolution et migration sont globalement un problème courant lors des études sur des NPs³⁸. Ces problèmes sont bien étudiés⁵¹, en électro-catalyse par exemple. Pour maintenir les NPs, plusieurs solutions sont étudiées dans la littérature, comme l'ajout d'une couche protectrice par ALD ou de type cœur-coquille par exemple¹³⁴. Dans cette partie, nous avons étudié sur un temps long la réponse en électrochimie d'un échantillon de TiO₂-Ag_{NP}, avec ou sans irradiation. Nous l'avons ensuite caractérisé pour comprendre son évolution.

1. Mesures photo-électrochimiques en insolation continue

Les premiers essais menés dans les différents électrolytes ont mis en évidence un grossissement des particules dans la zone d'électrochimie après certains essais de voltamétrie cyclique. Une fois l'électrolyte Na₂SO₄ sélectionné, une étude plus poussée a pu être effectuée. Pour cela, des expériences longues en électrochimie ont été menées. Concrètement, des films de TiO₂-Ag_{NP} ont subi 500 cycles de -0.5 V à +0.5 V avec ou sans irradiation. Trois cas ont été sélectionnés : sans irradiation, sous lumière UV (360 nm) et sous lumière blanche. Les résultats sont présentés en Figure 2-23.

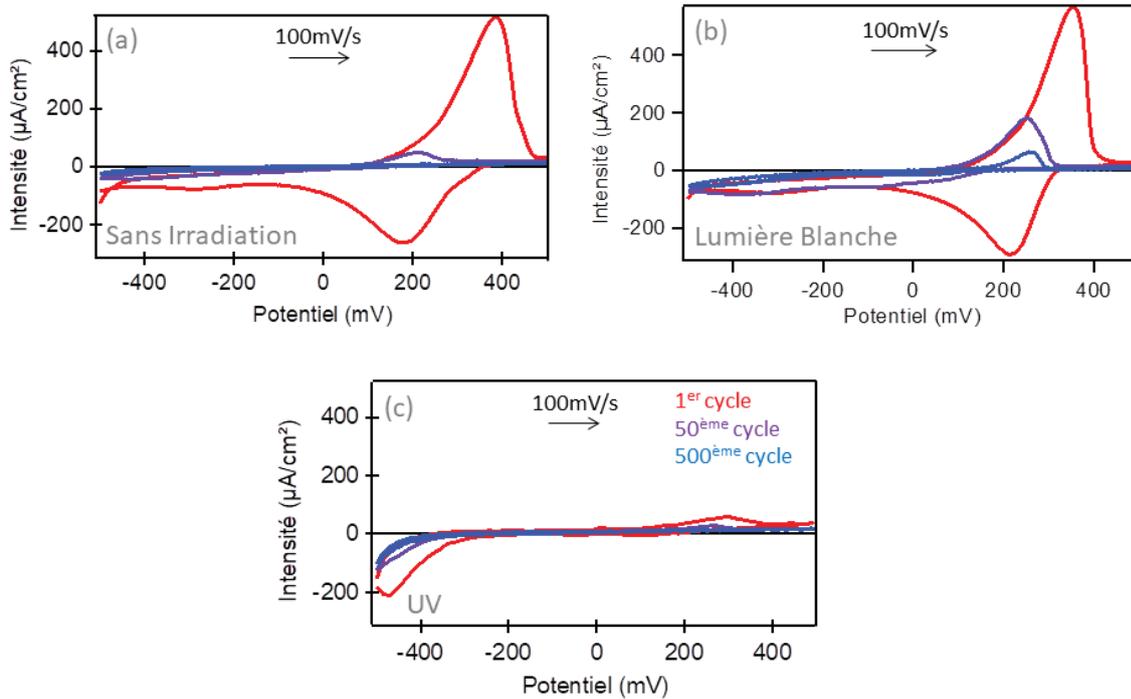


Figure 2-22 : Voltamétrie cyclique de 3 films de TiO₂-AgNP sans irradiation (a) ; sous lumière blanche (b) et sous UV (c) ; Courbe rouge : 1^{er} cycle, courbe violette : 50^{ème} cycle, courbe bleue : 500^{ème} cycle (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

a. Sans Irradiation (Figure 2-22a)

Durant les premiers cycles entre -0.5 V et +0.5 V, les mesures sans irradiation montrent un voltampérogramme « classique » avec un pic d'oxydation de l'argent vers 440 mV et un pic de réduction à 200 mV, plus une petite vague vers -300 mV. Le potentiel relativement élevé du pic de réduction au début de l'essai a été associé à une exposition non volontaire de l'échantillon à la lumière solaire avant la mesure en EC. Après 50 cycles, le pic de réduction n'est quasiment plus visible et seul un épaulement de quelques μA peut se deviner vers -120 mV. Le pic d'oxydation est lui aussi décalé vers des potentiels plus bas : le pic apparaît à présent à 240 mV. Les intensités ont également fortement diminué, aussi bien pour le pic d'oxydation que de réduction.

Ces diminutions d'intensité et de potentiel des pics rédox de l'argent semblent indiquer une perte progressive de l'argent, ainsi qu'une modification de la taille des NP par murissement électrochimique d'Ostwald. La diminution de tailles des NPs est connue pour faciliter leur oxydation, et donc décaler le potentiel vers des valeurs plus faibles⁴⁶.

A la fin de la mesure (500^{ème} cycle), plus aucune vague d'oxydation et de réduction ne peut être observée, comme si l'argent avait totalement disparu de la matrice poreuse de TiO₂. Mais si l'échantillon est laissé au repos pendant quelques temps, des pics sont à nouveau observés. Deux temps de pause ont été testés : 10 minutes et 3 jours (Figure 2-24).

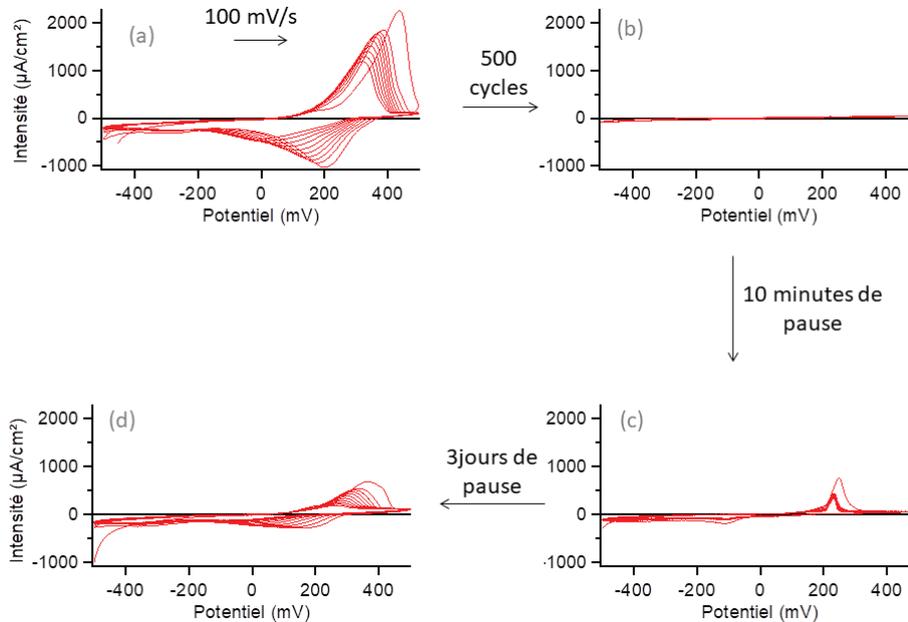


Figure 2-23 : Voltamétrie cyclique sans irradiation de TiO₂-AgNP cycles 1 à 10 (a), cycles 495 à 500 (b), cycles 501 à 510 après 10 minutes de pause (c) et cycles 511 à 520 après 3 jours de pause (d) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Après 10 minutes de pause, des pics rédox de l'argent réapparaissent : un pic d'oxydation plutôt fin est présent vers 230 mV et un pic de réduction vers -100 mV. Si l'échantillon est laissé trois jours au repos et qu'une voltamétrie cyclique est ensuite effectuée, l'allure du voltamogramme se rapproche de l'allure initiale : les pics diminuent progressivement en intensité et potentiel. Mais l'intensité des pics est divisée par un facteur 3 par rapport aux premiers cycles.

Ces temps de pause ont permis de montrer que l'argent est toujours présent dans le film, malgré le fait qu'il ne réponde plus électro-chimiquement après 500 cycles. Une hypothèse avancée pour expliquer cette disparition de réponse EC sans que l'argent ait disparu est la suivante : Au cours des expériences d'électrochimie, l'intégralité de l'électrode de travail ne fournit pas une réponse électrochimique. Seule une zone proche du FTO est responsable des voltamogrammes obtenus. Cette zone se viderait progressivement de son argent lors des voltamétries cycliques. L'arrêt de la voltamétrie cyclique pendant un temps court (10

minutes) permet la réapparition des pics, ce qui indiquerait une diffusion des ions Ag⁺. La différence d'allure entre les voltamogrammes après 10 minutes et 3 jours peut être liée au temps de diffusion des ions Ag⁺ : Après 10 minutes, seuls quelques ions Ag⁺ ont diffusé. Après 3 jours, la diffusion a été plus importante. La cinétique de diffusion est donc plutôt lente.

Le fait que les pics de rédox de l'argent se retrouvent après un certain temps de pause peut faire penser à un piégeage plutôt efficace des ions Ag⁺ dans l'électrode. Des travaux d'A. Walcarius¹³⁵ et B. Su¹³⁶ avaient montré une attractivité électrostatique sélective des cations par les murs d'une électrode mésoporeuse de silice. Un phénomène similaire peut être envisagé pour les électrodes de TiO₂, expliquant la réapparition lente des pics après un temps de pause.

b. Sous lumière blanche (Figure 2-23b)

Durant les premiers cycles, l'allure du voltampérogramme obtenu sous lumière blanche est très similaire à celui sans lumière, avec les pics d'oxydation et de réduction classiques d'Ag⁰ ↔ Ag⁺. Seul un léger décalage vers les valeurs positives du potentiel du pic de réduction de l'argent sous lumière par rapport à sans lumière est observé. Après 50 et 500 cycles, des différences sont au contraire clairement visibles. Le pic d'oxydation est toujours présent après 500 cycles vers 250 mV, avec une intensité de 65 μA.cm². Concernant le pic de réduction, il est également présent après 500 cycles à 50 mV, avec une intensité faible. Il est intéressant de noter que le décalage du pic de réduction diminue mais reste toujours observable après les 500 cycles.

c. Sous lumière UV (Figure 2-23c)

Lorsque le film de TiO₂-Ag_{NP} est soumis à une irradiation UV, sa réponse PEC change complètement. Un faible pic d'oxydation est observé vers 400 mV à l'état initial et devient quasiment inexistant après 5 cycles. Le pic de réduction n'apparaît qu'au premier cycle vers 180 mV et disparaît ensuite. Après 50 et 500 cycles, il n'y a plus de signe de la présence de l'argent. Seul un petit photo-courant de 20 μA/cm² dû à TiO₂ est observé. Pour expliquer l'absence de pics d'argent sur le voltampérogramme, l'excitation du TiO₂ est primordiale. Sous irradiation à 360 nm, un photon apporte une énergie de :

$$E = \frac{h * c}{\lambda} = 5.5.10^{-19}J \text{ ou } 3.4eV$$

Si le rendement était de 100% pour une puissance de 120 mW/cm² (Tableau 2-2), c'est-à-dire que chaque photon exciterait un électron, la densité de courant mesurée serait de :

$$j = \frac{n_{\text{électrons}}}{S * t} = \frac{P_{\text{lumineuse /cm}^2} * q_e}{E_{\text{photon}}} = \frac{0.120 * 1.6 * 10^{-19}}{5.5 * 10^{-19}} = 35 \text{ mA/cm}^2$$

Le rendement n'est évidemment pas de 100 %, mais même un rendement de quelques pourcents suffit à expliquer la diminution du pic de réduction. Etant au contact du TiO₂, les NPs d'argent sont soumises à un flux permanent d'électrons photo-générés. Ce transfert d'électrons permet la réduction directe des ions Ag⁺, ce qui explique pourquoi aucun pic n'est observé.

2. Caractérisation des échantillons après photo-électrochimie

Avant toute analyse, l'évolution des échantillons a pu être estimée par leur changement de couleur après expérience. Sous UV, l'échantillon a jauni, et sous lumière blanche, il s'est totalement décoloré. L'échantillon qui n'a pas subi d'irradiation n'a lui pas changé de couleur. Un lien direct peut être établi entre ces observations et les propriétés de photochromisme multi couleur du matériau TiO₂-Ag_{NP}. Dans nos expériences, l'oxygène habituellement nécessaire pour l'oxydation de NPs d'Ag est remplacé par l'application d'un potentiel.

La propriété de photochromisme multi couleur de ce composé s'explique aussi par l'existence d'une interface singulière entre les NP(Ag) et TiO₂. Les atomes d'argent situés à cette interface avec TiO₂ ont une réactivité à l'oxydation supérieure aux autres atomes d'argent, car ils sont déjà engagés dans un transfert de charge avec TiO₂. Une excitation lumineuse dans la bande d'absorption des NP(Ag) donnerait alors l'énergie manquante pour oxyder ces atomes d'argent.

Des analyses en microscopies MEB et TEM ont été utilisées pour évaluer ces changements.

a. PEC sans lumière

Après les cycles sans irradiation, l'échantillon semble identique à l'état initial. Les images MEB et TEM montrent des NPs d'argent de 18 nm +/-10 nm, donc très proches de l'état

initial (Figure 2-25). L'image TEM montre aussi un grand nombre de particules de quelques nanomètres, probablement situées dans les mésopores de TiO₂. Le pourcentage d'argent à la surface reste aussi le même, 4 %. Une faible diffusion de l'argent a été détectée par EDS, avec une perte de la teneur de 15 % par rapport à l'état initial.

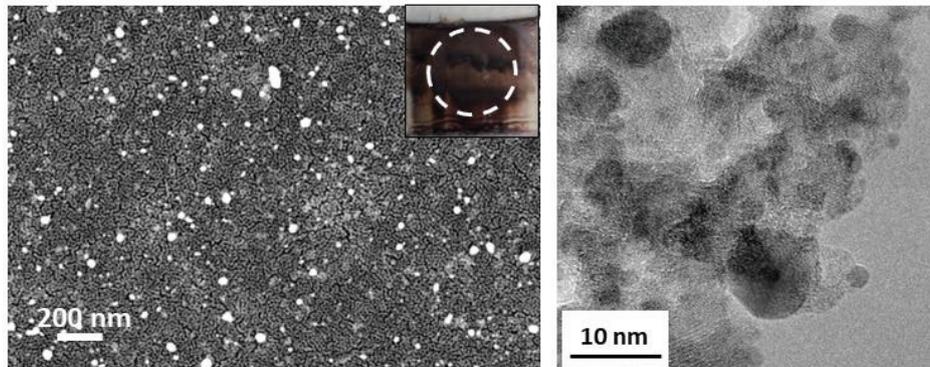


Figure 2-24 : Image MEB et TEM de TiO₂-Ag_{NP} après 500 cycles sans irradiation ; en insert : photo de l'échantillon après EC, la zone en pointillé blanc correspondant à la zone de l'EC

Il est intéressant de noter que l'échantillon est très proche de l'état initial, alors qu'au niveau de sa réponse électrochimique, aucun pic rédox n'était observable à la fin de l'expérience. L'argent est encore présent mais il n'était plus détecté électro-chimiquement. Ceci peut être lié à un appauvrissement en Ag de la zone électro-chimiquement active, c'est-à-dire celle proche du FTO.

b. PEC sous lumière UV

La longue expérience sous lumière UV a modifié la taille des NPs d'argent : les images MEB et TEM montrent des particules de 33 nm +/- 20 nm (Figure 2-26). Ce grossissement des particules est associé à un phénomène de mûrissement d'Ostwald électrochimique⁴⁸ avec la réduction des ions Ag⁺ à la surface du film. Avant la PEC, les plus grosses particules se situent principalement à la surface, ce qui peut s'expliquer par le confinement dans les pores du TiO₂ qui bloque leur croissance. Durant les voltamétries cycliques, ces grosses particules jouent le rôle de cathode et grossissent grâce à la réduction favorisée des ions Ag⁺ à leur surface.

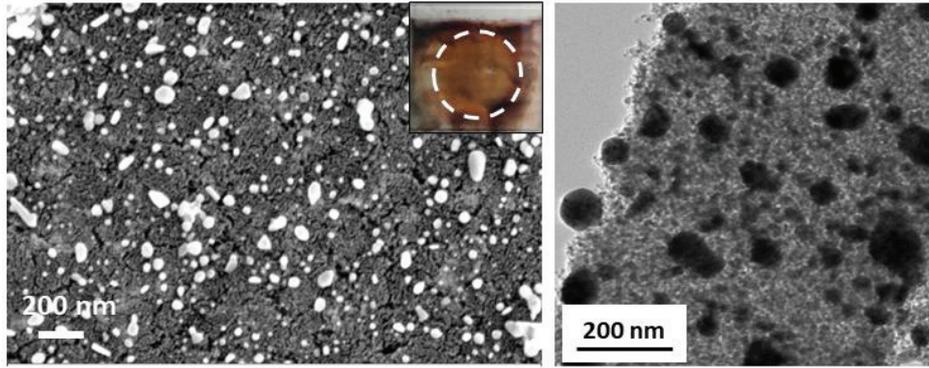
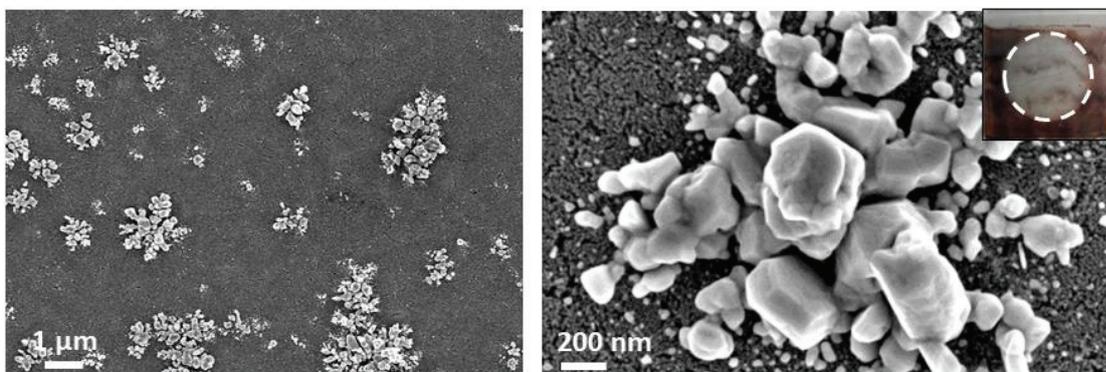


Figure 2-25 : Image MEB et TEM de TiO₂-Ag_{NP} après 500 cycles sous UV ; en insert : photo de l'échantillon après EC, la zone en pointillé blanc correspondant à la zone de l'EC

Les mesures EDS montrent une diffusion plus faible dans ce cas des ions Ag⁺, avec seulement 10 % de perte. Concernant la migration en surface, elle est clairement visible sur les images MEB. Elle a augmenté d'un rapport 5 par rapport à l'état initial, avec 21 % de l'argent en surface.

c. PEC sous lumière blanche

Après 500 cycles sous lumière blanche, l'échantillon a complètement perdu sa couleur marron et est presque incolore. L'imagerie MEB et TEM montre la présence de deux populations de particules d'argent : il reste des petites particules de quelques nanomètres (image TEM) mais de gros agrégats d'argent à la surface de l'échantillon sont également présents, de plusieurs centaines de nanomètres (Figure 2-27). La présence de ces deux classes de tailles confirme la théorie du mûrissement d'Ostwald électrochimique : la réduction des ions Ag⁺ est favorisée sur les grosses particules en surface aux dépens des plus petites, qui ont encore diminué de taille (environ 2 nm).



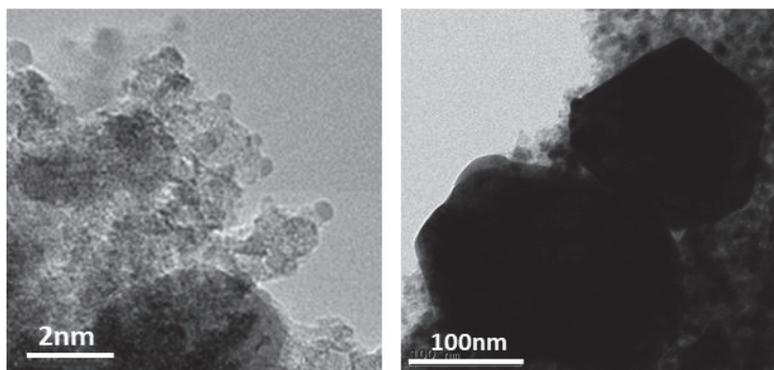


Figure 2-26: Images MEB et TEM de l'échantillon TiO₂-Ag_{NP} après 500 cycles sous lumière blanche ; en insert : photo de l'échantillon après EC, la zone en pointillé blanc correspondant à la zone de l'EC

Les deux images MEB montrent que la surface de TiO₂ est recouverte par des zones d'agrégats d'argent et des zones qui semblent dépeuplées. Concernant le pourcentage d'argent en surface par rapport à la quantité d'argent totale, l'estimation a été jugée dans ce cas trop aléatoire pour être donnée. La répartition des agrégats est hétérogène et les mesures des particules constituant les agrégats sont trop imprécises.

En EDS, une perte de 30 % de l'argent a été mesurée. La combinaison de la lumière blanche et de longues voltamétries cycliques augmentent donc le mûrissement électrochimique d'Ostwald et la perte d'argent. La perte de coloration est associée au grossissement des particules : le passage de petites particules à des grosses particules entraîne la diminution du nombre de particules et donc de l'intensité du plasmon.

d. Récapitulatif

Les données présentées précédemment sont réunies dans le Tableau 2-4 pour plus de clarté.

Tableau 2-4 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons de TiO₂-Ag_{NP} avant et après PEC

| | Taille des NPs | % d'Ag en surface | Perte d'Ag (en %) |
|--------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| Etat initial | 15 +/- 5nm | 4 | / |
| PEC en lumière alternée | 17 +/- 7nm | 4 | 17 |
| EC sans irradiation | 18 +/- 10nm | 4 | 15 |
| PEC sous lumière blanche | Plusieurs centaines de nm | / | 30 |
| PEC sous UV | 33 +/- 20nm | 20 | 10 |

Il apparaît clairement de ces expériences que l'application du potentiel combiné à une irradiation entraîne un grossissement important des NPs. Ce phénomène connu a déjà été observé de nombreuses fois^{48,54}. Pour comparaison, un échantillon a été illuminé sous lumière blanche, sans appliquer de potentiel, pendant la même période que la durée de l'expérience des 500 cycles. Les particules sont restées identiques, sans augmentation notable de leurs tailles. L'irradiation seule et le potentiel seul n'induisent donc pas de grossissement des NPs. La combinaison des deux est nécessaire pour voir cet effet. Ce changement de taille lors des voltamétries cycliques sous lumière mène à une évolution progressive de l'absorption de la lumière par les NPs et donc un changement de leurs excitations, chaque taille de NP étant excitée par une longueur d'onde spécifique.

Pour limiter les effets de croissances, la solution de la lumière alternée semble intéressante. Bien que l'expérience faite sous lumière alternée ait été légèrement plus courte que celle sous lumière continue, les NPs n'ont pas montré d'évolution de taille malgré l'utilisation de lumière. La mésoporosité est également importante dans ce processus. Bien que l'utilisation seule de la mésoporosité ne suffise pas à retenir les NPs, elle permet une bonne rétention de l'argent, en comparaison des expériences effectuées sans substrat poreux⁴⁹.

V. Etude complémentaire de photo-électrochimie de TiO₂-AgNP

1. Protection du film contre les phénomènes de migration-dissolution

Pour résoudre les problèmes liés à la perte de l'argent lors des essais en photo-électrochimie, quelques tests ont été effectués. L'idée globalement était de pouvoir maintenir les NPs d'argent sur le TiO₂, sans altérer la réponse en électrochimie. Plusieurs études proposent d'ajouter une couche protectrice¹³⁷ ou de créer des structures en cœur-coquille pour stabiliser les NPs¹³⁸. Dans le cadre de cette thèse, l'ajout d'une couche protectrice a été sélectionné. Cette couche a été déposée par la technique de déposition de couches minces atomiques dite ALD (Atomic Layer Deposition)¹³⁹.

En ALD, deux couches différentes ont été testées : Al₂O₃ et ZnO. Les dépôts sont effectués à 100°C. Pour le dépôt de ZnO, 20 cycles sont effectués. Pour Al₂O₃, 10 cycles sont effectués,

avec une couche finale de 2.5 nm. Des images MEB après dépôts sont présentées en Figure 2-28. En EDS, la présence d'Al et de Zn est confirmée.

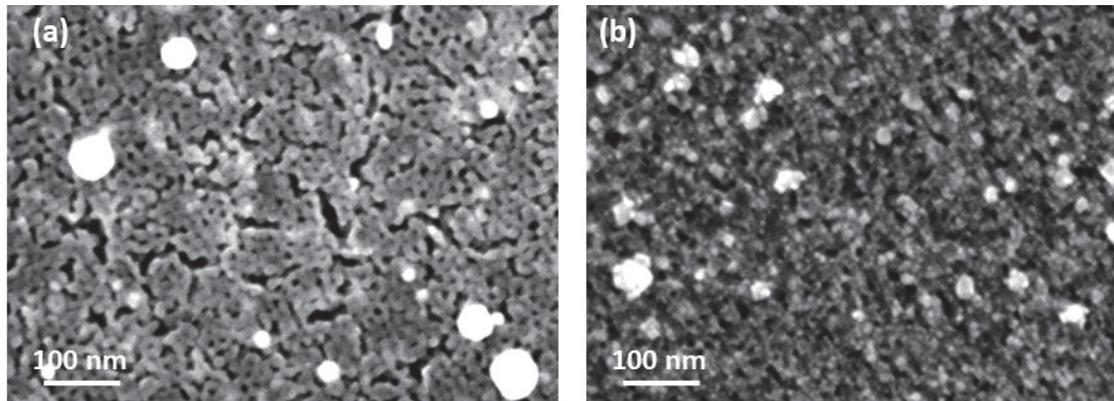


Figure 2-27 : Images MEB de films de TiO₂-Ag_{NP} après dépôt ALD d'Al₂O₃ (a) et de ZnO (b)

Le dépôt d'Al₂O₃ ne semble pas avoir détérioré le film. La porosité peut sembler légèrement plus petite, ce qui est logique car une épaisseur de 2.5 nm d'oxyde a été ajoutée. En revanche, le dépôt de ZnO semble avoir modifié la surface du film de TiO₂, celui-ci ayant une texture différente de la structure vermiculaire observée habituellement.

Les films de TiO₂-Ag_{NP} avec la couche ALD d'Al₂O₃ ou ZnO ont ensuite subi 500 cycles entre -0.5 V et 0.5 V sous lumière blanche. Cette expérience ayant été celle qui montre le plus gros changement de morphologie de l'argent, l'effet de la protection devrait être facilement visible. Au niveau électrochimique, la réponse est similaire avec ou sans ALD. Visuellement, les échantillons après PEC semblent présenter un dépôt inhomogène à leur surface. Les observations MEB montrent malheureusement une très forte concentration de l'argent à la surface dans les deux cas (Figure 2-29).

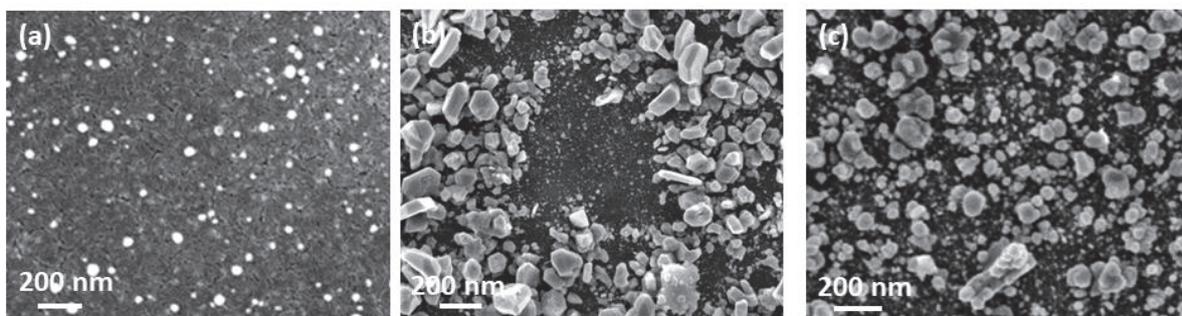


Figure 2-28 : Images MEB de films de TiO₂-Ag_{NP} avec dépôt ALD avant PEC (a), après PEC avec le dépôt Al₂O₃ (b) et avec le dépôt ZnO (c)

D'après ces photos MEB, il est possible de conclure que ces dépôts ALD n'ont pas été efficaces pour contrer la dissolution et migration des ions argent. Il est probable que la croissance de l'oxyde ait été facilitée sur la matrice par rapport aux particules métalliques, ce retard de croissance ayant généré une épaisseur de la couche trop fine pour empêcher la diffusion des ions. D'autres essais complémentaires seraient à envisager.

2. Zone de réponse électrochimique de l'échantillon

A la suite des expériences photo-électrochimiques à temps long, il a été montré que l'absence de pics rédox de l'argent ne signifiait pas la disparition de l'argent. Une hypothèse, déjà décrite brièvement précédemment a alors été avancée : l'électrode est active électrochimiquement seulement dans une zone proche du FTO.

Cette hypothèse est très intéressante pour la compréhension des phénomènes électrochimiques étudiés. Le problème, c'est que sa confirmation est difficile. Dans l'idéal, il faudrait une analyse permettant de sonder toute l'épaisseur du film pour connaître où se situe exactement l'argent. Les techniques de RBS (Rutherford Back Scattering) ou de ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) seraient parfaites mais nous n'avons pas pu effectuer ces analyses au cours de cette thèse.

Un autre moyen de confirmer l'existence de cette zone est un calcul relativement simple. La quantité d'argent contenue dans le film peut être comparée à la quantité d'argent détectée en électrochimie. Ce calcul nous donnera alors le pourcentage d'argent qui réagit lors des voltamétries cycliques.

Le calcul de la quantité d'argent total est effectué de la manière suivante :

$$n_{Ag_{tot}} = n_{Ti} * x, \text{ avec } n_{Ti} = Surface * \text{épaisseur} * (1 - \text{porosité}) * \frac{\rho_{TiO_2}}{M_{TiO_2}}$$

$$n_{Ag_{tot}} = 5.2 * 10^{-7} \text{ mol}$$

La surface considérée ici est de 3.6 cm², ce qui correspond à la zone active en électrochimie. Pour la quantité d'argent détectée en électrochimie, une charge de 1 mC/cm² a été mesurée, soit 3.6 mC pour une surface de 3.6 cm². Cette valeur a été choisie comme valeur exemple, l'intensité des pics d'oxydations variant beaucoup en fonction du nombre de

cycles. Les charges maximales obtenues pour un pic d'oxydation de l'argent sont environ de 4mC pour 1cm². Un seul électron étant échangé lors de la réaction rédox Ag/Ag⁺, il est possible de noter :

$$n_{Ag(EC)} = n_{e^{-}\text{-échangé}} = \frac{Q}{F} = \frac{3.6 * 10^{-3}}{96485} = 3.7 * 10^{-8} mol$$

Cette quantité correspond à environ 7% de la quantité totale d'argent contenue dans le film. Il semble donc que seule une faible partie de l'argent ne réagisse lors des expériences de voltamétrie cyclique, confirmant l'hypothèse que seule une zone proche du FTO est électro-active.

Au cours des essais électrochimiques, une expérience a montré des résultats intéressants qui peuvent être utilisés pour conforter cette hypothèse. La séquence étudiée est la suivante :



Cette manipulation a montré un effet intéressant : Après une chronoampérométrie (CA) sous irradiation, les pics rédox de l'argent regagnent en intensité (Figure 2-30).

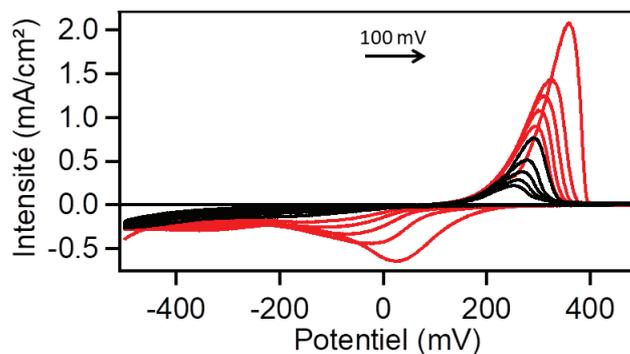


Figure 2-29: Voltamétrie cyclique de TiO₂-AgNP avant CA (noir) et après 2 minutes de CA à 0.2V sous lumière blanche (rouge) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Nous pensons que ce regain d'intensité provient du fait que, durant la CA sous irradiation, les ions Ag⁺ produits regagnent la zone d'électro-activité de l'électrode. L'argent se retrouve sous forme d'ions Ag⁺ suite à la voltamétrie cyclique et à l'excitation par irradiation des NPs. Ces ions Ag⁺ peuvent ensuite diffuser (en direction du FTO), puis participer au processus

rédox de la prochaine voltamétrie cyclique, expliquant ce regain d'intensité des signaux rédox de l'argent.

Cette étude sur la séquence CV-CA-CV avait été initiée sur les films poreux de Fe₂O₃-Ag_{NP}. Une étude plus complète de ce phénomène est donc décrite dans le chapitre 4 mais il reste intéressant de souligner que ce phénomène se retrouve sur deux électrodes de nature chimique différente.

VI. Conclusion sur l'étude de photo-électrochimie de TiO₂-Ag_{NP}

Un film mésoporeux de TiO₂ a pu être réalisé par voie sol gel en utilisant la méthode EISA. Ce film de 200 nm d'épaisseur et possédant une taille de pores de 10.3 nm a ainsi pu être formé. La formation de NPs d'argent dans les mésopores a été effectuée par imprégnation du film dans une solution de sel d'argent puis réduction par une solution de formaldéhyde. Les NPs d'argent ainsi formées ont une taille moyenne de 11 nm +/- 5 nm et remplissent plus de 30 % de la porosité du film de TiO₂.

Les études (photo)-électrochimiques ont été menées pour répondre principalement à deux questions : quelle est l'interaction de la lumière avec l'échantillon lors de mesures EC ? Comment évolue l'échantillon lors de ces différentes mesures ?

Les premières mesures en voltamétrie cyclique sans irradiation n'ont pas été dépourvues d'intérêt. Il a été noté que la réduction des ions Ag⁺ semble retardée. Cette difficulté a été interprétée par la formation d'une interface entre les NP(Ag) et TiO₂^{82,140}. Un transfert de charge à l'interface des 2 composés NP d'Ag-TiO₂ se produit de l'argent vers TiO₂. Cette interface entraverait l'action des NPs d'argent dans leur rôle de germes pour l'électroréduction des ions Ag⁺.

L'effet de la lumière a été particulièrement intéressant à étudier. Sous irradiation, une réduction facilitée des ions Ag⁺ a été notée pour une large gamme du spectre solaire (des UV jusqu'à 530 nm). Ce décalage du pic de réduction vers des valeurs positives a été expliqué comme suit : sous l'effet d'une irradiation en lumière visible, un processus de PICS permet le transfert d'électrons photo-générés des NP Ag vers TiO₂. Ce transfert déstabilise l'interface NP d'Ag-TiO₂, conduisant à la fois à la formation d'ions Ag⁺ et des NPs d'Ag libérées de cette

interface avec TiO₂. Ces dernières sont alors actives comme germes pour l'électroréduction des ions Ag⁺. La présence en quantité importante de germes facilite alors l'électroréduction des ions Ag⁺, qui se manifeste par un décalage du pic de réduction vers des valeurs positives. Selon la longueur d'onde utilisée, le retour à l'état initial dans lequel les NP d'Ag possèdent un transfert d'interface avec TiO₂ se fait plus ou moins vite. Plus la destruction de cette interface est efficace et plus le retour à l'état initial est lent.

Sous irradiation UV, un transfert de charge dans l'autre sens se produit, des électrons photo-générés de TiO₂ vers l'argent (effet de co-catalyse). La conséquence en serait aussi l'élimination de l'interface Ag/TiO₂. Les nanoparticules d'argent sont libérées de l'interface avec TiO₂ et favorisent l'électroréduction des ions Ag⁺.

Concernant la stabilité des NPs d'Ag au cours de ces voltamétries cycliques, celle-ci est variable en fonction des conditions expérimentales. Des temps longs d'expériences sous irradiation continue mènent à un mûrissement électrochimique d'Ostwald marqué. La taille des NPs d'Ag augmente de manière conséquente, et une distribution de taille large est atteinte. De plus, la perte d'argent par diffusion est également importante dans le cas d'une irradiation continue sous lumière blanche, et une migration de l'argent vers la surface est observée. La mésoporosité de TiO₂ seule améliore mais ne suffit donc pas à maintenir les NPs d'Ag au long terme. Les expériences sans lumière, ou sous lumière alternée ont montré une meilleure stabilité de l'échantillon, avec une croissance de la taille moyenne des NPs quasi nulle et très peu de croissance d'agrégats en surface. La lumière alternée pourrait être une alternative permettant l'étude de ces échantillons de TiO₂-Ag_{NP} sous irradiation sans les détériorer.

Chapitre 3 : Caractérisations avancées des échantillons TiO₂-AgNP : Etude par spectroscopie d'absorption transitoire et tomographie électronique

Dans le cadre de cette thèse, deux bourses ont permis d'effectuer des études par des techniques de caractérisations avancées. La première bourse est celle de l'IDEX, qui m'a permis de partir travailler trois mois au sein de l'équipe de Gordana Dukovic (Université de Boulder, Colorado, Etats-Unis). Son équipe est spécialisée dans les études par spectroscopie d'absorption transitoire (TAS)^{141,142}. Cette technique permet d'étudier le comportement d'un matériau sous irradiation lumineuse. Plus particulièrement, l'évolution de la durée de vie des électrons et celles des trous photo-excités peuvent être suivies et quantifiées, ce qui permet d'en identifier les mécanismes de mobilité et de transfert. Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés au cas de TiO₂ mésoporeux avec ou sans NPs d'argent. De nombreuses études^{95,106} s'appuient sur l'existence de transferts électroniques entre TiO₂ et NP d'argent pour justifier l'amélioration des propriétés du composite. La séparation des charges limite la recombinaison, permettant à des réactions chimiques ayant une cinétique plus lente que le temps de vie des états excités d'avoir lieu. Le temps de vie est donc une donnée importante pour optimiser l'utilisation des matériaux. Cependant, les études qui donnent accès à ces temps de transferts entre TiO₂ et NP d'argent sont extrêmement rares. Notre objectif a donc été d'étudier et de quantifier ce temps de transfert électronique.

La deuxième étude a été effectuée en collaboration avec Lucian Roiban au laboratoire Mateis (Insa Lyon), grâce à l'obtention d'une bourse iMust pour la seconde et troisième année de thèse. Lucian Roiban est un microscopiste spécialisé dans l'étude en tomographie électronique^{143,144}. Cette technique permet la reconstruction en 3D d'un objet à partir d'images MEB ou TEM, ainsi qu'une analyse chimique. Cette méthode nous a particulièrement intéressés pour mieux comprendre les expériences de PEC sur l'échantillon TiO₂-AgNP décrites dans le chapitre précédent. En effet, la localisation des NPs d'Ag dans la

matrice de TiO₂ avant et après PEC est une donnée importante qu'il est difficile d'obtenir en microscopie classique. Nous avons donc utilisé la tomographie pour pouvoir situer les NPs d'argent et avoir une idée plus précise sur les phénomènes de migration et de dissolution.

I. Etude par spectroscopie d'absorption transitoire de films mésoporeux de TiO₂, TiO₂-Ag_{NP} et SiO₂-NP(Ag)

1. Point bibliographique et objectif de l'étude

a. La spectroscopie d'absorption transitoire

La spectroscopie d'absorption transitoire est une technique permettant de mesurer l'évolution d'espèces à durée de vie courte (de fs à ms) excitées par une source lumineuse. Cette évolution est mesurable grâce à une différence d'absorption entre l'état excité et l'état fondamental d'un échantillon¹⁴⁵, qui peut être noté $\Delta A = A_{exc} - A_{sta}$. Ces changements d'absorption sont initiés et observés par deux lasers à impulsion ultracourte. Un schéma simplifié est présenté en Figure 3-1.

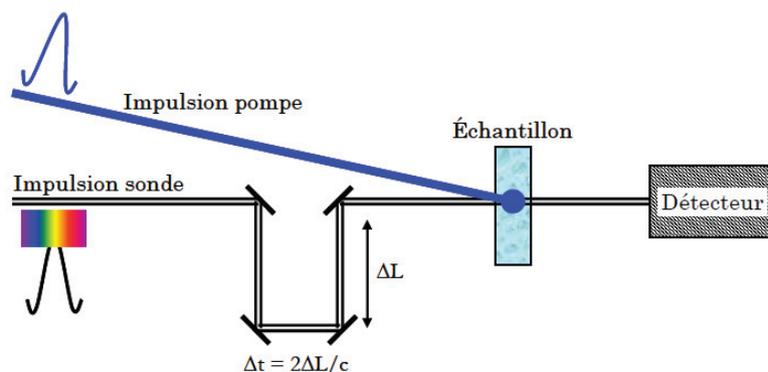


Figure 3-1 : Schéma des chemins optiques parcourus par la pompe et la sonde durant une TAS (d'après de Moine B.¹⁴⁶)

La pompe, à longueur d'onde définie, permet d'exciter entre 0,1 et 10% des molécules de l'échantillon à $t=0$ s sur une zone précise. La mesure de l'absorption se fait avec un second laser, appelé la sonde. La sonde « examine » la zone excitée de l'échantillon avec des temps de retard définis. Il mesure alors les propriétés d'absorption des états excités par la pompe. Ce rayonnement laser, d'intensité trop faible pour exciter la totalité de l'échantillon, est ensuite collecté par un détecteur. Si une partie de l'échantillon est excitée, son absorbance

sera différente de celle de l'état initial, à condition de sonder dans un temps inférieur à la durée de vie des états excités¹⁴⁷.

Nous avons travaillé en configuration multicanal, c'est-à-dire que la sonde est composée de l'intégralité de la lumière blanche. Les spectres d'absorption sont enregistrés avec différents temps de retard τ . Les spectres obtenus sont donc des profils de ΔA en fonction de τ et de λ . Il est alors possible de suivre l'évolution temporelle du spectre d'absorption et de pouvoir reconstruire les cinétiques d'excitation ou de relaxation à différentes longueurs d'ondes.

Cette technique permet de sonder directement le comportement des électrons et trous excités, créés lors de l'excitation d'un matériau. En ciblant des longueurs d'ondes particulières, il est possible de suivre des phénomènes tels que la séparation, le transfert, la recombinaison ou le piégeage des charges et de les mesurer. La meilleure compréhension de ces phénomènes est d'un grand intérêt pour l'amélioration des matériaux dans de nombreux domaines (matériaux solaires, photo-catalytiques¹¹², ...) dans lesquels la séparation de charge a une importance particulière.

b. Cas de l'effet plasmonique

Les NPs métalliques sont largement utilisées pour leur effet plasmonique. Pour pouvoir utiliser l'effet plasmonique de surface dans des applications précises, notamment la photo-catalyse, il est primordial de connaître le temps de vie de cet effet. En effet, la cinétique « classique » d'une réaction chimique est de l'ordre de la microseconde à la seconde. Pour avoir un intérêt, les charges générées par l'effet plasmonique doivent donc rester disponibles suffisamment longtemps pour avoir une influence sur une réaction chimique.

Lorsque la NP est excitée par une onde électromagnétique à la longueur d'onde de la résonance plasmon, une oscillation collective des électrons de conduction se produit (Figure 3-2a). Cette résonance plasmonique se désexcite soit en ré-émettant un photon soit en subissant un processus d'amortissement de Landau. Celui-ci consiste en l'excitation d'une paire électron-trou par un transfert du quantum plasmonique (1-100 fs, Figure 3-2b)¹⁴⁸. Ces deux effets sont liés à la taille de la NP. Pour des NPs de 10 nm ou plus, la re-émission de photons est le facteur limitant pour la durée de vie du plasmon. Pour des petites NPs (0.5

nm < R < 2 nm), c'est la génération de paires électron-trou excités qui domine. Pour des tailles intermédiaires, les deux effets sont présents¹⁴⁹.

Les électrons excités générés à partir du plasmon vont rapidement perdre leur énergie via des diffusions électron-électron et électron-phonon, avec des transitions Auger par exemple (100 fs-1 ps, Figure 3-2c). Ceci crée un échauffement du milieu. La dernière étape correspond à la dissipation de cette chaleur dans l'environnement (100 ps-10 ns, Figure 3-2d).

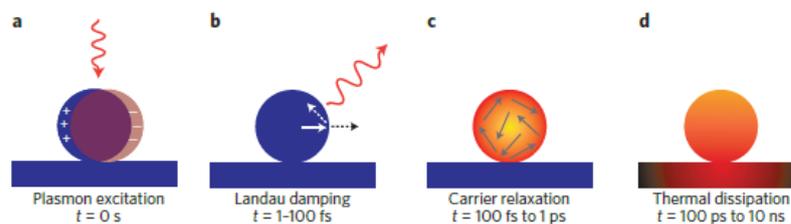


Figure 3-2 : Photo-excitation et relaxation d'une NP métallique (d'après M. Brongersma *et al.*¹⁵⁰)

Le temps de vie des électrons excités par effet plasmonique est donc de l'ordre de la femtoseconde à la nanoseconde. Cette durée étant trop courte pour participer à des réactions chimiques (μ s-s), il est nécessaire d'allonger la durée de vie des électrons excités par l'effet plasmonique. Parmi les pistes possibles, l'ajout d'un support du type semi-conducteur est généralement intéressant car il permet des transferts électroniques du métal au semi-conducteur et donc un allongement de la durée de vie¹⁰¹. Ces transferts électroniques entre semi-conducteur et NPs métalliques sont potentiellement mesurables par TAS.

c. Etude du temps de vie des électrons-trous photo-générés dans TiO₂

Le semi-conducteur TiO₂ a été très bien étudié en spectroscopie d'absorption transitoire. Deux échelles de temps sont généralement étudiées : fs-ps pour la génération et le transfert des charges photo-générées, et l'échelle de la μ s-ms pour les mécanismes de retour à un état stable (recombinaison des paires électron-trou, ...).

L'équipe de Tachiya *et al.*¹⁵¹ a étudié la réponse des électrons et trous photogénérés dans TiO₂ anatase. La position des pics correspondant aux électrons et trous photogénérés a pu être déterminée grâce à l'utilisation de pièges à électrons (AgNO₃) ou à trous (méthanol)¹⁵².

Lorsqu'un piège à trous est utilisé, le signal dû aux trous photo-générés s'éteint, laissant apparaître distinctement celui associé aux électrons photo-générés. Sur la Figure 3-3, il est clair que l'utilisation de méthanol induit une absorption plus forte vers 800 nm, correspondant aux électrons photo-générés. Le signal associé aux trous quant à lui apparaît plus vers 460 nm.

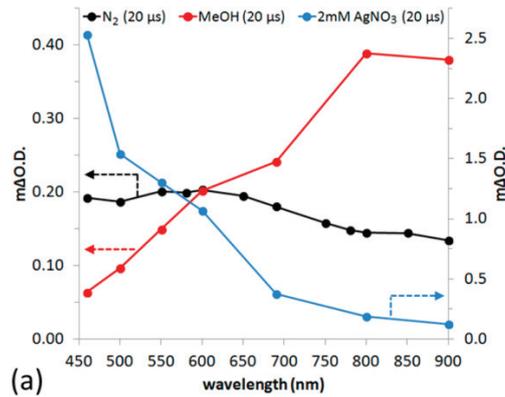


Figure 3-3 : Spectre d'absorption de TiO₂ dans 3 milieux différents⁸⁰

Les signaux associés aux électrons et aux trous visibles dans la gamme visible correspondent aux électrons et trous piégés en surface. Les électrons du cœur, eux, sont plutôt observés dans le domaine IR.

Au niveau de la durée du processus, la photo-génération des charges se déroule à des temps inférieurs au seuil de détection des appareils utilisés (<200 fs)¹⁵¹. L'évolution des charges dans TiO₂ aux temps plus courts est présentée sur la Figure 3-4.

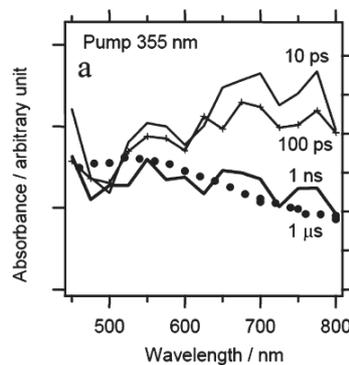


Figure 3-4 : Spectre d'absorption transitoire d'un film de TiO₂ dans le domaine visible à 4 temps différents (d'après Tamaki Y. *et al.*¹⁵¹)

Après excitation à 355 nm, la population d'électrons photo-générés du TiO₂ décroît lentement de 10 ps à 1 ns (700-800 nm). La décroissance observée a été associée à un piégeage en profondeur des électrons. La population en trous augmente légèrement d'environ 10% en 20 ps (400 nm, non montré ici). Cette petite augmentation est associée à des processus de relaxation des trous piégés en surface. L'allure des spectres d'absorption à 1 ns et 1 μ s est similaire, indiquant que la nature spectroscopique des charges ne change plus après 1 ns. Les charges se recombinaient simplement dans la gamme de temps de la μ s.

Le temps de relaxation des charges varie avec la structure de TiO₂ (Anatase ou rutile). Pour l'anatase, l'équipe de J.R. Durrant a mesuré que le temps pour atteindre la moitié de l'absorption initiale ($t_{50\%}$) est de 0.5 ms, contre 20 ms pour le rutile¹⁵³. Ces temps sont relativement indépendants de la structure de l'échantillon et de l'intensité de l'excitation.

d. Temps de transferts électroniques dans TiO₂-AgNP

Concernant les temps de transferts entre TiO₂ et des NPs d'Ag, très peu de travaux ont été effectués sur cette question. Les études sur TiO₂-AuNP sont largement privilégiées grâce à la meilleure stabilité de l'Au. Un des rares papiers traitant de TiO₂-Ag date de 2005 et concerne une étude faite sur des solutions colloïdales d'Ag@TiO₂¹⁵⁴. Une autre étude proche a été menée très récemment par l'équipe de Shiyong G.¹⁵⁵ sur des NPs cœur coquille de type Ag@SiO₂, incorporées dans des nanocubes (NC) de TiO₂. La réponse en TAS après excitation à 300 nm est présentée sur la Figure 3-5.

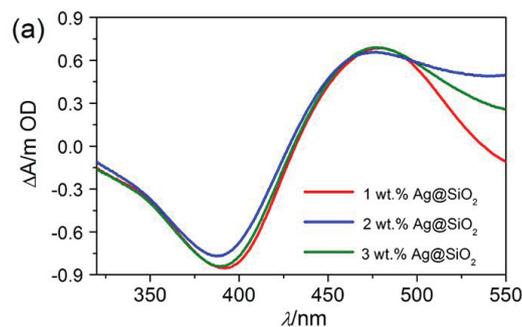


Figure 3-5 : Spectroscopie d'absorption transitoire de films de nanocubes de TiO₂ avec différentes concentrations de NPs d'Ag@SiO₂ à 1 ps après excitation à 300 nm (d'après Huang Y *et al.*¹⁵⁵)

Une variation d'absorption négative est observée à 390 nm et a été associée au photo-blanchiment du mode plasmonique. La bande d'absorption positive à 475 nm est quant à

elle associée à une absorption photo-induite¹⁵⁵. Dans le cas de nos échantillons de TiO₂-AgNP, il est possible que nous retrouvions une allure similaire.

De par la similitude chimique des éléments argent et or, les résultats des travaux sur TiO₂-Au ont servi de référence pour l'analyse de ceux obtenus avec TiO₂-AgNP. L'étude des temps de transfert et de relaxation est particulièrement intéressante. Pour le transfert électronique de Au vers TiO₂, celui-ci est généralement trop rapide pour être quantifié (<240 fs)⁹⁸. En revanche, le temps de relaxation est accessible à la mesure. Un spectre d'absorption transitoire d'une solution colloïdale de TiO₂-Au après excitation à 400 nm est présenté sur la Figure 3-6. La bande positive vers 480 nm est associée à la transition interbande des nanoclusters d'Au. La bande d'absorption négative vers 550 nm est associée à la déplétion des électrons plasmoniques.

