HAL
open science

# Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible

Zeinab Chehadi

## To cite this version:

Zeinab Chehadi. Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes; Université Libanaise, 2017. Français. NNT : 2017TROY0016 . tel-02420649

**HAL Id: tel-02420649**

**https://theses.hal.science/tel-02420649v1**

Submitted on 20 Dec 2019

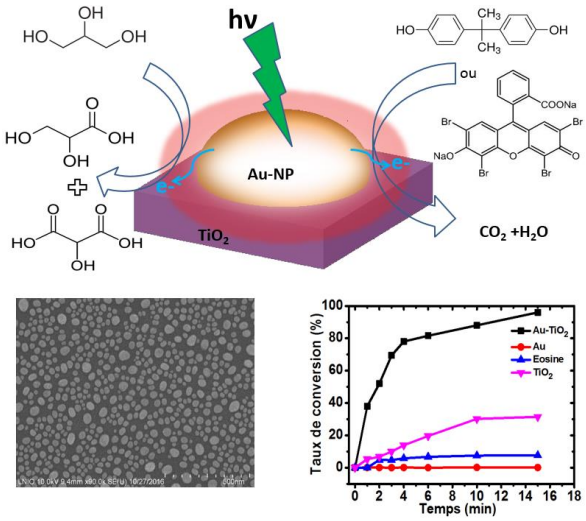
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Thèse
de doctorat
de l'UTT

**Zeinab CHEHADI**

# Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible




**Spécialité :**
Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2017TROY0016

Année 2017

**Thèse en cotutelle avec l'Université Libanaise – Hadath - Liban**

Université Libanaise

utt
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE
TROYES

# THESE

*pour l'obtention du grade de*

## DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

**Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE**

*présentée et soutenue par*

**Zeinab CHEHADI**

*le 10 juillet 2017*

# Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible

## JURY

| | | |
|---|---|---|
| M. N. CHAOUI | PROFESSEUR DES UNIVERSITES | Président (Rapporteur) |
| Mme A. DAVIDSON | MAITRE DE CONFERENCES - HDR | Rapporteur |
| M. T. HAMIEH | PROFESSEUR | Directeur de thèse |
| M. S. JRADI | PROFESSEUR ASSISTANT UTT | Directeur de thèse |
| Mme D. SCHAMING | MAITRE DE CONFERENCES | Examinateur |
| Mme J. TOUFAILY | PROFESSEUR | Directrice de thèse |

## Personnalités invitées

| | |
|---|---|
| M. R. BACHELOT | PROFESSEUR DES UNIVERSITES |
| M. F. DUMEIGNIL | PROFESSEUR DES UNIVERSITES |
| M. J.-S. GIRARDON | MAITRE DE CONFERENCES |

*« Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien : c'est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées. Nous devons avoir un moyen pour communiquer ce sentiment à l'extérieur, nous ne devons pas laisser croire que tout progrès scientifique se réduit à des machines et des engrenages. »*

*Marie Curie*

## *Remerciements*

*Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le* ***Laboratoire de Nanotechnologie et d'instrumentation optique (LNIO)*** *à* ***l'Université de Technologie de Troyes*** *en cotutelle avec le* ***Laboratoire des matériaux catalyse et environnement (MCEMA)*** *à* ***l'Université Libanaise*** *en collaboration avec L'Unité* ***de Catalyse et de Chimie de solide (UCCS)*** *à* ***l'Université de Lille-1****. Un grand merci pour le soutien de la région Champagne Ardenne ainsi que de l'Université Libanaise qui ont financé mes études doctorales.*

*Mes sincères gratitudes vont à trois personnes,* ***Monsieur Safi Jradi*** *mon directeur de thèse à l'UTT,* ***Monsieur Tayssir Hamieh*** *mon directeur de thèse à l'UL et* ***Madame Joumana Toufaily*** *ma co-directrice de thèse à l'UL, qui m'ont donné l'opportunité de travailler sur un sujet riche et vraiment intéressant dans notre vie quotidienne.*

*Tout d'abord j'adresse mes vifs remerciements à* ***M. Jradi****, Professeur assistant à l'UTT. Je te remercie pour ton soutien tout au long de cette thèse, de ta disponibilité et de m'avoir toujours impliquée dans les différents projets. Je te remercie pour tous les conseils ainsi que les discussions scientifiques qui m'ont aidée toujours à orienter mon travail expérimental. Je te remercie d'avoir toujours été à mon écoute et pour le temps que tu as passé avec moi pour accomplir le travail de ce mémoire. J'ai eu vraiment beaucoup de plaisir de travailler avec toi durant toutes ces années.*

*Je tiens à remercier sincèrement* ***M. Hamieh****, le directeur de Laboratoire de MCEMA, et* ***Mme Toufaily,*** *Professeur à l'Université Libanaise, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ce travail. Je vous remercie pour tous vos conseils et pour le temps que vous avez consacré à diriger ce travail. Merci pour toutes les idées, les conseils scientifiques et les discussions qui ont aidée à la progression de ces travaux. Vos compétences et vos conseils m'ont appris beaucoup des choses.*

*Je tiens à remercier sincèrement* ***Monsieur Franck Dumeignil,*** *directeur de l'Unité de Catalyse et de Chimie de solide (UCCS) et* ***Monsieur Jean-Sébastien Girardon*** *maître de conférences à l'Université de Lille-1- d'avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse. Je vous remercie profondément pour m'avoir accueilli à l'UCCS à l'Université de Lillle-1 pendant plusieurs missions durant mes années de travaux pour réaliser les expériences de l'activation de la réaction d'oxydation de glycérol par voie thermoplasmonique. Spécialement, j'adresse mes vifs remerciements à* ***Jean-Sébastien*** *qui m'a accompagnée tout le temps et m'a aidée surtout dans les expériences de la réaction d'oxydation de glycérol effectuées à l'UCCS. Je te remercie également pour les nombreuses discussions scientifiques, les idées ainsi que les conseils qui m'ont aidé à avancer et accomplir le travail de ce manuscrit. Ces expériences m'ont permis de découvrir un domaine assez intéressant dans une ambiance amicale. J'adresse mes remerciements également à :* ***Mickaël*** *et* ***Souraya****. Je remercie* ***Souraya*** *qui m'a aidée surtout dans les analyses par Chromatographie à Phase Liquide (HPLC).*

*J'adresse mes remerciements à* ***Monsieur Nouari Chaoui****, Professeur à l'Université de Lorraine, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et de juger ce travail en tant que rapporteur. Je remercie également* ***Mme Anne Davidson****, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie pour avoir accepté d'être rapporteuse de cette thèse. Je vous remercie alors pour le temps que vous avez consacré à lire ce manuscrit et pour toutes les propositions scientifiques durant la soutenance qui ont permis d'améliorer la qualité de ce mémoire. Merci aussi à* ***Mme Delphine Schaming,*** *maître de conférences à l'Université Paris Diderot pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie également* ***Monsieur Renaud Bachelot****, le directeur de Laboratoire de Nanotechnologie et d'instrumentation optique d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse, et je te remercie aussi pour m'avoir accueilli durant ces quatre années au sein de ton équipe.*

*Je tiens à remercier vivement* ***Monsieur Serguei Kostcheev****,* ***Monsieur Régis Deturche****, et* ***Monsieur Jérémie Beal*** *avec eux j'ai appris beaucoup d'informations concernant les techniques expérimentales du laboratoire. Merci pour les formations et le soutien durant ces années ainsi que les conseils et les discussions scientifiques et humaines.*

*Sur le plan administratif, j'adresse mes sincères remerciements à* ***Mme Pascale Denis****,* ***Mme Isabelle Leclercq*** *et* ***Mme Thérèse Kazarian****, secrétaires à l'Ecole Doctorale de l'UTT et particulièrement à tous les membres de l'école doctorale de l'UTT et à* ***Mme Zeinab Ibrahim****, secrétaire à l'Ecole Doctorale des sciences et de Technologie (EDST) de l'UL et tous les membres de l'EDST de l'UL. Je tiens à vous remercier de votre aide, de vos conseils administratifs très précieux ainsi que pour la gestion des différentes démarches avec gentillesse.*

*La thèse c'est bien une merveilleuse aventure scientifique et humaine qui est pleine des beaux souvenirs avec de nombreux amis et collègues.*

*J'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes, permanents et non-permanents, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces années dans une ambiance très agréable et amicale :* ***Hind, Ali, Lina, Joyce, Roy, Lama, Irène, Nancy, Rana, Anisha, Komla, Agnieszka, Anna, Anu, Abdo, David, Ying, Abdelhamid, Jean-Philippe, Mohammad, Josslyn, Loïc, Clotaire, Frédéric, Yingping, Rohit, Roukaya, Enaam, Malak*** *…. Merci pour tous les moments, les sorties, les pauses cafés, les discussions. Je remercie spécialement* ***Johnny*** *et* ***Sania*** *avec qui j'ai partagé le bureau dans une ambiance très agréable et calme. Je tiens à remercier également toutes les personnes des deux laboratoires pour leur soutien et leur bienveillance.*

*Je tiens à remercier encore sincèrement toute la communauté Libanaise à Troyes pour la bonne ambiance mais également pour les nombreux bons moments que nous avons passés ensemble :* ***Joëlle, Aline, Milia, Nissrine, Charbel, Ali, Houda, Israa, Aly, Hassan, Mohammad****… Nous avons passé beaucoup des moments inoubliables ensemble, des sorties, des voyages, des soirées et des événements. Merci pour tous ces moments qui m'ont permis d'oublier momentanément le travail. Je vous remercie infiniment pour votre grand cœur ainsi que pour votre soutien et*

*aide. J'étais très heureuse de passer ces quatre années avec vous au sein de cette deuxième famille.*

*Dans cette occasion, je ne peux pas oublier* ***Hala****, ma collègue universitaire qui a été une vraie amie durant toute les années des études académiques au Liban et l'amie de cette aventure aussi en France. Je te remercie vraiment* ***Hala*** *pour tous les moments que nous avons passés ensemble au Liban et en France. Je remercie également* ***Douaa*** *aussi pour les moments inoubliables.*

*Un grand merci à ma famille, surtout* ***mon père Ahmad*** *et* ***ma mère Batoul****, sans vous je n'en serai pas là aujourd'hui et je n'aurai pas pu accomplir cette importante tache de ma vie. Merci pour votre conseil, votre amour et votre soutien durant toutes les années de mes études. Merci aussi à mes sœurs et frères :* ***Alaa, Ali, Manar, Jawad*** *et* ***Louay*** *qui ont été toujours proches de moi et m'ont encouragé pendant ces quatre années.*

*Merci enfin à tous ceux que j'aurais pu oublier involontairement.*

*Zeinab Chehadi*

*Troyes le 10/07/2017*

# Tables des matières

**Introduction générale** ..... 1
**Chapitre I : Etat de l'art** ..... 5
**I.1. Introduction :** ..... 5
**I.2. Propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques** ..... 5
**I.2.1. Ondes de Plasma dans un métal** ..... 6
**I.2.2. Plasmon de surface des nanoparticules métalliques** ..... 6
**I.3. Effets physiques générés par les nanoparticules plasmoniques photoexcitées** ..... 12
**I.3.1. Confinement local de champ électromagnétique** ..... 12
**I.3.2. Echauffement de la surface des nanoparticules métalliques** ..... 13
**I.3.3. Injection des électrons chauds** ..... 17
**I.4. Réactions chimiques induites par le plasmon de surface localisé** ..... 19
**I.4.1. Réactions induites par voie photothermique** ..... 21
**I.4.2. Réactions induites par voie électronique** ..... 22
**I.4.3. Réactions induites par voie photochimique** ..... 22
**I.4.4. Réactions activées par une combinaison de 2 voies :** ..... 24
**I.5. La photocatalyse plasmonique** ..... 26
**I.5.1. La photocatalyse hétérogène : Description et Principe** ..... 26
**I.5.2. Les facteurs qui influencent l'activité photocatalytique** ..... 29
**I.5.3. Les différents types de diagramme d'énergie de la photocatalyse plasmonique** ..... 30
**I.5.4. La photocatalyse plasmonique sous irradiation visible** ..... 35
**I.5.5. La photocatalyse plasmonique sous irradiation UV** ..... 39
**I.6. Conclusions** ..... 40
**Chapitre II : Oxydation efficace et sélective du glycérol par voie thermoplasmonique à température ambiante** ..... 43
**II.1. Introduction** ..... 43
**II.2. Partie expérimentale** ..... 47
**II.2.1. Description du milieu réactionnel** ..... 47
**II.2.2. Les caractéristiques des catalyseurs utilisés** ..... 48
**II.2.3. Analyse des échantillons par Chromatographie en phase liquide (HPLC)** ..... 49
**II.3. Activation photonique de la réaction d'oxydation catalysée du glycérol** ..... 51

**II.4. Effet de la puissance du laser** ..... **54**
**II.4.1. Influence de la puissance du laser sur le taux de conversion** ..... **54**
**II.5. Etude de l'influence de la nature du catalyseur** ..... **58**
**II.5.1. Etude du comportement catalytique des catalyseurs** ..... **60**
**II.6. Conclusion** ..... **70**
**Chapitre III : Photocatalyse plasmonique pour la dégradation de polluants sous lumière** ..... **72**
**III.1. Introduction :** ..... **72**
**III.2. Conditions expérimentales** ..... **75**
**III.2.1. Photodégradation de BM et de BPA** ..... **75**
**III.2.2. Caractérisation et Analyse :** ..... **77**
**III.3. Modélisation cinétique de la dégradation de BPA sous irradiation visible** ..... **78**
**III.3.1. Etude de la photodégradation de Bleu de méthylène** ..... **79**
**III.3.2. Etude de la photodégradation de Bisphénol A** ..... **81**
**III.4. Contribution relative du transfert d'électron et de l'effet thermoplasmonique dans la cinétique de dégradation** ..... **90**
**III.5. Conclusions :** ..... **97**
**Chapitre IV : Etude locale de la photocatalyse plasmonique sur des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$** ..... **99**
**IV.1. Introduction** ..... **99**
**IV.2. Système hybride Au/$TiO_2$** ..... **102**
**IV.2.1. Propriétés de $TiO_2$** ..... **102**
**IV.2.2. Système hybride métal noble-$TiO_2$** ..... **105**
**IV.3. Partie expérimentale** ..... **106**
**IV.3.1. Fabrication du système hybride Au/$TiO_2$** ..... **106**
***IV.3.1.1. Mode opératoire pour la synthèse des nano-films de $TiO_2$*** ..... **106**
***IV.3.1.2. Fabrication des Nanoparticules d'or (NPOs)*** ..... **107**
**IV.3.2. Les techniques de caractérisation utilisées :** ..... **109**
**IV.3.3. Etude de la photodégradation de l'éosine** ..... **109**
**IV.4. Etude structurale des films de $TiO_2$ synthétisés** ..... **110**
**IV.5. Nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ fabriquées par traitement thermique** ..... **113**
**IV.5.1. Influence de la nature de surface** ..... **114**
**IV.5.2. Influence du procédé de traitement sur les caractéristiques plasmoniques** **117**
**IV.5.3. Influence de la température de traitement** ..... **120**

**IV.5.4. Influence de l'épaisseur du film de $TiO_2$ ..... 122**

**IV.5.5. Fabrication de NPOs par nanostructuration laser femto-seconde ..... 124**

**IV.6. Etude de la phtodégradation locale ..... 131**

**IV.6.1. Montage expérimental préliminaire ..... 131**

**IV.6.2. Description du montage optique utilisé pour étudier la dégradation locale de l'Eosine par photocatalyse plasmonique..... 134**

**IV.6.3. Cinétique de photodégradation de l'éosine ..... 135**

**IV.7. Conclusion..... 146**

**Conclusion générale et perspectives ..... 148**

**Références: ..... 151**

## Liste des abréviations

**LSPR :** Résonnance des Plasmons de Surface Localisés

**NPs :** Nanoparticules

**NPPs :** Nanoparticules Plasmoniques

**NPMs :** Nanoparticules Métalliques

**SC :** Semi-Conducteur

**NPOs :** Nanoparticules d'Or

**$TiO_2$ :** Dioxyde de Titanium

**ZnO :** Oxyde de Zinc

**$Al_2O_3$ :** Oxyde d'Aluminium

**BM :** Bleu de Méthylène

**BPA :** Bisphénol A

**SERES :** Spectroscopie Raman Exaltée de Surface

**NPAs :** Nanoparticules d'Argent

**PMMA :** PolyMéthacrylate de Méthyle

**AFM :** Microscopie à Force Atomique

**NVOC :** 4,5-Diméthoxy-2-Nitrobenzyl Chloroformate

**VB :** Bande de Valence

**CB :** Bande de Conduction

**Ecb :** Energie de la bande de conduction

**Evb :** Energie de la bande de valence

**Eg :** Energie de la bande gap

**Eox :** Le potentiel d'oxydation des couples réducteurs

**Ered :** Le potentiel de réduction des couples oxydants

**ROS :** Espèces réactives oxygénées

**NV :** Niveau de Vide

**$E_{fm}$ :** Niveau de Fermi

$\boldsymbol{e\phi_m}$ **:** Travail de sortie du métal

$\boldsymbol{e\phi_s}$ **:** Travail de sortie du SC

$\boldsymbol{e\chi}$ **:** L'affinité électronique du SC

$\boldsymbol{E_b}$ **:** Energie de la barrière de Schottcky

**$E_{fm}$ :** Niveau de Fermi des nanoparticules métalliques

**$E_{fs}$ :** Niveau de Fermi de semi-conducteur

**GLY :** Glycérol

**P :** Puissance

**HPLC :** Chromatographie en Phase Liquide

**K app :** Constante apparente de la réaction

**EO :** Eosine

**MEB :** Microscopie Electronique à Balayage

**PVD :** Dépôt Physique en phase vapeur

**RTA:** Rapid thermal annealing (Recuit thermique rapide)

**VB :** Vitesse de Balayage

**PL :** Puissance de Laser

# Introduction générale

Les nanoparticules de métaux nobles possèdent une résonance de plasmon de surface localisée (LSPR) résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. Pour l'or et l'argent, le phénomène du LSPR est observé dans les longueurs d'onde du visible et confère à ces NPs dites de plasmoniques (NPPs) des propriétés optiques et physico-chimiques uniques. En particulier, la position et l'intensité de la bande de résonance plasmon peuvent varier en fonction de la taille, forme et de l'environnement des NPPs ainsi que de la distance interparticulaire. De plus, l'excitation de la résonance plasmon est généralement accompagnée par de nombreux effets physiques [1], tels que la concentration de photons à la surface de la particule, l'échauffement de cette dernière et la génération d'électrons chauds qui sont suffisamment dynamiques pour s'interagir avec le milieu environnant. Ces effets physiques remarquables ont permis l'émergence de très nombreuses applications à base de NPPs, parmi lesquelles nous pouvons citer: la Spectroscopie Raman exaltée (SERS) et la spectroscopie LSPR pour la chimi- [2]–[7]et bio-détection [8], [9] la photovoltaïque [10], la photocatalyse [11], le transfert des médicaments [12], [13], le traitement de cancers [14], [15] ou encore l'imagerie médicale [16].

Dans toutes ces applications nanotechnologiques émergentes, la NPP photoexcitée doit rentrer en interaction avec une molécule ou un objet cible. C'est ainsi que l'utilisation des NPPs pour déclencher ou accélérer des transformations chimiques ou physiques locales est un sujet qui suscite l'attention de différentes communautés scientifiques. Cet intérêt croissant s'explique notamment par les effets physiques cités ci-avant et qui permettent à la NPP d'agir comme une source locale et intense de chaleur, de lumière et d'électrons énergétiques [17].

En effet la chaleur est un paramètre incontournable dans toute réaction chimique car elle permet d'amorcer et/ou d'accélérer cette dernière. Ceci est également le cas de la lumière qui apporte en plus un contrôle spatio-temporel de la réaction. Par ailleurs, les processus d'adsorption des réactifs, d'activation catalytique et de désorption des produits sont basés sur un échange électronique complexe qui doit s'établir entre le support catalytique et le milieu réactionnel. Il est donc indispensable de comprendre les propriétés thermiques, photoniques et électroniques locales des NPPs afin de pouvoir les exploiter dans les réactions chimiques. De telles études devraient ouvrir des perspectives multiples et constituer un pas important vers une utilisation intelligente et contrôlée de ces NPPs qui, une fois excitées à la bonne fréquence, déclenchent sur commande et de manière très efficace des réactions chimiques à l'échelle nanométrique sans aucune source externe de chaleur ou d'électrons. Par ailleurs, la possibilité d'obtenir ces effets promoteurs par excitation des NPPs à la lumière visible ouvre la voie à l'utilisation de la lumière du soleil pour amorcer ou accélérer certains processus de transformation industriels présentant des enjeux économiques et environnementaux majeurs.

Différentes configurations sont étudiées dans la littérature de façon à tirer profit des propriétés physico-chimiques originales des NPPs. Parmi ces configurations on peut citer :

1- L'utilisation simultanée des NPPs photoexcitées comme une source de chaleur locale et un catalyseur pour activer des nombreuses réactions chimiques par voie photothermique ;

2- L'utilisation des NPPs photoexcitées comme une source d'électrons chauds pour déclencher des réactions d'oxydoréduction ;

3- L'utilisation des NPPs photoexcitées comme une source des photons afin de déclencher des réactions photochimiques à l'échelle nanométrique ;

4- Le couplage des NPPs avec un semi-conducteur (SC) pour échanger des photons ou des électrons avec ce dernier. Ainsi, les NPPs peuvent amplifier l'absorption de photons par le photocatalyseur pour améliorer son rendement ou transférer des électrons vers ce dernier pour le photosensibiliser et le rendre ainsi actif sous lumière visible.

Dans toutes ces configurations, le phénomène catalytique est déclenché, activé ou renforcé par le plasmon de surface localisé des NPPs. Ces dernières jouent donc un rôle primordial dans le processus de photocatalyse notamment à travers l'échange de chaleur, d'énergie radiative ou d'électrons chauds. La mise en évidence et le contrôle de ces processus de transfert passe avant tout par un contrôle fin du LSPR.

De nombreuses études utilisant l'une ou plusieurs des configurations citées ci-avant ont été reportées dans la littérature. Cependant, peu d'études sont centrées sur le plasmon de surface localisé et son influence sur la catalyse activée par des NPPs. De plus, la contribution respective des effets thermiques et ceux de transfert électronique, à l'activité catalytique est très peu évoquée et discutée dans la littérature. Dans cette thèse, nous avons abordé ces problématiques à travers différentes configurations catalytiques qui sont présentées dans les trois chapitres : oxydation de glycérol en solution, dégradation de polluants organiques en solution et dégradation locale de colorants dans un volume qui correspond à quelques NPs d'or (NPOs).

Dans le premier chapitre, nous introduirons les propriétés optiques des NPPs ainsi que les effets physiques associés à leur excitation avant d'aborder les différentes réactions chimiques qui sont induites par le plasmon des NPPs et ceci par différentes voies (photothermique, électronique, photochimique…). Nous introduirons également le principe de la photocatalyse plasmonique et notamment le cas du transfert d'électron entre le plasmon et le SC et ses applications émergentes. Les facteurs qui influencent l'activité photocatalytique sont ensuite discutés avant de conclure.

Dans le deuxième chapitre, et pour aborder la problématique de la catalyse thermoplasmonique, nous étudierons la réaction d'oxydation de glycérol. En effet, le glycérol est un produit formé lors du procédé de fabrication de biodiesel et dont la transformation en produits de haute valeur ajoutée présente un enjeu industriel et environnemental majeur. Plusieurs voies catalytiques ont été proposées dans la littérature pour transformer le glycérol en différents produits pharmaceutiques et industriels importants. Parmi ces voies, l'oxydation ménagée a été largement étudiée grâce à la possibilité d'obtenir de nombreux produits à haute valeur ajoutée comme l'acide tartronique, la dihydroxyacétone et l'acide glycérique. De surcroît, la possibilité de faire une telle transformation contrôlée par un procédé bas coût et pourquoi pas sous lumière

solaire ouvre des perspectives multiples et présente un potentiel économique important pour toute la filière de biodiésel.

Dans ce contexte, nous présenterons une nouvelle approche permettant l'oxydation du glycérol à température ambiante et sans aucune source externe de chaleur et ceci par simple excitation à la lumière visible de NPOs. L'objectif est de démontrer la faisabilité de la catalyse thermoplasmonique sur ce type de réactions et d'étudier l'influence des paramètres photoniques et du support catalytique sur la conversion et la sélectivité de la réaction. L'influence de l'effet thermoplasmonique sera ainsi abordée à travers la comparaison entre l'activation photonique et l'activation thermique conventionnelle. La possible contribution de la photocatalyse plasmonique sera ensuite discutée avant de conclure.

Dans le troisième chapitre, la problématique d'échange d'électrons entre le plasmon et le $TiO_2$ ou le ZnO et son utilisation en photocatalyse sous lumière visible sera traitée à travers deux réactions de dégradation sous excitation laser. La première est celle du bleu de méthylène (BM) qui est une molécule couramment utilisée dans le domaine de la photocatalyse. La deuxième est celle du Bisphénol A (BPA), un perturbateur endocrinien qui a suscité beaucoup de débats ces dernières années. Le but est d'apporter une meilleure compréhension au mécanisme de photocatalyse plasmonique et d'identifier les différents facteurs qui peuvent l'influencer. Pour cela, les résultats expérimentaux de la photocatalyse seront confrontés à la nature du support catalytique, au nombre de photons incidents et à la température moyenne obtenue suite à l'échauffement de la solution lors de l'excitation de la résonance plasmon. Les mêmes supports catalytiques étudiés en chapitre 2 seront utilisés afin de confirmer ou pas les hypothèses proposées dans ce chapitre.

Nous déterminerons également l'influence de la puissance incidente sur la cinétique de dégradation de BM et BPA. Ensuite, nous étudierons l'influence du pH et de la concentration initiale sur la cinétique de dégradation. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudierions l'effet de la température générée localement à la surface des NPOs sur la cinétique réactionnelle. Nous déterminerons la contribution respective de l'effet thermoplasmonique et l'effet de transfert d'électrons chauds sur la cinétique de dégradation photocatalytique. Nous confirmerons ainsi certains comportements observés en chapitre 2.

Cependant, cette étude réalisée en solution ne permet pas d'apporter des réponses concernant le rôle du plasmon et l'influence des paramètres clés tels que la position de la bande de résonance, l'influence de la longueur d'onde d'excitation, l'épaisseur du $TiO_2$, la taille, forme et l'espacement des particules. Par ailleurs, les mesures réalisées en solution correspondent à une moyenne sur un très grand nombre de particules qui sont en agitation continue. Il est donc difficile d'apporter une bonne compréhension au phénomène de photocatalyse plasmonique si on ne maitrise pas le nombre et l'homogénéité en taille et en forme des particules excitées. Nous adresserons ainsi la question de la photocatalyse plasmonique à l'échelle de quelques particules au sein du chapitre 4. Notamment, ont été abordés les effets de taille et forme des NPPs, de la position de résonance, des paramètres photoniques, de l'épaisseur du film de photocatalyseur et leurs influences sur la cinétique de dégradation.

Dans la première partie de ce chapitre, nous expliquerons les différents protocoles développés pour la fabrication de notre système hybride Au/$TiO_2$. En particulier, nous décrirons la méthode de synthèse d'une couche de $TiO_2$ d'épaisseur contrôlée sur laquelle a été ajoutée une monocouche de NPOs. Les dimensions des NPOs ont été ajustées de façon à moduler la réponse plasmonique du substrat Au/$TiO_2$. Ainsi, les caractéristiques dimensionnelles et optiques des nanostructures hybrides seront présentées et discutées.

Dans la seconde partie, nous décrirons le montage optique développé dans le cadre de cette thèse et utilisé pour l'étude photocatalytique dans le visible. Il s'agit d'un microscope inversé couplé à deux faisceaux lasers ayant deux longueurs d'onde différentes (670 et 532 nm) et qui ont été superposés de façon à exciter le plasmon avec le premier et analyser la concentration locale de la molécule cible avec le deuxième. La molécule cible est l'Eosine qui présente un maximum d'absorption à 532 nm et est transparente à 670 nm.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudierons l'influence de plusieurs paramètres plasmoniques et photoniques sur le rendement de la dégradation. Dans un premier temps, nous présenterons les études préliminaires réalisées afin de qualifier le montage optique et de vérifier la précision de la méthode d'analyse. Nous présenterons ensuite l'influence de certains paramètres clés tels que le nombre de photons incidents, la position de la bande de résonance, la taille des particules et l'épaisseur du $TiO_2$ sur l'activité photocatalytique.

# Chapitre I : Etat de l'art

## I.1. Introduction :

L'idée d'utiliser la Nanoparticule Plasmonique (NPP) comme une source efficace de chaleur, de lumière et d'électrons est un concept original qui a été proposé récemment pour amplifier le rendement et la sélectivité de certaines réactions chimiques et d'améliorer leur contrôle temporel. Ceci a permis l'émergence d'une nouvelle thématique d'étude connue par la catalyse assistée par le plasmon de surface des nanoparticules métalliques.

De nombreuses études dans la littérature ont adressé cette thématique. Cependant, peu d'études sont centrées sur l'influence de la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR) des NPPs sur les mécanismes photocatalytiques déclenchés par irradiation du milieu réactionnel. En particulier, l'influence de la taille et la forme des NPPs, de la position de résonance, des paramètres photoniques à l'échelle submicronique est très peu évoquée. Dans cette thèse, nous aborderons ces problématiques à travers plusieurs configurations catalytiques où le plasmon de surface déclenche et accélère la réaction chimique.

Afin de pouvoir discuter les effets plasmoniques et leur influence sur la photocatalyse, il est primordial d'introduire le phénomène de résonance plasmon localisé et d'identifier les différents facteurs clés dont dépend ce phénomène. Le présent chapitre sera donc consacré à l'introduction des propriétés optiques des NPPs ainsi que les effets physiques qui accompagnent l'excitation de ces dernières. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude bibliographique des réactions catalytiques qui sont assistées par le plasmon de surface localisé. En particulier, nous aborderons les différentes approches d'activation de réactions chimiques en présence de NPPs. Nous donnerons ensuite quelques exemples de réactions qui ont été déclenchées en exploitant la chaleur ou la lumière concentrée à la surface de la NP photoexcitée, ou alors en profitant de la contribution des électrons énergétiques dans certains processus photocatalytiques. Le principe de la photocatalyse plasmonique, ainsi que l'interaction du plasmon avec les différents types de Semi-Conducteurs (SCs) et leurs mécanismes physiques seront ensuite expliqués.

## I.2. Propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques

Lors de l'excitation par une onde électromagnétique d'une NP de métal noble, cette dernière absorbe une partie de lumière incidente ce qui engendre un phénomène d'oscillation collective des électrons libres du métal. Ceci provoque une série d'effets physiques qui sont largement exploités par les chercheurs, notamment, pour déclencher des réactions chimiques grâce au plasmon de surface des NPPs. Ce phénomène sera décrit ci-après.

### I.2.1. Ondes de Plasma dans un métal

Lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec un métal, les électrons de la bande de conduction se mettent à osciller avec une onde électromagnétique de fréquence ω donnant lieu à une oscillation collective appelée plasmon de volume. Ces électrons sont soumis à la force de Lorentz et se déplacent dans la matrice d'ions positifs (les charges positifs sont fixes, le gaz d'électrons libres se comporte comme un plasma) [18].

La fréquence de résonnance d'un gaz d'électrons libre de densité n électrons par unité de volume est dite fréquence de plasma $\omega_P$ et est définie par :

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Avec $\varepsilon_0$ est la permittivité du vide, e est la charge d'un électron, et m sa masse. La résonance plasmon est obtenue lorsque le gaz d'électrons libre est excité à la fréquence $\omega = \omega_P$ [18].

### I.2.2. Plasmon de surface des nanoparticules métalliques

En 1908 Gustave Mie a montré que les propriétés optiques des NPPs dépendent fortement de paramètres divers : la nature, la taille et la forme du métal ainsi le milieu environnant de la NP. Il a résolu les équations électrodynamiques de Maxwell dans le cas de l'interaction d'une onde électromagnétique avec des petites sphères. La solution de ces équations pour un objet sphérique conduit à un dispositif électromagnétique ayant différents ordres en fonction de la taille de la NP par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente [19]. Si l'on considère une sphère métallique soumise à un champ électrique externe et uniforme E, les nuages d'électrons chargés négativement se déplacent dans le sens contraire du champ et créent une polarisation du milieu (cf. Figure I.1).

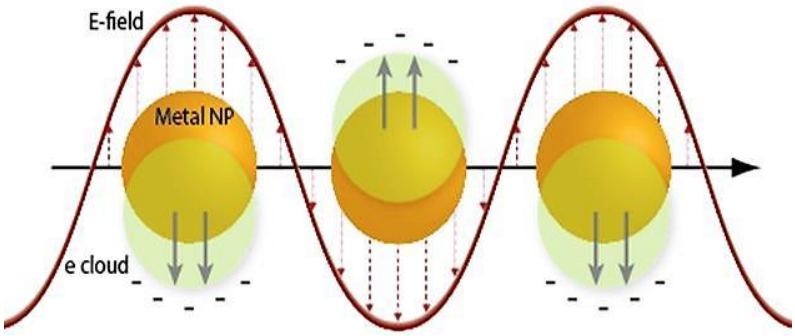



**Figure I.1:** Oscillation des électrons de surface d'une NPP sphérique soumise à un champ électromagnétique.

Ainsi, lorsque le nuage électronique est déplacé par rapport aux noyaux, il se produit une attraction coulombienne entre les deux qui se traduit par une oscillation collective des électrons. Cette oscillation collective est désignée par la « résonance plasmonique de particules dipolaires ».

Dans le cas d'une très petite NP sphérique soumise à un champ électromagnétique, c.-à-d. beaucoup plus petite que la longueur d'onde, celle-ci peut être considérée comme un dipôle. Sous l'excitation d'un champ électrique à la fréquence ω, le nuage électronique oscille autour de sa position d'équilibre. La polarisabilité de cette NP sphérique de métal est donnée par l'équation suivante [20] :

$$\alpha_{sphère} = 3\varepsilon_0 V(\varepsilon_{(W)} - \varepsilon_m)/\ (\varepsilon_{(w)} + 2\varepsilon_m) \qquad \textbf{(I.2)}$$

$\varepsilon_0$ est la permittivité du vide, $\varepsilon_{(W)}$ est la permittivité du métal qui possède une partie réelle et une autre imaginaire : $\varepsilon_{(W)} = \varepsilon_{r\,(W)} + i\varepsilon_{i\,(W)}$, $\varepsilon_m$ est la permittivité du milieu et $V$ est le volume de la sphère.

En effet, l'équation (I.2) montre que si $\varepsilon_{r\,(W)} = -2\varepsilon_m$, alors la polarisabilité de la particule atteint un maximum dans le vide. La résonance plasmon d'une NP sphérique vaut alors $\omega_P/\sqrt{3}$ avec $\omega_P$ est la fréquence de résonance du gaz d'électrons libres. Ce maximum de polarisabilité se traduit par une augmentation de sa section efficace de diffusion ainsi que du champ électrique local induit par la particule [18], [21].

En outre lors de l'excitation par une source de lumière, l'énergie absorbée et amplifiée par les NPs est dissipée sous forme de chaleur ou sous forme de photons. Les sections efficaces d'absorption $\sigma_{abs}$ et de diffusion $\sigma_{diff}$ caractérisent l'efficacité de ces deux voies. Elles sont données par les équations (I.3) et (I.4) [22] :

$$\sigma_{diff} = K^4/6\pi\ |\alpha|^2 \qquad \textbf{(I.3)}$$

Où $K$ est le vecteur d'onde dans le milieu considéré.

$$\sigma_{abs} = KIm(\alpha) - K^4\ /6\pi\ |\alpha|^2 \qquad \textbf{(I.4)}$$

$Im(\alpha)$ est la partie imaginaire de $(\alpha)$.

La somme de ces deux processus d'absorption et de diffusion est caractérisée par $\sigma_{exc}$ et est donnée par l'équation (I.5) [23] :

$$\sigma_{exc} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = KIm(\alpha) \qquad \textbf{(I.5)}$$

L'efficacité d'absorption et de diffusion est quantifiée par l'efficacité photothermique $\mu$. Elle est définie par l'équation (I.6) et dépend de la taille et de la forme des NPs.

$$\mu = \sigma_{abs}/\sigma_{exc} \qquad \textbf{(I.6)}$$

En effet pour les NPs qui possèdent un diamètre plus petit de 90 nm, le phénomène d'absorption domine et $\mu \cong 1$, alors que pour les NPs qui possèdent un diamètre plus grand, le phénomène de diffusion domine et $\mu < 1$ (Figure I.2) [22].

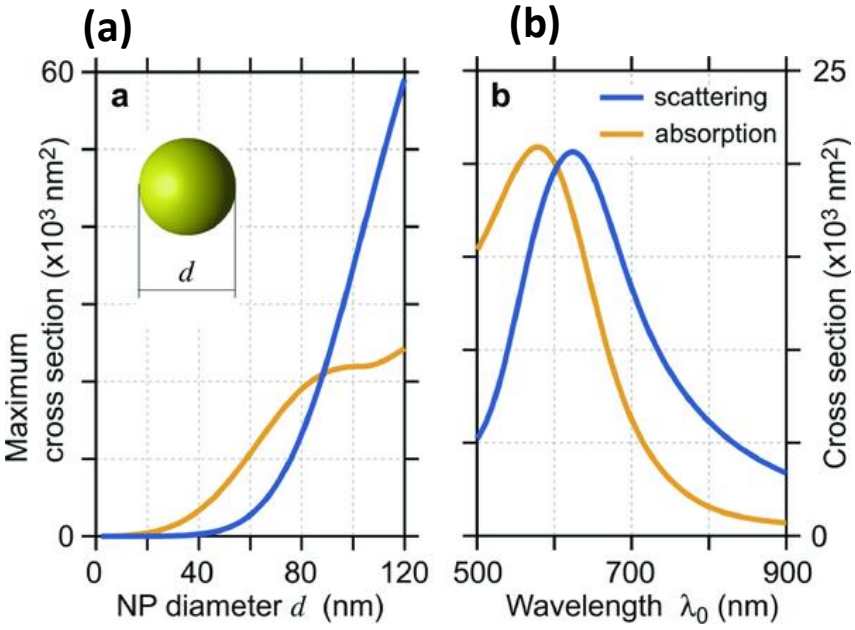



**Figure I.2: (a)** Variation des maximums d'absorption et de diffusion en fonction du diamètre de la NPO. **(b)** Spectres d'absorption et de diffusion d'une nano-sphère d'or dans l'eau, de 88 nm de diamètre. Pour ce diamètre précis, les maximas d'absorption et de diffusion sont égaux [22].

La position du maximum de la bande de résonance et sa largeur varie en fonction des dimensions des NPPs et de leur dispersion en taille. Le maximum de plasmon est déplacé vers le bleu lorsque la taille des NPs diminue et inversement. En effet, lorsque la taille de la particule augmente, elle ne voit pas la même orientation de champ électrique en tous ces points. Cette polarisation inhomogène induit des différences de phase au sein de la particule. La répartition inhomogène de champ se traduit par une atténuation de l'oscillation collective des électrons et entraine un élargissement de la résonnance et un décalage vers le rouge [24], [25].

En plus de la taille des NPPs, d'autres facteurs influent sur la largeur de résonance plasmon tels que la géométrie et le milieu environnant. Dans la section suivante, nous aborderons ces paramètres.

#### *I.2.2.1. Effet de la géométrie de la nanoparticule plasmonique sur la bande plasmon :*

Le mode d'oscillation des électrons de surface varie en fonction de la morphologie de la NP. Par exemple, pour une géométrie sphérique il y a un seul mode de résonance dipolaire et par conséquent une seule fréquence associée. En revanche, pour une forme plus allongée, il existe deux modes de résonance dipolaire. Le spectre de résonance plasmon est composé alors de deux résonances qui correspondent aux fréquences d'oscillation longitudinale et transversale. En plus, une déviation de la forme sphérique vers des formes plus allongées, entraine un décalage vers le rouge dans la bande plasmon. Par exemple, le mode longitudinal se décalée vers des longueurs d'onde supérieures à 600 nm pour des nano-sphéroïdes allongés dont le rapport

d'aspect varie de 2.5 à 5 (cf. Figure I.3 (a)) [20]. La Figure I.3 (b) montre la variation de $\lambda_{LSPR}$ de l'axe longitudinal d'un sphéroïde allongé (prolate) en fonction de la longueur de cet axe, l'axe transversal étant fixe (7.5 nm). Ceci revient donc à modifier le rapport d'aspect du sphéroïde. Un décalage spectral important vers le rouge (de 530 à 950 nm) est observé avec l'augmentation de la longueur du grand axe (de 7.5 à 37.5 nm) et par conséquent du rapport d'aspect (de 1 à 5). On peut également observer sur le même graphe la variation de $\lambda_{LSPR}$ en fonction du diamètre d'une NP sphérique. En effet, dans ce dernier cas, $\lambda_{LSPR}$ augmente relativement peu (de 530 à 570 nm) avec l'augmentation du diamètre de la NP (de 7 à 40 nm).

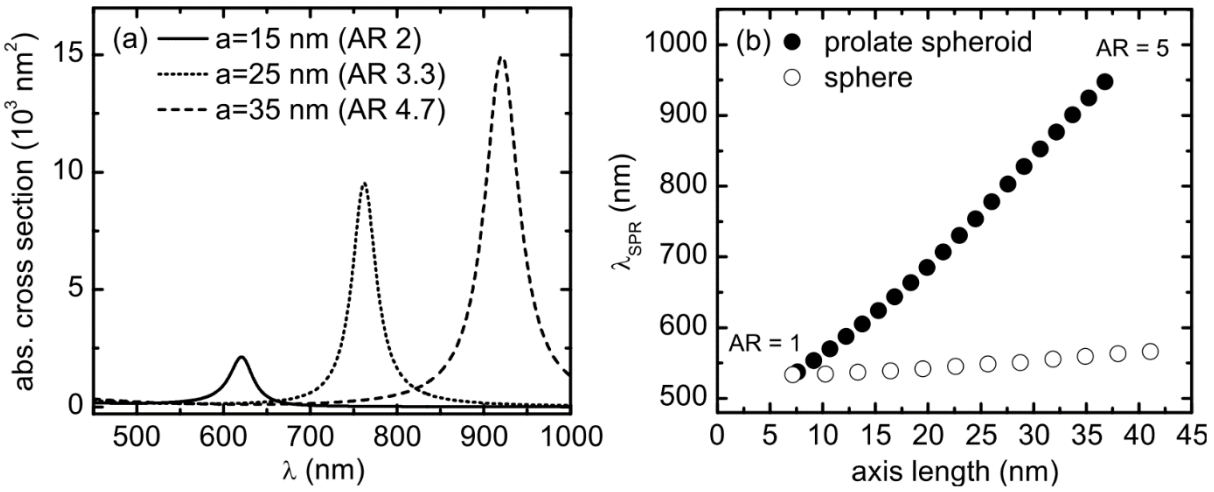



**Figure I.3: (a)** variation spectrale de la section efficace d'absorption de nano-sphéroïdes ayant une longueur variable et une largeur fixe de 7.5 nm, distribués dans un milieu de permittivité égale à 2.2. Le spectre est calculé en se basant sur l'approximation électrostatique. **(b)** Cercles noires : variation de $\lambda_{LSPR}$ du mode longitudinal en fonction du rapport d'aspect d'un nano-sphéroïde allongé (approximation électrostatique) ; Cercles blanches : variation de $\lambda_{LSPR}$ pour une NP sphérique en fonction de diamètre (théorie de Mie) [20].

Dans l'approximation quasi-statique, la polarisabilité d'une NP sphéroïde est donnée par l'équation suivante [19], [26] :

$$\alpha_{sphéroide} = \frac{\varepsilon_0 V}{L}\left(\frac{\varepsilon_{(W)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{(w)} + \left(\frac{1-L}{L}\right)\varepsilon_m}\right) \quad \textbf{(I.7)}$$

Avec $L$ est le facteur de dépolarisation qui dépend de la forme de la NP. En particulier, pour une NP sphérique $L$ est égale à 1/3. On obtient ainsi l'équation I.2. Pour une NP sphéroïde, les deux cas oblate et prolate sont introduits (cf. Figure I.4).