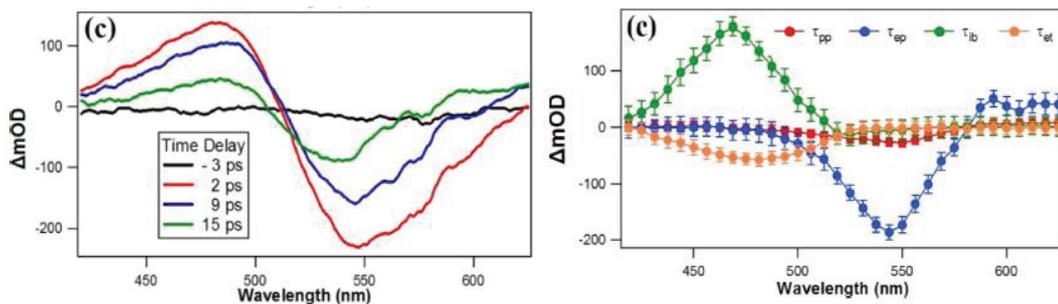


Figure 3-6 : (a) Spectre d'absorption transitoire de TiO₂-Au après une excitation à 400 nm et (b) décomposition du spectre par effet de relaxation (d'après T. Karam *et al.*¹⁵⁶)

La relaxation des électrons transférés au TiO₂ se fait selon 4 processus : la diffusion phonon-phonon, la diffusion électron-phonon, la transition interbande et le transfert électronique. La technique d'analyse globale, utilisée également dans l'équipe de Gordana Dukovic, permet d'ajuster les spectres en utilisant 4 fonctions exponentielles, chacune associée à un processus cité précédemment. Le spectre initial est alors décomposé en l'association des 4 fonctions et le temps de relaxation de chaque processus est alors accessible. Pour donner un ordre d'idée, la diffusion électron-phonon (τ_{ep}) a une durée de vie de 3 ps, la diffusion phonon-phonon (τ_{pp}) 50 ps, la transition interbande (τ_{ib}) 8 ps et le temps de vie du transfert électronique (τ_{et}) diminue avec la taille des NPs : de 33 ps à 4 ps pour un passage de 24 nm à 19 nm.

e. Objectif de l'étude

Les études en spectroscopie d'absorption transitoire sont relativement complètes pour TiO₂ et TiO₂-Au. Les équipes de J. Durrant et M. Tachiya, entre autres, ont bien étudié ces composés sous forme de colloïdes ou de films. Cependant, les études sur les films composites TiO₂-Ag_{NP} sont rares^{102,154,155,157} et aucune n'avait été entreprise sur les films mésoporeux de TiO₂ chargés en NP d'argent. L'idée a donc été d'étudier les films de TiO₂-Ag_{NP} pour comprendre et quantifier les temps de transferts électroniques entre TiO₂ et les NPs d'Ag. Globalement, deux objectifs étaient visés :

- Sous excitation UV, un transfert électronique de TiO₂ vers la NP d'Ag est attendu
- Sous excitation dans le visible, un transfert électronique de la NP d'argent vers TiO₂ doit être observable

Il sera aussi intéressant de pouvoir comparer le temps de vie des électrons et trous photogénérés de TiO₂ avec et sans présence de NPs d'argent.

2. Partie expérimentale

a. Préparation des échantillons

Le temps passé sur place ayant été relativement court (3 mois), une sélection précise des échantillons à étudier a donc dû être effectuée. L'équipe du Professeure Gordana Dukovic travaille classiquement sur des solutions colloïdales (CdS par exemple), et non sur des films. Le matériau étudié (TiO₂-Ag_{NP}) et la forme de celui-ci constituait donc une nouveauté.

La première difficulté a été le choix du substrat. Il doit être transparent tout en ne générant pas de signal parasite en TAS. Plusieurs dépôts ont été réalisés sur verre, sur FTO et sur quartz. Différents matériaux ont été choisis : TiO₂ et SiO₂ avec et sans Ag et des NP d'Ag seules. L'idée était d'avoir différents dépôts que l'on puisse comparer par la suite. La comparaison entre les réponses de TiO₂ et de TiO₂-Ag_{NP} par exemple pourrait montrer de façon claire si un transfert de charge est observable.

Les dépôts de films mésoporeux de TiO₂ avec et sans NPs d'Ag, ont été effectués suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. Les dépôts de NPs d'Ag seules ont été faits à

partir d'une solution colloïdale de NPs d'Ag préparée comme suit¹⁵⁸ : dans un flacon est mélangé 47.5 mL d'H₂O, 0.5 mL de citrate de sodium à 30 mM, 1 mL d'AgNO₃ à 5 mM et 0.5 mL de PVP à 0.5 g/L. Après quelques minutes d'agitation, 0.5 mL de NaBH₄ à 50 mM est ajouté à la solution. Une couleur jaune est rapidement observée, signe de l'absorption plasmon liée aux nanoparticules métalliques d'argent. La solution est conservée à l'abri de la lumière. Une dizaine de gouttes de cette solution sont ensuite déposées sur le substrat choisi. La méthode de préparation entre ces NPs d'Ag et celles intégrées dans la matrice de TiO₂ étant différentes, des différences de tailles et de morphologies ne sont pas à exclure. La préparation des films mésoporeux de SiO₂-NP d'Ag a été décrite dans le chapitre 2.

b. Montage expérimental

Une photo du dispositif expérimental de TAS utilisé est présentée sur la Figure 3-7.



Figure 3-7 : Photo du dispositif expérimental de spectroscopie d'absorption transitoire

La source lumineuse initiale est divisée en deux, une pour la pompe et l'autre pour la sonde. Chaque faisceau lumineux (pompe et sonde) est ensuite orienté à travers un jeu de lentilles et de filtres vers l'échantillon. La position des deux lasers sur l'échantillon peut être contrôlée manuellement, de manière à obtenir le meilleur recouvrement possible. Pour contrôler le temps de retard de la sonde, une plateforme est déplacée de manière à allonger ou raccourcir le trajet de la sonde.

Pour les différentes expériences, la longueur d'onde d'excitation est choisie à l'aide du spectre UV-Vis de l'échantillon. Le but est de sélectionner une longueur d'onde d'excitation où l'absorption est forte, pour avoir un signal exploitable. La puissance de la pompe sera déterminée avec des essais présentés par la suite.

Une partie importante des mesures a été effectuée à l'échelle de la picoseconde (de 0 à 3000 ps généralement). Les résultats étant souvent plus intéressants au début de la mesure, l'intervalle entre chaque mesure peut être changé de manière à obtenir le maximum d'informations tout en optimisant le temps de manipulation. Au niveau des mesures, deux scans sont toujours effectués pour une mesure. Ceci permet de vérifier que les résultats sont reproductibles, et que l'échantillon n'a pas évolué entre le début et la fin de la mesure.

Deux semaines cumulées de manipulation sur l'appareil ont été possibles durant ces 3 mois à Boulder. Une mesure prenait dans ce cas une trentaine de minutes en général, et l'exploitation des résultats nécessite plusieurs semaines.

3. Acquisition des données

La première étape lors des mesures en spectroscopie d'absorption transitoire est de déterminer la puissance et la longueur d'onde d'excitation. Pour les échantillons comportant de l'oxyde de titane, nous avons choisi une excitation dans le proche UV. Plusieurs longueurs d'ondes ont été testées : 355, 330 et 300 nm. Selon les cas, celles à 330 nm ou à 300 nm ont été conservées car elles conduisaient à un meilleur signal. Pour exciter les NPs d'Ag, une excitation à 450 nm a été choisie.

Pour la sonde, un spectre continu de lumière blanche est obtenu grâce à l'utilisation d'un saphir ou d'un cristal de CaF₂, qui permettent de convertir la longueur d'onde. Le saphir permet d'observer la réponse dans une gamme allant de 450 nm à 750 nm. Au-delà, le signal devient extrêmement bruité et il est impossible d'extraire des informations. Le saphir peut être remplacé par du CaF₂, qui permet d'améliorer le signal dans le bleu. La gamme passe alors de 350 nm à 650 nm, soit un décalage de 100 nm. Cependant, CaF₂ étant plus sensible, il est nécessaire que le cristal soit en mouvement pour éviter de l'abimer. Selon les zones de longueurs d'ondes d'intérêts, le choix entre saphir et CaF₂ sera effectué. Pour l'exploitation des données, il est à noter que toutes les longueurs d'ondes du spectre de la lumière blanche n'arrivent pas au détecteur en même temps. Une correction systématique des données est donc nécessaire.

Il aurait été extrêmement intéressant de pouvoir étudier les transferts de charge durant une expérience de PEC mais la mise en place d'une telle manipulation aurait nécessité un temps

de préparation bien plus long. Les études menées ont donc été effectuées à l'air, pour une question de simplicité. Des manipulations en solution ont été envisagées mais abandonnées par manque de temps.

a. Choix du substrat de travail

Durant la première semaine de manipulation, les échantillons sur verre ont été testés. Un plus grand nombre d'échantillons ayant été préparés sur verre, il était donc plus intéressant de commencer à travailler avec ce substrat.

Durant les essais sur TiO₂ déposé sur verre, un problème se posa rapidement : lors des excitations dans l'UV ou proche UV, le signal du TiO₂ n'était pas seul : le verre donnait également une réponse en TAS (Figure 3-8).

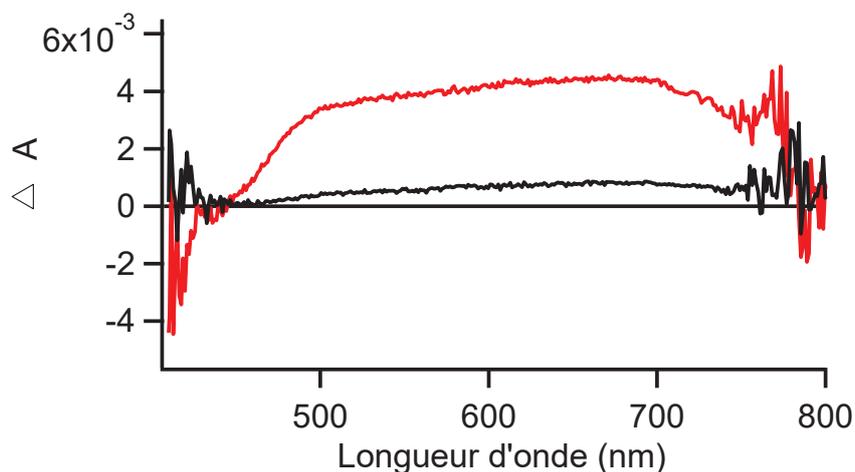


Figure 3-8 : Spectres d'absorption transitoire du verre (noir) et de TiO₂ sur verre (rouge) après 10 ps (Excitation : 330 nm, P=700 μ W)

Le signal du TiO₂ correspond donc à la superposition de la réponse du verre et du TiO₂, ce qui pose problème. D'autres longueurs d'ondes d'excitation ont été testées (405 et 450 nm notamment), car à ces longueurs d'ondes, le verre ne répond plus et il est possible de travailler avec les dépôts sur verre. Cependant les mesures dans le proche UV étant importante pour nos essais, le substrat de verre fut mis de côté pour toutes les excitations dans l'UV.

Le quartz a été testé à différentes longueurs d'ondes et ne donne pas de réponse en TAS. Il est donc plus adapté pour nos essais. Cependant, seul des dépôts de TiO₂ avaient été

préparés sur quartz. L'étude des dépôts de SiO₂ a donc été effectuée sur verre, à des longueurs d'ondes où le verre n'absorbe pas (400 nm et plus).

b. Choix de la puissance de travail

La puissance du laser est sélectionnée en testant différentes valeurs. Pour l'étude des données de TAS, il est préférable de favoriser les faibles puissances d'excitation pour avoir un nombre moyen de paires électrons-trous photo-générés par particule inférieur à 1¹⁵⁹. Si la puissance utilisée est trop élevée, des recombinaisons du second ordre des électrons-trous dans le cœur de TiO₂ sont présentes, ce qu'il est préférable d'éviter¹⁵¹. En pratique, différentes puissances sont testées jusqu'à trouver la puissance à partir de laquelle la cinétique ne varie plus en fonction de la puissance du laser.

L'étude de la dépendance de la puissance sur la cinétique a été effectuée sur l'échantillon de TiO₂ déposé sur quartz. Les puissances testées sont comprises entre 50 μ W à 400 μ W. La cinétique a été tracée pour $\lambda=630$ nm, soit dans la vague des électrons photo-générés (Figure 3-9).

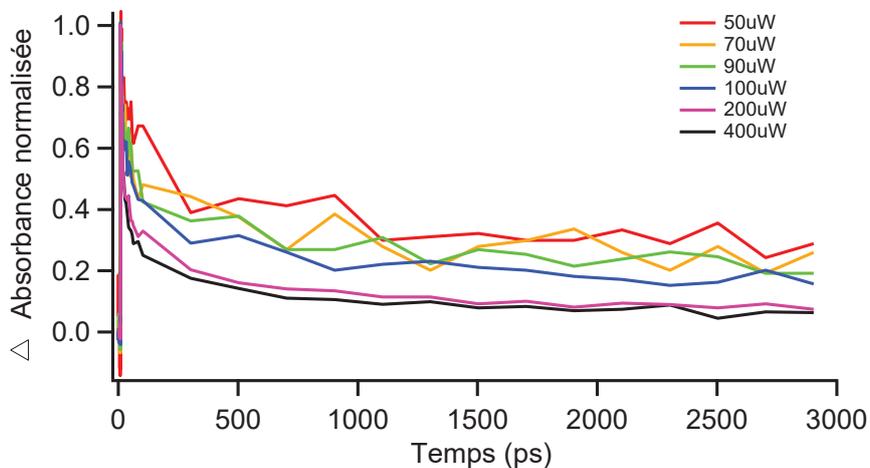


Figure 3-9 : Profil en temps d'absorption transitoire normalisé de TiO₂ sur quartz à 630 nm à différentes puissances (Excitation : 300 nm)

Quelle que soit la puissance choisie, une décroissance rapide est observée. Le fait que le taux de décroissance semble augmenter avec l'intensité de l'excitation suggère que la recombinaison de cœur entre électron et trous domine la décroissance. Pour des intensités plus faibles (de 50 μ W à 100 μ W), au contraire, le profil de décroissance est similaire, ce qui indique une recombinaison géminée¹⁵². Ces faibles puissances sont plus favorables pour

notre étude. La diminution de la puissance présente l'inconvénient de générer des signaux de plus en plus bruités, le choix de la puissance de travail s'est donc porté sur 90 μ W.

4. Exploitation des résultats et discussions

a. Transfert électronique de TiO₂ vers les NPs d'Ag

Pour déterminer le temps de transfert électronique de la bande de conduction du TiO₂ vers les NPs d'Ag, les échantillons de TiO₂ et TiO₂-Ag_{NP} sur quartz ont été excités de manière identique, à $\lambda_{exc}=300$ nm. La différence entre les deux spectres pourrait donner les informations recherchées. La réponse de TiO₂ est présentée sur la Figure 3-10, à différents temps.

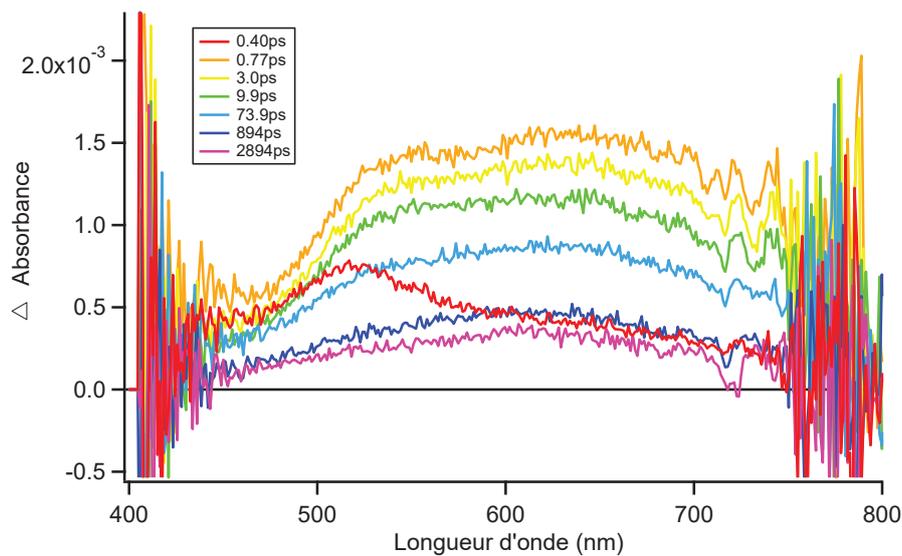


Figure 3-10 : Spectres d'absorption transitoire de TiO₂ sur quartz à différents temps (Excitation : 300 nm, P=90 μ W)

Au début de l'excitation de TiO₂ (0.4 ps), un pic d'absorption peut être observé à 515 nm (courbe rouge Figure 3-10). Il peut être associé à la présence de trous photo-générés¹⁵². Dès 0.77 ps, la différence d'absorption a bien augmenté et il est possible d'observer plutôt deux vagues, l'une à 550 nm et l'autre à 650 nm. Ces vagues ont été associées aux trous et électrons photo-générés respectivement. Après 0.77 ps, une décroissance progressive des états excités est observée. De 0.4 ps à 73.9 ps, une vague, associée aux trous photo-générés est distinguable, mais cette vague disparaît pour 894 et 2894 ps. La vague liée aux électrons est quant à elle encore bien présente après 2894 ps.

La réponse de l'échantillon de TiO₂-Ag_{NP} sur quartz présente quelques différences (Figure 3-11).

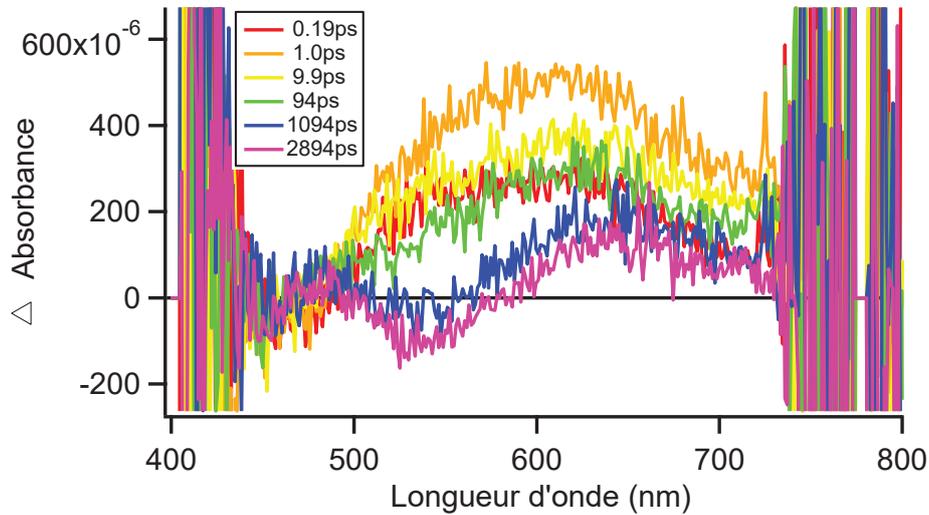


Figure 3-11 : Spectres d'absorption transitoire de TiO₂-Ag_{NP} sur quartz à différents temps (Excitation : 300 nm, P=90 μW)

Dans le cas de TiO₂-Ag_{NP}, il semblerait qu'une seule vague d'absorption se distingue vers 610 nm, qui peut être liée aux électrons photo-générés de TiO₂. L'absorption est maximale après 1 ps puis diminue progressivement. Il est intéressant de noter que dans la zone associée aux électrons photo-générés (600-650 nm), un pic d'absorption est conservé. En revanche, dans la zone associée aux trous photo-générés (550 nm), l'absorption diminue jusqu'à atteindre un creux d'absorption après 1000 ps.

L'exploitation de ces données pour la quantification du transfert électronique se fait en utilisant la méthode d'ajustement global. Cette technique utilise l'analyse et la modélisation des courbes par des fonctions (exponentielles, gaussiennes, ...) pour remonter aux informations voulues. Je n'ai pas été formée à cette méthode, celle-ci étant relativement compliquée à maîtriser en quelques mois. L'exploitation des données a été effectuée par Marta Sulima de l'équipe de Gordana Dukovic. La suite montre les principales étapes utilisées pour l'exploitation et la quantification du transfert électronique.

La première étape pour quantifier le temps de transfert électronique de TiO₂ vers les NPs d'Ag est de trouver et d'isoler le signal dû à ces transferts. L'étude des cinétiques de TiO₂-Ag_{NP} par la méthode d'ajustement global semble indiquer la contribution de deux spectres. Le premier ressemble beaucoup à celui de TiO₂ seul et le second pourrait correspondre au

transfert électronique. Pour isoler le spectre du transfert électronique (TE), le spectre aux temps longs (3000 ps) de TiO₂ a été soustrait à celui de TiO₂-Ag_{NP} (Figure 3-12).

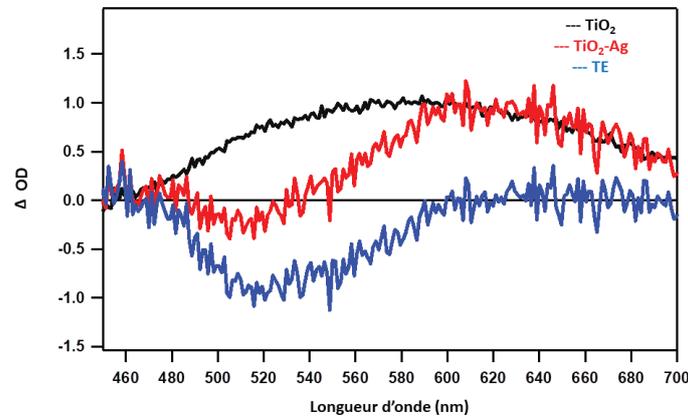


Figure 3-12 : Spectres de TiO₂ (noir) et de TiO₂-Ag_{NP} (rouge), et la soustraction de TiO₂ à TiO₂-Ag_{NP} (bleu)

La soustraction de [TiO₂ – (TiO₂-Ag_{NP})] peut être assimilée à la soustraction de [TiO₂-(TiO₂+ TE)], comme TiO₂-Ag_{NP} semble être la résultante du signal de TiO₂ et du signal du transfert électronique. Après soustraction (courbe bleue), le spectre du transfert électronique est obtenu. Il se caractérise par un creux d'absorption vers 530 nm.

Dans une deuxième étape, la méthode d'ajustement global est utilisée. Les spectres de TiO₂ et du transfert électronique sont modélisés à l'aide de gaussienne, comme indiqué sur la Figure 3-13. Les différents coefficients obtenus sont indiqués pour chaque cas.

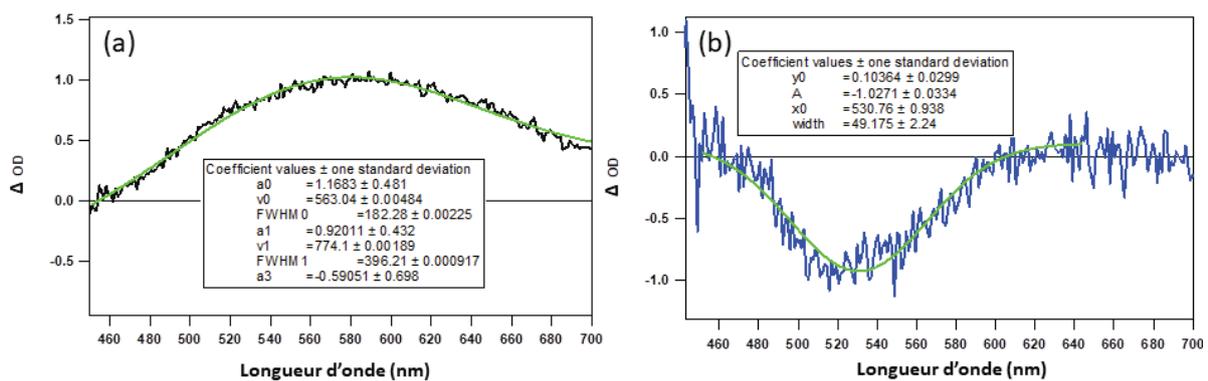


Figure 3-13 : Spectres de TiO₂ (a) et du transfert électronique (b) avec leurs modélisations (courbe verte)

Ces gaussiennes sont ensuite fixées dans la méthode d'ajustement global, laissant juste les coefficients variables. Ces coefficients sont tracés en fonction de temps pour obtenir les traces cinétiques, comme cela est montré sur la Figure 3-14.

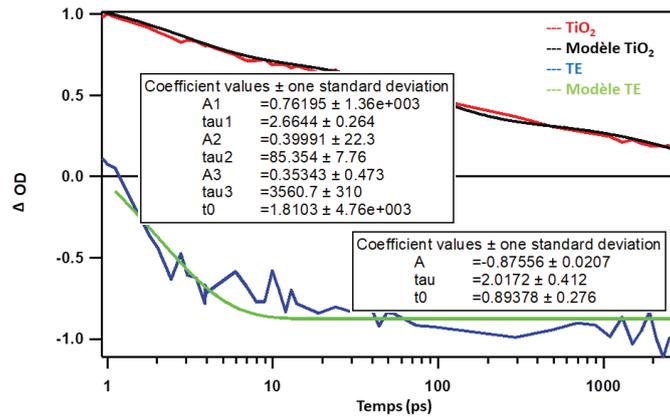


Figure 3-14 : Spectres cinétiques du transfert électronique (bleu) avec son modèle (vert), et du TiO₂ (rouge) avec son modèle (noir)

A partir de ces spectres, des équations mathématiques sont utilisées pour modéliser ces courbes. Le spectre cinétique de TiO₂ s'adapte à un modèle à 3 exponentielles, décrit par l'équation suivante :

$$F_{TiO_2}(t) = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-t/\tau_i}$$

Le spectre du transfert électronique est quant à lui associé à l'équation suivante :

$$F_{ET}(t) = (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{ET}}})$$

A partir de ce modèle, la valeur du transfert électronique τ_{TE} a été trouvée égale à 2 ps.

Pour vérifier cette méthode d'ajustement global, la mesure du temps de transfert électronique entre le TiO₂ et les NPs d'Ag est effectuée selon une deuxième voie. Cette fois, les cinétiques de décroissance de TiO₂ et TiO₂-AgNP sont comparées (Figure 3-15).

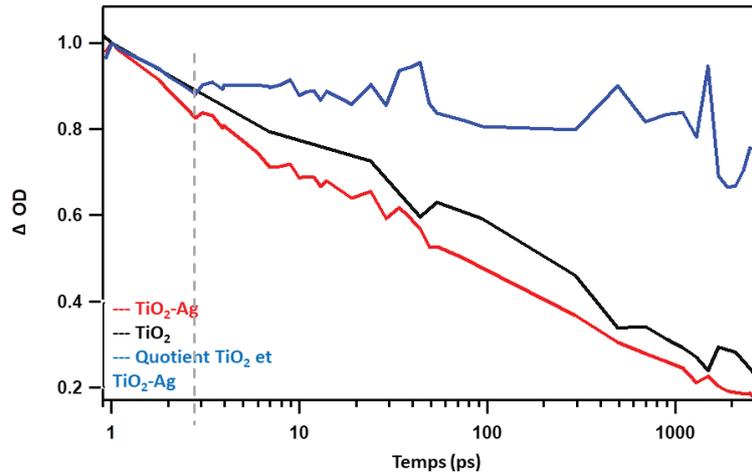


Figure 3-15 : Cinétique de décroissance de TiO₂ (noir) et TiO₂-Ag_{NP} (rouge)

Comme attendu, quand TiO₂ transfère ses électrons à l'argent (courbe rouge), sa désexcitation est plus rapide que sans Ag. La courbe bleue est le quotient des deux spectres et montre où le transfert électronique se produit. Les courbes du TiO₂ (noire) et du quotient de TiO₂ et TiO₂-Ag_{NP} (bleue) se séparent après 2.7 ps (trait pointillé gris). Cette valeur correspond au transfert électronique. Les deux méthodes de calcul donnent donc des valeurs de transfert électronique de 2 ps et 2.7 ps, soit des valeurs assez proches. Le transfert électronique de TiO₂ aux NPs d'Ag est donc de 2.3 ± 0.4 ps.

b. Transfert électronique des NPs d'Ag vers le TiO₂

La deuxième information recherchée est le temps de transfert des NPs d'Ag vers TiO₂, suite à une excitation des NPs. L'excitation a été choisie à 450 nm, pour exciter seulement les NPs d'Ag. Pour accéder à ce temps de transfert, l'interprétation a été ici plus compliquée. En effet, dans le cas précédent, l'excitation à 300 nm permettait d'exciter à la fois TiO₂ et TiO₂-Ag_{NP}. La soustraction des deux courbes permet d'obtenir la courbe du transfert électronique.

Dans le cas présent, l'excitation à 450 nm n'excite que les NPs d'Ag. L'échantillon de TiO₂ ne participe pas à la réponse en TAS et il n'est donc pas possible de soustraire les courbes comme précédemment. Une des possibilités testée a été d'utiliser l'échantillon de SiO₂-Ag comme référence. Pour cet échantillon, seule l'excitation plasmonique des NPs d'Ag et leur relaxation devrait être observée, sans transfert électronique. La réponse en TAS devrait d'ailleurs être assez proche de celle de NPs d'Ag seules.

Les spectres de TiO₂-AgNP, des NPs d'Ag seules (sur quartz) et de SiO₂-Ag (sur verre) sont présentés sur la Figure 3-16.

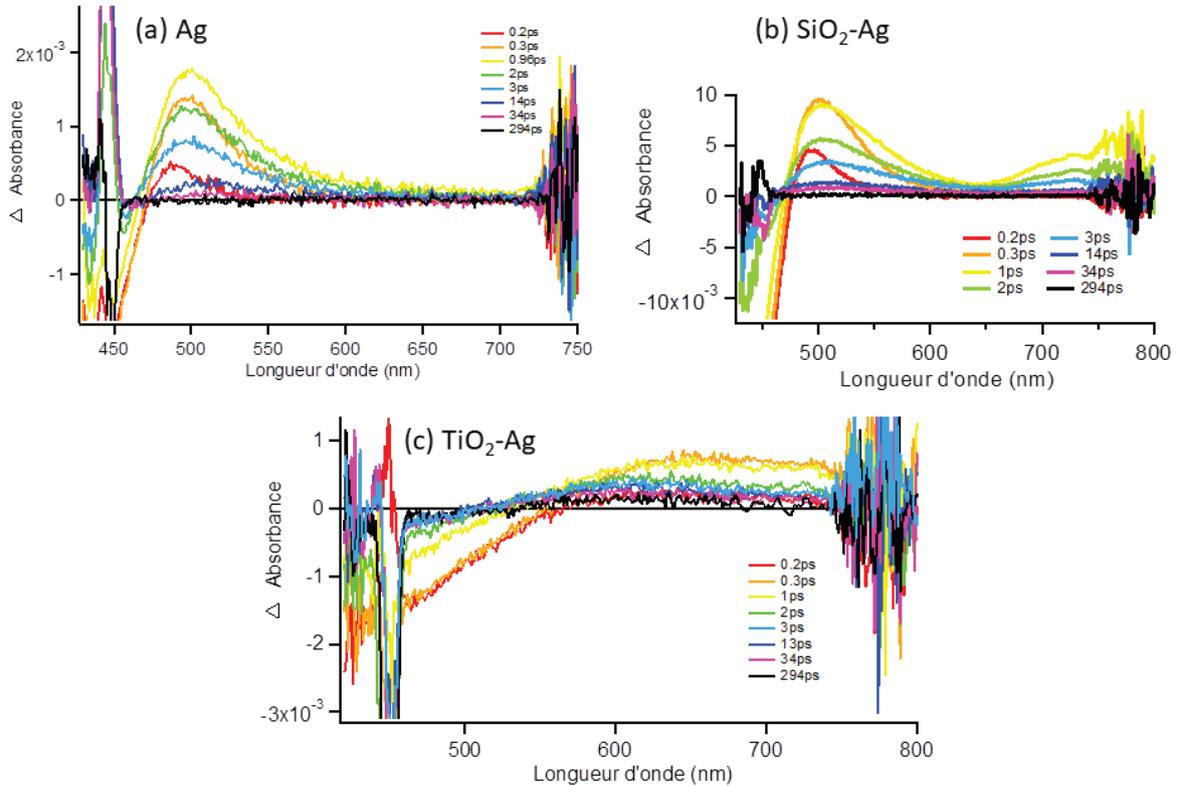


Figure 3-16 : Spectres d'absorption transitoire de NPs d'Ag (a), de SiO₂-NP(Ag) (b) et de TiO₂-AgNP (c) à différents temps (Excitation : 450 nm, P=100 μ W, sauf SiO₂-Ag P=400 μ W)

Très clairement, la réponse en absorption transitoire est très différente entre TiO₂-AgNP et les NPs d'Ag ou SiO₂-AgNP. Dans le cas des NPs d'Ag et de SiO₂-AgNP, l'excitation à 450 nm induit la formation d'une bande d'absorption vers 500-520 nm qui augmente jusqu'à 1 ps. Le retour à un état stable se fait en moins de 300 ps. Vers 450-475 nm, un début de creux d'absorption est observé. Malheureusement, les signaux sont trop bruités en dessous de 450 nm pour observer clairement un pic négatif. La diminution de l'absorption des NPs d'Ag à 450 nm est due à l'excitation des électrons par résonance plasmonique de surface^{160,161}. La bande positive est associée à l'absorption d'électrons « chauds » par la bande plasmonique¹⁶². Ces deux bandes d'absorption sont la signature typique de la formation d'électrons « chauds » de NPs d'argent¹⁶³. Au niveau des temps du processus, la première partie ($t < 10$ ps) correspond au refroidissement des électrons « chauds », par couplage

électron-phonon. Pour les temps supérieurs, la cinétique lente correspond à la dissipation de l'excès de chaleur.

Dans SiO₂-NP(Ag), une bande d'absorption positive supplémentaire peut être observée vers 750 nm à partir de 1 ps. Bien que le SiO₂ ne soit pas un semi-conducteur, il semblerait qu'il intervienne tout de même légèrement. Le fait que cette bande n'apparaisse vraiment qu'à 1 ps peut laisser à penser qu'une partie des électrons créés par excitation SPR est transmise à SiO₂.

Concernant le TiO₂-Ag_{NP}, la réponse est surprenante car très différente des deux cas présentés précédemment. Une large bande d'absorption négative de 450 nm à 550 nm est observée puis une bande positive de 570 nm à 750 nm. Il n'y a pas ici la signature de la formation d'électrons « chauds » de NPs d'Ag, ce qui est relativement surprenant. Les NPs sont pourtant excités, et une décoloration progressive de l'échantillon peut être observée. Cette décoloration n'impacte pas sur les mesures : en effet, des mesures identiques effectuées à différents temps d'intervalles donnent la même réponse.

La soustraction du signal des NPs d'Ag à celui de TiO₂-Ag_{NP} aurait pu donner des résultats intéressants. En effet, dans TiO₂-Ag_{NP}, seule l'excitation plasmonique des NPs et leur relaxation (avec transfert au TiO₂) est attendu. Cependant, l'obtention d'un temps de transfert par les méthodes utilisées par l'équipe de Gordana n'a pas été possible. Une hypothèse a été que le temps de transfert se situerait en dessous de la limite de détection de l'appareil (<200 fs) et ne peut donc pas être mesuré. Des essais sont toujours en cours à l'Université du Colorado pour essayer d'améliorer ce résultat.

5. Conclusions de l'étude TAS

L'étude en spectroscopie d'absorption transitoire des films de TiO₂, TiO₂-Ag_{NP} et SiO₂-Ag_{NP} s'est révélée intéressante. Bien que tous les objectifs n'aient pas pu être atteints, il a néanmoins été possible d'obtenir quelques résultats. Le résultat notable est la quantification du temps de transfert électronique entre la bande de conduction du TiO₂ et les NPs d'argent.

Par excitation sous UV, le spectre du transfert électronique a pu être isolé puis, par la méthode d'ajustement global, le temps de transfert a été estimé à 2.3 ps.

Pour l'excitation des NPs d'argent dans le visible, il n'a malheureusement pas été possible de quantifier le temps de transfert électronique. Une hypothèse serait que le temps de transfert est trop rapide (<200 fs) pour être quantifié. Des travaux sont toujours en cours avec l'équipe de Gordana Dukovic pour déterminer ce temps de transfert.

Il existe cependant une différence notable entre l'argent lié au TiO₂ et l'argent seul ou lié à SiO₂. Ceci peut laisser supposer que la signature du transfert électronique de l'argent vers le TiO₂, supposée à l'origine du phénomène de photochromisme, est observée.

II. Etude de tomographie électronique en TEM de films mésoporeux de TiO₂-Ag_{NP} avant et après photo-électrochimie

1. Intérêt de la technique et objectif de l'étude

La tomographie électronique est un mode d'imagerie de microscopie électronique à transmission permettant la reconstruction des volumes des nano-objets en trois dimensions à partir de séries d'images bidimensionnelles. En employant la tomographie électronique, il est possible d'analyser des matériaux avec des morphologies très complexes en trois dimensions^{164,165} et ceci à une résolution atomique^{166,167}. Le mode environnemental est aussi disponible et permet de suivre les comportements dynamiques des matériaux en milieux contrôlés¹⁶⁸.

Cette technique peut être employée dans l'analyse des échantillons biologiques¹⁶⁹, ou inorganiques (cristallins ou amorphes) en adaptant le mode d'imagerie adéquat à chaque échantillon^{170,171}. Le principal avantage est qu'elle offre l'accès aux paramètres chimiques (distribution de particules, distribution des composants dans le volume et à la surface) et morphologique (distribution de taille de pores, tailles des facettes cristallines, distances entre les particules) à l'échelle nanométrique^{143,172}. L'étude de matériaux poreux en utilisant la tomographie électronique a été initiée par l'équipe de De Jong¹⁷³ en 2000, qui a reconstruit en 3D un composite Ag/zéolite. Elle est depuis couramment utilisée pour caractériser les matériaux poreux^{174,175}.

Les séries d'images sont obtenues grâce à l'utilisation d'un goniomètre porte-échantillon, qui permet une rotation de l'échantillon (Figure 3-17). A chaque angle d'inclinaison, une image est enregistrée. Les images sont ensuite alignées dans un unique système de coordonnées, en utilisant en général des marqueurs. Les plus utilisés sont les nanoparticules d'or avec un diamètre bien calibré. L'alignement des images est une tâche généralement longue car il n'existe pas d'algorithme capable d'aligner les images au pixel près de manière automatique. Après cet alignement, le volume de l'échantillon est reconstruit. Ceci est réalisé en utilisant des algorithmes mathématiques basés sur la transformée de Radon^{176,177}. Aujourd'hui, différents algorithmes ont été implémentés dans des logiciels informatiques, comme ART¹⁷⁸, SIRT^{179,180}, ou plus récents comme DART¹⁸¹, et sirt vista tv¹⁸².

Un des principaux inconvénients de la tomographie électronique est que la résolution est anisotrope dans les trois directions de l'espace. Selon la direction X la résolution correspond à la résolution des projections. Dans la direction Y, la résolution est dépendante du nombre des images, selon l'équation suivante :

$$R_y = \frac{\pi D}{N} \text{ avec } D = \text{diamètre de l'objet et } N = \text{nombre de projections}$$

En Z la résolution dépend du nombre des projections ainsi que de l'angle maximum d'inclinaison, selon l'équation suivante :

$$R_z = R_y * e_{xy} \text{ avec } e_{xy} = \sqrt{\frac{\alpha + \sin\alpha * \cos\alpha}{\alpha - \sin\alpha * \cos\alpha}}$$

e_{xy} est appelé facteur d'élongation et dépend de l'angle maximum d'inclinaison α . Pour obtenir une reconstruction la plus fidèle possible, l'angle d'inclinaison doit être le plus élevé possible, idéalement de -90° à $+90^\circ$, avec un incrément très faible. L'idée est d'avoir un nombre d'image maximal pour améliorer la reconstruction 3D et obtenir donc une ressemblance plus forte entre le volume calculé et l'objet étudié. Mais un microscope ne permet généralement pas une inclinaison de l'échantillon à 90° et il est impossible d'enregistrer toutes les projections d'un objet¹⁶⁴.

La dernière étape de l'analyse tridimensionnelle est la segmentation des données, qui permet la modélisation de l'objet et la quantification des paramètres d'intérêts. La segmentation est réalisée en sélectionnant les niveaux de gris correspondant à chaque composé de l'échantillon. Cette étape est aussi très couteuse en temps car la résolution anisotrope et le manque d'information, dues au nombre limité de projections, peuvent causer des artefacts qui doivent être retirés manuellement. Pour ces raisons, il est nécessaire de préciser que le modèle obtenu au final est une reconstruction et non l'observation directe de l'objet. L'ensemble des étapes décrites précédemment sont décrites dans la Figure 3-17.

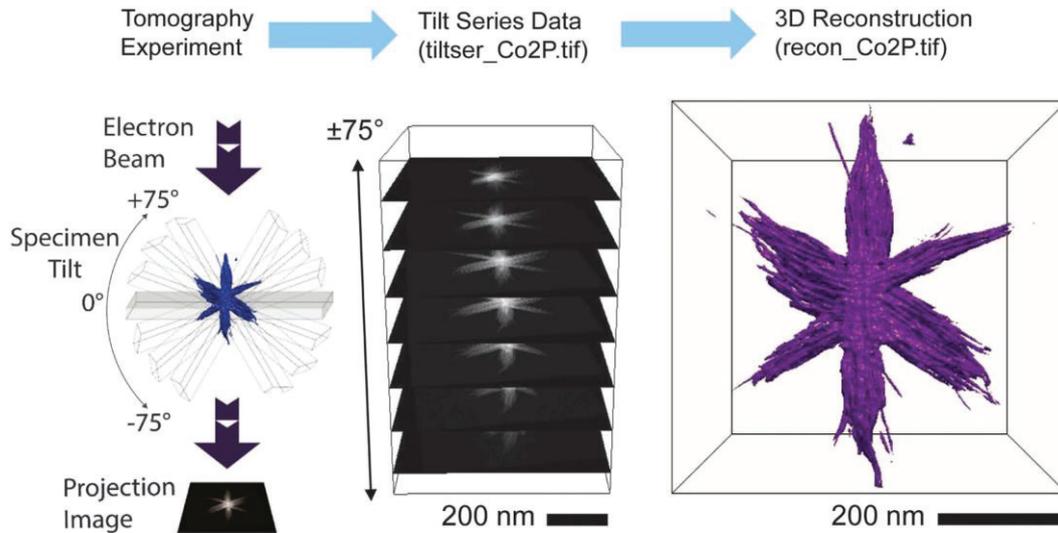


Figure 3-17 : Illustration schématisant les étapes nécessaires dans l'analyse 3D des matériaux. De gauche à droite : acquisition des images en série de tilt, alignement des projections et modélisation de l'objet (d'après Levin B. *et al.*¹⁸³)

Pour cette thèse nous avons utilisé la tomographie électronique en mode balayage (scanning transmission electron tomography in high angle annular dark field STEM-HAADF). Dans ce type d'imagerie, un faisceau sonde d'électrons va scanner l'échantillon pixel par pixel et un détecteur annulaire situé près l'échantillon va collecter les électrons déviés aux grands angles. L'intérêt de ce monde d'imagerie est qu'il permet de s'affranchir du contraste de diffraction produit par les échantillons cristallins. De plus, l'intensité enregistrée dans chaque pixel est proportionnel au carré du numéro atomique Z^2 , fournissant une information sur la nature chimique.

Dans le cadre de notre étude, la tomographie électronique a été utilisée pour démontrer la localisation des NPs d'Ag dans la matrice de TiO₂. La position des particules d'argent avait pu être étudiée en surface grâce au MEB (Chapitre 2). En TEM, l'étude des positions de l'argent dans l'échantillon est compliquée car seuls des morceaux de films peuvent être observés. La différence entre l'interface FTO/TiO₂ et la surface du TiO₂ est très difficile à déterminer, rendant l'étude de la migration compliquée. La reconstruction de morceaux entiers de films peut permettre de distinguer les interfaces, et donc améliorer l'étude sur TiO₂-AgNP. La tomographie a donc été utilisée pour essayer de préciser les mécanismes de migration des ions Ag⁺ due à la voltamétrie cyclique couplée à une irradiation.

2. Acquisition des données

a. Choix et préparation des échantillons

Le temps de traitement des données étant long (environ 1 semaine pour 1 échantillon), un nombre restreint d'échantillons a dû être sélectionné pour les études en tomographie électronique. Le but étant d'observer la migration des particules d'argent au sein de la matrice de TiO₂ lors d'expériences PEC, 3 échantillons ont été choisis :

- Un échantillon de TiO₂-Ag_{NP} n'ayant pas subi d'électrochimie (échantillon témoin)
- Un TiO₂-Ag_{NP} après PEC longue sous lumière UV
- Un TiO₂-Ag_{NP} après PEC longue sous lumière blanche

Les expériences de PEC longue correspondent à celles décrites dans le chapitre 2, où 500 cycles de -0.5 V à +0.5 V étaient effectués avec ou sans lumière (Chapitre 2, Partie IV). Les échantillons irradiés ayant montré une migration plus forte, il sera probablement plus facile d'observer une évolution sur ces films.

La préparation de l'échantillon pour la tomographie électronique a été faite dans le but de pouvoir suivre l'orientation du film sur la grille de microscopie pour la corrélérer avec la migration de particules. Deux types de préparation des grilles TEM ont été testés. La première préparation est identique à celle utilisée pour le TEM « classique » : L'échantillon de TiO₂-Ag_{NP} déposé sur FTO est gratté à l'aide d'une lame de rasoir afin d'obtenir des morceaux d'échantillons. Ces morceaux sont ensuite déposés sur la grille. Le problème est que la reconnaissance entre interface FTO-TiO₂ et la surface du TiO₂ n'est pas garantie. Pour tenter de distinguer ces interfaces, la deuxième préparation consiste à ajouter un dépôt de NP d'Or de taille contrôlé (5 nm) sur le dépôt de TiO₂-Ag_{NP}. Une fois le dépôt d'Or effectué, l'échantillon est gratté comme dans la première méthode. L'idée est qu'une concentration forte en NP d'Or de même taille d'un côté de l'échantillon pourrait indiquer la surface, en supposant que les NPs d'Or ne traversent pas tout l'échantillon lors du dépôt. Le mode d'imagerie STEM-HAADF permet la dissociation facile de NPs d'Or de celles d'Argent dû à la différence de numéro atomique Z (respectivement 47 et 79 pour Ag et Or).

Les grilles avec ajout de NPs d'Or ont été utilisées pour les études de tomographie électroniques en mode STEM. Les grilles préparées sans NPs d'Or ont été observées en

mode STEM pour comparer la taille moyenne des NPs par rapport aux valeurs obtenues en MEB et TEM.

b. Analyse 2D des TiO₂-Ag_{NP}

De l'imagerie classique en STEM a été effectuée sur les différents échantillons (Figure 3-18). Comme observé en MEB et TEM, la répartition homogène de l'échantillon témoin est perdue après PEC : sous UV, divers agrégats sont observés. Sous lumière blanche, des zones de forte agglomération sont désormais visibles.

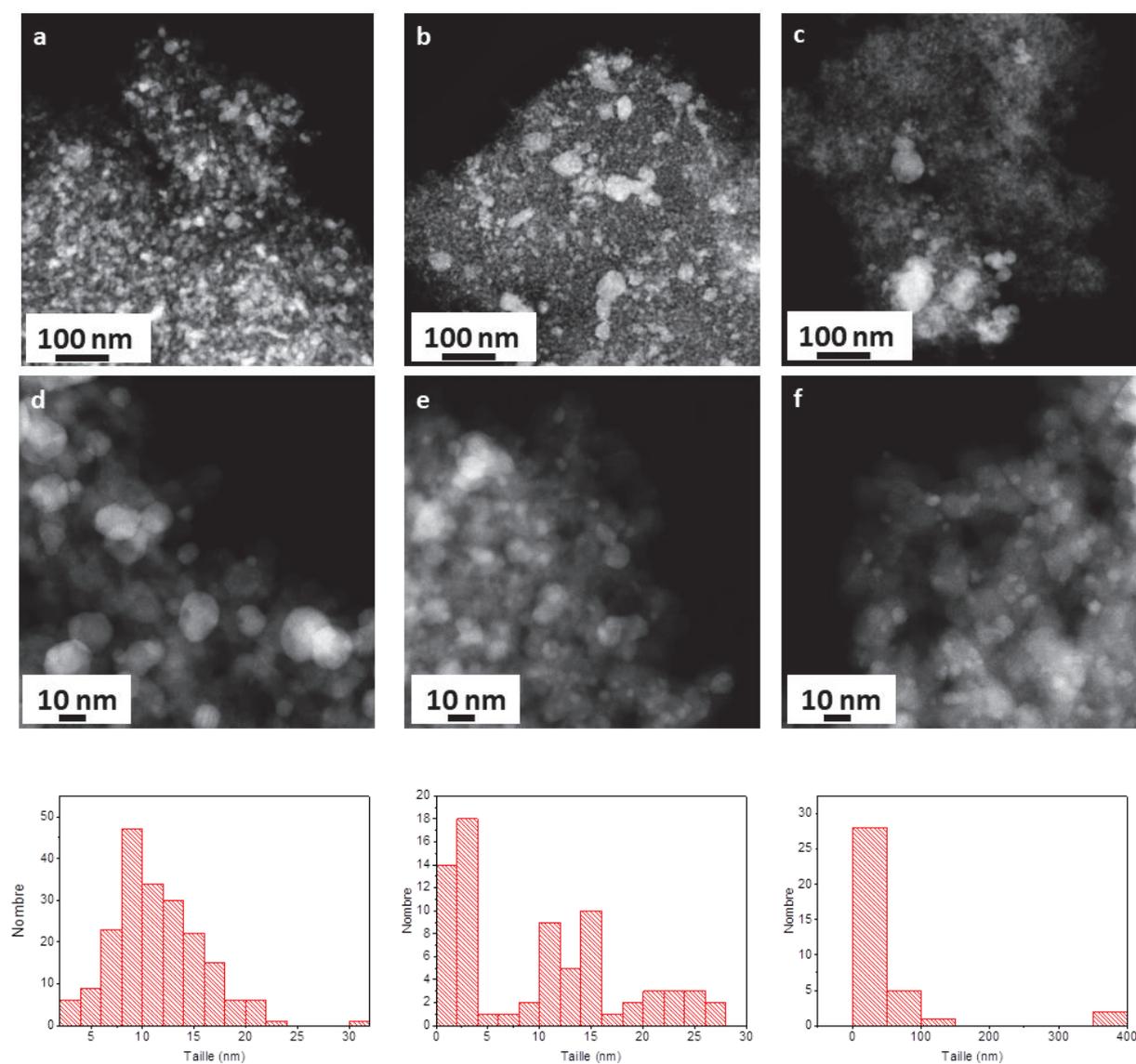


Figure 3-18 : Images STEM de TiO₂-Ag_{NP} témoin (a,d), après PEC sous UV (b,e) et après PEC sous lumière blanche (c,f) et histogrammes des tailles de NPs associés

La taille moyenne des particules a été recalculée avec ces nouvelles images. Il s'agit de confirmer les valeurs déjà obtenues en TEM, le nombre d'images acquises en STEM étant plus important et la résolution étant meilleure. Pour l'échantillon témoin, une taille moyenne de 11,4 nm ± 3 nm a été trouvée, ce qui correspond aux valeurs mesurées en TEM (11 +/- 5 nm). Concernant l'échantillon après UV, deux tailles de NP se distinguent clairement : des très petites de 2,3 nm ± 0,5 nm et des plus grosses de 16 nm ± 4 nm. Par rapport à ce qui avait été observé précédemment en TEM et MEB, les tailles sont plus faibles. Aussi, les images STEM ont permis de mettre en évidence la présence de très petites NPs de 2 nm qui n'avaient pas été observées lors des observations TEM en champ clair (Chapitre 2). Dans l'échantillon après PEC sous lumière blanche, deux tailles de particules sont également mesurées : des très grosses (de 50 nm à plusieurs centaines de nm) et des très petites de 2.2 nm +/- 0.5 nm. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par TEM.

c. Analyse 3D des TiO₂-AgNP

Parmi les débris des films de TiO₂-AgNP (avec les NPs d'Au), l'objectif a été de trouver une tranche, ni trop épaisse ni trop grande, qui puisse être utilisée pour la tomographie électronique. Un microscope environnemental de type FEI ETEM travaillant à 80 keV-300 keV a été utilisé pour l'acquisition des séries d'images en mode ultra vide.

Pour distinguer la surface de TiO₂ de l'interface FTO/TiO₂, les particules d'Au ont été utilisées comme repère de la face supérieure. Un exemple pour l'échantillon témoin est présenté en Figure 3-19.

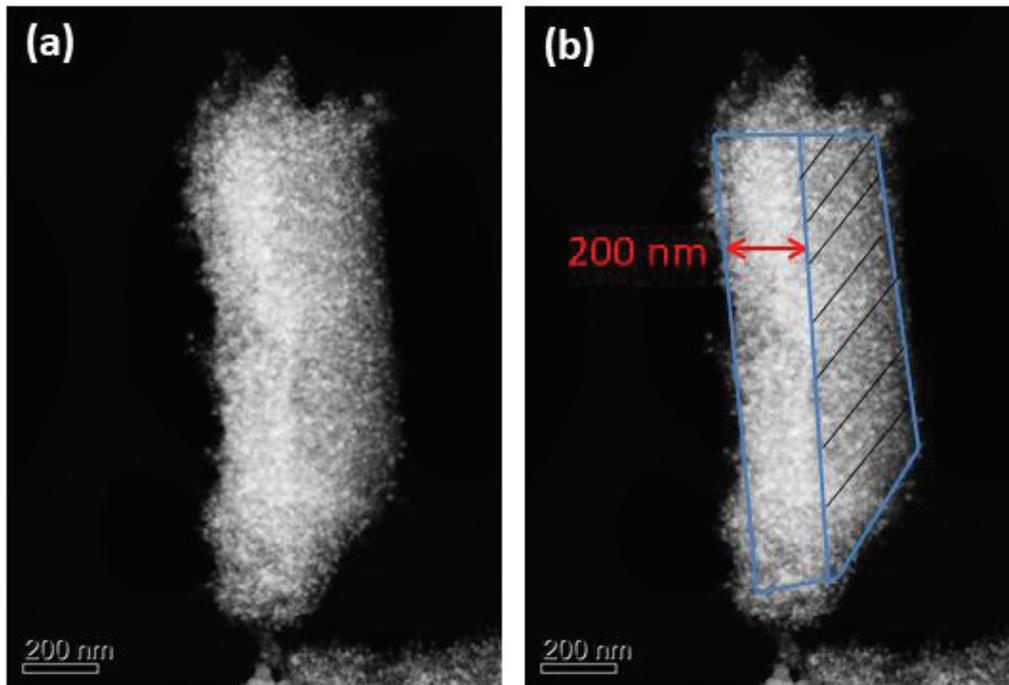


Figure 3-19 : Image STEM d'un morceau de l'échantillon témoin (a) et représentation schématique du volume (b)

La Figure 3-19a présente un morceau du film de TiO₂. Pour aider à la visualisation du volume du TiO₂, quelques annotations ont été rajoutées sur la Figure 3-19b. L'épaisseur d'environ 200 nm du film est visible sur la gauche du morceau. La partie hachurée en noire représente soit l'interface FTO/TiO₂ soit la surface du TiO₂. Pour déterminer quelle est cette interface, les NPs de cette zone ont été mesurées. Une grande quantité de particules de 5 nm ont pu être mesurées, ce qui nous permet d'affirmer que cette face est la surface du TiO₂. Cette méthode permet donc de distinguer les deux faces, et sera utilisée pour les différents échantillons.

Pour les acquisitions de tomographie électronique, le grandissement de 80.000 a été choisi pour observer à la fois une grande surface de film et aussi les plus petites particules d'Ag. Les échantillons ont été installés sur un porte échantillon Fichione modèle 2020, qui permet une rotation de -74° à +74°. Des images ont été prises tous les 2°, soit un total de 74 images par échantillon avec le plugin dédié à l'enregistrement des séries d'image du logiciel TIA. Chaque image a une résolution de 2048x2048 pixels et chaque pixel représente 0.5 nm. Un exemple de différentes images obtenues selon l'angle d'incidence est présenté en Figure 3-20.

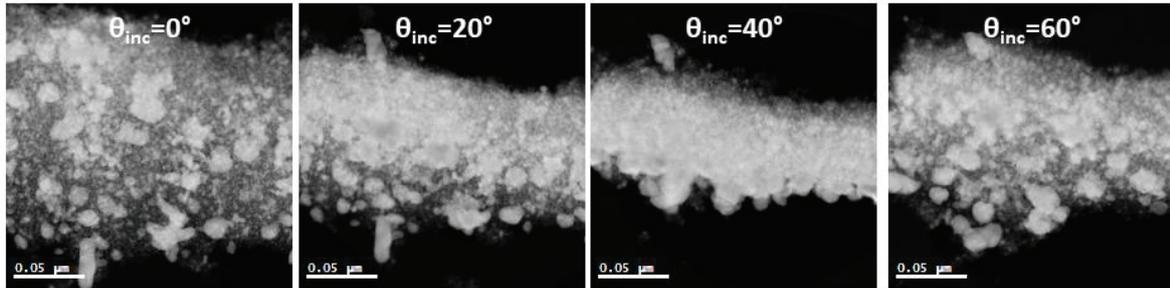


Figure 3-20 : Images STEM de TiO₂-AgNP après PEC sous UV à 4 angles d'incidence différents

Ces séries d'images ont ensuite été alignées et segmentées pour obtenir les modèles des morceaux d'échantillons. Les séries des images ont été alignées en utilisant le logiciel IMOD¹⁸⁴. Les volumes ont été calculés en utilisant 15 itérations de l'algorithme ART implémenté dans le plugin TOMOJ de ImageJ¹⁸⁵. Il permet la reconstruction et l'analyse des structures étudiées en tomographie électronique. La segmentation de données a été faite en combinant les outils des logiciels ImageJ et Slicer 3D^{186,187}. Le logiciel 3D Slicer permet la visualisation et la quantification des modèles 3D des échantillons.

Le traitement des images étant très coûteuse en temps^{188,189}, cette partie mérite d'être décrite plus en détails.

i. Première étape : L'alignement des images

La première étape après l'acquisition des images est l'alignement de la série d'images. Les différentes images acquises montrent un décalage dû à un ajustement approximatif durant l'acquisition. Les différentes projections vont être déplacées de manière à ce qu'elles soient dans un système unique de coordonnées 3D.

Le décalage entre chaque image provient de plusieurs facteurs. Des imprécisions sur l'angle d'incidence lu et l'angle réel auquel a été enregistré l'image (jusqu'à +/-0.5°) existent dues à des imperfections mécaniques des composantes du goniomètre. Le grandissement peut également varier légèrement d'une image à l'autre à cause des modifications de mise au point. Enfin, des distorsions sur une même image peuvent exister car l'échantillon n'est pas toujours positionné de façon perpendiculaire à la direction d'observation, surtout aux grands angles.

Un premier alignement préliminaire se fait de manière automatique à l'aide d'algorithmes de type cross corrélation. Cependant, l'alignement obtenu n'est jamais parfait et une amélioration manuelle est nécessaire. Pour cela, l'aide des marqueurs faciaux est nécessaire : en général, ce sont les particules d'Or calibrées en taille qui sont utilisées en tant que marqueur. L'idée est de sélectionner le plus de points (particules) possibles qui sont bien définis et identifiables sur toutes les images de la série. Dans notre cas, les particules d'argent ont un contraste assez important pour pouvoir être utilisées comme point marqueur sur toutes les images (plus ou moins facilement). L'alignement obtenu est alors bien plus précis que par la méthode automatique.

Une fois l'alignement satisfaisant, l'étape suivante, c'est-à-dire la reconstruction du volume en utilisant un algorithme mathématique dédié, peut commencer.

ii. La segmentation

Une fois la série d'images alignée, l'étape suivante est la segmentation, qui consiste à séparer les différentes zones d'intérêts de l'objet en sélectionnant les niveaux de gris¹⁹⁰. Parmi les différentes méthodes de segmentation, la plus simple consiste en un seuillage global des niveaux de gris. Ce seuil peut être choisi automatiquement ou manuellement. Dans notre cas, ce seuillage fut nécessaire pour séparer la réponse des NPs d'argent de la matrice de TiO₂. Les échantillons de TiO₂-Ag_{NP} ont été particulièrement difficiles à segmenter pour deux raisons. Il faut en effet prendre en compte le facteur d'élongation des particules mais aussi les artefacts dits « en étoile » causés par le manque d'information dû à l'inclinaison limitée de l'échantillon. Au lieu d'apparaître comme un point blanc, les NPs apparaissent alors comme des croix, plus étirées dans la direction Z qui correspond à la direction parallèle au faisceau électronique, où la « zone aveugle » se forme en raison du tilt limité. La Figure 3-21 présente le cas de l'échantillon témoin. Lorsqu'un seuillage est effectué de façon manuelle ou automatique, le résultat est très éloigné de la réalité car il est fondé sur les intensités des niveaux de gris (Figure 3-21b). Le seuillage (en vert sur l'image) montre de fortes elongations des NPs. Chaque image doit donc être corrigée manuellement en tenant compte de l'élongation et des artefacts dus aux informations erronées (Figure 3-21c). L'échantillon témoin, présenté ici, a notamment été très difficile à traiter, en raison de la quantité énorme de NPs d'Ag dans l'échantillon. Il était très difficile de distinguer une

nanoparticule d'un artefact. Toutefois la distinction a pu se faire en comparant à chaque moment les images 2D avec les volumes segmentés.

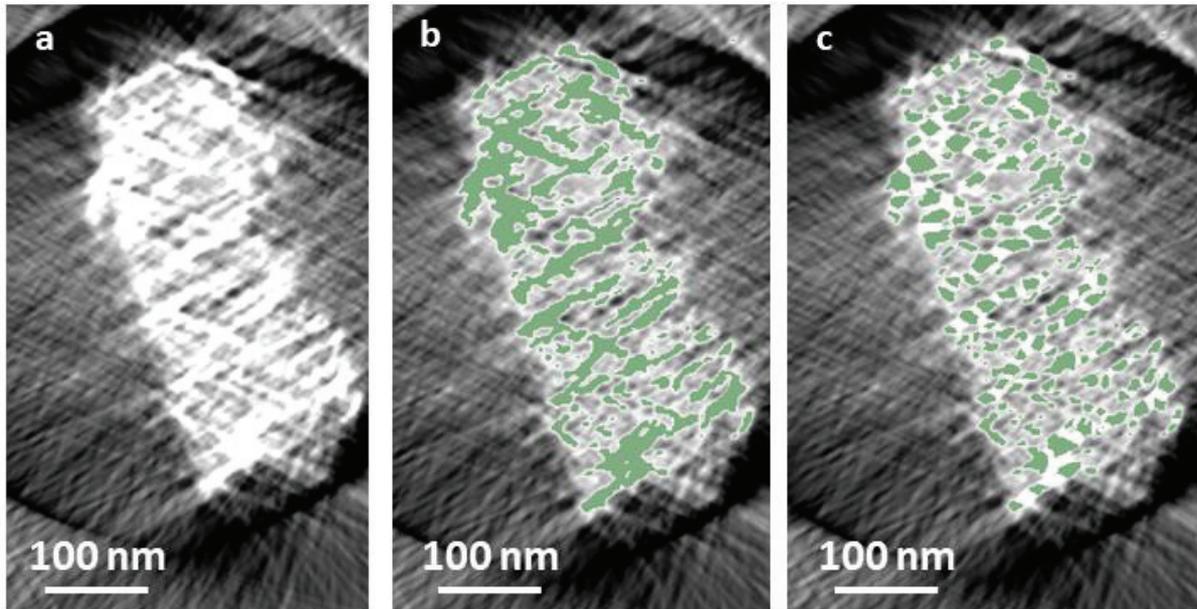


Figure 3-21 : Vues des coupes coronales (représentant la direction XZ) de l'échantillon témoin TiO₂-Ag_{NP} (a), après seuillage automatique (b) et après ajustement manuel (c)

Une fois le seuillage effectué sur l'ensemble des sections qui constituent le volume des NPs d'Ag et de la matrice de TiO₂, le modèle de l'échantillon peut être calculé.

3. Modélisation du film

Le modèle consiste en un calcul des surfaces du volume segment, en allouant des couleurs différentes à chaque composant. Il est alors possible d'obtenir des représentations visuelles de l'échantillon nanométrique. Il faut insister encore une fois sur le fait qu'un modèle est une approximation de l'objet issue d'un long traitement d'image par un utilisateur qui peut induire des erreurs et non une observation directe. Toutefois, cette méthode permet d'accéder à des paramètres qui sont inaccessibles par d'autres techniques. Dans la Figure 3-22, il a été décidé de représenter les NPs d'Ag en gris et la matrice de TiO₂ en jaune semi-transparent. Pour chaque échantillon, une vue d'une coupe et une vue de dessus est présentée.

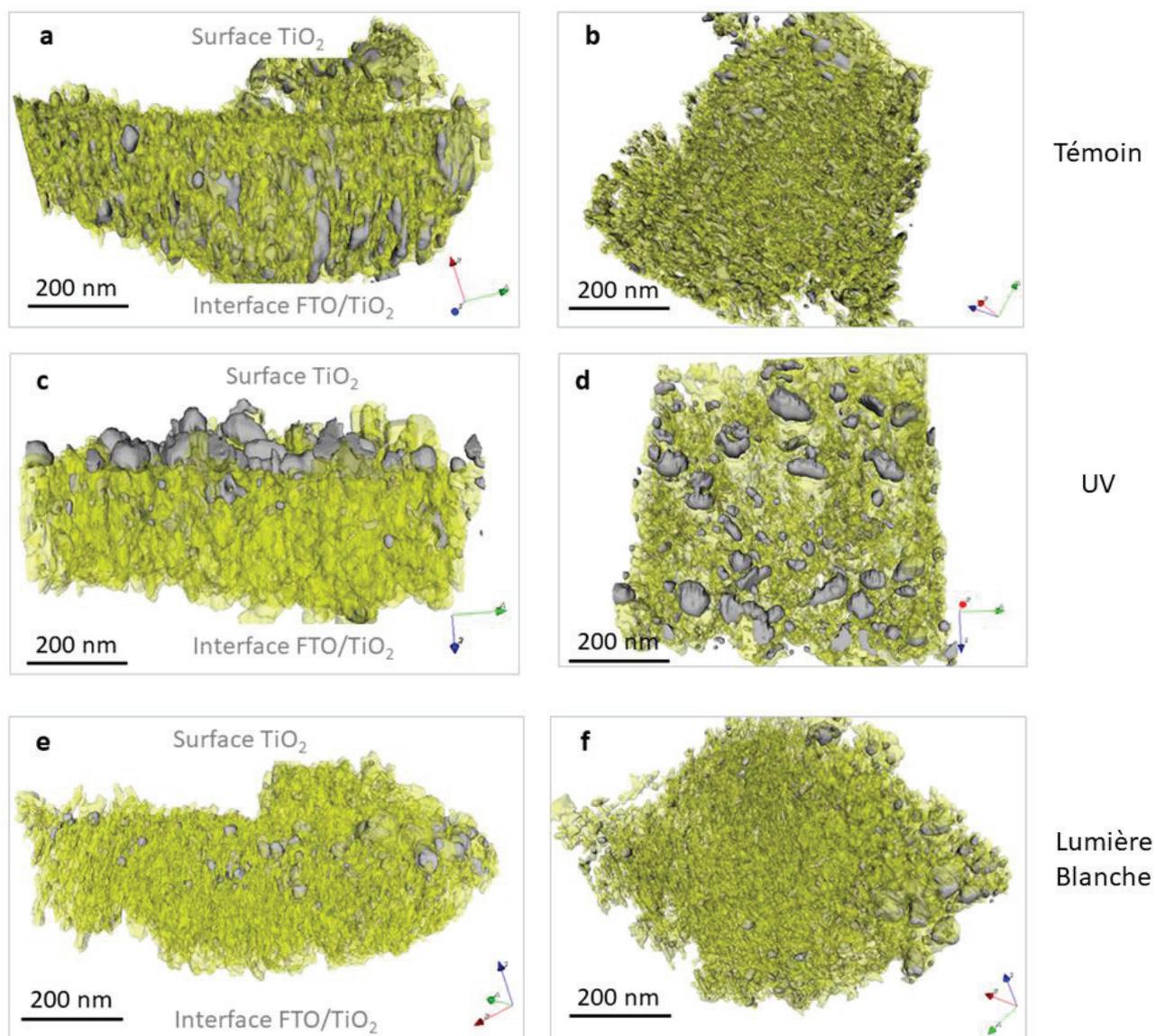


Figure 3-22 : Modèles des échantillons de TiO₂-AgNP témoin (a,b), après PEC sous UV (c,d) et après PEC sous lumière blanche (e,f)

La surface du TiO₂ se reconnaît grâce à sa face plane, placée au-dessus en Figure 3-22a. Sur ce modèle, des débris d'un autre morceau de TiO₂-AgNP s'observent sur la surface plane. Il est nettement visible que les particules d'argent sont dispersées dans l'intégralité du film.

Dans le cas de l'échantillon de TiO₂-AgNP après PEC sous UV, une forte présence d'agrégats à la surface est clairement visible (Figure 3-22c et d). En profondeur, il semble que très peu de particules d'argent soient encore présentes. Le même constat peut être fait avec l'échantillon après PEC sous lumière blanche : les particules d'argent sont clairement visibles

en surface mais très peu en profondeur (Figure 3-22e et f). Il est à noter que cet échantillon semble présenter peu d'agrégats, en comparaison de ce qui était attendu. Ceci est probablement dû au fait que les agrégats sont regroupés par zone et que le morceau reconstruit ici ne faisait pas partie d'une zone remplie d'agrégats.

4. Caractérisations des films

Différentes informations sur la matrice TiO₂ et sur les NPs d'Ag ont pu être obtenues à l'aide des plugins d'ImageJ. Concernant la matrice de TiO₂, la porosité ainsi que la tortuosité ont pu être estimées. Sur les NPs d'argent, la taille moyenne globale ainsi que la taille moyenne répartie selon l'épaisseur du film ont pu être calculées. Les différentes valeurs mesurées (porosité, taille de particules, ...) seront comparées aux valeurs obtenues par d'autres techniques analytiques (adsorption d'azote, éllipsoporosimétrie,...).

a. Porosité des films

Pour obtenir le volume des pores et le volume total (correspondant au volume de TiO₂ avec celui des pores), la méthode suivante est appliquée. Après le seuillage des NPs d'argent, deux séries d'images sont obtenues : celle du TiO₂-Ag_{NP} initiale et celle des NPs d'argent seules. Cette série peut être soustraite à la série de TiO₂-Ag_{NP} de manière à obtenir une série d'images correspondant au TiO₂ uniquement.

Grâce à ImageJ et au plugin 3D Toolkit¹⁹¹, il est ensuite possible de dilater ou d'éroder en 3D le TiO₂. L'idée est de dilater fortement les images pour remplir les pores puis d'éroder le même nombre de fois pour obtenir un volume qui correspondrait à celui d'un TiO₂ avec les pores. Il faut ensuite diviser par le volume de TiO₂ pour obtenir le pourcentage de volume poreux. La Figure 3-23 montre ces différentes étapes.

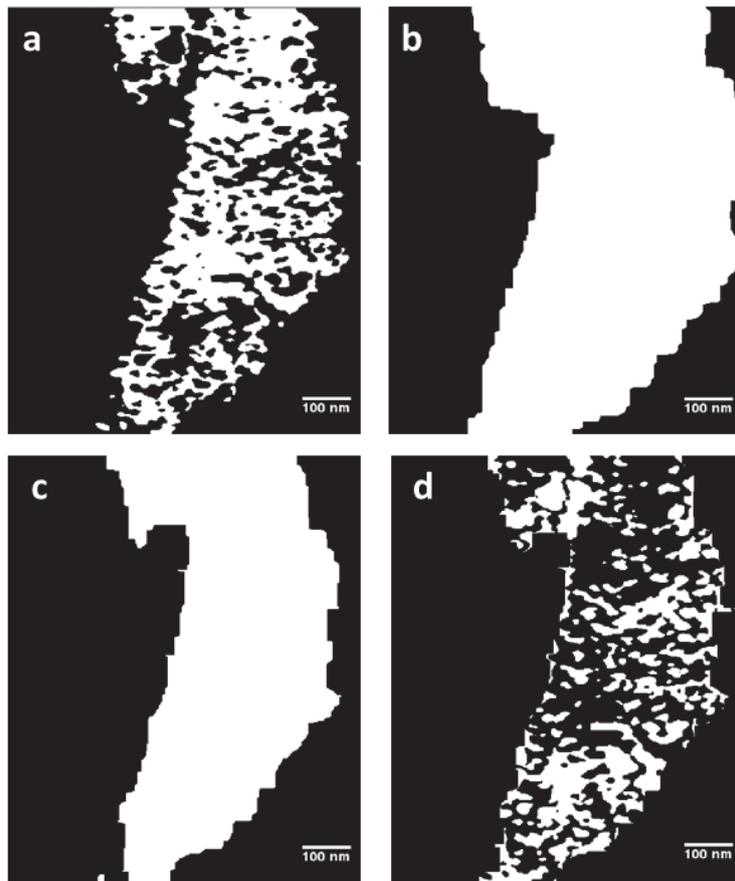


Figure 3-23 : Seuillage du TiO₂ (a); après 10 dilations (b) puis 10 abrasion (c) et les pores obtenus (d)

Les volumes poreux peuvent ensuite être obtenus (en pixels) grâce au plugin Objet 3D Counter^{192,193}. Ce plugin permet de compter les objets et de calculer chacun de leur volume. Par exemple, pour l'échantillon témoin, les volumes trouvés étaient de :

$$Porosité (\%) = \frac{V_{pores}}{V_{total}} * 100 = \frac{10405242}{22526981} * 100 = 46\% \text{ (avec } V_{total} = V_{TiO_2} + V_{pores})$$

Pour l'échantillon après irradiation sous lumière blanche, la porosité trouvée est de 44%, soit proche de celle de l'échantillon témoin. En revanche, dans l'échantillon ayant subi l'irradiation UV, une valeur de 30% est trouvée, soit bien plus faible. Les trois valeurs obtenues sont toutes supérieures à ce qui avait été mesuré en ellipsoporosimétrie, où un taux de porosité avait été trouvé à 25%. Elles sont en revanche plus proches de la valeur estimée grâce à la mesure d'adsorption d'azote, qui avait donné un taux de porosité de 51%. Cette valeur de 51% avait été choisie comme étant la plus juste, car plus proche des valeurs

moyennes données dans la littérature. La mesure en tomographie semble donc confirmer cette valeur.

b. Tortuosité du film

La tortuosité se calcule selon la formule suivante :

$$Tortuosité = \frac{\text{Longueur des branches}}{\text{distance Euclidienne}}$$

La distance Euclidienne correspond au chemin le plus court entre deux points. La longueur des branches correspond au chemin réellement parcouru. Une tortuosité de 1 correspond donc à une ligne droite. Lors d'analyses de matériaux poreux, la porosité et la tortuosité sont souvent les caractéristiques recherchées. Elles sont de plus liées l'une à l'autre. Un volume poreux de 50% aura une tortuosité entre 1.3 et 1.4 par exemple¹⁹⁴. Globalement, si la tortuosité diminue, le volume poreux augmente¹⁹⁵ (pour une forme de pores identique).

La tortuosité a pu être calculée à partir de la série d'images des pores obtenue précédemment. Dans ImageJ, le plugin Skeleton¹⁹⁶ permet de créer le squelette des pores à partir des images (Figure 3-24).

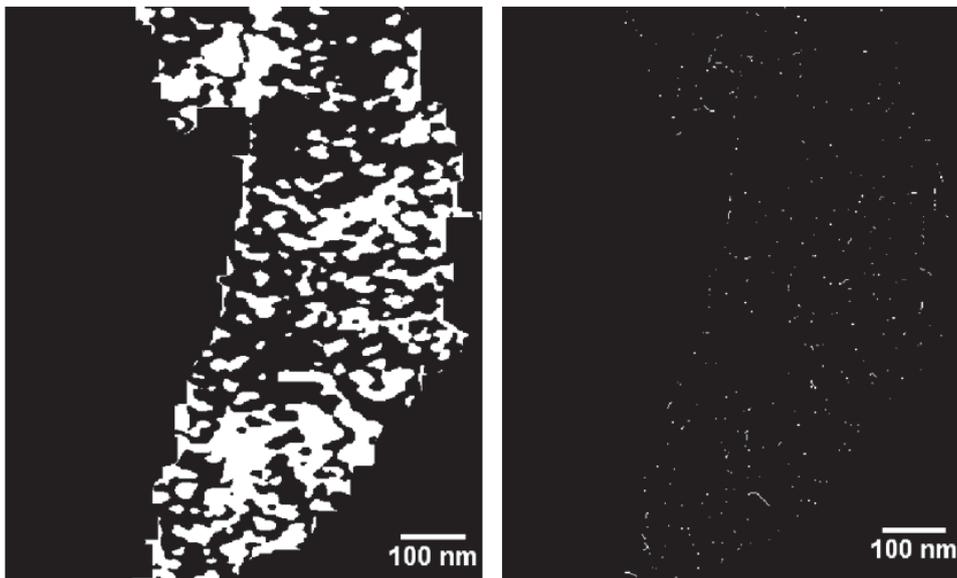


Figure 3-24 : Image des pores (gauche) et squelette calculé par ImageJ (droite)

L'analyse de ce squelette permet d'obtenir les différentes longueurs de pores et distances euclidiennes nécessaires au calcul de la porosité. Pour les trois échantillons, la tortuosité

obtenue est de 1.23 +/- 0.02. Par rapport aux valeurs de porosité obtenues, ces valeurs sont légèrement faibles mais restent dans la gamme des valeurs attendues pour un matériau poreux.

c. Tailles des NPs d'argent

Les NPs ont été mesurées dans l'ensemble de la matrice mais aussi en fonction de leurs positions dans la matrice. Pour cela, l'image de TiO₂-Ag_{NP} est superposée à celle des NPs d'Ag seules, en mettant des couleurs spécifiques aux deux images (rouge pour le témoin et vert pour l'argent). Cette technique permet de distinguer clairement la position des NPs d'argent. L'image est ensuite positionnée de façon à ce que la surface reste plane et ne bouge pas lorsque les images défilent. Le film peut alors être divisé en trois parties de tailles égales, comme montré en Figure 3-25.

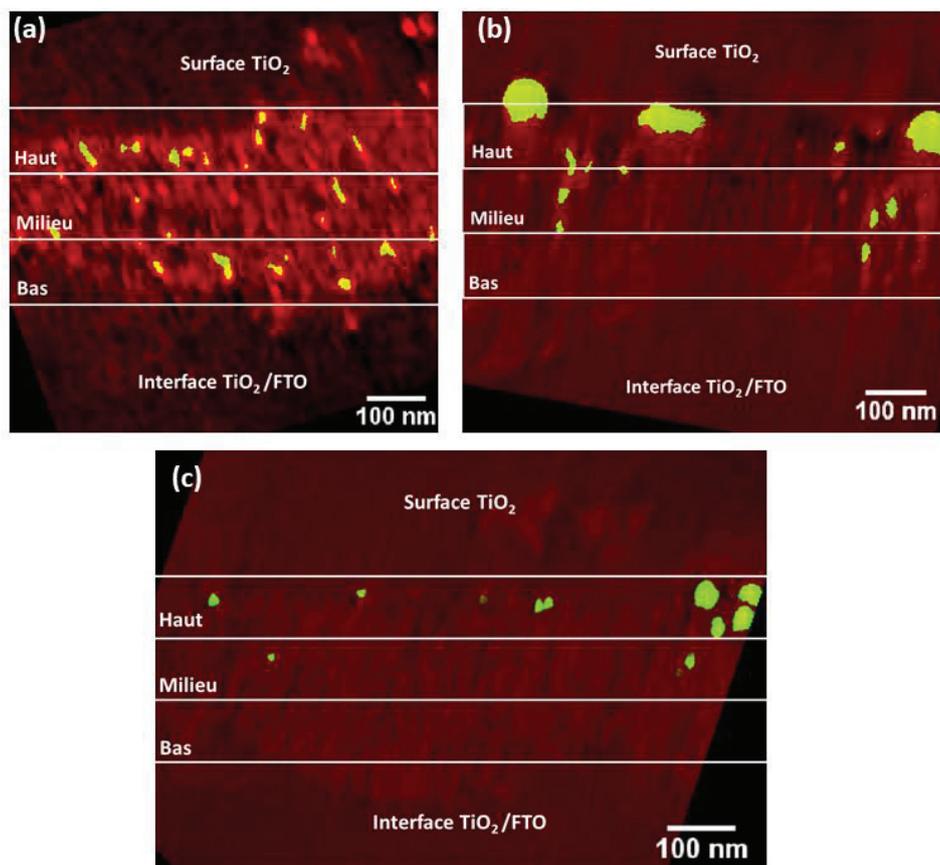


Figure 3-25 : Découpage en trois morceaux des images superposées de TiO₂-Ag_{NP} (rouge) et des NPs d'Ag (vert) ; (a) TiO₂-Ag_{NP} témoin ; (b) TiO₂-Ag_{NP} après PEC sous UV ; (c) TiO₂-Ag_{NP} après PEC sous lumière blanche

Avec ces images, la migration des particules est clairement visible. Dans l'échantillon témoin, celles-ci sont réparties de façon homogène dans toute l'épaisseur (Figure 3-25a). Après PEC

sous UV ou sous lumière blanche, les particules sont observées principalement à la surface, avec quelques particules restantes dans la profondeur (Figure 3-25b et c)

Le nombre et la taille des particules d'argent sont déterminés avec le plugin Objet 3D Counter pour chaque morceau du film (haut, milieu ou bas) sur l'ensemble des images. Les données pour les trois échantillons sont réunies dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Tailles des NPs dans la matrice de TiO₂

| | | Témoin | Après irradiation sous lumière blanche | Après irradiation sous UV |
|---------------------------------------|---------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| Taille moyenne globale des NPs | | 21 +/- 14nm | 20.5 +/- 15nm | 16 +/- 10nm |
| Taille et nombre de NPs | Haut | 150 particules 16 +/- 9nm | 265 particules 21 +/- 13nm | 156 particules 24 +/- 20nm |
| | Milieu | 205 particules 16 +/- 9nm | 245 particules 16 +/- 7nm | 215 particules 17 +/- 10nm |
| | Bas | 191 particules 16 +/- 10nm | 82 particules 16 +/- 8nm | 114 particules 15 +/- 8nm |

La taille moyenne pour la globalité de l'échantillon a été calculée avec le plugin Objet 3D Counter également. La somme des tailles moyennes des 3 morceaux peut être différente de la taille moyenne globale car lors du découpage, des particules peuvent être coupées en deux, diminuant la moyenne obtenue.

Les tailles des NPs présentées ici sont probablement surestimées. Après les différentes manipulations des images (segmentation, filtres, ...), les plus petites particules ne sont plus présentes, augmentant la taille moyenne mesurée. Par exemple, la taille moyenne globale obtenue pour le témoin est supérieure de plus de 10 nm à ce qui a été mesuré en TEM (11 +/- 3nm).

Plusieurs informations peuvent néanmoins être obtenues de ce tableau. Tout d'abord, il semble bien qu'il y ait un grossissement des particules dans la partie haute de l'échantillon après les essais en PEC. L'effet est moins marqué que prévu, notamment pour l'échantillon traité sous lumière blanche. Ceci peut s'expliquer par le fait que les agrégats, observés par

MEB dans le chapitre 2, ne sont pas très présents dans la zone reconstruite. Un plus grand nombre de particules est également présent dans la partie haute et moyenne de l'échantillon, confortant la théorie d'une migration des ions Ag⁺ hors de la zone proche du FTO. La partie basse, c'est-à-dire celle en contact avec le FTO, contient le moins de particules dans les deux cas, indiquant une probable migration et diffusion des ions Ag⁺.

L'échantillon témoin montre quant à lui une taille constante de ses particules quelle que soit leur localisation avec un nombre de particules légèrement plus important dans la profondeur de l'échantillon.

5. Conclusions sur l'étude tomographique

Les trois films de TiO₂-AgNP ont été modélisés avec succès par tomographie électronique. L'échantillon témoin montre une répartition homogène de ses particules dans l'ensemble du film tandis qu'après PEC, la présence accrue des particules à la surface du film est clairement visible sur les échantillons. Cela démontre clairement le phénomène de migration soupçonné lors de l'étude en photo électrochimie.

Le traitement des images acquises en tomographie a également permis de remonter à des données plus quantitatives de nos échantillons. Une estimation de la porosité, de la tortuosité, de la taille et du nombre de NPs selon leur position dans l'épaisseur du film a ainsi pu être obtenue. Il serait intéressant de comparer les mesures de tortuosité obtenues par tomographie avec des mesures plus classiques des coefficients de diffusion à travers ces films par électrochimie.

D'après ces données, il semblerait que la zone d'interface FTO/TiO₂ se vide partiellement de ses NPs au cours des essais de PEC. La surface présente à la fois une plus grande quantité de NPs mais aussi une taille moyenne de NPs plus grosse. Le phénomène de migration vers la surface, dont l'hypothèse avait été faite au cours du chapitre précédent, est donc confirmé par ces mesures de tomographie électronique.

Chapitre 4 : Synthèse et étude photo-électrochimique de films poreux de Fe₂O₃-AgNP

Les précédents chapitres présentaient les résultats obtenus sur le composite mésoporeux de TiO₂-Ag_{NP}. Deux autres composites oxydes/Ag_{NP} ont également été synthétisés et étudiés en photo-électrochimie : Fe₂O₃-Ag_{NP} et WO₃-Ag_{NP}. L'idée était de pouvoir comparer la réactivité photo-électrochimique et l'évolution des nanoparticules d'argent insérées dans ces différents oxydes. La comparaison des résultats en EC pourrait donner quelques éléments de réponse.

Contrairement à la synthèse de films de TiO₂ mésoporeux, la synthèse de films de Fe₂O₃ mésoporeux n'avait jamais été réalisée au laboratoire. La mise au point d'une synthèse fiable sera détaillée dans ce chapitre. Les conditions expérimentales initiales ont été choisies d'après des travaux de la bibliographie. Les différents paramètres influençant l'obtention d'un film mésoporeux ont ensuite été ajustés pour optimiser la texture du film obtenu. Une fois ces films préparés, des études photo-électrochimiques ont été menées pour étudier la réactivité des NPs d'argent dans ces matrices.

L'oxyde de fer α -Fe₂O₃, aussi appelé hématite, a été sélectionné pour différentes raisons. Tout d'abord, il est non toxique, fortement abondant, et son coût est faible. La bande interdite de ce semi-conducteur est de 2.1 eV, ce qui lui permet d'avoir une meilleure absorption dans le visible que TiO₂. Son association avec des NPs d'argent pourrait conduire à des effets intéressants. Une excitation en lumière blanche pourrait permettre d'exciter à la fois le Fe₂O₃ et les NPs d'argent, entraînant potentiellement des transferts électroniques multiples.

I. Mise au point de la synthèse de films d'oxyde de fer mésoporeux

Nous avons mis en œuvre le procédé sol-gel associé à un dépôt par dip-coating. L'élaboration du sol a été réalisée à partir de sels métalliques (ou de précurseurs

organométalliques) dans un solvant organique. Un copolymère à bloc (ou un autre tensio-actif) a été introduit pour générer une mésoporosité.

La mise au point de la synthèse par voie sol-gel d'un film mésoporeux d'oxyde de fer présentant un volume poreux intéressant et une surface sans défaut majeur est complexe. La modification d'un seul paramètre de la synthèse pouvant changer la morphologie obtenue, la reproductibilité des essais s'est avérée difficile à contrôler. Il est possible de distinguer quatre étapes dans cette élaboration : la préparation du sol, le dépôt par dip-coating, le vieillissement et le traitement thermique (Figure 4-1).

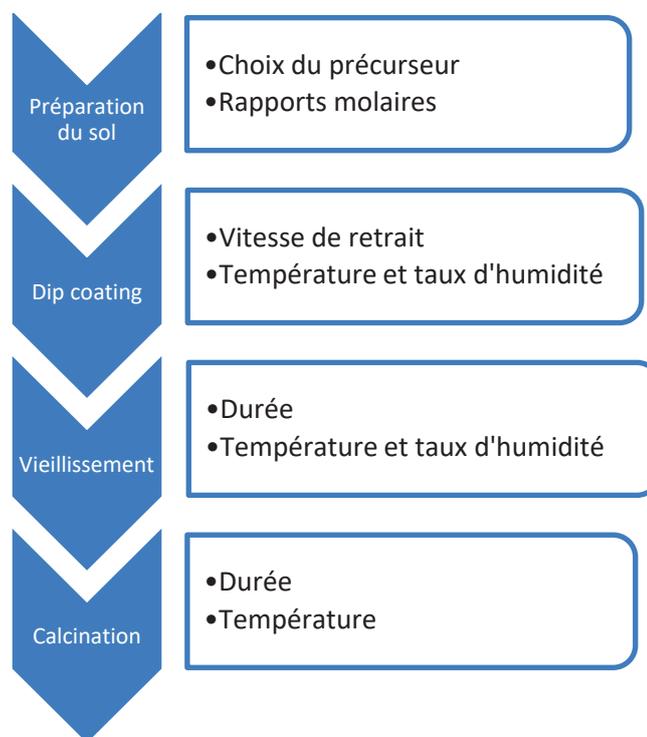
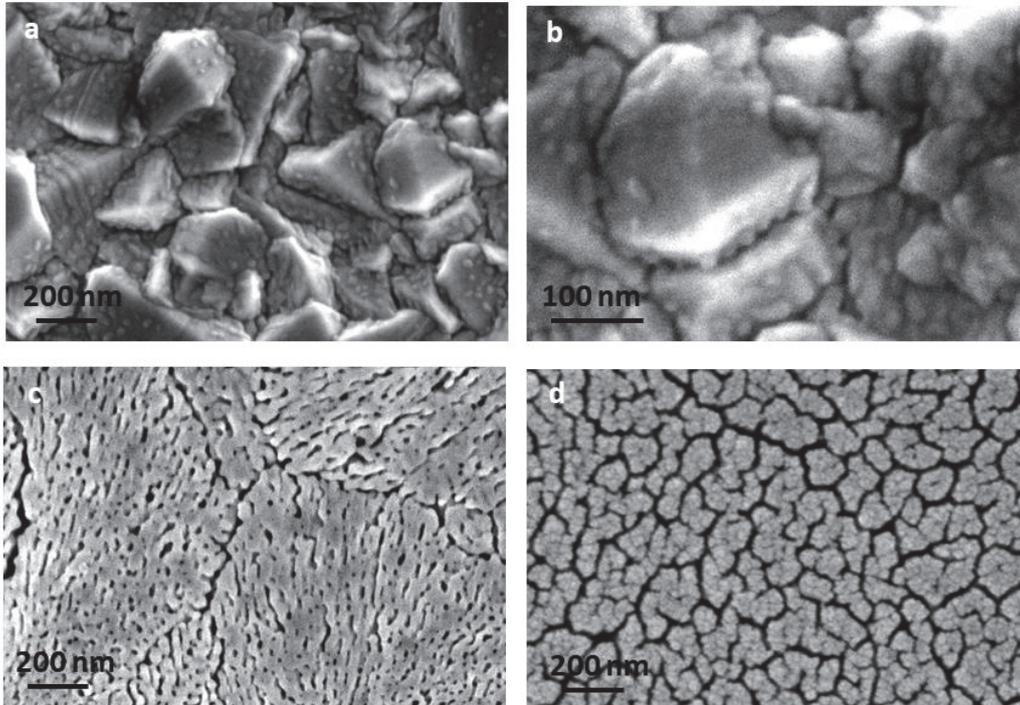


Figure 4-1 : Schéma des 4 étapes de l'élaboration du film et paramètres principaux influençant chaque étape

L'influence des paramètres impliqués dans ces différentes étapes est largement décrite dans le cas de la formation d'un film mésoporeux ordonné de TiO₂⁸⁷ mais plus rarement dans le cas de l'oxyde de fer^{88,197}. Les différents paramètres qui influencent la morphologie finale du film sont listés dans la Figure 4-1 et seront détaillés par la suite. Un seul paramètre était modifié à la fois, dans la mesure du possible. Les différents essais ont été effectués sur substrat de verre puis transposés à un substrat de FTO.

1. Choix du précurseur

Classiquement, la méthode EISA est mise en œuvre avec des précurseurs d'alcoxydes métalliques, tels que Ti(OBu)₄ ou Si(OEt)₄. Dans le cas du fer, l'alcoxyde n'est pas le précurseur privilégié pour la formation d'oxyde de fer. Les différentes synthèses de films minces de Fe₂O₃ utilisent généralement des sels de fer comme précurseur, comme le nitrate de fer, Fe(NO₃)₃·9H₂O ou le chlorure de fer FeCl₃^{88,197}. Pour notre étude, nous avons effectué une première série de tests avec quatre précurseurs différents en nous inspirant de travaux de la bibliographie: Fe(NO₃)₃·9H₂O, Fe(acac)₃⁸⁸, Fe(oleate)¹⁹⁸ et FeCl₃ anhydre. Les différents modes opératoires utilisés pour ces 4 précurseurs sont détaillés dans l'Annexe 3. Les surfactants utilisés ont été les copolymères à bloc P123 ou F127, les solvants sont l'éthanol et/ou l'eau. Pour le dépôt, celui-ci a été effectué par dip coating, sauf pour le précurseur de Fe(oleate), où la quantité préparée était insuffisante. Le dépôt a donc été fait par spin coating. Les conditions de vieillissement et de calcination ont été identiques pour les 4 précurseurs. Les images MEB de la Figure 4-2 présentent les différentes morphologies obtenues selon les différents précurseurs.



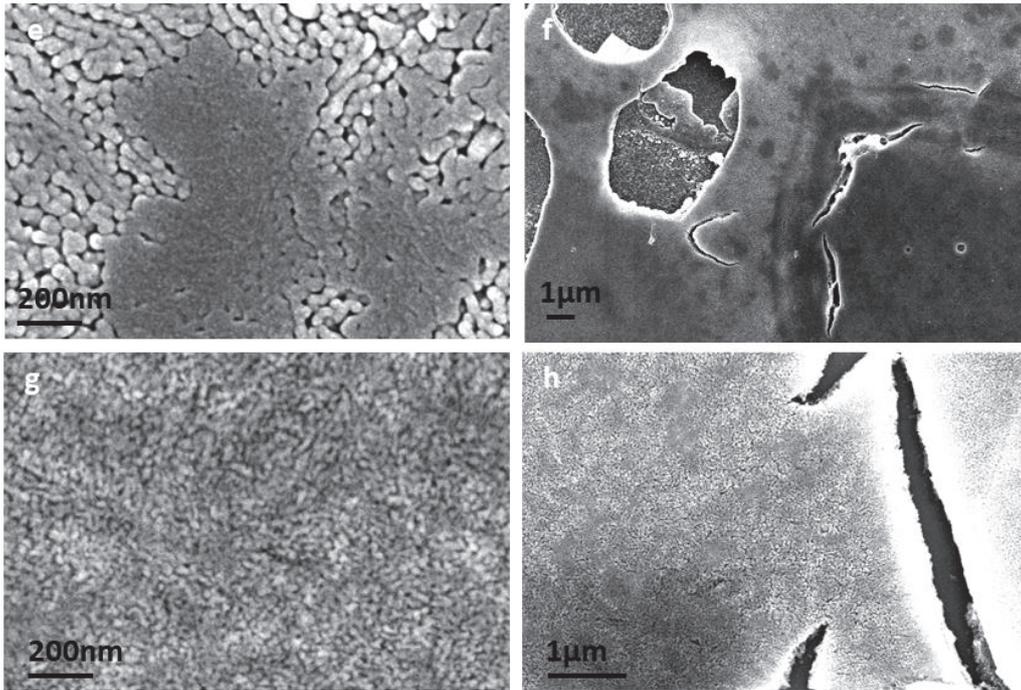


Figure 4-2: Images MEB des dépôts de Fe₂O₃ avec les précurseurs : Fe(acac)₃ (a,b), Fe(oléate) (c,d), FeCl₃ (e,f) et Fe(NO₃)₃.9H₂O (g,h)

Des morphologies très différentes sont obtenues selon le précurseur de fer utilisé. Le dépôt du sol de Fe(acac)₃ par exemple n'a pas conduit à la formation d'un dépôt continu mais à celle de petits grains déposés sur les cristaux de FTO. Un dépôt inhomogène avait également été rapporté dans la littérature⁸⁸. Le dépôt réalisé à partir du complexe Fe(oléate) conduit à un film hétérogène avec une morphologie variable selon la zone observée. Des pores sont clairement visibles (Figure 4-2c) mais des zones extrêmement fissurées sont également présentes (Figure 4-2d). La morphologie est différente de ce qui était obtenue dans la bibliographie¹⁹⁸, ce qui peut s'expliquer par l'ajout d'un tensioactif. Pour les dépôts réalisés avec le précurseur FeCl₃, des zones très abimées sont présentes (Figure 4-2f). En ce qui concerne la porosité (Figure 4-2e), il semble qu'une porosité inter-granulaire existe. Cependant ces zones de porosité s'accompagnent de zones plus sombres dans lesquelles la porosité semble très réduite.

Le film obtenu avec le précurseur de Fe(NO₃)₃.9H₂O présente lui une morphologie intéressante. Les pores observés sont relativement petits, dans la gamme des mésopores. Il présente néanmoins des fissures importantes, mais ces défauts peuvent généralement être éliminés en optimisant les conditions de la synthèse du sol et du dépôt. D'après ces premiers

essais, le précurseur de Fe(NO₃)₃.9H₂O a été identifié comme le plus prometteur et a été retenu pour la suite de l'étude.

2. Etude de la composition du sol

Une fois le précurseur choisi, différents paramètres liés à l'élaboration du sol peuvent être optimisés : nature du tensio-actif, nature du solvant, rapports molaires. Dans l'essai précédent, les ratios molaires étaient de 1/0,01/7/29 pour Fe(NO₃)₃.9H₂O/F127/H₂O/EtOH. Concernant la nature du tensio-actif, le copolymère à bloc F127 a été conservé, suite aux essais précédents, car il conduit à une porosité intéressante.

Il est à noter que les premiers sols synthétisés ne contenaient pas d'eau additionnelle. La synthèse initialement reproduite⁸⁸ utilisait en effet seulement du nitrate de fer Fe(NO₃)₃.9H₂O, le copolymère F127 et de l'éthanol. De gros problèmes de tenue mécanique avaient alors été observés durant nos essais, un simple passage du doigt sur le dépôt étant suffisant pour le détériorer. Cette tenue mécanique a pu être grandement améliorée en ajoutant de l'eau dans le sol. Cette amélioration pourrait être due à la formation d'hydroxydes de fer avant le recuit grâce à la présence d'eau. Différentes quantités d'eau ont donc été testées, de 1 g d'H₂O et 10 g d'EtOH à 5 g de chaque. Les résultats des différents essais étaient globalement similaires, avec légèrement moins de fissures avec 5 g d'H₂O et d'EtOH. Ces proportions ont donc été conservées par la suite.

Des essais d'acidification du sol par ajout d'HCl ont également été menés, en même temps que les tests d'ajout d'eau, dans le but d'améliorer la tenue mécanique. Tout comme avec l'eau, la tenue mécanique a été améliorée. Il a été observé que l'acidification du sol entraîne aussi un allongement des grains formés (Figure 4-3). Ces grains pourraient correspondre à la formation de goethite α -FeOOH¹⁹⁹. Un oxyde poreux peut même être obtenu mais la taille des pores semble légèrement élevée et correspond d'avantage à de la macroporosité. Les essais avec l'acide chlorhydrique ont donc été mis de côté.

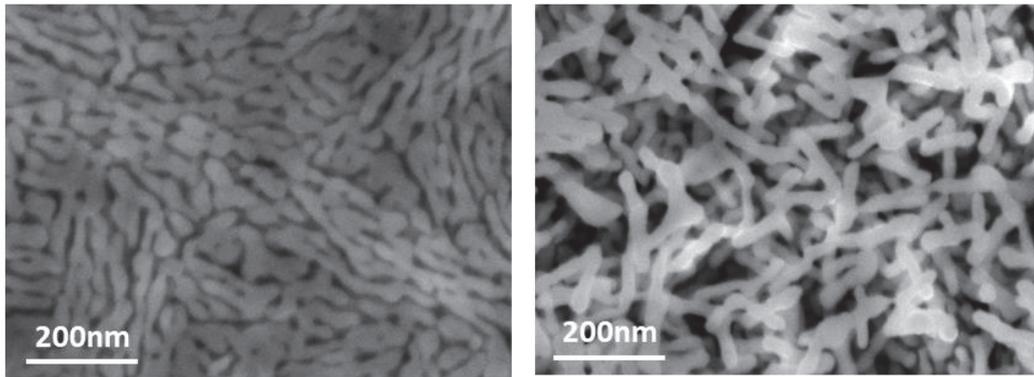


Figure 4-3: Images MEB de deux dépôts à partir de sols de Fer acidifiés à l'acide chlorhydrique.

Le sol conservé pour la suite de ces essais a finalement la composition suivante : Fe(NO₃)₃.9H₂O, F127, H₂O et EtOH, dans les ratios molaires 1/0.01/37/15.

3. Etude des conditions de dépôt par dip-coating

Pour améliorer la qualité des films obtenus, le taux d'humidité et la température ont été contrôlés pour définir les meilleures conditions expérimentales. Les dépôts sont effectués par dip coating. L'appareil de dip-coating a été placé dans une boîte dans laquelle le taux d'humidité peut être modulé. La température n'a pas été modifiée pour les différents dépôts, elle l'a seulement été pour l'étape de vieillissement. En revanche, divers taux d'humidité (RH) ont été testés, ce dernier ayant généralement une influence importante sur la vitesse d'évaporation de la phase aqueuse. L'effet sur la morphologie et l'aspect général du film sont présentés sur la Figure 4-4.

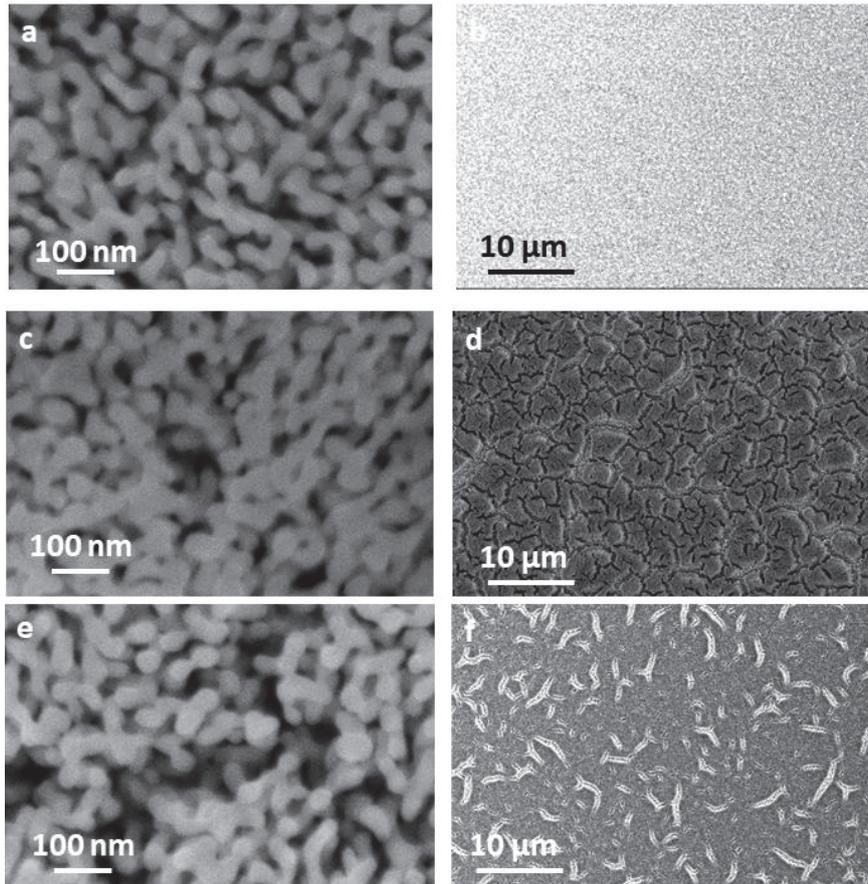


Figure 4-4: Images MEB de dépôts de Fe₂O₃ réalisés avec différents taux d'humidité : RH =50% (a,b), RH=33.5% (c,d) et RH=22% (e,f)

La morphologie du film déposé semble identique, quel que soit le taux d'humidité choisi. En revanche, la présence de fissures varie avec le taux d'humidité. Pour RH=33.5%, des craquelures très importantes peuvent être observées. Celles-ci sont moins présentes à RH=22%, et un film sans fissures semble être obtenu avec un taux d'humidité de 50%. La plus forte teneur en eau peut ralentir le processus d'évaporation et améliorer la formation d'un réseau sans défaut. La quantité non négligeable d'eau présente dans le sol peut donc avoir son importance. Cependant l'effet n'est pas linéaire : la diminution du taux d'humidité ne dégrade pas de façon progressive le film.