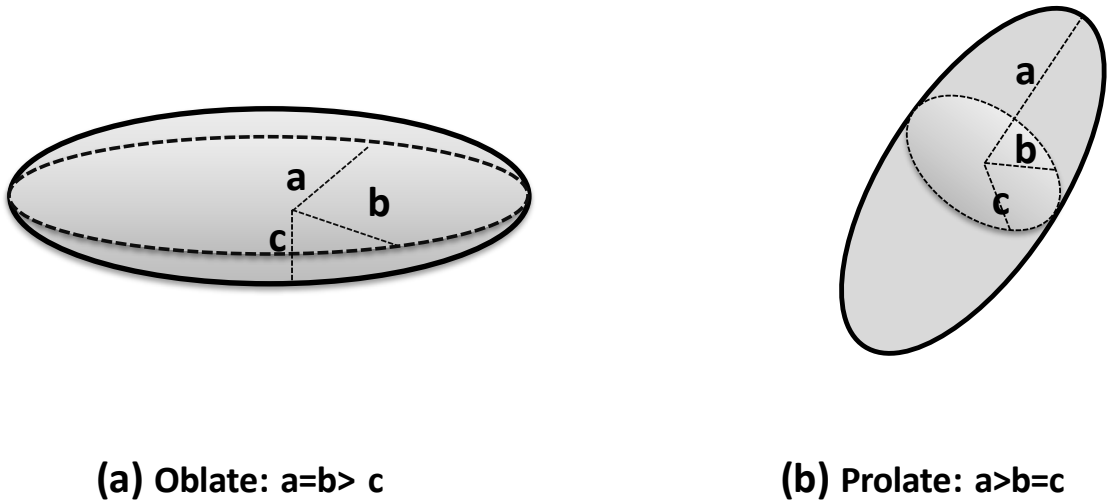



**Figure I.4:** Schéma illustrant les deux cas particuliers de l'ellipsoïde : les sphéroïdes oblate et prolate [27].

$L$ est exprimé en fonction de l'excentricité et est donné pour une forme prolate par l'équation suivante [19], [26] [27]:

$$L_a = \frac{1-e^2}{e^2}\left(\frac{1}{2e}\ln\frac{1+e}{1-e} - 1\right) \quad \textbf{(I.8)}$$

$$L_b = L_c = \frac{1-L_a}{2} = \frac{1}{2e^2}\left(1 - \frac{1-e^2}{2e}\ln\frac{1+e}{1-e}\right) \quad \textbf{(I.9)}$$

Pour une NP de forme oblate, L est donné par l'équation suivante :

$$L_a = L_b = \frac{1}{2e^2}\left(\frac{\sqrt{1-e^2}}{e}\arcsin(e) - (1-e^2)\right) \quad \textbf{(I.10)}$$

$$L_c = 1 - 2L_a = \frac{1}{e^2}\left(1 - \frac{\sqrt{1-e^2}}{e}\arcsin(e)\right) \quad \textbf{(I.11)}$$

Avec e un facteur en relation avec le rapport d'aspect (AR) de la NP et est donné par la relation suivante : $e = \sqrt{1 - \frac{1}{AR^2}}$.

Considérons maintenant un ellipsoïde de constante diélectrique $\varepsilon_{(w)}$ plongé dans un milieu de permittivité $\varepsilon_m$ et placé dans un champ électrique externe et uniforme. Etant donné que l'ellipsoïde possède 3 axes différents, la polarisabilité pour chaque axe est définie par :

$$\alpha_j = 3\varepsilon_0\beta_j V_e \quad \textbf{(I.12)}$$

Avec $j = a$, $b$ ou $c$, $V_{e=}\left(\frac{4\pi}{3}\right).abc$, le volume de l'ellipsoïde et $\beta_j$ est définit par :

$$\beta_j = \frac{\varepsilon_{(w)} - \varepsilon_m}{3L_j\varepsilon_{(w)} + \varepsilon_m(3 - 3L_j)} \quad \textbf{(I.13)}$$

La condition de résonance est obtenue lorsque $\alpha_j$ atteint son maximum. Ceci est réalisé lorsque le dénominateur de $\beta_j$ s'annule. On obtient alors $3L_j\varepsilon_{(w)} + \varepsilon_m(3 - 3L_j) = 0$ et donc $\varepsilon_{r(w)} = (1 - \frac{1}{L_j})\varepsilon_m$ . Cette dernière expression traduit bien l'effet de la forme de la NP sur $\varepsilon_{r(w)}$, la partie réelle de la permittivité du métal. La variation de $\varepsilon_{r(w)}$ en fonction de $L_a$ est décrite graphiquement dans la Figure I.5(a). La relation entre $\varepsilon_{r(w)}$ et la longueur d'onde de résonance est décrite graphiquement dans la Figure I.5(b). Ainsi, le facteur de dépolarisation influe sur la longueur d'onde de résonance.

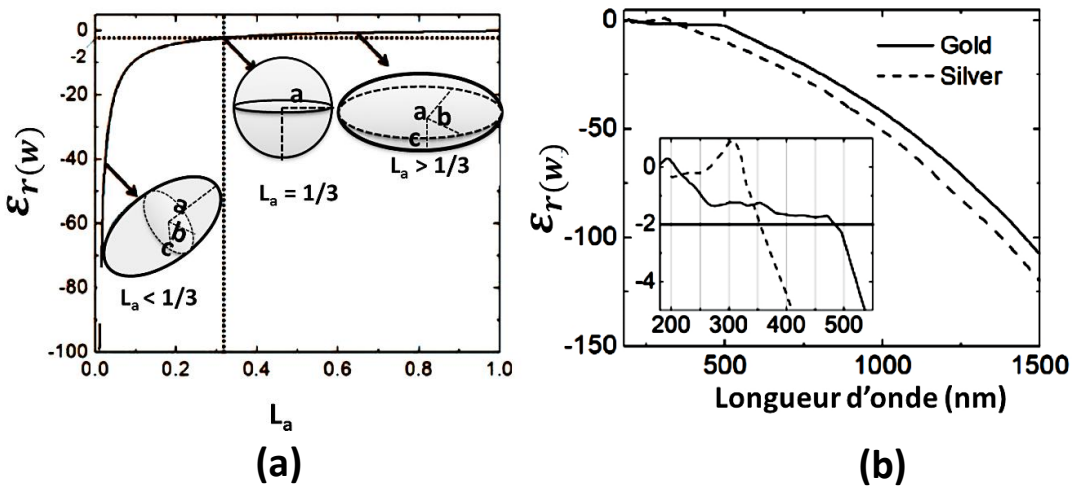



**Figure I.5:** Evolution de la partie réelle de la permittivité de métal ($\boldsymbol{\varepsilon_{r(w)}}$) en condition de résonance en fonction du facteur de dépolarisation $\boldsymbol{L_a}$ en tenant compte de 3 formes de Nanoparticule [27]. Evolution de la partie réelle de la permittivité de métal $\boldsymbol{\varepsilon_{r(w)}}$ en fonction de la longueur d'onde pour l'or (ligne continue) et l'argent (ligne pointillée) [28].

$L_a$ est égal à 1/3 dans le cas d'une sphère et dans les autres cas on peut considérer que :

- Lorsque $L_a$ > 1/3, la NP est donc plus plate qu'une sphère (cf. Figure I.5(a)) et la position de résonance correspondante est décalée vers le bleu par rapport à une sphère (cf. Figure I.5(b)) si on corrèle la variation de $\varepsilon_{r(w)}$dans les deux cas.
- Lorsque $L_a$ < 1/3, la NP est donc plus pointue qu'une sphère (cf. Figure I.5 (a)) et la position de résonance plasmon est plus décalée vers le rouge par rapport à celui d'une sphère (cf. Figure I.5(b)).

Ce facteur est généralement déterminé par Microscopie Electronique à Transmission. Sa détermination peut se faire également par mesure éllipsométrique qui se révèle très utile surtout lorsque les NPs sont dispersées dans une matrice diélectrique [29], [30]

#### *I.2.2.2. Effet du milieu environnant sur la bande plasmon :*

La permittivité du milieu environnant ($\varepsilon_m$) qui entoure la NP influe sur la fréquence de résonance plasmon selon l'équation suivante : ($\varepsilon_{r\,(w)} = -2\varepsilon_m$). Une augmentation de la permittivité implique une augmentation de la valeur négative de $\varepsilon_{r\,(w)}$. Ceci implique un décalage vers le rouge de la résonnance plasmon (cf. Figure I.5(b)). Ceci s'explique par l'interaction avec le milieu environnant qui crée un amortissement et par conséquent une perte d'énergie de LSPR [27], [31].

Après avoir introduit le phénomène de résonance plasmon et les facteurs qui l'influencent, nous présenterons les effets physiques remarquables qui accompagnent l'excitation des NPPs, à savoir, le confinement local de champ électromagnétique, l'échauffement local de la NP et la génération d'électrons chauds.

## I.3. Effets physiques générés par les nanoparticules plasmoniques photoexcitées

L'énergie absorbée par les NPs suite à une excitation par une source de lumière, est dissipée suivant deux voies principales.

- Non radiative, où la dissipation de l'énergie se fait sous forme de chaleur suite à l'amortissement des modes plasmonique dû au choc électron-électron et électron-phonon ;

- Radiative : la dissipation de l'énergie est sous forme de lumière suite à l'amortissement des plasmons par désexcitation radiative (rayonnement de freinage).

Ces deux voies sont responsables de la génération des trois effets physiques cités ci-avant et qui sont largement exploités dans différentes applications incluant la photocatalyse assistée par le plasmon de surface localisée.

### I.3.1. Confinement local de champ électromagnétique

Lors de l'illumination, le gaz d'électrons libres de la NPP oscille à la fréquence du champ électrique incident. En particulier, lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre des oscillations, ces dernières seront amplifiées [17]. En raison de cette oscillation électronique, les NPPs se comportent comme un dipôle électromagnétique qui concentre la lumière à sa surface [32], [33].

Plusieurs simulations numériques ont été effectuées dans la littérature pour la mise en valeur du champ proche. La Figure I.6 présente des simulations numériques de champ proche en présence de différents types des NPs immergées dans l'eau et excitées à leur résonance plasmonique. L'exaltation de l'intensité locale est donnée par $\left|{}^{E}/_{E_0}\right|^2$ avec E est le champ amplifié et $E_0$ est le champ incident. Les simulations obtenues montrent bien que l'intensité de champ optique est plus amplifiée soit au sommet des pointes ou dans le gap entre deux particules. On voit que l'intensité normalisée de champ passe de 55 pour une sphère isolée de 50 nm de diamètre à 1800 pour un dimère de NP sphériques de 40 nm de diamètre (cf. Figure I.6 (a) et (b)). Cette différence entre une particule isolée et un dimère est expliquée par le phénomène de couplage plasmonique. Ce comportement a été observé aussi pour un Nano-Bâtonnet (NB) isolé et un dimère de NB (cf. Figure I.6 (c) et (d)). Par ailleurs l'intensité de champ passe de 3000 à 33000 lorsqu'on passe d'un NB isolé de 100 nm de diamètre à un dimère de NBs.

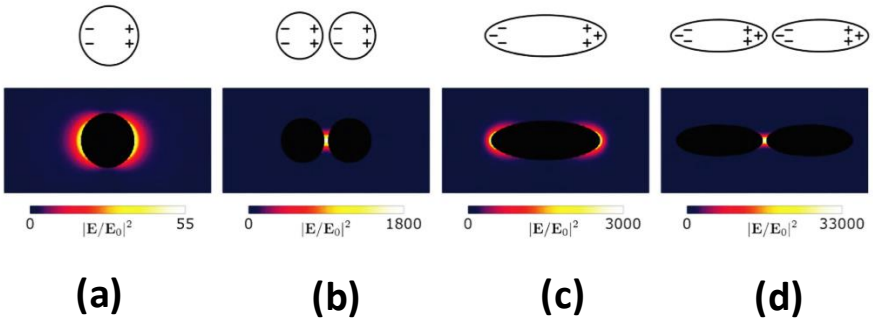



**Figure I.6:** Images issues de simulations représentant la distribution de champ optique autour d'une NPP de géométries différentes : **(a)** une sphère isolée de 50 nm de diamètre **(b)** un dimère formé des nanoparticules sphériques de 40 nm de diamètre, séparées par une distance de 4 nm **(c)** un NB isolé de 100 nm de longueur et un rapport d'aspect égal à 3 **(d)** un dimère de NBs de 82 nm de longueur et un rapport d'aspect égal à 3. Les NBs sont séparés par une distance de 5nm [17].

Le confinement de champ augmente le nombre de photons disponibles par unité de volume ce qui augmente la possibilité de déclencher localement des réactions photochimiques à la surface du métal. Cette amplification du champ local a été exploitée dans des nombreuses applications. Parmi ces applications, on peut citer à titre d'exemple l'utilisation des NPPs pour l'amplifier l'absorption des cellules photovoltaiques [34], pour la détection des molécules chimiques [35] et biologiques [12] de faible concentration ainsi que pour le traitement médical [14], [15].

### I.3.2. Echauffement de la surface des nanoparticules métalliques

L'origine de la chaleur générée par la NPP lors de son illumination dérive de la densité de chaleur (q(r)) localisée à sa surface qui provient de l'effet joule résultant du courant

électronique générée à l'intérieur de la NP [22]. Ensuite, cette énergie thermique est transférée vers l'extérieur après son accumulation à la surface de la NPP [36].

En effet, la puissance totale absorbée par une NPP sous irradiation continue peut-être estimée à partir de sa section efficace d'absorption $\sigma_{abs.}$ Elle est donnée par l'équation suivante :

$$P = \sigma_{abs} I \quad \textbf{(I.14)}$$

Avec $I$ l'intensité de lumière incidente (puissance par unité de surface). L'augmentation de la température autour de la NP ($\delta T_{NP}$) ne dépend pas seulement de la puissance absorbée mais également de sa morphologie et de la conductivité thermique du milieu environnant $k_s$. L'expression de $\delta T_{NP}$ pour une NP sphérique est donnée dans l'équation (I.15) [36], [37]:

$$\delta T_{NP} = P / (4\pi k_s R) \quad \textbf{(I.15)}$$

avec $R$ le rayon de la Nanosphère et $4\pi k_s R$ est la capacitance thermique $C_{th}$ qui dépend de la géométrie de la NP et de la conductivité du milieu.

La distribution de la température à l'état d'équilibre varie en fonction de la taille et la forme de la NP. Cette distribution est homogène dans le cas d'une nano-sphère. En s'éloignant de la forme sphérique, la distribution n'est plus uniforme. Ainsi, dans le cas de NB, l'inhomogénéité thermique augmente avec le rapport d'aspect [36].

En effet, quand la géométrie de la NP change, la capacitance thermique donnée par l'équation suivante : $C_{th} = 4\pi k_s \beta R_{eq}$ change aussi. Avec $\beta$ est le facteur de correction géométrique et $R_{eq}$ est le rayon d'une sphère de volume équivalent.

Dans ce cas $\delta T_{NP}$ est égale à

$$\delta T_{NP} = P / (4\pi k_s \beta R_{eq}) \quad \textbf{(I.16)}$$

Le tableau ci-dessous montre les équations qui permettent de calculer $\beta$ en fonction du rapport d'aspect (AR) pour différentes structures.

| | |
|---|---|
| Ellipsoïde | $\beta = \exp\left[\sqrt{1 + 0.0416 ln^2(^{AR}/_{1.85})} + 0.092 \ln(^{AR}/_{1.85}) - 1\right]$ |
| Bâtonnet | $\beta = 1 + 0.96587\, ln^2(AR)$ |
| Disque | $\beta = \exp[0.04 - 0.0124 \ln(AR) + 0.0677\, ln^2(AR) - 0.00457 ln^3(AR)]$ |
| Anneau | $\beta = 1.021 + 0.17442 ln^2(AR\text{-}0.625)$ |

**Tableau I.1:** Equations permettant de calculer le facteur de correction géométrique (**$\beta$**) en fonction du Rapport d'Aspect (AR) pour différentes formes de NPs [36].

La section efficace de la particule $\sigma_{abs}$ et la conductivité thermique du milieu environnant $k_s$ influent sur la température. La Figure I.7 représente les calculs de la variation de la température pour quatre formes différentes de NPs illuminées par une onde plane et d'une manière homogène [38].

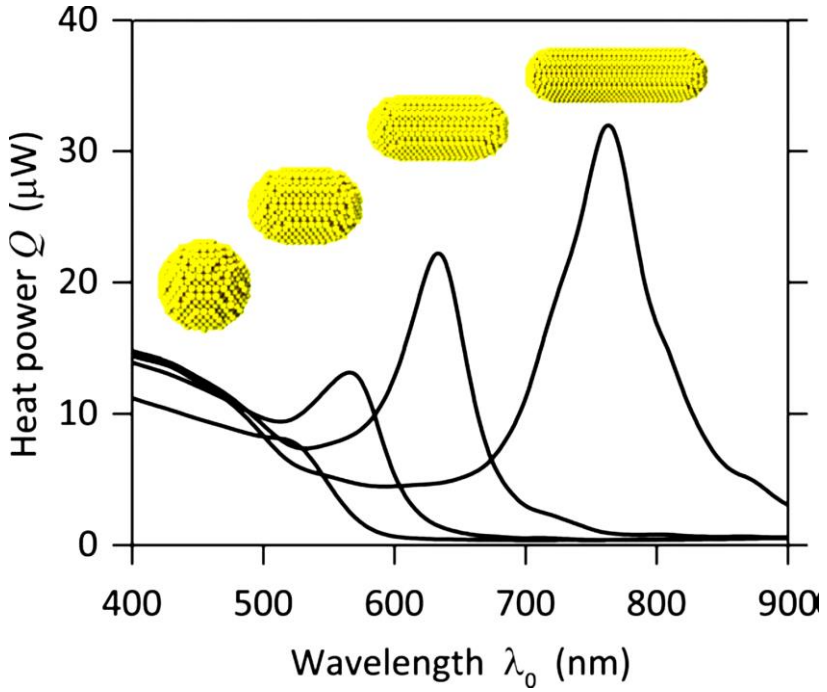



**Figure I.7:** Spectre représentant la chaleur calculée pour quatre NPs d'or colloïdales de rapport d'aspect différent [38].

Le milieu est isotrope et son indice de réfraction est égal à 1.33. Le rapport d'aspect est de gauche à droite égal à 1, 1.4, 2 et 3. La génération de chaleur augmente d'environ 60% en passant d'une sphère à un NB de facteur d'aspect 3 [38].

Pour étudier l'influence du substrat sur la température transférée dans la solution, des NPOs de 100 nm de diamètre ont été déposées sur trois substrats différents (verre, $CaF_2$ et saphir). Ces derniers ont été immergés dans l'eau avant d'être excités par un laser émettant à 488 nm [39]. La conductivité thermique moyenne $K_{eff}$ (W. m$^{-1}$. K$^{-1}$) du milieu a été calculée de la manière suivante :

$$K_{eff} = \frac{K_{sub} + k_m}{2} \qquad \textbf{(I.17)}$$

Avec $K_{sub}$ est la conductivité thermique du substrat et $k_m$ est la conductivité thermique du milieu entourant la particule. $K_{eff}$ remplace ainsi $K_s$ dans l'équation I.16 et est égale à 0.80, 3.25 et 5.43 W.m$^{-1}$.K$^{-1}$ respectivement pour les systèmes eau/verre, eau/$CaF_2$ et eau/saphir. La Figure I.8 présente la variation de la température avec ces trois systèmes. Ainsi, lorsque $K_{eff}$

diminue, la température du milieu est plus élevée. L'équation I.16 vérifie bien ces résultats, la variation de la température étant inversement proportionnelle à $K_{eff}$ du milieu [39].

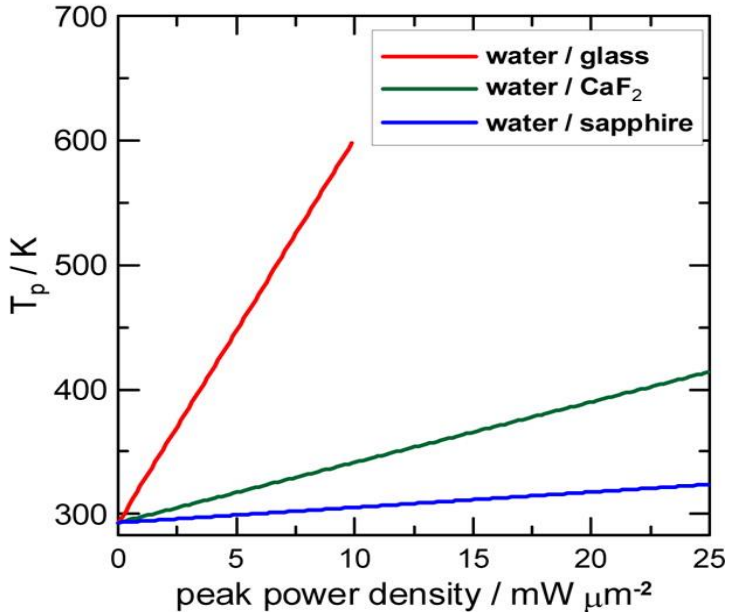



**Figure I.8:** Variation de la température en fonction de l'intensité de laser avec 3 différents types de substrat. La source utilisée est un laser continu (NEOARK, TC20- 4860-4.5) émettant à 488 nm [39].

Ces importantes propriétés thermiques ont fait des NPPs des véritables nano-sources de chaleur qui les rendent très pertinentes pour de nombreuses applications surtout en biologie et en médecine, ainsi qu'en chimie [17] et en optofluidique [40]. Parmi les différentes applications on peut citer la thérapie photothermique plasmonique où les NPPs servent des nano-agents photothermiques pour détruire les cellules cancéreuses sous une illumination d'un laser. Il s'agit en particulier de NPPs qui sont délivrées vers les cellules cancéreuses afin d'attaquer la tumeur suite à leur excitation et échauffement local [41], [42]. En 2008, Stern et al. ont réalisé une ablation d'une tumeur sous-cutanée par excitation laser de NPPs [41].

La chirurgie est un autre domaine d'application qui profite des propriétés thermiques des NPPs. En effet l'utilisation de NPPs comme nano-source thermique intense permet d'augmenter l'absorption de la lumière et de réduire par conséquence la forte intensité demandée pour l'ablation par laser [43].

En parallèle, les propriétés thermiques ont été utilisées pour le transfert de médicaments et l'imagerie photothermique. Dans ce type d'application les NPPs jouent deux rôles : le rôle de transporteur des médicaments et celui de nanosource de chaleur qui permet leur libération [44]. Ainsi, en ajustant l'intensité et la durée de l'excitation, cette approche permet de maîtriser le moment, la durée et la quantité de médicaments délivrés. Plusieurs types des NPPs ont ainsi été utilisés pour réaliser le transfert des agents thérapeutiques tels que des , médicaments [45], [46], des vaccins [47], des diagnostics [45] et des gènes [46], [48].

Un des principaux domaines d'applications de la thermoplasmonique est la microfluidique c.à.d. la manipulation des fluides dans des canaux micrométriques. Dans ce domaine, Liu et

ses collèges ont proposé une approche basée sur l'augmentation de la température à l'intérieur du liquide après excitation des NPPs dans le but d'accroitre leur vitesse de déplacement. C'est ainsi que le fluide se déplace à des vitesses de l'ordre de 500 µm/s à l'intérieur d'un canal microfluidique [49].

### I.3.3. Injection des électrons chauds

Suite à l'absorption de photons par les NPPs, une partie de cette énergie est absorbée par les électrons libres des NPPs. Les $e^-$ excités passent ainsi à un niveau d'énergie plus élevé. Cette transition électronique se produit avec une probabilité uniforme de trouver les électrons excités à des énergies entre $E_f$ et $E_f + h\nu$. Ensuite, le gaz d'électrons s'échauffe et une diffusion de chaleur a lieu grâce à une interaction électron-électron ce qui aboutit à une distribution non équilibrée et athermique de Fermi-Dirac dans un délai de temps de l'ordre de 10 fs [50]. Après cette interaction, les électrons qui ont subi cette diffusion inélastique se transforment éventuellement en électron à faible énergie. En particulier, et après les processus d'excitation, les électrons excités à la surface des NPPs gagnent de l'énergie cinétique. Ces électrons énergétiques peuvent migrer vers un accepteur à proximité des NPPs (une molécule ou un SC) (cf. Figure I.9). D'autre part, les électrons à faible énergie se rapprochent pour remplir les sites vacants générés après la migration des électrons chauds vers les accepteurs [51].

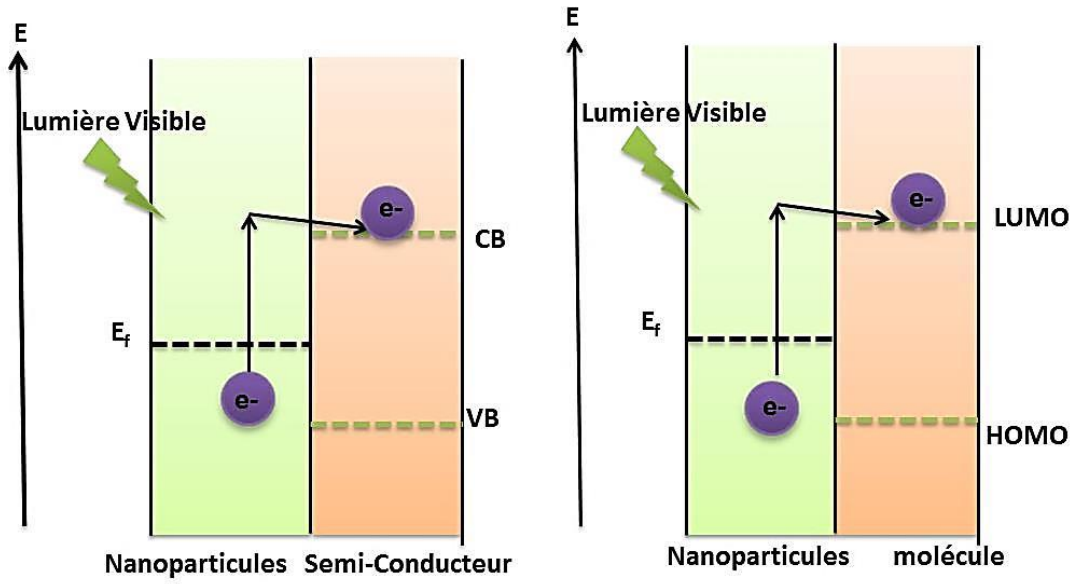



**Figure I.9 :** Schéma illustrant le transfert d'électrons chauds d'une NPP photo-excitée à un accepteur adjacent. A gauche diagramme d'énergie électronique d'une NPP à proximité d'un SC. A droite diagramme d'énergie électronique d'une NPP à proximité d'une molécule [11].

Govorov et al. ont montré théoriquement que la génération d'électrons chauds à grande énergie et leur transfert à un accepteur adjacent (SC ou molécule) est favorisée dans les petits

nanocristaux d'or de l'ordre de 10 à 20 nm [52]. La Figure I.9 montre schématiquement le transfert d'électrons qui se fait entre une NPP photo-excitée et un accepteur situé à proximité de cette dernière. L'accepteur peut être une molécule ou un SC.

L'effet de la géométrie des NPs ainsi que celui de la longueur d'onde d'excitation ont été étudiée en utilisant de NBs d'or sur une couche de $TiO_2$. La Figure I.10 montre la variation de l'efficacité de conversion photoélectrique (IPCE) en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'échantillon est excité par une source de lumière non polarisé (carrés noirs), le pourcentage d'IPCE est de 4.5 % à 1000 nm et de 3.5 % à $\lambda$ = 650 nm. L'IPCE est nulle à 650 nm et de 8.4% à 1000 nm lorsque la lumière est polarisée selon l'axe longitudinale de la NB (triangles bleus). Pour la polarisation perpendiculaire, l'IPCE est de 6% pour à 650 nm et nulle à 1000 nm (disques rouges). Ainsi le transfert d'électron dépend de la direction de polarisation de la lumière incidente par rapport au mode de résonance excité. En particulier, lorsque la direction de polarisation est parallèle au mode longitudinal, une excitation plus efficace se produit et conduit à un transfert d'électron plus important.

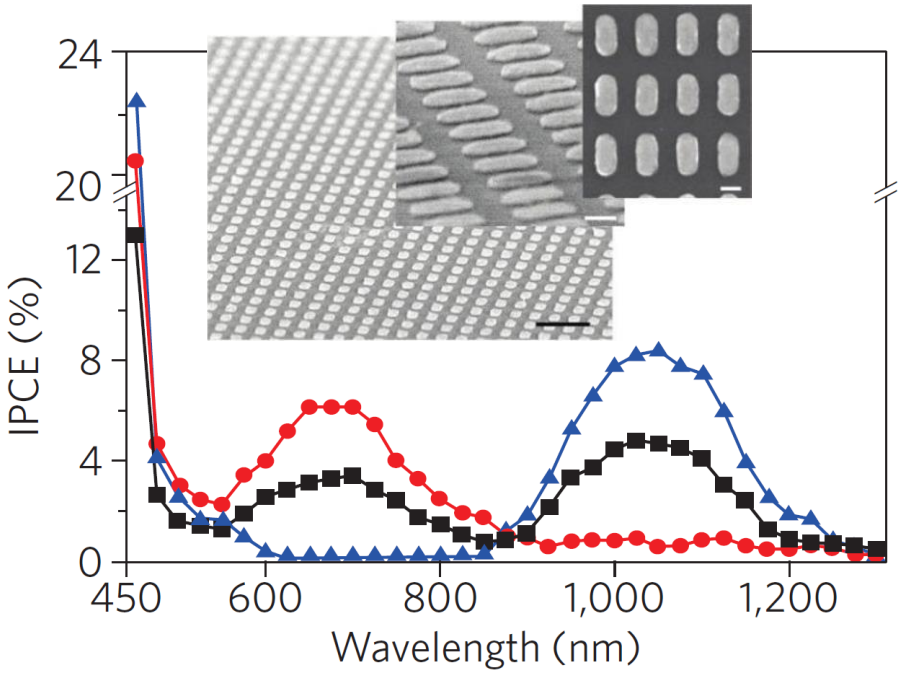



**Figure I.10:** Variation de l'efficacité de conversion Photoélectrique (IPCE) en fonction de la longueur d'onde mesurée dans trois conditions de polarisation différentes sur de NBs d'or. Carrés noirs : lumière non polarisée disques rouges : Lumière polarisée selon l'axe transversal de la NB ; triangles Bleus : lumière polarisée selon l'axe longitudinal de la NB [53].

En outre, l'IPCE a été étudiée aussi en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le pourcentage d'IPCE augmente d'autant plus que la longueur d'onde d'excitation est proche de celle du maximum de résonance [53].

Pu et al. ont étudié l'influence de la géométrie et par conséquent la bande de résonance sur le mécanisme de transfert à travers la détermination de l'IPCE sur des NPs sphériques et des NBs

supportés sur des nanotubes de$TiO_2$. Les NPs sphériques présentent une IPCE significative à 550 nm, alors la même IPCE se situe à 750 nm dans le cas des NBs qui présentent un faible ICPE à 550 nm. Le mélange entre les deux types des NPs génèrent un photocourant dans le tout le domaine du visible [54].

Ainsi, les études présentées dans la littérature montrent que la génération d'électrons chauds est un phénomène qui dépend de la longueur d'onde d'excitation par rapport à celle de maximum de résonance.

En plus de nombreuses applications évoquées précédemment, la chimie est l'un des domaines d'applications les plus promoteurs des nanostructures plasmoniques. En effet les NPPs ont été proposées pour déclencher ou amplifier des réactions chimiques [55] en profitant des effets physiques mentionnés ci-avant. Il est donc indispensable d'étudier les différents mécanismes suivant lesquels le plasmon de surface localisé est impliqué dans l'activation ou l'amplification de réactions chimiques.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les différentes voies utilisées pour déclencher ou amplifier localement certaines réactions chimiques.

## I.4. Réactions chimiques induites par le plasmon de surface localisé

En fonction des effets physiques décrits précédemment, trois voies d'activation [17], [56], [57] peuvent être distinguées :

A- La lumière concentrée à la surface de la NPP est absorbée par une molécule photosensible adjacente ce qui amorce une réaction photochimique locale ;

B- La chaleur générée à la surface de la NPP active une réaction chimique locale ;

C- Les électrons chauds générés à la surface de la NPP sont transférés à une molécule adjacente.

Ces trois voies sont schématisées dans la Figure I.11.

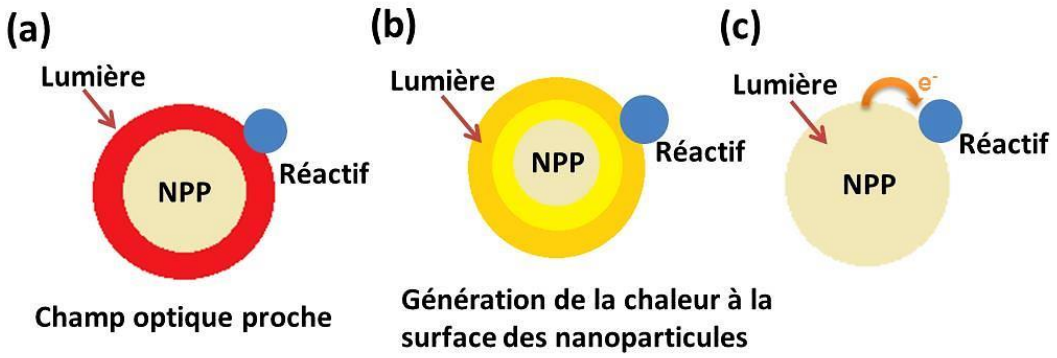



**Figure I.11:** Les différents mécanismes d'activation suivant lesquels une NPP peut être impliquée dans une réaction chimique. **(a) :** Réactions induites par activation photonique locale. **(b) :** Réactions induites par activation thermique locale. **(c):** Réactions induites par des électrons chauds [17].

Lorsque la NPP se trouve en contact d'un photocatalyseur du type $TiO_2$ ou ZnO, deux autres voies peuvent être ajoutées. L'activité photocatyalytique peut être améliorée soit par l'amplification de champ optique autour de la NPP soit par l'augmentation de la température autour de cette dernière (cf. Figure I.12). Dans le mécanisme D, l'amplification de champ optique autour de la NPP augmente le nombre de paires électron-trou ($e^-$-$h^+$) générés, suite à l'augmentation du nombre des photons absorbés par le SC et qui sont transférés de la NPP vers ce dernier. D'autre part dans le mécanisme E, la photocatalyse est déclenchée par transfert d'électrons chauds de la NPP vers le SC pour le rendre ainsi actif dans une gamme de longueurs d'ondes dans laquelle il n'absorbe pas quand il est isolé. La NPP agit ainsi comme un photosensibilisateur vis-à-vis du photocatalyseur. C'est ainsi que la photocatalyse plasmonique a été récemment introduite pour amplifier l'activité et étendre la gamme de sensibilité spectrale de certains photocatalyseurs tels que le $TiO_2$ et le ZnO [56]–[58].

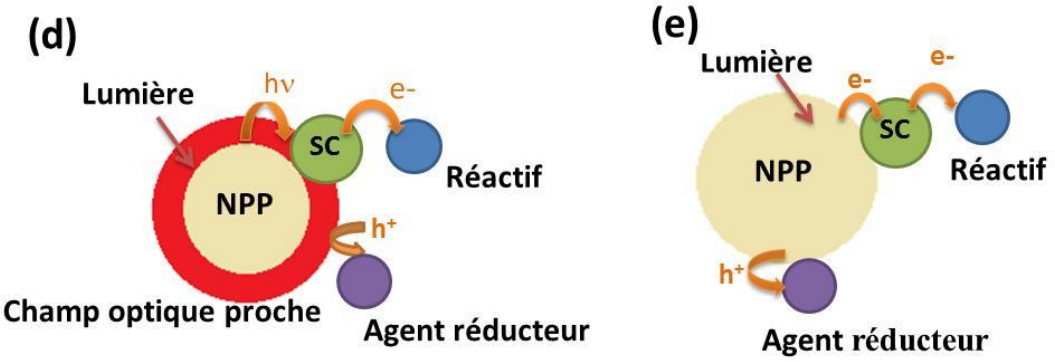



**Figure I.12:** Les deux mécanismes de la photocatalyse plasmonique qui prennent place lorsque la NPP est placée à proximité d'un photocatalyseur [17].

Certaines réactions chimiques peuvent être activées ou déclenchées par la contribution d'une ou plusieurs voies en même temps. Cependant, peu d'études ont été reportées sur la contribution respective de chaque voie.

Les études traitant les procédés chimiques induits par le plasmon de surface localisé ont augmenté ces dernières années de façon significative en raison de leur grande importance et les exigences de faible énergie. Des exemples de réactions induites par le plasmon des NPPs telles que l'oxydation des alcools [59], la décomposition de l'eau [60], [61], l'époxydation de l'éthylène, l'oxydation de CO et de $NH_3$ [62] ont été répertoriés dans la littérature. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donner quelques exemples de réactions chimiques qui sont déclenchées et/ou assistées par le plasmon de surface localisé.

### I.4.1. Réactions induites par voie photothermique

Les réactions induites par voie photothermique utilisent la chaleur des NPPs excitées pour activer localement le mécanisme réactionnel. Plusieurs études ont été centrées sur l'approche qui consiste à utiliser les NPOs à la fois comme une source de chaleur locale et un catalyseur pour accomplir une réaction à température ambiante, en absence d'une source de chaleur macroscopique. Compte tenu des propriétés catalytiques importantes des NPOs, couplées à leurs propriétés thermiques locales, la vitesse des réactions catalytiques peut être accélérée ce qui permet d'améliorer l'efficacité énergétique. Le principe est d'utiliser une source de lumière permettant l'excitation efficace de la bande plasmon des NPPs. A titre d'exemple on peut citer l'utilisation de NPs Au@$SiO_2$ irradiées par un laser émettant à 532 nm (0.5 W) pour activer la réaction de production de 4-benzoylmorpholine à partir de benzaldéhyde et morpholine. La conversion de la réaction est de l'ordre de 99%, avec une sélectivité de 98% après 3 h d'irradiation alors qu'en absence d'irradiation, la conversion est de 30% [63]. Un autre exemple est celui de la décomposition totale de peroxyde de bis (α,α-diméthylbenzyle) qui a été obtenue sous irradiation d'un laser (532 nm, 50 mJ/pulse) en présence de NPOs alors que seulement 47% de conversion a été observée en utilisant une microonde (cf. Figure I.13) [64].

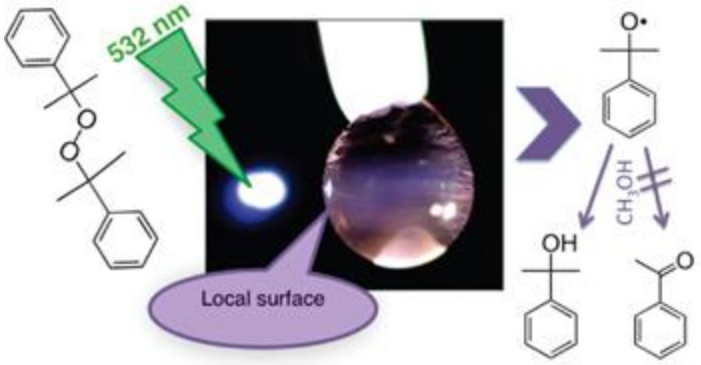



**Figure I.13 :** Décomposition totale du peroxyde de bis (α, α-diméthylbenzyle) sous irradiation laser 532 nm [64].

### I.4.2. Réactions induites par voie électronique

Dans cette voie les réactions chimiques sont induites par échange d'électrons chauds suite à l'excitation de la NPP et l'échauffement de sa surface. On peut citer à titre d'exemple, la dissociation d'hydrogène [65], les réactions de réduction [66], la déchloronation du chlorobenzène [67], la réduction de nitrobenzène en aniline [68] et l'hydrogénation de l'alcène [69]. La dissociation d'$H_2$ sur la surface d'une NPP est une approche originale. En effet, la molécule de dihydrogène possède une énergie d'activation 436 KJ/mol (4.51 eV), trop grande pour être surmontée en utilisant un processus purement thermique. Pour remédier à cela, les NPPs ont été utilisées sous irradiation d'une source de lumière visible avec une puissance totale maximale de 250 mW pour décomposer cette molécule à température ambiante. Suite à cette excitation plasmonique, des électrons chauds sont transférés vers les molécules d'$H_2$ adsorbées à la surface de la NPP, ce qui conduit à leur décomposition [65]. Un autre exemple est celui de la déchloronation de chlorobenzène qui a été réalisée en utilisant des NPs du type Au@Pd@$TiO_2$ sous irradiation d'une lampe Xe (500W, 83 mW/cm$^{-2}$) pendant 25 h. Après excitation des NPOs les électrons sont transférés de ces dernières vers le Pd. Les molécules de chlorobenzène sont alors réduites à la surface du Pd. Parallèlement, pour compléter le cycle électrochimique, le 2-propanol est utilisé pour redonner un électron à la NPO en s'oxydant et se transformant ainsi en acétone (cf. Figure I.14) [67] .

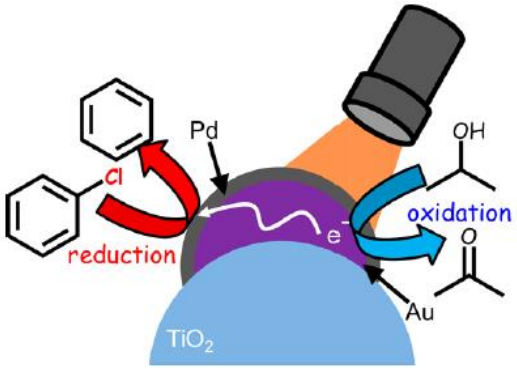



**Figure I.14 :** Schéma illustrant l'approche utilisée pour la déchloronation de chlorobenzène en présence d'Au@Pd@$TiO_2$ sous irradiation visible [67].

### I.4.3. Réactions induites par voie photochimique

Dans cette section nous aborderons les travaux qui consistent à exploiter la NPP en tant que nano-source de photons pour contrôler certaines réactions photochimiques dans un volume nanométrique pour un double objectif :

1- Etudier et quantifier l'effet de la concentration de photons à la surface de la NPP excitée et ceci à travers l'utilisation de polymères photosensibles permettant d'imprimer son empreinte photonique en champ proche. Le résultat de la réaction photochimque locale

permet ainsi de mettre en évidence les études théoriques en cartographiant les différents modes plasmoniques à proximité immédiate de la particule ;

2- Réaliser des NPs hybrides pour introduire de nouvelles fonctionnalités et coupler ainsi le plasmon de surface à d'autres phénomènes.

Les principales contributions peuvent être classées en trois catégories de réactions. Dans la première, les NPPs sont utilisées pour initier la photopolymérisation à l'échelle nanométrique. Dans cette approche, les NPPs sont recouvertes d'une couche de photopolymère. La photopolymérisation se déclenche normalement à partir d'une certaine énergie seuil qui sera atteinte uniquement à proximité immédiate de la NPP grâce au confinement de champ. Par conséquent, les régions polymérisées localement correspondent à la cartographie du champ proche optique. Cette approche est utilisée dans notre laboratoire, en particulier, dans l'équipe plasmonique moléculaire et nanophotochimie. Bachelot et ses collaborateurs ont montré la possibilité de structurer une couche photosensible à la surface de la NPP. Cette approche contribue à mettre en évidence le champ dipolaire de la NPP à travers sa signature dans la résine lorsque la NP d'argent (NPA) est excitée à résonance (cf. Figure I.15) [70], [71] .

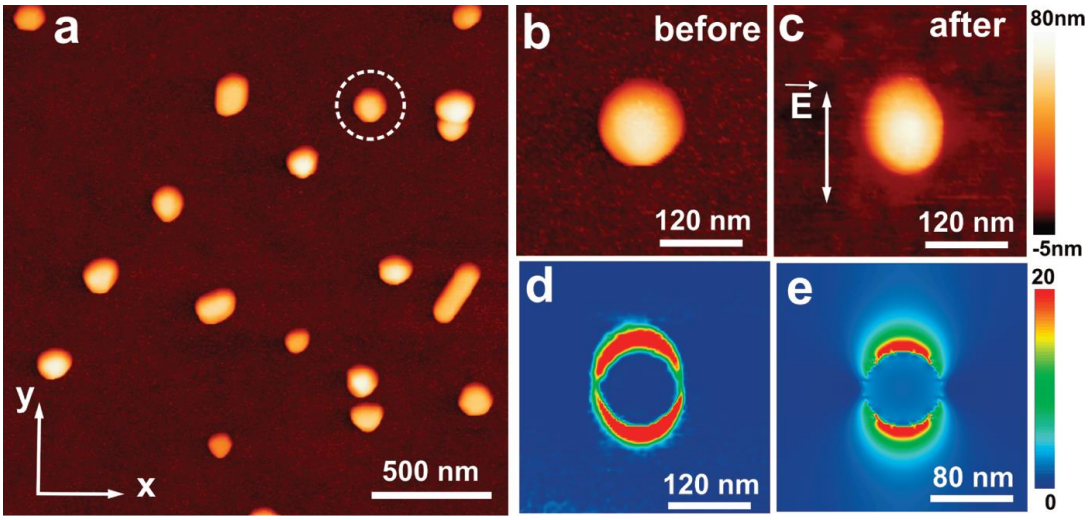



**Figure I.15 :** Photopolymérisation en champ proche initiée suite à l'excitation résonnante du mode plasmon dipolaire d'une NP d'argent. **(a)** Images AFM topographiques montrant des NP d'argent déposées à la surface d'un substrat de verre. **(b)** Image d'une NP d'argent isolée avant la photopolymérisation **(c)** Image d'une NP d'argent isolée après la photopolymérisation **(d)** Image différentielle obtenue après soustraction de l'image b de celle en c. **(e)** Cartographie de champ proche obtenue par FDTD [71].