Un autre paramètre a été étudié pendant le dépôt par dip coating : la vitesse du retrait du substrat. Différentes vitesses ont été testées pour constater que la morphologie n'était pas impactée par ce paramètre. Les images MEB sont présentées sur la Figure 4-5.

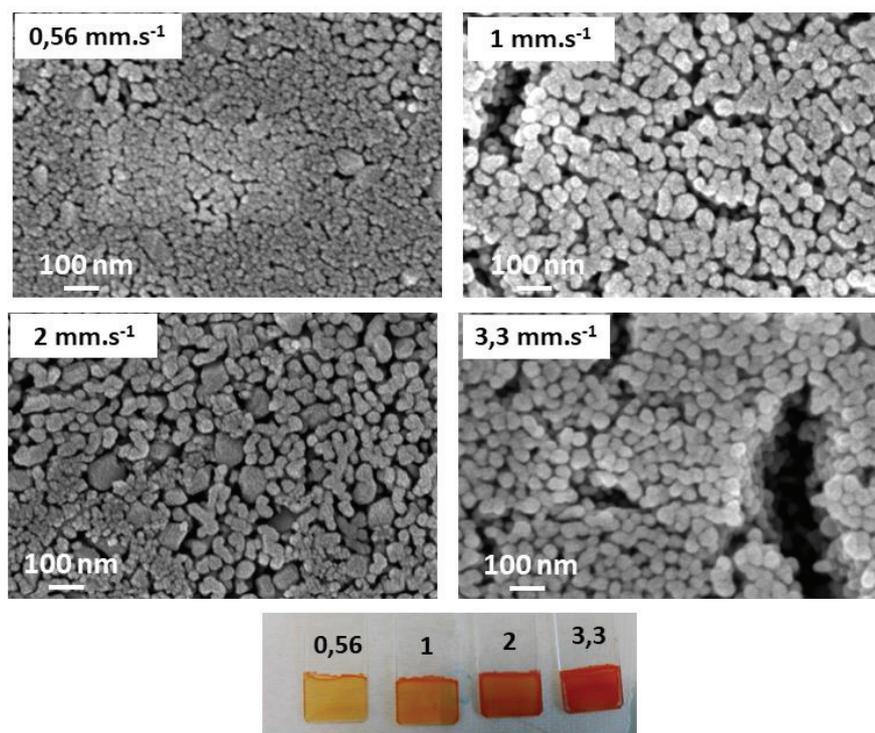


Figure 4-5 : Images MEB de dépôts d'oxyde de fer effectués à différentes vitesses, et photo des dépôts associés

Selon la vitesse de retrait de la lame de verre, la coloration évolue du jaune-orange au rouge-orange. Ce changement de coloration est associé à l'épaisseur déposée : une vitesse plus rapide entraîne un dépôt plus épais²⁰⁰ et donc plus coloré. Au niveau des morphologies, celles-ci restent similaires, excepté pour la vitesse de 0,56 mm.s⁻¹ où les grains semblent légèrement plus petits. Une vitesse de retrait de 2 mm.s⁻¹ a été choisie.

4. Etude des conditions de vieillissement

Trois paramètres clés du vieillissement sont classiquement étudiés : le taux d'humidité, le temps de vieillissement et la température de vieillissement²⁰⁰. Les différentes conditions testées sont regroupées dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Conditions de vieillissement testées pour les films d'oxyde de fer.

| Taux d'humidité | Température | Durée |
|-----------------|-------------------------------|----------------|
| De 5 à 50% | Ambiant ou étuve (40 ou 80°C) | De 1 à 3 jours |

L'impact le plus important a été obtenu en modifiant la température de vieillissement, les autres paramètres ont peu d'influence sur la morphologie film obtenu. Un vieillissement à

l'étuve à 40°C permet d'obtenir des films sans défaut de surface. La Figure 4-6 montre la différence entre un vieillissement en conditions ambiantes ou à 40°C.

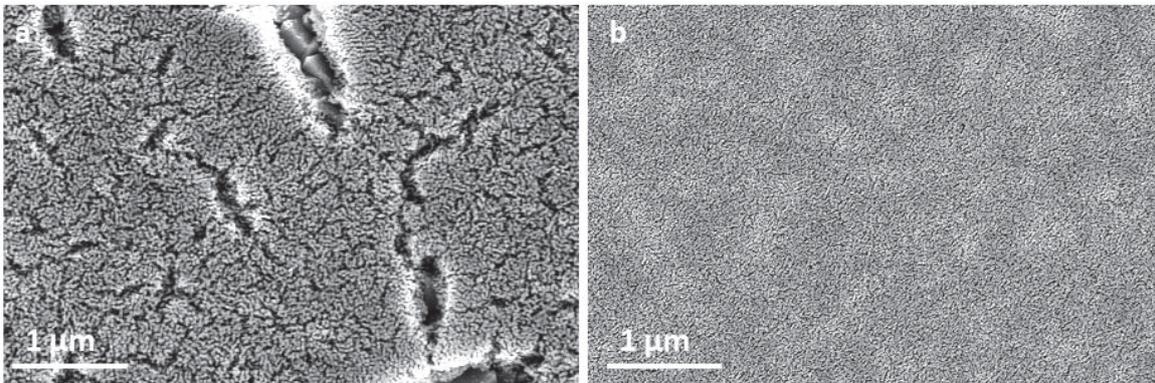


Figure 4-6 : Image MEB des films d'oxyde de fer en fonction de la température de vieillissement (a) à l'air et (b) à 40°C

Le simple changement de température pendant la journée de vieillissement permet de faire disparaître les fissures, très souvent présentes sur les films. Le vieillissement à 40°C, plus simple à mettre en œuvre que le contrôle du taux d'humidité dans la chambre du dip coater, a donc été utilisé dans les essais suivants. Pour plus de simplicité, le taux d'humidité utilisé dans la suite a donc été l'humidité relative ambiante.

5. Etude de la température de vieillissement

Tous les films précédemment montrés avaient été calcinés à 500°C pendant 4 h (rampe 1°C/min). Cette température avait été choisie d'après l'analyse thermique (ATG) du résidu obtenu par évaporation du sol (Figure 4-7) : deux pertes de masses sont observées en ATG pour le composite oxyde de fer-copolymère, la première (1.5%) vers 100°C correspond à la perte de l'eau résiduelle tandis que la deuxième et principale perte de masse (72% de la masse initiale) est perdue entre 150°C et 400°C. Cette perte de masse s'accompagne d'un fort pic exothermique en DSC. Elle correspond à la calcination du polymère²⁰¹. La décomposition du polymère seul se produit vers 250°C, soit une température inférieure à celle mesurée dans le composite oxyde de fer-copolymère.

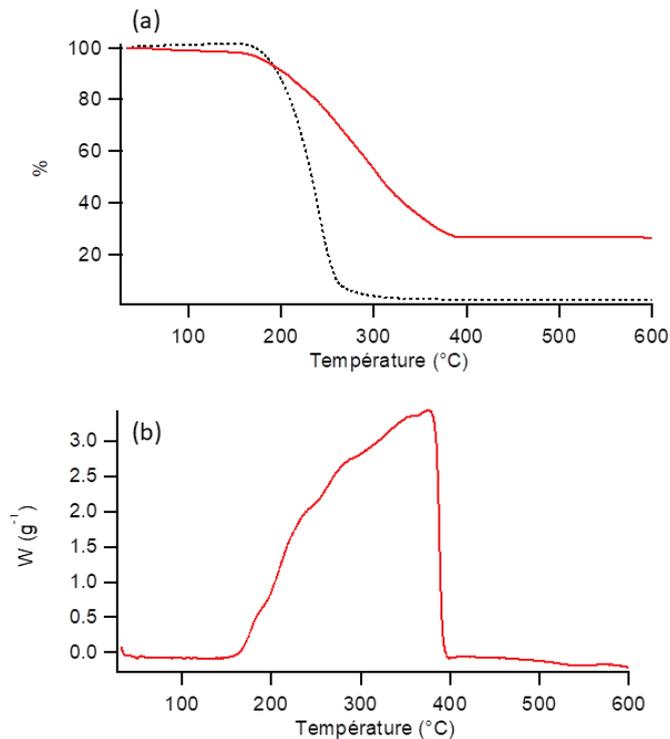


Figure 4-7: ATG (a) et DSC (b) du résidu obtenu par évaporation du sol; en pointillé noir, l'ATG du polymère P123 seul

Cette ATG montre qu'à 500°C, la perte de masse due à la calcination du polymère et à la formation de Fe₂O₃ est achevée. Pour étudier l'influence de la température de calcination sur la morphologie et la structure du film obtenu, deux autres températures ont été testées : 300 et 700°C. A 300°C, la perte de masse principale observée n'est pas achevée, donc il est possible que le matériau obtenu ne soit pas Fe₂O₃ mais un oxyhydroxyde de fer avec la présence de résidus carbonés. Cependant, pour préserver la mésoporosité, il est nécessaire de ne pas utiliser des températures trop élevées, d'où le choix d'une température de 300°C. A 700°C, un phénomène décrit dans la littérature pourrait être intéressant pour nos futurs essais en PEC. En effet, à partir de 700°C, il se produit une migration des ions étain Sn⁴⁺ du substrat FTO dans la matrice de Fe₂O₃, et dont la propriété remarquable est d'améliorer ses propriétés photoélectrochimiques⁶³. Une température légèrement supérieure (750°C) a été envisagée pour améliorer la migration de ces ions. Cependant, les substrats de verre ou de FTO déposé sur verre commencent à fluer dès 700°C, rendant des études à des températures supérieures compliquées. Dans l'idéal, des substrats de FTO déposés sur quartz auraient dû être utilisés pour des études à plus haute température. Les échantillons doivent être positionnés à l'horizontal pour que le substrat demeure plan et soit utilisable dans le montage de PEC.

Les trois dépôts d'oxyde de fer traités aux différentes températures sont présentés sur la Figure 4-8.

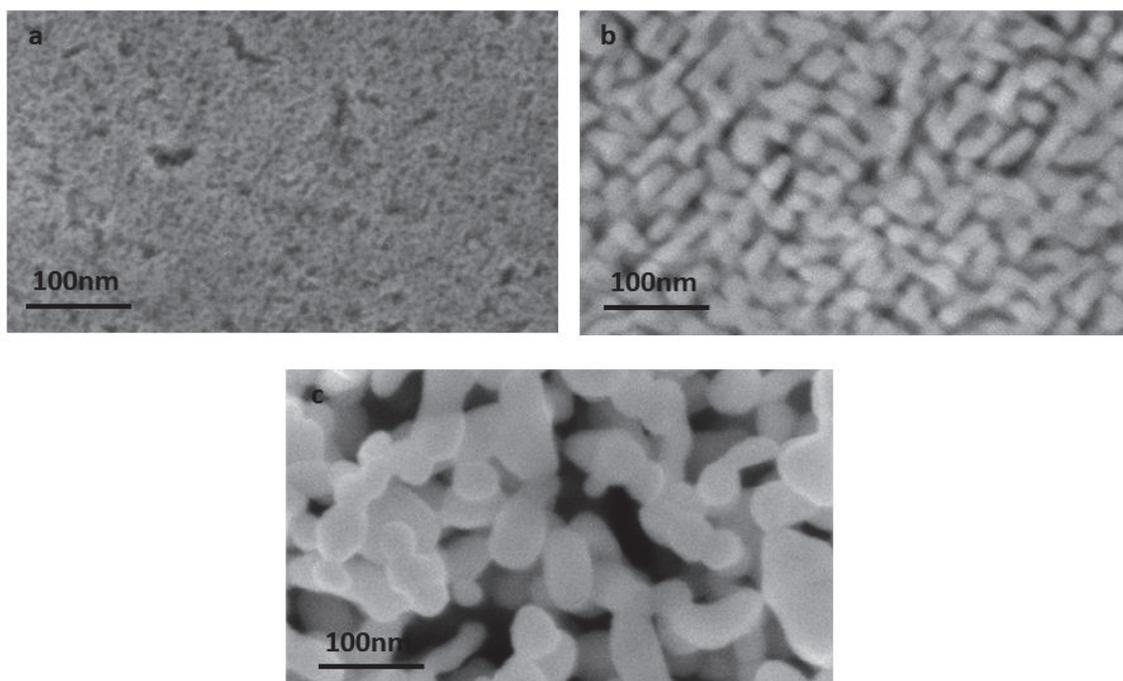


Figure 4-8 : Image MEB de films d'oxydes de fer traités à différentes températures (a) 300°C, (b) 500°C et (c) 700°C

Comme attendu, la morphologie est très variable selon la température de calcination. A 300°C, une mésoporosité est clairement observée. La taille des grains de Fe₂O₃ augmente avec la température de calcination, menant peu à peu à un film macroporeux à 700°C.

6. Récapitulatif des différentes conditions testées

A la suite de tous ces essais, les conditions optimales pour obtenir un film mésoporeux d'oxyde de fer sont réunies dans le Tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Récapitulatif des conditions choisies pour la formation de film mésoporeux d'oxyde de fer.

| | |
|-------------------------------------|--|
| Précurseur choisi | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O |
| Tensio-actif | Copolymère à bloc F127 |
| Rapport molaire | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/F127/H ₂ O/EtOH 1/0.01/37/15 |
| Conditions du dépôt | Vitesse de retrait: 2 mm.s ⁻¹ Température et taux d'humidité ambiant |
| Conditions du vieillissement | Etuve à 40°C pendant 1jour |
| Calcination | 300°C pendant 4 h (rampe 1°C/min) |

La texture mésoporeuse est obtenue pour T=300°C seulement mais les films préparés à 500 et 700°C présentent l'intérêt d'être cristallisés en hématite, ce qui peut avoir de l'importance pour les études PEC. Les 3 températures de calcination ont donc été conservées pour permettre une étude comparative.

II. Caractérisations des films de Fe₂O₃

Des caractérisations ont été réalisées sur des poudres obtenues par traitement thermique à 300, 500 et 700°C du solide obtenu après évaporation du sol. Les volumes poreux et la distribution de tailles des pores ont pu être déterminés par adsorption/désorption d'azote sur les poudres de Fe₂O₃ traitées aux différentes températures. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont présentées sur la Figure 4-9.

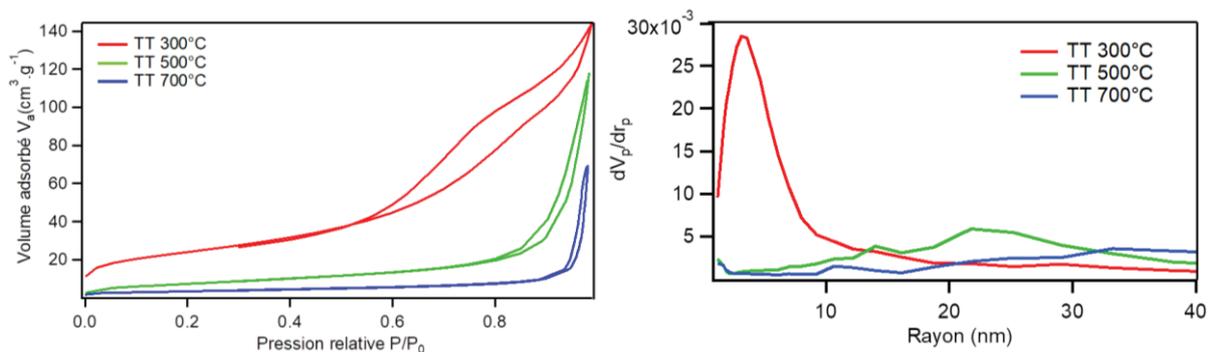


Figure 4-9 : Isothermes d'Adsorption/Désorption d'azote et distribution d'adsorption BJH des poudres de Fe₂O₃ chauffés à 300°C (rouge), 500°C (verte) et 700°C (bleue)

A 300°C, une isotherme de type IV est observée avec une hystérésis, caractéristique d'un échantillon mésoporeux. Le rayon des pores est de 3.7 nm. La forme des isothermes mesurées pour les poudres traitées à 500°C et 700°C montre une absence de mésoporosité et des tailles de pores plus importantes. Les différentes données texturales obtenues sont réunies dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Données texturales obtenues pour les poudres d'oxyde de fer traitées à 300, 500 et 700°C

| Température de calcination | 300°C | 500°C | 700°C |
|---|-------|-------|-------|
| Surface spécifique (cm ² /g) | 86 | 28 | 12 |
| Volume mésoporeux (cm ³ /g) | 0.21 | 0.18 | 0.10 |
| Porosité estimée (%) | 53 | 48 | / |
| Diamètre des pores (nm) | 7 | 42 | / |

Le taux de porosité du Tableau 4-2 a été estimé en considérant dans nos films une masse volumique de Fe₂O₃ de 5.24 g/cm³, qui correspond à celle de l'hématite pure. L'idéal aurait été de mesurer cette valeur avec un pycnomètre. Le taux de porosité présenté ici est donc une valeur sûrement surestimée. La surface spécifique et les volumes mésoporeux diminuent progressivement lorsque la température de calcination augmente. La taille moyenne des pores augmente avec l'augmentation de température (de 300°C à 500°C). Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la bibliographie : quand la température augmente, l'hématite cristallise, la taille des cristallites augmente et le volume mésoporeux diminue²⁰². Les mesures en diffraction des rayons X de ces différentes poudres (non montrées ici) ont montré qu'à 300°C et 500°C, deux phases sont formées : la maghémite γ -Fe₂O₃ et l'hématite α -Fe₂O₃. A 700°C, seule l'hématite est encore présente. La cristallinité des films d'oxydes de fer varie entre 300°C et 700°C (Figure 4-10).

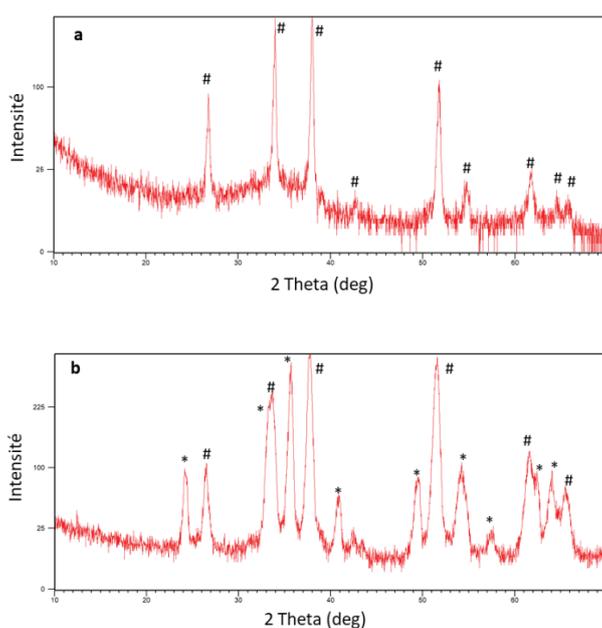
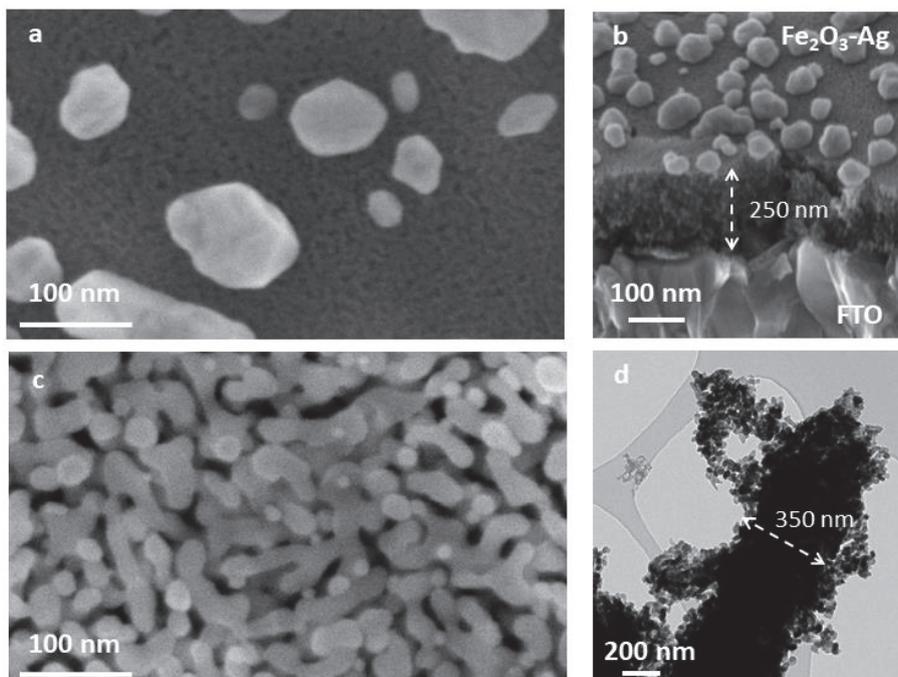


Figure 4-10 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des films de Fe₂O₃ calciné à 300°C (a) et 700°C (b) (* correspond à l'hématite Fe₂O₃ et # correspond à la cassitérite SnO₂)

Les diffractogrammes de rayons X en incidence rasante montrent qu'à 300°C, la seule phase observée correspond à la cassitérite (SnO₂), à cause du substrat de FTO. A 500°C et 700°C, la présence d'hématite α -Fe₂O₃ est confirmée. Les diffractogrammes des échantillons chauffés à 500 et 700°C étant semblables, seul celui du film traité à 700°C est montré ici. Les raies sont légèrement plus fines à 700°C qu'à 500°C mais les raies de l'hématite sont présentes dans les deux cas.

III. Formation du composite Fe₂O₃-Ag_{NP} et caractérisations

La formation du composite Fe₂O₃-Ag_{NP} a été effectuée par la même méthode que celle employée pour TiO₂-Ag_{NP}. Le film d'oxyde de fer est plongé dans une solution d'argent ammoniacal puis dans une solution de formaldéhyde. La couleur du film évolue alors de l'orange au marron. Cependant, selon la température de calcination du film, l'imprégnation des ions Ag⁺ n'est pas identique, comme indiqué sur la Figure 4-11. Des valeurs complémentaires (taille des particules, pourcentage atomique d'argent, épaisseur) sont données dans le Tableau 4-4.



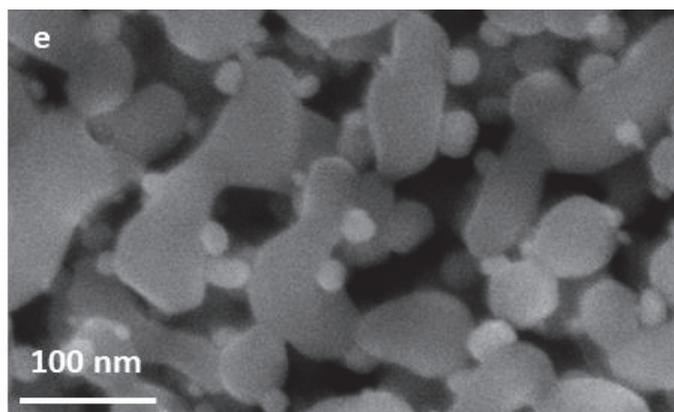


Figure 4-11 : Images MEB et TEM des composites oxydes de fer-NP(Ag), à partir de films traités à 300°C (a,b), 500°C (c,d) et 700°C (e)

Tableau 4-4 : Tailles et % atomique d'Ag selon les températures de calcination du film de Fe₂O₃ (d'après les données de MEB/EDX)

| Température de traitement du film d'oxyde | 300°C | 500°C | 700°C |
|---|----------------|--------------|--------------|
| Taille moyenne des particules d'argent (nm) | 55 +/- 25nm | 17.5 +/- 5nm | 16 +/- 5nm |
| Gamme de tailles (nm) | De 10 à 150 nm | De 5 à 35 nm | De 5 à 35 nm |
| %Ag (atomique) en EDX | 3.9 | 2.4 | 1.8 |
| Epaisseur | 250 nm | 350 nm | / |
| Rapport atomique Ag/Fe | 0.23 | 0.13 | 0.1 |
| % de l'Ag en surface | 90 | 6 | / |

La morphologie et la structure du film d'oxyde semble avoir une forte influence sur la taille des particules d'argent obtenues. En effet, avec un oxyde de fer mésoporeux amorphe obtenu à 300°C, une forte agrégation en surface des particules d'argent est constatée (Figure 4-11a et b). Le calcul du pourcentage d'argent en surface, par rapport à la quantité d'argent total, donne une valeur de 90% : une grande majorité de l'argent est présent à la surface. L'imprégnation des ions Ag⁺ en profondeur est donc peu efficace, et la taille des particules d'argent en surface peut atteindre jusqu'à 150 nm. Il est possible que des résidus de carbone, provenant du tensioactif, empêchent le mouillage et limite l'adsorption des ions Ag⁺ à la surface de l'électrode.

A partir des films cristallisés Fe₂O₃ à 500 et 700°C, la morphologie des composites ressemble plus à ce qui était observé dans le cas de TiO₂ : des NPs d'argent d'environ 16-17 nm se forment et sont réparties de façon homogène sur l'échantillon. A 500°C, 6% de l'argent est présent en surface. Pour 700°C, ce calcul n'a pas pu être effectué car l'épaisseur du film n'était pas connue. Pour les deux autres films, l'épaisseur a pu être déterminée grâce à des images MEB et TEM d'échantillons grattés (Figure 4-11b et d).

Pour avoir une idée de la taille des NPs d'argent dans l'épaisseur du film, de l'imagerie TEM a été effectuée sur l'échantillon calciné à 500°C (Figure 4-12).

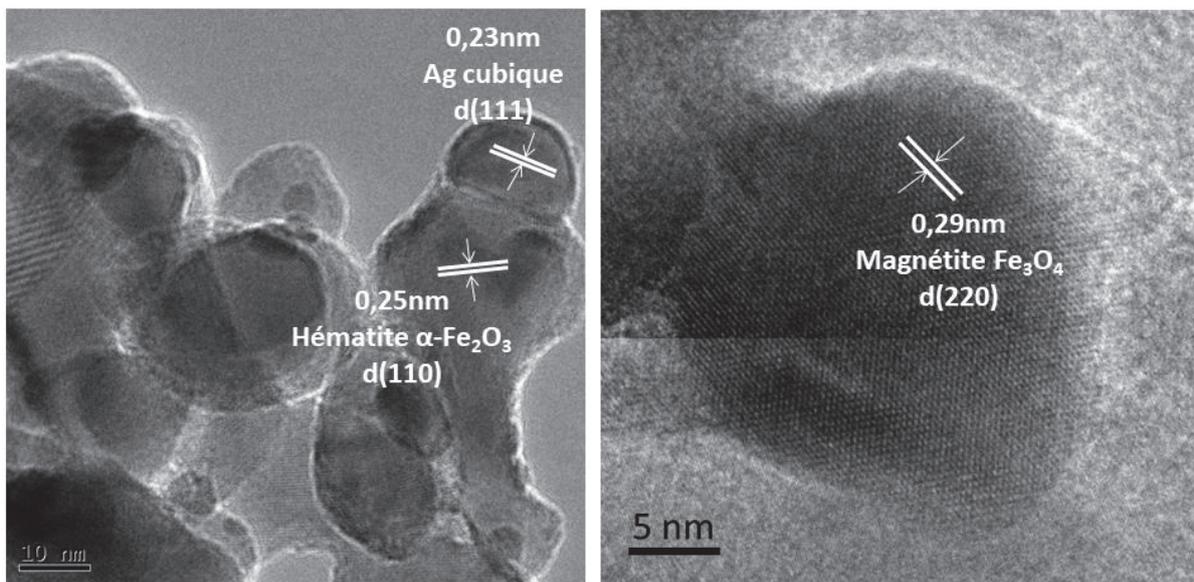


Figure 4-12 : Images HRTEM de l'échantillon de Fe₂O₃ traité à 500°C

La distinction entre l'oxyde de fer et l'argent est plus difficile que dans le cas du TiO₂-Ag_{NP} car le contraste est ici moins prononcé. Le nombre de particules mesuré n'est pas suffisant pour effectuer une moyenne, mais des particules de 4 à 20 nm ont été mesurées. Concernant la cristallinité de l'argent, celui-ci est présent sous forme cubique, avec des franges parallèles de 0.235 nm, correspondant à la distance entre plans d(111).

Des franges parallèles de 0.29 et 0.25 nm ont également été mesurées à plusieurs reprises sur cet échantillon. Elles semblent correspondre à de la magnétite Fe₃O₄, les franges à 0.29 nm correspondant à la d(220) et les franges à 0.25 nm correspondant à la d(311). Les franges à 0.25 nm peuvent également correspondre à la d(110) de l'hématite. D'après les

diagrammes de DRX faits sur l'échantillon traité à 500°C, l'hématite est attendue, alors que la magnétite n'était pas observée.

Une mesure de diffraction des rayons X à incidence rasante a été effectuée sur cet échantillon de Fe₂O₃-AgNP traité à 300 et 500°C pour confirmer la présence d'argent cubique et déterminer la structure de l'oxyde de fer (Figure 4-13).

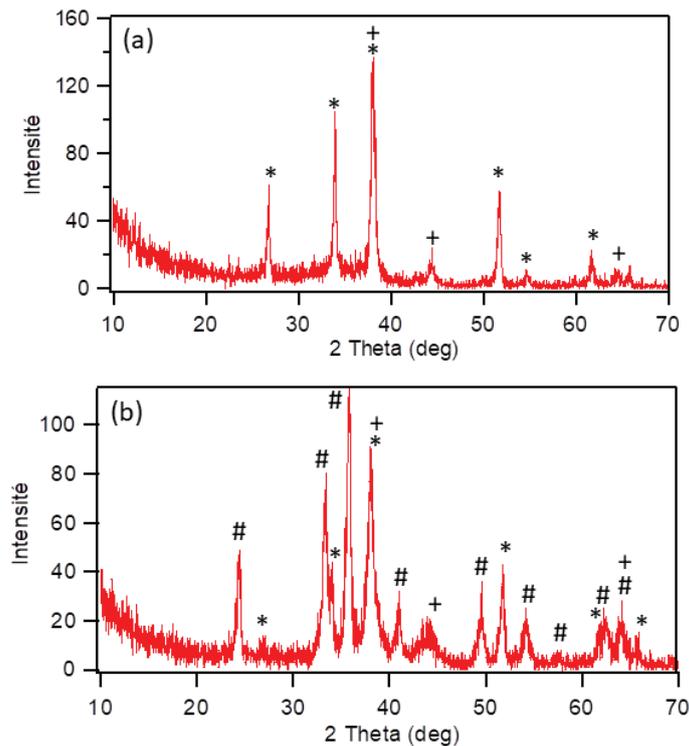


Figure 4-13 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante du film Fe₂O₃-AgNP traité à 300°C (a) et 500°C (b). # correspond à l'hématite Fe₂O₃, * correspond à la cassitérite SnO₂ et + correspond à l'argent cubique.

A 300°C, la seule différence avec le film d'oxyde de fer est l'apparition des raies caractéristiques de l'argent cubique à 38.2° et 44.4° (Fiche 01-087-0720). Dans l'échantillon calciné à 500°C, trois phases cristallines se distinguent. Tout d'abord, la cassitérite SnO₂ (Fiche 01-077-0451), liée à la présence du FTO, est mesurée. De l'hématite α-Fe₂O₃ (Fiche 01-088-2359) est également clairement présente. Enfin, de l'argent cubique est observé grâce à ses deux pics caractéristiques à 38.2° et 44.4°. Cette analyse ne montre plus la présence de magnétite, qui avait été observée en microscopie électronique en transmission.

Concernant l'absorption de ces échantillons, celle-ci est différente selon les températures de calcination et la présence ou non de NPs d'Ag (Figure 4-14).

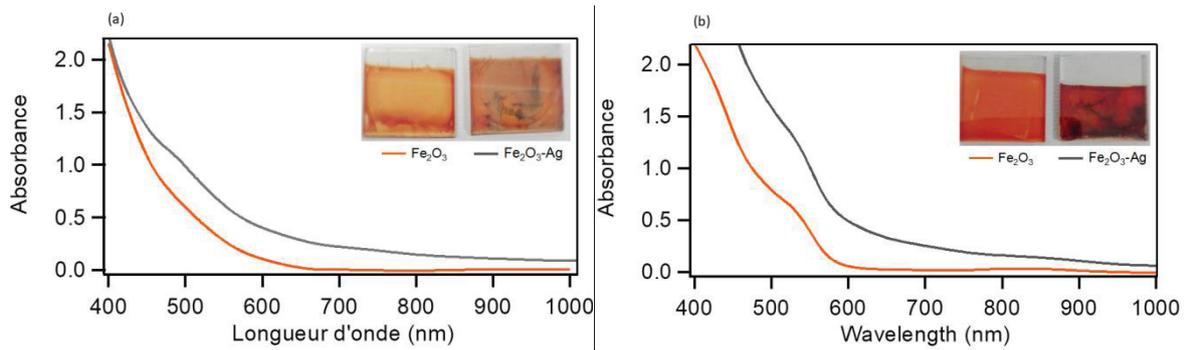


Figure 4-14 : Spectres d'absorption UV-Vis du film de Fe₂O₃ et du composite Fe₂O₃-Ag_{NP} traités à 300°C (a) et 500°C (b) et photos correspondantes

A 300°C, le film obtenu est orange pâle. Il absorbe dans la zone 300-600 nm, puis son absorbance devient inexistante après 600 nm. L'ajout des particules d'argent augmente légèrement cette absorption, et le film devient marron pâle.

A 500°C, le film poreux de Fe₂O₃ présente une plus forte absorption dans le domaine visible. L'ajout d'argent induit une augmentation de l'absorption dans le domaine du visible mais les films sont trop absorbants pour pouvoir identifier le pic du plasmon, attendu autour des 400 nm. Des mesures complémentaires en réflexion diffuse seraient à faire pour voir ce pic.

Selon les températures de traitements, les composites obtenus sont donc différents. A 300°C, la matrice de fer présente une mésoporosité importante, avec une taille de pores de 7 nm. Mais le film obtenu n'est pas cristallisé et des particules d'argent de structure cubique s'accumulent majoritairement en surface, en agrégats d'une centaine de nanomètres. L'introduction de ces particules d'argent ne contribue que faiblement à l'absorption dans le visible de l'échantillon. A 500°C, le film est composé majoritairement de l'hématite α -Fe₂O₃, avec une taille de pores importante (40 nm). Les NPs d'argent semblent insérées de façon homogène dans l'échantillon et font en moyenne 16-17 nm. 6% de cet argent est présent en surface, le reste se situe dans les pores. Les analyses par diffraction des rayons X et TEM montrent que l'argent est présent sous forme cubique. L'absorption dans le visible est forte, et est augmentée par la présence des NPs d'argent. A 700°C, le film est clairement macroporeux. Comme dans l'échantillon à 500°C, les NPs d'argent ont une taille moyenne de 16-17nm. Chaque composite possède donc ses caractéristiques propres (Tableau 4-5) et ils seront étudiés en PEC.

Tableau 4-5 : Tableau récapitulatif de quelques caractéristiques des composites Fe₂O₃-Ag_{NP}

| Température | 300°C | 500°C | 700°C |
|---|-------------|---|---|
| Phase cristalline de Fe ₂ O ₃ | Amorphe | α-Fe ₂ O ₃ Hématite | α-Fe ₂ O ₃ Hématite |
| Volume mésoporeux (cm ³ /g) | 0.21 | 0.18 | 0.1 |
| Taille moyenne des particules d'argent | 55 +/- 25nm | 16-17nm | 16-17nm |

IV. Etude photo-électrochimique du film poreux de Fe₂O₃-Ag_{NP}

Une fois les échantillons prêts, les études PEC peuvent être entreprises. Dans le cas des films de Fe₂O₃ et Fe₂O₃-Ag_{NP}, différentes questions se posent :

- Quel impact a la température de calcination sur la réponse électrochimique ?
- Quel est l'effet de la lumière ?
- Quel est l'effet de l'ajout des NPs d'Ag ?
- Quelle est la stabilité des NPs d'Ag ?
- En quoi la matrice d'oxyde de fer modifie-t-elle le comportement électrochimique de l'argent ?

Les différentes expériences présentées par la suite ont été réalisées pour tenter de répondre à toutes ces questions, et à celles qui ont pu se poser suite à des expériences. Pour une comparaison plus simple des expériences, celles-ci ont été réalisées dans le même électrolyte (Na₂SO₄ 1M). En voltamétrie cyclique, des cycles entre -0.5 V à 0.5 V à 100 mV/sec sont effectués, sauf indication contraire.

1. Réponse électrochimique des électrodes Fe₂O₃ traitées à différentes températures

Les différentes allures obtenues en voltamétrie cyclique pour les films de Fe₂O₃ sont présentées sur la Figure 4-15.

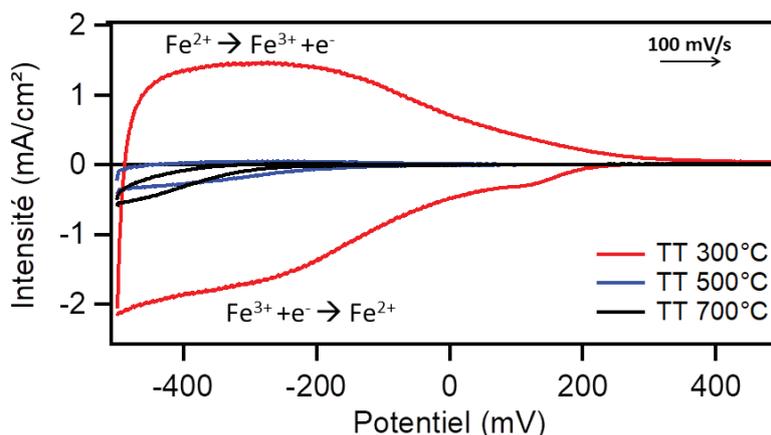
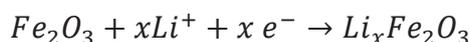


Figure 4-15 : Voltamétrie cyclique de l'électrode Fe₂O₃ traitée à 300°C (rouge), 500°C (bleu) et 700°C (noir) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Un courant est observé entre -500 mV et 0 mV pour les différents échantillons. Celui-ci a été attribué à la réaction rédox du couple Fe(III)/Fe(II)^{203,204}. La réponse électrochimique de l'échantillon traité à 300°C se démarque des deux autres. La forte intensité observée pour l'électrode traitée à 300°C entre -0,5V et 0V fait penser à un comportement pseudo-capacitif²⁰⁵⁻²⁰⁷. Si cette réaction rédox s'accompagne d'un changement de couleur, le matériau est de plus électrochrome. L'électrochromisme est généralement étudié dans un électrolyte contenant des ions Li⁺, comme montré dans l'équation suivante :



Une étude plus approfondie du caractère électrochrome et pseudo-capacitif de l'échantillon de Fe₂O₃ traité à 300°C n'a pas pu être effectuée mais elle serait envisageable.

2. Réponse photo-électrochimique des électrodes Fe₂O₃ traitées à différentes températures

Pour étudier si la lumière a un effet sur le comportement électrochimique de ces électrodes, les mesures ont été effectuées en potentiel à circuit ouvert (Open Circuit Potential OCP) et en chrono-ampérométrie (CA). Durant les mesures d'OCP, la variation du potentiel est mesurée en fonction du temps. L'application d'une irradiation pendant cette mesure permet d'observer si la lumière a une influence sur le potentiel. Un exemple est présenté sur la Figure 4-16 pour l'échantillon de Fe₂O₃ traité à 500°C.

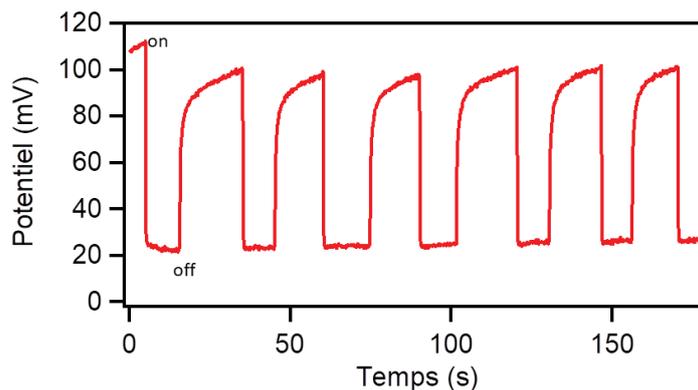


Figure 4-16 : OCP de l'électrode de Fe₂O₃, traitée à 500°C, avec alternance on/off de la lumière blanche (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M)

L'effet de la lumière est clairement visible sur le potentiel mesuré et semble stable dans le temps. Lorsque la lumière blanche est allumée, une chute du potentiel d'environ 75 mV est observée. Quand la lumière est arrêtée, le potentiel reprend sa valeur initiale. Cet effet s'observe aussi sur les électrodes préparées à différentes températures. Les valeurs de la variation du potentiel sont regroupées dans le Tableau 4-6.

Tableau 4-6 : Variation du potentiel (OCP) sous lumière blanche en fonction de la température de calcination

| Température de calcination | 300°C | 500°C | 700°C |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| Δ Potentiel (mV) | 10-15 | 75 | 60 |

La chute du potentiel est donc la plus élevée pour l'échantillon traité à 500°C suivie de celui calciné à 700°C. Pour l'échantillon calciné à 300°C, l'effet est plus faible, probablement en raison du caractère amorphe de l'oxyde de fer. L'équipe de J. Krysa²⁰⁸ avait étudié aussi la réponse en OCP d'un film de Fe₂O₃ calciné entre 600°C et 750°C sous différentes irradiations (365 nm ou 404 nm). La chute de potentiel observée pour l'échantillon traité à 600°C est de 50 mV sous 365 nm et de 150 mV sous 404 nm, soit des valeurs similaires à celles présentées ici.

L'effet de l'irradiation lumineuse a également été observé en chrono-ampérométrie (CA). Les échantillons ont été irradiés sous lumière blanche pendant une CA à 0.5 V. La Figure 4-17 montre la réponse de l'échantillon chauffé à 500°C.

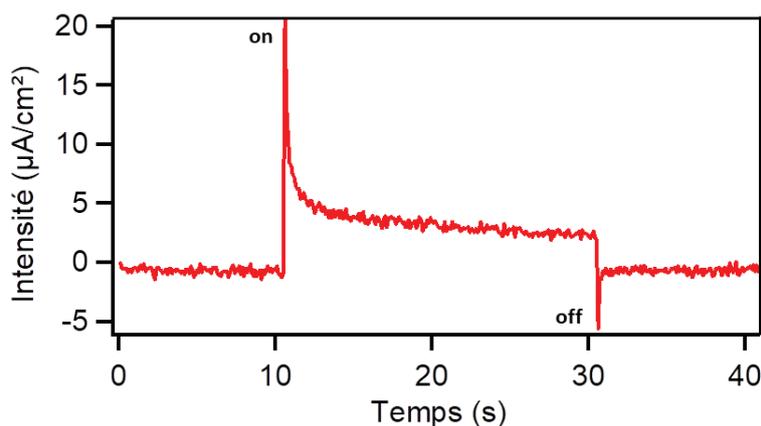


Figure 4-17 : Chrono-ampérométrie à 0.5 V de l'électrode Fe₂O₃ traitées à 500°C sous irradiation par lumière blanche (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M)

L'allure pour les trois échantillons est globalement la même : Lorsque la lumière s'allume, un pic de photo-courant est instantanément mesuré et correspond à un flux de trous vers la surface. Un état stationnaire est ensuite atteint grâce à la recombinaison des trous par un flux d'électrons. Le courant cathodique mesuré lorsque la lampe est éteinte est dû au flux continu d'électrons qui parvient à la surface alors que les trous sont déjà recombinaisonnés^{63,209}.

L'effet de l'irradiation reste faible : pour l'échantillon chauffé à 500°C, un photo-courant d'environ 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ est observé. Pour l'échantillon chauffé à 300°C, le photo-courant est encore plus faible (inférieur à 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et celui à 700°C présente un photo-courant légèrement inférieur à 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ces valeurs sont similaires à celles présentées par l'équipe de Y. Morinaga²¹⁰, où des photo-courants de 1 à 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ étaient obtenus pour un potentiel de 0.5 V dans un électrolyte acide.

3. Réponse électrochimique du composite Fe₂O₃-Ag_{NP}

L'ajout de NPs (ou particules) d'Ag dans la matrice d'oxyde de fer modifie la réponse en EC dans la gamme étudiée (-500 mV à 500 mV). Les Figures 4-18a, b et c présentent les voltamétries cycliques des différents échantillons de Fe₂O₃-Ag_{NP}.

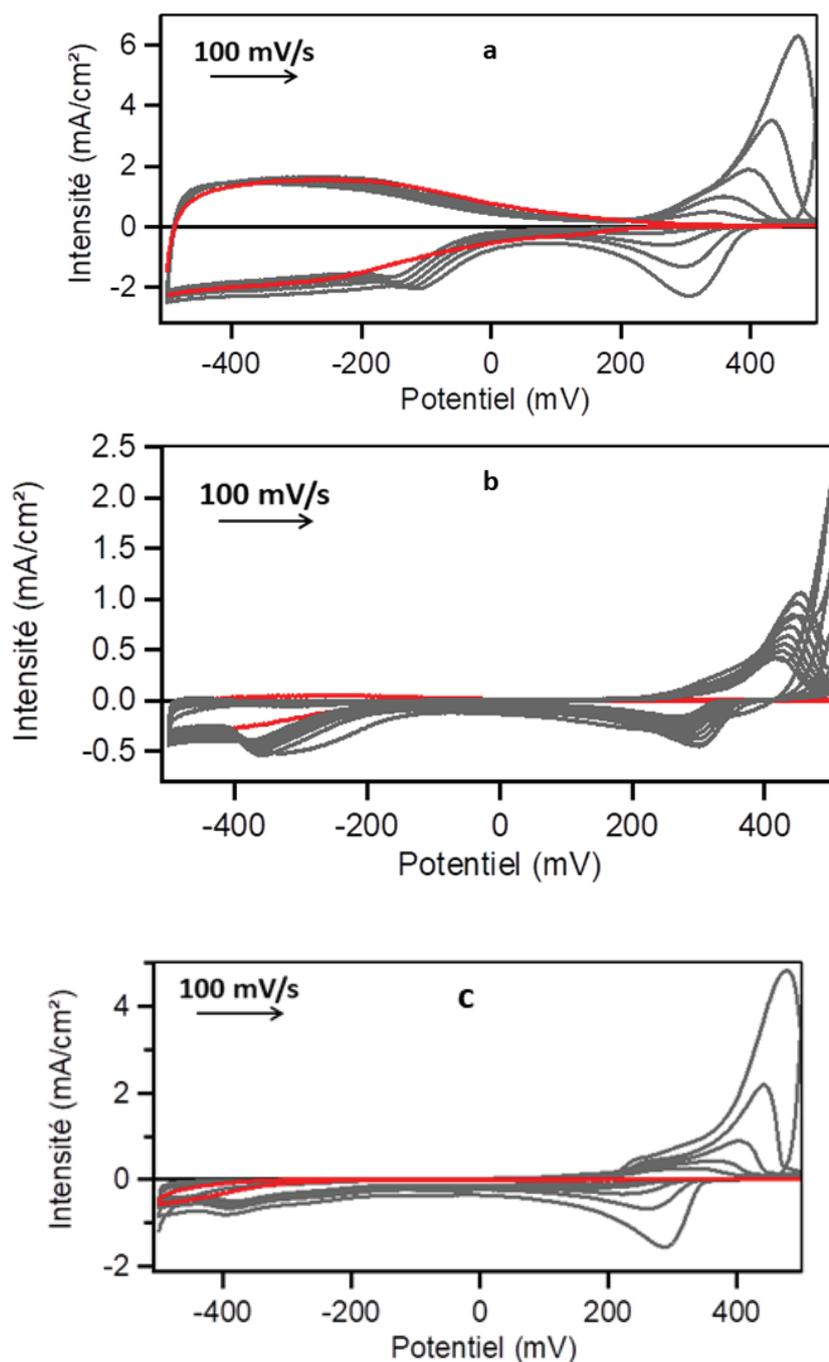


Figure 4-18 : Voltamétrie cyclique des électrodes de Fe₂O₃ (rouge) et Fe₂O₃-AgNP (gris), traitées à 300°C (a), 500°C (b) et 700°C (c) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Pour les trois températures de traitement thermique, les pics classiques d'oxydation et de réduction de l'argent sont présents ($\text{Ag}^0 \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$). L'oxydation d'Ag en Ag^+ se produit à un potentiel légèrement supérieur à 400 mV. Pour l'échantillon calciné à 500°C, un second pic d'oxydation semble débiter à 500 mV pendant les premiers cycles. Il est possible dans les

deux autres cas que ce second pic existe également, et soit décalé au-delà 500 mV, donc non observé dans nos conditions.

L'ajout de l'argent dans la matrice de fer entraîne l'apparition de deux pics de réduction. Le premier, situé vers 300 mV, est associé à la réduction des ions Ag⁺ en Ag(0). Contrairement au composite TiO₂-Ag_{NP}, ce pic de réduction ne semble pas retardé dans cette électrode. La présence du second est plus surprenante. Il est situé vers -120 mV pour l'échantillon calciné à 300°C et vers -360 mV pour les deux autres échantillons. La présence de ce pic de réduction avait déjà été observée à plusieurs reprises dans des échantillons d'hématite. Ce pic est généralement attribué à une réduction irréversible de Fe³⁺ en Fe²⁺ ^{211,212}. La forme de ce pic semble de plus sensible au type d'oxyde de fer et à l'environnement. L'équipe de F. Souza attribue ce pic à l'adsorption de groupements OH⁻ à la surface de l'électrode d'hématite ^{213,214}.

Il est intéressant de noter dans notre cas que la présence d'argent semble nécessaire à l'apparition de ce pic. Pour comprendre la provenance de ce pic, différentes expériences ont été mises en place et il en est ressorti plusieurs observations :

- Le pic de réduction n'est pas associé à un pic d'oxydation : le processus est irréversible
- Ce pic de réduction reste intense même lorsque les pics rédox « classiques » de l'argent (Ag⁰ ↔ Ag⁺ + e⁻) ont disparu. En mettant en œuvre des cycles hors de la zone rédox de l'argent (de -500 mV à 0 mV), ce signal est toujours observé.
- La diminution du pH entraîne un décalage de ce pic vers les valeurs positives : Le passage d'un pH de 6.7 à 4.2 (Δ=2.5) déplace le pic vers les valeurs positives de 150 mV
- La concentration en électrolyte (1 M ou 0.1 M) n'a pas d'impact sur ce pic
- La nature de l'électrolyte (NaNO₃ ou Na₂SO₄) change légèrement la position du pic de réduction mais celui-ci est toujours présent. Les ions sulfates ne sont donc pas à l'origine de ce pic.
- Le bullage d'Ar dans l'électrolyte pour éliminer la présence d'O₂ ne modifie rien : le signal n'est donc pas lié à la réduction d'O₂.

D'après ces diverses observations, une nouvelle hypothèse a pu être proposée : la réaction de réduction du Fe(III) en Fe(II) serait catalysée par l'argent et mènerait à l'apparition de ce nouveau pic de réduction. Cette réaction peut s'écrire de la manière suivante :



La catalyse par l'argent expliquerait que l'argent soit nécessaire pour observer ce signal. Le décalage vers des valeurs positives de potentiels avec un pH acide correspond également : la présence d'ions H⁺ facilite la réaction. Aussi, la variation du potentiel de ce pic de réduction en fonction de la morphologie et/ou de la structure cristalline (300°C vs 500/700°C) peut s'expliquer ici. L'électrode traitée à 300°C ne contient pas d'hématite mais une autre forme d'oxyde de fer, sans doute peu cristallisée, plus facile à réduire d'où le décalage vers des potentiels plus élevés de ce pic.

Concernant le comportement électrochimique de l'argent, la présentation des 5 premiers cycles en voltamétrie cyclique permet d'avoir une première idée de l'évolution des NPs d'argent. Comme dans le cas de TiO₂, l'intensité et le potentiel des pics rédox de l'argent diminuent au cours des cycles. Cependant, contrairement au cas de la matrice de TiO₂, cette diminution est ici très rapide. Quelle que soit la température de calcination de l'échantillon, les pics rédox de l'argent disparaissent généralement en une dizaine de cycles. Les pertes semblent plus rapides à 300°C et 700°C qu'à 500°C, peut-être parce que l'argent est plus facilement accessible.