Récemment, Bachelot et ses collaborateurs ont montré la possibilité de fabriquer des nanoémetteurs bicolores couplés à une NPO et ceci par photopolymérisation à deux photons en suivant la même approche exposée ci-dessus mais en deux étapes. En effet, grâce à la possibilité d'orienter la réponse dipolaire de la NPP par simple changement de polarisation dans le même plan, un émetteur rouge et un autre vert ont été intégrés autour de la même particule en utilisant deux formulations photopolymérisables différentes [72]. L'émission de

chaque couleur a ainsi été obtenue en lumière polarisée. Le rendement de cette émission a également été exalté grâce au couplage avec la NPO.

La deuxième catégorie de réactions photochimique consiste à décomposer des chaînes de PMMA à l'échelle nanométrique. Cette décomposition locale a été observée uniquement dans les zones de PMMA se trouvant à proximité d'un NB d'or excité dans le proche IR. Les zones insolées localement ont été dissoutes dans un solvant organique, ce qui a conduit à la formation de trous dans la couche de polymère. Ce mécanisme est très semblable à celui observé lors de la lithographie par faisceau d'électrons. En effet, le PMMA absorbe les photons dans l'UV vers 213 nm mais est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Pour cela, les NBs d'or dont la résonance se situe dans le proche IR ont été excités efficacement à 860 nm afin de permettre au PMMA d'absorber simultanément 4 photons. Cette absorption fortement non linéaire est très peu probable mais est rendue possible grâce à l'exaltation de champ à certains endroits du NB. Cette exaltation importante ayant permis au PMMA d'absorber à 4 photons a brisé localement les chaînes de PMMA. Cette approche a permis de cartographier le champ proche de nanostructures d'or avec une résolution spatiale de l'ordre de 80 nm [73].

La troisième catégorie consiste à fonctionnaliser les nanostructures métalliques de manière sélective et spatialement contrôlée par des groupements chimiques fonctionnels grâce au confinement de champ proche à certains endroits de la nanostructure plasmonique. La distribution non uniforme de l'intensité contrôle l'emplacement et l'étendue de la réaction photochimique à la surface du métal. Le premier essai de ce concept a été étudié pour le clivage de 4,5-Diméthoxy-2-nitrobenzyl chloroformate (NVOC). L'adsorption simultanée de deux photons par le NVOC conduit à la formation de groupes amine libres à la surface de la nanostructure plasmonique où le champ optique est le plus intense. Après exposition, l'échantillon est trempé dans une solution de NPs d'or colloïdales fonctionnalisées par des groupes -COOH pour créer une liaison amide entre ces derniers et les amines se trouvant dans les régions exposées [74].

En 2013, Galloway et al. ont utilisé cette approche pour permettre l'immobilisation des protéines avec une précision nanométrique entre deux NPOs adjacentes. Cette technique de fonctionnalisation qui permet d'accrocher les molécules cibles dans les zones de très fort confinement de champ est envisagée pour développer une large gamme d'applications surtout dans la détection biochimique [75].

Par ailleurs, plusieurs études ont été proposées en combinant deux ou plusieurs voies mentionnées ci-avant pour initier certaines réactions chimiques. Ces réactions seront abordées dans le paragraphe ci-après.

### I.4.4. Réactions activées par une combinaison de 2 voies :

Dans cette catégorie de réactions, des nanostructures hybrides sont souvent utilisées pour exploiter deux propriétés différentes par simple irradiation laser. A titre d'exemple, le couplage

Suzuki a été démontré sous irradiation laser à 809 nm en utilisant des NBs d'or décorés à leurs extrémités par une couche nanométrique de palladium. En effet, l'Au sert de nano-source thermique pour assurer l'échauffement et le Pd joue le rôle de catalyseur de la réaction. Cette dernière est ainsi deux fois plus rapide que celle conduite sous chauffage thermique avec un rendement de 99% après une heure. La contribution des électrons chauds durant la réaction a été démontrée en comparant l'activité de deux systèmes différents : l'Au-Pd et l'Au-TiOx-Pd. La conversion en présence d'Au-Pd est de 70% alors que celle en présence d'Au-TiOx-Pd est de 37%, conversion proche de celle d'Au-Pd sous activation thermique conventionnelle. Le TiOx a été utilisé comme un espacer pour découpler l'or du palladium. C'est ainsi qu'un couplage Suzuki efficace a été démontré grâce à la contribution simultanée de deux voies (thermique et électronique) [76].

Toujours en combinant les deux voies mentionnées ci-avant, l'oxydation de 9-antharaldéhyde a été étudiée en irradiant des NPOs colloïdales et des NPOs supportées sur diamant par un LED visible à 530 nm. Après 3h d'irradiation la conversion est de 23% avec les NPOs colloïdales contre 81% avec les NPOs supportées [77]. Le mécanisme réactionnel proposé pour cette oxydation implique la contribution de 2 voies (thermique et électronique) dans la réaction (cf. Figure I.16) qui conduit à la formation d'anthraquinone. En effet, la chaleur locale des NPs aide à la conversion de 9-antharaldéhyde en anthraquinone (cf. Figure I.16 mécanisme (E)) qui est un produit fluorescent et les électrons chauds sont utilisés par les molécules de dioxygène et du 9-antharaldéhyde pour former des radicaux (cf. Figure I.16 mécanisme (B) et (C)). Ces derniers servent à la formation d'anthraquinone aussi.

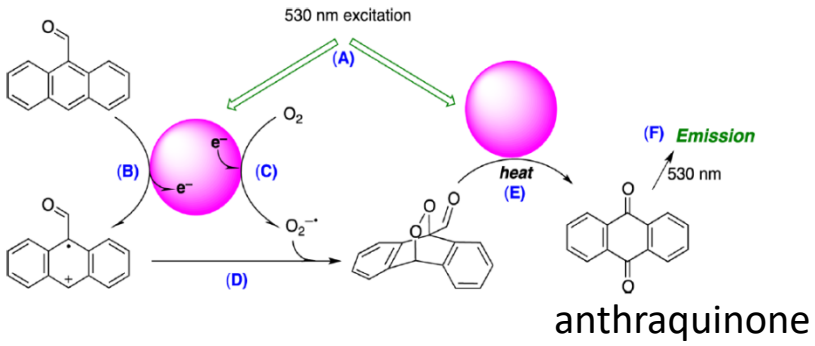



**Figure I.16 :** Mécanisme proposé pour la réaction d'oxydation de 9-antharaldéhyde [77].

Les propriétés plasmoniques des NPs ont été également mises à profit dans le domaine de la photocatalyse faisant intervenir un SC tel que le $TiO_2$ ou le ZnO. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons le principe de la photocatalyse plasmonique ainsi que l'interaction de NPPs avec les SCs de type n et p et les différents mécanismes physiques qui l'accompagnent.

## I.5. La photocatalyse plasmonique

La photocatalyse plasmonique est un système qui se compose de 3 partenaires : métal noble (Au, Ag, Pt…), un SC ($TiO_2$, ZnO…) et des couples redox dans la solution ($H_2/H^+$, $O_2/O_2^-$, $O_2/OH^-$…). Plusieurs facteurs affectent l'activité photocatalytique du système : le type, la taille, la morphologie et la quantité des NPPs, la valeur du pH et la température… Cependant, la valeur de la bande interdite de SC qui détermine l'énergie lumineuse nécessaire au passage des électrons de la bande de valence à celle de conduction, est l'un des facteurs les plus importants. En revanche, la position de la bande d'énergie des couples d'oxydoréduction par rapport à celle de SC détermine la possibilité d'avoir des réactions d'oxydation et de réduction efficaces [78]. Avant de discuter l'interaction entre le SC, la NP et les couples d'oxydo-réduction, nous présenterons tout d'abord le principe de la photocatalyse hétérogène.

### I.5.1. La photocatalyse hétérogène : Description et Principe

La photocatalyse hétérogène est un procédé faisant intervenir un catalyseur et un rayonnement électromagnétique [79]. Le principe de ce procédé repose sur l'absorption par le catalyseur qui est en général un SC, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite. Plusieurs oxydes métalliques tels que les $ZrO_2$, $SnO_2$, $TiO_2$, $WO_3$, $Fe_2O_3$ et CdS peuvent être utilisés comme catalyseurs [80]. La structure électronique de SC se présente sous forme de bande séparée par une bande interdite. La bande de basse énergie est la bande de valence et celle de haute énergie est la bande de conduction. En présence d'un SC, d'un accepteur d'électron tel que le dioxygène et de la lumière actinique, les composés organiques peuvent être minéralisés ou dégradés [81], [82]. La première étape de la réaction est l'absorption du rayonnement et la génération de paires $e^-$- $h^+$ au sein du photocatalyseur (Equation I.1).

$$SC + hv \longrightarrow e^- + h^+ \qquad \textbf{(Equation I.1)}$$

Suite à une absorption d'une énergie lumineuse $hv \geq Ecb - Evb$; (avec $h$ est la constante de Planck et $v$ est la fréquence de lumière, $Ecb$ est l'énergie de la bande de conduction et $Evb$ est l'énergie de la bande de valence) ; un électron de la bande de valence est promu vers la bande de conduction et ainsi un trou ($h^+$) se crée dans la première (cf. Figure I.17). La génération des trous et le transfert des électrons sont les processus les plus importants dans l'initiation des réactions d'oxydo-réduction. En effet, l'électron peut être capturé par une molécule accepteuse (A) dans la solution (cf. Figure I.18). Cette dernière subit alors une réaction de réduction (Equation I.2) [79], [83]:

$$A + e^- \longrightarrow A^- \qquad \textbf{(Equation I.2)}$$

Le trou peut réagir ainsi avec une molécule donneuse (D) dans la solution qui subit une réaction d'oxydation :

$$D + h^+ \longrightarrow D^+ \qquad \textbf{(Equation I.3)}$$

Pour que les réactions d'oxydation et de réduction se produisent spontanément dans le mélange réactionnel il faut que $Ecb \geq Ered$ en valeur absolue et $Evb \geq Eox$. Avec $Eox$ est le potentiel d'oxydation des couples réducteurs et $Ered$ est le potentiel de réduction des couples oxydants.

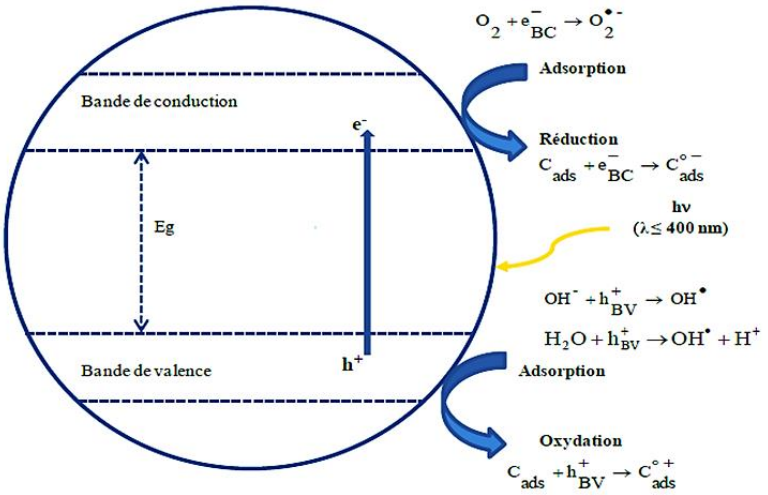



**Figure I.17 :** Schéma représentant le principe de la photocatalyse hétérogène [84].

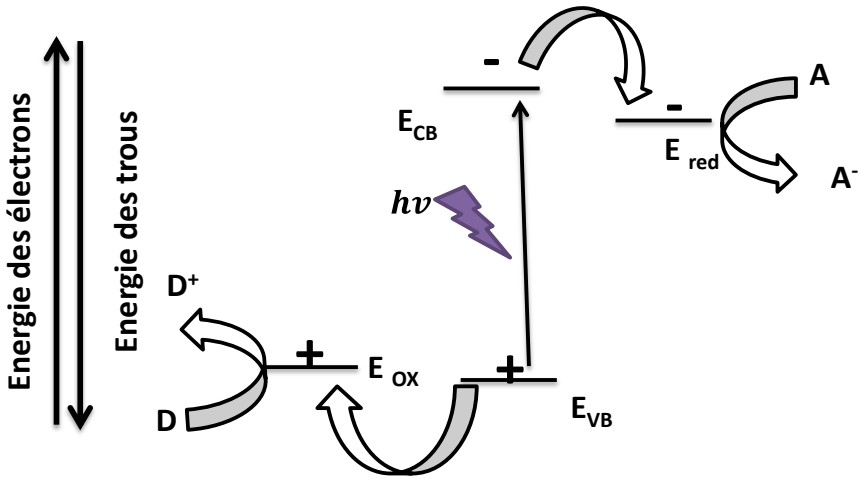



**Figure I.18:** Mécanisme de génération et de transfert des porteurs de charge dans un processus de photocatalyse.

La position de la bande d'énergie des matériaux utilisés dans la photocatalyse est présentée dans la Figure I.19. Le côté gauche montre la valeur de la bande d'énergie des SCs couramment utilisés comme photocatalyseurs. Le côté droit représente le niveau de potentiel redox de certains couples tels que $O_2/O_2^-$, $H_2/H^+$, $O_2/OH^-$, $O_2/H_2O_2$, $O_2/H_2O$. La position de la bande d'énergie de SC indique sa longueur d'onde d'absorption alors que celle du couple d'oxydo-

réduction par rapport à celle de SC indique si une réaction d'oxydation ou de réduction est possible [85], [86].

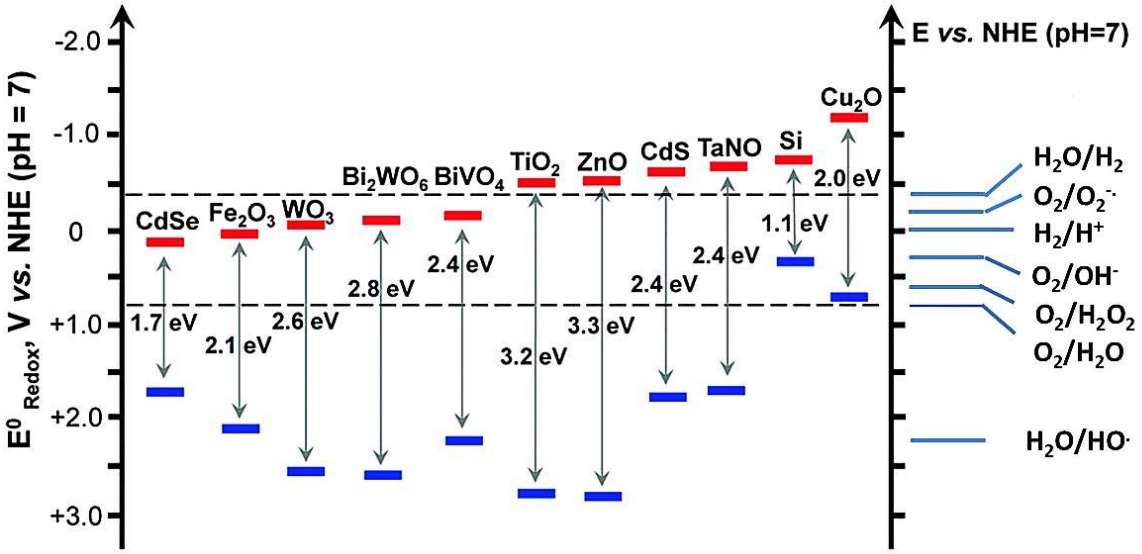



**Figure I.19:** La position des bandes d'énergie dans la photocatalyse [11].

Les électrons et les trous peuvent réagir avec des accepteurs ou des donneurs d'électrons adsorbés à la surface pour former des espèces réactives oxygénées (ROS) telles qu'$O_2^{-\cdot}$ et $OH^{\cdot}$. À titre d'exemple et dans le cas de $TiO_2$, l'énergie de sa bande de conduction qui se situe à -0.52 eV est suffisamment négative pour réduire tous les couples qui possèdent un $Ered$ inférieur en valeur absolue à $Ecb$. Ceci est le cas du couple $O_2/O_2^{-\cdot}$ situé à -0.28 eV. En revanche, l'énergie de la bande de valence qui est située à +2.53 eV permet l'oxydation des espèces qui possèdent un $Eox$ inférieur à $Evb$. Par exemple, les trous sont capables d'oxyder des molécules telles que l'$H_2O$ en $OH^{\cdot}$, couple situé à 2.27 eV [87].

Les espèces réactives telles qu'$O_2^{-\cdot}$ et $OH^{\cdot}$ sont générées selon les équations suivantes [84]:

1- L'électron crée est capté par l'oxygène dissout pour aboutir à la formation des ions peroxyde (Equation I.4) :

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{-\cdot} \qquad \textbf{(Equation I.4)}$$

2- Le trou formé réagit avec l'ion hydroxyle ($OH^-$) et la molécule d'eau ($H_2O$), le radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$) est ainsi généré en solution :

$$h^+ + OH^- \longrightarrow OH^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation I.5)}$$

$$h^+ + H_2O \longrightarrow OH^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation I.6)}$$

3- Le trou formé peut réagir avec un composé donneur d'électron adsorbé à la surface du SC :

$$C + h^+ \longrightarrow C^{\cdot+}$$ **(EquationI.7)**

Les composés organiques présents dans la solution s'oxydent principalement par le radical hydroxyle, pour aboutir à la minéralisation.

$$\text{Polluants} + OH^{\cdot} \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{ions inorganiques}$$ **(Equation I.8)**

### I.5.2. Les facteurs qui influencent l'activité photocatalytique

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'activité de la photocatalyse :

**Le type et la quantité de catalyseurs :** L'activité photocatalytique dépend de la nature du catalyseur, de sa surface spécifique, de la taille et la distribution en taille des particules, de la nature de la phase cristalline, de sa porosité, et des fonctions de surface. Plusieurs études ont montré une augmentation de taux de dégradation avec l'augmentation de la quantité de catalyseur. En revanche, le taux de dégradation stagne ou commence à diminuer à partir d'une certaine quantité de catalyseur du fait de la diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface de catalyseur et la difficulté de pénétration de la lumière. En effet, lorsque la quantité de catalyseur est élevée, les particules de ce dernier commencent à s'agglomérer diminuant ainsi le nombre de sites d'adsorption accessibles aux molécules [84], [88].

**Le pH du milieu :** Le pH défini la charge des groupements présents à la surface du catalyseur et affecte ainsi l'attraction électrostatique de molécules sur le catalyseur. Ceci influence la quantité de molécules adsorbées à la surface du catalyseur et par conséquent le taux de dégradation. Les groupements hydroxyles se trouvant à la surface de catalyseur ont des propriétés amphotères, pouvant être protonés ou déprotonés. Dans le cas où la surface est protonée, la charge de surface est positive et inversement quand cette dernière est déprotonée. Ainsi, selon le pH du milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative [83].

Le point de charge nulle ($P_{zc}$) correspond à la valeur de pH où les charges de surface dues aux ions $H_3O^+$ et $OH^-$ sont en nombre équivalent. L'ionisation de la surface se fait selon les conditions suivantes [89], [90]:

- $pH < P_{zc}$, la surface se charge positivement :

$$PCOH + H^+ \longrightarrow PCOH_2^+$$ **(Equation I.9)**

- pH > $P_{zc}$, la surface se charge négativement :

$$PCOH + OH^- \longrightarrow PCO^- + H_2O \qquad \textbf{(Equation I.10)}$$

Par exemple pour le $TiO_2$, le $P_{zc}$ est de 6.3. Dans un milieu de pH inférieur à 6.3 sa surface sera chargée positivement et dans un milieu de pH supérieur, celle-ci sera chargée négativement. Par conséquent le taux de dégradation est interprété en fonction de la charge de surface de catalyseur et l'état d'ionisation des molécules qui varie en fonction de la valeur de son pka. Dans le cas où les groupements présents à la surface du catalyseur possèdent une charge similaire à celle des molécules, il y'a une répulsion électrostatique et le taux de dégradation diminue drastiquement, l'adsorption des molécules n'étant pas favorisée. A l'inverse, dans le cas où la surface du catalyseur et les molécules présentent des charges différentes, il y a une attraction électrostatique et le taux de dégradation augmente puisque l'adsorption est favorisée.

Après avoir introduit la photocatalyse, son principe et les facteurs qui l'influencent, nous allons aborder le couplage entre une NPP et un SC et son influence sur la photocatalyse ainsi que les différents types de diagramme d'énergie à considérer en fonction du système hybride étudié. Nous discuterons ensuite l'efficacité de ces systèmes sous irradiation visible et UV.

**Le Couplage entre une NPP et un SC ou un photocatalyseur :** La combinaison entre NPs des métaux nobles et SCs apporte des changements importants à la photocatalyse. Une des plus importantes caractéristiques qui résultent de cette combinaison est la capacité des NPPs à absorber dans le visible pour photosensibiliser le SC et activer ainsi le phénomène de photocatalyse sous irradiation de lumière visible [91], [92]. Une autre caractéristique intéressante est la réponse du plasmon des NPs à la lumière incidente qui aide à augmenter le champ électrique local et l'excitation des électrons. De plus lorsque le SC et les NPPs entrent en contact direct, une barrière dite de « Schottky » se forme [93]–[96]. Cette barrière améliore la séparation des paires $e^-$- $h^+$ photoexcitées et diminue ainsi le taux de leur recombinaison [93], [94], [97], [98]. En outre les NPPs polarisent les réactifs dans le liquide et améliorent leur adsorption à leur surface [99]. L'échauffement local autour des NPPs augmente la vitesse des réactions chimiques et la zone de contact entre NPs et réactifs cibles [100]–[102]. Ces effets ont été étudiés dans le cadre de réactions photocatalytiques.

Dans ce qui suit, nous expliquerons les différents types d'interaction entre le métal et le SC ainsi que les différents diagrammes d'énergie qui varient selon le type de SC. Nous discuterons ensuite les avantages apportés par la combinaison entre NPPs et SC et leurs conséquences sur les réactions de photodégradation sous irradiation UV et visible.

### I.5.3. Les différents types de diagramme d'énergie de la photocatalyse plasmonique

Nous abordons ici l'étude des hétérostrucutres qui résultent de l'association d'un SC avec un métal. Si on considère l'énergie potentielle d'un électron dans le vide (ou niveau de vide NV)

au voisinage de différents matériaux, ce NV est le même pour tous les matériaux qui sont électriquement neutres. En plus, chaque type de matériau possède un NV qui se situe à $e\phi$ (travail de sortie) au-dessus du niveau de Fermi (Ef). Alors on peut définir le travail de sortie du métal $e\phi_m$ comme étant l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron de ce dernier. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique et après association entre le SC et le métal, les NVs se distribuent en fonction des travaux de sortie. En effet le travail de sortie évolue selon la redistribution électronique, notamment au voisinage des interfaces. En particulier, lors du contact entre un métal et un SC, il se forme à l'interface entre les deux une barrière de potentiel (barrière de Schottky) qui est donnée par l'expression suivante [103] :

$$E_b = e\phi_m - e\chi \qquad \textbf{(I.18)}$$

Avec $e\phi_m$ est le travail de sortie du métal et $e\chi$ est l'affinité électronique du SC. $e\phi_m$ est défini comme l'énergie à fournir à un électron pour l'extraire du niveau de Fermi du métal pour le placer dans le vide. Le travail de sortie de SC $e\phi_s$ est défini aussi comme l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour l'extraire du niveau de Fermi du SC pour le placer dans le vide. Cependant, si le travail de sortie est un paramètre spécifique pour un métal, il n'en est pas de même pour un semi-conducteur en raison du fait que le niveau de Fermi est fluctuant lors du dopage. Ainsi, pour cette raison on caractérise le semi-conducteur par un autre paramètre qui est $e\chi$ qui est l'affinité électronique. $e\chi$ est définie comme l'énergie à fournir à un électron pour l'extraire de la bande de conduction du SC. Ce paramètre est une grandeur spécifique du semi-conducteur ou de l'isolant (cf. Figure I.20).

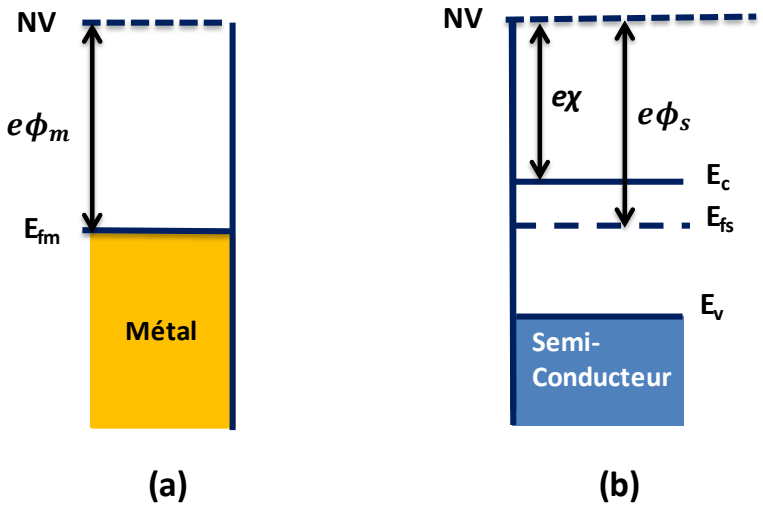



**Figure I.20 : (a)** Diagramme d'énergie d'un métal noble. **(b)** Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur. Ev représente l'énergie de la bande de valence du SC ; Ec l'énergie de la bande de conduction du SC ; $\boldsymbol{e\phi_s}$ désigne le travail de sortie du SC et $\boldsymbol{e\phi_m}$ désigne celui du métal ; $Ef_m$ représente le niveau de Fermi du métal et Efs celui du SC et $e\chi$ l'affinité électronique du SC.

### *I.5.3.1. Premier cas : Les travaux de sortie sont égaux $e\phi_m = e\phi_s$*

La Figure I.21 représente le diagramme énergétique du métal et du SC avant contact (a) et après contact (b). Ici on prend le NV comme niveau de référence. Le métal et le SC échange de l'énergie lorsqu'ils entrent en contact et constituent un seul système thermodynamique. Leurs niveaux de Fermi respectifs $E_{fm}$ et $E_{fs}$ s'alignent et la distribution statistique des électrons est alors représentée par un seul niveau de Fermi qui correspond au système hybride. Une barrière de potentiel ($E_b$) s'établit au niveau de l'interface. Ce diagramme énergétique est valable quel que soit le type de SC [103].

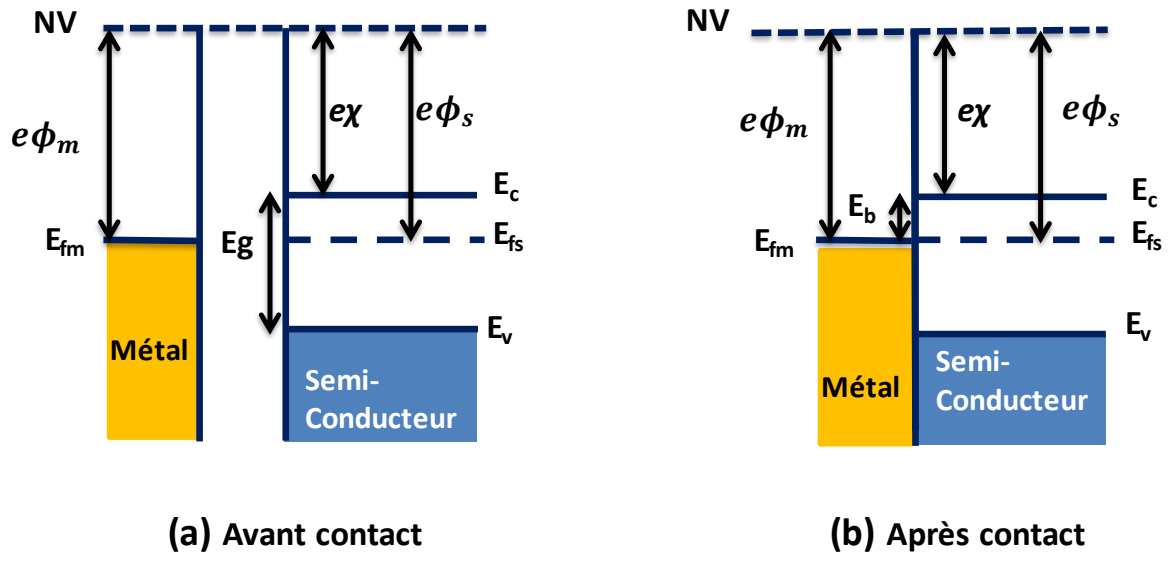



**Figure I.21 :** Diagramme d'énergie pour l'interaction de métal noble avec un SC à l'équilibre thermodynamique **(a)** La position des bandes d'énergie pour les deux constituants avant contact. **(b)** La position des bandes d'énergie pour les deux constituants après contact. Ev représente l'énergie de la bande de valence du SC ; Ec l'énergie de la bande de conduction du SC ; $e\phi_s$ désigne le travail de sortie du SC et $e\phi_m$ désigne celui du métal ; $Ef_m$ représente le niveau de Fermi du métal et Efs celui du SC ; Eg représente l'énergie de la bande interdite et $e\chi$ l'affinité électronique du SC.

### *I.5.3.2. Deuxième cas : Le travail de sortie du métal supérieur à celui du SC, $e\phi_m > e\phi_s$*

Le diagramme énergétique du métal et de SC avant contact est présenté sur la Figure I.22.

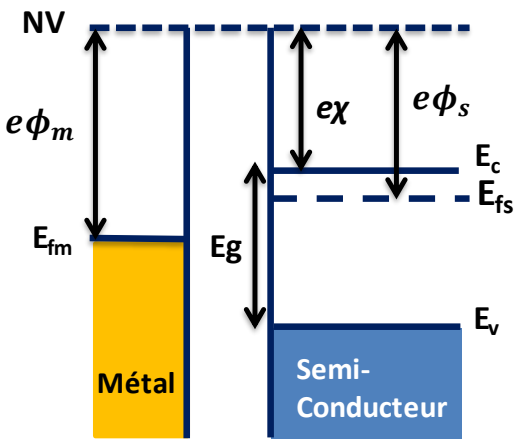



**Figure I.22:** Diagramme énergétique du métal et du SC avant contact avec $e\phi_m > e\phi_s$.

Lorsqu'ils sont mis en contact, le travail de sortie du SC étant inférieur à celui du métal, les électrons passent du premier au deuxième. Le système se stabilise à un régime d'équilibre défini par l'alignement de leurs niveaux de Fermi respectifs. Le diagramme énergétique après contact dépend du type de SC. Pour un SC de type n, les électrons qui migrent de ce dernier vers le métal, entrainent des modifications énergétiques dans le système hybride. Dans les SCs, les ions donneurs ionisés et transférées vers le métal ne sont plus compensés et alors une charge positive apparait à l'interface et une zone de déplétion se crée. C'est ainsi qu'une accumulation d'électrons apparait aussi à l'interface du métal et une variation dans le NV à cause des zones chargées. A cette double charge d'espace sont associés un champ électrique et une tension de diffusion $V_d$ qui équilibrent les forces de diffusion et déterminent l'état d'équilibre [103] (cf. Figure I.23 (a)).

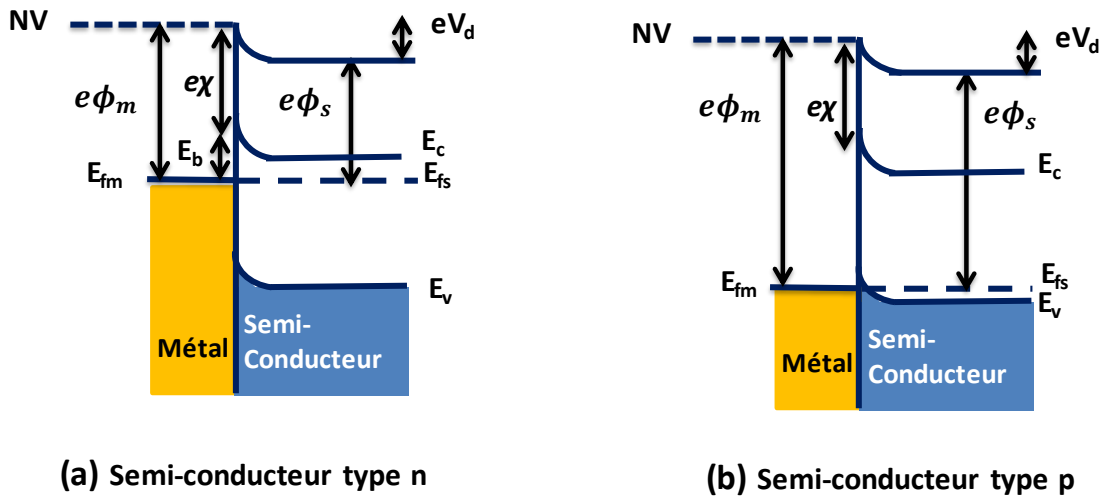



**Figure I.23 :** Schéma représentant le diagramme énergétique après contact métal-SC à l'équilibre thermodynamique avec $e\phi_m > e\phi_s$ **(a)** Avec un SC type n **(b)** Avec un SC type p.

Pour un SC de type p, lorsque les deux matériaux sont mis en contact, les électrons diffusent de SC vers le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. La Figure I.23 (b) représente le diagramme énergétique qui en résulte. Comme précédemment, une zone de charge d'espace positive apparait dans le SC et négative dans le métal. En outre, la distance entre le niveau de Fermi et la bande de valence diminue, et par suite une charge d'espace positive se développe dans le SC suite à une accumulation des trous. Les électrons et les trous sont considérés comme des charges libres qui s'accumulent à la surface du métal dans le premier cas et du SC dans le deuxième. La différence essentielle entre cette structure métal-SC (p) et la structure précédente métal-SC (n) est le type de charge d'espace crée dans le SC qui correspond à un régime d'alimentation et non pas de déplétion.

#### *I.5.3.3. Troisième cas : travail de sortie du métal inférieur à celui du SC, $e\phi_m < e\phi_s$*

Le diagramme énergétique du système hybride est présenté dans la Figure I.24. Lorsque les deux constituants sont mis en contact, et puisque le travail de sortie du métal est inférieur à celui de SC, les électrons se déplacent du métal vers le SC. Le système évolue jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Le diagramme énergétique varie selon le type de SC.

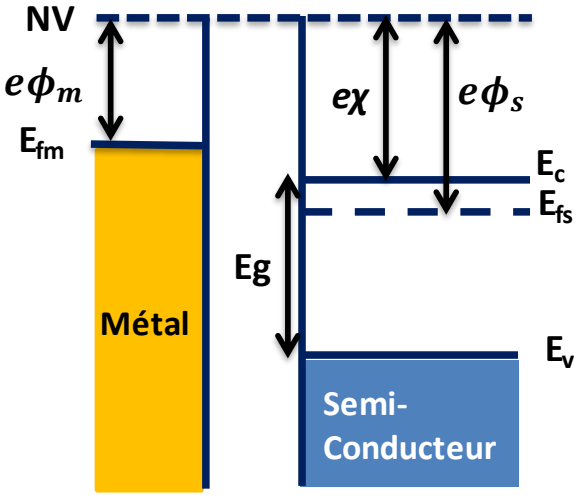



**Figure I.24 :** Diagramme énergétique du métal et de SC avec $e\phi_m < e\phi_s$ avant contact.

Pour un SC de type n, les électrons passent du métal vers le SC et alors un déficit d'électrons localisé apparaît à la surface du métal et en plus une zone d'accumulation très peu étalée apparait dans le SC (cf. Figure I.25 (a)). Dans le cas d'un SC de type p, les électrons passent du métal au SC (cf. Figure I.25 (b)). Un déficit d'électrons apparait à la surface du métal. Ensuite, les électrons qui sont transférés vers le SC se recombinent avec les trous et une zone de déplétion se crée, due à la présence des ions qui ne sont plus compensés par les trous. C'est ainsi qu'une zone de charge apparait dans le SC et le système continue à évoluer jusqu'à ce que la diffusion des électrons vers le SC s'arrête. L'énergie de la barrière des trous qui passent du SC au métal est donnée par l'équation suivante [103] :

$$E_b = E_g + e_\chi - e_{\phi m} \quad \textbf{(I.19)}$$

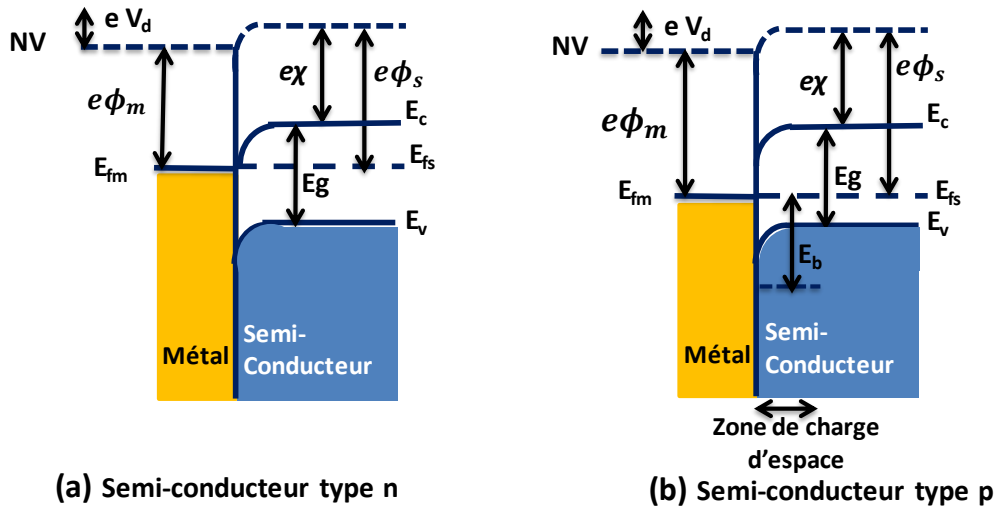



**Figure I.25 :** Schéma représentant le diagramme énergétique après contact métal-SC avec $e\phi_m < e\phi_s$ à l'équilibre thermodynamique **(a)** Avec un SC type n **(b)** Avec un SC type p.

### I.5.4. La photocatalyse plasmonique sous irradiation visible

Les effets physiques qui peuvent être impliqués dans le mécanisme photocatalytique lors de l'excitation des NPPs à la lumière visible sont les suivants :

- L'injection des électrons chauds ;

- Le confinement de champ électromagnétique ;

- l'échauffement local des NPPs.

- **Transfert d'électrons chauds à partir des NPPs**

La possibilité d'un transfert d'électrons chauds des NPPs vers le SCs peut être démontrée par un simple calcul en se servant du diagramme énergétique des SCs et des métaux plasmoniques. En effet, les diagrammes déjà présentés dans le paragraphe I.5.3 indiquent que le transfert d'électrons est possible sous irradiation de lumière visible dans le cas où $e\phi_m > e\phi_s$. Les électrons chauds excités suite à l'excitation des NPPs peuvent être transférés dans la bande de conduction de SC à condition que leur énergie soit supérieure à l'énergie de la barrière de Schottky formée après le contact entre les deux matériaux, ce qui offre une alimentation continue de la bande de conduction de SC [11], [104], [105]. Une fois que l'énergie du plasmon de surface est totalement dissipée, les électrons de NPPs retournent à la distribution thermodynamique de Fermi-Dirac. Cet effet est similaire à l'effet de sensibilisation de SC par le colorant.

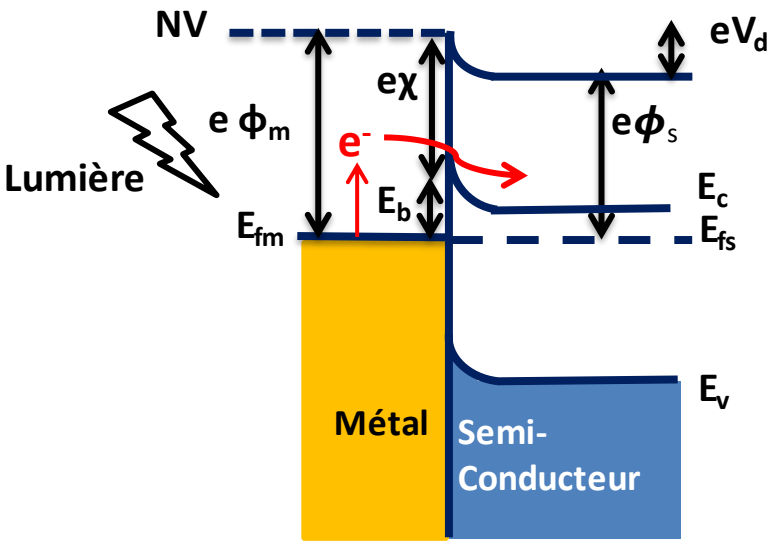



**Figure I.26 :** Schéma illustrant le transfert d'électrons chauds entre les NPPs et le SC de type n dans le cas où $e\phi_m > e\phi_s$.

La photocatalyse plasmonique a été observée dans plusieurs systèmes tels que Au/$TiO_2$ [106], Ag/$TiO_2$ [107] , Au/ZnO [108], Au/$WO_3$ [109] et Au/CdS [110], [111]. La Figure I.27 représente le diagramme énergétique de différents SCs ainsi que celui de certains matériaux plasmoniques couramment utilisés (Au et Ag). D'après le diagramme nous pouvons noter les observations suivantes :

- Le travail de sortie de l'or est de 5.1 eV > $WO_3$ (5eV) > $TiO_2$ (4.2 eV) > ZnO (4.2 eV) > CdS (3.79 eV).
- Le travail de sortie de l'argent est de 4.7 eV > $TiO_2$ (4.2 eV) > ZnO (4.2 eV) > CdS (3.79 eV).

En fonction de la longueur d'onde d'excitation entre 400 et1200 nm, l'énergie des électrons chauds générés est comprise entre 1eV et 3eV pour des NPs d'or et d'argent [78], [112]. Ces électrons peuvent ainsi migrer vers le SC dans le cas où leur énergie est supérieure à l'énergie de la barrière de Schottky ($E_b$) entre le métal et le SC. A titre d'exemple, l'énergie de la barrière de Schottky ($E_b$) dans le cas du système hybride Au/$TiO_2$ est égale à 0.9eV (d'après l'équation (I.9) : $E_b$ = 5.1 - 4.2 = 0.9eV) et l'énergie des électrons photoexcités à 600 nm par exemple est de 2eV. Par conséquent, ces électrons peuvent migrer vers le $TiO_2$ puisque leur énergie est supérieure à $E_b$.

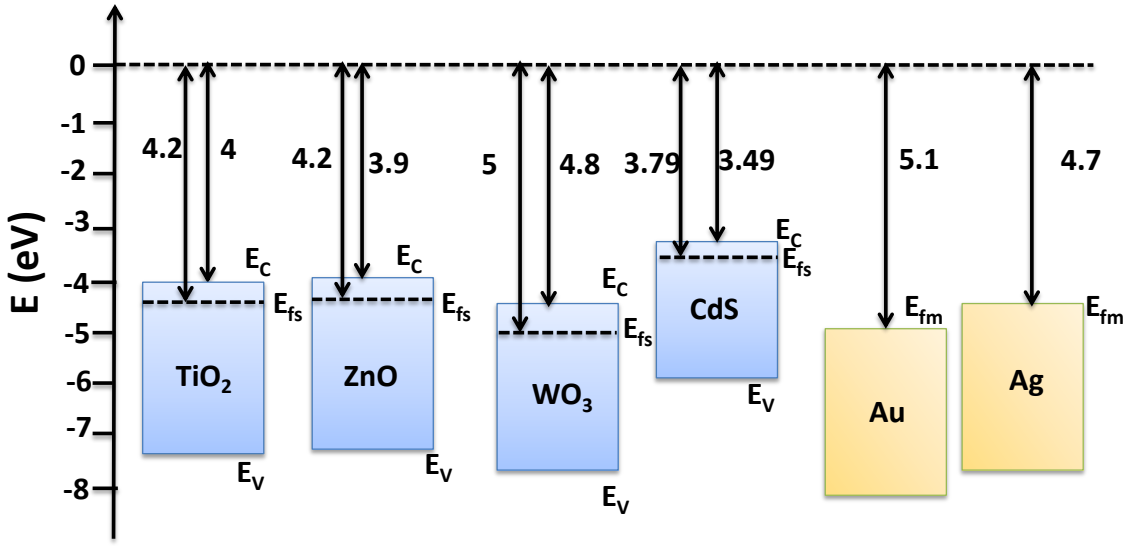



**Figure I.27 :** Niveaux d'énergie de différents SCs et métaux plasmoniques. Avec $\boldsymbol{e_{\phi m} = 0 - E_{fm}}$, $\boldsymbol{e\phi_s = 0 - E_{fs}}$et $\boldsymbol{e_{\chi} = 0 - \mathrm{Ec}}$.

Les électrons transférés vers la bande de conduction de SC sont ensuite utilisés pour la photodégradation de polluants [113]. Il est indispensable de noter que certains SCs ne peuvent pas être excités sous irradiation de lumière visible et que l'excitation de la résonance plasmon permet d'activer ces SCs à travers le transfert d'électrons chauds. Le mécanisme global de la photodégradation sous irradiation de lumière visible de ces SCs couplés au NPPs peut être décrit comme suit :

- Excitation des NPPs et échauffement des électrons ;
- Transfert d'électrons excités vers la BC de SC ;
- Formation des radicaux à la surface de SC ;
- Les radicaux formés sont hautement réactifs et sont responsable de la dégradation des polluants.