4. Réponse photo-électrochimique du composite Fe₂O₃-AgNP

L'ajout de NPs d'Ag peut permettre d'améliorer le photo-courant, qui était faible dans le cas de l'oxyde de fer seul. Les NPs d'argent sont couramment employées pour améliorer l'absorption de la lumière visible, grâce à leur résonance plasmonique de surface⁹⁵. Les voltamétries cycliques obtenues avec les électrodes préparées à 500 et 700°C sont présentées sur la Figure 4-19.

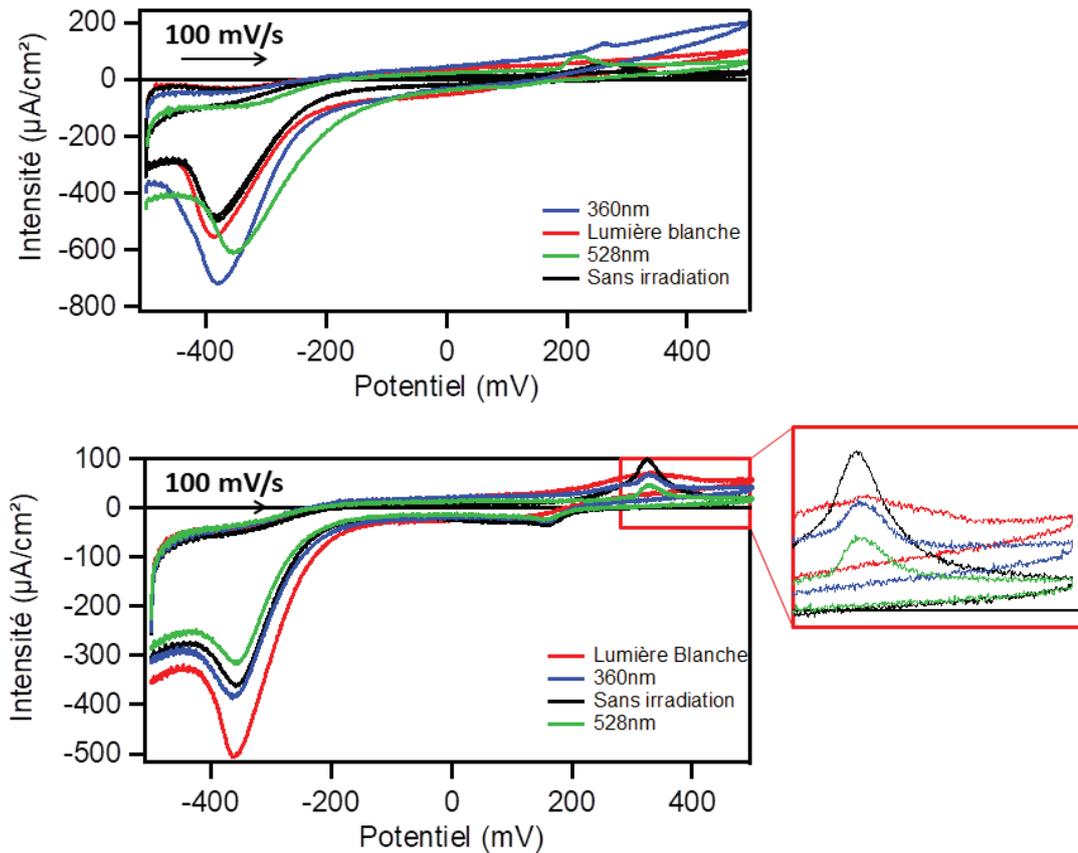


Figure 4-19 : Voltamétries cycliques des électrodes composites Fe₂O₃-Ag_{NP} traitées à 500°C (haut) et 700°C (bas) sous différentes irradiations lumineuses (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

La présence de NPs d'argent permet ici d'observer un photo-courant pour les échantillons chauffés à 500 et 700°C. Les échantillons calcinés à 300°C, non présentés ici, ne présentent aucun photo-courant, quelle que soit la longueur d'onde testée. Ce résultat n'est pas extrêmement surprenant. En effet, le photo-courant est généralement induit par le semi-conducteur et/ou les NPs métalliques. Ici, la matrice est sous forme amorphe ou peu cristallisée et les particules d'argent ont une taille de 50 nm en moyenne. Le système n'est donc pas optimisé pour présenter un photo-courant.

Selon la température de calcination, la longueur d'onde d'irradiation qui provoque le photo-courant le plus élevé n'est pas la même. Pour TT=500°C, une irradiation dans l'UV induit le photo-courant le plus élevé. Dans le cas de l'échantillon TT=700°C, c'est l'irradiation sous lumière blanche qui conduit au photo-courant le plus important. Dans les deux cas, à partir de $\lambda > 528$ nm, aucun photo-courant n'est observé.

5. Stabilité des NPs d'Ag :

Tout comme dans la matrice de TiO₂, la question de la stabilité et/ou de l'évolution des NPs d'argent dans la matrice de Fe₂O₃ se pose. Il a été observé précédemment que les pics rédox de l'argent disparaissent extrêmement vite, en une dizaine de cycles en moyenne.

Pour étudier l'évolution des NPs d'argent dans la matrice de Fe₂O₃, les expériences à temps longs effectuées avec TiO₂ dans le chapitre 2 ont été reproduites ici. Cependant, compte tenu de la vitesse de disparition des pics rédox de l'argent, une étude sur 100 cycles de - 0.5 V à + 0.5 V a été choisie. Les trois mêmes conditions d'irradiation sont sélectionnées : lumière blanche, UV et sans irradiation. Les réponses en voltamétrie cyclique de l'échantillon calciné à 500°C sont présentées sur la Figure 4-20.

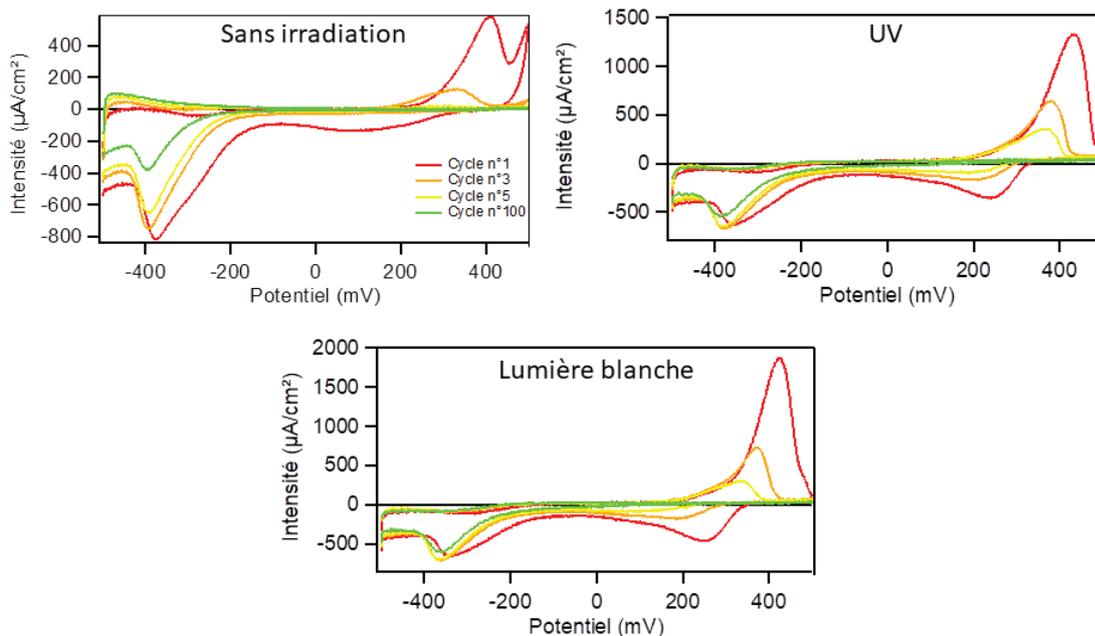


Figure 4-20 : Voltamétries cycliques des électrodes composites Fe₂O₃-Ag_{NP} sous différentes longueur d'onde d'irradiation. Cycle n°1 : rouge, cycle n°3 : orange, cycle n°5 : jaune et cycle n°100 : vert (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Lorsque les 100 cycles sont effectués sans irradiation, les pics liés au processus rédox de l'argent disparaissent en 5 cycles. La présence d'un double pic d'oxydation au premier cycle semble être visible. Un large pic de réduction n'est observé qu'au premier cycle également et est situé vers 100 mV. En présence de lumière (UV ou visible), les pics rédox de l'argent ne disparaissent qu'après une dizaine de cycles, ce qui reste rapide. Les réponses sous UV et lumière blanche sont très semblables. Le pic de réduction des ions Ag⁺ s'observe initialement

vers 250 mV et se décale progressivement vers les valeurs négatives. Ce décalage peut s'expliquer par la dissolution électrochimique des NPs d'argent. Sans lumière, le pic de réduction est initialement observé à 100 mV.

Il est important de spécifier qu'au vu de la forte absorption de la lumière par l'échantillon, seule la surface de l'échantillon est éclairée. L'illumination est faite du côté du FTO, ce qui signifie que la surface supérieure du film de Fe₂O₃ ne reçoit probablement qu'une faible partie de l'irradiation initiale.

6. Caractérisation des électrodes Fe₂O₃-Ag_{NP} après voltamétrie cyclique

Au niveau de la morphologie des électrodes composite Fe₂O₃-Ag_{NP}, celle-ci semble intacte après ces expériences en PEC. Les images MEB après électrochimie ne montrent pas d'agrégats, contrairement à ce qui était observé avec la matrice de TiO₂. Les tailles des NPs d'argent et les teneurs en Ag (EDX) sont réunies dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Caractéristiques des NPs d'argent avant et après 100 cycles de voltamétrie cyclique (avec ou sans irradiation) sur des électrodes composite Fe₂O₃-Ag_{NP} (oxyde de fer chauffé à 500°C)

| | Fe ₂ O ₃ Témoin | Après CV Sans irradiation | Après CV Sous lumière blanche | Après CV Sous UV |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| Taille des NPs d'Ag (nm) | 17.5 (+/- 5) | 14 (+/- 4) | 23 (+/- 8) | 22 (+/- 8) |
| % atomique d'Ag (EDX) | 2.4 | 1.7 | 1.8 | 1.7 |
| Rapport Ag/Fe (+/- 0.03) | 0.13 | 0.09 | 0.1 | 0.09 |

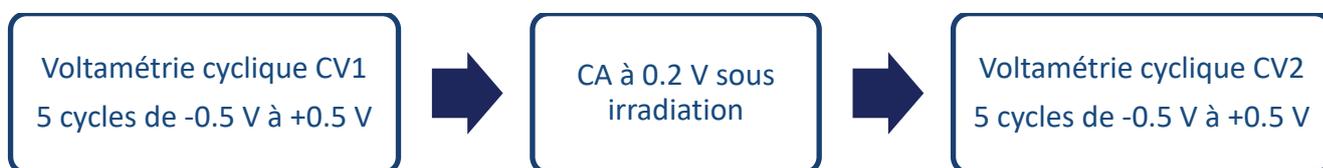
L'évolution des NPs d'argent après voltamétrie cyclique est faible. L'augmentation de taille des NPs d'Ag pour les échantillons irradiés est de 5-6 nm, soit dans la gamme d'incertitude. Au niveau du ratio Ag/Fe, calculé à partir des pourcentages atomiques d'Ag et de Fe donnés en EDX, celui-ci diminue légèrement après les 100 cycles. L'évolution des échantillons est donc globalement faible. Il est possible que la fin rapide de l'électro-activité de l'argent soit responsable de la stabilité des électrodes.

V. Etude sur l'existence d'une zone électro-active : séquence CV-CA-CV

Cette hypothèse a déjà été évoquée dans le chapitre 2 avec l'électrode de TiO₂. La même observation a pu être faite avec l'électrode de Fe₂O₃ : malgré la disparition des signaux rédox de l'argent, l'argent est toujours présent dans la matrice. L'hypothèse avancée est qu'il existe une zone électro-active, située proche de l'interface FTO/Fe₂O₃. La réponse électrochimique observée provient de cette zone. Mais, en raison de la diffusion et de la migration des ions Ag⁺, cette zone se vide de l'argent durant les expériences de voltamétrie cyclique. L'argent est donc toujours présent dans le film mais s'est éloigné de la zone électro-active et ne participe plus au signal électrochimique. Cette hypothèse est renforcée par le caractère faiblement conducteur de TiO₂ et encore plus pour Fe₂O₃.

La bibliographie sur ce sujet est quasiment inexistante. Il est étonnant qu'un point aussi important que la réactivité de l'électrode n'ait pas été plus étudié. Un papier mentionnant la présence d'une région active électro-chimiquement la mesure grâce à de l'impédance²¹⁵. Dans notre cas, l'étude sera effectuée à l'aide de mesures en voltamétries cycliques et en chrono-ampérométrie.

Les premières expériences pour tenter de prouver cette hypothèse ont été effectuées sur les électrodes composites Fe₂O₃-Ag_{NP}. Nous avons mis en œuvre une séquence qui, dans le cadre de cette étude, s'est montrée particulièrement intéressante. La voltamétrie cyclique entraîne une disparition du signal de l'argent. Mais une expérience en chrono-ampérométrie (CA) sous irradiation induit la réapparition des signaux rédox de l'argent pendant quelques cycles. La séquence se présente donc dans la forme qui suit :



Un exemple de ce phénomène est présenté sur la Figure 4-21.

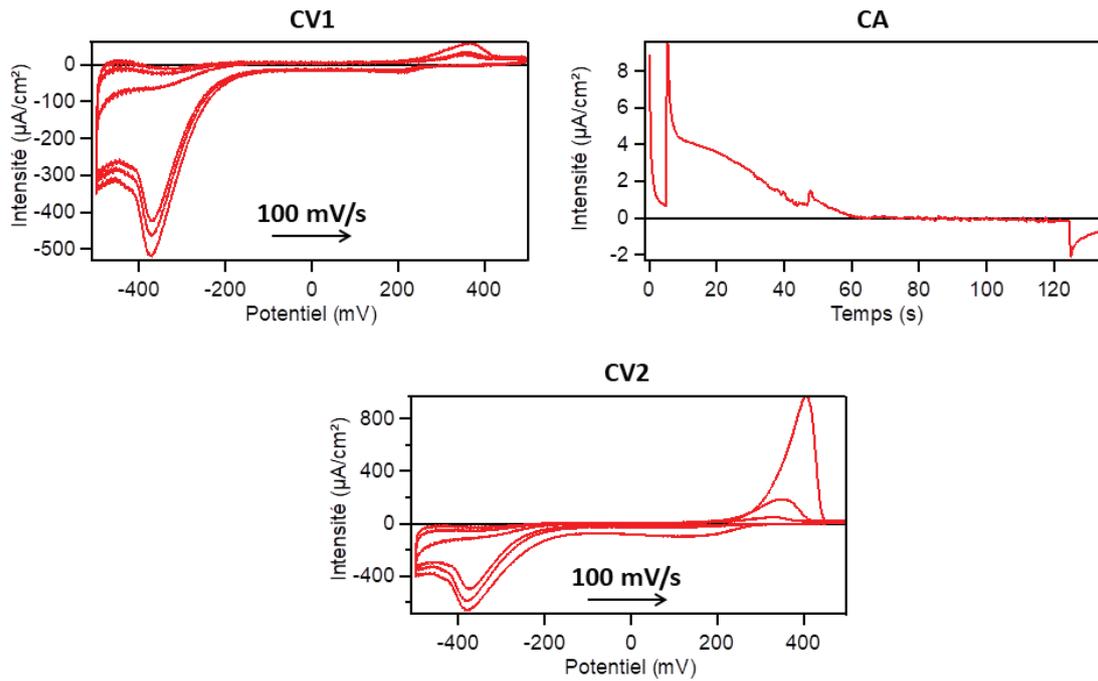


Figure 4-21 : Séquence CV1-CA-CV2 ; CA sous 0.2 V et irradiation en lumière blanche (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Les deux voltamétries cycliques sont effectuées sans irradiation. Avant la CA, les pics rédox de l'argent sont quasiment inexistant. La CA est effectuée dans cet exemple à 0.2 V, soit plutôt au niveau du pic de réduction des ions Ag⁺. Une irradiation sous lumière blanche est également appliquée pendant les 2 minutes de CA (lumière allumée à 5 secondes, off après 125 secondes). Lors du début de l'irradiation, un pic de 9 µA/cm² est observé, correspondant à un courant d'oxydation. Celui-ci diminue d'abord rapidement puis plus lentement jusqu'à atteindre 0 µA/cm² après 60 secondes de CA. Le second pic à 50 secondes est dû à un léger problème durant l'acquisition. Ce faible courant anodique est étonnant. Au vu des voltamétries cycliques, un courant cathodique correspondant à la réduction des ions Ag⁺ aurait plutôt été attendu pour un potentiel appliqué de 0.2 V. Cependant, il s'agit bien d'un courant anodique ici, correspondant probablement à l'oxydation de NPs d'Ag.

La voltamétrie cyclique CV2 qui suit directement cette CA montre alors un regain d'intensité des pics rédox de l'argent, notamment du pic d'oxydation. Au premier cycle, l'intensité dépasse 800 µA/cm², alors qu'elle était quasiment nulle auparavant.

A la suite de ces premières expériences, d'autres essais plus précis ont été mis en place. Plusieurs points restaient encore à éclaircir :

- Est-ce que l'effet nécessite l'utilisation combinée de la CA et de l'irradiation ? Ou cet effet se manifeste avec seulement l'un des paramètres ?
- Quelle est l'influence du temps sur l'intensité des pics ?
- Sous quelle irradiation l'effet est-il le plus marqué ?
- Quel est l'influence du potentiel choisi pour la CA ?

Pour plus de simplicité, toutes les expériences suivantes seront effectuées sur des échantillons ayant été calcinés à 500°C. Pour répondre à la première question, deux expériences ont été menées. La première a consisté à effectuer exactement la même séquence mais sans irradiation pendant la CA. Aucun pic n'a pu être observé à la suite de cette expérience. La seconde expérience a consisté à remplacer la CA par une pause de deux minutes sous irradiation de lumière blanche. Dans ce cas, une réapparition des pics avec une faible intensité peut être observée. Il est donc possible de conclure que l'effet observé précédemment provient de la combinaison de la CA et de l'irradiation.

Pour expliquer l'effet observé sur cette séquence CV1-CA-CV2, l'hypothèse suivante a été élaborée. Lors de la voltamétrie cyclique, les NPs d'argent sont oxydées en ions Ag⁺, qui diffusent hors de la zone électro-active. La réduction des ions Ag⁺ est limitée, ce qui ne permet pas une bonne rétention de ces ions. Pendant la chrono-ampérométrie, l'irradiation excite potentiellement Fe₂O₃ et les NPs d'Ag. Cette excitation peut avoir deux effets : rendre l'électrode de Fe₂O₃ légèrement plus conductrice mais également de créer des ions Ag⁺. Les ions Ag⁺ diffusent alors dans l'électrode et sont piégés ou réduits vers l'interface FTO/Fe₂O₃. Le fait de commencer la CV2 par un potentiel négatif permet alors de réduire ces ions en Ag(0).

Ce qui est étonnant, c'est que la charge échangée durant la chrono-ampérométrie est faible (130 μC/cm²) alors que l'effet sur le pic d'oxydation est beaucoup plus grand (830 μC/cm²) (Figure 4-21). Pour expliquer cette différence, plusieurs origines pour les ions argent peuvent être prises en compte. Tout d'abord, le courant anodique mesuré en CA peut être lié à la formation d'ions Ag⁺ par excitation des NPs. Le reste du courant, c'est-à-dire plus de 80% de ce qui est mesuré en CV, proviendrait des ions Ag⁺ formés lors de la voltamétrie cyclique précédente. La CA sous irradiation permettrait la diffusion progressive de ces ions. Ceux-ci seraient alors piégés vers l'interface FTO/Fe₂O₃, expliquant le regain du pic d'oxydation.

Pour expliquer le piégeage des ions Ag⁺ proche du FTO, l'irradiation est primordiale. L'échantillon étant irradié en face arrière et l'absorbance étant très importante ($DO > 2$), cela signifie que l'hématite et la solution proches du FTO reçoivent la majorité de la lumière. Ceci permet d'exciter l'hématite et de piéger les ions Ag⁺ produits par la CA dans la proximité immédiate du FTO, grâce à une meilleure affinité entre Fe₂O₃ et les NPs d'argent.

En ce qui concerne l'influence de la durée de la CA, des durées de 10 secondes à 15 minutes ont été testées. Les réponses obtenues pour le premier cycle de CV2 sont présentées sur la Figure 4-22.

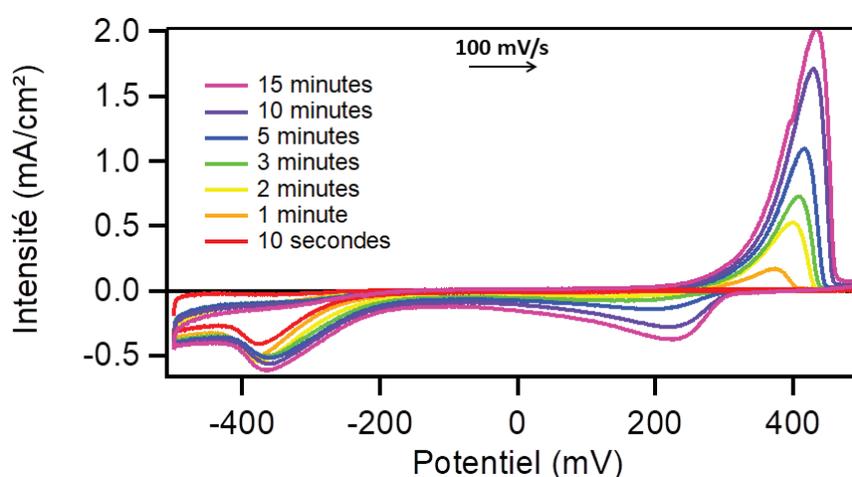


Figure 4-22 : Voltamétrie cyclique après différents temps de chrono-ampérométrie sous 0.2 V et irradiation en lumière blanche (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de -0.5 V vers +0.5 V)

L'expérience montre un résultat très clair : plus le temps de la CA augmente, plus les pics rédox de l'argent sont intenses. Le temps d'irradiation plus long a pour conséquence une diffusion des ions Ag⁺ plus importante, permettant de piéger une plus grande quantité d'argent proche du FTO. Après une CA de 15 minutes sous lumière blanche, la charge du pic d'oxydation est de 1650 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ alors qu'elle n'est que de 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ après 2 minutes.

Les expériences précédentes ont été effectuées sous lumière blanche. Cependant, d'autres types d'irradiations avaient un impact sur la réponse PEC du composite Fe₂O₃-AgNP. Trois autres longueurs d'onde d'irradiation ont alors été testées pendant la CA : 360, 400 et 455 nm (Figure 4-23).

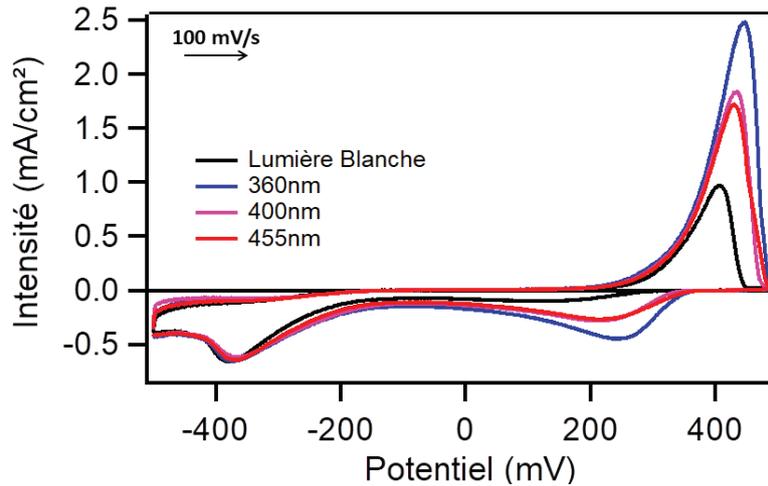


Figure 4-23 : Premier cycle de CV2 à 0.2 V après 2 minutes de CA sous différentes conditions d'irradiation avec l'électrode composite Fe₂O₃ (500°C)-Ag (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V).

Avec les quatre irradiations testées, une exaltation de l'intensité des pics rédox de l'argent après la CA a été observée. L'intensité du pic d'oxydation de l'argent peut être classée comme suit :

$$I_{360nm} > I_{400nm} \geq I_{455nm} > I_{Lumière\ Blanche}$$

Cependant, toutes ces LEDs ne possèdent pas la même puissance (Tableau 2-2). Leurs puissances se classent comme suit :

$$P_{455nm} > P_{400nm} > P_{360nm} > P_{Lumière\ Blanche}$$

La comparaison des intensités obtenues est donc plus compliquée, les puissances des différentes lampes n'étant pas la même. Il en ressort que l'effet de l'irradiation à 360 nm reste le plus important.

Il est important de noter qu'un nombre important de séquences sur un même échantillon mène à un épuisement du système. Il a été observé que si deux séquences CV1-CA-CV2 identiques sont effectuées à plusieurs séquences d'intervalles, une diminution assez forte du regain d'intensité des pics rédox est constatée. Cet effet intéressant est donc limité, probablement à cause de la perte des ions Ag⁺ par diffusion dans l'électrolyte.

Le potentiel appliqué lors de la CA peut également, avoir un effet marqué sur l'exaltation des pics rédox de l'argent. En effet, le potentiel de 0.2 V utilisé jusqu'à maintenant correspondait au potentiel de la réduction des ions Ag⁺. Si le potentiel est augmenté à 0.3 V ou 0.5 V,

l'oxydation des NPs d'Ag devrait être favorisée, changeant potentiellement la réponse PEC de CV2.

La Figure 4-24 montre le premier cycle de CV2 dans une séquence CV-CA-CV où la CA a été effectuée à 0.2 V, 0.3 V ou 0.5 V, avec une irradiation sous lumière blanche.

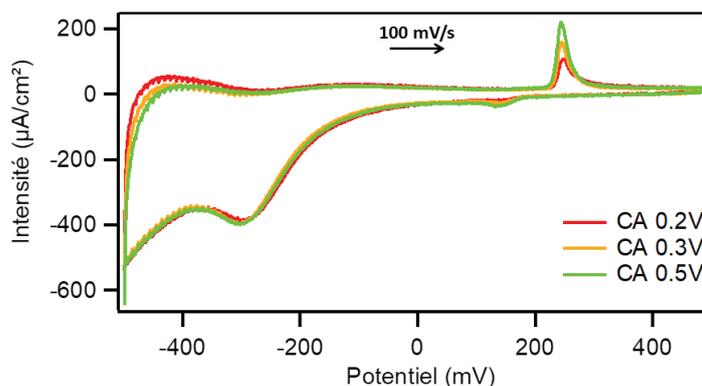


Figure 4-24 : CV2 d'un film de Fe₂O₃-Ag_{NP} (traité 500°C) après une CA à différents potentiels (0.2V, 0.3V et 0.5 V) et sous irradiation en lumière blanche (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Dans les trois cas, la réponse PEC de CV2 est similaire : les pics rédox de l'argent sont présents, alors qu'ils n'existaient plus avant la CA. L'oxydation se produit à 280 mV et la réduction à 140 mV. Par rapport aux expériences précédentes (Figure 4-22 ou 4-23), les pics ont perdu en intensité et se situent à des potentiels plus faibles. Ceci peut être expliqué par le fait que l'échantillon avait déjà subi quelques séquences et n'était pas neuf. Le second pic à -290 mV est toujours associé à la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ catalysée par l'argent.

Les CV suivant les CA sous 0.3 et 0.5 V ne présentent pas de grandes différences avec la CA à 0.2 V. Seule l'intensité des pics rédox de l'argent augmente avec le potentiel appliqué. L'application des potentiels de 0.3 V et 0.5 V devait favoriser la formation d'ions Ag⁺. L'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation observé en CV2 peut être une première signature de cet effet. En effet, un plus grand nombre d'ions Ag⁺ auraient été réduits au début de la CV2, augmentant la quantité d'argent à oxyder.

Un meilleur moyen de voir l'effet du potentiel appliqué serait de commencer la CV2 aux potentiels positifs. En effet, le fait de commencer la CV2 à -0.5 V conduit à la réduction des ions Ag⁺ dès le début de l'expérience. Une dernière expérience a été mise en place pour mieux comprendre les espèces formées durant les CA. Au lieu de redémarrer la CV2 à -0.5 V,

elle sera commencée à 0.5 V. Ainsi, si des espèces oxydées sont présentes, un pic de réduction lié à ces espèces devrait être présent. Les CV2 sont présentées sur la Figure 4-25.

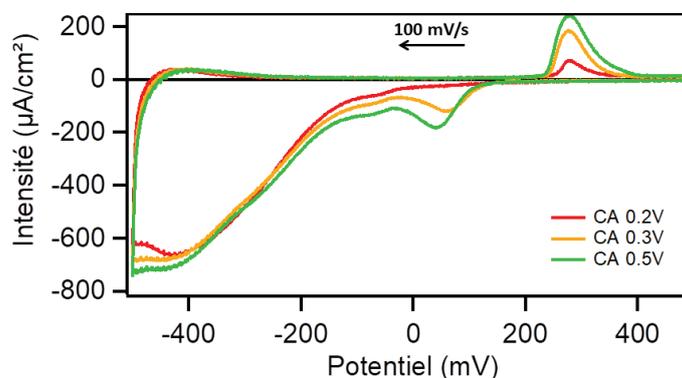


Figure 4-25 : CV2 de 0.5 V à -0.5 V d'une électrode de Fe₂O₃-AgNP (traitée 500°C) après une CA à différents potentiels (0.2, 0.3 et 0.5 V) (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Les observations semblent cohérentes avec l'hypothèse. Après une CA à 0.2 V, aucun pic de réduction n'est observé. Les ions Ag⁺ potentiellement présents auraient été directement réduits durant la CA. En revanche, après des CA à 0.3 ou 0.5 V, des ions Ag⁺ se réduisent vers 50-60 mV. Ce pic est décalé par rapport à celui observé lors de l'expérience précédente. Il peut s'agir de l'électroréduction des ions Ag⁺ qui est plus difficile car le courant oxydant est plus important et la réduction à proximité du FTO proportionnellement limitée.

Cette expérience confirme la présence d'espèces oxydées, probablement des ions Ag⁺. D'après les diverses expériences menées, un schéma du processus supposé est présenté sur la Figure 4-26.

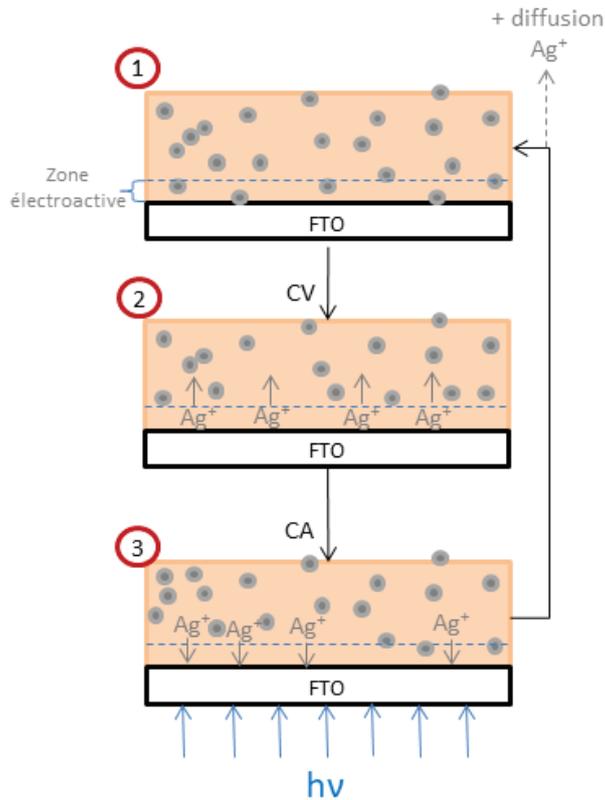


Figure 4-26 : Schéma proposé du processus observé durant les séquences CV-CA-CV

Trois étapes peuvent être définies au cours de la séquence CV-CA-CV :

- (1) A l'état initial, les NPs d'argent sont réparties de façon homogène.
- (2) Durant la voltamétrie cyclique, la zone électro-active se vide des particules d'Ag par diffusion des ions Ag⁺ formés, ce qui explique la chute d'intensité des pics rédox de l'argent.
- (3) Durant la CA sous lumière, les ions Ag⁺ formés lors de la voltamétrie cyclique diffusent dans l'électrode et sont piégés vers l'interface FTO/Fe₂O₃. Si le potentiel appliqué est réducteur (<0.2V), ces ions Ag⁺ peuvent être réduits durant cette étape.

La seconde voltamétrie cyclique CV₂, qui commence par un potentiel négatif, permet alors la réduction des ions Ag⁺ restants. Les pics rédox de l'argent réapparaissent alors, avec néanmoins une diminution d'intensité par rapport à l'état initial, en raison de la perte par diffusion d'ions Ag⁺.

Ce principe ressemble à de la voltamétrie par dissolution anodique, utilisée pour la détection et la quantification de métaux. Dans cette technique, les cations métalliques sont collectés

par réduction électrochimique sur une électrode, puis oxydés pour les quantifier²¹⁶. Cependant, contrairement à la voltamétrie par dissolution anodique, la lumière joue dans notre cas un rôle primordial. Sans sa présence, le processus n'est pas observé. Il est possible que cette lumière joue un rôle sur les deux composants de l'électrode. L'excitation des NPs d'argent permet la formation d'un plus grand nombre d'ions Ag⁺. L'irradiation de l'oxyde de fer peut permettre de le rendre plus conducteur, permettant le piégeage des ions Ag⁺. La nature conductrice de l'électrode est importante pour l'existence de la zone électro-active. Plus l'électrode est conductrice, plus la zone électro-active grandit.

Une réponse similaire avait été obtenue avec le composite de TiO₂-Ag_{NP}, suite à des séquences de CV1-CA-CV2. Le regain d'intensité du pic d'oxydation n'avait pas été aussi fort que dans le cas de l'électrode de fer mais il avait été clairement observé. La différence peut provenir de l'utilisation de deux électrodes ayant des caractéristiques propres. TiO₂ est plus poreux, il possède plus d'affinité avec l'argent, et est meilleur conducteur que α-Fe₂O₃. Sa zone électro-active est probablement plus grande et la rétention de l'argent est meilleure que pour l'hématite.

Il n'a malheureusement pas été possible de mesurer cette zone électro-active. Pour prouver de façon certaine son existence, une électrode contenant de l'argent seulement dans la moitié supérieure de l'électrode pourrait certifier cette hypothèse. En effet, si aucune réponse de l'argent n'est enregistrée, cela prouverait que ce n'est pas l'intégralité de l'électrode qui donne une réponse. Une telle électrode pourrait être obtenue en utilisant un réducteur fort lors de l'étape d'imprégnation. Il a déjà été montré que l'utilisation de NaBH₄, par exemple, concentre la présence de l'argent dans la partie supérieure de l'électrode⁴².

Un autre moyen pour valider cette hypothèse a été testé. Des caractérisations MEB et TEM ont été effectuées. L'idée était qu'en arrêtant la séquence à des moments précis, il serait possible d'observer la disparition des NPs d'Ag dans une zone seulement de l'électrode de Fe₂O₃. Les films sont grattés (à la lame de rasoir) de manière à obtenir des tranches sur lesquels il serait possible d'observer la position des NPs d'Ag dans l'épaisseur.

Plusieurs tests ont été réalisés. La seule observation prometteuse a été faite sur un film de Fe₂O₃-Ag_{NP} qui avait subi une CA de 30 minutes sous lumière blanche. L'idée était qu'une CA longue devrait permettre d'attirer une forte quantité d'argent et que celle-ci pourrait être observée en MEB. Des images MEB de cet échantillon sont présentées sur la Figure 4-27.

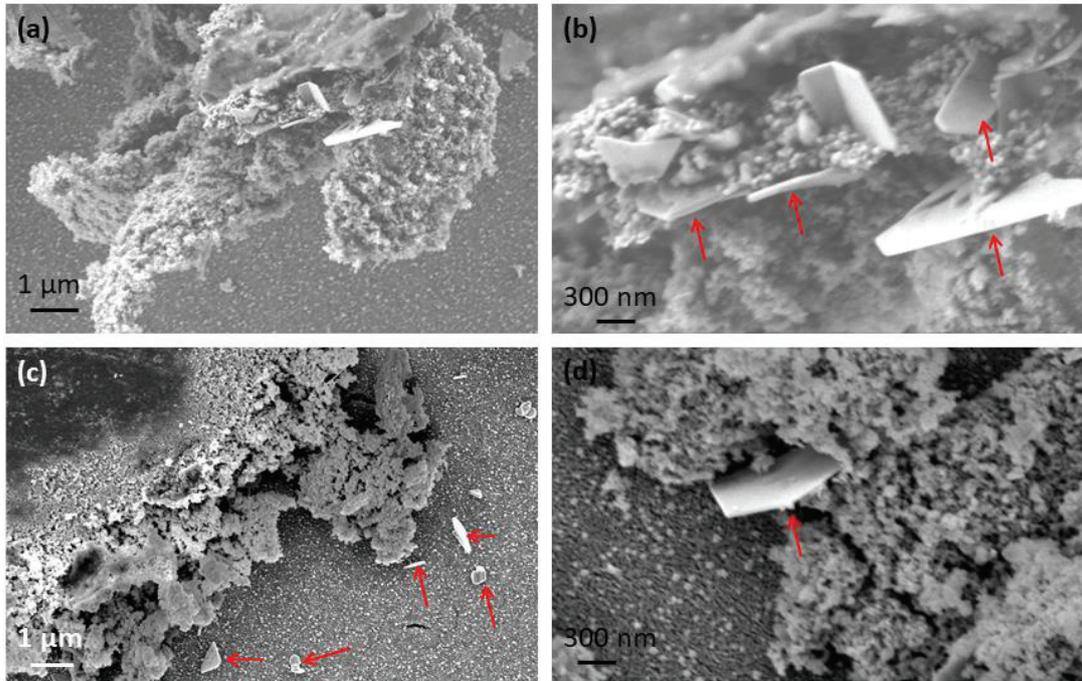


Figure 4-27: Images MEB de l'électrode composite Fe₂O₃-Ag_{NP} (ex Fe₂O₃ calciné à 500°C) gratté après CA 30 minutes à 0.2 V sous lumière blanche

Les zones montrées ici correspondent aux zones grattées. Sur la Figure 4-27c par exemple, la zone noire en haut à gauche de l'image correspond à une zone grattée et ne contenant plus le film de Fe₂O₃. En bas à droite il est possible d'observer la zone intacte du film, avec des NPs d'argent à sa surface. Ces observations MEB permettent de montrer très clairement la présence de grands cristaux, de l'ordre du micromètre. Pour plus de clarté, ceux-ci ont été indiqués par des flèches sur la Figure 4-27. L'EDS ciblée sur ces cristaux confirme qu'ils sont composés d'argent. Les images de la Figure 4-27b et d montrent clairement ces cristaux. Sur la Figure 4-27c, il semble que des cristaux provenant de la zone grattée soient tombés sur la zone intacte.

Avec ces observations, il n'est pas possible de dire avec certitude que ces cristaux se situent là où se situait l'interface Fe₂O₃/FTO et de confirmer entièrement notre hypothèse. Mais il est possible d'affirmer que la présence de cristaux provient de la CA sous illumination. Ce même échantillon avait été observé avant l'expérience et ne présentait aucune trace de ces cristaux. Il est possible de supposer, à défaut de preuves plus fiables, que lors des 30 minutes de CA sous irradiation, une forte quantité d'ions Ag⁺ a diffusé et s'est fait piéger vers le FTO. L'application d'un potentiel réducteur permet leur réduction, sous forme de fins cristaux d'argent. La grosseur de ces cristaux est relativement surprenante, car de tels espaces vides n'étaient pas imaginés à l'interface du FTO. D'autres essais complémentaires sont envisagés pour permettre de compléter ces premières observations mais n'ont pas pu être encore effectués. Par exemple, les mêmes observations avec des temps plus courts de CA ou des potentiels plus élevés (0.3 ou 0.5 V) pourraient donner plus d'indications sur la formation de ces cristaux, et leur lien avec la réponse en électrochimie.

VI. Conclusion

Des films poreux de Fe₂O₃ ont été synthétisés avec succès en utilisant une technique sol-gel à partir du copolymère à bloc F127 et du nitrate de fer Fe(NO₃)₃.9H₂O. Le contrôle des conditions de dépôt, de vieillissement et de calcination permet l'obtention de films homogènes, non fissurés, mésoporeux ou macroporeux. La formation de NPs d'Ag se fait dans un second temps. Des NPs d'Ag de 16-17 nm sont observées sur les échantillons d'hématite obtenus à 500 et 700°C. Sur l'échantillon traité à 300°C, peu cristallisé, de plus grosses particules d'argent sont obtenues (55 +/-25 nm), comme si l'imprégnation par les ions Ag⁺ était limitée à la surface de l'échantillon.

Ces films ont été étudiés en électrochimie et photoélectrochimie. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces études. Nous avons observé que la présence de l'argent permet la réduction catalysée du Fe^{III} en Fe^{II}, via l'apparition d'un pic cathodique vers -360 mV pour l'échantillon traité à 500°C. Contrairement à ce qui est observé avec une matrice TiO₂, les NPs d'Ag dans une matrice d'oxyde de fer sont plus stables : la diffusion semble limitée et la croissance électrochimique d'Ostwald n'a pas été observée.

La disparition rapide des pics rédox de l'argent qui ne s'accompagne pas de la perte de l'argent de la matrice de Fe₂O₃ a été observée et étudiée. L'hypothèse avancée est qu'il existe une zone électro-active proche de l'interface FTO/Fe₂O₃ qui participe aux réactions (photo)-électrochimiques. Cette hypothèse, déjà citée dans le chapitre 2, a été ici étudiée de manière plus approfondie et est sans doute rendue plus visible par la faible conductivité de Fe₂O₃.

Lors des voltamétries cycliques, la zone électro-active se viderait en argent, par diffusion des ions Ag⁺ hors de cette zone. L'application d'une chrono-ampérométrie sous irradiation permettrait de créer plus d'ions Ag⁺. Les ions Ag⁺ diffusent alors dans l'électrode et sont piégés à proximité du FTO par l'hématite excitée par la lumière incidente. L'application d'une nouvelle voltamétrie cyclique en commençant par un potentiel négatif permet de réduire ces ions dans la zone électro-active et d'observer un important pic d'oxydation, signe d'une forte présence d'argent. Le faible recouvrement entre le band-gap de Fe₂O₃ (E_g= 2.1 eV) et le plasmon de l'argent (3.0 eV) explique probablement pourquoi les transferts électroniques entre ces matériaux ne sont pas observés, au profit d'effets de surface, de type catalytique.

Chapitre 5 : Synthèse et propriétés photo-électrochimiques de films mésoporeux de WO_3 -Ag_{NP}

L'oxyde de tungstène WO_3 a été la seconde matrice synthétisée pour comparer la réactivité des NPs d'argent insérées dans des matrices poreuses. C'est un semi-conducteur de type N avec une bande interdite de 2.6 eV, intermédiaire entre celle du TiO_2 (3.2 eV) et celle du Fe_2O_3 (2.1 eV). Il absorbe dans la partie proche UV et bleue du spectre solaire ($\lambda < 470$ nm). C'est de plus un matériau très connu pour ses propriétés électrochromes. Cependant, il est instable en milieu basique. La mise au point de la synthèse de films mésoporeux de WO_3 et WO_3 -Ag_{NP} sera détaillée au cours de ce chapitre. La réactivité et la stabilité des échantillons seront ensuite étudiées par photo-électrochimie.

I. Mise au point de la synthèse

La première synthèse pour obtenir WO_3 mésoporeux a été inspirée d'un article de la bibliographie, publié par l'équipe de de W. Cheng *et al*²¹⁷. Les précurseurs utilisés sont un chlorure de tungstène WCl_6 , le copolymère à bloc P123 et le solvant est l'éthanol. Le sol préparé est plus dilué que celui de la publication et a été fait de la manière suivante : 0.114 g de WCl_6 est dissous dans 5 mL d'éthanol. La solution est agitée pendant 1 h ; sa couleur évolue du jaune au transparent puis au bleu. La décoloration est due à une substitution partielle des chlorures par les groupements éthoxy²¹⁸, selon la réaction suivante :



Cette réaction n'est pas complète, à moins d'ajouter une base pour consommer HCl ²¹⁹. L'origine de la couleur bleue est sujette à discussion. L'explication la plus commune est que les espèces W^{VI} sont réduites en espèces W^V , comme $WCl_2(OR)_3$ par exemple, expliquant la coloration bleue^{217,219}. Cependant, l'équipe de Rodriguez Suarez²²⁰ a émis une hypothèse différente, associant plutôt cette coloration bleue à la formation de $WO_3 \cdot H_2O$ sous sa forme

amorphe. Dans notre cas, la solution étant préparée dans l'éthanol anhydre, la première explication semble plus plausible.

Le copolymère à bloc P123 est ajouté dans un deuxième temps. 0.05 g de P123 est dissous dans 3 mL d'éthanol puis les deux solutions sont mélangées. En raison des faibles quantités préparées, le dépôt par spin coating a été privilégié. Le dépôt a été effectué sur FTO, à 4000 rpm pendant 40 secondes. Les dépôts sont ensuite vieillies à l'étuve (40°C à l'air et humidité ambiante) durant une journée. Ils sont enfin calcinés à 500 °C durant 1 heure. Des images MEB du film obtenu sont présentées sur la Figure 5-1.

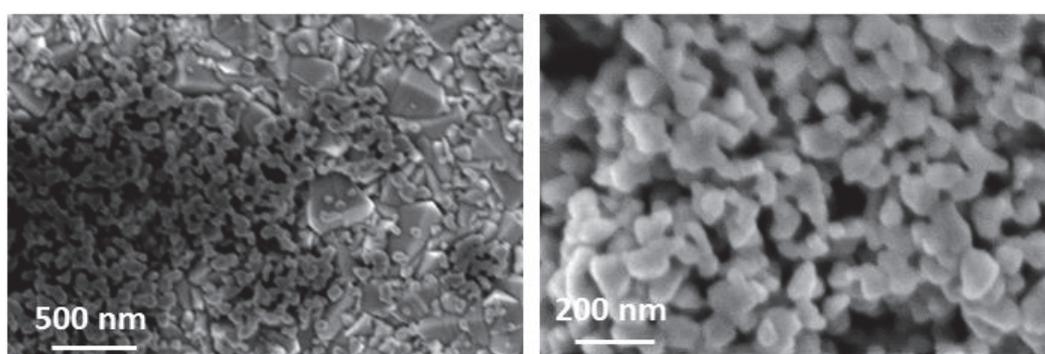


Figure 5-1 : Images MEB du film de WO₃

Ce premier dépôt est imparfait. Seule une faible partie du FTO est recouverte. Cependant, la texture semble prometteuse : des pores sont présents, de taille assez petite. Le recouvrement peut être amélioré en augmentant la concentration en précurseur dans le sol initial. Un autre précurseur, le tungstate de sodium Na₂WO₄, a également été testé mais sans parvenir à obtenir des résultats intéressants. Le précurseur WCl₆ a donc été conservé pour la suite des expériences.

1. Effet du substrat

Au cours des différents tests d'optimisation des conditions de synthèse du film, nous avons vite rencontré un problème inattendu. Les dépôts pour les tests étaient effectués sur des substrats de verre mais les morphologies obtenues se sont avérées être extrêmement dépendantes du substrat. Un exemple de dépôt d'un même sol effectué sur verre, sur FTO et sur Si et calciné à 400°C est présenté sur la Figure 5-2.

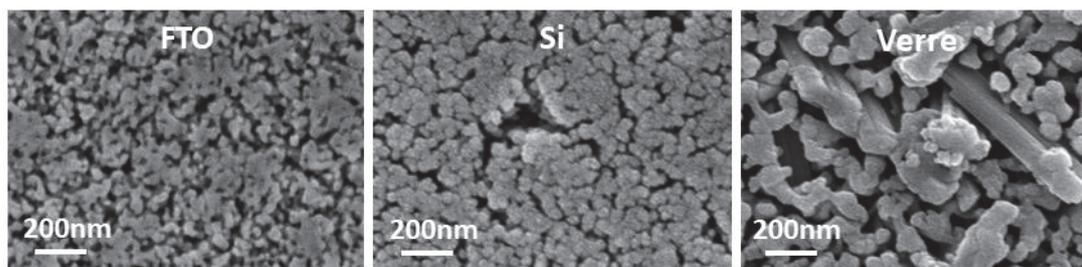


Figure 5-2 : Images MEB de films de WO₃ déposés sur FTO, sur Si ou sur verre

Pour les films déposés sur les substrats de FTO et Si, un film poreux est obtenu. Une différence très marquée est observée pour le dépôt sur verre. De larges cristaux ont poussé au milieu de la structure poreuse. Les grains sont aussi plus gros sur un substrat de verre. La seule différence entre ces dépôts est la métallisation effectuée sur les échantillons déposés sur verre et sur Si pour permettre la visualisation au MEB des films. La métallisation étant juste un dépôt de 10 nm de Cu en surface, elle ne permet évidemment pas d'expliquer la présence de ces cristaux. Ce phénomène est peu décrit dans la littérature. Un article de 2016 montre que différentes phases sont obtenues selon le substrat, caractérisées par DRX⁸⁹: la poudre calcinée est constituée d'un mélange d'oxydes de tungstène avec une structure hexagonale et monoclinique alors que le dépôt sur quartz ne révèle que la phase monoclinique.

Des analyses par diffraction de rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur nos dépôts, et sont présentées sur la Figure 5-3.

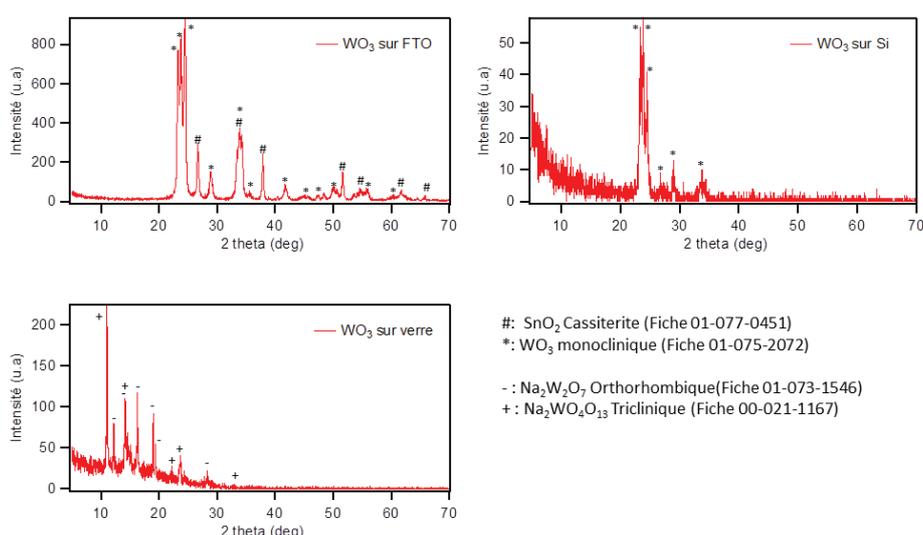


Figure 5-3: Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante de WO₃ déposé sur verre, FTO ou Si dans des conditions identiques

Ces diffractogrammes sont relativement différents entre eux. Pour WO₃ déposé sur Si, seules les raies de WO₃ monoclinique (Fiche 07-075-2072) sont présentes. Sur FTO, les raies de la cassitérite (SnO₂) sont observées en plus (Fiche 01-077-0451). Pour ces deux échantillons, la phase monoclinique de WO₃ est formée, ce qui explique la ressemblance de la morphologie des dépôts constatée au MEB. Sur verre, plusieurs composés sont formés. Le tungstène a réagi avec les ions sodium du verre pour former les composés Na₂W₄O₁₃ et Na₂W₂O₇²²¹. Ce dépôt sur verre est donc un mélange de plusieurs phases de tungstate de sodium, mais aucune ne correspond à la phase monoclinique WO₃ observée sur les autres substrats. La réactivité lors de la calcination a donc été largement influencée par les ions sodium du verre. Cette réaction a pu être évitée avec le substrat de FTO grâce à la présence du dépôt de SnO₂ sur le verre. Ceci explique probablement la différence de morphologie observée au MEB.