D'autre part, le transfert d'électrons entre l'Au nanométrique et le $TiO_2$ a été démontré par plusieurs méthodes expérimentales [114]–[116]. Par exemple Li et al. ont démontré que des NPAs se forment après irradiation d'un système Au/$TiO_2$, en présence de citrate de sodium et du sel d'$AgNO_3$. Lorsque ce système hybride est excité avec une lampe Xe (300W et $\lambda$ >420 nm) durant 5h, les ions $Ag^+$ présents dans la solution captent les électrons transférés dans la BC de $TiO_2$ et se réduisent en NPAs alors que les ions citrate s'oxyde en captant les charges positives accumulées à la surface des NPOs pour stabiliser les NPs formées (cf. Figure I.28)[117].

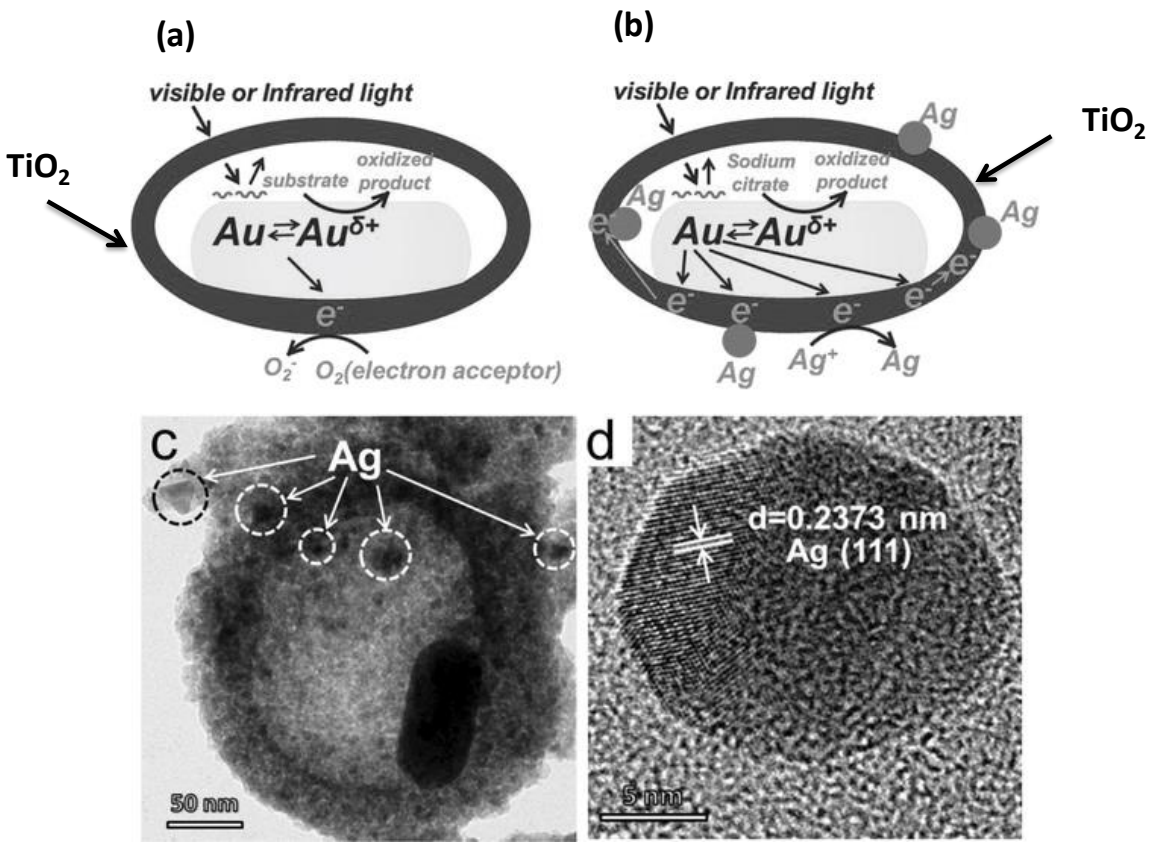



**Figure I.28 : (a) et (b)** Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction des ions $Ag^+$ en NPAs à la surface de $TiO_2$. **(c)** Images TEM du catalyseur après réaction. **(d)** Image HRTEM des points noirs dans l'image c). Les franges du réseau suggèrent que les points sont des particules Ag [117].

- **Confinement de champ proche**

Le champ électromagnétique peut être confiné à la surface des NPs suite à une interaction entre le champ électromagnétique de lumière incidente et le plasmon des NPPs. Des simulations électromagnétiques utilisant la méthode du temps fini (FDTD) ont montré que l'intensité du champ électrique des « points chauds » plasmoniques localisés dans un gap nanométrique entre deux NPs, peut atteindre jusqu'à 1000 fois celle du champ électrique incident [118]. Cette interaction aide à augmenter la vitesse de formation des excitons lorsque le SC est couplé à la NPP. La quantité d'excitions est directement proportionnels à l'intensité locale du champ électrique ($|E|^2$).

Le taux de formation des radicaux, suite à l'interaction des excitons avec la solution, augmente lorsque la distance entre le SC et la NPP diminue. La formation sélective de transporteurs de charge à proximité de la surface de SC a un avantage d'augmenter la probabilité des réactions photocatalytiques [61], [98], [119]–[121]. Outre la distance entre le SC et les NPPs, un autre facteur peut influencer le champ local est la distance entre les NPs. La formation de porteurs de charge dans le SC est favorisée dans les points chauds électromagnétiques par rapport aux zones où les NPs ne sont pas couplées entre elles. L'influence du point chaud diminue lorsque la distance entre les NPPs augmente [122].

- **Effet de la chaleur locale des NPPs**

La dissipation non radiative de la résonnance plasmonique qui libère de l'énergie thermique joue un rôle important dans la photocatalyse plasmonique. En particulier, les processus de relaxation phonon-phonon conduisent à l'échauffement de la NPP. Cette chaleur peut être transférée à la surface du SC ainsi qu'à l'environnement local de dernier. La constante de temps de relaxation est généralement de plusieurs dizaines à quelques centaines de picosecondes. Elle dépend de la nature de la NPP, la puissance de la lumière incidente et de l'environnement local [123]. Il convient de mentionner qu'au-delà de l'augmentation de la température, le pourcentage d'oxydation des polluants est amplifié comme le transfert d'électrons énergétiques aux molécules de dioxygène adsorbées à la surface de SC augmente en fonction de l'intensité de lumière incidente [62]. Le rôle de la chaleur locale a été exploité avec des NPOs supportées sur des nano bâtonnets de ZnO. En effet, la température locale a été quantifiée expérimentalement en utilisant la spectroscopie Raman et en suivant les modes Phonon de ZnO. Les nanostructures d'Au-ZnO ont montré une activité photocatalytique deux fois plus grande que celles de ZnO seul sous irradiation d'un simulateur solaire.

### I.5.5. La photocatalyse plasmonique sous irradiation UV

Les systèmes combinant un SC et métal noble, ont été proposés pour augmenter l'activité des photocatalyseurs qui fonctionnent également sous irradiation de lumière UV. En effet, les électrons excités du SC peuvent être piégés suite à un transfert de charge interfaciale ce qui peut entrainer une diminution du taux de recombinaison et par conséquent une meilleure gestion des paires $e^-$-$h^+$. Ce comportement est attribué au niveau de Fermi du métal noble qui peut servir de réservoir pour les électrons excités et en effet induit un prolongement de la durée de vie des paires $e^-$-$h^+$ [94], [124]. Comme expliqué précédemment, lorsque le métal noble entre en contact avec un SC, le niveau de Fermi du premier change [94], [125]. Ce changement conduit à une meilleure séparation de charge et augmente l'effet réducteur des systèmes catalytiques [126], [127]. Les électrons qui sont générés suite à l'excitation de SC sont transférés au métal et cela continue jusqu'à ce qu'ils atteignent l'équilibre thermodynamique des niveaux de Fermi. Le mécanisme ci-dessus a été expérimentalement prouvé par le groupe de Kamat. Pour ce faire, ils ont irradié par une lumière UV des colloïdes de $TiO_2$ qui sont devenues blues foncées. La formation de cette couleur bleue reflète l'accumulation des électrons au sein du $TiO_2$. Parallèlement, le spectre IR de ces colloïdes a montré une large bande d'absorption qui a été attribuée aux électrons stockés dans les NPs de $TiO_2$. Ensuite, des NPOs ont été ajoutées sur les particules colloïdales de $TiO_2$. Toujours lors de l'irradiation dans l'UV, la bande d'absorption IR des colloïdes a diminué indiquant une diminution de la densité d'électrons excités situés dans la bande de conduction de $TiO_2$. Ces électrons seraient transférés aux NPOs [124]. De nombreux groupes de recherche ont exploité les avantages des systèmes hybrides NPP/SC dans la photocatalyse. Liu et al ont rapporté sur l'avantage d'accrocher des NPOs sur des nanoflocons de $TiO_2$ pour améliorer la dégradation d'un colorant azoïque connu par X-3B [128]. En plus des systèmes à base de NPOs et d'argent, des

NPs de platine ont été utilisées pour la dégradation des composés organiques [128]–[130]. Une autre série de films mésoporeux de $TiO_2$ dopés par Pt et Ag a été étudiée. Le pourcentage de dégradation de Para-nitrophénol s'est nettement amélioré en présence d'un film de $TiO_2$ dopé par rapport au film non dopé [129].

## I.6. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons introduit les propriétés optiques des NPPs et les effets physiques qui les accompagnent suite à leur excitation par une onde électromagnétique. Il ressort de cette étudie bibliographique que la résonance plasmon peut être contrôlée dans toute la gamme du visible et du proche IR en ajustant la taille, la forme et l'environnement des nanoparticules plasmoniques et notamment celles à base d'or et d'argent.

Plusieurs études de la littérature montrent que l'excitation de la résonance plasmon est généralement accompagnée par de nombreux effets physiques, tels que le confinement de champ électromagnétique, la génération de chaleur locale et la génération d'électrons chauds qui sont suffisamment dynamiques pour s'interagir avec le milieu environnant. En particulier, l'effet photothermique dépend principalement de la puissance absorbée par la NP. Cette puissance est proportionnelle non seulement à l'intensité incidente mais également à la section efficace d'absorption. L'efficacité photothermique est définie par le rapport de la section efficace d'absorption sur celle de diffusion. La première est plus importante à des faibles diamètres de particule.

Par ailleurs, l'augmentation de la température autour de la NP ne dépend pas seulement de la puissance absorbée mais également de sa morphologie et de la conductivité thermique du milieu environnant.

Concernant le transfert d'électrons chauds de la NPP vers un SC, très peu d'études dans la littérature ont abordé cette question et notamment, l'influence de la résonance plasmon sur ce transfert. Il ressort néanmoins de certaines études qu'une excitation efficace du plasmon de surface localisé augmente le transfert d'électron.

Une partie importante de ce chapitre a été ensuite consacrée aux applications des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible. En particulier, la chimie est l'un des domaines d'applications les plus promoteurs des nanostructures plasmoniques. Dans ce contexte, les NPPs ont été proposées pour déclencher ou amplifier des nombreuses réactions chimiques qui peuvent être classées en 3 voies principales, en fonction de l'effet physique exploité. En particulier :

A- Le confinement de champ peut être utilisé pour exalter l'absorption d'une molécule adjacente ou un SC ;

B- La chaleur générée à la surface de la NPP peut activer une réaction chimique locale ;

C- Les électrons chauds générés à la surface de la NPP peuvent être transférés vers une molécule adjacente ou un SC.

Certaines voies exploitent simultanément deux ou plusieurs effets à la fois pour déclencher, accélerer la réaction et amplifier davantage son rendement.

Des exemples ont été donnés sur chaque voie avant de nous focaliser à la photocatalyse plasmonique, phénomène déclenchée par le plasmon des NPs sous irradiation de lumière UV ou visible par échange énergétique ou transfert d'électrons chauds. Nous avons décrit dans un premier temps, le mécanisme de génération et de transfert des porteurs de charge dans un processus de photocatalyse classique avant d'aborder le cas du couplage NPP/SC. Il ressort en particulier, que le contact électronique entre ces deux matériaux modifie leur diagramme d'énergie respectif et fait apparaitre une nouvelle barrière énergétique dite de Schottky.

Nous avons ensuite présenté les différents diagrammes d'énergie qui résultent de l'interaction entre un métal et un SC et qui varient selon le type de SC. Il ressort en particulier qu'en cas de $TiO_2$ ou de ZnO couplé à des métaux tels que l'or et l'argent, la barrière de Schottky peut être dépassée par excitation de la résonance plasmon dans le visible. Ainsi, l'énergie des électrons excités dans le visible est assez élevée pour permettre leur transfert vers la bande de conduction du SC. Ces électrons sont ensuite utilisés pour la photocatalyse.

Les avantages apportés par la combinaison entre NPP et SC sur les réactions de photodégradation sous irradiation UV et visible ont été discutés. A titre d'exemple, certains photocatalyseurs tels le $TiO_2$ ou le ZnO ne peuvent pas être excités sous irradiation de lumière visible. Ainsi, l'excitation de la NPP couplée à ces photocatalyseurs permet à travers le transfert d'électrons chauds, de les rendre actifs dans le visible.

Nous avons ensuite discuté l'influence des effets plasmoniques sur l'efficacité photocatalytique des nanostructures hybrides du type plasmon/$TiO_2$ ou plasmon/ZnO en contact électronique. En particulier, certaines études dans la littérature s'intéressent à l'effet de confinement de champ proche à l'activité photocatalytique de $TiO_2$ dans le visible. Cependant, le mécanisme suivant lequel le champ confiné se couple au $TiO_2$ reste mal compris. En effet, ce dernier n'absorbe pas dans le visible et ne pourrait pas en conséquence bénéficier d'un transfert d'énergie dans les zones de forte concentration de champ électromagnétique. Il n'est donc pas raisonnable de considérer que le confinement de champ électromagnétique augmente la quantité de photons absorbés par le $TiO_2$ et par conséquent le nombre d'excitions formés, sauf si ce dernier absorbe à la même longueur d'onde d'excitation du plasmon. Ceci est possible lorsque la NPP absorbe dans l'UV.

Tout comme l'effet de confinement de champ, la contribution de l'effet thermique dans la photocatalyse plasmonique dépend du mécanisme de couplage qui existe entre la NPP et le SC. En cas de transfert d'électrons, la génération de chaleur peut être un facteur favorable. Cependant, l'évaluation de l'impact de la température sur le transfert reste très difficile. Parallèlement, la chaleur locale peut contribuer à l'activation de la réaction chimique car simplement la température est un facteur cinétique.

Il ressort finalement de ce chapitre que peu d'études dans la littérature ont été centrées sur l'influence des caractéristiques optiques et dimensionnelles des NPs métalliques en photocatalyse plasmonique. En particulier, l'influence de la taille, la forme des NPPs, la position de la bande de résonance plasmon et les paramètres photoniques est très peu évoquée. En plus la contribution respective des effets thermiques et ceux de transfert électronique, à l'activité catalytique est très peu discutée dans la littérature. Cette problématique sera adressée dans le cadre de cette thèse à travers plusieurs réactions catalytiques à enjeux environnementales et industrielles qui seront présentées aux chapitres 2 et 3 et à travers une approche originale d'étude qui sera proposée au chapitre 4.

# Chapitre II : Oxydation efficace et sélective du glycérol par voie thermoplasmonique à température ambiante

## II.1. Introduction

La biomasse est la 2ème source d'énergie renouvelable dans le monde. On distingue trois sources principales de biomasse : La biomasse ligneuse comme le bois, la biomasse à glucide et la biomasse oléagineuse qui regroupe les plantes riches en lipide. Il existe plusieurs procédés pour transformer la biomasse en forme d'énergie utilisable [131], [132]. La valorisation de la biomasse dépend donc directement de sa nature. Ainsi, il existe trois grandes méthodes de conversion : thermique, biologique et chimique [133]. De nombreuses molécules organiques peuvent être extraites de la biomasse telles que des polysaccharides, des acides ou esters gras, ou du glycérol et bien d'autres molécules. Ces molécules sont dans la plupart des cas polyfonctionnelles et leur valorisation par transformation est devenue un enjeu scientifique majeur dans nos jours. En particulier, le glycérol est le principal sous-produit de biodiesel dont la demande a considérablement augmenté ces dernières années [134]–[137]. Ainsi, durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont été concentrées sur la transformation catalytique de glycérol en produits chimiques plus précieux qui sont utilisés directement comme additifs ou comme matières premières dans un grand nombre d'applications industrielles, y compris la nourriture, les produits de soins personnels et pharmaceutiques, la fabrication de résine alkyde, des polyuréthanes, des additifs pour carburants, des vernis et des composés explosifs [138]–[142].

Plusieurs procédés catalytiques de valorisation catalytique du glycérol ont été étudiés telles que l'oxydation, la réduction, l'halogénation, la déshydratation, la pyrolyse, la réforme, la réduction, l'estérification, l'éthérification, la cyclisation, l'halogénation et la condensation [138], [143], [144]. En particulier, l'oxydation catalytique de glycérol en phase liquide a suscité un grand intérêt. Il s'agit d'une réaction qui peut conduire à un grand nombre de produits oxygénés tels que la 1,3-dihydroxyacétone, l'acide glycérique, l'acide hydroxypyruvique, l'acide tartronique… (cf. Figure II.1). L'oxydation est réalisée en présence d'agents oxydants forts tels que le permanganate de potassium, l'acide nitrique ou l'acide chromique. Cependant ces procédés sont onéreux et génèrent beaucoup de déchets. Actuellement, des agents moins onéreux et plus propres tels que l'air, l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène ont été envisagés dans le cadre de solutions éco-compatibles [139], [145], [146].

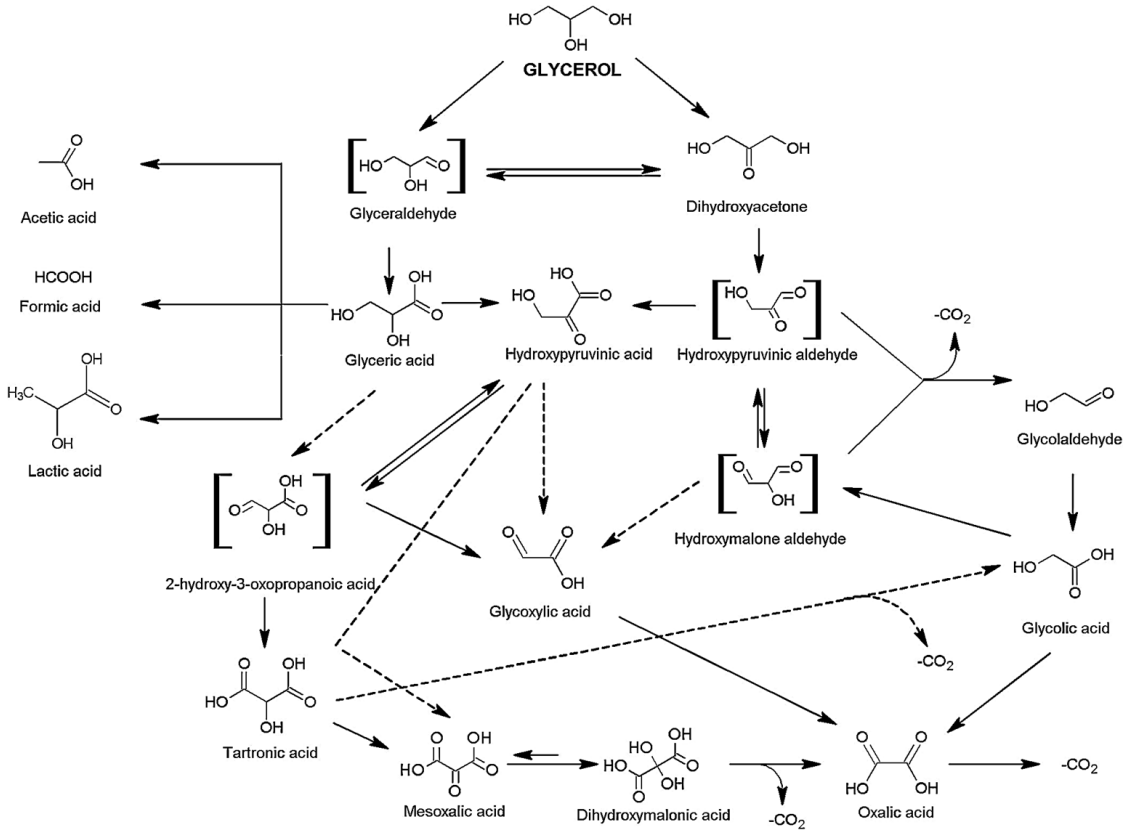



**Figure II.1 :** Produits obtenus lors de la réaction d'oxydation de glycérol [139].

Plusieurs systèmes catalytiques ont été proposés et étudiés pour la valorisation de glycérol. Actuellement la majorité des travaux dans le domaine de l'oxydation partielle de glycérol est basée sur l'utilisation de métaux nobles tels que la platine [147], [148], le palladium [149] et l'or supportés sur des solides ($TiO_2$, ZnO, MgO, Zéolithes…) [150]–[153]. La question de l'activation de glycérol dans des conditions modérées et de l'influence de certains paramètres tels que la concentration, le pH, la température de la réaction et la pression d'oxygène a été abordée. D'autres études ont porté sur l'effet des propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés à base de métal (principalement Pd, Pt ou Au généralement déposés sur le carbone, la silice ou des supports d'alumine) sur les performances catalytiques. Certaines études soulignent que les systèmes catalytiques à base d'or semblent être les plus stables et plus prometteurs comparés à d'autres métaux nobles comme le palladium et le platine [139], [149], [154].

Dans ce cadre, les Nanoparticules d'or (NPOs) possèdent une activité catalytique remarquable. La réactivité chimique des nanoparticules (NPs) et leur capacité à adsorber d'autres espèces chimiques sont directement liées à leur état de surface. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le rapport entre les atomes de surface et ceux de volume augmente considérablement. L'or cristallise dans un système cubique à faces centrées (CFC) où chaque atome de volume est entouré par 12 atomes voisins (nombre de coordination CN = 12). On peut ainsi distinguer 4 types de sites à la surface des NPOs : les atomes sur les faces (111) avec CN = 9, ceux sur les faces (100) avec CN = 8, ceux sur les arêtes entre 2 faces CN = 7 et enfin ceux sur les coins CN

= 6 [155], [156]. Quand la taille des NPs diminue, la proportion de ces derniers types de sites augmente fortement alors que ceux sur les faces planes deviennent proportionnellement moins nombreux. Les NPOs deviennent catalytiquement actives du fait de la présence d'une haute densité de ces sites de basse coordinence. Elles sont utilisées dans plusieurs réactions organiques comme celles d'addition, de cycloaddition, de réarrangements, de cyclisation, d'oxydations de glycérol [145] et de monoxyde de carbone [157] et d'hydrogénations qui ont été examinées par Corma et al. soulignant la vaste gamme d'applications de ces nano-objets dans les procédés chimiques organiques catalytiques [158]. L'activité catalytique des NPOs dépend de leur taille, leur forme, leur dispersion mais également de l'interaction qu'elle peut avoir avec le support.

En plus de leurs propriétés catalytiques, les NPOs possèdent des propriétés optiques et thermiques. En particulier, sous excitation de lumière visible, les NPOs peuvent servir une nano-source intense de chaleur pour catalyser des réactions sans aucune source extérieure de chaleur [63]. Ces propriétés multiples ont été mise à profit récemment pour induire différents types de réactions chimiques tels que l'oxydation des alcools [59], la décomposition de l'eau [60], [61] et l'oxydation catalytique (époxydation de l'éthylène, l'oxydation de CO, l'oxydation de $NH_3$) [62].

Cependant, peu d'études sont centrées sur l'étude de l'activation thermoplasmonique de la réaction d'oxydation de glycérol sous irradiation de la lumière visible. Récemment, cette réaction a été entrainée thermiquement à 90°C et assistée par une irradiation de lumière visible en présence de NPOs supportées sur $SiO_2$ [159]. Les auteurs ont démontré que les NPs d'or et d'or-cuivre supportées sur $SiO_2$ mésoporeux sont capables d'accélérer la réaction d'oxydation de glycérol [159]. Une simple comparaison du taux de conversion obtenu après 5h en présence et en absence d'irradiation montre une contribution plasmonique avec un pourcentage de 17%. Dodekatos et al. ont montré également la possibilité d'assister cette réaction d'oxydation activée thermiquement à 90°C en utilisant une lampe Xe (300 W) pour irradier le milieu réactionnel contenant un catalyseur du type $Au/TiO_2$ [160]. Le taux de conversion a augmenté de 20% grâce à l'irradiation. Même si les auteurs évoquent l'effet de transfert d'électrons chauds entre les NPOs et le $TiO_2$, ils ne discutent pas l'éventuelle contribution de l'effet thermoplasmonique. Par ailleurs, l'irradiation du milieu réactionnel en parallèle de l'activation thermique à 90°C conduit à la formation d'une quantité importante de $CO_2$, offrant donc une faible valorisation possible du glycérol par ces conditions catalytiques.

A notre connaissance, aucune étude reportée dans la littérature aborde la question de l'activation purement plasmonique de cette réaction. En effet, les deux études décrites ci-avant utilisent une source de chaleur externe pour chauffer le milieu réactionnel à 90°C et activer (partiellement ou totalement) ainsi la réaction. L'effet plasmonique est simplement proposé comme une voie supplémentaire pour assister l'oxydation catalytique thermiquement activée.

Comme mentionné précédemment, la réaction d'oxydation de glycérol est une transformation avec un potentiel industriel important. La possibilité d'activer cette réaction par voie purement plasmonique et en absence de toute source de chaleur externe devrait permettre de rendre le processus moins couteux et facilement adaptable. En effet, de manière générale, l'investigation

des effets plasmoniques dans les réactions catalytiques sous lumière visible ouvre la voie vers l'utilisation de la lumière solaire pour amorcer ou accélérer certains processus de transformation industriels présentant des enjeux économiques et environnementaux majeurs.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à la conversion du glycérol par voie purement plasmonique en présence de NPOs d'or supportées. La réaction va être donc amorcée par excitation laser et sans aucune source de chaleur externe (cf. Figure II.2).

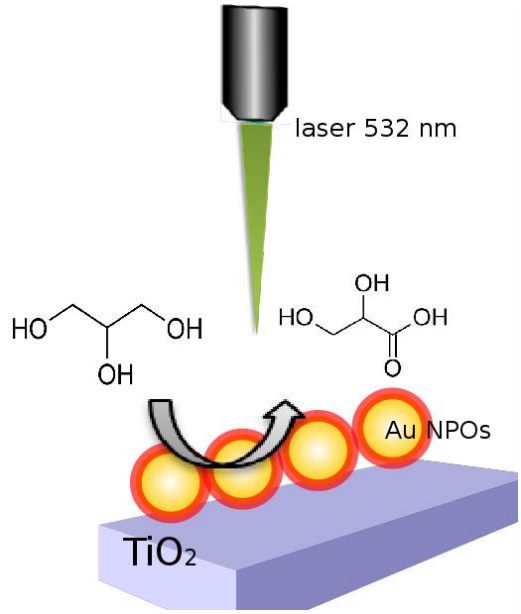



**Figure II.2:** Schéma illustrant notre approche pour activer la réaction d'oxydation de glycérol par voie plasmonique sous irradiation de lumière visible de NPOs supportées.

Pour mener à bien cette étude, nous avons réalisé plusieurs tests de référence dans le but de montrer la faisabilité de notre approche. Ces tests nous ont permis de choisir les conditions optimales afin de réaliser la réaction d'oxydation sous irradiation visible et sans aucune source de chaleur externe. Nous avons ensuite étudié l'influence de certains paramètres clés tels que la puissance du laser et le temps d'exposition au laser, la nature du support des catalyseurs. La mesure de la réactivité des catalyseurs d'oxydation a été réalisés à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de l'Université Lille 1 (Villeneuve d'Ascq).

Dans la partie suivante, nous expliquerons en détails notre approche expérimentale proposée pour étudier cette réaction par voie plasmonique. Nous décrirons en particulier, le montage expérimental, les conditions de chaque test, les caractéristiques des catalyseurs et les techniques utilisées pour étudier l'avancement de la réaction.

## II.2. Partie expérimentale

### II.2.1. Description du milieu réactionnel

Afin de favoriser la réaction par échauffement local de la NPO, trois types de catalyseur commercial ont été testés : $Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$.

Toutes les solutions étudiées ici sont préparées de façon à avoir un rapport NaOH/GLY = 4 pour une concentration en NaOH de 4M et un rapport molaire GLY/Au = 3500. Ces conditions ont été optimisées précédemment à l'UCCS [145]. L'étude expérimentale est effectuée dans un volume de 4 ml. Les mélanges réactionnels sont préparés de la manière suivante : 0.0806 g de glycérol sont dissous dans 3.1 ml d'eau avec 0.9 ml de NaOH (4M) et 46 mg de catalyseur solide. Les échantillons sont barbotés par de l'oxygène. Les mélanges réactionnels préparés sont ensuite excités par un laser vert de marque « Opus ». La puissance est ajustable et peut atteindre le 2.25 W ce qui correspond à 83.7 $W/cm^2$. L'Opus 532 utilisé est un laser à semi-conducteur (DPSS). Les caractéristiques d'Opus 532 utilisé sont mentionnées dans le tableau ci-dessous :

| **Paramètres** | |
|---|---|
| Longueur d'onde | 532 nm |
| Stabilité de puissance | <0.2% RMS |
| Diamètre du faisceau | 1.85 mm ± 0.2 mm |
| Direction de polarisation | Horizontal |
| Classe de laser | Class IV |
| Mode spatial | TEM00 |
| Divergence | <0.5 mrad |

**Tableau II.1 :** Tableau regroupant les différents paramètres du laser Opus 532 utilisé pour les réactions d'oxydation catalytique de glycérol.

Les conditions d'excitation ainsi que la composition de chaque échantillon seront précisées dans chaque étude. Afin de comparer l'activation photonique à l'activation thermique conventionnelle, nous avons effectué pour chaque catalyseur un test à l'aide d'une plaque chauffante. La température de la solution a été fixée à 60°C. Un autre test de référence a été réalisé à température ambiante et sans aucune activation photonique ni thermique (cf. Figure II.3).

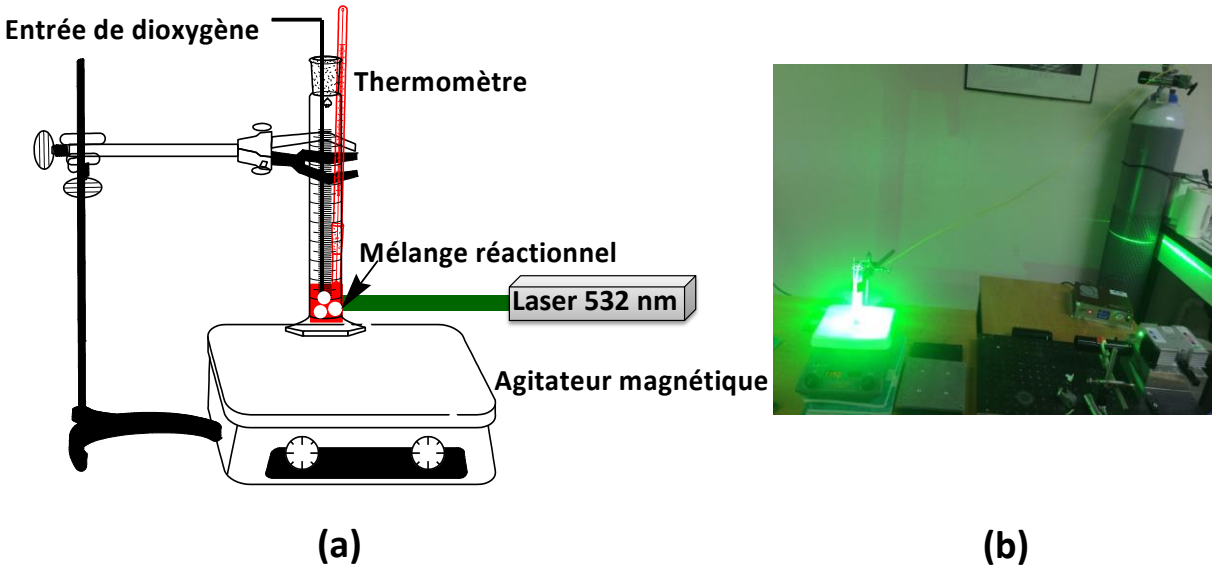



**Figure II.3: (a) :** Schéma illustrant le montage réactionnel utilisé pour les tests effectués sous irradiation laser. **(b) :** Photo du montage réactionnel utilisé pour effectuer les tests sous activation laser.

Dans l'ensemble des tests, plusieurs prélèvements sont effectués et analysés par HPLC afin de suivre la conversion de glycérol en fonction du temps.

### II.2.2. Les caractéristiques des catalyseurs utilisés

Les catalyseurs commerciaux utilisés sont : $Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$. Ils sont distribués par STREM CHEMICALS,Inc. Ils se composent de 1% de NPOs supportées sur des extrudés de dioxyde de titanium (anatase) (BET= 40-50 $m^2/g$), sur des granulés d'oxyde de Zinc (BET= 40-50 $m^2/g$) et sur des extrudés d'oxyde d'aluminium (BET= 200-260 $m^2/g$) respectivement. La taille des NPOs est de l'ordre de 2 à 3 nm (données du fabricant). Les catalyseurs ont une couleur violette foncée. La bande de résonance plasmon des NPOs se situe aux alentours de 532 nm (cf. Figure II.4).

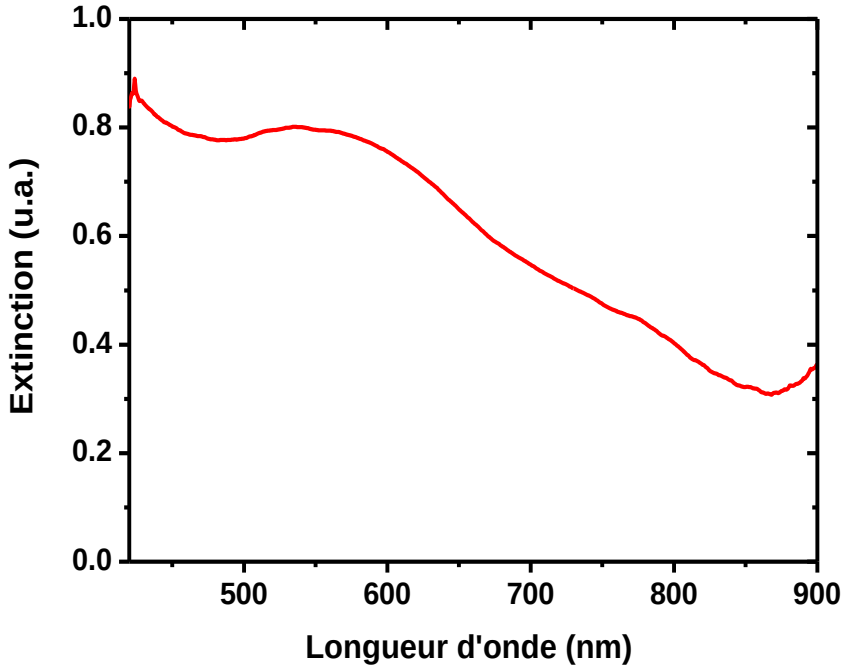



**Figure II.4 :** Spectre d'extinction du catalyseur Au/$TiO_2$ obtenu par réflexion montrant un maximum de résonnance autour de 532 nm.

### II.2.3. Analyse des échantillons par Chromatographie en phase liquide (HPLC)

Dans tous les tests réalisés, des prélèvements de la phase liquide sont effectués de façon systématique à différents temps de la réaction. Le liquide ainsi prélevé est ensuite neutralisé par de l'acide sulfurique avant d'être analysé par HPLC. En particulier, nous avons utilisé pour l'analyse un HPLC de marque "Agilent 1200" qui utilise l'acide sulfurique comme phase mobile. La phase mobile est préparée à partir de l'acide sulfurique (0.25 M), de l'eau purifiée et d'une solution de $CH_3CN$. La colonne est remplie par une fine granulométrie Rezex ROA-Acide organique $H^+$ (300×7.8 mm). Pour chaque analyse, l'appareil prélève 20µL automatiquement. L'HPLC est équipé aussi d'un détecteur UV-visible qui mesure l'absorption de la lumière par les produits à la sortie de de la colonne. Le principe d'analyse est basé sur le temps de rétention de chaque composé. Par conséquent, chaque composé a une interaction spécifique avec la colonne de l'HPLC qui conduit à une différence de temps de rétention entre les différents produits. L'appareil est relié aussi à un ordinateur qui utilise le logiciel "ChemStation.". Ce dernier permet d'analyser les spectres obtenus. La Figure II.5 représente un exemple des chromatogrammes obtenus.

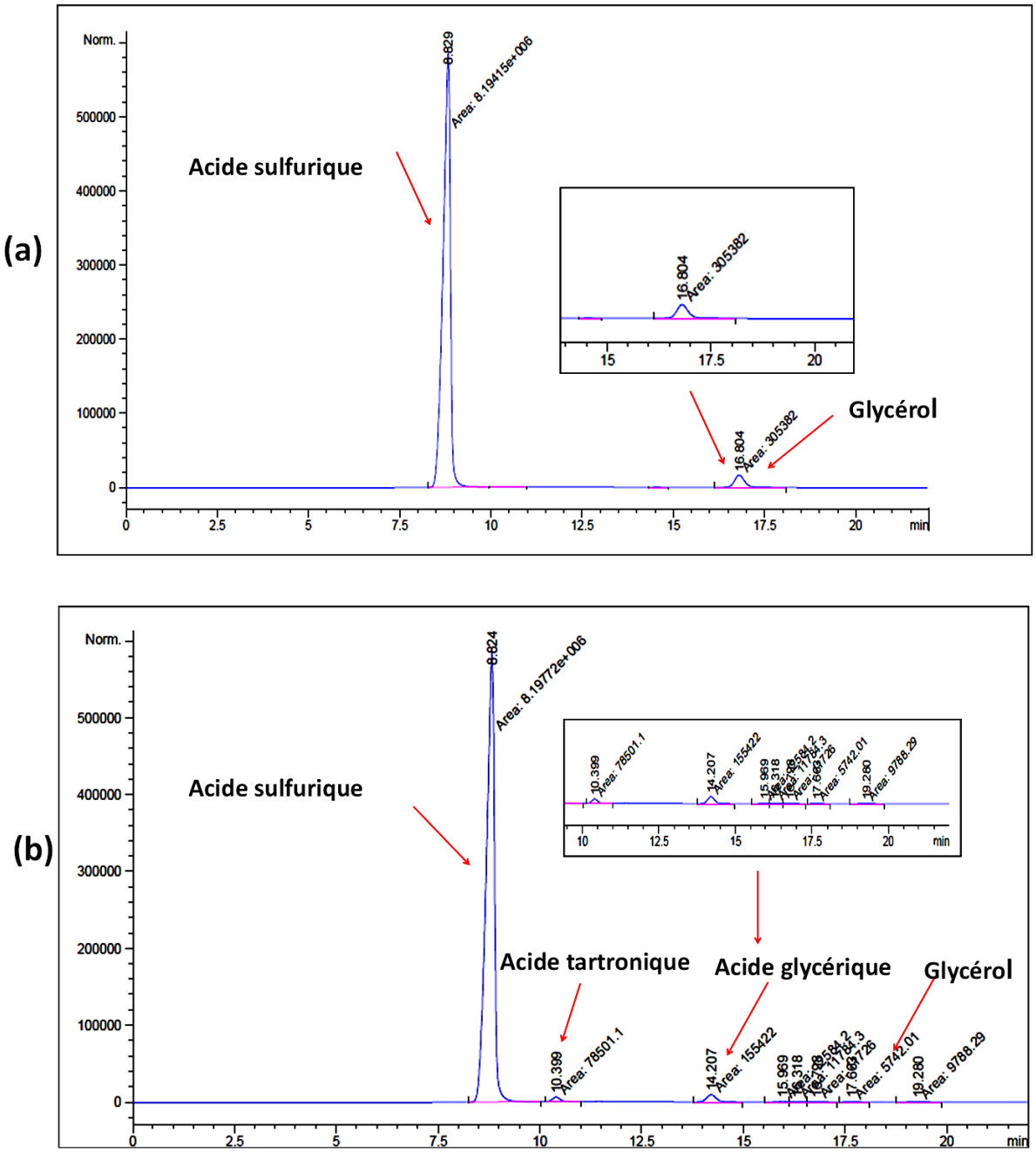



**Figure II.5:** Exemple d'un chromatogramme obtenu pour un mélange de réaction d'oxydation de glycérol **(a)** avant irradiation pour t=0 **(b)** après 2 heures d'excitation.

Le chromatogramme est ensuite analysé et les produits obtenus sont identifiés grâce à leur temps de rétention caractéristique. L'air de pic est ensuite intégré afin de calculer la concentration de chaque produit à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Le calcul de la conversion, de la sélectivité, de la productivité et du bilan de carbone est réalisé en utilisant les formules suivantes :

$$\% \text{ Conversion de glycérol à l'instant t} = \frac{C_{glycérol(0)} - C_{glycérol(t)}}{C_{glycérol\,(0)}} . 100 \qquad \textbf{(Formule II.1)}$$

% Sélectivité de produit i à l'instant t $= \frac{C_{i\,(t)}}{\sum_i^t c_i} . 100$ **(Formule II.2)**

% Productivité de produit i à l'instant t $= \text{Sélectvité} * \text{Conversion} * 100$ **(Formule II.3)**

% de bilan de carbone à l'instant t $= \frac{3.C_{glycérol\,(t)} + \sum_i n_i . C_{i(t)}}{3.C_{glycérol\,0}} . 100$ **(Formule II.4)**

Avec $C_{glycérol(0)}$ est la concentration initiale de glycérol, $C_{glycérol(t)}$ est la concentration de glycérol à l'instant t, $C_{i\,(t)}$ est la concentration de produit i obtenu à l'instant t et $n_i$ est le nombre d'atomes de carbone constituant un produit i.

Dans la partie suivante, nous présenterons les différents tests effectués ainsi que les résultats obtenus.

## II.3. Activation photonique de la réaction d'oxydation catalysée du glycérol

La réaction d'oxydation du glycérol se produit généralement par activation thermique à une température supérieure à 60°C et en présence de catalyseur [139]. L'objectif ici est de montrer la faisabilité de cette réaction sans aucune source externe de chaleur en profitant de l'effet photothermique qui résulte de l'excitation de la résonance de plasmon de surface des NPOs. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs expériences afin de mettre en évidence le rôle de l'échauffement plasmonique. Les différents tests effectués avec leurs conditions expérimentales sont regroupés dans le Tableau II.2:

| Test | Ech. n° | | | Activation | Puissance (W) | Température (°C) | Solide | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | | | Photonique | 2.25 | 22 | - | | |
| 2 | 2a | 2b | 2c | - | 0 | 22 | $Au/TiO_2$ | Au/ZnO | $Au/Al_2O_3$ |
| 3 | 3a | 3b | 3c | Photonique | 2.25 | 22 | $TiO_2$ | ZnO | $Al_2O_3$ |
| 4 | 4a | 4b | 4c | Thermique | 0 | 60 | $Au/TiO_2$ | Au/ZnO | $Au/Al_2O_3$ |
| 5 | 5a | 5b | 5c | Photonique | 2.25 | 22 | $Au/TiO_2$ | Au/ZnO | $Au/Al_2O_3$ |

**Tableau II.2 :** Les différentes conditions expérimentales utilisées pour la réaction d'oxydation de glycérol. Conditions de réaction : 0.3 M de glycérol, NaOH/glycérol=4 (rapport molaire), pression atmosphérique, glycérol/Au=3500.

La Figure II.6 résume les résultats de ces expériences comparatives.

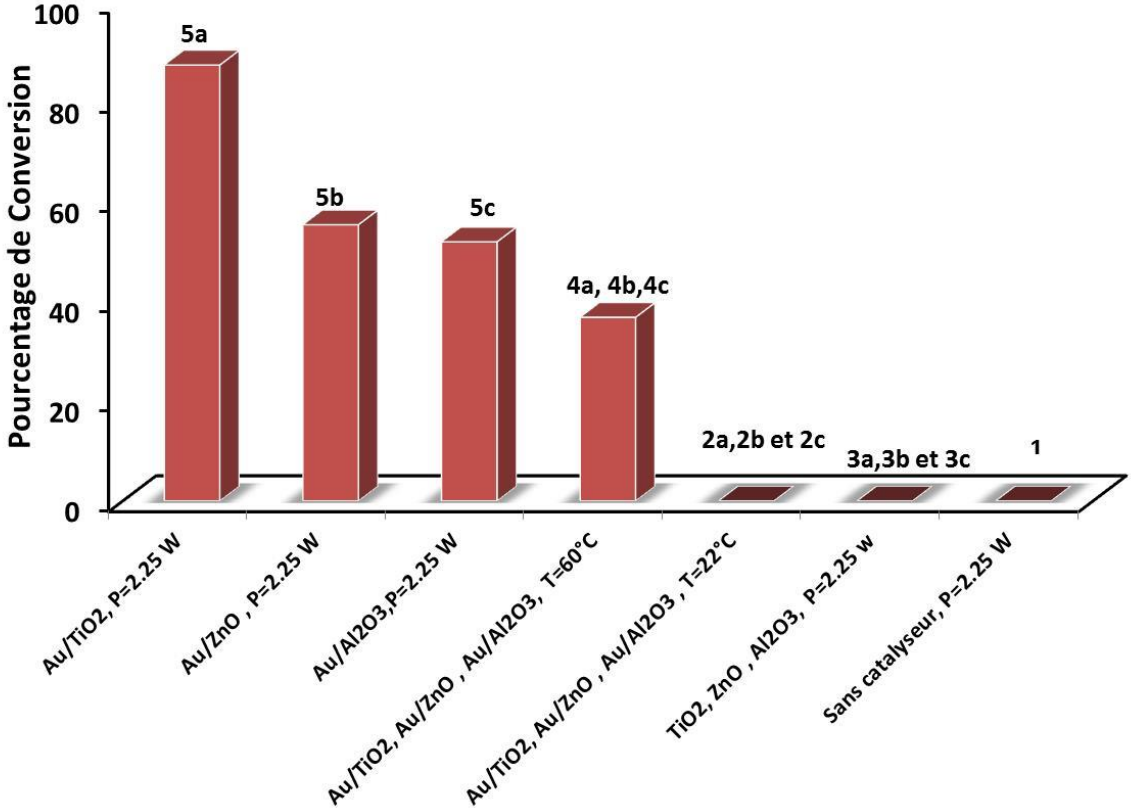



**Figure II.6:** Les différentes expériences réalisées pour mettre en évidence la faisabilité de l'approche thermoplasmonique pour l'oxydation de glycérol par activation photonique et sans aucune source externe de chaleur.

Les échantillons 1, 2a, 2b et 2c montrent un taux de conversion non détectable ou nul. Ce comportement est attendu étant donné l'absence de catalyseur pour le premier et d'activation pour les 3 autres. Le taux de conversion est également négligeable pour les échantillons 3a, 3b et 3c malgré l'activation laser à 2.25 W. Ce résultat s'explique par l'absence de NPOs qui apportent les sites actifs nécessaire à la réaction. Par ailleurs, les 3 supports n'absorbent pas dans le visible ce qui empêche toute activité catalytique de ces derniers.

Le taux de conversion de glycérol est de 37 %, 31% et 31% en présence des trois catalyseurs (échantillons 4a, 4b et 4c respectivement), lorsque la réaction est conduite sous activation thermique conventionnelle à 60°C (test n°4). Ce taux augmente nettement lorsque la réaction est activée par laser (test n°5) pour atteindre 88 % dans le cas du catalyseur Au/$TiO_2$. Cette activité catalytique peut être attribuée à la chaleur générée localement à la surface des NPOs suite à l'excitation de leur bande de résonance plasmon.

Pour confirmer cette hypothèse, la température a été mesurée au cours de l'irradiation à 2.25 W des échantillons 1, 3a, 3c, 5a, 5b et 5c. L'évolution de la température globale du système en fonction du temps pour ces échantillons est présentée dans la Figure II.7. Ce graphe montre que la température des milieux 1, 3a et 3c, n'augmente que très légèrement après 30 minutes

d'irradiation. Ceci indique l'absence de la réponse photothermique lors de l'excitation à la lumière visible de ces milieux qui ne contiennent pas de NPOs. En revanche, une augmentation de la température de 22°C à 60°C a été observée après 30 min d'excitation laser à 2.25 W en présence des catalyseurs Au/$TiO_2$, Au/ZnO et Au/$Al_2O_3$. Cette augmentation de température est donc attribuée aux NPOs qui sont responsables de l'absorption de photons incidents. Suite à cette absorption, le gaz d'électrons se chauffe et une diffusion de la chaleur prend place grâce à l'interaction électron-électron. Cette étape est suivie par une interaction électron-phonons où les électrons se refroidissent ce qui conduit à une diffusion de chaleur vers la surface de la particule et entraine ainsi une augmentation de la température du milieu réactionnel [22], [161]. L'origine de la chaleur locale générée à la surface de la particule plasmonique ainsi que les différents facteurs qui peuvent l'influencer ont été expliqués dans la section I.3.2 du chapitre 1.

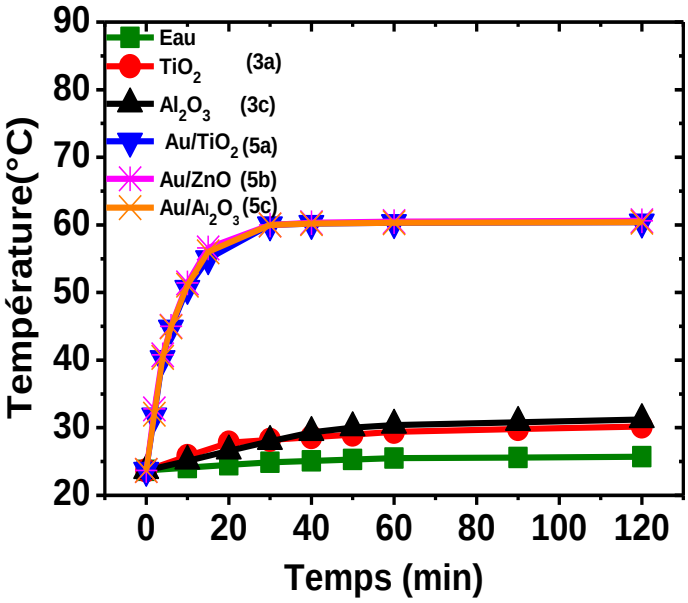



**Figure II.7 :** La variation de la température en fonction du temps durant l'excitation laser à 2.25W des échantillons 1 (sans catalyseur), 3a ($TiO_2$), 3c ($Al_2O_3$), 5a (Au/$TiO_2$), 5b (Au/ZnO) et 5c (Au/$Al_2O_3$).

Une autre observation qui révèle l'influence de la température locale des NPOs sur la réaction d'oxydation est la différence en taux de conversion entre l'activation photonique et l'activation thermique conventionnelle. En effet, bien que la température moyenne de la réaction soit la même dans les deux expériences, le laser conduit à un taux de conversion de 88% alors que la plaque chauffante permet de convertir uniquement 37% de glycérol. La principale différence entre les deux tests provient de la température locale des NPOs excitées qui doit être nettement plus élevée que la température moyenne de la solution.

Dans la section suivante, nous allons étudier pour chaque support l'influence de la puissance de laser sur le taux de conversion, la productivité et la sélectivité.

## II.4. Effet de la puissance du laser

### II.4.1. Influence de la puissance du laser sur le taux de conversion

#### *II.4.1.1. Etude du système Au/TiO₂*

La Figure II.8 (a) présente le pourcentage de conversion de glycérol en fonction du temps et pour 3 puissances d'irradiation différentes. Le profil de conversion obtenue sous activation thermique conventionnelle à 60°C y est également représenté. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau II.3:

| Echantillon n° | Activation | Puissance (W) | Température (°C) | Solide |
|---|---|---|---|---|
| **4-a** | Thermique | **-** | **60** | $Au/TiO_2$ |
| **5-a** | Photonique | **2.25** | **22** | $Au/TiO_2$ |
| **6-a** | Photonique | **1. 50** | **22** | $Au/TiO_2$ |
| **7-a** | Photonique | **0.75** | **22** | $Au/TiO_2$ |

**Tableau II.3** : Les différentes conditions expérimentales utilisées pour l'étude du système $Au/TiO_2$. Conditions de réaction : 0.3 M de glycérol, NaOH/glycérol =4 (rapport molaire), pression atmosphérique, glycérol /Au=3500.

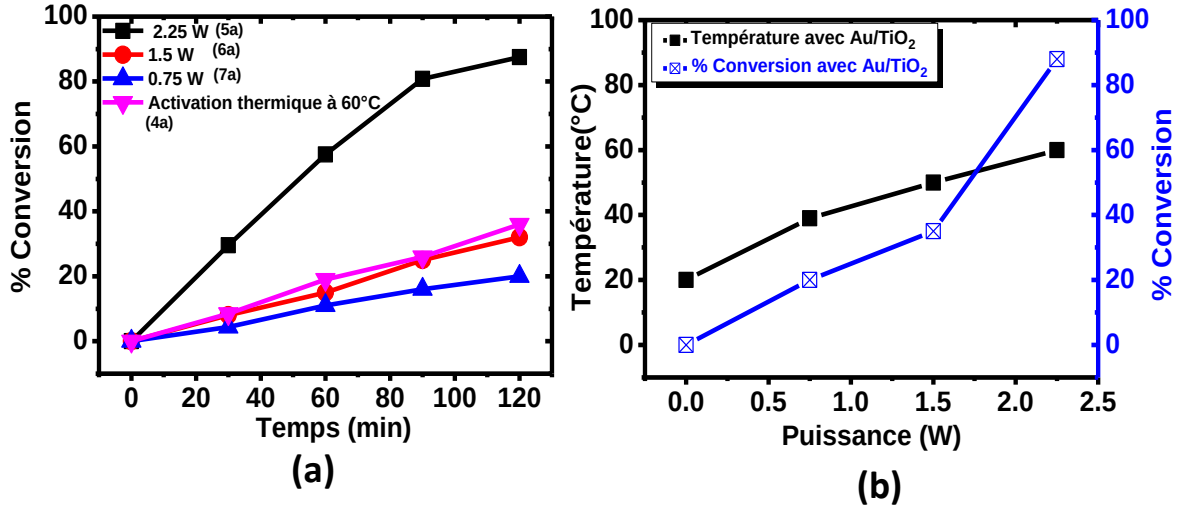



**Figure II.8 : (a) :** Profil de conversion obtenu en fonction d'$Au/TiO_2$. **(b) :** Evolution de la température du milieu (axe de gauche) et de la conversion de glycérol (axe de droite) après 2h d'irradiation en fonction de la puissance de laser.

Les résultats obtenus montrent clairement que pour une faible valeur de puissance (0.75W), la conversion après 2h est seulement de 20%. Ce taux passe à 35% lorsque la puissance est multipliée par 2 et atteint le 88% à 2.25W. Il est donc clair que le taux de conversion augmente avec l'énergie incidente du laser.

On peut remarquer aussi que la variation de la conversion en fonction du temps est linéaire pour 0.75 W et 1.50 W. En revanche, pour 2.25 W on observe une variation linéaire jusqu'à 90 min suivie d'une inflexion. Ce changement peut s'expliquer par un changement de régime cinétique dû à la diminution de la quantité de glycérol.

La température moyenne de la solution réactionnelle lors de l'illumination laser est également mesurée. Elle atteint 37°C, 50°C et 60°C après 2h à 0.75W, 1.50W et 2.25W respectivement. L'évolution de la température du milieu ainsi que la conversion de glycérol après 2h d'irradiation en fonction de la puissance de laser est tracée en Figure II.8 (b).

Dans le cas d'Au/$TiO_2$, deux observations peuvent être relevées :

1- La température moyenne dans la solution augmente avec la puissance du laser. Le taux de conversion semble suivre linéairement l'évolution de la température pour la gamme de puissance entre 0 et 1.50W et augmente plus rapidement à 2.25W ;
2- Il est intéressant de noter que la courbe de conversion sous activation thermique conventionnelle à 60°C est très similaire à celle observée à 1.50W malgré le fait que l'échauffement plasmonique conduit à une température moyenne inférieure, de l'ordre de 50°C.

Pour tenter de trouver une explication à ces comportements, nous avons étudié d'autres catalyseurs possédant la même phase active (NPOs) mais une nature de supports différents.

#### *II.4.1.2. Etude du système Au/ZnO*

La Figure II.9 (a) présente la conversion de glycérol obtenue en fonction du temps et pour 3 puissances d'irradiation différentes. Le profil de conversion obtenue sous activation thermique conventionnelle à 60°C y est également représenté. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau II.4:

| Echantillon n° | Activation | Puissance (W) | Température (°C) | Solide |
|---|---|---|---|---|
| **4-b** | Thermique | **-** | **60** | Au/ZnO |
| **5-b** | Photonique | **2.25** | **22** | Au/ZnO |
| **6-b** | Photonique | **1. 50** | **22** | Au/ZnO |
| **7-b** | Photonique | **0.75** | **22** | Au/ZnO |

**Tableau II.4 :** Les différentes conditions expérimentales utilisées en présence du système Au/ZnO. Conditions de réaction : 0.3 M de glycérol, NaOH/glycérol =4 (rapport molaire), pression atmosphérique, glycérol/Au=3500.

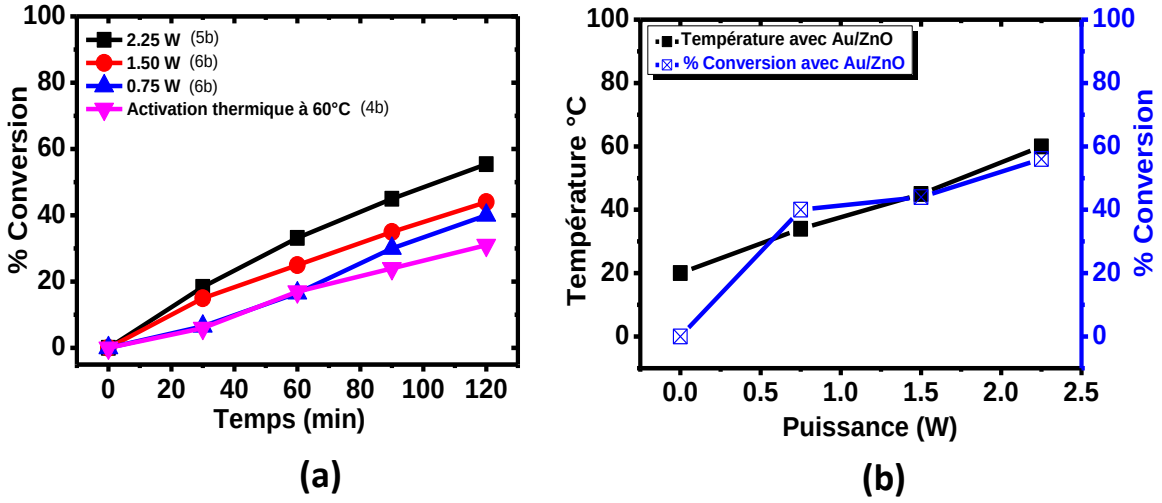



**Figure II.9: (a) :** Conversion du glycérol obtenue en fonction du temps pour différents mode d'activation présence d'Au/ZnO. **(b) :** Evolution de la température du milieu (axe de gauche) et conversion de glycérol (axe de droite) après 2h d'irradiation en fonction de la puissance de laser.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de conversion augmente avec la puissance d'irradiation. En effet, en présence d'Au/ZnO, 40% de glycérol est convertit à 0.75W et après 2 heures d'irradiation. Ce taux augmente à 4% à 1.50 W et jusqu'à 16% à 2.25W.

La température moyenne de la solution de 60°C, 45°C et 34°C respectivement à 2.25W, 1.50 W et 0.75 W. L'évolution de la température du milieu ainsi que la conversion de glycérol après 2h d'irradiation en fonction de la puissance de laser est tracée en Figure II.9 (b). L'évolution de la température suit la même tendance qu'avec le système Au/$TiO_2$. Ce comportement est attendu étant donné que l'échauffement du milieu est induit par absorption de photons par les NPOs dont la quantité est sensiblement la même. En revanche, l'évolution de la conversion en fonction de la puissance du laser ne suit pas la même tendance que l'évolution de la température moyenne de la solution. Il est également intéressant de noter que la courbe de conversion sous activation thermique conventionnelle à 60°C se situe en dessous de celle obtenue à 1.50W (activation photonique) malgré le fait que l'échauffement plasmonique conduit à une température moyenne de l'ordre de 45°C. Cette différence de comportement entre l'activation thermique conventionnelle et l'activation photonique illustre bien la contribution de l'effet thermoplasmonique local dans cette réaction d'oxydation catalytique.

#### *II.4.1.3. Etude du système Au/$Al_2O_3$*

La Figure II.10 (a) présente le pourcentage de conversion de glycérol en fonction du temps et pour 3 puissances d'irradiation différentes. Le profil de conversion obtenue sous activation thermique conventionnelle à 60°C y est également représenté. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau II.5:

| Echantillon n° | Activation | Puissance (W) | Température (°C) | Solide |
|---|---|---|---|---|
| **4-c** | Thermique | **-** | **60** | $Au/Al_2O_3$ |
| **5-c** | Photonique | **2.25** | **22** | $Au/Al_2O_3$ |
| **6-c** | Photonique | **1. 50** | **22** | $Au/Al_2O_3$ |
| **7-c** | Photonique | **0.75** | **22** | $Au/Al_2O_3$ |

**Tableau II.5 :** Les différentes conditions expérimentales utilisées pour l'étude du système $Au/Al_2O_3$. Conditions de réaction : 0.3 M de glycérol, NaOH/glycérol=4 (rapport molaire), pression atmosphérique, glycérol/Au=3500.

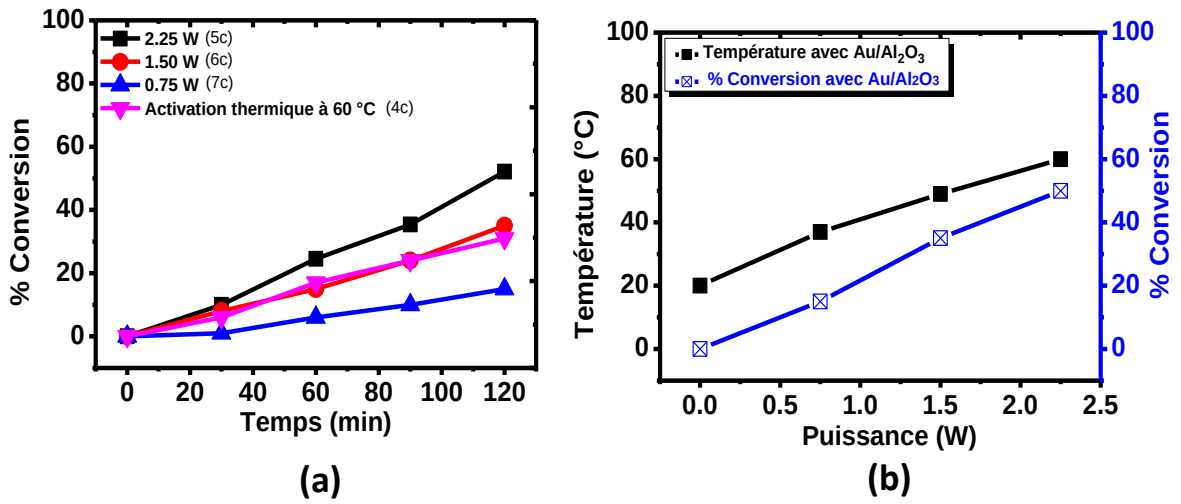



**Figure II.10: (a) :** Conversion en fonction du temps pour différents modes d'activation d'$Au/Al_2O_3$. **(b) :** Evolution de la température du milieu (axe de gauche) et conversion de glycérol (axe de droite) après 2h d'irradiation en fonction de la puissance de laser.

Le pourcentage de conversion de glycérol augmente avec le temps ainsi qu'avec la puissance d'irradiation. Après 2h d'irradiation, ce pourcentage passe de 15% à 35% puis à 52% avec 0.75W, 1.50 W et 2.25W respectivement. Dans la gamme de puissances testées, une corrélation entre la température moyenne de la solution (37°C, 49°C et 60°C) et la conversion après 2h a été observée (cf. Figure II.10).

Comme avec les deux systèmes précédents, on peut noter que la courbe de conversion obtenue par activation thermique conventionnelle à 60°C est nettement en dessous de celle obtenue par activation photonique à 2.25W, cette dernière puissance produisant un échauffement plasmonique qui permet d'atteindre 60°C en moyenne dans toute la solution. Ceci montre le rôle important joué par la NPO qui agit à la fois comme un catalyseur et une nano-source intense de chaleur. Cependant, une différence nette de comportement entre les trois supports a été observée. Notamment, la température ne semble pas être le facteur unique qui influence la conversion pour $Au/TiO_2$ et Au/ZnO contrairement à $Au/Al_2O_3$. Ainsi, la question qui subsiste est celle du rôle joué par le support et surtout son interaction avec les NPOs. Afin de tenter de trouver une explication, nous allons dans un premier temps confronter les 3 supports entre eux en termes de conversion, de productivité et de sélectivité.

## II.5. Etude de l'influence de la nature du catalyseur

Les données de conversion obtenues précédemment en présence des trois supports catalytiques sont récapitulées dans la Figure II.11. Le bilan de carbone pour chaque test y est également représenté.

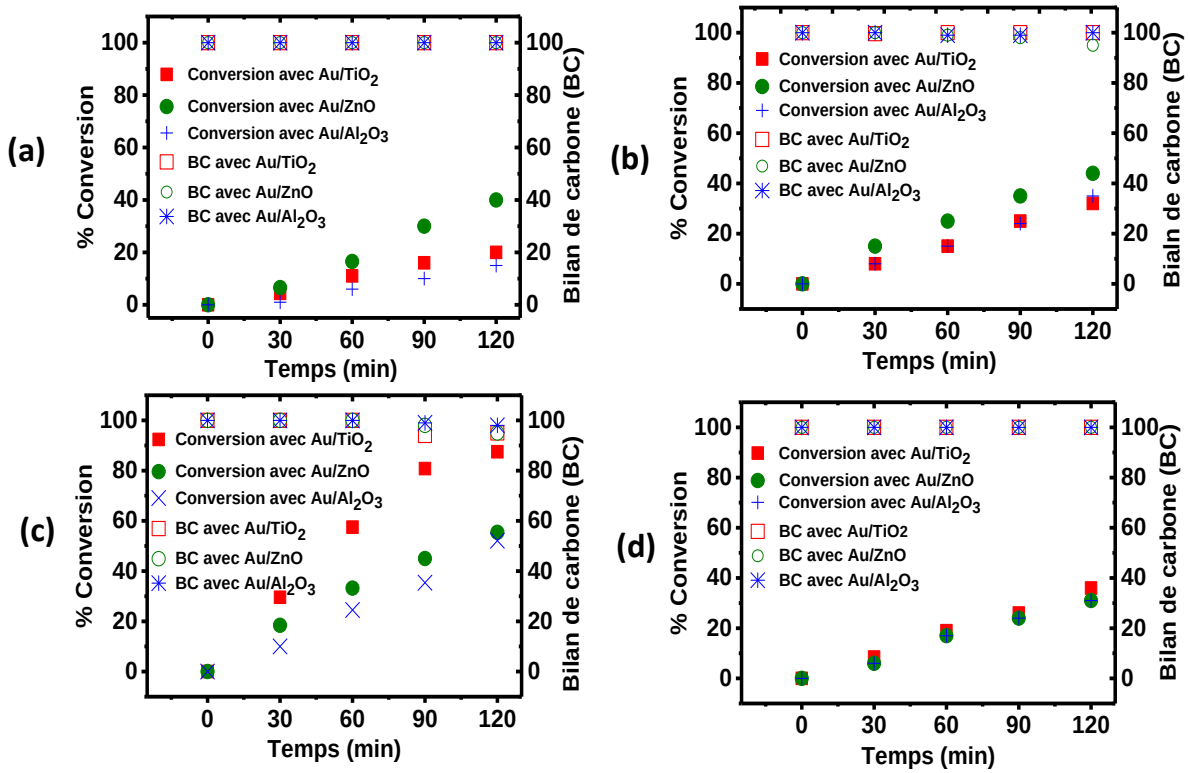



**Figure II.11 :** Variation du taux de conversion de glycérol et le bilan de carbone de la réaction en fonction du temps durant l'excitation laser pour les échantillons **(a)** 7a ($Au/TiO_2$), 7b (Au/ZnO), 7c ($Au/Al_2O_3$) avec 0.75 W **(b)** 6a ($Au/TiO_2$), 6b (Au/ZnO), 6c ($Au/Al_2O_3$) avec 1.50 W **(c)** 5a ($Au/TiO_2$), 5b (Au/ZnO), 5c ($Au/Al_2O_3$) avec 2.25 W et sous activation thermique conventionnelle à 60°C 4a ($Au/TiO_2$), 4b (Au/ZnO), 4c ($Au/Al_2O_3$) **(d).**

La Figure II.11 (d) montre que sous activation thermique conventionnelle à 60°C, les 3 supports catalytiques utilisés donnent sensiblement le même profil de conversion en fonction du temps. En revanche, sous activation laser, les profils de conversion sont différents en fonction de la nature du support. Ainsi, le catalyseur Au/ZnO est plus actif à 0.75W et 1.50W. En revanche, le catalyseur $Au/TiO_2$ est de loin le plus active à 2.25W.

Une étude rigoureuse du bilan de carbone montre qu'il n'est pas complet pour les tests menés à 2.25W. Il est de 95% pour $Au/TiO_2$ et Au/ZnO et de 98% pour $Au/Al_2O_3$ après 2h. Ceci révèle la possibilité d'une oxydation totale d'une faible quantité de glycérol jusqu'à formation de $CO_2$ qui n'est pas détecter et par conséquent dont la contribution carbone n'est donc pas comptabilisée.

De plus, l'hypothèse d'une activation purement photothermique ne peut expliquer, le comportement d'Au/$TiO_2$ et d'Au/ZnO. En effet, les trois supports contiennent la même quantité de NPOs ayant la même taille. Le milieu réactionnel reçoit donc la même quantité de photons, la puissance d'irradiation étant la même dans chaque test. Ceci a été confirmé par une dynamique d'échauffement thermoplasmonique très similaire pour les trois supports (cf. Figure II.7). On doit donc s'attendre à une conversion similaire entre les 3 types de catalyseurs. Mais ce n'est pas le cas. Ceci indique qu'un effet autre que celui de la génération de chaleur par échauffement thermoplasmonique contribue à la réaction.

Les $TiO_2$ et ZnO sont des Semi-Conducteurs dont la bande interdite est de l'ordre de 3.2 eV et 3.3 eV respectivement. Un transfert d'électrons chauds entre le niveau de fermi de l'or et la bande de conduction du SC est donc envisageable. Ce phénomène de transfert a été reporté dans la littérature dans le cadre de la dégradation photocatalytique de certains polluants organiques et colorants [11], [106]. Dans notre cas, le comportement de la réaction en présence d'Au/$TiO_2$ à forte puissance et celui d'Au/ZnO à faible puissance semblent conduire à une telle hypothèse. En effet, à la surface des NPOs excitées, il existe de nombreux électrons libres qui sont très dynamiques et dans un niveau d'énergie élevé qui est supérieur à celui de la bande de conduction de $TiO_2$ et de ZnO. Ceci rend possible le transfert de ces électrons chauds vers la bande de conduction de ces matériaux. Les électrons ainsi transférés seraient utilisés par le $TiO_2$ ou le ZnO pour la génération de radicaux et ensuite l'oxydation de glycérol. Le transfert est d'autant plus important que le niveau énergétique de la bande de conduction est faible. Ainsi, l'alumine qui est considérée comme un isolant car possède une bande interdite de 5 eV ne peut pas se coupler avec les NPOs excitées. On peut donc exclure la contribution du phénomène de transfert d'électrons chauds entre les NPOs et l'$Al_2O_3$. Par conséquence, le facteur primordial dont dépend la cinétique de la réaction avec Au/$Al_2O_3$ est la chaleur générée à la surface des NPOs qui augmente avec le nombre de photons absorbés par ces dernières. Ceci explique donc la corrélation observée avec ce support entre la conversion et la température moyenne de la solution. Ainsi, le phénomène de photocatalyse plasmonique pourrait expliquer l'activité catalytique exaltée d'Au/$TiO_2$ et d'Au/ZnO à certaines puissances, par rapport au système Au/$Al_2O_3$ [162], [163].

L'oxydation des alcools par voie photocatalytique a été déjà reportée dans la littérature. Tomita et al. ont montré une décomposition complète du 2-propanol en $CO_2$ en présence de $TiO_2$ sous lumière UV [164]. Dodekatos et al. ont utilisé le système Au/$TiO_2$ pour la conversion complète de glycérol en $CO_2$ sous lumière UV. La contribution de la photocatalyse plasmonique à l'oxydation catalytique des alcools a été également discutée par le même groupe qui a utilisé l'Au/$TiO_2$ pour convertir le glycérol sous lumière visible en même temps que l'activation thermique conventionnelle à 90 °C [160]. Dans le cadre de notre étude nous utilisons le même système catalytique sous lumière visible mais sans activation thermique. Ainsi, en se basant sur nos résultats et ceux de la littérature, nous pouvons supposer que le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation avec Au/$TiO_2$ et Au/ZnO résulte de la contribution de deux effets physiques qui sont générés sous irradiation de lumière visible qui sont la génération de chaleur à la surface des NPOs et le transfert d'électrons chauds vers le SC.

### II.5.1. Etude du comportement catalytique des catalyseurs

Afin d'étudier l'effet de l'irradiation laser sur la sélectivité des catalyseurs, les résultats obtenus par activation photonique sont confrontés à ceux obtenus par activation thermique conventionnelle à 60°C.

La Figure II.12 présente le rendement des principaux produits détectés en fonction du temps obtenue par activation photonique (a, b et c) et par activation thermique conventionnelle à 60°C (d) en présence d'Au/$TiO_2$.

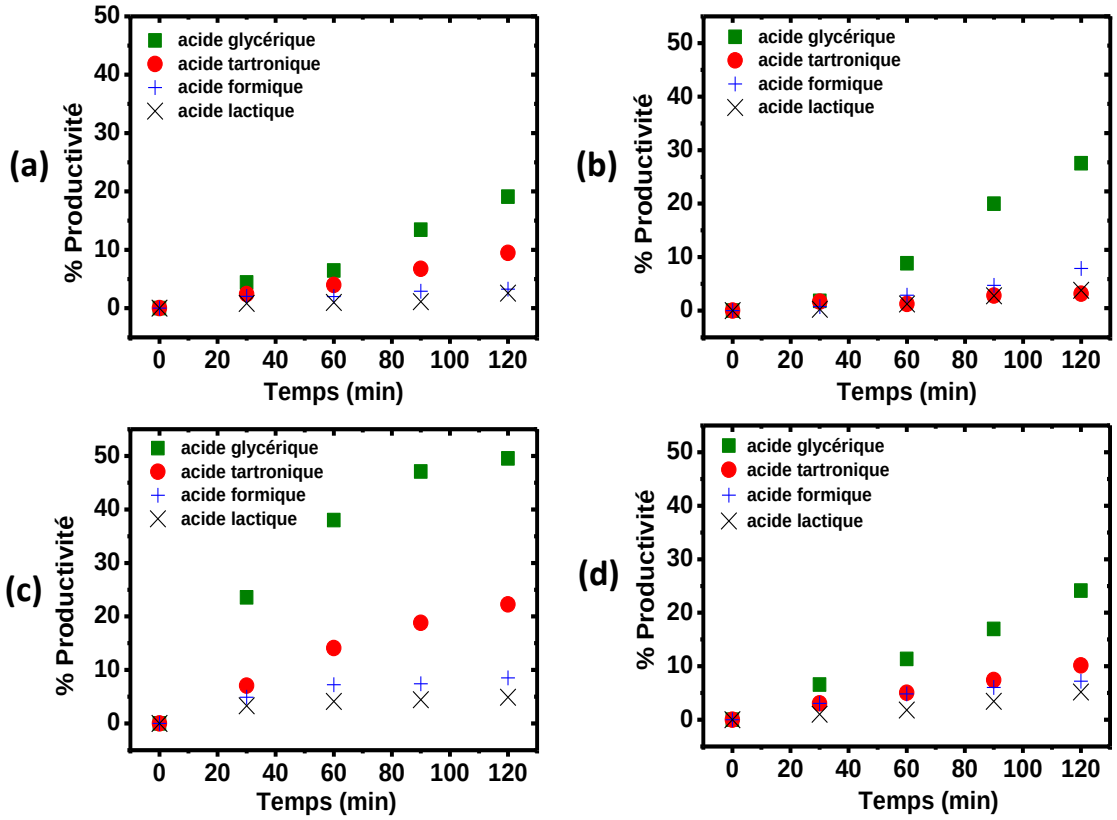



**Figure II.12 :** Variation du rendement des différents produits d'oxydation en fonction du temps en présence d'Au/$TiO_2$, pour plusieurs puissances d'irradiation **(a)** 0.75 W **(b)** 1.50 W **(c)** 2.25W et sous activation thermique conventionnelle à 60°C **(d)**.

Les résultats montrent que les rendements augmentent en fonction du temps de réaction, quel que soit la puissance, le mode d'activation et le produit observé. De plus, ces résultats montrent aussi que l'acide glycérique se forme préférentiellement quel que soit la puissance de laser et le type d'activation. Son rendement après 2h de réaction est de 19% pour une puissance de 0.75W, 27% pour 1.50W et 50% pour 2.25W et enfin 24% pour 60°C.

Le rendement en acide lactique reste de l'ordre de 5%. Le rendement en acide formique ne dépasse pas le 10%. Quant à l'acide tartronique, bien que son rendement augmente avec le temps, il ne suit pas étonnamment la même tendance que les autres produits. En effet, lorsque

la puissance passe de 0.75W à 1.50W son rendement diminue (de 10% à 3%) et augmente ensuite de manière significative à 2.25W (de 3% à 22%).

La Figure II.13 montre le rendement de chaque produits en fonction du temps de réaction obtenue par activation photonique (a, b et c) et par activation thermique à 60°C (d) du catalyseur Au/ZnO. D'une manière générale, la productivité augmente avec le temps. On peut remarquer que l'acide tartronique et glycérique présentent une productivité relativement élevée (24% et 25% respectivement) par rapport aux 2 autres puissances et même par rapport à l'activation thermique à 60°C (19% et 17% respectivement). Il est intéressant de noter que le rendement de ces deux produits est presque la même quel que soit la puissance, le temps de réaction et le type d'activation. Ce comportement est observé uniquement avec le système Au/ZnO et est par conséquence spécifique à la nature du support catalytique particulièrement ses propriétés de surface. En effet, l'oxyde de Zinc possède des sites basiques capables d'adsorber les molécules acides à l'inverse de $TiO_2$ qui ne présente que des sites acides [165].

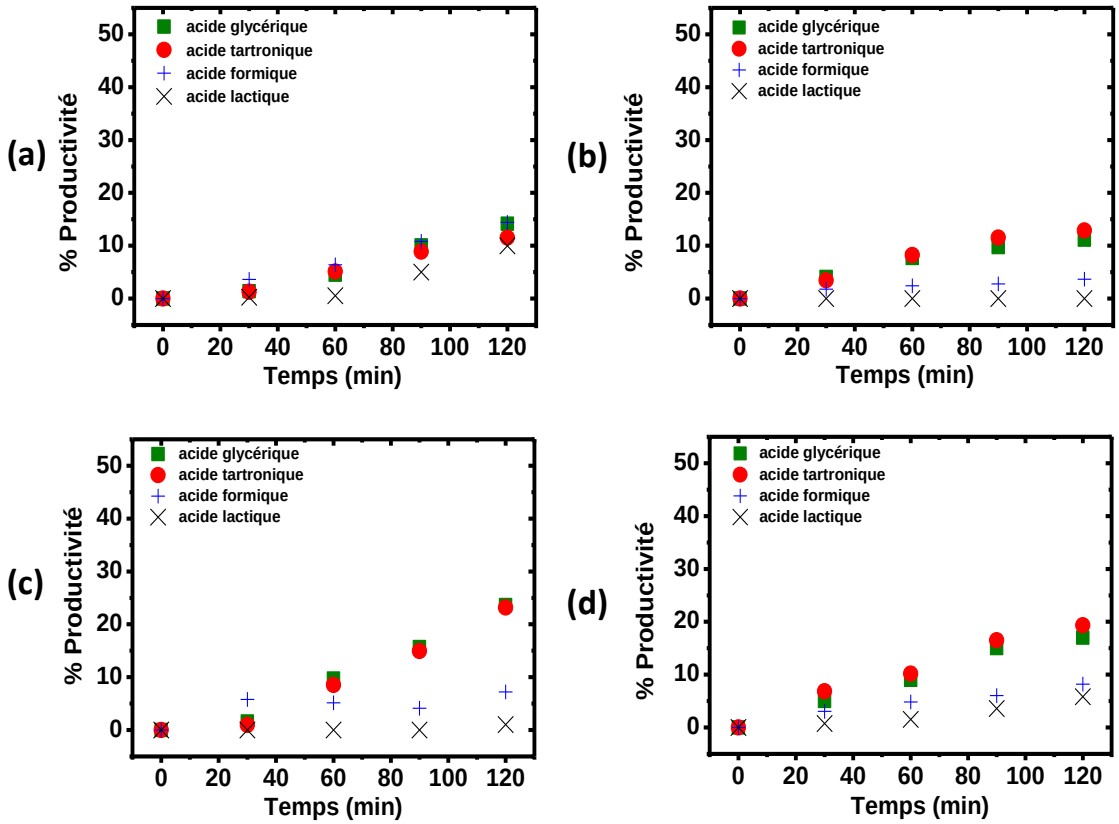



**Figure II.13 :** Variation du rendement des différents produits d'oxydation en fonction du temps en présence d'Au/ZnO, pour plusieurs puissances d'irradiation **(a)** 0.75 W **(b)** 1.50 W **(c)** 2.25W et sous activation thermique conventionnelle à 60°C **(d)**.

On peut constater aussi que l'acide formique et l'acide lactique se forment à 0.75W (14% et 10% respectivement) mais leur rendement diminue avec la puissance du laser. On peut donc

supposer que ces deux produits subissent une oxydation poussée à haute température avec possibilité de leur oxydation en $CO_2$. La variation du bilan de carbone en fonction du temps pour les échantillons 6b (Au/ZnO) et 5b (Au/ZnO) confirme cette hypothèse. En effet, le bilan de carbone est de 95% avec les deux puissances après 2h de réaction (cf. Figure II.11 (b) et (c)).

Globalement, on peut constater que la productivité des produits, notamment celle de l'acide tartronique, sous activation thermique conventionnelle est similaire à ceux observés à 1.50W et 2.25W. Ceci renforce l'hypothèse quant au rôle joué par la surface du ZnO écarte une éventuelle contribution d'un autre mécanisme en lien avec l'activation photonique pour expliquer, notamment, la productivité relativement importante de l'acide tartronique.

La Figure II.14 présente la productivité en fonction du temps obtenue par activation photonique (a, b et c) et par activation thermique conventionnelle à 60°C (d) en présence d'Au/$Al_2O_3$. Les principaux produits formés sont l'acide glycérique, l'acide formique, l'acide tartronique et l'acide lactique.

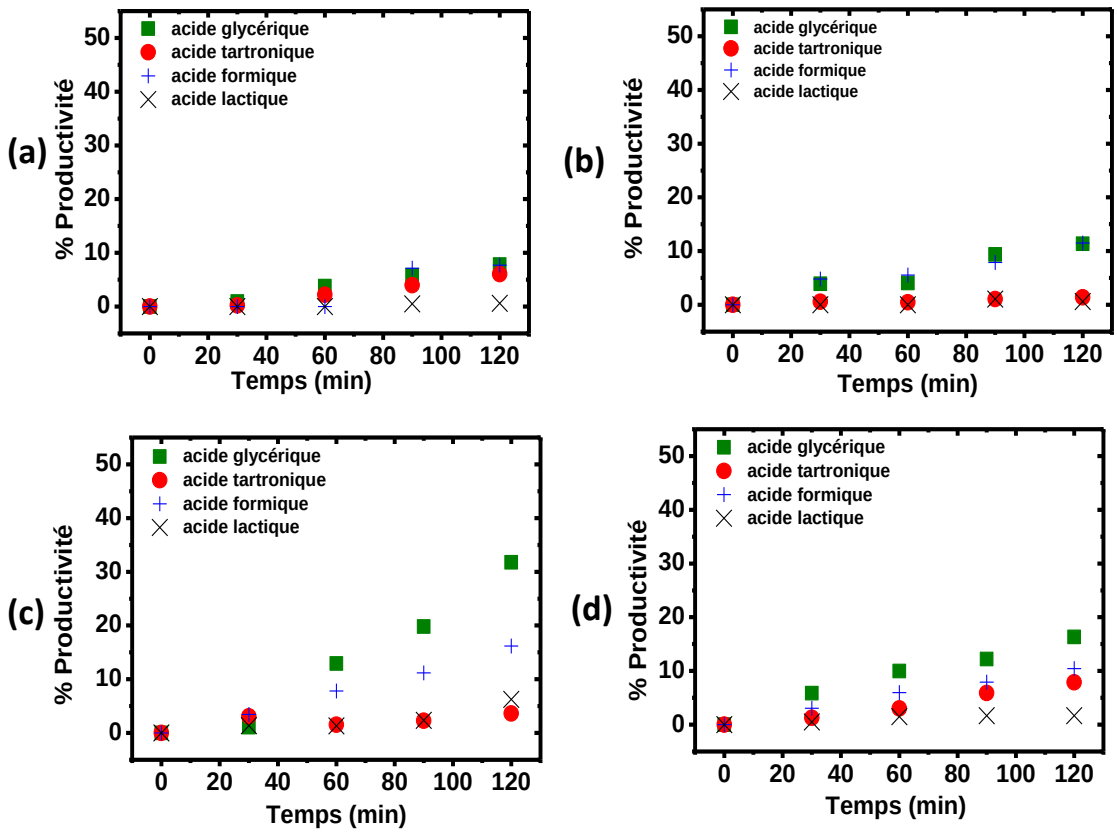



**Figure II.14 :** Variation de la productivité des différents produits d'oxydation en fonction du temps en présence d'Au/$Al_2O_3$, pour plusieurs puissances d'irradiation **(a)** 0.75 W **(b)** 1.50 W **(c)** 2.25W et sous activation thermique conventionnelle à 60°C **(d)**.

On peut remarquer que le pourcentage d'acide glycérique formé augmente en fonction du temps et de la puissance de laser. En effet, la productivité de ce dernier est de 31% à 2.25W après 2 heures d'irradiation alors qu'à 1.50W et 0.75W, ce pourcentage est de 10% et 7%

respectivement. Par ailleurs, la production de l'acide formique présente la même tendance que celle de l'acide glycérique à 1.50W et 0.75W (8% et 7% respectivement). Par contre, sa productivité à 2.25W ne constitue que la moitié (16%) de celle de l'acide glycérique (31%). Une oxydation poussée de l'acide formique en $CO_2$ est donc très probable avec 2.25 W. La variation du bilan de carbone après 2h d'excitation montre bien qu'il n'est pas complet (98%) et confirme son éventuelle transformation en $CO_2$ à haute température.

En ce qui concerne l'acide tartronique, les résultats obtenus montrent qu'il ne présente que 6% des produits formés lorsque la puissance de laser est de 0.75 W. Etonnamment, ce pourcentage diminue, néanmoins légèrement, avec la puissance (3% et 1% à 2.25 W et 1.50 W respectivement). La production du lactique est également négligeable. A l'exception du tartronique, le pourcentage des produits formés augmente avec le nombre de photons incidents qui conditionnent la température du catalyseur et par conséquence la température moyenne de la solution. Cet échauffement local et la thermalisation qui s'en suit semblent jouer un rôle important dans la productivité de cette réaction d'oxydation.

La Figure II.15 représente la sélectivité de notre réaction en présence des trois supports catalytiques sous activation photonique (0.75, 1.50 et 2.25W) et thermique conventionnelle à 60°C.

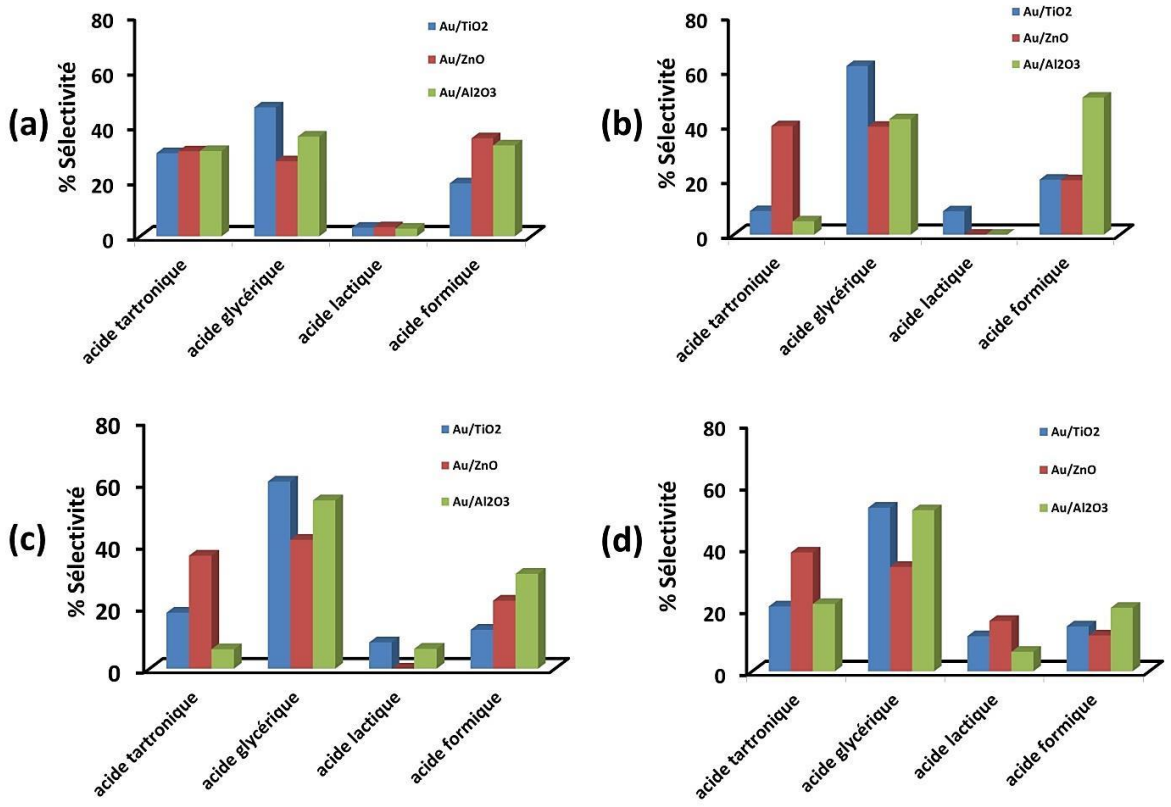



**Figure II.15 :** La sélectivité des produits de la réaction d'oxydation de glycérol avec $Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$ calculée à taux de conversion égal et sous activation photonique à (a) 0.75W (conversion = 30%), (b) 1.50W (conversion = 25%) et (c) 2.25W (conversion = 15%) et sous activation thermique conventionnelle à 60°C (conversion = 30%) (d).