Pour la suite de la mise au point des films, l'optimisation des dépôts sera dorénavant faite uniquement sur FTO, les films étant mis au point pour l'étude PEC et nécessitant donc un substrat conducteur électrique.

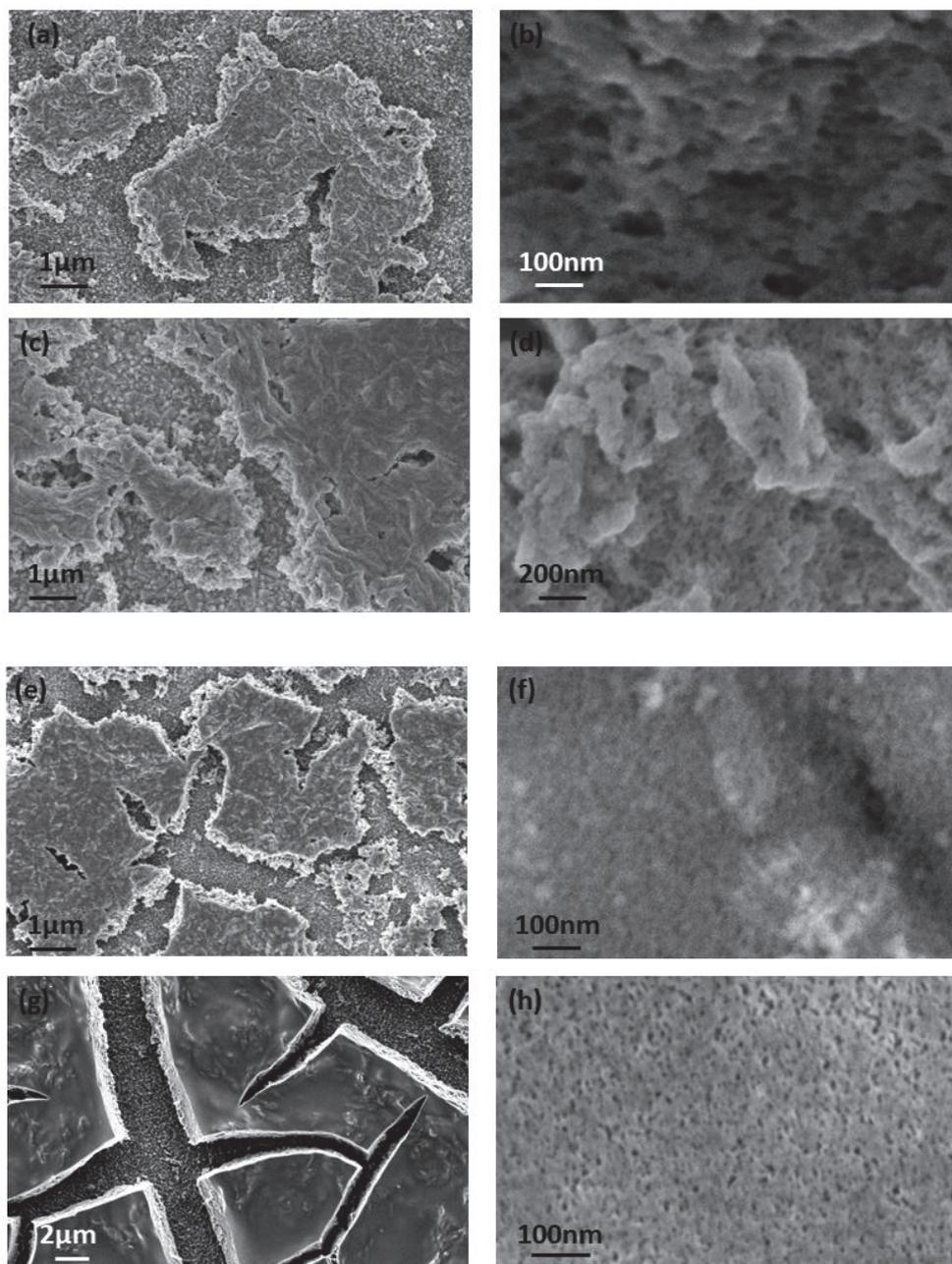
2. Optimisation du sol

Pour optimiser le sol, différents rapports molaires de précurseurs et concentrations ont été testés. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Rapports molaires testés pour la préparation du sol

| Nom de la synthèse | Rapports molaires WCl ₆ /P123/EtOH |
|--------------------|---|
| W1 | 1/0/50 |
| W2 | 1/0.01/50 |
| W3 | 1/0.03/50 |
| W4 | 1/0.05/50 |
| W5 | 1/0.07/50 |
| W6 | 1/0.1/50 |
| W7 | 1/0.01/100 |
| W8 | 1/0.05/100 |
| W9 | 1/0.1/100 |

Les sols ont été déposés sur FTO par spin coating, à 1000 rpm/s. Les films sont ensuite vieillis un jour dans les conditions ambiantes puis calcinés à 400 °C pendant 2 heures (rampe : 1°C/min). Des images MEB à faible et fort grandissement des films obtenus sont présentées sur la Figure 5-4.



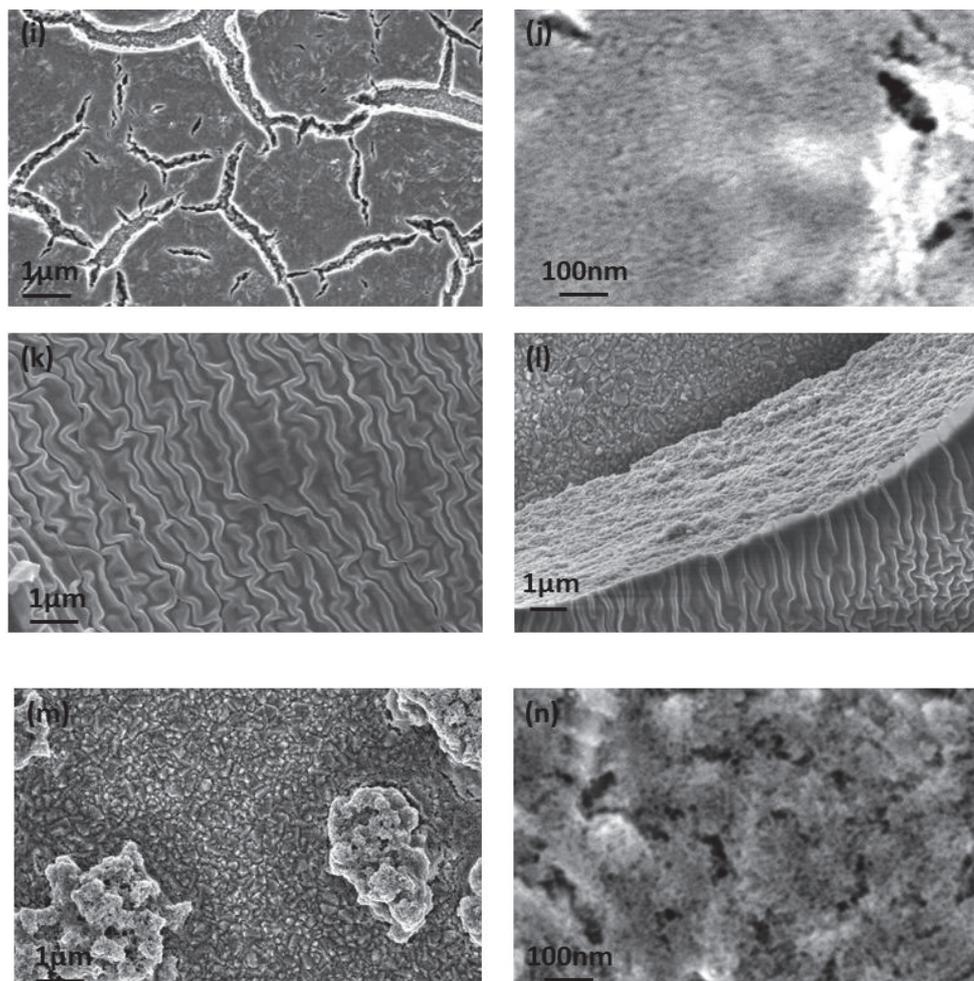


Figure 5-4 : Images MEB des films d'oxyde de tungstène obtenus à partir des sols W1 (a,b), W2 (c,d), W3(e,f), W4 (g,h), W5 (i,j), W6 (k,l) et W8 (m,n)

Les morphologies obtenues sont assez différentes selon la préparation du sol. Dans le cas où le sol contient pas ou peu de copolymère P123 (W1 et 2), des pores sont tout de même observés mais le recouvrement du FTO n'est pas bon. Ces morceaux de film semblent de plus relativement rugueux.

Lorsque la quantité de copolymère est plus importante (W3, 4 et 5), le recouvrement semble s'améliorer et commence à ressembler à un film. La mésoporosité est clairement observée, rendant ces échantillons intéressants. Cependant, si la quantité de copolymère est trop élevée (W6), la surface devient très différente (Figure 5-4k et l). La structure poreuse n'est plus observée à la surface. L'observation d'une fissure (Figure 5-4l) nous montre que la texture poreuse est toujours présente mais qu'un dépôt, probablement dû au polymère, s'est formé à sa surface. Enfin, les derniers essais, avec une solution plus diluée (W7, 8 et 9), n'ont pas conduit à des résultats intéressants. Le recouvrement du FTO par le dépôt est

faible (Figure 5-4m) et ne s'apparente pas à film continu. De la porosité est présente mais les essais W3, 4 ou 5 seront privilégiés pour la suite.

Pour choisir entre ces trois préparations, l'aspect de surface observé en MEB a été l'élément décisif, la porosité étant présente dans les 3 films. La préparation W5, avec le rapport molaire 1/0.07/50 (WCl₆/P123/EtOH), a été choisie pour la suite car elle conduit à des films avec le moins de fissures en surface.

Concernant le dépôt du film, ceux-ci ont été faits par spin coating en raison des faibles quantités de solution préparées. Cette technique a conduit cependant à une présence de fissures assez importante. Le centre du dépôt notamment est généralement très fissuré. Les conditions du vieillissement et de la calcination ont été étudiées pour diminuer ces fissures. Pour les conditions du dépôt, la température et le taux d'humidité sont notés pour chaque essai mais les conditions ambiantes ont été choisies.

3. Effet de la température de vieillissement sur la morphologie

Deux températures de vieillissement ont été testées. La Figure 5-5 montre les images MEB de deux films vieillis à l'air ou à l'étuve (40°C).

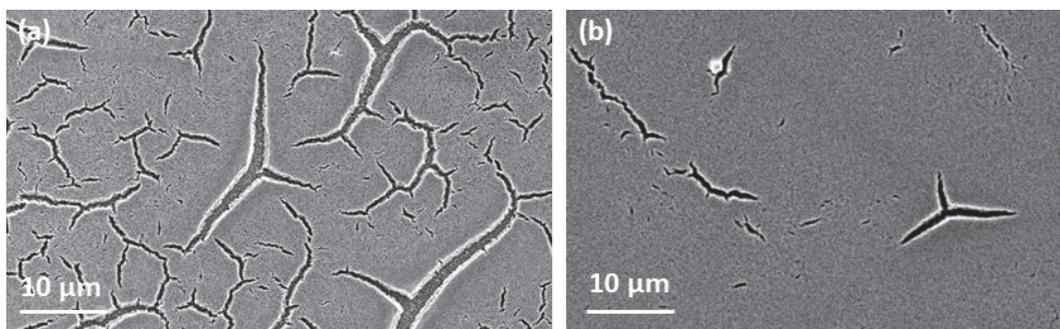


Figure 5-5 : Images MEB de films de WO₃ vieillis un jour à 40°C (a) ou à l'air (b)

Très clairement, un vieillissement à l'air plutôt qu'à l'étuve permet de réduire les fissures en surface de l'échantillon. Au niveau de la morphologie, celle-ci reste la même. Contrairement au cas des films de Fe₂O₃, le vieillissement à l'air sera donc ici privilégié.

4. Effet de la température de calcination

Le choix des températures de calcination s'est fait à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du résidu obtenu par évaporation du sol (Figure 5-6).

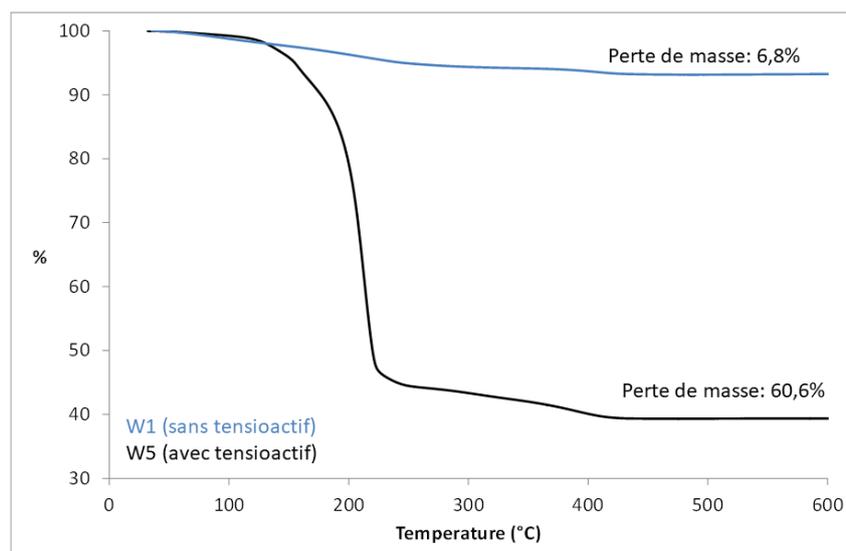


Figure 5-6 : Courbes ATG des films W1 (bleu, sans tensioactif) et W5 (noir, avec tensioactif)

Dans l'échantillon sans tensioactif, une perte de masse de 6.8 % est observée, ce qui est cohérent avec la perte d'une molécule d'H₂O de WO₃.H₂O. Pour l'échantillon avec copolymère, 53% de la perte de masse est associée à la décomposition de ce copolymère. Le reste de la perte de masse (7%) se produit entre 200 et 400°C, et pourrait être associé à la perte d'une molécule d'H₂O.

Finalement, trois températures de calcination ont été testées : 300, 400 et 600°C. A 300°C, le polymère n'est plus présent mais il est possible que la cristallisation de WO₃ soit inachevée. De plus, la phase formée pourrait être hydratée, du type WO₃.xH₂O. A 400°C et 600°C, la cristallisation de WO₃ est complète (Figure 5-3), et une croissance des grains est observée. La Figure 5-7 montre les différentes morphologies obtenues observées au MEB.

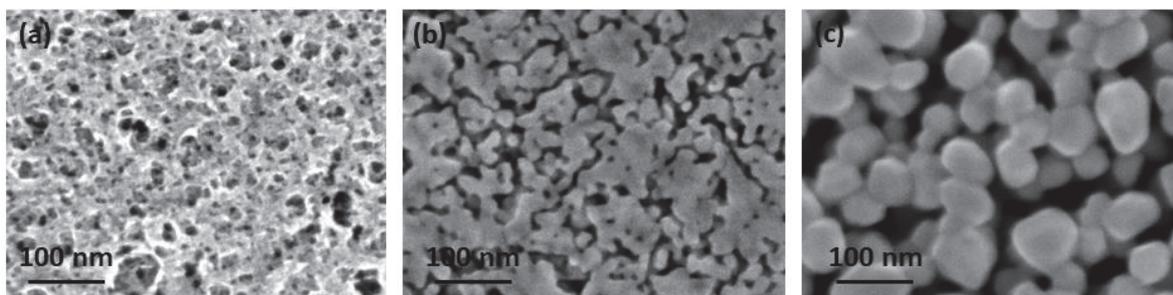


Figure 5-7 : Images MEB du film de WO₃ chauffé à 300°C (a), 400°C (b) et 600°C (c)

Comme nous l'avons déjà observé dans le cas du fer, plus la température augmente, plus la taille des grains devient importante. A 600°C, le film est clairement de type macroporeux. A

300°C, les pores semblent être dans la gamme des mésopores. A 400°C, l'image MEB ne permet pas de choisir avec certitude entre méso ou macroporeux. Les films calcinés à 300 et 400°C seront étudiés plus en détail.

En dépit des différentes optimisations du sol et des conditions de dépôt, vieillissement et calcination du film, les films obtenus présentent généralement des fissures, plus ou moins importantes. Tous les paramètres importants n'ont pas pu être étudiés, notamment le taux d'humidité qui peut avoir son importance durant les étapes de dépôt et de vieillissement. La méthode de dépôt peut également être responsable de la présence des fissures. En effet, celles-ci sont généralement bien plus présentes au centre que dépôt que sur les côtés. Les dépôts n'ayant pas pu être fait par dip coating, les films réalisés par spin-coating seront considérés pour la suite de l'étude, malgré leurs imperfections.

En résumé, les différents paramètres choisis pour le dépôt de film de WO₃ mésoporeux sont réunis dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Récapitulatif des conditions optimales pour le film de WO₃

| | |
|-------------------------------------|---|
| Précurseurs choisis | WCl ₆ /P123 |
| Rapports molaires | WCl ₆ /P123/EtOH 1/0.07/50 |
| Conditions du dépôt | Spin coating à température et RH ambiant (1000 rpm, 50 rpm/sec pendant 60 sec) |
| Conditions du vieillissement | 1 jour en condition ambiante |
| Calcination | 300°C ou 400°C pendant 2 h (rampe 1°C/min) |

II. Caractérisation du film de WO₃

Les films poreux obtenus avec les conditions choisies précédemment ont été caractérisés plus en détails. Des mesures de porosité (taille de pores, volume mésoporeux, ...) ont été effectuées par manométrie d'adsorption d'azote sur des poudres et ellipsoporosimétrie sur des films.

Les poudres étudiées par manométrie d'adsorption d'azote (BET) ont été obtenues par séchage des sols à 50 °C pendant 2 jours. Le solide est ensuite calciné à 300 ou 400°C

pendant 2 heures, avec une rampe de 1°C/min. Les mesures sont présentées sur la Figure 5-8.

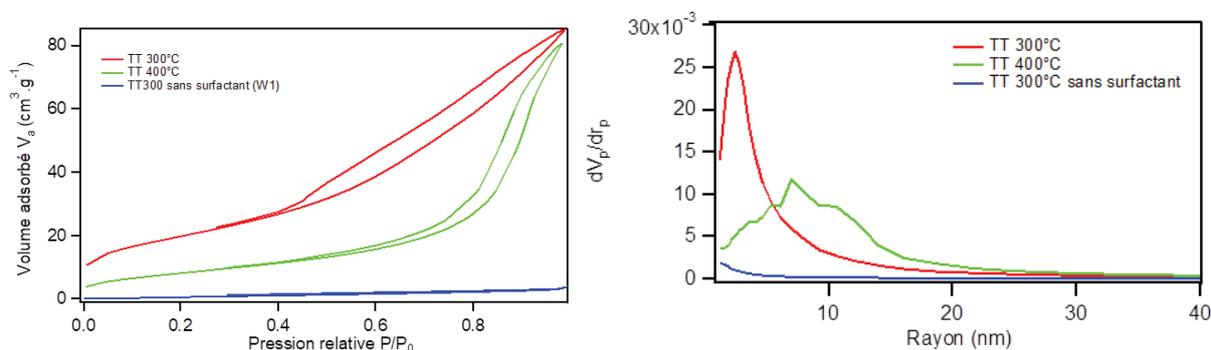


Figure 5-8 : Isothermes d'Adsorption/désorption d'azote et distribution BJH obtenus sur des poudres de WO₃ traitées à 300 (rouge) ou 400°C (vert), et comparaison avec la mesure faite sur la poudre préparée sans copolymère (bleu)

Pour l'échantillon préparé avec le copolymère et calciné à 300°C, une isotherme de type IV, caractéristique d'un solide mésoporeux, est obtenue. Un volume mésoporeux de 0.13 cm³.g⁻¹ et une surface spécifique est de 72 m².g⁻¹ ont été mesurés. Le diamètre des pores calculé avec la branche d'adsorption de la BJH est de 4.8 nm. Le taux de porosité est estimé à partir du volume mésoporeux et de la masse volumique supposée de WO₃ (7.16 g/cm³). La porosité calculée serait de 48 %. Cette porosité est probablement surestimée, la masse volumique du WO₃ dans nos films étant potentiellement plus faible que 7.16 g/cm³ à cause de la structure amorphe, sûrement moins dense. A 400°C, la surface spécifique a diminué de 72 à 31 m².g⁻¹. La porosité resterait constante à 47%, si on considère la même masse volumique supposée de 7.16 g/cm³. Cette porosité résiduelle est sans doute de type intergranulaire. Un volume mésoporeux de 0.12 cm³.g⁻¹ et un diamètre de pores de 14 nm sont mesurés.

La poudre préparée sans copolymère obtenue après calcination à 300°C a également été analysée. Les clichés MEB semblaient montrer une porosité, même en l'absence de copolymère (Figure 5-4b). Les mesures d'adsorption d'azote nous montrent très clairement que sans copolymère, aucune porosité n'est obtenue ($S=4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $V_{\text{poreux}}=0 \text{ cm}^3/\text{g}$) ou bien non mesurable expérimentalement.

Le Tableau 5-3 résume les différents résultats obtenus.

Tableau 5-3: Récapitulatif des données texturales des poudres de WO₃

| | WO ₃ calciné à 300°C | WO ₃ calciné à 400°C | WO ₃ calciné à 300°C sans copolymère |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Volume mésoporeux (cm ³ /g) | 0.13 | 0.12 | 0 |
| Porosité estimée (%) | 48 | 47 | / |
| Surface spécifique (m ² /g) | 72 | 31 | 4 |
| Diamètre des pores (nm) | 4.8 | 14 | / |

La taille des pores et la porosité ont également été mesurées sur les films par ellipsoporosimétrie. L'affinement a été possible pour l'échantillon à 300°C déposé sur Si mais pas pour celui à 400°C. Les valeurs présentées par la suite ne sont que celles de l'échantillon à 300°C. La Figure 5-9 présente l'isotherme d'adsorption/désorption de l'eau de 0 à 98% d'humidité et la distribution de taille des pores à l'adsorption et à la désorption.

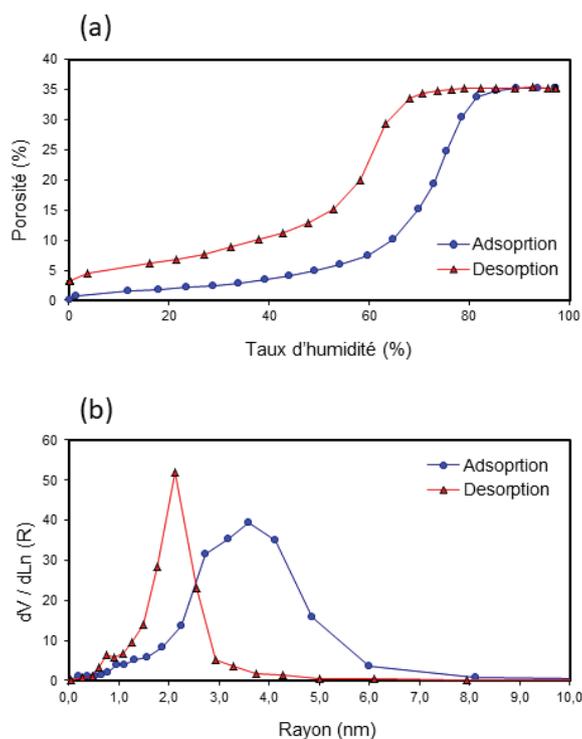


Figure 5-9 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'eau par ellipsoporosimétrie (a) et distribution de tailles de pores (b) du film de WO₃ film préparé à 300°C sur un substrat de silicium.

Pour cet échantillon, un taux de porosité de 35 % a été mesuré. Le taux de porosité obtenu ici est inférieur à celui calculé à partir du volume mésoporeux mesuré par manométrie d'adsorption d'azote. La porosité estimée par adsorption d'azote ayant été probablement surestimée, la valeur en ellipsoporosimétrie semble donc plus plausible.

Le diamètre a été mesuré entre 4 nm (adsorption) et 7.2 nm (désorption). La mesure de 4.8 nm en adsorption d'azote est donc cohérente avec ces valeurs. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues par l'équipe de W. Cheng *et al*²¹⁷ et l'équipe de F. Shang *et al*²²², qui avaient utilisé une méthode de préparation semblable.

Une mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction a également été effectuée par ellipsométrie. Une épaisseur de 370 nm +/- 2nm a été estimée, avec un taux d'humidité RH de 11% durant la mesure. L'indice de réfraction a été mesuré à 633 nm, et est de n= 1.626.

III. Formation du composite WO₃-AgNP et caractérisation

La technique de formation des NPs d'Ag utilisée avec les matrices de TiO₂ et de Fe₂O₃ a été également testée pour la matrice de WO₃. Cependant, plusieurs problèmes ont été rencontrés. Tout d'abord, l'utilisation d'une solution de sel d'argent ammoniacal [Ag(NH₃)₂]⁺NO₃⁻ n'a pas été possible. En effet, la solution étant fortement basique, le film de WO₃ est très abimé après cette imprégnation. La méthode d'imprégnation a donc dû être légèrement modifiée. Parmi les diverses possibilités, il a été choisi de conserver une méthode similaire à la méthode au formaldéhyde, en évitant simplement l'ajout d'ammoniaque dans la solution de sel d'argent. La source d'argent est donc constituée de nitrate d'argent, naturellement légèrement acide. Des essais de réduction avec un réducteur plus fort comme le borohydrure de sodium (NaBH₄) ont également été testés et ont conduit à une modification du film d'oxyde de tungstène. Lors de l'imprégnation, la couleur du film passe de transparent-jaune au bleu foncé, changement caractéristique d'une réduction du W^{VI} au W^V. La couleur bleue disparaît ensuite progressivement. Pour essayer de maintenir un film dans son état initial, la réduction au formaldéhyde a donc été choisie. Aucune coloration bleue n'a été observée durant ces réductions.

A la suite de l'imprégnation dans une solution de sel d'argent puis dans une solution de formaldéhyde, aucune coloration du film n'est observée. Les NPs d'Ag sont en général d'une

couleur caractéristique à cause de la résonance plasmonique de surface. Cependant le film de WO₃-Ag_{NP} obtenu est transparent. La Figure 5-10 montre les spectres d'absorption UV-Vis des différents films.

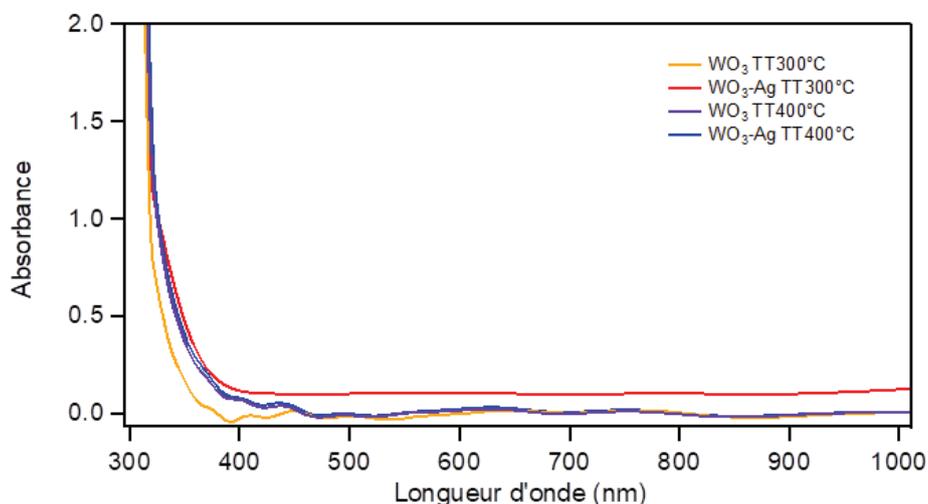


Figure 5-10 : Spectres d'absorption UV-Visible des films de WO₃ avec et sans Ag calcinés à 300 et 400°C

La spectroscopie UV-Visible confirme les observations précédentes : l'ajout d'argent ne permet pas d'améliorer l'absorption, ou très peu. Aucun pic d'absorption n'est visible dans la région de 400 nm. Ces faits semblent donc indiquer que soit l'argent n'a pas été intégré à la matrice de WO₃ soit que l'argent n'est pas sous forme de NPs. Des analyses MEB couplées à de l'EDX ont alors été effectuées (Figure 5-11).

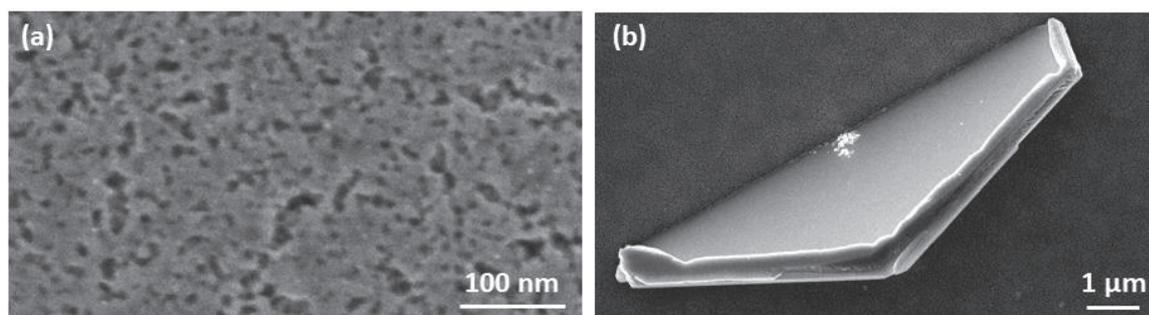


Figure 5-11 : Images MEB de films de WO₃-Ag calcinés à 300°C (a) et 400°C (b)

Les observations MEB ont permis d'expliquer l'absence de coloration des échantillons. Pour l'échantillon de WO₃-Ag_{NP} chauffé à 300°C, les NPs observées en surface mesurent moins de 10 nm de diamètre et sont difficilement observables au MEB (Figure 5-11a). En EDS, une forte quantité d'argent est cependant mesurée, avec en moyenne un pourcentage atomique d'argent de 7% et un rapport Ag/W compris entre 0.25 et 0.29. Ces résultats

indiquent que la très grande majorité de l'argent se trouve bien dans les pores du film mésoporeux. La petite taille des NPs métalliques peut éventuellement expliquer l'absence de coloration de l'échantillon²²³.

Les images MEB de l'échantillon chauffé à 400°C montre au contraire la présence de cristaux de plusieurs dizaines de micromètres, qui semblent dépasser du film de WO₃. Ces cristaux sont présents un peu partout à la surface de l'échantillon. Après cartographie chimique, il est possible d'affirmer que ces cristaux sont constitués d'argent. En revanche, seules quelques NPs d'argent ont pu être observées. L'EDS donne des valeurs assez variables selon la zone scannée, avec un pourcentage atomique d'argent entre 1 et 5% et le ratio Ag/W varie entre 0.05 et 0.2. La présence de ces cristaux est pour le moins inattendue. Leur taille explique l'absence d'absorption dans le visible associée à la résonance plasmonique des NPs d'Ag.

Des analyses par diffraction de rayons X ont alors été effectuées pour avoir plus de précisions sur la nature cristalline de l'argent. D'après de la forme observée, de l'argent en structure hexagonale est suspecté dans le cas de l'échantillon traité à 400°C. Les diffractogrammes de rayons X des échantillons traités à 300 et 400°C, avec ou sans argent, sont présentés sur la Figure 5-12.

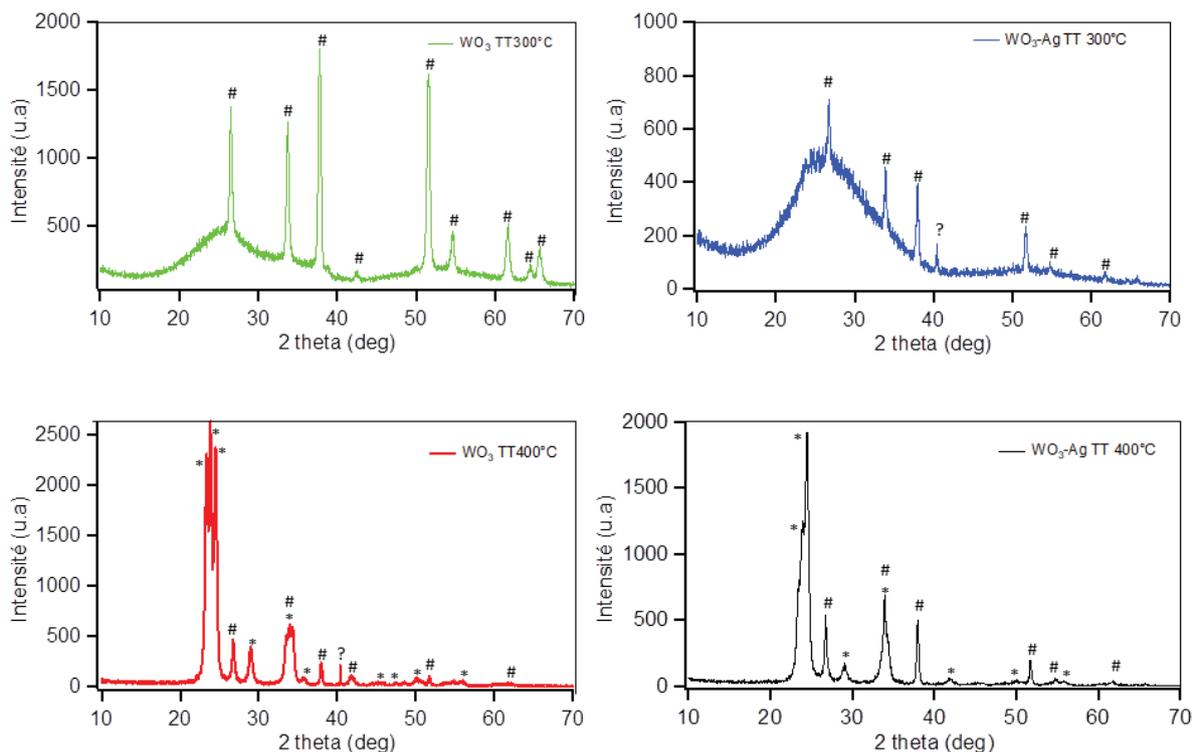


Figure 5-12: Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des films de WO₃ et WO₃-Ag traités à 300°C et 400°C ; # correspond à la cassitérite SnO₂ ; * correspond à WO₃ monoclinique ; ? correspond à du tungstène métallique

Les acquisitions ont toutes été effectuées dans des conditions identiques, mais l'acquisition en incidence rasante nécessite un positionnement précis des films. Une légère variation, comme un échantillon très légèrement incliné, peut modifier la réponse obtenue. Ceci peut expliquer les variations d'intensité des pics de la cassitérite SnO₂ (Fiche 01-077-0451). A 300°C par exemple, les deux échantillons présentent très clairement les raies de SnO₂ cristallisé mais l'intensité est bien plus forte pour l'échantillon de WO₃.

Dans l'échantillon de WO₃-Ag_{NP} calciné à 300°C, un pic très fin non identifié a été noté à 40.4°. Deux espèces peuvent correspondre à ce pic: la d(102) à 40.3° de l'Ag sous forme hexagonale (Fichier 01-087-0598) ou la d(110) à 40.4° du tungstène métallique cubique (Fiche 00-001-1204). La présence du tungstène métallique a été évoquée par l'équipe de Rodriguez²²⁰ qui avait utilisé une préparation similaire à celle décrite précédemment. Plusieurs arguments semblent pencher en faveur du tungstène métallique. Tout d'abord l'argent hexagonal doit présenter d'autres pics d'environ 50% en intensité à 35.9° et 37°. Or dans le cas du diffractogramme de WO₃-Ag_{NP}, aucun pic n'est observé à ces positions. Le second argument en faveur du tungstène métallique vient de l'examen du diffractogramme

de WO₃ calciné à 400°C. Dans cet échantillon, l'argent n'a pas encore été introduit mais ce pic est également présent, confirmant la présence du tungstène métallique. Si l'argent est présent sous sa forme habituelle cubique, sa raie caractéristique à 38.2° peut être cachée par une des raies de la cassitérite SnO₂. De plus, les très petites particules d'argent (cubiques ou hexagonales) ne diffractent pas. Pour ces différentes raisons, l'argent n'a donc pas donné de réponse observable en diffraction de rayons X.

A 400°C, la seule différence est l'apparition des raies caractéristiques de WO₃ monoclinique (Fiche 01-075-2072). Il est étonnant que dans l'échantillon de WO₃-Ag, qui présentait de gros cristaux d'argent à la surface du WO₃, aucun signal de l'argent ne soit détecté. Cette absence pourrait être associée à l'orientation particulière de ces cristaux, qui ne seraient pas détectables en diffraction de rayons X. Dans l'échantillon WO₃-Ag, la raie à 40.4° attribuée au W métallique est également absente. Cette raie a finalement été observée uniquement dans WO₃-Ag calciné à 300°C et WO₃ calciné à 400°C.

Pour compléter l'analyse par diffraction des rayons X, des images TEM ont été acquises sur les échantillons WO₃-Ag calcinés à 300 et 400°C (Figure 5-13).

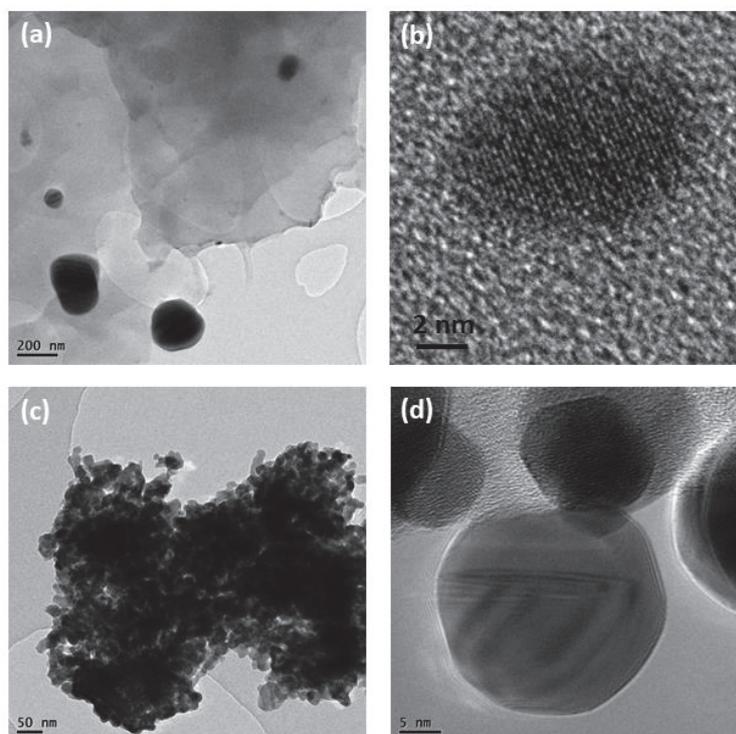


Figure 5-13 : Images TEM des échantillons WO₃-Ag calcinés à 300°C (a,b) et 400°C (c,d)

A 300°C, l'oxyde de tungstène est clairement amorphe (Figure 5-13a) mais de grands cristaux noirs de plusieurs centaines de nm sont observés. Ils pourraient correspondre à la phase de tungstène métallique détectée par DRX. Leur absence des clichés MEB pourrait signifier que ces cristaux sont présents uniquement dans la profondeur du film. Des NPs de petites tailles sont également observées. Une NP cristallisée d'environ 6 nm est présentée sur la Figure 5-13b. La distance mesurée entre les franges parallèles est de 0.245nm. Elle est proche de la $d(004)$ à 0.25 nm, ou $d(101)$ à 0.242 nm de l'argent hexagonal. Le tungstène métallique est lui plus éloigné, avec une $d(110)$ à 0.223 nm. Cette image TEM semble donc montrer la présence d'Ag avec une structure hexagonale. Cette analyse est la seconde preuve de la présence de l'argent, la première étant l'EDX.

A 400°C, la matrice de WO₃ est cette fois cristallisée (Figure 5-13c). Les grands cristaux d'argent observés en MEB n'ont pas été retrouvés lors de l'analyse par TEM. Mais un autre phénomène a été observé : lorsque le faisceau reste concentré sur une zone de l'échantillon durant une certaine période, une très grande quantité de particules entre 5 et 25 nm se retrouve sur la membrane de carbone de la grille autour de la zone du faisceau. Les plus petites semblent avoir une forme hexagonale et les plus grosses sont plutôt sphériques. L'analyse des franges d'une de ces particules (Figure 5-13d) donne une distance interfrange de 0.235 nm, qui correspond à la $d(111)$ de l'argent cubique. Des distances interfranges de 0.202 nm ont également été mesurées, pouvant correspondre à la $d(200)$ de l'argent cubique. L'origine de l'apparition de ces NPs n'a pas été encore élucidée. Cet argent pourrait provenir d'ions Ag⁺ insérés dans la matrice de WO₃ et non réduits par le formaldéhyde.

Pour conclure, la caractérisation de ces échantillons de WO₃-Ag s'est avérée plus difficile que dans les cas composites précédents avec des matrices de TiO₂ ou de Fe₂O₃. Cette difficulté d'identification de l'argent dans un film de WO₃ avait déjà été notée par différents auteurs^{224,225}. M. Khan *et al*²²⁶ par exemple ont montré que l'ajout d'argent augmente l'intensité des raies de diffraction de WO₃ monoclinique par diffraction de rayons X, sans que des raies de l'argent ne soient observées. La bande d'absorption plasmonique des NP(Ag) n'est pas systématiquement observée non plus²²⁴.

La présence de l'argent a pu être confirmée par analyse MEB-EDX ainsi que par analyse des distances interfranges au TEM. Dans l'échantillon WO₃-Ag calciné à 300°C, une grande

quantité de NPs d'argent de faible tailles (<10 nm) sont observées. L'analyse des franges en TEM HR met en évidence la présence d'argent hexagonal, non détecté par diffraction des rayons X. Pour l'échantillon de WO₃-Ag calciné à 400°C, de larges cristaux d'argent hexagonal ont été observés en MEB.

Pour l'étude comparative des interactions entre semi-conducteur/NPs métalliques, l'utilisation des composites présentés ci-dessus semble compliquée. En effet, dans le cas du WO₃-Ag calciné à 300°C, des NPs d'argent en grande quantité sont bien présentes mais l'oxyde de tungstène est amorphe. Pour l'échantillon à 400°C, le WO₃ est cristallisé sous la forme monoclinique mais l'argent est présent sous forme de grands cristaux hexagonaux et non sous la forme de NPs. La comparaison avec les matrices de TiO₂ et Fe₂O₃ semble donc compromise. Les réponses photo-électrochimiques des échantillons de WO₃-Ag seront tout de même étudiées. Des composites de WO₃ mésoporeux avec des NPs d'argent avaient déjà été obtenus avec des méthodes de préparation différentes^{120,227} mais des études électrochimiques sont encore rares.

IV. Etude photo-électrochimique du film mésoporeux de WO₃-Ag

Comme dans le cas de la matrice de Fe₂O₃, les échantillons obtenus avec les deux températures de calcination (300°C et 400°C) seront étudiés et comparés en (photo)-électrochimie. L'introduction d'argent dans la matrice sera également étudiée, ainsi que l'impact de la lumière sur la réponse électrochimique.

1. Etude EC et PEC des films mésoporeux de WO₃

Les échantillons ont été étudiés en voltamétrie cyclique (CV), chrono-ampérométrie (CA) et potentiel de circuit ouvert (OCP). La voltamétrie cyclique a été utilisée pour observer la réponse en électrochimie de l'échantillon et la CA et l'OCP étaient initialement utilisés pour savoir si la lumière modifie la réponse électrochimique de l'échantillon.

a. Echantillon d'oxyde de tungstène calciné à 300°C

Pour les tests de PEC, toutes les irradiations disponibles ont été testées (360, 400, 455, 528, 590, 660 nm et lumière blanche) sur le WO₃ calciné à 300°C. La mesure d'OCP est insensible à l'insolation lumineuse : Le WO₃ amorphe est donc totalement non photo-actif.

La Figure 5-14 montre 5 cycles de voltamétrie cyclique entre -0.5V et 0.5 V du film mésoporeux de WO₃.

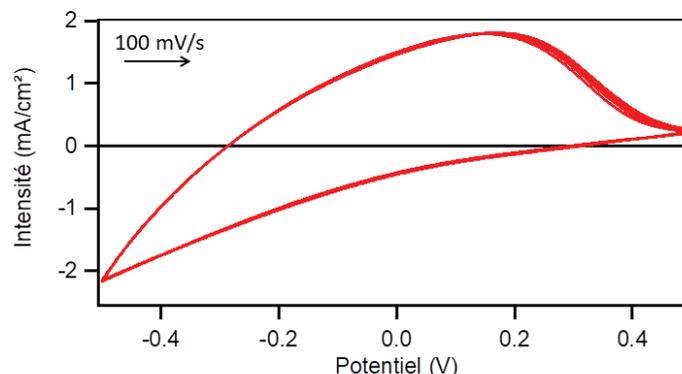
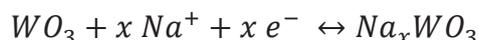


Figure 5-14 : Voltamétrie cyclique de WO₃ calciné à 300°C (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M ; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Dans cet essai, la nature électrochrome du WO₃ est clairement visible avec une forte vague d'oxydation, avec un maximum à 150 mV. La réaction associée à ces vagues rédox peut être notée comme suit :



La vague cathodique est associée à la réduction des ions W⁶⁺ avec insertion d'ions Na⁺ dans le film de WO₃²²⁸ tandis que la vague anodique est due à l'oxydation du tungstène W⁵⁺ par éjection d'ions Na⁺ du film de WO₃. Une bonne réversibilité électrochimique est observée au cours des cycles. L'intensité est élevée, avec une intensité au maximum de la vague d'oxydation de 2 mA/cm².

Le caractère électrochrome s'observe généralement dans des électrolytes contenant des ions plus petits, comme H⁺ et Li⁺. Les ions Na⁺ de l'électrolyte Na₂SO₄ sont plus difficiles à insérer dans le WO₃. Les électrolytes utilisés peuvent être des acides comme H₂SO₄ ou des électrolytes au lithium. La Figure 5-15 représente une courbe de voltamétrie cyclique dans un électrolyte de H₂SO₄ à 0.1 M. Différents cycles (n°1, 10 et 50) sont présentés pour étudier l'évolution du caractère électrochrome.

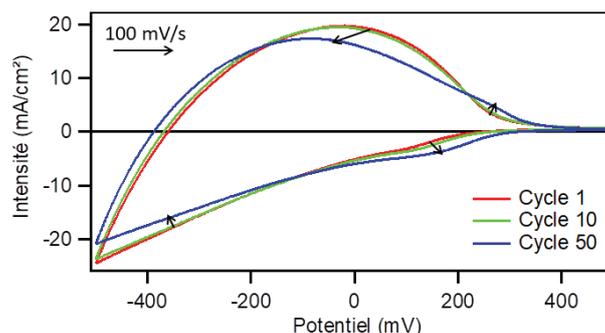


Figure 5-15 : Voltamétrie cyclique de WO₃ calciné à 300°C à différents cycles : 1 (rouge), 10 (vert), 50 (bleu) (Electrolyte : H₂SO₄ 0.1M; Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

La vague liée aux réactions rédox de W⁶⁺/W⁵⁺ présente ici une intensité très importante. Par rapport à l'électrolyte de Na₂SO₄, l'intensité du pic a augmenté d'un facteur 10 et atteint presque 20 mA/cm². La diminution de la taille des ions a permis d'améliorer la réponse électrochimique de WO₃. Durant les premiers cycles, la quantité de charge intercalée est de 89 mC/cm². La désinsertion des charges est plus faible, avec 61 mC/cm². Ces quantités sont près de trois fois supérieures à celles de l'équipe de W. Cheng²¹⁷. Concernant l'intensité du pic d'oxydation, celle obtenue ici est au moins 10 fois supérieure aux valeurs données dans la littérature^{229,230}. L'insertion/désinsertion d'ions H⁺ est donc excellente dans cet échantillon.

Au cours des 50 cycles de voltamétrie, une évolution est observée. Celle-ci est représentée par des flèches noires sur la Figure 5-15. Au premier cycle, un seul pic d'oxydation était observé à 10 mV, avec une intensité de 20 mA/cm². Après 50 cycles, ce pic est décalé vers -80 mV et diminue à 17 mA/cm². Un second pic d'oxydation commence à apparaître à 270 mV. Au niveau de la réduction, un pic se précise vers 180 mV après 50 cycles. Entre -0.5 V et -0.1 V, l'intensité de la vague de réduction diminue progressivement au cours des cycles.

Cette évolution avait déjà été observée et décrite par les équipes de W. Cheng²¹⁷ et de D. J. Kim²²⁸. La présence de multiples pics d'oxydation a été attribuée à plusieurs types de sites d'injection d'hydrogène : des sites actifs réversibles, des sites de piégeage de surface (réversibles) et des sites de piégeage profonds (irréversibles). La surface active est donc un paramètre important pour ce piégeage. Plus elle est grande, plus le nombre de sites actifs potentiels est important, d'où l'importance de la mésoporosité²³¹.

Dans notre cas, deux pics d'oxydation seulement ont été observés. Il est possible que l'hydrogène injecté se positionne d'abord sur des sites actifs réversibles. Ces sites correspondraient à la vague rédox intense observée aux premiers cycles. L'apparition des nouveaux pics rédox (270 mV pour l'oxydation et 180 mV pour la réduction) serait associée au site de piégeage réversible²²⁸. Le site de piégeage irréversible ne serait pas observé dans nos essais.

Pour décrire la nature électrochrome de notre échantillon de WO₃ de façon plus précise, une mesure couramment utilisée dans la bibliographie consiste à mesurer la variation en transmission durant l'application d'un potentiel²³⁰. Ces mesures permettent de quantifier la vitesse et l'efficacité de coloration et décoloration.

Pour l'échantillon chauffé à 300°C, ces mesures en transmission ont été effectuées dans l'électrolyte Na₂SO₄ à 1M. Un potentiel de -1 V est appliqué durant une minute, puis des potentiels positifs croissants sont appliqués au cours des minutes suivantes. Un potentiel de 1 V ne peut pas être appliqué directement après la CA de -1 V car l'appareil utilisé possède un seuil maximum intensité de 100 mA qu'il refuse de dépasser. Le potentiel est donc progressivement augmenté. Ces conditions sont donc légèrement différentes de celles utilisées dans la bibliographie mais elles permettent d'avoir une idée de l'efficacité du matériau. La mesure de transmission à 600 nm est présentée sur la Figure 5-16.

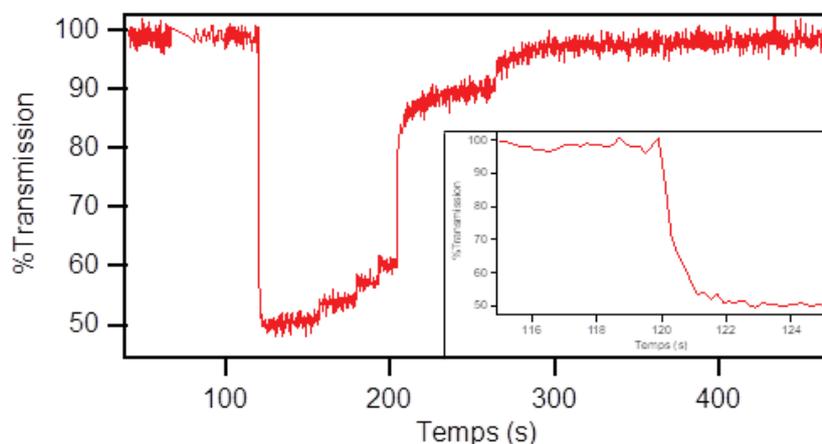


Figure 5-16 : %Transmission à 600 nm du film WO₃ calciné à 300°C suite à des CA, avec un zoom sur la chute en transmission (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M)

Lors de l'application du potentiel de -1 V, une chute du pourcentage de transmission est clairement observée, passant de 100% à 50%. Le temps de coloration (et décoloration) est

défini par l'équipe de W. Wang²³⁰ comme étant le temps requis pour qu'une variation de 90% de la transmission totale à 600 nm soit atteinte. Dans notre cas, le temps de coloration est de 1.1 seconde, soit rapide. La décoloration est plus longue, ce qui est courant²³². Le temps de décoloration est ici supérieur à 2 minutes.

Au niveau de la stabilité de l'échantillon, un deuxième essai, avec une séquence identique, a été réalisé à la suite de ce dernier. Cependant, la variation de transmission observée a chuté, passant de $\Delta(\%T)=50\%$ à 10%. La coloration devient faible, montrant une évolution rapide de l'échantillon.

b. Echantillon calciné à 400°C

Contrairement au film de WO₃ calciné à 300°C, celui calciné à 400°C est cristallisé, ce qui peut modifier sa réponse en électrochimie. La Figure 5-17 présente la voltamétrie cyclique de cet échantillon dans les électrolytes précédemment utilisés : Na₂SO₄ 1M et H₂SO₄ 0.1M.

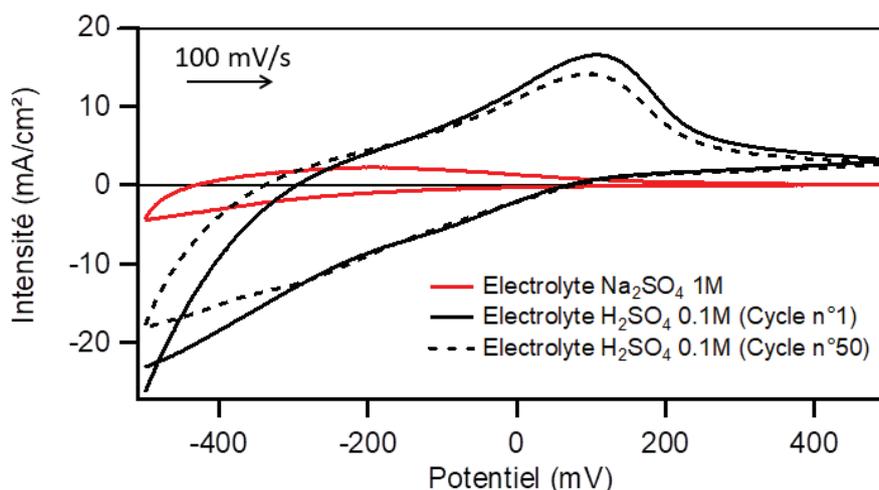


Figure 5-17 : Voltamétrie cyclique de WO₃ calciné à 400°C avec l'électrolyte Na₂SO₄ 1M (rouge) ou H₂SO₄ 0.1M (noir)
(Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

Le caractère électrochrome s'observe dans les deux électrolytes, mais bien plus fortement dans H₂SO₄. Dans Na₂SO₄, une seule vague rédox est observée. L'intensité du pic d'oxydation est environ de 2 mA/cm², soit similaire à celle observée dans l'échantillon chauffé à 300°C. En revanche, le potentiel du maximum du pic est décalé de 360 mV vers les valeurs négatives.

Dans l'électrolyte H₂SO₄, il semble que plusieurs vagues rédox soient présentes. En oxydation, une première vague est observée vers -260 mV et un second pic à 110 mV. En

réduction, un pic se distingue à -90 mV. Le reste de la réduction est plutôt associé à une vague sans pic précis. Ces multiples vagues rédox peuvent être associées, comme précédemment, aux différents sites d'injection d'hydrogène. Dans cet échantillon calciné à 400°C, il semblerait que les sites de piégeage de surface, associés au pic à 150 mV, soient plus présents que dans l'échantillon à 300°C. Les sites actifs réversibles sont bien moins importants. Ce changement de réactivité peut influencer sur l'efficacité du matériau. L'utilisation majoritaire de sites de piégeage pourrait jouer sur la vitesse de changement de coloration.

Au niveau de l'évolution après 50 cycles, une diminution générale de l'intensité des vagues rédox est observée. Le pic d'oxydation à 150 mV passe de 16.5 mA/cm² à 14 m²/cm², sans variation du potentiel. La vague de réduction entre -300 mV et -500 mV perd également en intensité. La stabilité à long terme de cet échantillon est améliorée par rapport aux échantillons à 300°C mais ne semble pas acquise pour autant.

Concernant le caractère électrochrome du matériau, des mesures de spectroscopie UV-Visible avant et après CA à -1V ont été acquises (Figure 5-18).

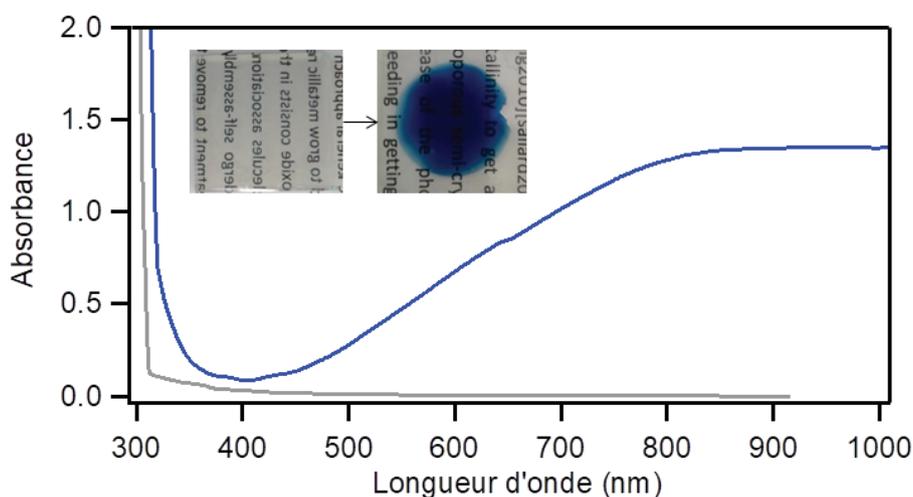


Figure 5-18 : Spectroscopie d'absorption UV-Visible de WO₃ transparent et bleu, et images associées

Avant CA, aucune absorption n'est observée. L'échantillon est complètement transparent. Après CA à -1 V, l'échantillon devient bleu et une vague d'absorption est observée dans la gamme visible.

Pour comparer l'efficacité des matériaux chauffés à 300 ou 400°C, une mesure en transmission durant l'application d'un potentiel a été réalisée sur l'échantillon calciné à 400°C (Figure 5-19). La séquence appliquée a été la même qu'à 300°C, avec une minute à -1 V puis l'application de potentiels positifs croissants.

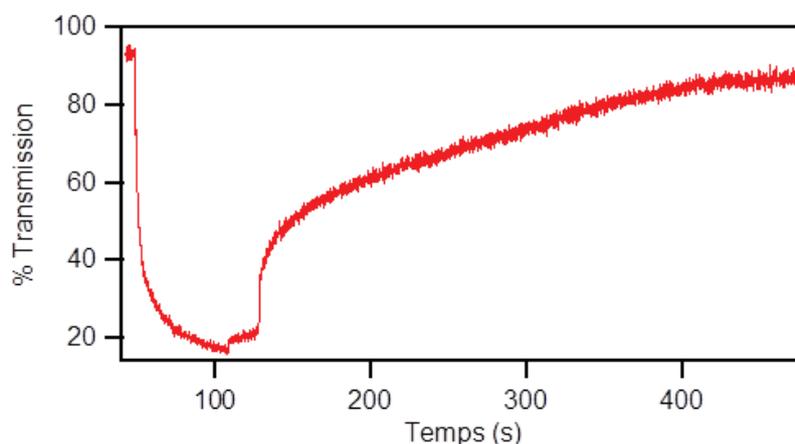


Figure 5-19 : %Transmission à 600 nm du film WO₃ calciné à 400°C suite à des CA (Electrolyte : Na₂SO₄ 1M)

L'échantillon de WO₃ calciné à 400°C présente une variation en transmission plus importante que l'échantillon à 300°C. Le pourcentage en transmission passe de 93% à 18%, soit un changement de $\Delta(\%T)=75\%$. Le temps de coloration calculé est de 21 secondes et la décoloration est d'environ 4 minutes, soit des temps plus longs que dans l'échantillon calciné à 300°C. Cet échantillon présente cependant l'avantage d'être stable sur plusieurs mesures.

Les différentes caractéristiques des deux matériaux testés sont réunies dans le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 : Caractéristiques du caractère électrochrome de WO₃ testé dans l'électrolyte Na₂SO₄ 1M

| | WO ₃ 300°C | WO ₃ 400°C |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\Delta(\%T)$ | 50 % | 75 % |
| Temps de coloration | 1 seconde | 21 secondes |
| Temps de décoloration | 2 minutes | 4 minutes |
| Stabilité sur plusieurs cycles | Mauvaise | Bonne |

Ces essais préliminaires montrent la capacité électrochrome du matériau. Pour comparer nos échantillons à la littérature, des essais similaires devraient être effectués dans un autre

électrolyte comme H₂SO₄ ou un électrolyte de lithium et sur un nombre plus important de cycles de coloration-décoloration. Ces essais sont en cours de réalisation.

Au niveau du caractère photo-actif du WO₃, des mesures en OCP et CA sous irradiation n'ont donné aucune réponse. Le WO₃ calciné à 400°C est donc non photo-actif.

2. Etude électrochimique et photo-électrochimique du composite WO₃-Ag

Le matériau WO₃ présente une bonne réponse électrochromique. L'ajout de NPs d'argent était initialement prévu pour l'étude des propriétés PEC du composite WO₃-Ag. Quelques essais sur la réponse PEC ont été effectués sur ces composites mais les mesures n'ont pas montré de résultats intéressants. L'ajout d'une irradiation ne montre pas d'effet sur les pics rédox de l'argent ni sur le photo-courant obtenu, ce qui est cohérent avec le fait que l'on ne modifie pas les propriétés d'absorption du film. L'étude du comportement électrochromique a été favorisée. L'idée a été de savoir si l'ajout de NPs d'argent améliore les propriétés électrochromiques du matériau par d'autres voies que l'effet plasmonique.

a. WO₃-Ag calciné à 300°C

La Figure 5-20 présente les voltamétries cycliques de WO₃-Ag_{NP} calcinés à 300°C dans les deux électrolytes (Na₂SO₄ ou H₂SO₄).

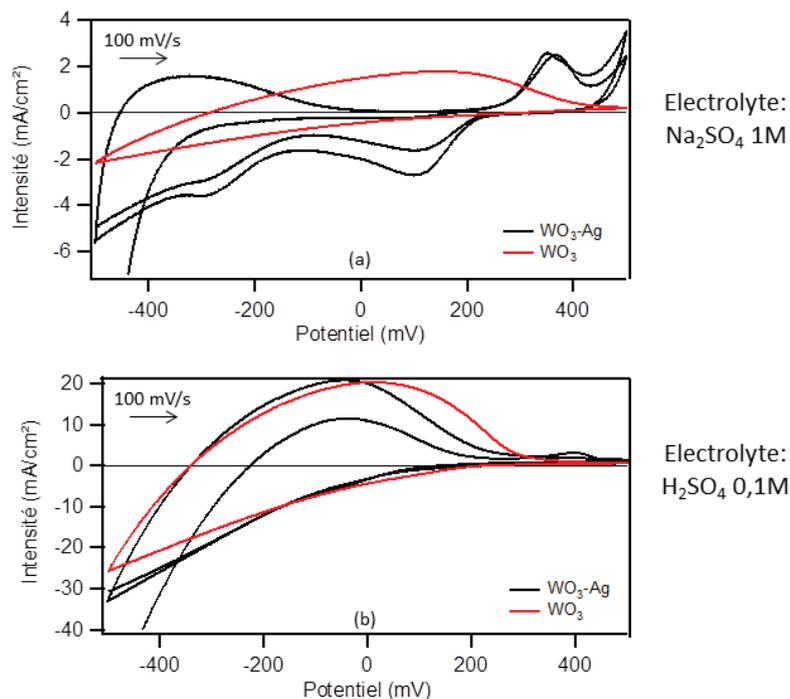


Figure 5-20: Voltamétrie cyclique de WO₃ et WO₃-Ag_{NP} calcinés à 300°C dans Na₂SO₄ 1M (a) ou H₂SO₄ 0,1M (b) (Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

L'introduction d'argent dans la matrice de WO₃ a plusieurs conséquences. Tout d'abord, quel que soit l'électrolyte, l'intensité de la vague rédox due au processus rédox de WO₃ reste similaire à l'échantillon sans argent. Cependant, le potentiel du pic d'oxydation varie fortement. Dans Na₂SO₄, il passe de 150 mV sans Ag à -320 mV avec Ag (Figure 5-20a). La présence de l'argent semble donc faciliter l'oxydation de W⁵⁺ et la désinsertion de sodium de la matrice de WO₃ amorphe. Concernant l'argent, un pic d'oxydation de l'argent à 350 mV est associé au pic de réduction situé à 100 mV. Un second pic de réduction est observé à -280 mV. Cette réduction est peut être associée à une réduction du W⁶⁺ par insertion d'ions Ag⁺. La présence de ces pics rédox de l'argent est de courte durée, ceux-ci disparaissant au bout du 6^{ème} cycle (non montré ici).

Dans l'électrolyte H₂SO₄ à 0.1M, la présence des pics rédox de l'argent est encore de plus courte durée. En effet, seul un pic d'oxydation à 400 mV a été observé lors du premier cycle puis aucun signal de l'argent n'a pu être observé. Il est néanmoins important de noter que les intensités des signaux rédox de WO₃ sont plus intenses dans l'électrolyte H₂SO₄, ce qui peut masquer le signal rédox de l'argent. En effet, une intensité de 1 mA/cm² est couramment mesurée entre 0.2 et 0.5 V pour l'argent tandis que le film mésoporeux de WO₃

induit des courants de l'ordre de 1 à 20 mA/cm². Hormis les premiers pics qui peuvent être plus intenses, les pics de l'argent sont probablement cachés dans la réponse de WO₃. La présence de l'argent influe peu sur le caractère électrochrome de WO₃, l'intensité et la position de la vague restant similaire.

b. WO₃-Ag calciné à 400°C

L'évolution de la réponse électrochimique des échantillons de WO₃-Ag calcinés à 400°C est présenté en Figure 5-21.

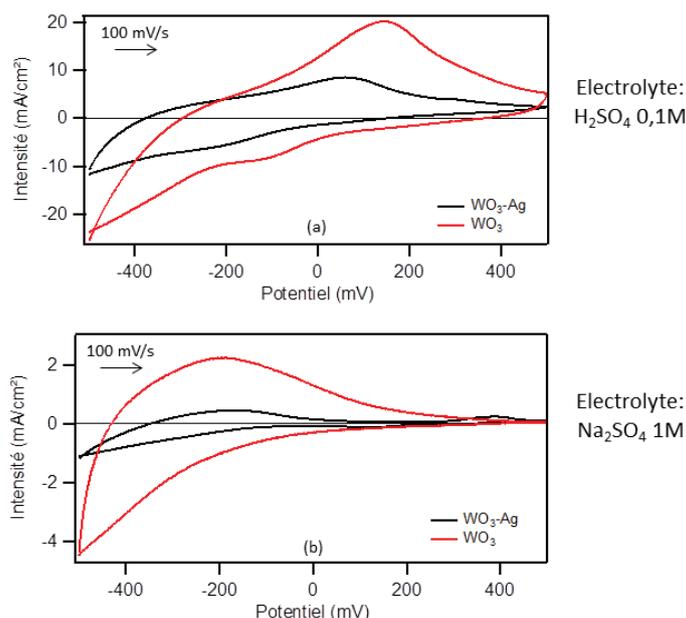


Figure 5-21 : Voltamétrie cyclique de WO₃ et WO₃-Ag calcinés à 400°C dans l'électrolyte H₂SO₄ 0.1M (a) ou Na₂SO₄ 1M (b) (Balayage : 100 mV/s de - 0.5 V vers + 0.5 V)

La présence de l'argent n'est quasiment pas observée en voltamétrie cyclique. Un seul pic d'oxydation est mesuré au premier cycle vers 400 mV dans l'électrolyte Na₂SO₄ (Figure 5-21b). En revanche, cet ajout d'argent diminue dans les deux cas l'intensité des vagues rédox de WO₃. La présence de l'argent ne permet donc pas d'améliorer la réponse électrochrome du WO₃ lorsque celui-ci est calciné à 400°C.

Au cours des différents essais (300 ou 400°C), il a été noté que les pics rédox de l'argent n'étaient soit pas présents, soit disparaissent rapidement, en 10 cycles voire moins. Les séquences du type CV-CA-CV, étudiées dans les matrices de TiO₂ et Fe₂O₃ pour la réapparition du pic de l'argent, ont été testées avec la matrice de WO₃. Cependant, la séquence n'a pas permis ici de récupérer un signal de l'argent à la suite de la CA. La nature

des particules d'argent peut expliquer cette absence de réponse. Dans l'échantillon à 400°C, l'argent est présent sous forme de cristaux et non de NPs. Dans l'échantillon chauffé à 300°C, des NPs sont présentes mais elles sont plus petites que dans les autres matrices étudiées. Dans les deux cas, aucune résonance plasmonique n'était observée. Cette absence peut expliquer la non-réapparition des pics rédox de l'argent suite à la séquence CV-CA-CV.

Globalement, il est possible de conclure que, dans nos essais, l'ajout d'argent dans le film poreux de WO₃ ne semble pas améliorer ses propriétés électrochromiques. Des résultats opposés avaient été obtenus par l'équipe de S. Hoseinzadeh²³³ et R. Kharade²³⁴. L'effet de la résonance plasmonique de surface avait été mis en avant pour expliquer l'amélioration des propriétés électrochromes de WO₃. Dans notre cas, la résonance plasmonique de surface n'est pas présente, ce qui peut expliquer qu'aucun effet bénéfique dû à la présence de l'argent n'ait été obtenu.

3. Stabilité des échantillons après électrochimie

Un problème est apparu à la suite des essais en électrochimie, particulièrement après les voltamétries cycliques. Lorsque les échantillons sont rincés à l'eau pour éliminer l'électrolyte, des morceaux de films se détachent du FTO et sont perdus. Ce manque de tenue mécanique n'était pas observé avant les expériences en électrochimie, prouvant que le problème résulte des essais d'électrochimie.

Un grand nombre d'échantillons ont présenté ce problème. Un exemple d'image MEB est présenté sur la Figure 5-22.

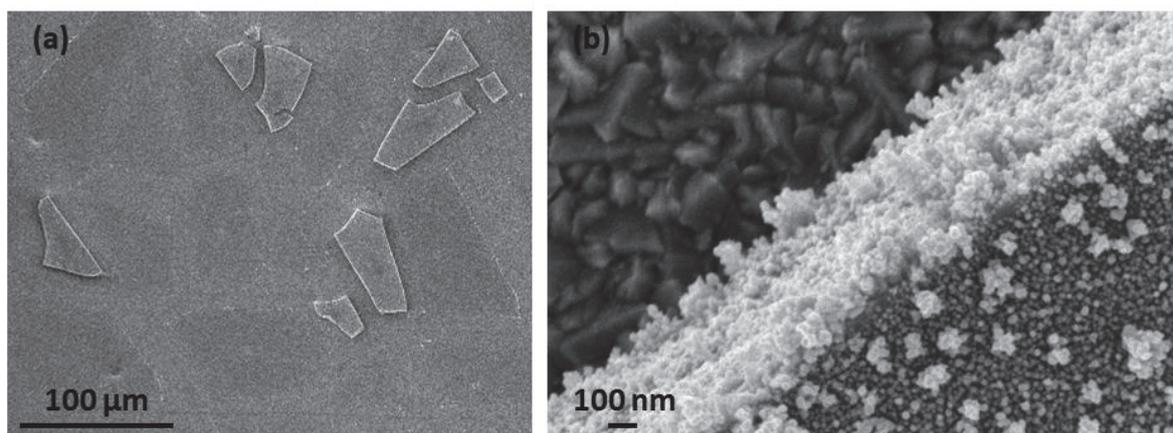


Figure 5-22 : Images MEB d'un film de WO₃-Ag calciné à 300°C après électrochimie

Très clairement, la Figure 5-22a nous montre qu'une grande partie du film a été perdue. Seuls quelques morceaux sont encore présents par endroits. L'emplacement d'anciens morceaux sont d'ailleurs aussi observés. Il est possible que la présence des fissures importantes soit à l'origine de ces pertes conséquentes. Cette perte du film est un problème important pour l'étude du matériau et une solution va devoir être trouvée. La morphologie semble avoir également évolué. La porosité n'est plus visible à la surface et des agrégats sont fortement présents.

V. Conclusion

La mise au point de la synthèse d'un film mésoporeux de WO₃ a pu être réalisée avec succès. Malgré des problèmes de fissures, un film possédant une porosité de 35% est obtenu. La nature du substrat a montré un effet intéressant. Plusieurs composites de tungstate de sodium ont pu être obtenus quand le dépôt est effectué sur verre tandis que sur FTO et sur Si, la phase monoclinique de WO₃ est obtenue.

La caractérisation des composites WO₃-Ag a été complexe. Étonnamment, l'introduction d'argent n'induit aucune résonance plasmonique de surface, les échantillons restant transparents. L'étude par diffraction de rayons X ne révèle pas la présence d'argent. Dans WO₃ calciné à 400°C, des grands cristaux de forme hexagonale d'Ag sont observés en MEB. Dans le film de WO₃ calciné à 300°C, des NPs d'argent de très petites tailles sont observées en MEB et TEM. La quantité d'argent est très importante, avec un rapport W/Ag d'environ

0,27. Cette absence de signature optique du plasmon de surface est sans aucun doute la signature d'une forte interaction de l'argent avec l'oxyde de tungstène, qui serait intéressant d'élucider.

Au niveau électrochimique, la réponse obtenue est extrêmement intéressante. La nature électrochrome du WO₃ a pu être montrée grâce à la présence de vagues rédox de W⁶⁺/W⁵⁺ en voltamétrie cyclique, avec insertion/désinsertion d'ions (Na⁺ ou H⁺). L'intensité de ces vagues est globalement plus importante que dans la bibliographie, rendant ce matériau très intéressant. L'introduction d'argent a diminué le caractère électrochrome dans les échantillons calcinés à 400°C. Pour ceux calcinés à 300°C, la réponse reste à peu près stable. Ces résultats sont prometteurs, et des études plus poussées sont à effectuer. L'amélioration de la tenue mécanique du film est une priorité. Des mesures supplémentaires sur les vitesses de coloration/décoloration et sur la stabilité dans le temps seront également importantes pour quantifier l'efficacité de ces films. Enfin, des études pour comprendre l'absence d'absorption plasmonique des NPs d'argent et comment l'obtenir pourrait permettre d'améliorer encore les propriétés électrochromes de WO₃.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'étude des interactions entre une matrice d'un oxyde semi-conducteur mésoporeux et des nanoparticules d'argent sous insolation lumineuse. Cette étude a été réalisée principalement par photo-électrochimie, via l'étude du processus rédox de l'argent. Chaque composite, $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ ou $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$, a montré des réponses intéressantes en photo-électrochimie.

Des films mésoporeux de TiO_2 ont été réalisés par méthode EISA d'une épaisseur de 200 nm d'épaisseur et d'une porosité estimée à 50%. L'imprégnation de ces films poreux par un sel d'argent permet de former des NPs d'Ag de taille 11 ± 5 nm, remplissant environ 30% des pores. Les études photo-électrochimiques ont montré une réduction facilitée de 0.2 V des ions Ag^+ lors de l'application d'une irradiation dans la bande plasmon des nanoparticules d'argent. Ce décalage pourrait être expliqué de la façon suivante : Le contact entre TiO_2 et les NPs d'Ag induit un transfert de charge interfacial des NPs d'Ag vers TiO_2 . L'électroréduction des ions Ag^+ est alors rendue plus difficile sur les germes d'argent chargés positivement. Lors d'irradiation dans le visible, les NPs d'argent sont excitées et l'interface est détruite, suite à une réaction d'oxydation superficielle. Il y a alors formation d'ions Ag^+ et de NPs d'argent, qui peuvent servir de germes pour l'électroréduction des ions Ag^+ . Le pic d'électroréduction des ions Ag^+ est alors déplacé vers les valeurs positives. Un décalage semblable est également observé sous irradiation dans l'UV, avec l'excitation du semi-conducteur TiO_2 qui transfère ses électrons aux NPs d'argent et détruit l'interface $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Les études par spectroscopie d'absorption transitoire ont par ailleurs permis de mesurer un temps de transfert électronique du TiO_2 vers les NPs d'argent sous excitation UV de 2.3 ps.

Une étude sur la stabilité des NPs d'argent durant des expériences longues de photo-électrochimie a également été effectuée. Un système quasiment intact peut être conservé en utilisant des irradiations alternées. Des irradiations longues conduisent en revanche à une perte des ions Ag^+ par diffusion et à une agrégation des particules, avec un grossissement allant de 30 nm sous UV à plusieurs centaines de nm sous lumière blanche. Cette agrégation a été associée à un murissement électrochimique d'Ostwald. L'étude de ces films par

tomographie électronique a permis de déterminer de plus que le film poreux se vide quasiment intégralement de ses NPs d'argent. Les particules d'argent s'accumulent principalement à la surface des échantillons à la suite de ces expériences photo-électrochimiques.

Le deuxième composite synthétisé a été $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$. La mise au point d'un film mésoporeux d'oxyde de fer est passée par l'étude des conditions de dépôt, de vieillissement et de calcination. Un film d'oxyde de fer mésoporeux mais amorphe a pu être obtenu au moyen d'une calcination à 300°C. Les particules d'argent ne sont pas réparties dans la totalité des pores et restent à 90% à la surface, formant des particules de dimension jusqu'à 150 nm. Les films d'oxyde de fer traités à 500°C présentent de la macroporosité et contiennent des particules d'argent de 17 nm réparties dans l'intégralité de leur profondeur. La réponse électrochimique de l'argent diminue rapidement, en moins de 10 cycles. La réduction des ions Ag^+ est limitée, ce qui montre une faible réversibilité du processus rédox. Suite à cette disparition rapide du signal rédox de l'argent, le composite semble peu modifié, sans agrégat d'argent. Cette relative stabilité de l'électrode a mené à supposer qu'il y existait une zone électro-active à l'interface FTO/ Fe_2O_3 du film. Son étendue dépendrait du caractère conducteur du film. Lors d'une expérience de voltampérométrie, seules les espèces relativement proches de FTO participeraient à la réponse électrochimique. En voltampérométrie cyclique, cette zone s'appauvrit en argent par diffusion des ions Ag^+ formés. Lors d'une chrono-ampérométrie sous irradiation, la lumière permettrait de créer encore des ions Ag^+ par excitation des NPs d'Ag et d'améliorer la conductivité de l'hématite. Les ions Ag^+ , provenant de la voltamétrie cyclique ou de l'irradiation, diffusent dans l'électrode. La zone électro-active piège ces ions Ag^+ . Ils sont alors réduits par le potentiel appliqué lors de la chrono-ampérométrie ou par le potentiel négatif (-0.5 V) appliqué au début de la voltamétrie cyclique.

Le troisième type d'électrode testé a été un composite $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$. La mise au point de la synthèse et les caractérisations des échantillons a été plus difficile qu'avec les deux autres semi-conducteurs. Un film mésoporeux amorphe avec une porosité de 35% a pu être obtenu par calcination à 300°C. L'introduction d'argent a pu être mise en évidence par TEM et EDS mais aucune coloration n'est obtenue ; ces NPs d'argent ne présentent pas de résonance plasmonique. Des études électrochimiques ont néanmoins été réalisées. Le film de WO_3

présente des propriétés électrochromiques prometteuses. L'intensité des vagues rédox de W^{6+}/W^{5+} est assez importante, en comparaison de celles données dans la bibliographie. En revanche, l'ajout de l'argent n'a pas montré de caractère bénéfique sur ces propriétés.

Un bilan des interactions de l'argent avec les différentes matrices peut être dressé. L'argent seul possède un plasmon à 3 eV. Couplé à TiO_2 qui possède une bande interdite de 3.2eV, des transferts électroniques des NPs d'Ag vers TiO_2 sous irradiation visible, et inversement sous irradiation UV, ont été mis en évidence en photo-électrochimie. Avec WO_3 ($E_g=2.6$ eV), le plasmon n'est plus observé. Pour l'échantillon traité à 400°C, ceci vient du fait que l'argent est présent sous forme de grands cristaux de plusieurs μm . Pour celui traité à 300°C, la très petite taille des NPs ne permettrait pas l'obtention d'un plasmon, malgré la grande quantité d'argent. Dans l'électrode de Fe_2O_3 ($E_g=2.1$ eV), il ne semble pas y avoir de transfert de charge entre les NPs d'Ag et Fe_2O_3 , la présence des NPs permettant un effet plutôt catalytique.

Perspectives

L'objectif initial était l'étude et la comparaison en photo-électrochimie des interactions semi-conducteurs/nanoparticules d'argent. La différence de réactivité liée à la nature chimique de chaque semi-conducteur et la difficulté de leur mise en forme a rendu l'étude comparative difficile. Cependant, chacun des composites étudiés a présenté des propriétés intéressantes.

L'étude électrochimique de ces composites a permis de mettre en avant différents processus : transfert de charge à l'interface TiO_2/NP d'Ag, processus de rechargement en espèces Ag^+ sous l'effet d'une chrono-ampérométrie sous irradiation dans TiO_2 et Fe_2O_3 . Des questions relatives à ce phénomène de rechargement restent ouvertes, plusieurs points n'ayant pas été élucidés : Est-ce que toute l'électrode est concernée ? Est-ce que l'étendue du rechargement dépend de l'insolation ? Des études en RBS (Rutherford Back Scattering) ou ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) sont sérieusement envisagées pour permettre d'obtenir un profil de l'argent en profondeur et répondre à ces deux questions. Des films de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ou de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ ayant différentes épaisseurs pourraient aussi permettre de répondre à ces questions. Des mesures en spectroscopie d'impédance sont une autre piste pour aider à la compréhension de ces mécanismes. Il serait également intéressant d'étudier un quatrième composite avec un semi-conducteur ayant une très bonne conductivité. Les semi-conducteurs TiO_2 et Fe_2O_3 présentent une conductivité moyenne. Une électrode conductrice devrait permettre d'étudier l'intégralité du film en électrochimie et non plus une partie seulement. L'oxyde d'étain SnO_2 par exemple pourrait être utilisé. Il serait également possible de doper TiO_2 pour le rendre plus conducteur.

Pour le film de WO_3 , des essais complémentaires sur la mise au point du composite $\text{WO}_3\text{-Ag}$ sont à effectuer. Deux points importants sont à améliorer. Tout d'abord, la tenue mécanique des films après électrochimie doit être améliorée. Ce problème peut être probablement résolu en diminuant la présence de fissures du film, en effectuant le dépôt par dip coating par exemple. Le deuxième point concerne la compréhension de l'absence d'absorption des NPs d'argent, primordiale pour l'étude photo-électrochimique envisagée. Celle-ci est

absente de nos films actuels mais est primordial pour l'étude initialement souhaitée. D'autres moyens de réduction de l'argent, comme la photo-réduction par exemple, sont à envisager. Les études sur l'électrochromisme de WO_3 sont également à poursuivre, car les résultats préliminaires obtenus sont intéressants.

Annexes

Annexe 1 : Liste des abréviations

| | |
|--|---|
| ALD : Atomic Layer Deposition | NHE : Electrode standard à Hydrogène |
| ATG : Analyse ThermoGravimétrique | NP : Nanoparticule |
| BET : Brunauer, Emmett, Teller | OCP: Open Circuit Potential |
| BJH : Barrett, Joyner, Halenda | PEC: Photo-électrochimie |
| CA : Chrono-ampérométrie | PEG: Polyéthylène Glycol |
| CMC : Concentration Micellaire Critique | PICS: Plasmon Induced Charge Separation |
| CVD : Chemical Vapor Deposition | PIRET: Plasmon Induced Resonance Energy Transfer |
| CTAB : Cétrimonium bromure | PVP: PolyVinylPyrrolidone |
| CV : Voltamétrie cyclique | RBS: Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford |
| DSC : Differential Scanning Calorimetry | RH: Taux d'humidité |
| EC : Electrochimie | SC: Semi-conducteur |
| ECS : Electrode au Calomel Saturé | STEM: Microscopie électronique à balayage par transmission |
| EDS/EDX : Energy dispersive X-ray Spectroscopy | TAS: Spectroscopie d'absorption transitoire |
| EISA : Evaporation Induced Self Assembly | TE: Transfert Electronique |
| DRX : Diffraction des Rayons X | TEM: Microscopie Electronique en Transmission |
| FTO: Fluorine doped Tin Oxide | TEOS: Orthosilicate de tétraéthyle |
| IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry | ToF-SIMS: Spectrométrie de masse à ionisation secondaire temps de vol |
| MEB : Microscopie Electronique à Balayage | |

Annexe 2 : Techniques analytiques

Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis mesure la réponse spectrale d'un échantillon irradié par une source monochromatique. Elle permet d'obtenir des renseignements sur la nature des liaisons présentes dans l'échantillon mais aussi de déterminer la concentration des espèces absorbantes. Elle présente de plus l'avantage d'être non destructive et rapide.

Lorsque l'échantillon est irradié par un rayonnement d'intensité I_0 , une partie du rayonnement est absorbé par cet échantillon et une autre partie est transmise (I). L'absorbance est alors défini comme :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Les mesures d'absorption ont été effectuées sur un spectromètre Safas UVmc, avec des spectres de 300 à 1000 nm, et une résolution de 2 nm.

Adsorption/Désorption d'azote

La mesure d'isotherme d'adsorption/désorption d'azote, permet de déterminer les caractéristiques texturales d'un solide. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET, proposée par Brunauer, Emmett et Teller. Les distributions de taille de pores et les volumes poreux sont calculés à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Le taux de porosité peut être obtenu à partir de la mesure du volume mésoporeux par méthode BJH et en connaissant la densité de l'échantillon. Celle-ci peut être déterminée par pycnométrie à l'hélium par exemple.

Plusieurs formes d'isothermes peuvent être obtenues, caractérisant la porosité de l'échantillon (Figure 6-1).

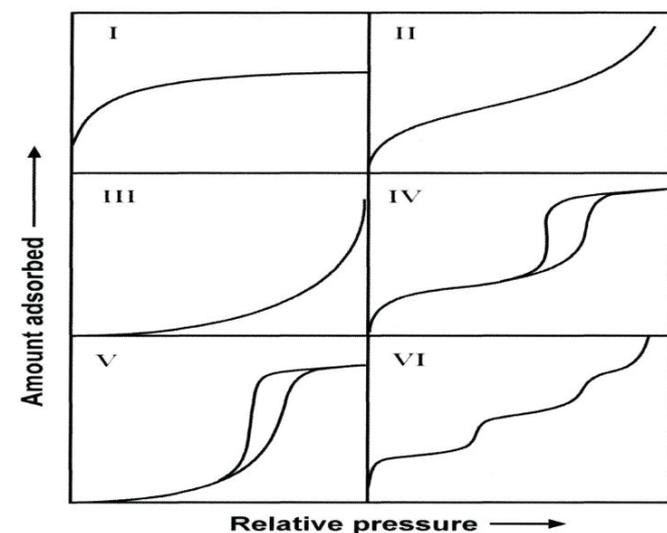


Figure 6-1 : Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption d'azote

L'isotherme de type I, avec une adsorption à des pressions relatives faibles, correspond à un matériau microporeux. Les isothermes de type II, III et VI correspondent à des matériaux non poreux ou macroporeux. Les isothermes de type IV et V correspondent à des matériaux mésoporeux. Pour ces composés, une hystérisis est notée, caractéristique du caractère mésoporeux. Différentes formes d'hystérisis sont possibles. Ces formes sont liées à la morphologie de l'échantillon (taille et géométrie des pores, connectivité)²³⁵.

L'appareil utilisé au laboratoire est un BelsorpMini (Bel Instruments, Japon). La masse nécessaire pour une analyse étant de 30 mg au moins, l'utilisation des films directement est difficile. Même en grattant les dépôts, il en faudrait plusieurs pour avoir une quantité suffisante. Une autre méthode a donc été utilisée. Les sols utilisés pour les dépôts ont été mis au bain de sable (50°C) pendant 2 jours pour éliminer le solvant. Les gels obtenus sont ensuite calcinés dans les mêmes conditions que les films. La poudre obtenue peut alors être utilisée pour l'analyse.

Ellipsométrie et ellipsoporosimétrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique complexe très adaptée pour l'étude de films en couche mince. Elle permet d'obtenir l'épaisseur de films et une mesure de la porosité de la couche, via l'indice de réfraction²³⁶. La technique est fondée sur le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane.

Les caractéristiques de la porosité sont déterminées par condensation d'eau dans le film. La variation de l'indice de réfraction du film est mesurée entre 0 et 98% de taux d'humidité, dans une chambre prévue à cet effet (Figure 6-2).

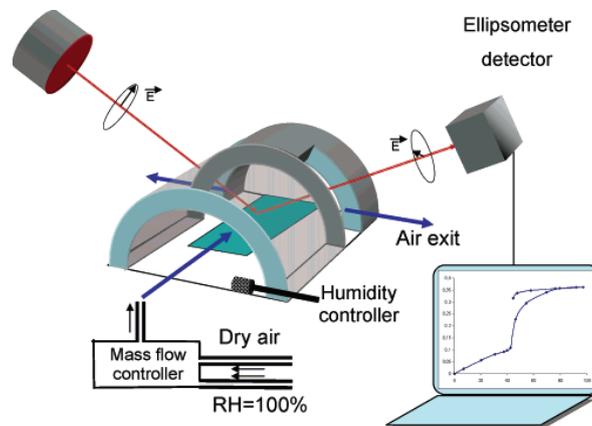


Figure 6-2 : Schéma d'une expérience d'ellipsoporosimétrie (d'après C. Boissiere *et al.*²³⁷)

A partir de l'indice effectif à la longueur d'onde choisie (633 nm), la fraction volumique d'eau condensée est calculée avec la loi de Lorentz-Lorentz, et est représentée en fonction du taux d'humidité. La distribution de taille de pores est ensuite obtenue en utilisant la relation de Kelvin :

$$RT * \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\gamma * V_L * \cos\theta * \frac{dS}{dV}$$

Avec P/P_0 la pression relative de l'adsorbat, γ la tension superficielle air-liquide, V_L le volume molaire de l'adsorbat liquide, θ l'angle de mouillage solide-liquide, S l'aire de l'interface liquide de l'adsorbat et V le volume de l'adsorbat.

Les mesures d'ellipsométrie et d'ellipsoporosimétrie ont été effectuées sur l'ellipsomètre EP-A SOPRA GES 5E.

Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la topographie de surface. L'image est formée point par point en faisant balayer la surface de l'échantillon

par une sonde électronique. Cette sonde envoie un faisceau d'électrons primaires accélérés par une haute tension et focalisé sur la surface par des lentilles électromagnétiques.

Les interactions électrons-matière engendrent l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. La variation du nombre d'électrons réémis aux différents points de la surface crée les variations de contraste sur l'image. Cette variation est liée à la topographie de l'échantillon et/ou aux variations de numéro atomique.

Différents modes d'imagerie sont possibles, liés aux électrons détectés. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie (<50 eV) et seuls ceux émis dans les premiers nanomètres sous la surface arrivent à sortir de l'échantillon. Leur détection en mode SE permet une observation plutôt de topographie. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons possédant une énergie quasi identique à celle des électrons primaires. La rétrodiffusion est d'autant plus forte que le noyau est lourd. Leur détection en mode BSE (Back Scattering Electron) permet d'observer le contraste chimique de l'échantillon.

Un autre mode de détection a été couramment employé : le détecteur In-lens. Ce détecteur possède une meilleure résolution par rapport au mode SE car il détecte majoritairement les électrons secondaires de type I, qui proviennent directement de la surface de l'échantillon (Figure 6-3).

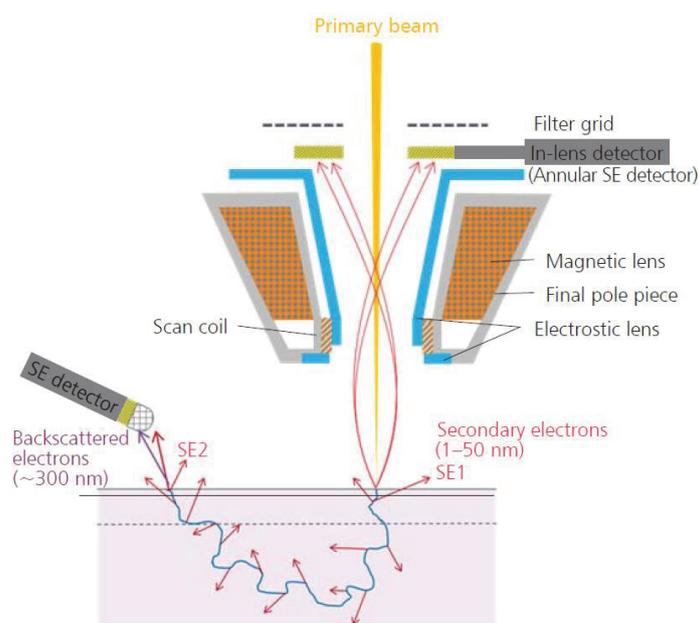


Figure 6-3 : Schéma du principe du détecteur In lens et du détecteur secondaire SE (d'après W. Kuo *et al.*²³⁸)

Pour l'analyse chimique, un détecteur EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) permet de détecter les photons X émis lors de la désexcitation radiative d'un atome. Chaque photon possède une énergie caractéristique de l'atome qui l'a émis. Leurs mesures permettent une analyse chimique élémentaire quantitative de l'échantillon.

Durant cette thèse, l'appareil utilisé est un Zeiss Merlin Compact SEM, couplé à de l'EDS, situé au CT μ , le Centre Technologique des Microstructures de l'université Lyon 1.

Microscopie électroniques à transmission MET

Cette technique est utilisée pour l'observation d'échantillon à l'échelle atomique. Contrairement au MEB, le faisceau d'électrons traverse un échantillon au lieu de le balayer. L'échantillon doit donc être très mince. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, les électrons peuvent être transmis directement ou diffractés. Il en résulte alors deux modes d'imagerie : le mode de diffraction ou le mode image (Figure 6-4).

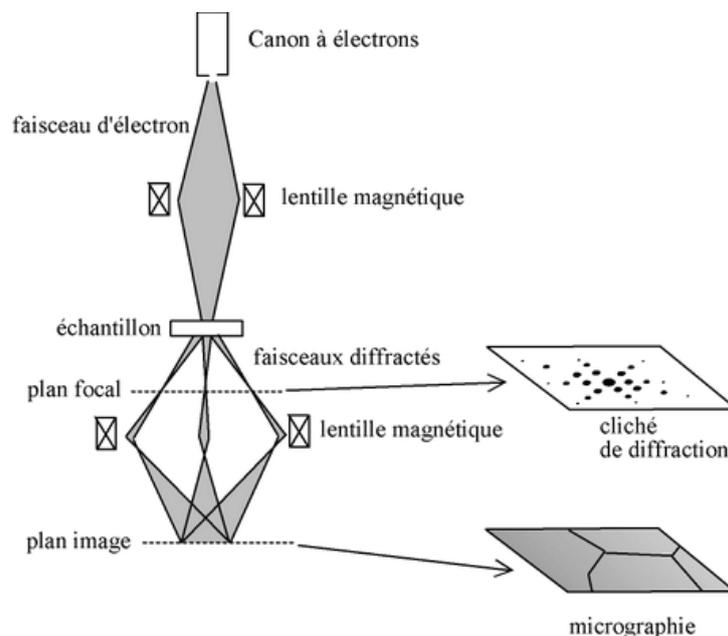


Figure 6-4: Schéma d'un microscope électronique en transmission (d'après ²³⁹)

Les échantillons sont déposés sur une grille de carbone pour l'observation. Pour les films, ceux-ci sont grattés à l'aide d'une lame de rasoir puis directement déposés sur ces grilles pour l'observation.

L'appareil utilisé est un JEOL 2100F d'émission de champ, fonctionnant à 200 kV (Centre de microstructures de l'université de Lyon, CTμ).

Diffraction des Rayons X

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse basée sur la diffraction de rayons X sur un échantillon cristallin. C'est une méthode rapide et non destructive. Lorsque le matériau possède une organisation périodique, le faisceau est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires quand les conditions de Bragg sont remplies, c'est-à-dire :

$$k * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin\theta$$

Avec k l'ordre de réflexion, λ , la longueur d'onde des rayons X, d , la distance inter réticulaire et θ l'angle de déviation.

En DRX « classique », le faisceau et le détecteur se déplacent durant la mesure (Figure 6-5a).

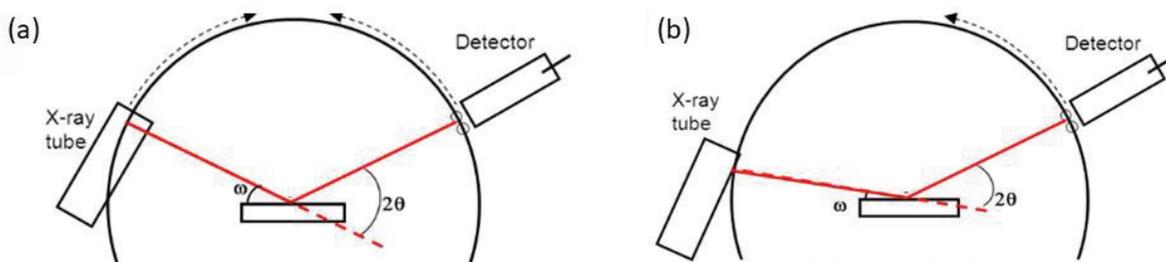


Figure 6-5: Schéma de diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano ou en incidence rasante

L'étude des films en DRX présente une difficulté supplémentaire par rapport à une poudre. En effet, le volume diffracté est faible, rendant la réponse parfois inexistante. Pour améliorer cela, l'utilisation de la diffraction en incidence rasante est possible. Cette technique est basée sur le même principe que la DRX en configuration Bragg-Brentano, avec une mesure de l'intensité des faisceaux diffractés par les plans cristallins. Pour la mesure en incidence rasante, seul le détecteur se déplace (Figure 6-5b). L'angle ω entre le film et le faisceau de rayons X est fixe, généralement entre 0.2° et 5° . Cet angle d'incidence ne doit

pas être trop faible, pour que le faisceau pénètre tout de même dans la couche à analyser. Selon l'angle ω choisi, il est possible de sonder de 20 nm à quelques microns de la surface.

La mesure des intensités et des angles diffractés permettent d'obtenir les caractéristiques cristallines du matériau telles que les paramètres de maille cristalline ou la taille des cristallites. Les diffractogrammes obtenus sont comparés à la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data), qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. La comparaison des positions et des intensités des pics permet d'identifier le composé obtenu. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance localisé au centre de diffractométrie Henri Longchambon, de l'Université Lyon 1.

Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'ATG est une méthode d'analyse thermique qui mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température appliquée. Dans notre cas, la mesure est effectuée sur le solide obtenu après évaporation du sol (2 jours à 50°C pour éliminer une partie des solvants (EtOH)). Une faible quantité de ce solide est alors pesée et placée dans une nacelle pour la mesure. La mesure de variation de masse est couplée à une analyse DSC qui mesure les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Ces deux mesures nous ont permis de déterminer la température à laquelle le polymère est entièrement calciné et ainsi choisir les températures de traitement des électrodes. Les appareils utilisés sont les Mettler Toledo TGA/DSC2 & TGA851 localisés dans la plateforme Analyse Thermique du LMI.

Annexe 3 : Préparation des films d'oxydes de fer avec différents précurseurs

Les différentes conditions de préparation des sols, des dépôts, du vieillissement et de traitement thermique sont détaillées pour chaque précurseur testé.

- Fe(acac)₃

La solution a été préparée à partir de Fe(acac)₃, du copolymère à bloc P123 et d'éthanol. 0.5 g de P123 est dissout dans 20 mL d'éthanol. Le pH est ajusté à 2 avec une solution de HNO₃ à 1 M. 0.02 g de Fe(acac)₃ est ajouté à la solution. Le dépôt est effectué directement par dip coating sur une lame de verre (Vitesse de retrait : 2 mm.s⁻¹). Les dépôts sont vieillis à l'air pendant 1 jour puis calcinés à 500°C pour 4 heures (rampe : 1°C/min).

- Fe(oléate)¹⁹⁸

Cette synthèse s'est inspirée d'un papier de l'équipe de Hu *et al*¹⁹⁸. Les précurseurs d'acide oléique C₁₈H₃₄O₂ (17.1g) et de Fe(NO₃)₃.9H₂O (28 g) sont mélangés et chauffés à 100°C. Un dégagement de NO₂ est obtenu durant environ 3 h. Quand le dégagement est fini, la masse rouge/brun obtenue est refroidie et séchée pendant 40 h. Le solide obtenu est ensuite dissout dans du THF puis centrifugé pour récupérer la solution surnageante. Une fois le complexe [Fe(oléate)] récupéré, une étape est rajoutée par rapport à l'article de Hu *et al*. : le polymère F127 (0.10 g) dissout dans l'EtOH (5 mL) est ajouté à 5 mL de la solution de [Fe(oléate)]. La dissolution n'est pas complète, mais des dépôts ont tout de même été réalisés.

Les quantités préparées étant faibles, les dépôts ont été effectués par spin coating. 100 µL de solution était déposé à 3000 rpm pendant 60 secondes avec une accélération de 100 rpm/s. Les dépôts sont ensuite vieillis un jour à l'air puis calcinés à 500°C pendant 4 heures, avec une rampe de 1°C/min.

- FeCl₃ anhydre

Ce précurseur a été testé en prenant appui sur la revue de P.Yang *et al*²⁴⁰ qui s'intéressait à la formation d'oxyde de fer mésoporeux à l'aide tensioactif de type copolymère à bloc et des

précurseurs de type chlorure. Dans notre cas, le polymère P123 fut le tensioactif choisi. Celui-ci (1 g) a été dissout dans 10 g d'éthanol puis mélangé à 1.64 g de FeCl_3 anhydre. Les dépôts sont ensuite effectués sur verre par dip coating et le vieillissement a été effectué à l'air pendant 1 jour. Le film a ensuite été calciné à 500°C pendant 4h (rampe : $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Plusieurs équipes utilisent le nitrate de fer comme précurseur avec le copolymère F127 pour obtenir des films mésoporeux^{88,205}. Ces précurseurs ont été choisis et mélangés dans les proportions molaires suivantes 1/0,01/7/29 pour $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{F127}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Les dépôts ont été effectués sur verre par dip coating, avec une vitesse de retrait de $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les films sont alors vieillis 24 h dans les conditions ambiantes puis calcinés à 500°C pendant 4 heures (rampe : $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Une morphologie similaire à ce qui avait été montrée dans la publication a pu être obtenue.

Bibliographie

- (1) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677.
- (2) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem Soc Rev* **2006**, *35* (3), 209–217.
- (3) Nadar, L. Surfaces Fonctionnalisées À Base de Nanoparticules Métalliques Pour L'optique et La Photonique. PhD Thesis, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2011.
- (4) Mie, G. Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330* (3), 377–445.
- (5) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669–3712.
- (6) Dong, X.-Y.; Gao, Z.-W.; Yang, K.-F.; Zhang, W.-Q.; Xu, L.-W. Nanosilver as a New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (5), 2554–2574.
- (7) Billaud, P. Propriétés Optiques de Nanoparticules Uniques de Métaux Nobles. PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2006.
- (8) Kalfagiannis, N.; Koutsogeorgis, D. C.; Lidorikis, E.; Patsalas, P. Laser Annealing as a Platform for Plasmonic Nanostructuring. In *Nanoplasmonics - Fundamentals and Applications*; Barbillon, G., Ed.; InTech, 2017.
- (9) Mendis, P.; de Silva, R. M.; de Silva, K. M. N.; Wijenayaka, L. A.; Jayawardana, K.; Yan, M. Nanosilver Rainbow: A Rapid and Facile Method to Tune Different Colours of Nanosilver through the Controlled Synthesis of Stable Spherical Silver Nanoparticles. *RSC Adv* **2016**, *6* (54), 48792–48799.
- (10) Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (15), 6755–6759.
- (11) Jiang, Z.; Wen, G.; Luo, Y.; Zhang, X.; Liu, Q.; Liang, A. A New Silver Nanorod SPR Probe for Detection of Trace Benzoyl Peroxide. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1).
- (12) Lermé, J.; Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Manchon, D.; Pellarin, M. Optical Properties of a Particle above a Dielectric Interface: Cross Sections, Benchmark Calculations, and Analysis of the Intrinsic Substrate Effects. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (12), 6383–6398.
- (13) Linnert, T.; Mulvaney, P.; Henglein, A. Photochemistry of Colloidal Silver Particles: The Effects of N₂O and Adsorbed CN⁻. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1991**, *95* (7), 838–841.
- (14) Henglein, A. Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O₂, CCl₄, and Some Metal Ions. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (1), 444–450.
- (15) Jiang; Bosnick, K.; Maillard, M.; Brus, L. Single Molecule Raman Spectroscopy at the Junctions of Large Ag Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (37), 9964–9972.