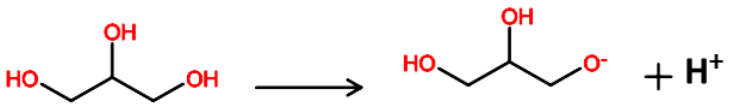
Il apparait clairement qu'en augmentant la puissance, à même conversion les trois supports deviennent plus sélectifs pour l'acide glycérique. Concernant le système $Au/TiO_2$, la sélectivité de l'acide glycérique est la plus importante. Celle de l'acide tartronique diminue en faveur du glycérique lorsque la puissance augmente. Le glycérique devient en effet 3 fois plus sélectif à forte puissance. La sélectivité du catalyseur pour l'acide formique est relativement faible, de l'ordre de 20% à 0.75 et 1.50W. Cette sélectivité diminue à moitié (10%) à 2.25W.

En présence d'$Au/Al_2O_3$, le glycérique, le formique et le tartronique semblent avoir presque la même sélectivité à faible puissance (~35-40%). La sélectivité de ce dernier s'écrase en faveur de deux autres acides (~45%) à forte puissance. En revanche, la sélectivité du formique diminue de 20% à forte puissance pour stagner à 20% environ.

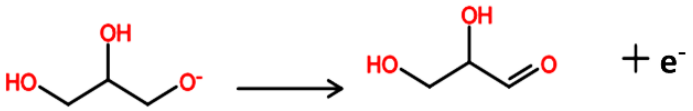
Quant au système Au/ZnO, un comportement différent a été observé. En effet, le glycérique et le tartronique ont une sélectivité très similaire avec ce catalyseur et ceci quel que soit la puissance. Il est intéressant de noter qu'on retrouve cette observation sous activation thermique conventionnelle (Figure II.15 (d)). Ceci signifie que ce comportement n'est pas caractéristique de l'effet thermoplasmonique mais plutôt spécifique au ZnO.

La sélectivité importante vis-à-vis de l'acide glycérique obtenue dans notre étude avec $Au/TiO_2$, $Au/Al_2O_3$ et Au/ZnO est similaire à celle obtenue généralement dans la littérature en présence de catalyseurs à base d'or en milieu basique. La production d'acide glycérique comme principal produit a été également démontré par Skrzynska et al. avec des NPOs non supportées et en milieu basique [145]. Des résultats similaires ont été obtenus par Chornaja et al. qui ont utilisé l'$Au/TiO_2$ et l'$Au/CeO_2$ [166].

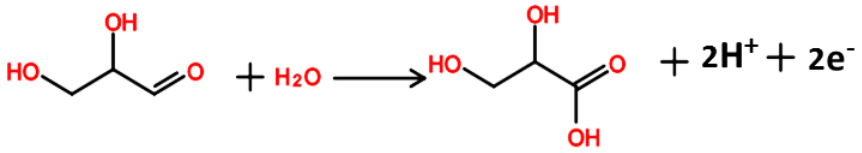
Le mécanisme d'oxydation de glycérol en présence de NPOs et en milieu basique a été expliqué dans la littérature [165]–[168]. Tout d'abord, le glycérol ayant une faible valeur de pKa, a une forte activité d'oxydation à pH≥11 en présence d'oxygène moléculaire. Dans ces conditions de réaction, l'alcool est déprtoné pour donner l'alcoolate correspondant, qui est plus réactif dans les réactions d'oxydation (équation (1))[169]. Cet ion alcoolate se transforme ensuite en glycéraldéhyde (équation (2)). De son coté, ce dernier s'oxyde en acide glycérique (équation (3))[139].




**(Equation II.1)**




**(Equation II.2)**




**(Equation II.3)**

L'acide formique, acétique, tartronique et lactique se forment suite à l'oxydation de l'acide glycérique. L'oxydation avancée de l'acide tartronique donne l'acide glycolique (cf. Figure II.16) [139]. Les différentes voies possibles dans notre réaction sont données dans cette figure.

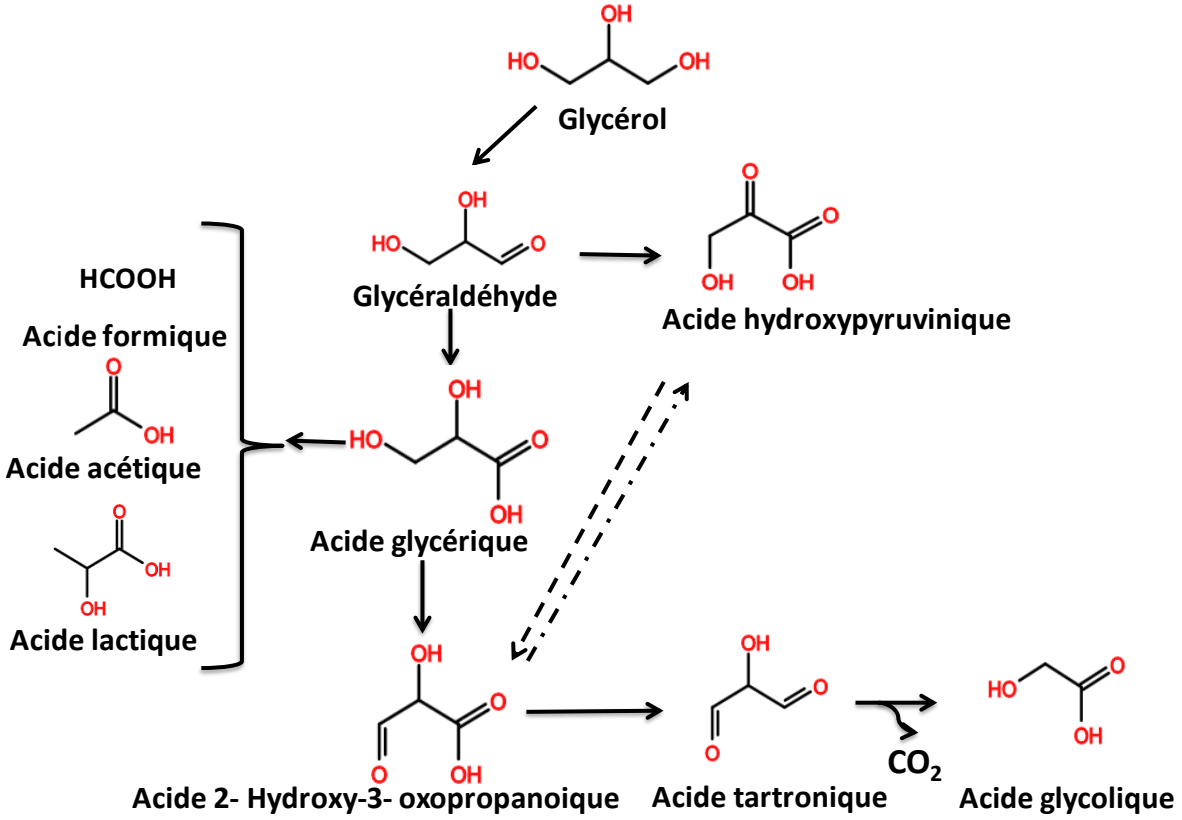



**Figure II.16 :** Mécanisme réactionnel de l'oxydation de glycérol en acide glycérique, acétique, formique, lactique, tartronique et glycolique en présence de NPOs, en milieu basique et sous activation thermique conventionnelle [139].

Notamment le $CO_2$ peut être formé aussi suite à une oxydation poussée de glycérol ainsi qu'à partir des produits formés. Le mécanisme réactionnel de transformation de l'acide tartronique et glycolique en $CO_2$ est présenté dans la Figure II.17 [139]. L'acide formique quant à lui se transforme directement en $CO_2$.

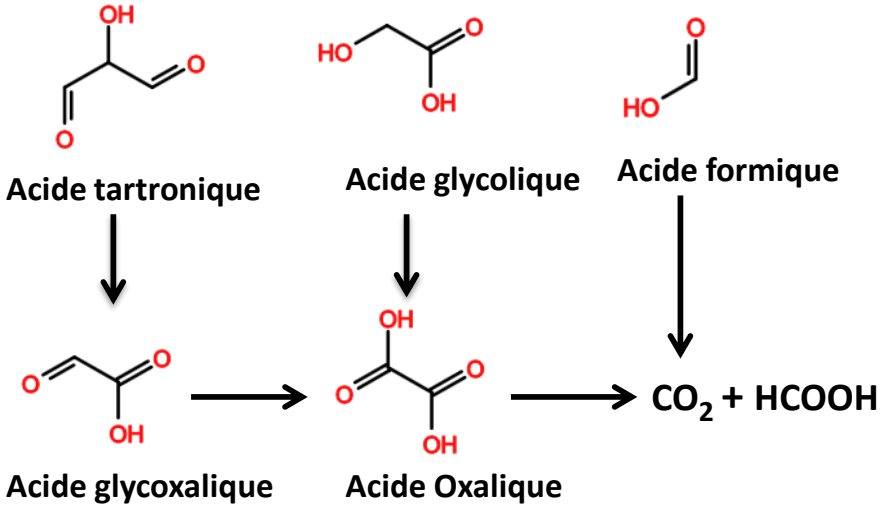



**Figure II.17 :** Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'acide tartronique , glycolique et formique en $CO_2$ [139].

En ce qui concernant l'acide formique, deux voies peuvent être proposées pour sa formation : La première est une oxydation avancée de l'acide glycérique qui conduit à la formation d'acide tartronique. Ce dernier peut s'oxyder ensuite pour donner l'acide formique. La deuxième voie est à partir du dihyroxyacétone qui est un intermédiaire formé tout au cours de la réaction et qui peut s'oxyder pour donner directement l'acide formique (cf.Figure II.18) [147], [170].

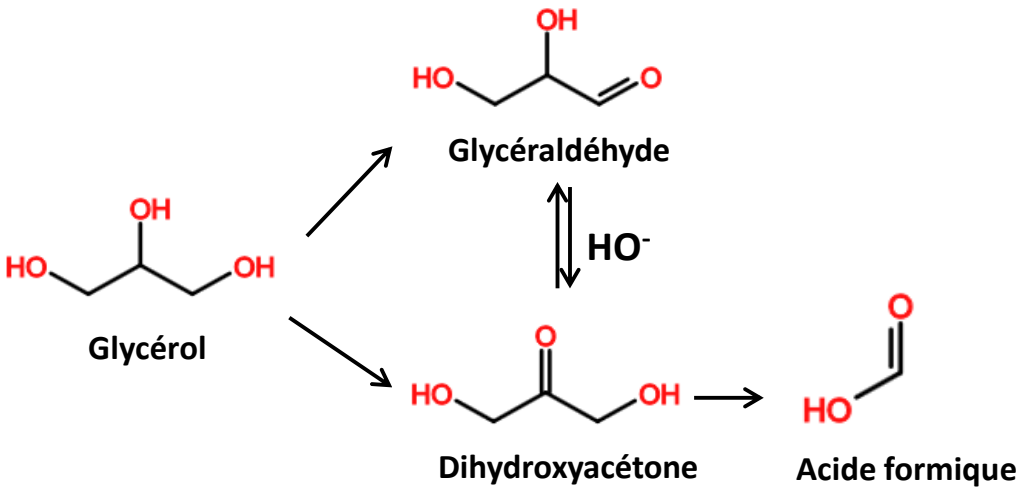



**Figure II.18 :** Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation de glycérol en acide formique [147], [170].

Plusieurs observations relevées d'après les courbes de productivité et de sélectivité peuvent être expliquées par les différentes voies réactionnelles proposées dans la littérature. En particulier, la quantité d'acide tartronique produit en présence d'Au/$TiO_2$ diminue lorsque la puissance passe de 1.50W à 0.75W. Elle est 3% avec 1.50 W et 10% avec 0.75W. Cette diminution est

expliquée par une éventuelle transformation de l'acide glycérique en acide formique pour une puissance de 1.50 W comme l'activation est plus avancée [171]. Ainsi que nous trouvons que la productivité de l'acide formique est de 8% pour P=1.5 W plus grande que celle de P=0.75 W (3%). Une observation similaire est détectée aussi avec $Au/Al_2O_3$, la productivité de l'acide tartronique diminue lorsque la puissance augmente, alors une éventuelle transformation aussi en acide formique peut être à l'origine de cette variation.

En plus de l'acide glycérique, l'acide formique est produit en quantités relativement importantes avec $Au/Al_2O_3$ quel que soit la puissance. A 0.75W, l'oxydation d'une molécule de dihyroxyacétone pourrait être à l'origine de sa formation (cf. Figure II.18). En revanche, une oxydation poussée de l'acide glycérique pourrait expliquer sa formation à forte puissance.

Concernant le comportement spécifique du système Au/ZnO et sa sélectivité importante vis-à-vis de l'acide tartronique, il est raisonnable de considérer que la surface de ZnO qui est riche en sites basiques est capable d'adsorber des quantités importantes d'acides. En particulier, le tartronique est formé par oxydation avancée du glycérique et ce dernier se forme en premier. Il serait donc retenu en quantité relativement importante par le ZnO ce qui augmente la probabilité de sa transformation en tartronique. [165]

Une autre voie réactionnelle, liée à un mécanisme radicalaire, a été proposée dans la littérature [172], [173]. Ce mécanisme repose sur la présence d'électrons chauds libres à la surface de SC qui lui sont transférés suite à l'excitation de la résonance plasmon des NPOs dans le visible. Des molécules de dioxygène peuvent réagir avec ces électrons pour donner des radicaux anioniques $O_2^{-\cdot}$. Ensuite ces radicaux anioniques peuvent réagir avec les ions $H^+$ produisant des radicaux de peroxyde d'hydrogène (cf. équation II.5) [174].

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{-\cdot} \qquad \textbf{(Equation II.4)}$$

$$O_2^{-\cdot} + H^+ \longrightarrow HOO^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation II.5)}$$

Plusieurs d'autres radicaux libres peuvent être produits ultérieurement suite à une succession de plusieurs réactions en chaînes [174].

$$HOO^{\cdot} + RH \longrightarrow H_2O_2 + R^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation II.6)}$$

$$H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation II .7)}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation II.8)}$$

$$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \qquad \textbf{(Equation II.9)}$$

Il est notable que les molécules d'oxygène peuvent être activées par plusieurs voies soit par les électrons chauds qui se trouvent à la surface de SC comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, soit par les molécules de peroxyde d'hydrogène formés ou bien leur intermédiaires dissouts dans l'eau [175], [176]. Une fois les radicaux sont formés, les étapes de mécanisme d'oxydation de glycérol peuvent ainsi suivre une voie radicalaire. Andronov et al. ont étudié la possibilité d'oxyder le glycéraldéhyde en solution aqueuse en présence de dioxygène et d'une base. La réaction s'effectue à travers un mécanisme en chaîne conduisant à des produits d'oxydation tels que l'acide glycérique, glycolique, acétique, formique avec l'aldéhyde glycolique et le méthyglycoxal comme intermédiaires. Le schéma réactionnel représenté dans la Figure II.19 implique la formation du radical (2,3-dihydroxypropyl) dioxydanyle ($RO_2^{\cdot}$) qui réagit ensuite pour donner le radical (2,3-dihydroxypropanoyl) oxidanyle. Ce dernier se convertit ensuite en acide glycérique [172], [173].

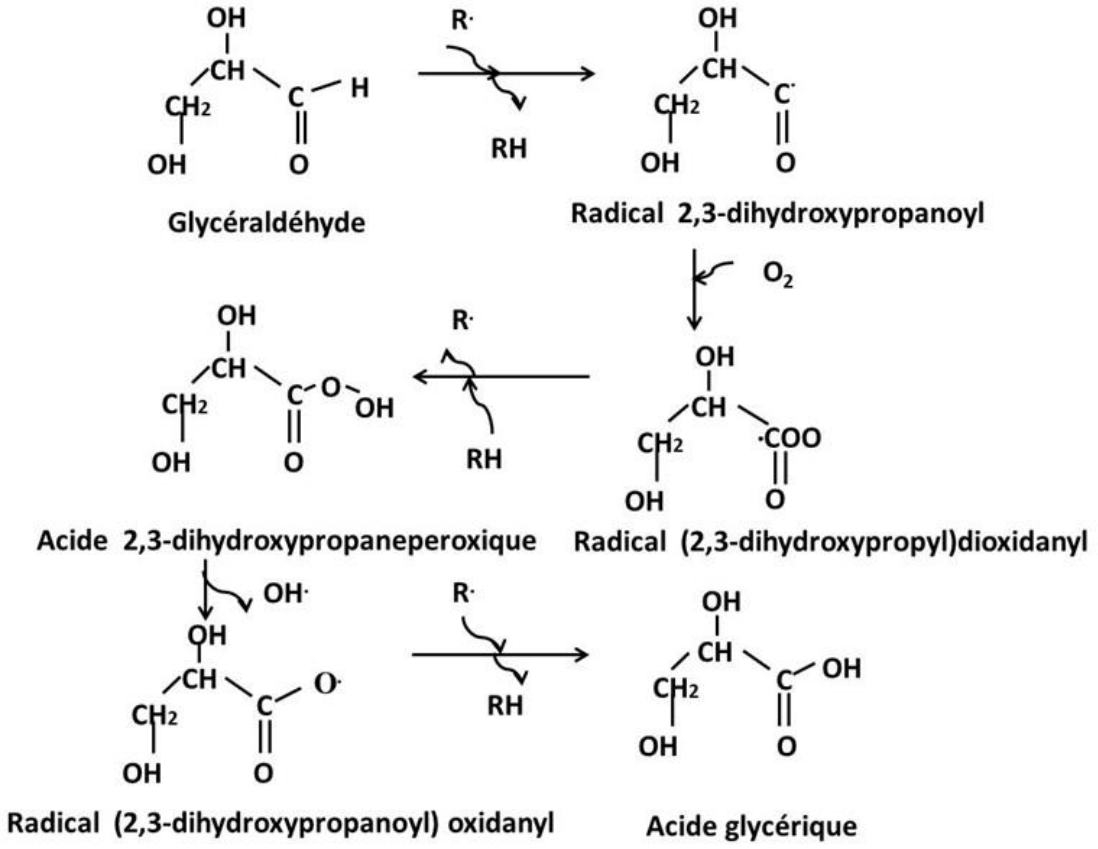



**Figure II.19 :** Mécanisme réactionnel radicalaire de transformation du glycéraldéhyde en acide glycérique [172], [173].

Les principaux produits obtenus dans notre réaction sont le glycérique, le tartronique et le formique. En revanche, le dihydroxyacétone et l'aldéhyde glycolique n'ont pas été observés. Néanmoins, étant donné que le glycéraldéhyde est le premier et le principal intermédiaire mentionné dans la littérature pour la réaction d'oxydation partielle en phase liquide de glycérol

en milieu basique, il faut envisager son existence dans notre milieu réactionnel comme intermédiaire qui se consomme très rapidement dans des réactions ultérieures. Le glycéraldéhyde pourrait donc réagir avec les radicaux qui seraient formés suivant les voies expliquées précédemment pour produire de l'acide glycérique, ce dernier étant formé en très grande quantité avec Au/$TiO_2$ par rapport aux deux autres catalyseurs. La formation de radicaux suite à l'interaction des électrons chauds transférés des NPOs vers le $TiO_2$ et leur réaction suivant le mécanisme montré en Figure II.19 pourrait donc être à l'origine de la sélectivité et la productivité relativement importantes de cet acide.

En se basant sur les données obtenues en termes de conversion, productivité et sélectivité avec Au/$TiO_2$, on peut donc envisager la contribution d'un mécanisme réactionnel radicalaire à l'oxydation catalytique de glycérol. Ce mécanisme serait donc amorcé par le phénomène de photocatalyse plasmonique qui prend place suite à l'excitation des NPOs à 532 nm et au couplage de ces dernières avec le $TiO_2$ (cf. Figure II.20). Il est important de noter que ce mécanisme interviendrait en complément de l'effet thermoplasmonique, à l'origine de l'échauffement local qui rend cette réaction possible.

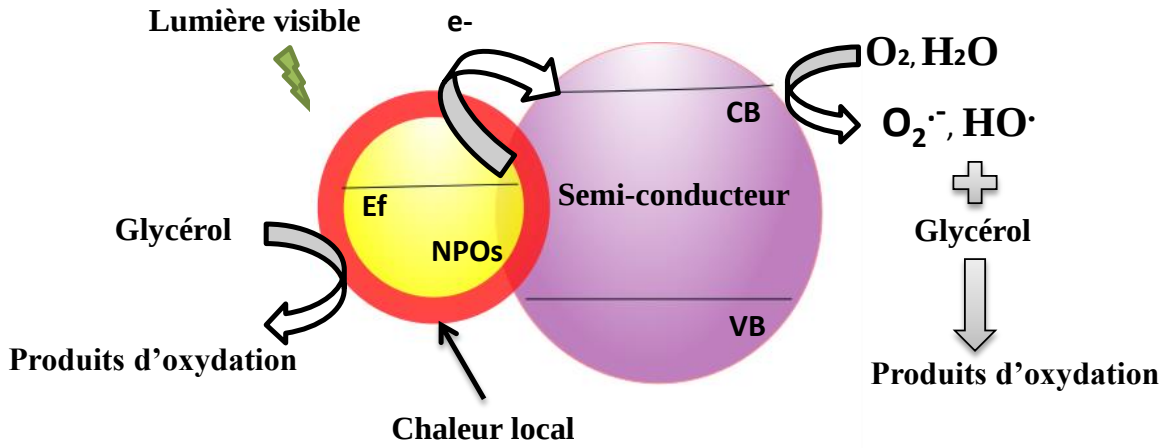



**Figure II.20 :** schéma illustrant les deux voies possibles qui interviennent dans la réaction d'oxydation de glycérol en présence d'Au-$TiO_2$ et sous irradiation de lumière visible.

Quant au système Au/ZnO, ce catalyseur présente une sélectivité importante pour le glycérique mais également pour le tartronique. En effet, la sélectivité pour ce dernier est nettement plus importante avec l'Au/ZnO qu'avec les deux autres catalyseurs. Compte tenu du fait que l'oxydation du glycérique peut former le tartronique (cf. Figure II.16), il est donc possible d'observer un tel comportement avec l'Au/ZnO qui possède des sites basiques capables d'adsorber une quantité importante d'acide glycérique pour le transformer en tartronique. Cette sélectivité importante vis-à-vis du tartonique n'est cependant pas une signature exclusive de l'activation photonique. Il nous est donc difficile d'en tirer des conclusions quant à l'influence du mode d'activation sur la sélectivité de l'acide tartronique. Il est par conséquence difficile de mettre en évidence la contribution du phénomène de photocatalyse plasmonique à cette réaction

d'oxydation catalytique dans le cas du système Au/ZnO. Dans le chapitre suivant, le phénomène de photocatalyse plasmonique sera discuté en détails sur les mêmes supports étudiés ici à travers une réaction modèle qui est celle de la dégradation de polluants organiques.

## II.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons proposé une nouvelle approche expérimentale permettant de convertir le glycérol avec une simple excitation de NPOs et sans aucune source de chaleur externe. La faisabilité de cette approche a été démontrée à travers la conversion de près de 90% de glycérol au bout de 2h d'irradiation laser à 532 nm. La réaction d'oxydation de glycérol a été activée principalement par voie thermoplasmonique suite à l'excitation de NPOs supportées et à l'échauffement local qui s'en suit. La faisabilité de cette approche a été démontrée avec trois supports différents ($Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$). Les résultats obtenus montrent que les NPOs jouent simultanément deux rôles indispensables pour activer la réaction d'oxydation : la première est thermique et la deuxième est catalytique.

La comparaison entre l'activation thermique conventionnelle et l'activation photonique a montré un effet important de la température locale qui semble exalter de manière significative la conversion de glycérol. Cette dernière dépend principalement de la puissance de laser et du support catalytique sur lequel les NPOs sont déposées. L'influence de support a ainsi été abordée à travers une étude cinétique complète en présence de 3 systèmes catalytiques ($Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$) sous activations photonique et thermique conventionnelle. L'effet de la puissance de laser sur la conversion, la température moyenne, la productivité et la sélectivité a ainsi été examiné pour chaque support.

Cette étude a montré que la puissance et le support catalytique influent sur la productivité et la sélectivité des produits formés. En effet, le nombre de photons absorbés par les NPOs conditionnent la température locale et par conséquence l'avancement de la réaction. Cependant, la conversion de glycérol varie avec la nature de support catalytique bien que les NPOs aient reçues la même quantité de photons et par conséquence, la température du milieu qui résulte de l'effet thermoplasmonique soit constante. Nous avons ainsi conclu que le support catalytique peut contribuer au mécanisme réactionnel à travers, notamment, le couplage entre les NPOs et le $TiO_2$. En effet, une différence importante en termes de dynamique de conversion et de productivité a été observée entre l'$Au/Al_2O_3$ (52 % après 2h) et l'$Au/TiO_2$ (88% après 2h) à forte puissance. Cette différence de comportement a été attribuée à la contribution d'un mécanisme radicalaire en lien avec un éventuel transfert d'électron entre les NPOs excitées et le $TiO_2$. Ce mécanisme semble favoriser la formation davantage d'acide glycérique et permet d'expliquer la productivité et la sélectivité importantes observées pour ce produit.

Cependant, un certain nombre de questions subsistent. Notamment, le comportement du système Au/ZnO n'est pas similaire à celui de l'$Au/TiO_2$ en termes de conversion, pourtant les études dans la littérature montrent que le transfert d'électrons entre les NPOs excitées et ces deux supports est possible. En plus, la sélectivité avec Au/ZnO semble indépendante du mode

d’activation. Même si ces observations ont été attribuées à l’état de surface du ZnO, nous n’avons pas pu conclure quant à la contribution des électrons chauds au mécanisme d’oxydation de glycérol en présence d’Au/ZnO. Une étude plus approfondie et détaillée est donc nécessaire pour mettre en évidence le phénomène de photocatalyse plasmonique dans nos supports catalytiques. C’est pour cela que la problématique de transfert d’électron entre le plasmon et le support catalytique sera abordée en détail dans le cadre du chapitre 3. Cette problématique sera traitée à travers la photodégradation de polluants organiques en solution sous irradiation visible et en présence des mêmes supports étudiés dans ce chapitre.

Au-delà de l’apport fondamental, de cette étude a son importance dans un contexte industriel car permettrait à terme de remplacer l'activation thermique conventionnelle par une source de lumière visible et pourquoi pas la lumière solaire.

# Chapitre III : Photocatalyse plasmonique pour la dégradation de polluants sous lumière

## III.1. Introduction :

Différentes configurations catalytiques sont proposées dans la littérature de façon à tirer profit des propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques (NPPs). Dans toutes ces configurations, le phénomène catalytique est déclenché ou amplifié par la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). L'excitation du LSPR est souvent accompagnée par de nombreux effets physiques qui permettent aux NPPs d'agir comme une source de chaleur et d'électrons chauds dans de nombreuses réactions catalytiques. Ces effets peuvent être couplés avec un semi-conducteur (SC) pour donner lieu à un nouveau phénomène connu par la photocatalyse plasmonique. Ainsi, grâce au plasmon de surface le SC devient actif dans une nouvelle gamme de longueur d'onde et sa performance peut être considérablement améliorée. En particulier, ce phénomène est largement exploité dans la littérature pour amplifier le rendement de photodégradation de polluants organiques par irradiation sous lumière visible, l'objectif étant de nettoyer l'air et l'eau de certains polluants par simple exposition à la lumière solaire.

De nombreux travaux ont été proposés pour étudier la photodégradation de colorants ou de polluants organiques tels que la Rhodamine B [106], le méthyl orange [177], le P-Chlorophénol [178] et le cristal violet [179] sous lumière visible en utilisant un système hybride plasmonique/SC. Le Tableau III.1 donne un exemple de certains colorants et systèmes de photocatalyse plasmonique à base de NPPs/SC ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

| Polluants | PC | Source de lumière | Temps de réaction | % conversion | % massique des NPPs | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Bleu de méthylène | $Au/TiO_2$ | Lampe tungstène halogène (50 W) | 1h | 70% | 0.85% | [180] |
| Bleu de méthylène | $Au/Al_2O_3$-$TiO_2$ | Lampe tungstène halogène (50 W) | 1h | 100% | 0.90% | [180] |
| Malthion | Au/ZnO | Lumière solaire | 1h | 62% | 3% | [181] |
| Malthion | $Au/TiO_2$ | Lumière solaire | 1h | 67% | 3% | [181] |

**Tableau III.1:** Exemple de systèmes catalytiques basés sur le plasmon de surface localisé qui sont proposés dans la littérature pour la dégradation de certaines molécules organiques dans le visible.

D'après les différentes études présentées ci-dessus, le temps nécessaire pour la photodégradation dans la plupart des réactions est estimé à une heure lorsque le rapport du volume irradié/volume total de la solution est égal à 1. Or, dans certaines conditions, des contributions secondaires peuvent affecter le mécanisme de la photocatalyse plasmonique et rend sa quantification de plus en plus difficile. Parallèlement, l'influence des paramètres photoniques sur le mécanisme de transfert et par conséquent sur l'efficacité photocatalytique

est très peu abordée dans la littérature. En particulier, l'influence de l'intensité lumineuse incidente sur la vitesse de réactions photocatalytiques dans le visible a été étudiée [91], [172], [173]. Dans la plupart des études effectuées, la lampe est la source de lumière utilisée. Même si ces études donnent une idée sur la variation de la vitesse de photodégradation en fonction de l'intensité incidente, la lampe est une source divergente et polychromatique. La quantification de l'efficacité photocatalytique des systèmes hybrides proposés par rapport au nombre des photons incidents reste difficile.

En plus du nombre des photons incidents, la vitesse de la réaction dépend aussi de la température. Globalement, lorsque cette dernière augmente, la constante de la réaction augmente suivant la loi d'Arrhenius. Par conséquent, une augmentation de la température réactionnelle peut accélérer le processus de dégradation photocatalyique [182]. Ceci nous amène à nous interroger sur le rôle de la chaleur générée localement à la surface de la NPP dans les processus de dégradation en photocatalyse plasmonique.

Cette question est très peu abordée dans la littérature. Zhang et al. ont discuté notamment cet effet en présence d'Ag/$Bi_2WO_6$ sous irradiation d'un simulateur solaire (lampe Xe 500 W). Après 2h d'irradiation, le pourcentage de dégradation du phénol est de 72.4% et 100% avec $Bi_2WO_6$ et Ag/$Bi_2WO_6$ respectivement, sans aucun contrôle de la température (cf. Figure III.1). Ces pourcentages diminuent lorsque la réaction est effectuée à l'ambiante (température maintenue constante) et passent à 60% et 72.4% avec $Bi_2WO_6$ et Ag/$Bi_2WO_6$ respectivement (cf. Figure III.1). Bien que cette étude donne une idée sur la contribution respective de ces deux effets, la quantification dans les conditions utilisées reste difficile. En effet, la photodégradation a été effectuée pendant 2 heures et sous irradiation d'un simulateur solaire. Une telle configuration expérimentale ne permet pas de quantifier la contribution des nanoparticules d'argent (NPAs) dans la photocatalyse plasmonique puisque le $Bi_2WO_6$ est activé aussi dans ces conditions. La contribution thermique estimée à 27.6% peut être attribuée aussi à l'accélération de la photodégradation à la surface de $Bi_2WO_6$ suite à une augmentation de la température locale [182].

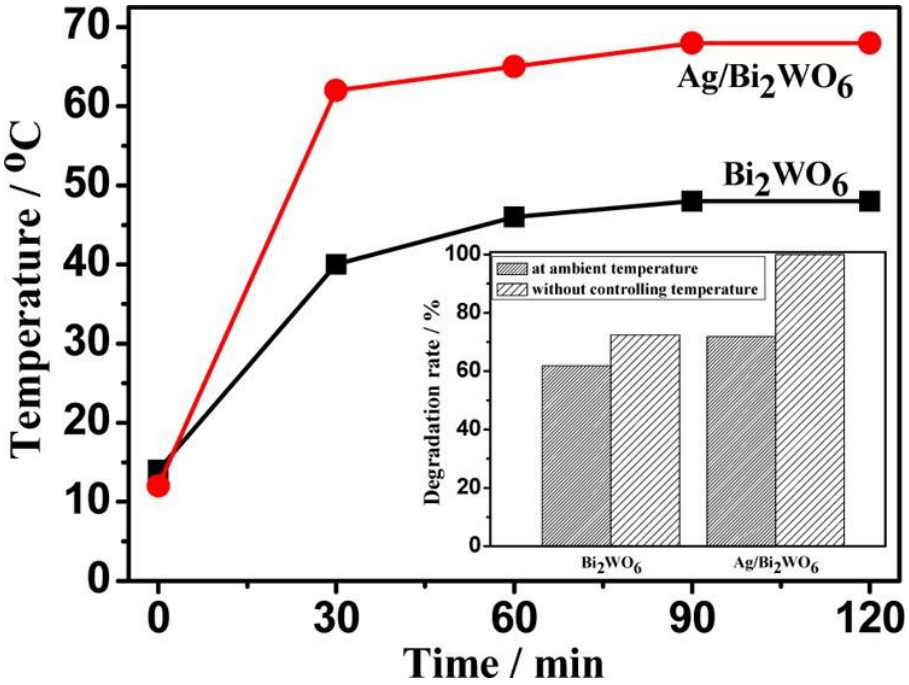



**Figure III.1 :** Variation de la température durant la photocatalyse du phénol en présence de $Bi_2WO_6$ et $Ag/Bi_2WO_6$. Histogramme montrant le pourcentage de dégradation du phénol avec $Bi_2WO_6$ et $Ag/Bi_2WO_6$ à température contrôlée à l'ambiante et sans contrôle de la température [182].

Dans la plupart des études présentées dans la littérature, on peut noter les observations suivantes :

- L'irradiation est polychromatique ce qui fait que plusieurs composants du système étudié (catalyseur, support, colorant, …) peuvent absorber simultanément. Même si le taux d'absorption peut être variable, ceci rend très difficile d'attribuer le résultat de la photocatalyse aux seuls effets plasmoniques ;
- L'irradiation du milieu se fait à l'aide d'une lampe qui émet un faisceau divergent. La densité de photon reçue par les NPMs n'est pas constante en fonction de la distance entre ces dernières et la source. Ceci rend très difficile d'étudier l'influence de l'intensité lumineuse sur la réponse photocatalytique et d'établir une corrélation directe avec le plasmon de surface localisé ;
- Les effets thermiques qui accompagnent l'excitation de la résonance plasmon des NPMs sont très difficiles à quantifier étant donné l'absence de sélectivité spectrale et spatiale de l'excitation (longueur d'onde et distance source/NPMs). Plusieurs effets peuvent intervenir simultanément. A titre d'exemple, la contribution relative des effets thermiques et électroniques n'est pas évoquée ;
- Le temps de la réaction est souvent important (de l'ordre d'une heure) ce qui peut favoriser de manière non négligeable la contribution d'autres effets (thermique, absorption par le colorant et adsorption de ce dernier à la surface du catalyseur) et réactions secondaires (photoblanchiment…) à la photocatalyse plasmonique et rendre la compréhension du phénomène très difficile.

Afin de répondre aux plusieurs problématiques discutées ci-dessus et dans le but d'adresser la question de l'influence des différentes conditions sur le mécanisme de couplage dans un système catalytique hybride à base de NPOs/SC, nous allons étudier la photocatalyse plasmonqiue à travers la dégradation de polluants organiques dans un milieu modèle où les paramètres clés du phénomène seront contrôlés. En particulier, pour chaque expérience nous allons fixer les paramètres suivants :

- La longueur d'onde d'excitation ;
- La puissance d'excitation ;
- La densité de photons qui sera constante en tout point du faisceau d'excitation ;
- Le support catalytique sera modifié tout en gardant la même taille et quantité de NPOs ;
- L'absorption de la molécule à étudier : deux molécules seront testées dont une qui absorbe dans le visible (BM) et une autre dans l'UV. Cette deuxième présente une absorption résiduelle nulle dans le visible contrairement au BM
- Le temps de la réaction qui sera relativement très court (de l'ordre de 10 à 20 min) de façon à pouvoir négliger les différents effets et réactions secondaires ;
- La température du milieu de façon à pouvoir déterminer la seule contribution du transfert d'électrons dans la photocatalyse plasmonique et pouvoir estimer ainsi la contribution des effets thermiques.

Dans un premier temps, les différents types de catalyseurs utilisés au chapitre 2 seront comparés entre eux de façon à reproduire les conditions expérimentales de l'oxydation catalytique de glycérol. Ceci nous permettra de confirmer ou pas la tendance observée précédemment concernant l'éventuelle contribution de la photocatalyse plasmonique. Le système le plus efficace sera ensuite sélectionné pour étudier les différents paramètres de milieu tels que la puissance du laser, la quantité de catalyseur, la concentration en polluant et le pH. Pour commencer, le BM sera utilisé, s'agissant d'une molécule modèle couramment utilisée en photocatalyse. Nous allons ensuite utiliser le BPA qui, en plus de son intérêt en tant que polluant, présente l'avantage de ne pas absorber dans le visible et dont le spectre d'absorption ne risque pas d'interférer avec celui des NPOs.

Finalement, la réaction de photodégradation sera conduite à températures contrôlées et à différentes puissances d'irradiation, l'objectif étant de proposer une approche permettant d'évaluer la contribution respective des effets thermiques et électroniques.

## III.2. Conditions expérimentales

### III.2.1. Photodégradation de BM et de BPA

La dégradation de BM et de BPA est effectuée dans un volume total de 2.5 ml dans une cuvette en quartz de 1 cm de largeur. Dans cette étude le traitement photocatalytique est effectué par un laser vert « Opus » émettant à $\lambda$=532 nm et avec des puissances différentes pour une

puissance maximale de 2.25 W (cf. Figure III.2(a) et (b)). Pendant toute la durée d'irradiation la solution est maintenue sous agitation. Des mesures d'absorption UV-Visible ont été effectuées dans des intervalles de temps réguliers après centrifugation pour quantifier la concentration de la molécule cible à l'instant t et pouvoir ensuite calculer le taux de dégradation. Ces conditions sont les mêmes dans toutes les expériences réalisées dans ce chapitre. Afin d'étudier l'influence du couplage entre la NPP et le SC, plusieurs études ont été réalisées dans différentes conditions qui sont exposées ci-après (cf. Tableau III.2) :

| | **Molécule cible** | **Puissance de laser** | **Densité de Puissance ($W/cm^2$)** | **Catalyseur** | **Masse du catalyseur** | **pH** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Etude de l'influence du catalyseur** | **BM :** 0.036 mM | 2.25 W | 83.705 | $Au/TiO_2$<br>Au/ZnO<br>$Au/Al_2O_3$<br>$TiO_2$ | 10 mg | 6 |
| **Etude de l'influence du catalyseur** | **BPA :** 0.1 mM | 2.25 W | 83.705 | $Au/TiO_2$<br>Au/ZnO<br>$Au/Al_2O_3$<br>$TiO_2$ | 10 mg | 6 |
| **Etude de l'influence de la puissance** | **BPA :** 0.1 mM | 2.25 W<br>1 W<br>0.5 W<br>0.1 W | 83.705<br>37.202<br>18.60119<br>3.720 | $Au/TiO_2$ | 10 mg | 6 |
| **Etude de l'influence de la masse de catalyseur** | **BPA :** 0.1 mM | 2.25 W | 83.705 | $Au/TiO_2$ | 10 mg<br>5 mg<br>0.4 mg | 6 |
| **Etude de l'influence de la concentration initiale** | **BPA :** 0.1 mM<br>0.05 mM et 0.025 mM | 2.25 W | 83.705 | $Au/TiO_2$ | 10 mg | 6 |
| **Etude de l'influence du pH** | **BPA :** 0.1 mM | 2.25 W | 83.702 | $Au/TiO_2$ | 10 mg | 2, 4, 6, 8,10 et 12 |

**Tableau III.2 :** Les différentes conditions expérimentales utilisées dans ce travail pour la réaction de photodégradation. **Conditions de réaction :** V= 2.5 ml, pression atmosphérique.

La photodégradation de BPA a été également étudiée en utilisant une diode verte électroluminescente (LED) émettant 0.1W entre 530 et 550 nm (cf. Figure III.2 (c)).

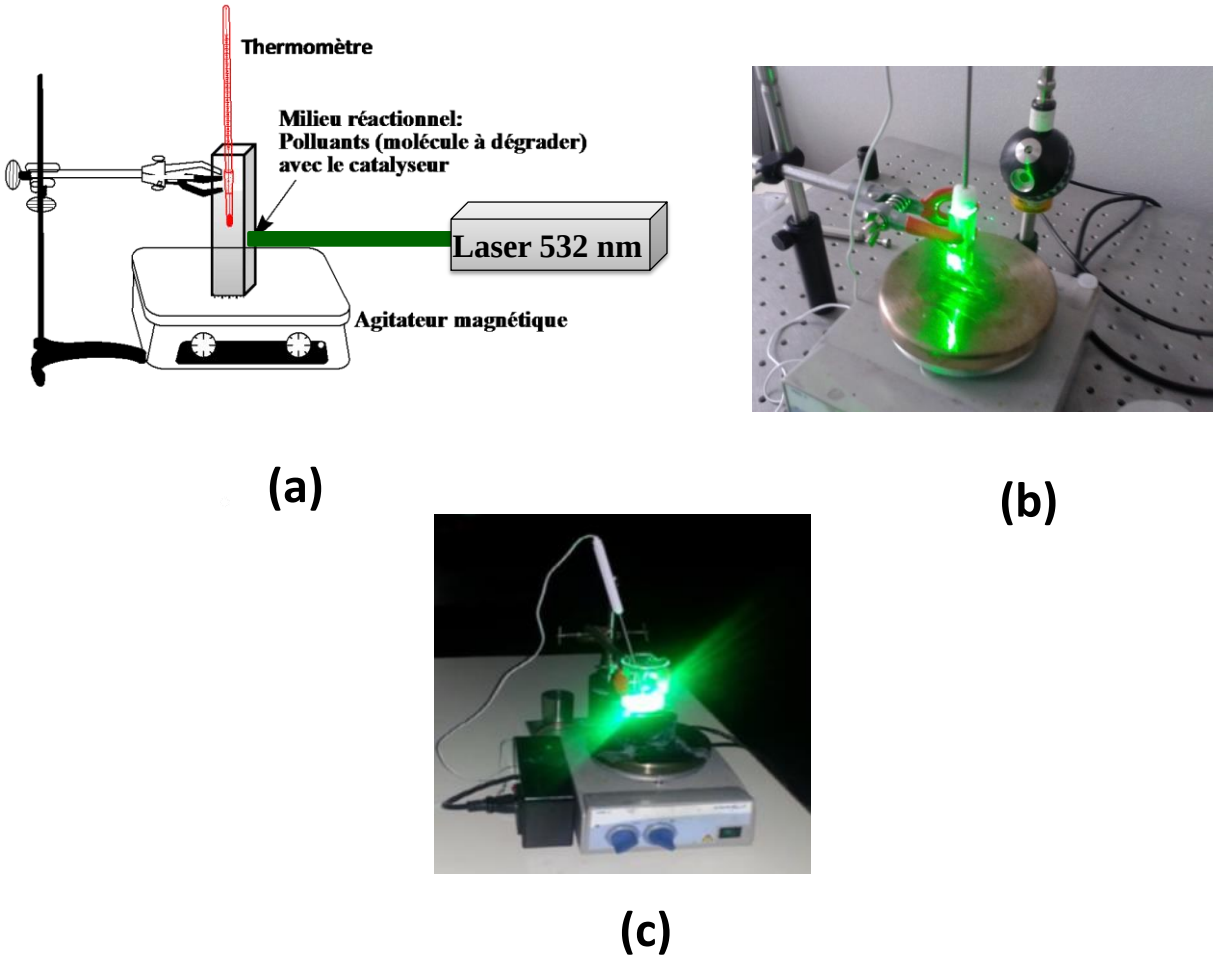



**Figure III.2 :** (a) : Schéma illustrant le montage de photodégradation des polluants sous lumière visible utilisé dans ce travail. (b) Photo du montage expérimental de la photodégradation de BPA sous irradiation laser. (c) : Photo du montage expérimental sous irradiation d'une LED.

### III.2.2. Caractérisation et Analyse :

Les échantillons centrifugés sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible (Cary 100 scan de la société VARIAN) pour le suivi de la cinétique de la réaction. Le taux de photodégradation est calculé d'après la mesure d'absorbance à $\lambda_{max}$ = 660 nm et à $\lambda_{max}$= 278 nm pour BM et BPA respectivement à différents temps d'irradiation (cf. Figure III.3 (a) et (b)).

Les catalyseurs commerciaux utilisés sont : $Au/TiO_2$, Au/ZnO et $Au/Al_2O_3$. Ces sont les mêmes catalyseurs qui ont été utilisés pour étudier la réaction d'oxydation de glycérol. Les différentes caractéristiques sont déjà décrites dans le chapitre 2.

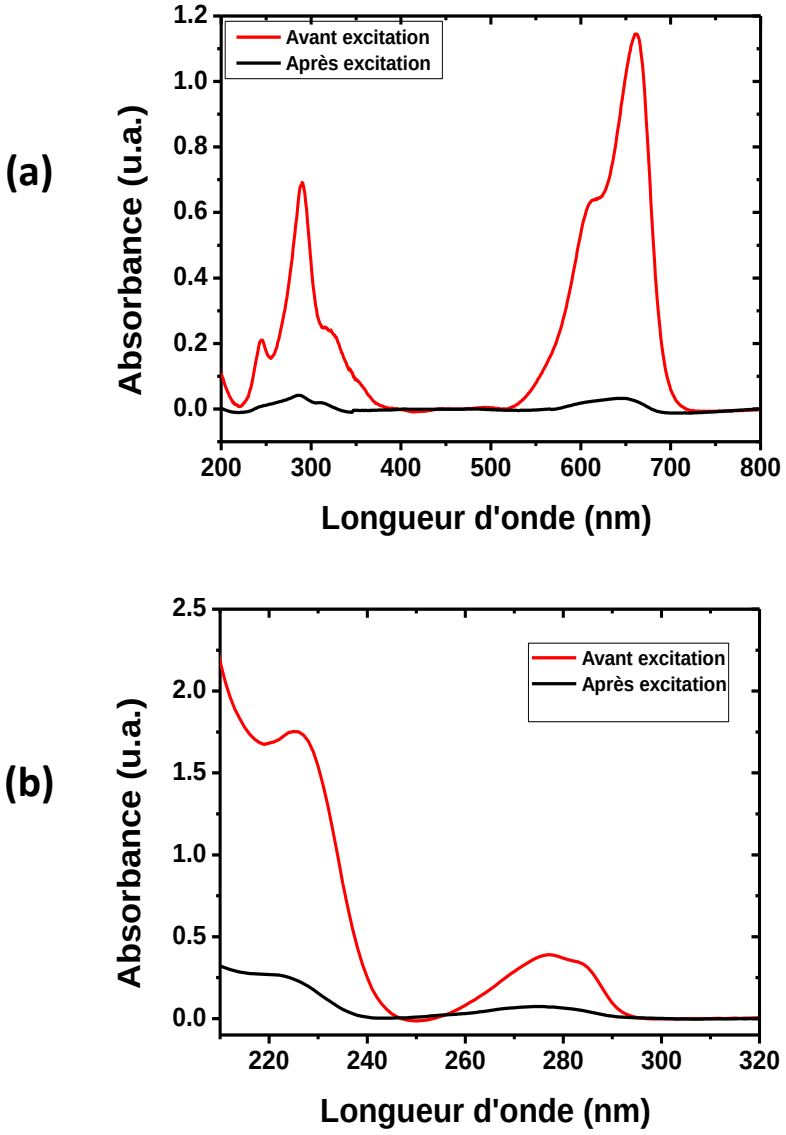



**Figure III.3 :** (a) Spectre d'absorption du BM avant et après excitation à 532 nm pendant 15min en présence du système catalytique Au/$TiO_2$. (b) Spectre d'absorption du BPA avant et après excitation à 532 nm pendant 12 min en présence du système catalytique Au/$TiO_2$.

## III.3. Modélisation cinétique de la dégradation de BPA sous irradiation visible

Un modèle cinétique de premier ordre est utilisé pour comparer les catalyseurs à une même concentration initiale de BPA. Lors du procédé de photodégradation, les molécules réagissent avec des espèces oxygénées et des trous photogénérés. Les espèces oxygénées actives et les trous photogénérés peuvent être considérés comme étant photostationnaires alors la vitesse de la réaction peut être exprimée en fonction de la concentration de polluant seulement selon l'équation suivante :

$$V = k_{app}.C^n \quad \textbf{(III.1)}$$

Avec Kapp la constante de la réaction, C la concentration de polluant et n l'ordre de la réaction. Pour une réaction d'ordre 1, l'équation peut être intégrée et est donnée par l'équation suivante :

$$\mathrm{Ln}(C_0/C) = K_{app}.t \quad \textbf{(III.2)}$$

Ainsi pour une réaction d'ordre 1, $\mathrm{Ln}(C_0/C)$ varie linéairement en fonction du temps d'irradiation et la pente de la droite est la constante cinétique apparente de la réaction.

L'évolution de $\mathrm{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps a été tracée pour l'étude de la photodégradation des deux polluants et sous différentes conditions expérimentales.

### III.3.1. Etude de la photodégradation de Bleu de méthylène

La variation du taux de photodégradation de BM en fonction du temps pour les différents types de catalyseur sous irradiation visible est présentée dans la Figure III.4. Le comportement observé ici montre que le système Au/$TiO_2$ est plus efficace (100% de conversion) que les systèmes Au/ZnO et Au/$Al_2O_3$ (resp. 58 % et 35% après 20 min). Ce résultat est très similaire à celui observé au chapitre 2 concernant l'effet de substrat sur le taux de conversion.

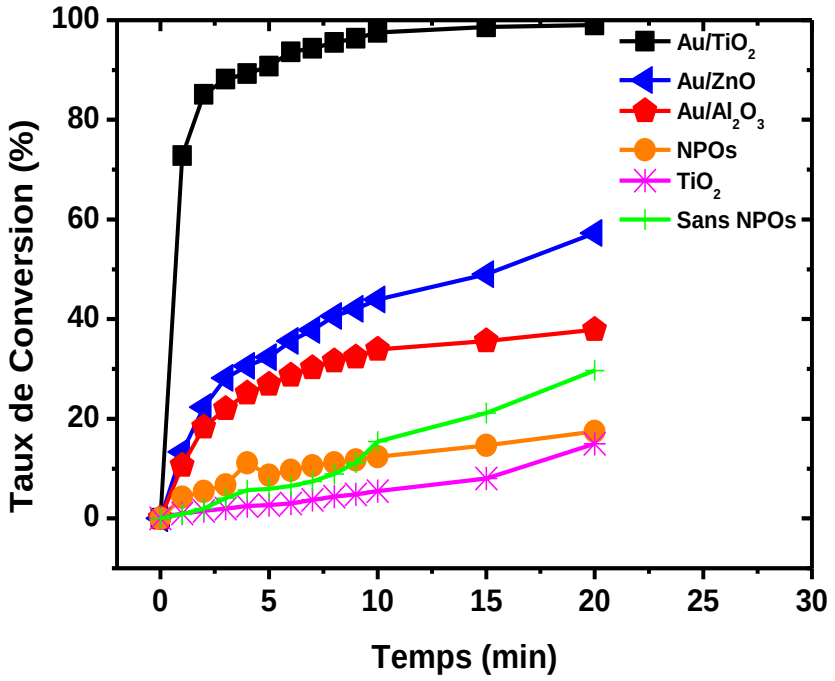



**Figure III.4:** Variation du taux de photodégradation de BM en fonction du temps pour différents types de catalyseur. **Conditions expérimentales :** [BM] = 0.0316 mM, Puissance : 2.25 W, pH=6.

Il apparait clairement d'après ces résultats que la présence des NPOs avec le $TiO_2$ et le ZnO implique un pourcentage de conversion plus important que celui de BM seul, NPOs seules et

$TiO_2$ seul. Ainsi, la conversion est plus importante et la dégradation est plus rapide quand il s'agit d'un système hybride Au/SC où les NPOs sont en contact direct avec le SC. En particulier, le $TiO_2$ et le ZnO sont considérés comme SCs puisque l'énergie de la bande interdite est relativement faible (resp. 3.23 eV et 3.36 eV), alors que l'alumine est considérée comme isolant à cause de la grande valeur de sa bande interdite (6 eV). Ceci indique que l'alumine ne devrait pas se coupler pas aux NPOs et explique le faible pourcentage de conversion observé en présence de ce dernier. Cependant, la conversion de BM est non négligeable ce qui indique la possible contribution d'un phénomène autre que la photocatalyse. En effet, d'après la Figure III.4, un pourcentage non négligeable de BM se dégrade tout seul sous activation laser. Ceci peut s'expliquer par l'absorption résiduelle de ce colorant à 532 nm et son photo-blanchiment en présence d'un flux d'énergie extrêmement important (2.25 W). Ce photo-blanchiment serait également responsable de la légère diminution de la quantité de BM, en présence des NPOs seules et le $TiO_2$ seul. Dans le cas de $TiO_2$, une éventuelle adsorption de BM à sa surface (surface BET= 107 $m^2/g$) pourrait être responsable du faible taux de conversion observé aussi. En effet, plusieurs travaux dans la littérature indiquent que la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène à la surface de $TiO_2$ peut être modélisée par le modèle de langmuir-Hinshelwood. La légère différence de conversion par rapport au système $Au/Al_2O_3$, pourrait se comprendre par une meilleure répartition de la lumière liée à une forte diffusion optique générée grâce à la présence de microparticules d'alumine dans le milieu. Cette différence peut être également attribuée à l'adsorption de BM sur l'$Au/Al_2O_3$ dont la surface spécifique est nettement plus grande que les autres supports ($S_{BET}$= 200-260, 40-50 et 40-50 $m^2/g$ pour $Au/Al_2O_3$, Au/ZnO et $Au/TiO_2$ respectivement). La question de l'adsorption sur les différents supports doit être prise en considération afin de mieux cerner la contribution de la photocatalyse plasmonique dans la dégradation de molécules organiques. Cette première étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence le phénomène de photocatalyse plasmonique. Cependant, elle présente certaines limites qui pourraient compromettre la quantification rigoureuse d'un taux de dégradation qui soit exclusivement associé à la photocatalyse plasmonique. En particulier, nous pouvons citer l'adsorption variable du BM sur les différents supports utilisés qui pourrait fausser la comparaison entre ces derniers. Ceci implique une éventuelle augmentation du taux de dégradation sans que ce dernier soit directement lié à la photocatalyse mais plutôt à une diminution de la concentration de BM par simple adsorption sur le $TiO_2$. Cette dernière étant favorisée dès les premières minutes qui suivent le mélange du BM avec le catalyseur, pourrait être responsable d'une accélération artificielle de la réaction. Parallèlement, l'absorption résiduelle par le BM à 532 nm semble contribuer à sa photodégradation.

Pour ces raisons, nous avons décidé d'étudier la dégradation d'une molécule qui n'absorbe pas dans le visible et dont l'adsorption est très faible sur les supports catalytiques utilisés. Pour cela, nous avons choisi le Bisphénol A (BPA) qui n'absorbe que dans l'UV et dont l'élimination par dégradation photocatalytique sous lumière visible présente un intérêt et un enjeu environnemental majeur étant donné ses effets néfastes sur la santé.

### III.3.2. Etude de la photodégradation de Bisphénol A

Le BPA est utilisé pour la production des polycarbonates, des résines-époxydes, des résines de polyester-styrène et des retardateurs des flammes [183]–[185]. Ce composé peut entrer dans l'environnement par pertes durant sa fabrication, par relargage des produits finis et par les effluents des stations d'épuration.

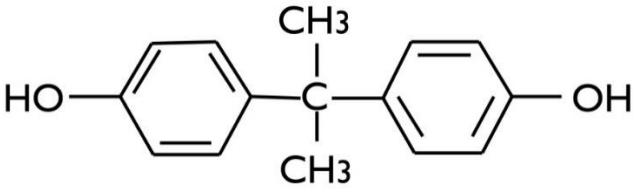



**Figure III.5 :** Formule chimique du Bisphénol-A.

Les études sur la toxicité de Bisphénol A ont montré qu'il cause plusieurs effets nocifs sur la santé de l'être humain [186]. Le BPA peut causer plusieurs perturbations endocriniennes: baisse de la qualité du sperme [187], développement du cancer de sein [188], des testicules et de la prostate [189]. Pour ces raisons l'utilisation des procédés d'oxydation avancés tel que la photocatalyse peut être l'une des solutions proposées pour une élimination plus efficace de ce composé. En effet lors du processus de la photocatalyse des espèces oxygénées sont créées et sont capable de réagir avec les polluants tels que le BPA.

La dégradation photocatalytique sous irradiation visible de BPA a été observée et mise en œuvre avec divers systèmes catalytiques tels que des catalyseurs dopés [190], [191] ou avec un film Ti/$TiO_2$ [192]. Yap et al. ont observé la photodégradation du BPA par traitement photocatalytique sous irradiation d'un simulateur solaire (une lampe au Xénon 150W) en présence de N-$TiO_2$ supporté sur le charbon actif. Le taux de conversion mesuré est de 40% après 3h d'irradiation en présence d'un filtre qui coupe l'UV [190]. La photodégradation de BPA a été évaluée aussi sous irradiation d'un simulateur solaire avec un filtre coupant les UV en présence d'un catalyseur (dioxyde de titane dopé par de l'azote) dans le visible. Le pourcentage de photodégradation est de 16% après 1 heure d'irradiation [84]. Ces deux études donnent un pourcentage de photodégradation assez faible pour une durée de réaction assez élevée. Yin et al. ont procédé la réaction de la photodégradation de BPA pendant 20 min. Leur étude a été effectuée avec un catalyseur (Ag@AgBr(7%)/$Bi_2O_2CO_3$) avec une lampe 250 W et un filtre coupant les UVs [193]. Bien que ce catalyseur permet une photodégradation assez rapide, le pourcentage des NPs d'argent présents est très élevé.

Dans toutes les approches proposées pour étudier la dégradation du BPA, l'irradiation est polychromatique avec un faisceau divergent ce qui fait que plusieurs composants du système étudié (catalyseur, support, colorant…) peuvent absorber simultanément et la quantité de photons absorbés n'est pas constante en tout point du volume réactionnel. En conséquence,

plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu surtout que le temps de la réaction est souvent long. Il est donc très difficile dans ces conditions de mettre en évidence la contribution plasmonique dans la réaction de dégradation de BPA.

Afin de pouvoir tirer des conclusions sur le phénomène de transfert d'électrons dans la dégradation du BPA et de confirmer ou pas les effets observés en chapitre 2, nous allons donc fixer la longueur d'onde d'excitation à 532 nm en utilisant la même source laser utilisée précédemment. Nous étudierons ainsi l'influence du support, de la puissance du laser, du nombre de site actif, du pH et de la concentration en BPA. Enfin, une étude complémentaire est proposée afin de quantifier les différents types de contribution thermiques et photoniques dans le mécanisme de dégradation photocatalytique.

### *III.3.2.1. Influence du support catalytique sur la photodégradation de BPA*

La Figure III.6 (a) montre la variation du taux de photodégradation de BPA avec les différents types de catalyseur (Au/$TiO_2$, Au/ZnO, Au/$Al_2O_3$) et en absence des NPOs (BPA tout seul et $TiO_2$ seul). Il apparait clairement qu'aucune dégradation de BPA n'a été observée en absence de catalyseurs. Par ailleurs, aucune dégradation n'a été observée en présence de NPOs sans support. La dégradation de BPA en présence d'Au/$Al_2O_3$ est également quasi nulle. Elle est uniquement observée en présence d'Au/$TiO_2$ et d'Au/ZnO. Ce résultat confirme la tendance observée avec le BM et valide l'hypothèse de photocatalyse plasmonique à l'origine de cette dégradation de BPA et de BM dans le visible. Il est intéressant de noter qu'environ 90% de BPA a été dégradée après uniquement 10 minutes d'irradiation ce qui montre la grande efficacité de ce système.

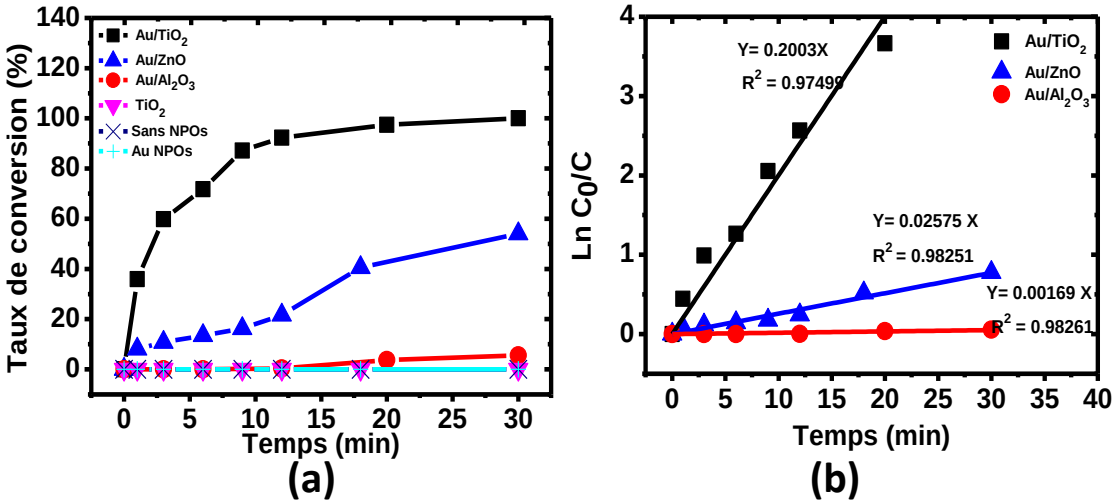



**Figure III.6:** (a) : Variation de taux de conversion du Bisphénol A en fonction du temps et pour différents types de catalyseurs. (b) : Evolution de $\mathbf{Ln}(\boldsymbol{C_0/C})$ en fonction du temps en présence de différents catalyseurs utilisés pour la photodégradation de BPA. Conditions expérimentales : [BPA] = 0.1 mM, Puissance : 2.25 W (laser 532 nm), pH=6.

La constante cinétique apparente (Kapp) de la réaction a été déterminée par régression linéaire de $\mathrm{Ln}(C_0/C) = f(t)$ (Figure III.6(b)). La cinétique pour chaque catalyseur peut donc être modélisée par un modèle d'ordre 1. La constante pour $Au/TiO_2$ est la plus grande soit 0.2225 $min^{-1}$ par rapport aux autres catalyseurs (Au/ZnO, $Au/Al_2O_3$ et $TiO_2$) dont la Kapp est respectivement (0.0258 $min^{-1}$, 0.0017$min^{-1}$ et 0) (cf. Figure III.6 (b)). Ainsi, la vitesse de dégradation de BPA dans le visible suit l'ordre suivant : $Au/TiO_2$ > Au/ZnO > $Au/Al_2O_3$. Ce comportement s'explique comme précédemment par un couplage efficace plasmon/SC au sein des nanostructures hybrides. En effet, à la surface des NPOs excitées, il excite de nombreux électrons libres qui sont très dynamiques et dans un niveau d'énergie supérieur à celui de la bande de conduction de $TiO_2$ et de ZnO. Ces électrons chauds sont ainsi transférés vers la bande de conduction du catalyseur. Les électrons ainsi transférés sont utilisés pour la génération des radicaux et ensuite ces derniers déclenchent la dégradation du BPA. Le transfert est d'autant plus important que le niveau énergétique de la bande de conduction est faible. Ceci explique le comportement observé en Figure III.6 qui montre que le système $Au/TiO_2$ est plus efficace et plus rapide (92% de conversion) que le système Au/ZnO (55%) après 12 min. Concernant le système $Au/Al_2O_3$, le couplage du plasmon avec l'alumine est quasi absent étant donné la grande énergie de sa bande interdite (6 eV) rendant ainsi très difficile le transfert d'électrons chauds vers sa bande de conduction [194].

Afin de trouver les conditions convenables pour réaliser une photodégradation efficace de BPA sous lumière visible, et dans le but d'identifier les facteurs qui limitent le mécanisme de transfert, nous étudierons dans les paragraphes suivants l'influence de différents paramètres tels que la puissance de laser, la nature de la source d'irradiation, la quantité de catalyseur, la concentration de BPA et le pH de milieu sur la cinétique de la réaction.

#### *III.3.2.2. Variation du taux de photodégradation de BPA en fonction de la puissance de laser*

La Figure III.7 (a) montre l'influence de la puissance de laser sur l'activité catalytique du système $Au/TiO_2$ pour la dégradation de BPA en fonction du temps. Il apparait clairement que le taux de conversion augmente lorsque la puissance du laser augmente. Ce comportement montre que le phénomène de photocatalyse est très influencé par le nombre de photons incidents. En effet, le taux de conversion dépend du nombre des radicaux générés à la surface de $TiO_2$. Ce dernier n'absorbe pas à 532 nm et ne peut pas par conséquent générer des paires $e^-$-$h^+$. L'activité catalytique est donc attribuée au transfert d'électrons chauds des NPOs excitées vers la bande de conduction du $TiO_2$. Ces électrons interagissent ensuite avec le milieu ($H_2O$ et $O_2$) pour générer des radicaux qui vont déclencher le processus de dégradation du BPA. Ainsi, lorsque la puissance du laser augmente, le nombre d'électrons chauds dont l'énergie est suffisante pour passer sur la bande de conduction du $TiO_2$ augmente aussi. Ceci entraine une augmentation de la quantité de radicaux générés à la surface du $TiO_2$ suite à l'échange entre ce dernier et le milieu ($H_2O$ et $O_2$), ces radicaux étant responsables de la photodégradation. La réaction est ainsi plus rapide [194].

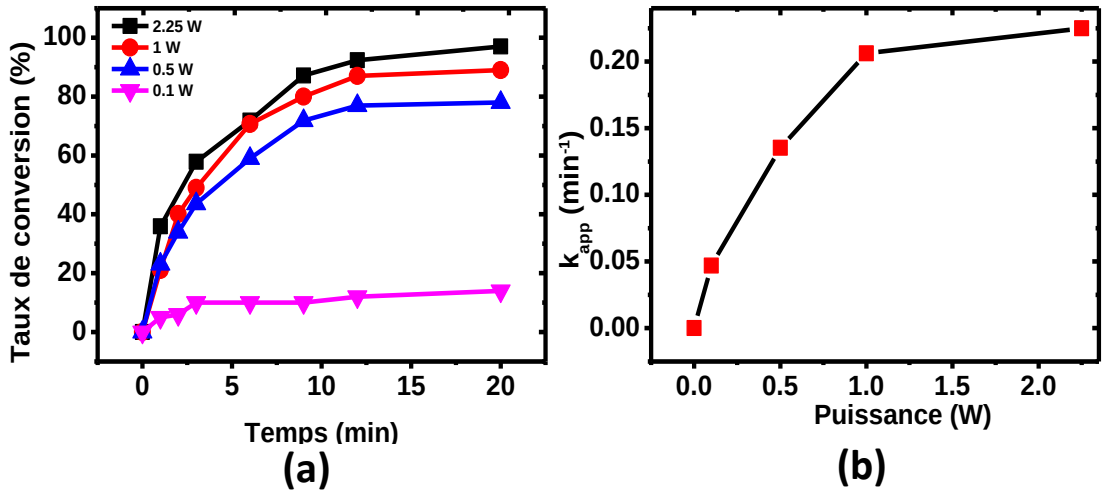



**Figure III.7 : (a) :** Variation du taux de conversion de BPA en fonction de la puissance de laser. **(b) :** Variation de la constante de vitesse kapp (min$^{-1}$) en fonction de la puissance de laser. Conditions expérimentales : [BPA] = 0.1 mM, pH=6.

La constante apparente Kapp traduit l'efficacité catalytique et est en relation avec le nombre d'électrons transférés. Kapp augmente proportionnellement avec la puissance. Cependant, après 1W, son augmentation ne suit plus la même tendance (Figure III.7(b)). Ce début de saturation après 1W pourrait s'expliquer par une limite du nombre de photons absorbés par les NPOs dont la quantité ne représente que 1 % de la masse totale du système Au/$TiO_2$. Cette saturation pourrait aussi s'expliquer par la diminution du nombre d'électrons disponibles à la surface des NPOs, ces dernières ne pouvant régénérer la totalité de leurs électrons transférés après leur excitation. Il aurait fallu pour cela ajouter un donneur sacrificiel d'électrons dans le milieu réactionnel.

#### *III.3.2.3. Influence de la source de lumière sur l'activité photocatalytique de catalyseur*

Dans le but d'étudier l'influence de la source de lumière sur la cinétique de photodégradation de BPA, la même expérience a été réalisée en utilisant une LED verte émettant 100 mW entre 530-550 nm. Cette expérience a ensuite été confrontée à celle réalisée en présence du laser (100 mW à 532 nm). Les résultats sont montrés dans la Figure III.8. La cinétique de dégradation peut être modélisée en ordre 1 avec une constante de dégradation de 0.02 min$^{-1}$ pour la LED contre 0.04 min$^{-1}$ pour le laser. La comparaison entre les deux sources révèle une principale différence qui devrait être prise en considération. En effet, bien que la puissance totale soit la même, la LED éclaire un volume plus important mais la densité de photon mesurée en un point donné est nettement plus faible car son faisceau est divergent contrairement à celui du laser qui est cohérent et non étendu. Par conséquent, le nombre de photon absorbé par une NPO est nettement plus important lors de l'excitation laser. Cela conduit à un transfert d'électrons plus efficace par rapport à l'excitation sous LED. La dégradation est ainsi plus rapide car la constante

de vitesse est 2 fois plus élevée avec le laser, même si la température moyenne de la solution est la même dans les deux cas (23°C). Ce résultat indique que le nombre de photons absorbés localement est un facteur clé pour un transfert d'électrons efficace et par conséquent une dégradation rapide. En effet, nos résultats montrent que pour la même quantité de photons incidents, le laser conduit à une photocatalyse plasmonique plus efficace par rapport à la LED même si cette dernière éclaire un volume nettement plus important.

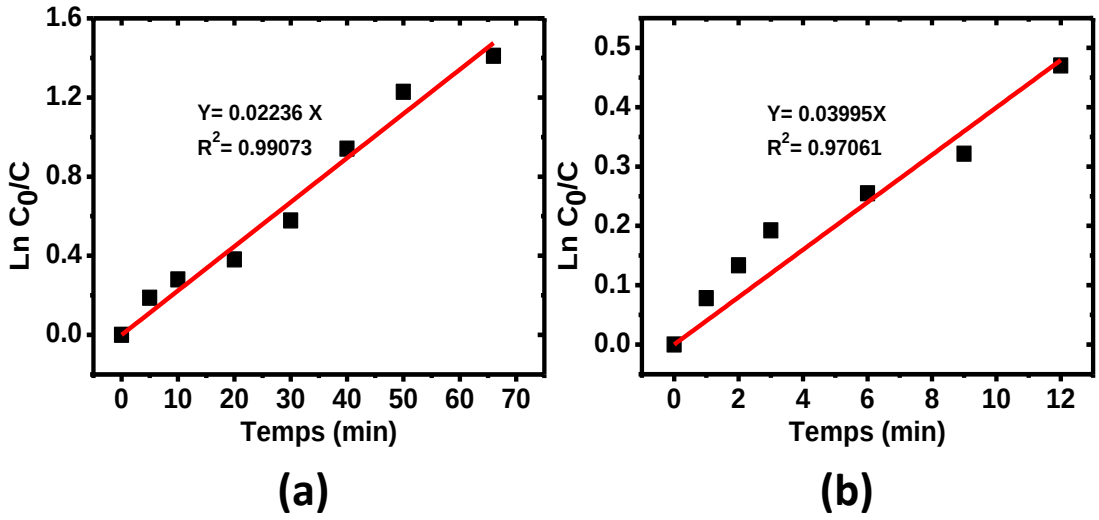



**Figure III.8: (a)** : Evolution de Ln ($C_0$/C) en fonction du temps avec Au/$TiO_2$ sous irradiation d'une LED (0.1 W). (b) : Evolution de Ln ($C_0$/C) en fonction du temps avec Au/$TiO_2$ sous irradiation laser avec une puissance 0.1 W. Conditions expérimentales : [BPA] = 0.1 mM, pH=6, T = 23°C.

### *III.3.2.4. Variation du taux de photodégradation de BPA en fonction du nombre des sites actifs de catalyseur*

L'effet de la quantité de catalyseur sur le taux de photodégradation de BPA a été étudié en utilisant 3 masses différentes d'Au/$TiO_2$ : 10.0, 5.0 et 0.4 mg (cf. Figure III.9 (a)). Les résultats obtenus montrent l'augmentation du taux de conversion et la cinétique de photodégradation avec la quantité de catalyseur. La variation de ln ($C_0$/C) en fonction de temps pour les trois conditions a été tracée afin de déterminer Kapp. La variation de Kapp en fonction de la masse du catalyseur est présentée dans la Figure III.9 (b). Nous pouvons constater d'après ces résultats que la cinétique de la réaction de photodégradation augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur (cf. Figure III.9 (b)) et suit une variation linéaire dans la gamme des masses utilisées. Kapp augmente avec le nombre de photons absorbés et de sites actifs disponibles à la surface de $TiO_2$. Celui-ci augmente avec la masse totale de catalyseur ce qui se traduit par une augmentation de la quantité totale de radicaux générés. L'évolution linéaire de la constante de vitesse avec la masse de catalyseur, dans la gamme étudiée, indique que la réaction est limitée par le nombre de radicaux générés suite à l'excitation du plasmon et l'interaction de ce dernier avec le $TiO_2$.

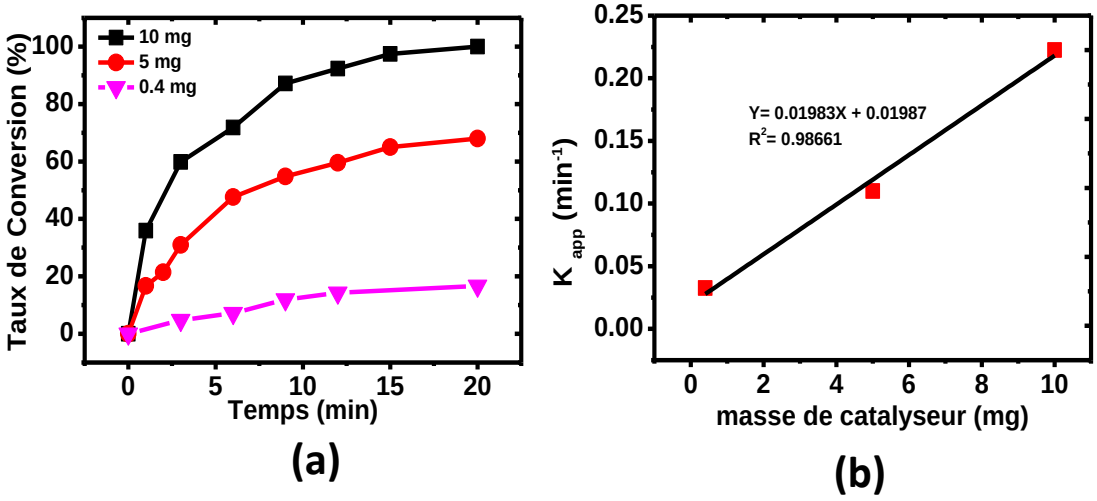



**Figure III.9 : (a) :** Variation du taux de conversion de BPA en fonction du temps pour 3 masses différentes d'Au/$TiO_2$. **(b) :** Variation de k ($min^{-1}$) en fonction de la quantité de catalyseur. Conditions expérimentales : P = 2.25 W, [BPA] = 0.1 mM, pH=6.

### *III.3.2.5. Variation du taux de photodégradation de BPA en fonction de la concentration de BPA*

La cinétique de photodégradation de BPA pour 3 concentrations initiales différentes est présentée dans la Figure III.10 (a). L'évolution de Ln($C_0/C$) en fonction du temps et celle de Kapp en fonction de la concentration initiale en BPA sont montrées dans la Figure III.10 (b) et la Figure III.10 (c) respectivement. On peut remarquer que Kapp augmente légèrement avec la diminution de la concentration initiale en BPA (cf. Figure III.10 (c)). Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que le BPA n'est pas le facteur limitant dans les conditions utilisées ici. En effet, en considérant que la réaction est limitée par la quantité de radicaux formés à la surface de $TiO_2$, la quantité de BPA dégradé à l'instant $t$ $(C_0 - C_t)$ sera la même quel que soit la concentration. Ainsi, le rapport $1 - (C_t/C_0)$, en l'occurrence le taux de conversion augmente en diminuant la concentration initiale.

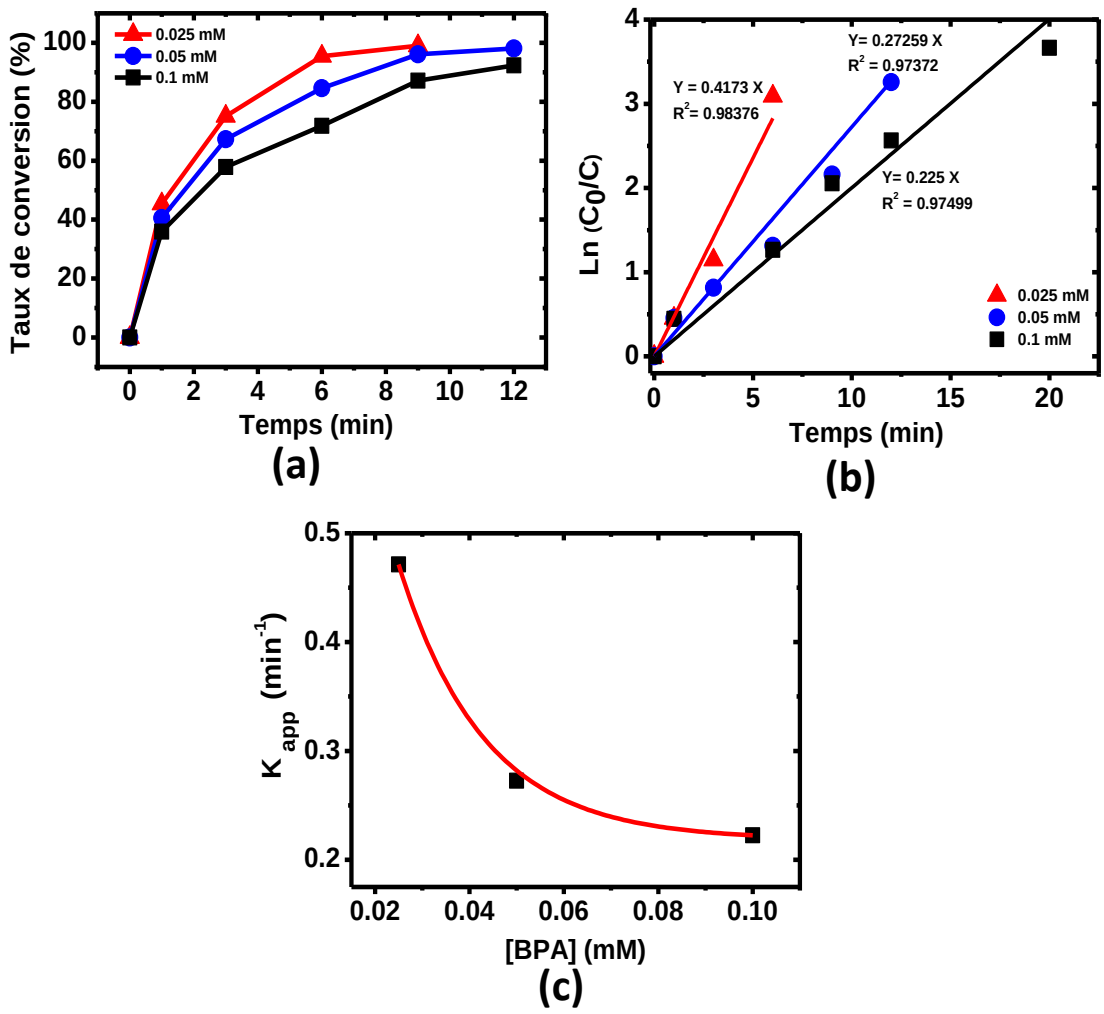



**Figure III.10:** (a) Variation du taux de conversion de BPA en fonction du temps pour 3 concentrations différentes de BPA. (b) Evolution de $\mathbf{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en BPA. (c) Variation de kapp ($min^{-1}$) en fonction de la concentration de BPA. Conditions expérimentales : P = 2.25 W, pH=6.

### *III.3.2.6. Variation du taux de Photodégradation de BPA en fonction du pH*

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portées par le $TiO_2$, à l'état ionique des molécules et sur l'adsorption de ce dernier sur la surface de $TiO_2$. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH ; Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ce facteur. Pour le $TiO_2$, la charge de surface est définie par la valeur du pH par rapport au point de charge nulle (PCN). C'est le pH où la charge de surface due aux ions $H_3O^+$ et $HO^-$ s'annule. En fonction du pH de milieu, les groupements OH sont capables de donner ou d'arracher un proton. Ainsi, 3 cas se présentent qui sont schématisé dans la Figure III.11 (a) :

- pH = PCN : la surface est électriquement neutre car les groupements de surface qui prédominent sont sous la forme TiOH et les formes ioniques secondaires $TiO^-$ et $TiOH_2^+$ se compensent ;

- pH > PCN : la charge de surface de $TiO_2$ est négative et c'est la forme ionique $TiO^-$ qui domine sur les autres formes ;

- pH < PCN : c'est la forme cationique $TiOH_2^+$ qui domine.

Il est donc possible d'établir l'équilibre de prédominance des espèces à la surface de $TiO_2$ en fonction du pH (cf. Figure III.11(a)) :

Il est possible aussi d'établir l'équilibre de prédominance des différentes formes de BPA en fonction de la valeur de son pKa et du pH (cf. Figure III.11(b)) :

- pH = pKa (10.3) : molécules de BPA dominent ;
- pH < pKa -1 (9.3) : C'est la forme cationique ($C_{15}H_{17}O_2^+$) qui domine ;
- pH > pKa +1 (11.3) : C'est la forme anionique ($C_{15}H_{15}O_2^-$) qui domine.

Ce phénomène peut avoir une influence sur l'adsorption et en effet sur la dégradation photocatalytique.

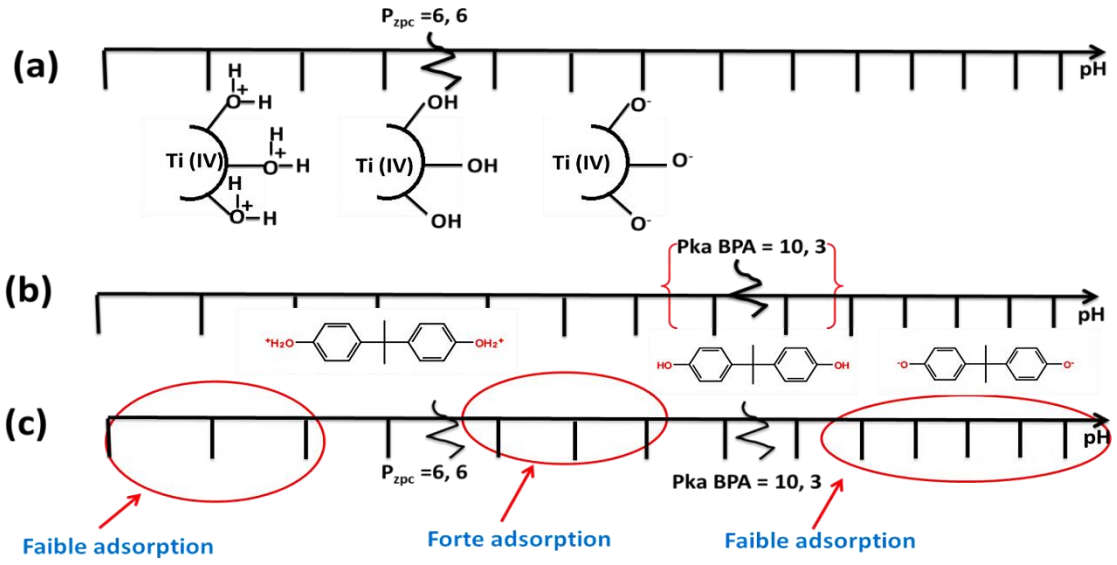



**Figure III.11:** (a) : Modification de la charge de surface de $TiO_2$ en fonction du pH. (b) Modification des espèces prédominantes de BPA en fonction du pH. (c) Schéma illustrant la force d'adsorption du BPA en fonction de pH du milieu et compte tenu de son pKa et du PCN de $TiO_2$.

Pour étudier l'influence du pH sur la cinétique de dégradation de BPA, nous avons réalisé différentes expériences dans les mêmes conditions en ajustant le pH du milieu. La cinétique de dégradation de BPA pour différentes valeurs de pH est présentée dans la Figure III.12(a). Nous remarquons que la cinétique est très lente pour pH= 2 et pH=4. Elle augmente à pH=12 et

s'accélère considérablement entre 6 à 10. En effet, à pH=6, le taux de conversion est de 71% après 6 min tandis qu'à pH=10, 83% de BPA est converti contre 96% à pH=8. Ces résultats peuvent être interprétés en effet compte tenu de la charge de surface de $TiO_2$ et l'état d'ionisation de BPA (valeurs de pka) en fonction du pH.

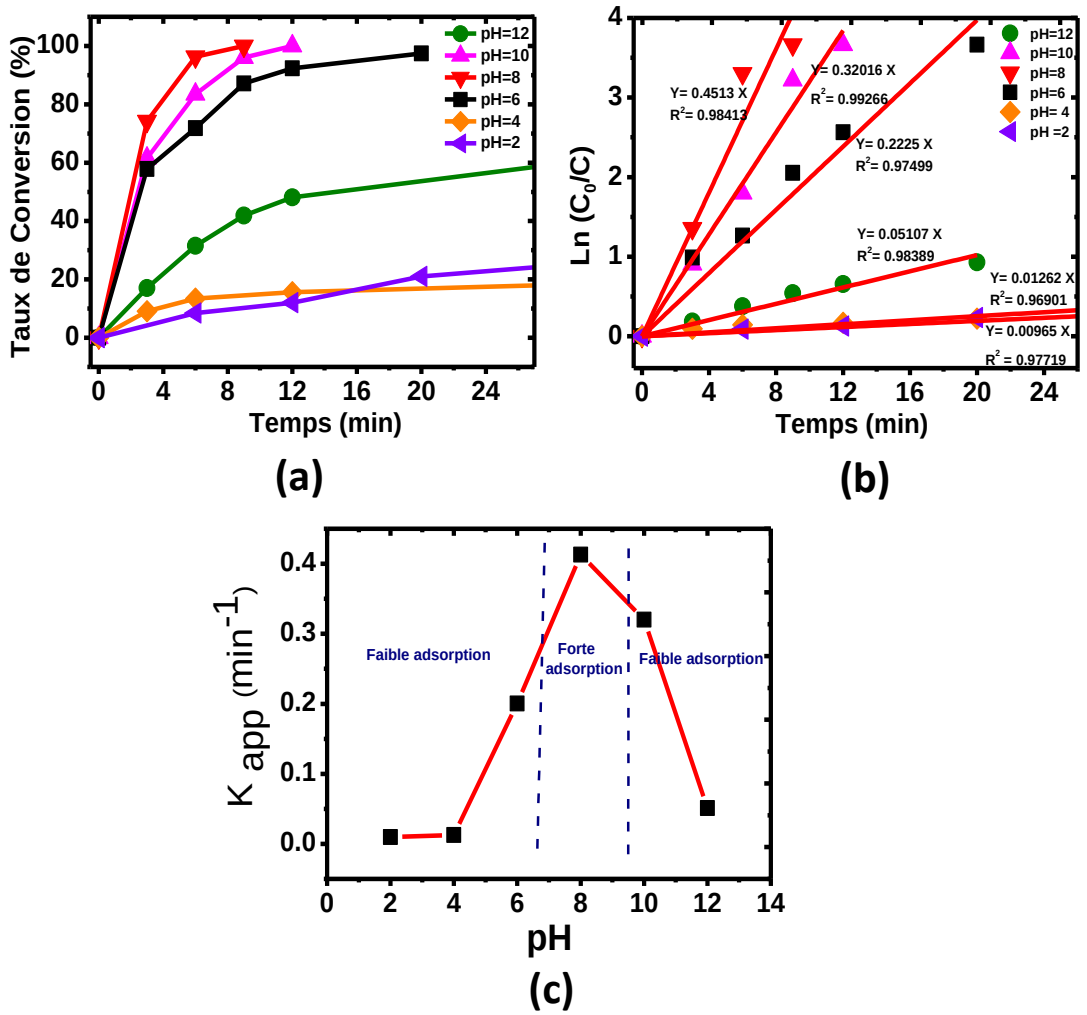



**Figure III.12 :** (a) Variation du taux de conversion de BPA en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. La solution est irradiée par un laser 532 nm avec une puissance de 2.25 W. (b) Evolution de $\mathbf{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. (c) Variation de Kapp en fonction du pH. Conditions expérimentales : P= 2.25 W, [BPA] = 0.1 mM.