- (16) Lee, Y. H.; Chen, H.; Xu, Q.-H.; Wang, J. Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (16), 7997–8004.
- (17) Syafiuddin, A.; Salim, M. R.; Beng Hong Kueh, A.; Hadibarata, T.; Nur, H. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *J. Chin. Chem. Soc.*
- (18) Tsuji, T.; Iryo, K.; Watanabe, N.; Tsuji, M. Preparation of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Solution: Influence of Laser Wavelength on Particle Size. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *202* (1), 80–85.
- (19) Pacioni, N. L.; Borsarelli, C. D.; Rey, V.; Veglia, A. V. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. In *Silver Nanoparticle Applications*; Alarcon, E. I., Griffith, M., Udekwu, K. I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 13–46.
- (20) Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T. Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2009**, *10* (1), 33–56.
- (21) Martínez-Castañón, G. A.; Niño-Martínez, N.; Martínez-Gutierrez, F.; Martínez-Mendoza, J. R.; Ruiz, F. Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles with Different Sizes. *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10* (8), 1343–1348.
- (22) Shameli, K.; Mansor Bin Ahmad, M.; Mohsen, Z.; Yunis, W. Z.; Ibrahim, N. A. Fabrication of Silver Nanoparticles Doped in the Zeolite Framework and Antibacterial Activity. *Int. J. Nanomedicine* **2011**, 331.
- (23) Bois, L.; Chassagneux, F.; Desroches, C.; Battie, Y.; Destouches, N.; Gilon, N.; Parola, S.; Stéphan, O. Electroless Growth of Silver Nanoparticles into Mesostructured Silica Block Copolymer Films. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8729–8736.
- (24) Velmurugan, P.; Cho, M.; Lim, S.-S.; Seo, S.-K.; Myung, H.; Bang, K.-S.; Sivakumar, S.; Cho, K.-M.; Oh, B.-T. Phytosynthesis of Silver Nanoparticles by *Prunus Yedoensis* Leaf Extract and Their Antimicrobial Activity. *Mater. Lett.* **2015**, *138*, 272–275.
- (25) Deobagkar, D.; Kulkarni, R.; Shaiwale, N.; Deobagkar, D. Synthesis and Extracellular Accumulation of Silver Nanoparticles by Employing Radiation-Resistant *Deinococcus Radiodurans*, Their Characterization, and Determination of Bioactivity. *Int. J. Nanomedicine* **2015**, 963.
- (26) Vigneshwaran, N.; Ashtaputre, N. M.; Varadarajan, P. V.; Nachane, R. P.; Paralikar, K. M.; Balasubramanya, R. H. Biological Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Fungus *Aspergillus Flavus*. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (6), 1413–1418.
- (27) LaMer, V. K.; Dinigar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854.
- (28) You, H.; Fang, J. Particle-Mediated Nucleation and Growth of Solution-Synthesized Metal Nanocrystals: A New Story beyond the LaMer Curve. *Nano Today* **2016**, *11* (2), 145–167.
- (29) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893–3946.
- (30) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles – a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6809–6830.
- (31) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103.

- (32) Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (10), 1067–1076.
- (33) Wiley, B. J.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Yin, Y.; Xia, Y. Right Bipyramids of Silver: A New Shape Derived from Single Twinned Seeds. *Nano Lett.* **2006**, *6* (4), 765–768.
- (34) Patarroyo, J.; Genç, A.; Arbiol, J.; Bastús, N. G.; Puntès, V. One-Pot Polyol Synthesis of Highly Monodisperse Short Green Silver Nanorods. *Chem Commun* **2016**, *52* (73), 10960–10963.
- (35) Khan, A. U.; Zhou, Z.; Krause, J.; Liu, G. Poly(vinylpyrrolidone)-Free Multistep Synthesis of Silver Nanoplates with Plasmon Resonance in the Near Infrared Range. *Small* **2017**, 1701715.
- (36) Zeng, J.; Zheng, Y.; Rycenga, M.; Tao, J.; Li, Z.-Y.; Zhang, Q.; Zhu, Y.; Xia, Y. Controlling the Shapes of Silver Nanocrystals with Different Capping Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8552–8553.
- (37) Upadhyay, R. K.; Sooin, N.; Saha, S.; Barman, A.; Sinha Roy, S. Fast and Facile Preparation of CTAB Based Gels and Their Applications in Au and Ag Nanoparticles Synthesis. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *156*, 105–112.
- (38) Pinto, V. V.; Ferreira, M. J.; Silva, R.; Santos, H. A.; Silva, F.; Pereira, C. M. Long Time Effect on the Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Medium: Effect of the Synthesis and Storage Conditions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *364* (1–3), 19–25.
- (39) Krylova, G. V.; Gnatyuk, Y. I.; Smirnova, N. P.; Eremenko, A. M.; Gun'ko, V. M. Ag Nanoparticles Deposited onto Silica, Titania, and Zirconia Mesoporous Films Synthesized by Sol–gel Template Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50* (2), 216–228.
- (40) Weiping, C.; Lide, Z. Synthesis and Structural and Optical Properties of Mesoporous Silica Containing Silver Nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9* (34), 7257.
- (41) Kyriakidou, E. A.; Alexeev, O. S.; Wong, A. P.; Papadimitriou, C.; Amiridis, M. D.; Regalbuto, J. R. Synthesis of Ag Nanoparticles on Oxide and Carbon Supports from Ag Diammine Precursor. *J. Catal.* **2016**, *344*, 749–756.
- (42) Bois, L.; Chassagneux, F.; Battie, Y.; Bessueille, F.; Mollet, L.; Parola, S.; Destouches, N.; Toulhoat, N.; Moncoffre, N. Chemical Growth and Photochromism of Silver Nanoparticles into a Mesoporous Titania Template. *Langmuir* **2010**, *26* (2), 1199–1206.
- (43) Henglein, A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (8), 1861–1873.
- (44) Plieth, W. J. Electrochemical Properties of Small Clusters of Metal Atoms and Their Role in the Surface Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (16), 3166–3170.
- (45) Redmond, P. L.; Hallock, A. J.; Brus, L. E. Electrochemical Ostwald Ripening of Colloidal Ag Particles on Conductive Substrates. *Nano Lett.* **2005**, *5* (1), 131–135.
- (46) Ivanova, O. S.; Zamborini, F. P. Size-Dependent Electrochemical Oxidation of Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (1), 70–72.
- (47) Brainina, K. Z.; Galperin, L. G.; Kiryuhina, T. Y.; Galperin, A. L.; Stozhko, N. Y.; Murzakaev, A. M.; Timoshenkova, O. R. Silver Nanoparticles Electrooxidation: Theory and Experiment. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16* (7), 2365–2372.

- (48) Liu, X.; Stroppa, D. G.; Heggen, M.; Ermolenko, Y.; Offenhäusser, A.; Mourzina, Y. Electrochemically Induced Ostwald Ripening in Au/TiO₂ Nanocomposite. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (19), 10336–10344.
- (49) Ustarroz, J.; Kang, M.; Bullions, E.; Unwin, P. R. Impact and Oxidation of Single Silver Nanoparticles at Electrode Surfaces: One Shot versus Multiple Events. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 1841–1853.
- (50) Oja, S. M.; Robinson, D. A.; Vitti, N. J.; Edwards, M. A.; Liu, Y.; White, H. S.; Zhang, B. Observation of Multiplex Collision Behavior during the Electro-Oxidation of Single Ag Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (2), 708–718.
- (51) Lafforgue, C.; Zadick, A.; Dubau, L.; Maillard, F.; Chatenet, M. Selected Review of the Degradation of Pt and Pd-Based Carbon-Supported Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells: Towards Mechanisms of Degradation. *Fuel Cells* **2018**.
- (52) Cognard, G.; Ozouf, G.; Beauger, C.; Dubau, L.; López-Haro, M.; Chatenet, M.; Maillard, F. Insights into the Stability of Pt Nanoparticles Supported on Antimony-Doped Tin Oxide in Different Potential Ranges. *Electrochimica Acta* **2017**, *245*, 993–1004.
- (53) Liu, C.; Leng, W.; Vikesland, P. J. Controlled Evaluation of the Impacts of Surface Coatings on Silver Nanoparticle Dissolution Rates. *Environ. Sci. Technol.* **2018**.
- (54) Murakoshi, K.; Tanaka, H.; Sawai, Y.; Nakato, Y. Photoinduced Structural Changes of Silver Nanoparticles on Glass Substrate in Solution under an Electric Field. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (12), 3041–3045.
- (55) Murakoshi, K.; Nakato, Y. Metal Nanostructures: Synthesis Controlled by Photoexcitation. In *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Third Edition*; Taylor & Francis, 2014; pp 2442–2454.
- (56) Li, J.; Wu, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. *Catal Sci Technol* **2015**, *5* (3), 1360–1384.
- (57) Antoni, M. Inorganic Synthesis Methods for Nanostructured Capacitors. PhD Thesis, Darmstadt University, 2015.
- (58) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (59) Rahimi, N.; Pax, R. A.; Gray, E. M. Review of Functional Titanium Oxides. I: TiO₂ and Its Modifications. *Prog. Solid State Chem.* **2016**, *44* (3), 86–105.
- (60) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959.
- (61) Mahoney, L.; Koodali, R. Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications. *Materials* **2014**, *7* (4), 2697–2746.
- (62) Archana, P. S.; Pachauri, N.; Shan, Z.; Pan, S.; Gupta, A. Plasmonic Enhancement of Photoactivity by Gold Nanoparticles Embedded in Hematite Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (27), 15506–15516.
- (63) Hamd, W.; Cobo, S.; Fize, J.; Baldinozzi, G.; Schwartz, W.; Reymermier, M.; Pereira, A.; Fontecave, M.; Artero, V.; Laberty-Robert, C.; et al. Mesoporous α -Fe₂O₃ Thin Films Synthesized via the Sol-gel Process for Light-Driven Water Oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (38), 13224.
- (64) Nithya, V. D.; Arul, N. S. Review on α -Fe₂O₃ Based Negative Electrode for High Performance Supercapacitors. *J. Power Sources* **2016**, *327*, 297–318.

- (65) Min, J.; Kierzek, K.; Chen, X.; Chu, P. K.; Zhao, X.; Kaleńczuk, R. J.; Tang, T.; Mijowska, E. Facile Synthesis of Porous Iron Oxide/Graphene Hybrid Nanocomposites and Potential Application in Electrochemical Energy Storage. *New J. Chem.* **2017**, *41* (22), 13553–13559.
- (66) Neslon, E. A Discussion of the Possible Role of Autoreduction in the Passivation of Iron. *Am. Soc. Nav. Eng. J.* **1961**, *73* (2), 327–330.
- (67) Zheng, H.; Ou, J. Z.; Strano, M. S.; Kaner, R. B.; Mitchell, A.; Kalantar-zadeh, K. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (12), 2175–2196.
- (68) Zhu, T.; Chong, M. N.; Chan, E. S. Nanostructured Tungsten Trioxide Thin Films Synthesized for Photoelectrocatalytic Water Oxidation: A Review. *ChemSusChem* **2014**, *7* (11), 2974–2997.
- (69) Park, M.; Seo, J. H.; Song, H.; Nam, K. M. Enhanced Visible Light Activity of Single-Crystalline WO₃ Microplates for Photoelectrochemical Water Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (17), 9192–9199.
- (70) Sun, L.; Wang, Y.; Raziq, F.; Qu, Y.; Bai, L.; Jing, L. Enhanced Photoelectrochemical Activities for Water Oxidation and Phenol Degradation on WO₃ Nanoplates by Transferring Electrons and Trapping Holes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1).
- (71) Kafizas, A.; Francàs, L.; Sotelo-Vazquez, C.; Ling, M.; Li, Y.; Glover, E.; McCafferty, L.; Blackman, C.; Darr, J.; Parkin, I. Optimizing the Activity of Nanoneedle Structured WO₃ Photoanodes for Solar Water Splitting: Direct Synthesis via Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (11), 5983–5993.
- (72) Wang, Y.; Kim, J.; Gao, Z.; Zandi, O.; Heo, S.; Banerjee, P.; Milliron, D. J. Disentangling Photochromism and Electrochromism by Blocking Hole Transfer at the Electrolyte Interface. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7198–7202.
- (73) Granqvist, C. G. Electrochromics for Smart Windows: Oxide-Based Thin Films and Devices. *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 1–38.
- (74) Mortimer, R. J. Electrochromic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41* (1), 241–268.
- (75) Deepa, M.; Srivastava, A. K.; Sood, K. N.; Agnihotry, S. A. Nanostructured Mesoporous Tungsten Oxide Films with Fast Kinetics for Electrochromic Smart Windows. *Nanotechnology* **2006**, *17* (10), 2625–2630.
- (76) Ozkan, E.; Lee, S.-H.; Liu, P.; Tracy, C. E.; Tepehan, F. Z.; Pitts, J. R.; Deb, S. K. Electrochromic and Optical Properties of Mesoporous Tungsten Oxide Films. *Solid State Ion.* **2002**, *149* (1), 139–146.
- (77) Li, Y.; Tang, Z.; Zhang, J.; Zhang, Z. Defect Engineering of Air-Treated WO₃ and Its Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic and Electrochemical Performance. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (18), 9750–9763.
- (78) Fattakhova-Rohlfing, D.; Zaleska, A.; Bein, T. Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9487–9558.
- (79) Li, L.; Krissanasaeranee, M.; Pattinson, S. W.; Stefik, M.; Wiesner, U.; Steiner, U.; Eder, D. Enhanced Photocatalytic Properties in Well-Ordered Mesoporous WO₃. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (40), 7620.
- (80) Wang, X.; Kafizas, A.; Li, X.; Moniz, S. J. A.; Reardon, P. J. T.; Tang, J.; Parkin, I. P.; Durrant, J. R. Transient Absorption Spectroscopy of Anatase and Rutile: The Impact of Morphology and Phase on Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (19), 10439–10447.

- (81) Severance, M.; Dutta, P. K. Evolution of Silver Nanoparticles within an Aqueous Dispersion of Nanosized Zeolite Y: Mechanism and Applications. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (49), 28580–28591.
- (82) Zilberberg, L.; Mitlin, S.; Shankar, H.; Asscher, M. Buffer Layer Assisted Growth of Ag Nanoparticles in Titania Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (52), 28979–28991.
- (83) Brinker, C. J.; Sehgal, R.; Hietala, S. L.; Deshpande, R.; Smith, D. M.; Loy, D.; Ashley, C. S. Sol-Gel Strategies for Controlled Porosity Inorganic Materials. *J. Membr. Sci.* **1994**, *94* (1), 85–102.
- (84) Sanchez, C.; Ribot, F.; Rozes, L.; Alonso, B. Design of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *354* (1), 143–158.
- (85) Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H.; others. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **1999**, *11* (7), 579–585.
- (86) Grosso, D.; Cagnol, F.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Crepaldi, E. L.; Amenitsch, H.; Brunet-Bruneau, A.; Bourgeois, A.; Sanchez, C. Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (4), 309–322.
- (87) Crepaldi, E. L.; Soler-Illia, G. J. de A. A.; Grosso, D.; Cagnol, F.; Ribot, F.; Sanchez, C. Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (32), 9770–9786.
- (88) Liu, J.; Kim, Y.-T.; Kwon, Y.-U. Hematite Thin Films with Various Nanoscopic Morphologies Through Control of Self-Assembly Structures. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10* (1).
- (89) Jin, G. H.; Liu, S. Q. Effect of Substrates on Crystal Structures and Optical Properties of WO₃ Films Prepared by the Polymeric Precursor Method. *Dig. J. Nanomater. Biostructures DJNB* **2016**, *11* (3).
- (90) Hong Pan, J.; In Lee, W. Selective Control of Cubic and Hexagonal Mesophases for Titania and Silica Thin Films with Spin-Coating. *New J. Chem.* **2005**, *29* (6), 841.
- (91) Yun, H.; Miyazawa, K. 'chi; Honma, I.; Zhou, H.; Kuwabara, M. Synthesis of Semicrystallized Mesoporous TiO₂ Thin Films Using Triblock Copolymer Templates. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23* (4), 487–494.
- (92) Liu, K.; Zhou, W.; Shi, K.; Li, L.; Zhang, L.; Zhang, M.; Fu, H. Influence of Calcination Temperatures on the Photocatalytic Activity and Photo-Induced Hydrophilicity of Wormhole-like Mesoporous TiO₂. *Nanotechnology* **2006**, *17* (5), 1363–1369.
- (93) Agarwala, S.; Ho, G. W. Synthesis and Tuning of Ordering and Crystallinity of Mesoporous Titanium Dioxide Film. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (18–19), 1624–1627.
- (94) Santato, C.; Odziemkowski, M.; Ulmann, M.; Augustynski, J. Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (43), 10639–10649.
- (95) Kochuveedu, S. T.; Jang, Y. H.; Kim, D. H. A Study on the Mechanism for the Interaction of Light with Noble Metal-Metal Oxide Semiconductor Nanostructures for Various Photophysical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (21), 8467.
- (96) Tian, Y.; Tatsuma, T. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7632–7637.
- (97) DuChene, J. S.; Sweeny, B. C.; Johnston-Peck, A. C.; Su, D.; Stach, E. A.; Wei, W. D. Prolonged Hot Electron Dynamics in Plasmonic-Metal/Semiconductor

- Heterostructures with Implications for Solar Photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (30), 7887–7891.
- (98) Furube, A.; Du, L.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (48), 14852–14853.
- (99) Wu, N. Plasmonic Metal–semiconductor Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells: A Review. *Nanoscale* **2018**, *10* (6), 2679–2696.
- (100) Tatsuma, T.; Nishi, H.; Ishida, T. Plasmon-Induced Charge Separation: Chemistry and Wide Applications. *Chem Sci* **2017**, *8* (5), 3325–3337.
- (101) Zhang, Y.; He, S.; Guo, W.; Hu, Y.; Huang, J.; Mulcahy, J. R.; Wei, W. D. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chem. Rev.* **2017**.
- (102) Cushing, S. K.; Li, J.; Bright, J.; Yost, B. T.; Zheng, P.; Bristow, A. D.; Wu, N. Controlling Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer and Hot Electron Injection Processes in Metal@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (28), 16239–16244.
- (103) Kawahara, K.; Suzuki, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. Electron Transport in Silver-Semiconductor Nanocomposite Films Exhibiting Multicolor Photochromism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (22), 3851.
- (104) Tobaldi, D. M.; Leonardi, S. G.; Pullar, R. C.; Seabra, M. P.; Neri, G.; Labrincha, J. A. Sensing Properties and Photochromism of Ag–TiO₂ Nano-Heterostructures. *J Mater Chem A* **2016**, *4* (24), 9600–9613.
- (105) Ohko, Y.; Tatsuma, T.; Fujii, T.; Naoi, K.; Niwa, C.; Kubota, Y.; Fujishima, A. Multicolour Photochromism of TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (1), 29–31.
- (106) Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (11), 3664–3668.
- (107) Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science* **2001**, *294* (5548), 1901–1903.
- (108) Maillard, M.; Huang, P.; Brus, L. Plasmon Assisted Growth of Disk Shaped Silver Nanoparticles and Individual Optical Properties. In *From Nanopowders to Functional Materials*; Piticescu, R. R., Lojkowski, W., Blizzard, J. R., Eds.; 2005; Vol. 106, pp 174–174.
- (109) Crespo-Monteiro, N.; Destouches, N.; Nadar, L.; Reynaud, S.; Vocanson, F.; Michalon, J. Y. Irradiance Influence on the Multicolor Photochromism of Mesoporous TiO₂ Films Loaded with Silver Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (17), 173106.
- (110) Ismail, A. A. Facile Synthesis of Mesoporous Ag-Loaded TiO₂ Thin Film and Its Photocatalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149* (1), 69–75.
- (111) Yang, S.; Wang, H.; Yu, H.; Zhang, S.; Fang, Y.; Zhang, S.; Peng, F. A Facile Fabrication of Hierarchical Ag Nanoparticles-Decorated N-TiO₂ with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production under Solar Light. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (5), 3446–3455.
- (112) Cowan, A. J.; Tang, J.; Leng, W.; Durrant, J. R.; Klug, D. R. Water Splitting by Nanocrystalline TiO₂ in a Complete Photoelectrochemical Cell Exhibits Efficiencies Limited by Charge Recombination. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (9), 4208–4214.

- (113) Garmaroudi, Z. A.; Mohammadi, M. R. Plasmonic Effects of Infiltrated Silver Nanoparticles Inside TiO_2 Film: Enhanced Photovoltaic Performance in DSSCs. *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99* (1), 167–173.
- (114) Gamage McEvoy, J.; Zhang, Z. Antimicrobial and Photocatalytic Disinfection Mechanisms in Silver-Modified Photocatalysts under Dark and Light Conditions. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *19*, 62–75.
- (115) Khan, M. M.; Ansari, S. A.; Lee, J.; Cho, M. H. Novel Ag@TiO₂ Nanocomposite Synthesized by Electrochemically Active Biofilm for Nonenzymatic Hydrogen Peroxide Sensor. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33* (8), 4692–4699.
- (116) Zhang, Y.; Shoaib, A.; Li, J.; Ji, M.; Liu, J.; Xu, M.; Tong, B.; Zhang, J.; Wei, Q. Plasmon Enhanced Photoelectrochemical Sensing of Mercury (II) Ions in Human Serum Based on Au@Ag Nanorods Modified TiO_2 Nanosheets Film. *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *79*, 866–873.
- (117) Watanabe, A.; Kozuka, H. Photoanodic Properties of Sol–Gel-Derived Fe_2O_3 Thin Films Containing Dispersed Gold and Silver Particles. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (46), 12713–12720.
- (118) Lin, X.; Zhang, J.; Tong, X.; Li, H.; Pan, X.; Ning, P.; Li, Q. Templating Synthesis of Fe_2O_3 Hollow Spheres Modified with Ag Nanoparticles as Superior Anode for Lithium Ion Batteries. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1).
- (119) Garcia, D.; Picasso, G.; Hidalgo, P.; Peres, H. E. M.; Sun Kou, R.; Gonçalves, J. M. Sensors Based on Ag-Loaded Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles for Methyl Mercaptan Detection at Room Temperature. *Anal. Chem. Res.* **2017**, *12*, 74–81.
- (120) Wang, Y.; Cui, X.; Yang, Q.; Liu, J.; Gao, Y.; Sun, P.; Lu, G. Preparation of Ag-Loaded Mesoporous WO_3 and Its Enhanced NO_2 Sensing Performance. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *225*, 544–552.
- (121) Ramkumar, S.; Rajarajan, G. Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of Pristine and Silver (Ag) Doped WO_3 Nanostructured Thin Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, *27* (11), 12185–12192.
- (122) Yin, Y.; Lan, C.; Guo, H.; Li, C. Reactive Sputter Deposition of $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ Film for Indium Tin Oxide (ITO)-Free Electrochromic Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (6), 3861–3867.
- (123) Pang, Y.; Chen, Q.; Shen, X.; Tang, L.; Qian, H. Size-Controlled Ag Nanoparticle Modified WO_3 Composite Films for Adjustment of Electrochromic Properties. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (8), 1920–1924.
- (124) Liu, K.; Fu, H.; Shi, K.; Xiao, F.; Jing, L.; Xin, B. Preparation of Large-Pore Mesoporous Nanocrystalline TiO_2 Thin Films with Tailored Pore Diameters. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (40), 18719–18722.
- (125) Grosso, D.; Boissière, C.; Nicole, L.; Sanchez, C. Preparation, Treatment and Characterisation of Nanocrystalline Mesoporous Ordered Layers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2006**, *40* (2–3), 141–154.
- (126) Bass, J. D.; Grosso, D.; Boissiere, C.; Sanchez, C. Pyrolysis, Crystallization, and Sintering of Mesostructured Titania Thin Films Assessed by in Situ Thermal Ellipsometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (25), 7882–7897.
- (127) Delahay, P.; Pourbaix, M.; Van Rysselberghe, P. Potential-pH Diagram of Silver: Construction of the Diagram - Its Applications to the Study of the Properties of the Metal, Its Compounds and Its Corrosion.pdf. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98* (2), 65–67.

- (128) Hanst, P. L.; Calvert, J. G. The Thermal Decomposition of Dimethyl Peroxide: The Oxygen–oxygen Bond Strength of Dialkyl Peroxides. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (1), 104–107.
- (129) Stonehart, P.; Portante, F. P. Potentiodynamic Examination of Surface Processes and Kinetics for the Ag₂O/AgO/OH- System. *Electrochimica Acta* **1968**, *13* (8), 1805–1814.
- (130) Buchalska, M.; Kobielski, M.; Matuszek, A.; Pacia, M.; Wojtyła, S.; Macyk, W. On Oxygen Activation at Rutile- and Anatase-TiO₂. *ACS Catal.* **2015**, *5* (12), 7424–7431.
- (131) Gross, P. A.; Pronkin, S. N.; Cottineau, T.; Keller, N.; Keller, V.; Savinova, E. R. Effect of Deposition of Ag Nanoparticles on Photoelectrocatalytic Activity of Vertically Aligned TiO₂ Nanotubes. *Catal. Today* **2012**, *189* (1), 93–100.
- (132) Tian, Y.; Tatsuma, T. Plasmon-Induced Photoelectrochemistry at Metal Nanoparticles Supported on Nanoporous TiO₂. *Chem. Commun.* **2004**, No. 16, 1810.
- (133) Tani, T. Physics of the Photographic Latent Image. *Phys. Today* **1989**, *42* (9), 36–41.
- (134) Chaki, N. K.; Sharma, J.; Mandle, A. B.; Mulla, I. S.; Pasricha, R.; Vijayamohan, K. Size Dependent Redox Behavior of Monolayer Protected Silver Nanoparticles (2–7 Nm) in Aqueous Medium. *Phys Chem Chem Phys* **2004**, *6* (6), 1304–1309.
- (135) Karman, C. Electrochemically Assisted Generation of Oriented and Nanostructured Silica Based Thin Films: Functionalization via Click Chemistry, Characterization and Application. PhD Thesis, Université de Lorraine, 2017.
- (136) Yan, F.; Lin, X.; Su, B. Vertically Ordered Silica Mesochannel Films: Electrochemistry and Analytical Applications. *The Analyst* **2016**, *141* (12), 3482–3495.
- (137) Yamaguchi, T.; Kazuma, E.; Sakai, N.; Tatsuma, T. Photoelectrochemical Responses from Polymer-Coated Plasmonic Copper Nanoparticles on TiO₂. *Chem. Lett.* **2012**, *41* (10), 1340–1342.
- (138) Kamimura, S.; Miyazaki, T.; Zhang, M.; Li, Y.; Tsubota, T.; Ohno, T. (Au@Ag)@Au Double Shell Nanoparticles Loaded on Rutile TiO₂ for Photocatalytic Decomposition of 2-Propanol under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 255–262.
- (139) Chung, S.; Choun, M.; Jeong, B.; Lee, J. K.; Lee, J. Atomic Layer Deposition of Ultrathin Layered TiO₂ on Pt/C Cathode Catalyst for Extended Durability in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Energy Chem.* **2016**, *25* (2), 258–264.
- (140) Di Liberto, G.; Pifferi, V.; Lo Presti, L.; Ceotto, M.; Falciola, L. Atomistic Explanation for Interlayer Charge Transfer in Metal–Semiconductor Nanocomposites: The Case of Silver and Anatase. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (21), 5372–5377.
- (141) Utterback, J. K.; Grennell, A. N.; Wilker, M. B.; Pearce, O. M.; Eaves, J. D.; Dukovic, G. Observation of Trapped-Hole Diffusion on the Surfaces of CdS Nanorods. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (11), 1061–1066.
- (142) Chuang, C.-H.; Lu, Y.-G.; Lee, K.; Ciston, J.; Dukovic, G. Strong Visible Absorption and Broad Time Scale Excited-State Relaxation in (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6452–6455.
- (143) Carenco, S.; Moldovan, S.; Roiban, L.; Florea, I.; Portehault, D.; Vallé, K.; Belleville, P.; Boissière, C.; Rozes, L.; Mézailles, N.; et al. The Core Contribution of Transmission Electron Microscopy to Functional Nanomaterials Engineering. *Nanoscale* **2016**, *8* (3), 1260–1279.
- (144) Roiban, L.; Koneti, S.; Morfin, F.; Nguyen, T.-S.; Mascunan, P.; Aouine, M.; Epicier, T.; Piccolo, L. Uncovering the 3 D Structure of Combustion-Synthesized Noble Metal-Ceria Nanocatalysts. *ChemCatChem* **2017**, *9* (24), 4607–4613.

- (145) Berera, R.; van Grondelle, R.; Kennis, J. T. M. Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy: Principles and Application to Photosynthetic Systems. *Photosynth. Res.* **2009**, *101* (2–3), 105–118.
- (146) Moine, B. Etude Par Absorption Transitoire de Naphtopyranes Liés À Des Oligothiophènes Par Différents Types de Jonctions. PhD Thesis, Université de Lille 1, 2006.
- (147) *Femtosecond Laser Pulses*; Rullière, C., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998.
- (148) Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catal.* **2014**, *4* (1), 116–128.
- (149) Watanabe, K.; Menzel, D.; Nilius, N.; Freund, H.-J. Photochemistry on Metal Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (10), 4301–4320.
- (150) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (1), 25–34.
- (151) Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Dynamics of Efficient Electron–hole Separation in TiO₂ Nanoparticles Revealed by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy under the Weak-Excitation Condition. *Phys Chem Chem Phys* **2007**, *9* (12), 1453–1460.
- (152) Yoshihara, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Tamaki, Y.; Murai, M.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. Identification of Reactive Species in Photoexcited Nanocrystalline TiO₂ Films by Wide-Wavelength-Range (400–2500 Nm) Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (12), 3817–3823.
- (153) Kafizas, A.; Wang, X.; Pendlebury, S. R.; Barnes, P.; Ling, M.; Sotelo-Vazquez, C.; Quesada-Cabrera, R.; Li, C.; Parkin, I. P.; Durrant, J. R. Where Do Photogenerated Holes Go in Anatase:Rutile TiO₂? A Transient Absorption Spectroscopy Study of Charge Transfer and Lifetime. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (5), 715–723.
- (154) Hirakawa, T.; Kamat, P. V. Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO₂ Core–Shell Composite Clusters under UV–Irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 3928–3934.
- (155) Huang, Y.; Yu, Q.; Wang, J.; Wang, J.; Yu, C.; Abdalla, J. T.; Zeng, Z.; Jiao, S.; Wang, D.; Gao, S. Plasmon-Enhanced Self-Powered UV Photodetectors Assembled by Incorporating Ag@SiO₂ Core–Shell Nanoparticles into TiO₂ Nanocube Photoanodes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (1), 438–446.
- (156) Karam, T. E.; Khoury, R. A.; Haber, L. H. Excited-State Dynamics of Size-Dependent Colloidal TiO₂-Au Nanocomposites. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (12), 124704.
- (157) Peckus, D.; Rong, H.; Stankevičius, L.; Juodėnas, M.; Tamulevičius, S.; Tamulevičius, T.; Henzie, J. Hot Electron Emission Can Lead to Damping of Optomechanical Modes in Core–Shell Ag@TiO₂ Nanocubes. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (43), 24159–24167.
- (158) Métraux, G. S.; Mirkin, C. A. Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (4), 412–415.
- (159) Klimov, V. I. Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 635–673.
- (160) Tian, Y.; Shi, X.; Lu, C.; Wang, X.; Wang, S. Charge Separation in Solid-State Gold Nanoparticles-Sensitized Photovoltaic Cell. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11* (8), 1603–1605.

- (161) Stampelcoskie, K. G.; Manser, J. S. Facile SILAR Approach to Air-Stable Naked Silver and Gold Nanoparticles Supported by Alumina. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (20), 17489–17495.
- (162) Logunov, S. L.; Ahmadi, T. S.; El-Sayed, M. A.; Khoury, J. T.; Whetten, R. L. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (19), 3713–3719.
- (163) Bryckaert, M.; Kharchenko, A.; Lebedev, O.; Dong, B.; De Waele, I.; Buntinx, G.; Poizat, O.; Mintova, S.; De Waele, V. Hot-Electron Photodynamics of Silver-Containing Nanosized Zeolite Films Revealed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (48), 26958–26966.
- (164) Midgley, P. A.; Dunin-Borkowski, R. E. Electron Tomography and Holography in Materials Science. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (4), 271–280.
- (165) Friedrich, H.; de Jongh, P. E.; Verkleij, A. J.; de Jong, K. P. Electron Tomography for Heterogeneous Catalysts and Related Nanostructured Materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (5), 1613–1629.
- (166) Goris, B.; Bals, S.; Van den Broek, W.; Carbó-Argibay, E.; Gómez-Graña, S.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G. Atomic-Scale Determination of Surface Facets in Gold Nanorods. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (11), 930–935.
- (167) Xu, R.; Chen, C.-C.; Wu, L.; Scott, M. C.; Theis, W.; Ophus, C.; Bartels, M.; Yang, Y.; Ramezani-Dakhel, H.; Sawaya, M. R.; et al. Three-Dimensional Coordinates of Individual Atoms in Materials Revealed by Electron Tomography. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (11), 1099–1103.
- (168) Roiban, L.; Li, S.; Aouine, M.; Tuel, A.; Farrusseng, D.; Epicier, T. Fast “ *Operando* ” Electron Nanotomography: FAST “ *OPERANDO* ” ELECTRON NANOTOMOGRAPHY. *J. Microsc.* **2018**, *269* (2), 117–126.
- (169) Marco, S.; Boudier, T.; Messaoudi, C.; Rigaud, J.-L. Electron Tomography of Biological Samples. *Biochem. Mosc.* **2004**, *69* (11), 1219–1225.
- (170) Weyland, M.; Midgley, P. A. Electron Tomography.pdf. *Mater. Today* **2004**, *7* (12), 32–40.
- (171) Ersen, O.; Florea, I.; Hirlimann, C.; Pham-Huu, C. Exploring Nanomaterials with 3D Electron Microscopy. *Mater. Today* **2015**, *18* (7), 395–408.
- (172) Janssen, A. H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (46), 11905–11909.
- (173) Koster, A. J.; Ziese, U.; Verkleij, A. J.; Janssen, A. H.; de Jong, K. P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy: A Novel Imaging and Characterization Technique with Nanometer Scale Resolution for Materials Science. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (40), 9368–9370.
- (174) Buesch, C.; Smith, S. W.; Eschbach, P.; Conley, J. F.; Simonsen, J. The Microstructure of Cellulose Nanocrystal Aerogels as Revealed by Transmission Electron Microscope Tomography. *Biomacromolecules* **2016**, *17* (9), 2956–2962.
- (175) Ustarroz, J.; Geboes, B.; Vanrompay, H.; Sentosun, K.; Bals, S.; Breugelmans, T.; Hubin, A. Electrodeposition of Highly Porous Pt Nanoparticles Studied by Quantitative 3D Electron Tomography: Influence of Growth Mechanisms and Potential Cycling on the Active Surface Area. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (19), 16168–16177.

- (176) Radon, J. Über Die Bestimmung von Funktionen Durch Ihre Integralwerte Langs Gewisser Mannigfaltigkeiten. **1917**, 262–277.
- (177) Radermacher, M. Three-Dimensional Reconstruction from Random Projections: Orientational Alignment via Radon Transforms. *Ultramicroscopy* **1994**, *53* (2), 121–136.
- (178) Gordon, R.; Bender, R.; Herman, G. T. Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for Three-Dimensional Electron Microscopy and X-Ray Photography. *J. Theor. Biol.* **1970**, *29* (3), 471–481.
- (179) Gilbert, P. Iterative Methods for the Three-Dimensional Reconstruction of an Object from Projections. *J. Theor. Biol.* **1972**, *36* (1), 105–117.
- (180) Kawata, S.; Ichioka, Y. Iterative Image Restoration for Linearly Degraded Images. I. Basis. *JOSA* **1980**, *70* (7), 762–768.
- (181) Goris, B.; Roelandts, T.; Batenburg, K. J.; Heidari Mezerji, H.; Bals, S. Advanced Reconstruction Algorithms for Electron Tomography: From Comparison to Combination. *Ultramicroscopy* **2013**, *127*, 40–47.
- (182) Banjak, H.; Grenier, T.; Epicier, T.; Koneti, S.; Roiban, L.; Gay, A.-S.; Magnin, I.; Peyrin, F.; Maxim, V. Evaluation of Noise and Blur Effects with SIRT-FISTA-TV Reconstruction Algorithm: Application to Fast Environmental Transmission Electron Tomography. *Ultramicroscopy* **2018**, *189*, 109–123.
- (183) Levin, B. D. A.; Padgett, E.; Chen, C.-C.; Scott, M. C.; Xu, R.; Theis, W.; Jiang, Y.; Yang, Y.; Ophus, C.; Zhang, H.; et al. Nanomaterial Datasets to Advance Tomography in Scanning Transmission Electron Microscopy. *Sci. Data* **2016**, *3*, 160041.
- (184) Kremer, J. R.; Mastronarde, D. N.; McIntosh, J. R. Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD. *J. Struct. Biol.* **1996**, *116* (1), 71–76.
- (185) Messaoudil, C.; Boudier, T.; Sorzano, C.; Marco, S. TomoJ: Tomography Software for Three-Dimensional Reconstruction in Transmission Electron Microscopy. *BMC Bioinformatics* **2007**, *8* (1), 288.
- (186) Fedorov, A.; Beichel, R.; Kalpathy-Cramer, J.; Finet, J.; Fillion-Robin, J.-C.; Pujol, S.; Bauer, C.; Jennings, D.; Fennessy, F.; Sonka, M.; et al. 3D Slicer as an Image Computing Platform for the Quantitative Imaging Network. *Magn. Reson. Imaging* **2012**, *30* (9), 1323–1341.
- (187) 3D Slicer <https://www.slicer.org/> (accessed Jun 4, 2018).
- (188) Roiban, L. Tomographie Électronique Analytique : Développement de La Cartographie Chimique 3D À L'échelle Du Nanomètre et Applications Aux Catalyseurs Hétérogènes. PhD Thesis, Strasbourg, 2010.
- (189) Florea, I. Tomographie Électronique de Nano-Objets. PhD Thesis, Strasbourg, 2011.
- (190) Printemps, T. Débruitage, Alignement et Reconstruction 3D Automatisés En Tomographie électronique—Applications En Sciences Des Matériaux. PhD Thesis, Université Joseph Fourier-Grenoble, 2016.
- (191) ij-plugins - IJ Plugins: 3D Toolkit <http://ij-plugins.sourceforge.net/plugins/3d-toolkit/index.html> (accessed Jun 6, 2018).
- (192) 3D Objects Counter https://imagej.net/3D_Objects_Counter (accessed Jun 6, 2018).
- (193) Bolte, S.; Cordelieres, F. P. A Guided Tour into Subcellular Colocalization Analysis in Light Microscopy. *J. Microsc.* **2006**, *224* (3), 213–232.
- (194) Espinoza, M.; Sunden, B.; Andersson, M.; Yuan, J. Analysis of Porosity and Tortuosity in a 2D Selected Region of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Using the Lattice Boltzmann Method. *ECS Trans.* **2015**, *65* (1), 59–73.

- (195) Barrande, M.; Bouchet, R.; Denoyel, R. Tortuosity of Porous Particles. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (23), 9115–9121.
- (196) AnalyzeSkeleton <http://imagej.net/AnalyzeSkeleton> (accessed Jun 6, 2018).
- (197) Liu, J.; Lee, E.; Kim, Y.-T.; Kwon, Y.-U. Ultra-High Capacitance Hematite Thin Films with Controlled Nanoscopic Morphologies. *Nanoscale* **2014**, *6* (18), 10643.
- (198) Hu, Y.; Bora, D. K.; Boudoire, F.; Häussler, F.; Graetzel, M.; Constable, E. C.; Braun, A. A Dip Coating Process for Large Area Silicon-Doped High Performance Hematite Photoanodes. *J. Renew. Sustain. Energy* **2013**, *5* (4), 043109.
- (199) Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E. Iron Oxide Chemistry. From Molecular Clusters to Extended Solid Networks. *Chem Commun* **2004**, No. 5, 477–483.
- (200) Pan, J. H.; Zhao, X. S.; Lee, W. I. Block Copolymer-Templated Synthesis of Highly Organized Mesoporous TiO₂-Based Films and Their Photoelectrochemical Applications. *Chem. Eng. J.* **2011**, *170* (2–3), 363–380.
- (201) Zakaria, M. B.; Suzuki, N.; Torad, N. L.; Matsuura, M.; Maekawa, K.; Tanabe, H.; Yamauchi, Y. Preparation of Mesoporous Titania Thin Films with Well-Crystallized Frameworks by Using Thermally Stable Triblock Copolymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (13), 2330–2335.
- (202) Liu, J.; Shahid, M.; Ko, Y.-S.; Kim, E.; Ahn, T. K.; Park, J. H.; Kwon, Y.-U. Investigation of Porosity and Heterojunction Effects of a Mesoporous Hematite Electrode on Photoelectrochemical Water Splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (24), 9775.
- (203) Zhang, M.; Sha, J.; Miao, X.; Liu, E.; Shi, C.; Li, J.; He, C.; Li, Q.; Zhao, N. Three-Dimensional Graphene Anchored Fe₂O₃@C Core-Shell Nanoparticles as Supercapacitor Electrodes. *J. Alloys Compd.* **2017**, *696*, 956–963.
- (204) Cummings, C. Y.; Bonné, M. J.; Edler, K. J.; Helton, M.; McKee, A.; Marken, F. Direct Reversible Voltammetry and Electrocatalysis with Surface-Stabilised Fe₂O₃ Redox States. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10* (11), 1773–1776.
- (205) Moghimian, S.; Sangpour, P.; Tajabadi, F.; Khosravi Babadi, M. Investigation of Enhanced Electrochromic Properties of α -Fe₂O₃/RGO Nanocomposite Thin Film Prepared by Electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *799*, 206–212.
- (206) Garcia-Lobato, M. A.; Martinez, A. I.; Zarate, R. A.; Castro-Roman, M. New Insight into the Electrochromic Properties of Iron Oxides. *Appl. Phys. Express* **2010**, *3* (11), 115801.
- (207) Nagarajan, N.; Zhitomirsky, I. Cathodic Electrosynthesis of Iron Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36* (12), 1399–1405.
- (208) Krysa, J.; Zlamal, M.; Kment, S.; Brunclikova, M.; Hubicka, Z. TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Molecules* **2015**, *20* (1), 1046–1058.
- (209) Cummings, C. Y.; Marken, F.; Peter, L. M.; Tahir, A. A.; Wijayantha, K. G. U. Kinetics and Mechanism of Light-Driven Oxygen Evolution at Thin Film α -Fe₂O₃ Electrodes. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (14), 2027.
- (210) Morinaga, Y.; Kohno, Y.; Tomita, Y.; Kobayashi, K.; Maeda, Y. Photoelectrochemical Characteristics of Iron Oxide/Polyaniline in Aqueous Acidic Solution. *Electrochemistry* **2011**, *79* (3), 168–171.
- (211) Doménech-Carbó, A.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Bosch-Reig, F.; Sánchez-Ramos, S.; Doménech-Carbó, M. T.; Saurí-Peris, M. C. Electrochemistry of Iron Oxide Pigments (Earths) from Pictorial Microsamples Attached to Graphite–polyester Composite Electrodes. *The Analyst* **2001**, *126* (10), 1764–1772.

- (212) Cepriá, G.; Usón, A.; Pérez-Arantegui, J.; Castillo, J. R. Identification of Iron (III) Oxides and Hydroxy-Oxides by Voltammetry of Immobilised Microparticles. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *477* (1), 157–168.
- (213) De Carvalho, V. A. N.; Luz, R. A. de S.; Lima, B. H.; Crespilho, F. N.; Leite, E. R.; Souza, F. L. Highly Oriented Hematite Nanorods Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. *J. Power Sources* **2012**, *205*, 525–529.
- (214) Ferraz, L. C. C.; Carvalho, W. M.; Criado, D.; Souza, F. L. Vertically Oriented Iron Oxide Films Produced by Hydrothermal Process: Effect of Thermal Treatment on the Physical Chemical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (10), 5515–5523.
- (215) Oh, T.-S.; Haile, S. M. Electrochemical Behavior of Thin-Film Sm-Doped Ceria: Insights from the Point-Contact Configuration. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (20), 13501–13511.
- (216) Heitzmann, M. Matériaux Moléculaires Pour L'analyse Voltammétriques de Cations Métalliques: Récepteurs À Multiples Centres Rédox et Polymères Complexants. PhD Thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- (217) Cheng, W.; Baudrin, E.; Dunn, B.; Zink, J. I. Synthesis and Electrochromic Properties of Mesoporous Tungsten Oxide. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (1), 92–97.
- (218) Epifani, M.; Andreu, T.; Arbiol, J.; Díaz, R.; Siciliano, P.; Morante, J. R. Chloro-Alkoxide Route to Transition Metal Oxides. Synthesis of WO₃ Thin Films and Powders from a Tungsten Chloro-Methoxide. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (21), 5215–5221.
- (219) Judeinstein, P.; Livage, J. Sol-gel Synthesis of WO₃ Thin Films. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1* (4), 621–627.
- (220) Rodriguez-Suarez, T.; Díaz, L. A.; Lopez-Esteban, S.; Pecharromán, C.; Esteban-Cubillo, A.; Gremillard, L.; Torrecillas, R.; Moya, J. S. Epitaxial Growth of Tungsten Nanoparticles on Alumina and Spinel Surfaces. *Nanotechnology* **2008**, *19* (21), 215605.
- (221) Kim, C.-Y.; Huh, S.-H.; Riu, D.-H. Formation of Nano-Rod Sodium Tungstate Film by Sodium Ion Diffusion. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *116* (2–3), 527–531.
- (222) Shang, F. L.; Yang, H. T.; Lin, W. L.; Gao, L. Preparation and Electrochromic Properties of Mesoporous WO₃ Film. *Adv. Mater. Res.* **2009**, *79–82*, 867–870.
- (223) Ghosh, S.; Saha, M.; Paul, S.; De, S. K. Maximizing the Photo Catalytic and Photo Response Properties of Multimodal Plasmonic Ag/WO_{3-x} Heterostructure Nanorods by Variation of the Ag Size. *Nanoscale* **2015**, *7* (43), 18284–18298.
- (224) Naseri, N.; Kim, H.; Choi, W.; Moshfegh, A. Z. Implementation of Ag Nanoparticle Incorporated WO₃ Thin Film Photoanode for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38* (5), 2117–2125.
- (225) Yao, Y.; Ji, F.; Yin, M.; Ren, X.; Ma, Q.; Yan, J.; Liu, S. F. Ag Nanoparticle-Sensitized WO₃ Hollow Nanosphere for Localized Surface Plasmon Enhanced Gas Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (28), 18165–18172.
- (226) Khan, M. A. M.; Kumar, S.; Ahamad, T.; Alhazaa, A. N. Enhancement of Photocatalytic and Electrochemical Properties of Hydrothermally Synthesized WO₃ Nanoparticles via Ag Loading. *J. Alloys Compd.* **2018**, *743*, 485–493.
- (227) Solarska, R.; Królikowska, A.; Augustyński, J. Silver Nanoparticle Induced Photocurrent Enhancement at WO₃ Photoanodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (43), 7980–7983.

- (228) Kim, D.-J.; Pyun, S.-I. Hydrogen Transport through Rf-Magnetron Sputtered Amorphous WO₃ Film with Three Kinds of Hydrogen Injection Sites. *Solid State Ion.* **1997**, *99* (3–4), 185–192.
- (229) Gillaspie, D. T.; Tenent, R. C.; Dillon, A. C. Metal-Oxide Films for Electrochromic Applications: Present Technology and Future Directions. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (43), 9585.
- (230) Wang, W.; Wang, X.; Xia, X.; Yao, Z.; Zhong, Y.; Tu, J. Enhanced Electrochromic and Energy Storage Performance in Mesoporous WO₃ Film and Its Application in a Bi-Functional Smart Window. *Nanoscale* **2018**, *10* (17), 8162–8169.
- (231) Baeck, S.-H.; Choi, K.-S.; Jaramillo, T. F.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (15), 1269–1273.
- (232) Feng, W.; Wu, G.; Gao, G. Ordered Mesoporous WO₃ Film with Outstanding Gasochromic Properties. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (3), 585–590.
- (233) Hoseinzadeh, S.; Ghasemiasl, R.; Bahari, A.; Ramezani, A. H. The Injection of Ag Nanoparticles on Surface of WO₃ Thin Film: Enhanced Electrochromic Coloration Efficiency and Switching Response. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28* (19), 14855–14863.
- (234) Kharade, R. R.; Mali, S. S.; Patil, S. P.; Patil, K. R.; Gang, M. G.; Patil, P. S.; Kim, J. H.; Bhosale, P. N. Enhanced Electrochromic Coloration in Ag Nanoparticle Decorated WO₃ Thin Films. *Electrochimica Acta* **2013**, *102*, 358–368.
- (235) ALOthman, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* **2012**, *5* (12), 2874–2902.
- (236) Chassagneux, F.; Chiriac, R.; Bessueille, F.; Karabulut, M.; Bois, L.; Parola, S. Ellipsoporosimetry and Thermoporometry Analyses of Mesoporous Titania Film Containing Silver Nanoparticles. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *139* (1–3), 52–58.
- (237) Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C. Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362–12371.
- (238) Kuo, W. C. H.; Briceno, M.; Ozkaya, D. FINAL ANALYSIS: <I>Characterisation of Catalysts Using Secondary and Backscattered Electron In-Lens Detectors</I>. *Platin. Met. Rev.* **2014**, *58* (2), 106–110.
- (239) Microscope électronique en transmission [Deuns] <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html> (accessed Jun 13, 2018).
- (240) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (10), 2813–2826.

Résumé

Dans cette étude, trois composites ont été synthétisés, $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ et $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$, pour étudier les interactions sous irradiation lumineuse, entre l'oxyde semi-conducteur et les nanoparticules métalliques présentant une résonance de plasmon de surface. La synthèse des films d'oxydes mésoporeux de TiO_2 , Fe_2O_3 et WO_3 a été effectuée par voie sol gel à l'aide de copolymères à bloc, par la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA). Les nanoparticules d'argent sont ensuite formées par réduction chimique d'un sel dans la porosité de l'oxyde.

L'étude photo-électrochimique de ces composites a permis de mettre en évidence différents phénomènes. Nous avons pu démontrer que le potentiel d'électroréduction des ions Ag^+ dans cette électrode peut être modulé par la présence de la lumière. Ce phénomène semble résulter de l'existence d'un transfert de charge à l'interface TiO_2 et NPs d'Ag qui dépend des conditions d'insolation. Il peut être mis en relation avec les propriétés photochromes des films $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$. Ce composite a de plus été caractérisé plus en détails par spectroscopie d'absorption transitoire et par tomographie électronique. Dans le cas du composite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$, le processus rédox de l'argent est moins stable. Des effets de rechargement de l'électrode poreuse de Fe_2O_3 et TiO_2 en espèces Ag^+ ont été observés, sous l'action simultanée de la chrono-ampérométrie et de l'irradiation. Nous avons aussi observé que le composite $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ ne présente pas de résonance plasmonique mais une activité électrochromique importante.

Mots clés : Film mésoporeux, nanoparticules d'argent, photo-électrochimie.

Abstract

In this study, three composites, $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ and $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$, were synthesized to study the interactions under light between a semi conductive oxide and metallic nanoparticles, presenting surface plasmon resonance. The synthesis of the oxide mesoporous films of TiO_2 , Fe_2O_3 and WO_3 was carried out by sol gel method using block copolymers, with the evaporation induced self-assembly (EISA) method. The silver nanoparticles are formed by a chemical reduction of a salt inside the oxide porosity.

The photo-electrochemical study of these composites made it possible to highlight various phenomena. We demonstrate that the Ag^+ ions electro-reduction in this electrode can be modulated by light. This phenomenon seems to result of the existence of a charge transfer at the interface between TiO_2 and NPs of Ag, which depends on the insolation conditions. It can be related to photochromic properties of $\text{TiO}_2\text{-Ag}_{\text{NP}}$ films. This composite has been further characterized by transient absorption spectroscopy and electron tomography. In $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ electrode, silver redox process is less stable. Recharging effects of the porous Fe_2O_3 and TiO_2 electrode in Ag^+ species have also been observed, under the simultaneous action of chronoamperometry and irradiation. The porous electrode of $\text{WO}_3\text{-Ag}_{\text{NP}}$ has shown an absence of plasmonic resonance properties but an interesting electrochromic activity.

Key words: Mesoporous film, silver nanoparticles, photo-electrochemistry