Lorsque le pH est compris entre 6.6 et 9.3, la quantité adsorbée de BPA est maximale car une charge négative se développe à la surface de $TiO_2$ en conjonction avec les ions positifs de BPA. Ceci explique pourquoi le pourcentage de dégradation de BPA est maximal dans cette gamme de pH.

A pH > 11.3, la répulsion entre les ions négatifs de Bisphénol A et la charge négative développée à la surface de $TiO_2$ diminue l'adsorption du premier à la surface du deuxième (cf. Figure III.12 (a), ce qui a pour effet de diminuer le taux de la dégradation.

En milieu acide et pour 2<pH<4, le taux de dégradation est très faible en relation avec une faible adsorption du BPA à la surface de $TiO_2$ dont la charge positive se repousse avec celle de la molécule (cf. Figure III.12).

L'évolution de $\mathrm{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes valeurs de pH a été tracée en Figure III.12 (b). Les constantes cinétiques apparentes de la réaction (kapp) ont été déterminées par régression linéaire. L'évolution de Kapp (cf. Figure III.12(c)) montre clairement l'influence du pH sur la cinétique de photodégradation. Kapp est presque nulle pour des valeurs de pH< 4. Elle augmente ensuite pour atteindre un maximum à pH=8 avant de rechuter pour atteindre quasiment le 0 à pH=12. Ce comportement est cohérent avec l'analyse faite précédemment concernant l'adsorption de BPA à la surface de $TiO_2$. En effet, l'évolution de Kapp suit la quantité adsorbée de BPA qui est maximale entre 6.6 et 9.3.

Dans cette étudie, le comportement de la cinétique réactionnelle en fonction du pH est similaire à celui observé dans la littérature avec le $TiO_2$ sous irradiation UV.

## III.4. Contribution relative du transfert d'électron et de l'effet thermoplasmonique dans la cinétique de dégradation

Dans nos expériences une augmentation de la température a été observée en présence des catalyseurs suivants : $Au/TiO_2$, Au/ZnO, $Au/Al_2O_3$. A titre d'exemple, la température peut atteindre 54°C environ au bout de quelques minutes d'irradiation à 2.25 W. Cette élévation de la température dépend principalement de l'intensité du laser. En particulier, elle augmente avec l'intensité de ce dernier. En revanche, en présence de $TiO_2$ seul, aucune variation de la température n'a été observée, ce matériau étant transparent à 532 nm (cf. Chapitre II Figure II.7). L'augmentation de la température en présence des systèmes cités ci-avant est directement reliée à la présence de NPOs greffées sur les 3 supports catalytiques. Ces NPOs possèdent une bande d'excitation à 532 nm qui leur permettent d'absorber la lumière du laser et de chauffer localement. L'échauffement du milieu intervient après un échange thermique entre les NPOs photoexcitées et la solution. Il est raisonnable de considérer que la température locale est nettement plus élevée que celle de la solution afin de pouvoir stabiliser la température et contrer les pertes thermiques qui interviennent lors de l'échange avec l'extérieur, la réaction étant réalisée dans un milieu ouvert.

Il est intéressant de noter que la température finale est la même quel que soit le support utilisé (résultat obtenu en Chapitre II cf. Figure II.7) ce qui indique que ce phénomène d'échauffement est initié par l'excitation de la résonnance plasmon des NPOs, ces dernières étant présentes avec le même pourcentage dans les trois supports étudiés.

Le support catalytique, en contact directe avec les NPOs photoexcitées, est également concerné par l'augmentation de la température. En effet, cet échauffement local du support catalytique pourrait accélérer la cinétique de dégradation en augmentant la constante de vitesse de la réaction. On doit donc s'attendre à une contribution non négligeable de la température à la cinétique réactionnelle.

Il convient de noter qu'en présence d'Au/$Al_2O_3$, la dégradation photocatalytique n'a pas été observée même si la température finale mesurée dans la solution est de 54°C durant l'irradiation. L'absence de dégradation avec Au/$Al_2O_3$ indique que la photodégradation n'est pas initiée par la température. Cette observation a été confirmée à travers d'autres expériences où nous avons suivi la réaction de dégradation en présence d'Au/$TiO_2$ à 4 températures différentes (23°C, 30°C, 40°C et 54°C) mais sans activation laser. En effet, nous n'avons observé aucune dégradation du BPA (cf. Figure III.13). En se basant sur ces observations, nous pouvons donc supposer que l'effet photocatalytique est initié par le transfert d'électrons chauds des NPOs excitées vers le $TiO_2$ ou le ZnO et que l'effet thermoplasmonique ne pourra pas déclencher la réaction si l'or n'est pas couplé au $TiO_2$ ou au ZnO.

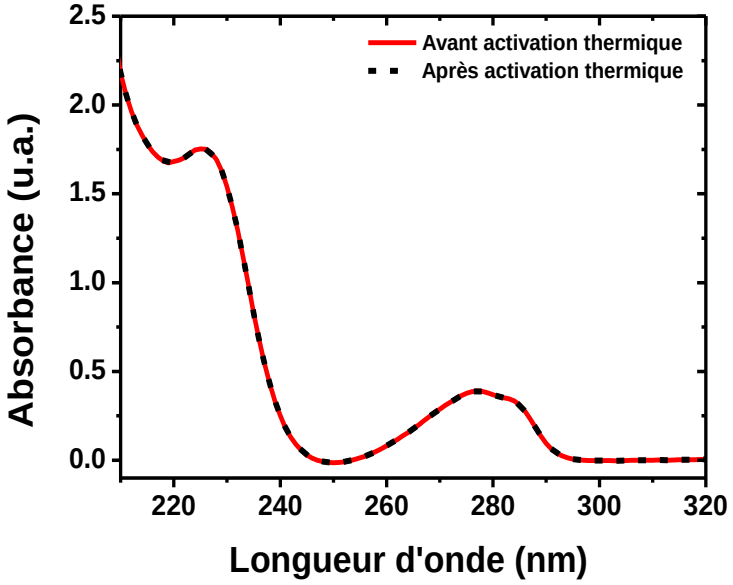



**Figure III.13:** Spectre d'absorption du BPA avant et après activation thermique à 54°C pendant 12 min en présence du système catalytique Au/$TiO_2$.

La question qui demeure est celle de la contribution de l'effet thermique à l'accélération de la cinétique réactionnelle. Pour adresser cette question nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences à différentes puissances d'irradiation et à chaque fois avec et sans contrôle de la température.

Ainsi, une première série d'expériences a été réalisée en variant la puissance d'irradiation de laser mais sans aucun contrôle thermique de la réaction. La température de la solution a été mesurée et la conversion a été déterminée au cours du temps. On obtient ainsi une conversion

de 12%, 76%, 87% et 92% avec une puissance de 0.1 W, 0.5 W, 1.0 W et 2.25 W respectivement (cf. Figure III.7 (a)). Il apparait que le taux de conversion augmente avec l'augmentation de la puissance de laser incident. En plus, la température de la solution augmente à mesure que l'intensité du laser augmente. En particulier, la température mesurée après 12 minutes est de 23°C, 30°C, 40 °C et 54 °C avec 0.1 W, 0.5 W, 1 W et 2.25 W respectivement. Le taux de conversion obtenue à chaque fois traduit donc la contribution de l'effet de transfert d'électrons chauds et l'effet photothermique dans la réaction de photodégradation. Afin de tenter d'évaluer la contribution respective de chaque effet, une deuxième série d'expériences a été réalisée en variant la puissance mais à température constante. 4 cinétiques ont ainsi été réalisées à chaque température. 4 températures différentes ont été testées : à 23°C, 30°C, 40°C et 54°C. Il s'agit des mêmes valeurs de températures mesurées précédemment à chaque puissance après 25 minutes (cf. Figure III.14).

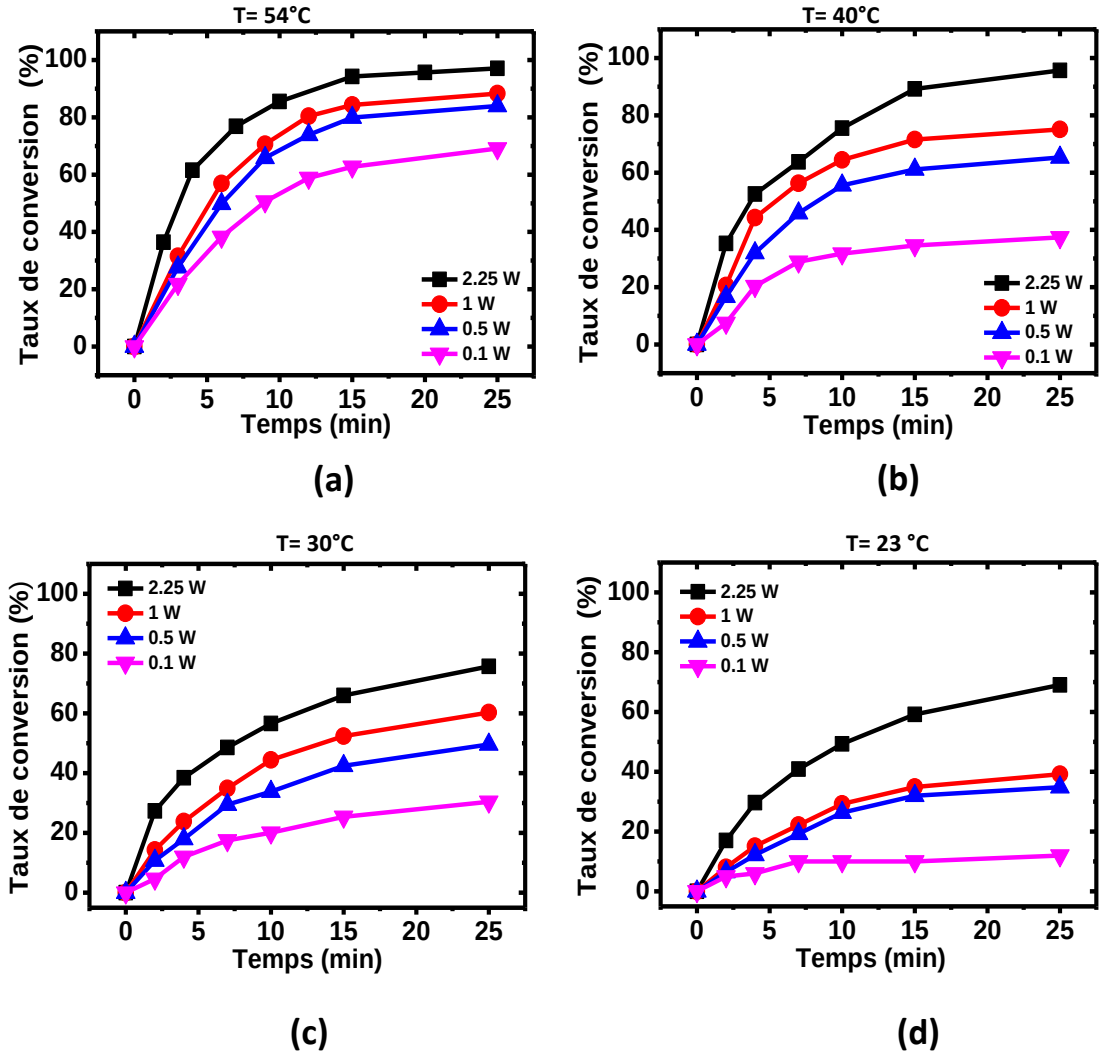



**Figure III.14:** Cinétique de photodégradation du BPA à différentes puissances. Toutes les cinétiques ont été réalisées à température constante : (a) 54°C (b) 40°C (c) 30°C (d) : 23°C. Conditions expérimentales : [BPA] = 0.1 mM, pH=6.

Quel que soit la puissance, la vitesse de conversion augmente avec la température et quel que soit la température cette vitesse augmente avec la puissance.

Le Tableau III.3 montre la variation du taux de conversion de BPA dans les expériences réalisées avec un contrôle thermique pour les quatre puissances (2.25 W, 1.50 W, 0.75 W et 0.1 W). En particulier, à P = 2.25 W, le taux de conversion est de 85 % après 10 min d'irradiation à température constante de 54 °C. Après refroidissement du mélange le taux de conversion diminue progressivement pour atteindre le 70%, 56% et 49 % à 40°C, 30°C et 23 °C respectivement. On peut observer la même variation avec les autres puissances. La température est donc un paramètre important dans cette réaction. Elle ne permet pas de déclencher la réaction mais peut l'accélérer à travers la loi d'Arrhenius.

| | **T= 23°C** | **T=30°C** | **T=40°C** | **T=54°C** |
|---|---|---|---|---|
| **0.1 W** | 10% | 20% | 31% | 58% |
| **0.75 W** | 32% | 33% | 55% | 73% |
| **1.50 W** | 34% | 45% | 64% | 80% |
| **2.25 W** | 49% | 56% | 70% | 85% |

**Tableau III.3:** Variation du taux de photodégradation de BPA en fonction de la température et pour quatre puissances après 10 min d'irradiation. Dans chaque expérience, la température a été maintenue constante tout au long de la réaction. Conditions expérimentales : [BPA] = 0.1 mM, pH=6.

Les données obtenues permettent d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction de photodégradation, en modélisant la loi d'Arrhenius qui est donnée par l'équation suivante :

$$lnK_{app} = lnK_0 - (E_a/RT) \quad \textbf{(III.3)}$$

Avec $K_{app}$ est la constante apparente de vitesse $E_a$ est l'énergie d'activation et $K_0$ est le facteur de choc ou de fréquence (fréquence de collision). L'évolution de $lnK_{app}$ en fonction de $1/T$ a été tracée pour chaque puissance (cf. Figure III.15. On obtient une droite pour laquelle $lnK_0$ est l'ordonnée à l'origine et (-$E_a/R$) est la pente qui permet de calculer l'énergie d'activation à chaque puissance.

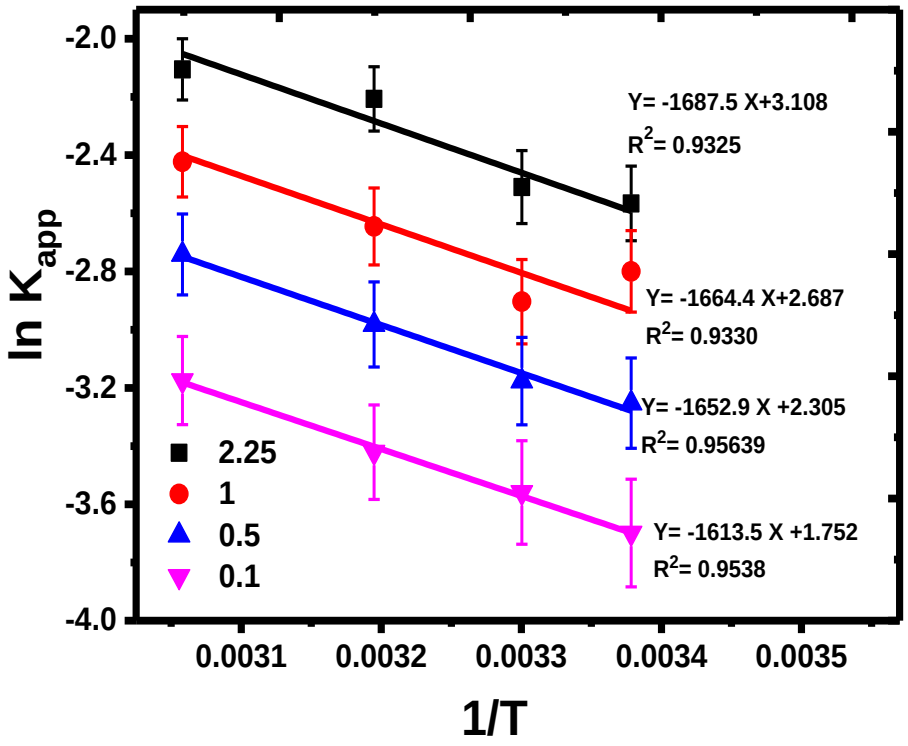



**Figure III.15 :** Variation de $\boldsymbol{lnK_{app}}$ en fonction de $\mathbf{1}/\boldsymbol{T}$ pour la réaction de dégradation de BPA étudiée en présence d'Au/$TiO_2$ et à 4 puissances différentes : 2.25 W, 1 W, 0.5 W et 0.1 W. Toutes les réactions ont été réalisées à température constante.

Les valeurs de $E_a$ sont de 14, 13.8, 13.7 et 13.4 KJ/mol à 2.25, 1, 0.5 et 0.1W respectivement. On peut remarquer que l'énergie d'activation est presque constante pour les quatre puissances. En revanche, le facteur pré-exponentiel ou le facteur de choc augmente avec la puissance (cf. Figure III.16). L'augmentation de ce facteur avec la puissance serait une conséquence de l'échauffement local.

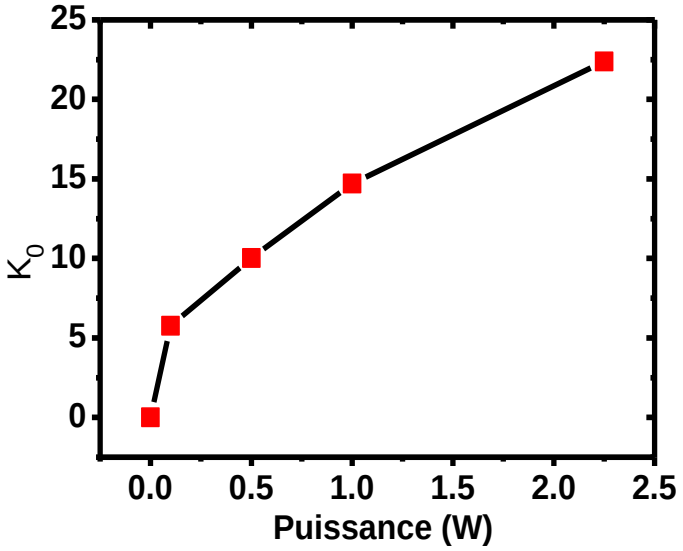



**Figure III.16:** Evolution du facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius en fonction de la puissance de laser utilisée pour la photodégradation de BPA.

La conversion observée à température constante (à 23°C) correspond à la contribution du transfert électronique entre la NPO et le $TiO_2$. En comparant cette conversion à celle obtenue sans aucun contrôle de la température, il est possible de se rendre compte de la contribution de cette dernière à la réaction de photodégradation (cf. Figure III.17).

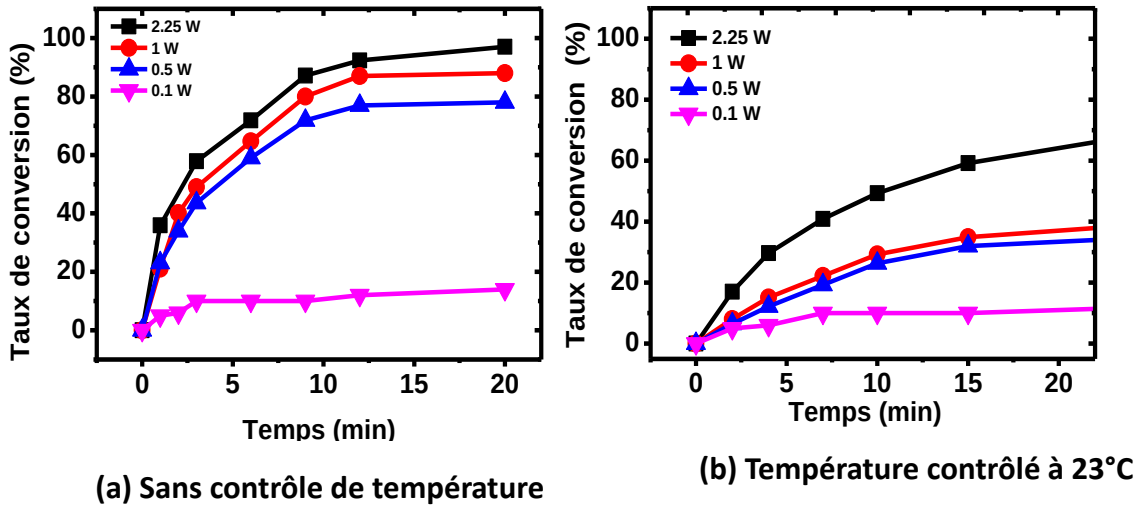



**Figure III.17:** Taux de conversion de BPA en fonction du temps à différentes puissances. **(a) :** sans aucun contrôle de la température. **(b) :** la température de la réaction est maintenue constante à 23°C pendant tout au long de la réaction.

En effet, il apparait clairement que la conversion est nettement plus rapide quand on laisse la température du milieu augmenter. Cette augmentation de la température associée à l'effet

thermoplasmonique accélère la cinétique réactionnelle à travers la loi d'Arrhenius. Cet effet est d'autant plus important que la puissance incidente est élevée.

Pour tenter de quantifier la contribution respective de chaque effet (thermique vs électronique), nous avons tracé la constante apparente de la réaction conduite à température constante à 23°C, notée $K^{23°c}_{controlée}$, en fonction de la puissance. Nous avons également tracé sur le même graphe la constante apparente de la réaction réalisée sans aucun contrôle de la température, notée $K_{non\ controlée}$, en fonction de la puissance (cf. Figure III.18(a)). $K^{23°c}_{controlée}$ désigne la contribution de l'effet électronique alors que $K_{non\ controlée}$ désigne la contribution des deux effets (thermique et électronique).

Il existe en effet une différence significative entre les deux réactions en fonction de la puissance. On peut remarquer que les deux constantes sont similaires à faibles puissances de laser. Ensuite, l'écart entre les deux augmente avec la puissance. En particulier, $K^{23°c}_{controlée}$ est 2.5 fois plus faible que $K_{non\ contrôlé}$ à 2.25W. Ceci indique qu'à fortes puissances, le transfert d'électrons n'est pas le seul effet responsable de la photodégradation. Ceci s'explique par la contribution de l'effet thermique qui augmente avec la puissance incidente.

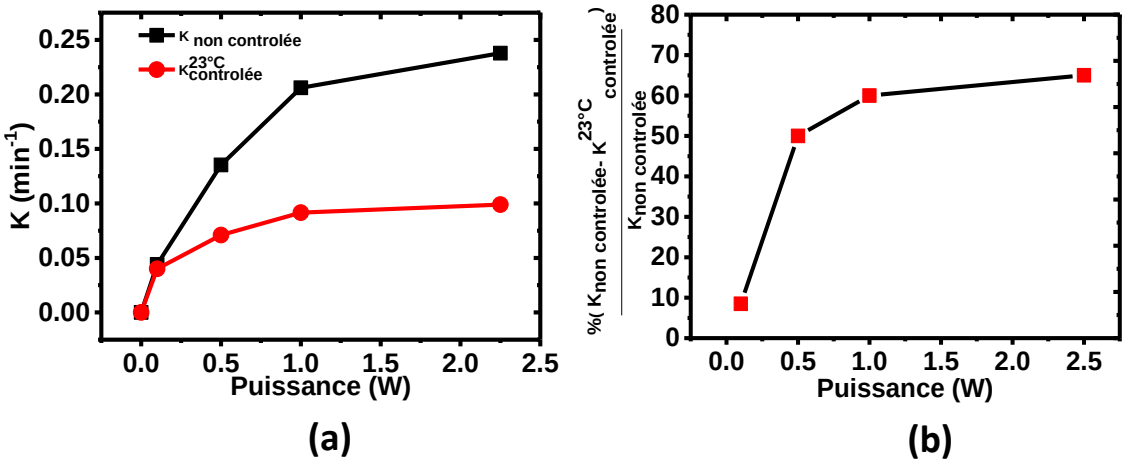



**Figure III.18** : **(a)** Variation de $\boldsymbol{K^{23°c}_{controlée}}$ et de $\boldsymbol{K_{non\ controlée}}$ en fonction de la puissance de laser. **(b)** variation du rapport $(\boldsymbol{K^{23°c}_{controlée} - K_{non\ controlée}})/\boldsymbol{K_{non\ controlée}}$ en fonction de la puissance de laser. $\boldsymbol{K^{23°c}_{controlée}}$ **:** La constante apparente de vitesse obtenue sous température contrôlée à 23°C. $\boldsymbol{K_{non\ controlée}}$ **:** La constante apparente de vitesse obtenue sans aucun contrôle de la température.

La différence entre les deux constantes traduit la contribution de la température à la constante de vitesse globale obtenue sans aucun contrôle de la température. Ainsi le rapport $(K^{23°c}_{controlée} - K_{non\ controlée})/K_{non\ controlée}$ devrait nous renseigner sur le pourcentage de contribution thermique à cette réaction. Nous avons ainsi tracé ce rapport en fonction de la puissance. Le résultat est montré dans la Figure III.18 (b). Il apparait clairement que le pourcentage de contribution de l'effet thermique augmente avec la puissance. Il est négligeable à 0.1W et peut atteindre le 65% à 2.25W.

Nos résultats ont donc montré que le processus de photodégradation résulte de la contribution de deux phénomènes : le transfert d'électrons chauds et l'effet thermoplasmonique. Le schéma de la Figure III.19 illustre les deux processus. En effet, la cinétique de photodégradation peut être améliorée grâce à l'élévation de la température moyenne du milieu. Le pourcentage de contribution de cet effet dépend de la puissance incidente et peut varier de 10 à 65%.

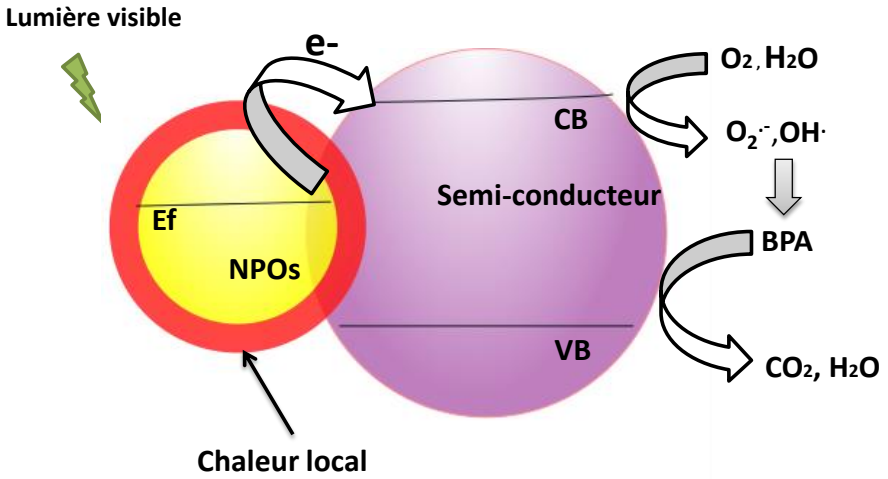



**Figure III.19 :** Schéma illustrant le mécanisme réactionnel de la réaction de photodégradation de BPA en présence d'Au-$TiO_2$ et sous irradiation de lumière visible.

## III.5. Conclusions :

Dans ce chapitre, la problématique d'échange d'électrons entre le plasmon et le $TiO_2$ ou le ZnO et ses applications en photocatalyse sous lumière visible a été abordée à travers deux réactions de dégradation sous excitation laser. La première est celle du bleu de méthylène (BM) qui est une molécule couramment utilisée dans le domaine de la photocatalyse à base de $TiO_2$ ou de ZnO. La deuxième est celle du Bisphénol A (BPA), un perturbateur endocrinien qui a suscité beaucoup de débats ces dernières années. Le but est d'apporter une meilleure compréhension au mécanisme de photocatalyse plasmonique, d'identifier les différents facteurs qui peuvent l'influencer et d'évaluer la contribution des effets thermiques à la cinétique réactionnelle. Pour cela, les résultats expérimentaux de la photocatalyse ont été confrontés à la nature du support catalytique, au nombre de photons incidents et à la température moyenne obtenue suite à l'échauffement de la solution lors de l'excitation de la résonance plasmon.

Nous avons notamment montré que de la dégradation totale de certains polluants tels que le BM et le BPA sous irradiation visible est possible après 20 minutes en utilisant un système photocatalytique à base d'Au/$TiO_2$. Le système Au/ZnO permet une dégradation du BM de l'ordre de 60% après 20 minutes. En revanche, le taux de dégradation diminue drastiquement en présence d'Au/$Al_2O_3$, de $TiO_2$ seul, des NPPOs seules ou en absence de catalyseur. La

dégradation néanmoins non négligeable dans les conditions citées ci-avant a été attribuée à l'absorption résiduelle du BM et à sa dégradation par voie photochimique.

Nous avons ensuite étudié la dégradation du BPA dans les mêmes conditions. Un comportement similaire a pu être observé. En effet, nous avons montré qu'il est possible de convertir la totalité de cette molécule toxique au bout de 20 minutes par irradiation de lumière visible. Nous avons également déterminé l'influence de la puissance incidente sur la cinétique de dégradation. En effet lorsque le nombre de photons incidents augmente, la vitesse de la réaction augmente aussi jusqu'à atteindre un optimum à 1W. Le taux de dégradation est ainsi limité par le nombre des NPOs qui ne représentent que 1% du poids de catalyseur. Par ailleurs, les expériences réalisées ont montré une influence de pH du milieu réactionnel sur la cinétique de la dégradation de BPA. En particulier, pour un pH entre 8 et 10, la quantité de BPA adsorbée est maximale et par conséquence la dégradation est plus rapide.

À travers l'étude de différents substrats, nous avons pu confirmer l'origine plasmonique du phénomène observé par excitation laser à 532 nm, en particulier, dans le cas d'Au/$TiO_2$. En effet, l'excitation du plasmon des NPOs dans le visible permet de photo-sensibiliser le $TiO_2$ à travers le transfert d'électrons chauds vers la bande de conduction de ce dernier. Ce transfert est responsable de la génération de radicaux qui conduisent à la dégradation des molécules organiques étudiées.

Enfin, pour adresser la question de la contribution des effets thermiques à la cinétique réactionnelle, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences à différentes puissances d'irradiation, à chaque fois avec et sans contrôle de la température. Nous avons en particulier, pu déterminer l'énergie d'activation de la dégradation de BPA dans le visible. Nos résultats ont donc montré que le processus de photodégradation est amorcé par le transfert d'électrons chauds de la NPO vers le $TiO_2$ mais la cinétique de photodégradation peut être considérablement améliorée grâce à l'échauffement local et l'élévation de la température moyenne du milieu. Le pourcentage de contribution de ce dernier effet dépend de la puissance incidente et peut varier de 10 à 65%. La contribution respective de chaque effet a pu ainsi être déterminée.

Cependant, cette étude réalisée en solution correspond à une moyenne sur un très grand nombre des particules qui sont en agitation continue. Ainsi, ces mesures ne permettent pas d'apporter des réponses concernant le rôle de la résonance plasmon et l'influence de certains paramètres tels que la position de la bande de résonance, la longueur d'onde d'excitation, la taille, la forme, l'espacement des particules et l'épaisseur du $TiO_2$. Nous avons ainsi décidé d'aborder la question de la photocatalyse plasmonique sur un échantillon de nanostructures hybrides du type Au/$TiO_2$ couplées et dont les dimensions seront parfaitement maitrisées et ajustables de façon à pouvoir étudier les différentes effets plasmoniques. La réaction de dégradation sera donc étudiée à l'échelle du micron grâce à un montage optique qui sera mis en place. Cette étude sera présentée au chapitre suivant.

# Chapitre IV : Etude locale de la photocatalyse plasmonique sur des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$

## IV.1. Introduction

Les propriétés thermiques des NanoParticules Plasmoniques (NPPs) et leur capacité à transférer les électrons chauds vers un Semi-Conducteur (SC) ont été mises à profit dans différentes applications surtout dans les domaines de la photocatalyse et de la photovoltaïque. En particulier, le couplage des NPPs avec des SCs a été envisagé pour augmenter la performance des systèmes catalytiques et des dispositifs photovoltaïques et étendre leur gamme d'activation spectrale au domaine du visible et du proche IR.

Le challenge est maintenant de concevoir des NanoStructures Hybrides (NSHs) dont les caractéristiques structurales et par conséquent les propriétés physiques sont parfaitement optimisées afin de tirer profit des avantages majeurs de ces NSHs couplées. Ceci passe par une meilleure compréhension du phénomène de couplage et notamment de l'influence de la résonance plasmon sur l'efficacité de transfert d'électrons chauds. Ainsi, des études ont été réalisées et des approches expérimentales et théoriques ont été développées pour comprendre cette problématique de couplage et l'effet de transfert des électrons chauds induits par les nanostructures métalliques [11], [112]. La plupart des études sont réalisées dans un volume macroscopique où les NSHs dispersées en solution sont en agitation continue et voient une quantité de photons variable en fonction du temps et de leur position dans la solution par rapport au faisceau d'excitation qui est assez souvent une lumière polychromatique divergente [162]. Les NSHs sont souvent réalisées par voie chimique ce qui leur confère certes des avantages en termes de cristallinités mais limite la possibilité de contrôler leurs propriétés plasmoniques dans une large gamme de longueurs d'onde. En effet, l'interaction de la lumière incidente avec les nanostructures plasmoniques et ses conséquences sur le transfert d'électrons chauds est l'un des premiers phénomènes à étudier pour améliorer la performance de ces NSHs. Pour adresser cette question il est primordial de simplifier le milieu et de disposer d'un système hybride où les nanostructures sont fixées sur un substrat de façon à pouvoir les localiser pour les exciter sélectivement et dont les dimensions sont parfaitement connues et ajustables si nécessaire.

Or, très peu d'études identifiées dans la littérature ont abordé la problématique de la photocatalyse plasmonique de ce point de vue. En particulier, la question des caractéristiques structurales (taille, forme, espacement, distance NPP/SC, …) et leur influence sur la photocatalyse du système hybride est très peu évoquée. Pour adresser cette question, il est indispensable de suivre une approche rigoureuse à travers un montage photocatalytique utilisant une lumière monochromatique, de préférence accordable, permettant d'adresser un volume réactionnel restreint, dans lequel les NPs présentent une réponse plasmonique homogène, parfaitement connue et ajustable. Le développement de telles approches d'étude dans le cadre de réactions photocatalytiques est donc un challenge d'actualité.

## Objectifs du chapitre

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur le phénomène de transfert d'électrons chauds de la NPO vers le $TiO_2$ à travers l'étude de la photocatalyse plasmonique dans le visible sur un système modèle basé sur des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$. Il s'agit de nanostructures d'or en contact électronique avec un nano-film de $TiO_2$ (cf. Figure IV.1). L'étude aura lieu sur un ensemble de NPOs déposées sur/sous une couche nanométrique de $TiO_2$ et dont les dimensions structurales seront modifiées de façon à adresser la problématique de la taille, forme et densité des NPOs. Pour éviter le problème de disparité de taille et de forme, la photocatalyse sera étudiée dans une zone micrométrique (1 à 2 µm). Pour cela, un montage optique sera mis en place afin de pouvoir déclencher et suivre en temps réel le phénomène de photocatalyse plasmonique à l'échelle du micron. Parallèlement, différentes méthodes de fabrication de ces nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ seront proposées afin d'obtenir des propriétés homogènes et contrôlables en termes de réponse plasmonique.

Les propriétés optiques et structurales des nanostructures optiques seront caractérisées et discutées avant d'étudier l'influence de certains paramètres plasmoniques et photoniques tels que le nombre des photons incidents, la longueur d'onde de résonnance, la taille et la dispersion des NPOs et l'épaisseur de la couche de $TiO_2$ sur l'activité photocatalytique et d'en tirer des conclusions sur le rôle du plasmon de surface en photocatalyse plasmonique amorcée par le transfert électronique entre une NPP et un SC.

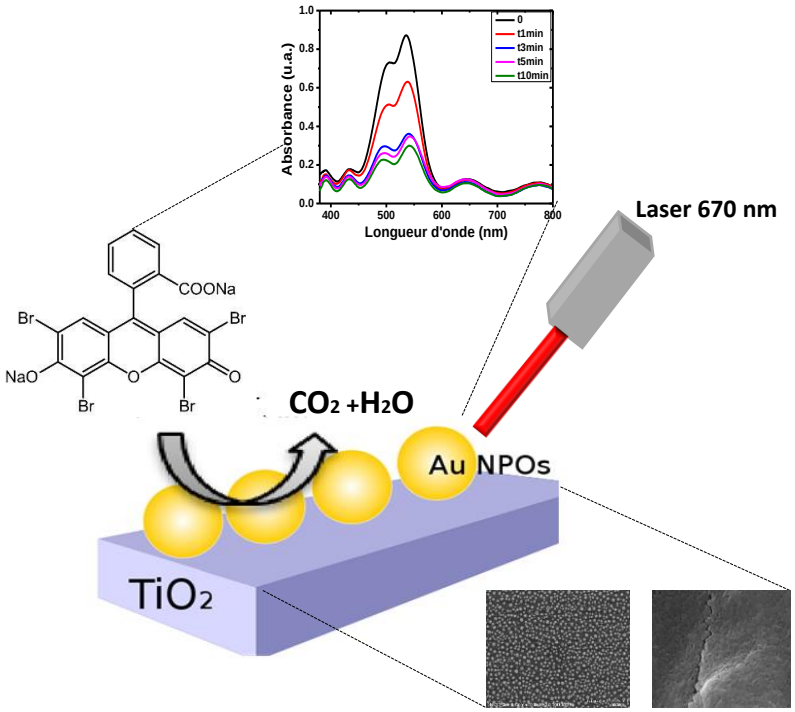



**Figure IV.1 :** Schéma illustrant l'approche de la photocatalyse plasmonique proposée dans ce chapitre.

La première section de ce chapitre sera dédiée à la synthèse et la caractérisation de films minces de $TiO_2$ couplés à des NPOs. La deuxième section sera consacrée à la description du montage optique utilisé pour réaliser la photodégradation localement à l'aide d'un faisceau laser focalisé. Dans la troisième section nous présenterons les résultats obtenus sur la photodégradation de l'éosine à la surface d'un système hybride Au/$TiO_2$. Nous présenterons en particulier l'effet de différents paramètres physiques et optiques sur la dynamique de dégradation photocatalytique.

Pour atteindre nos objectifs, les étapes suivantes ont été mises en place (cf. Figure IV.2) :

- Déposition d'un film nanométrique de $TiO_2$ par spin coating d'une solution sol-gel suivie d'un traitement thermique ;
- Réalisation de NPOs par évaporation physique suivie d'un traitement thermique à haute température ou par structuration laser femto-seconde ;
- Etude des propriétés photocatalytiques du couple Au/$TiO_2$ synthétisé. En particulier, le couple Au/$TiO_2$ couvert d'une solution d'éosine sera excité dans un volume micrométrique par un laser visible à travers un objectif de microscope. Ce dernier sera équipé des outils nécessaires pour quantification de l'Eosine dans le volume concerné par la réaction catalytique et qui correspond au volume focale. Ceci nous permettra de suivre en temps réel le rendement de la photodégradation dans un microréacteur.

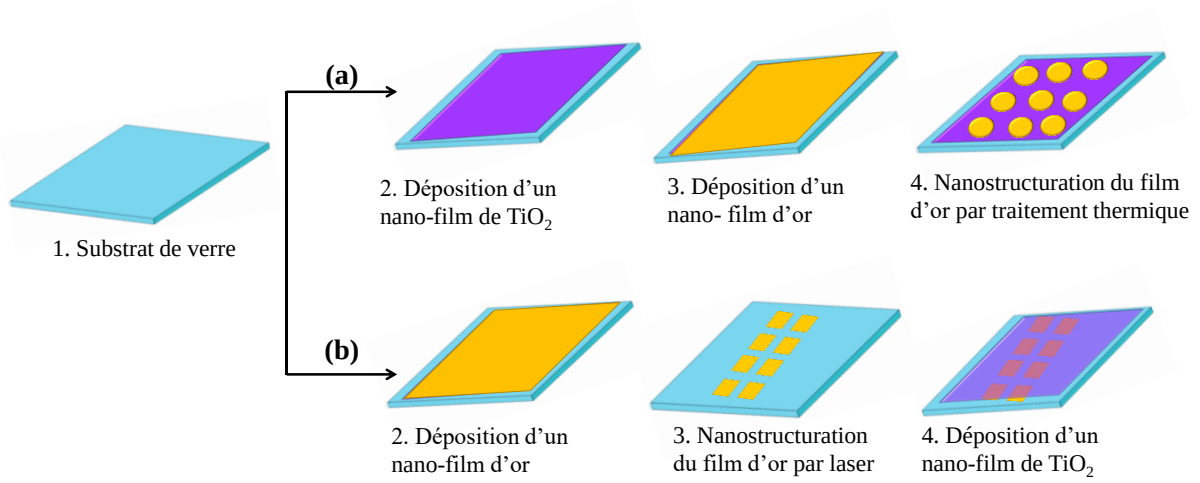



**Figure IV.2 :** Schéma représentant les différentes stratégies et étapes de préparation des NanoStructures Hybrides (NSHs). (a) Les différentes étapes de préparation d'un système Au/$TiO_2$ par nanostructuration sous traitement thermique. (b) Les différentes étapes de préparation d'un système Au/$TiO_2$ par nanostructuration sous faisceau laser femto-seconde.

Dans la partie suivante, nous présenterons en détail les propriétés optiques, électroniques et cristallines de $TiO_2$ ainsi que le principe du procédé sol-gel et les différentes méthodes de fabrication d'un système hybride Au/$TiO_2$.

## IV.2. Système hybride Au/$TiO_2$

### IV.2.1. Propriétés de $TiO_2$

#### *IV.2.1.1. La structure cristalline*

Le dioxyde de titane ($TiO_2$) existe essentiellement sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile. Chaque forme cristallographique est caractérisée par un octaèdre $TiO_6$ où un atome de titane est entouré par six atomes d'oxygène. Par la déformation des liaisons Ti-O, les octaèdres peuvent prendre plusieurs arrangements et ainsi donner des structures propres à chaque polymorphe [195]–[197]:

- Le rutile cristallise dans un réseau quadratique, où les octaèdres sont reliés entre eux alternativement par les sommets ou les arêtes et distordus selon les axes a et b. Cette structure cristalline se caractérise en outre par un empilement hexagonal des atomes d'oxygène (cf. Figure IV.3 (a)).

- L'anatase cristallise aussi dans un réseau quadratique, mais les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes selon l'axe c. Dans le cas de l'anatase, les atomes d'oxygènes sont disposés selon un empilement cubique compact (cf. Figure IV.3 (b)).

- La brookite cristallise dans un réseau orthorhombique. Cette structure présente une déformation importante de l'octaèdre $TiO_6$ (car seulement deux liaisons Ti-O de l'octaèdre $TiO_6$ possèdent la même longueur) (cf. Figure IV.3 (c)).

Les longueurs des liaisons Ti-O et les paramètres de mailles des trois polymorphes sont réunis dans le tableau suivant :

| **Phases** | **Rutile** | **Anatase** | **Brookite** |
|---|---|---|---|
| Paramètres de maille | | | |
| a (A˚) | 4.5937 | 3.7842 | 9.16 |
| b (A˚) | 4.5937 | 3.7842 | 5.43 |
| c (A˚) | 2.9581 | 9.5146 | 5.13 |

**Tableau IV.1 :** Données cristallographies des trois polymorphes de $TiO_2$ [196], [197].

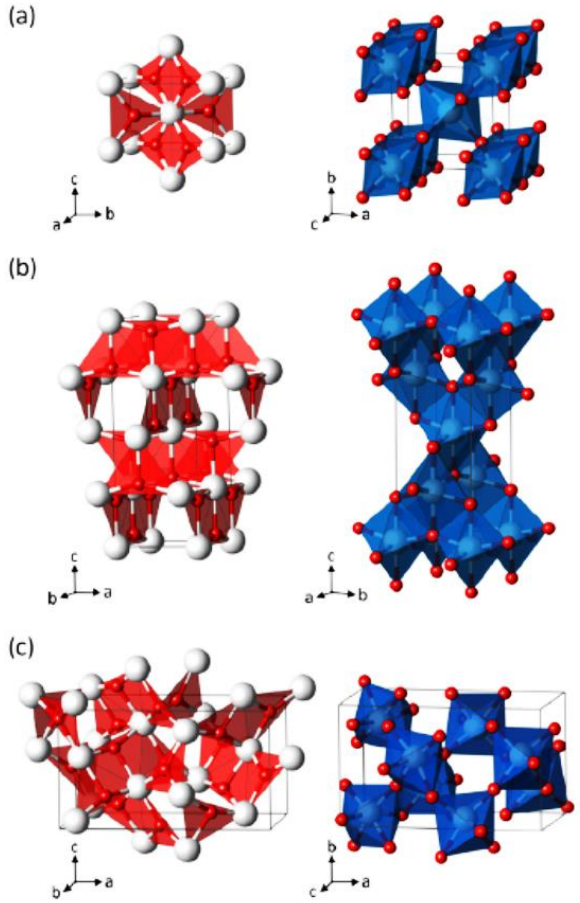



**Figure IV.3 :** Les différents octaèdres de différentes structures cristallines a) rutile b) anatase c) brookite avec $Ti^{4+}$ présenté en blanc et $O^{2-}$ en rouge [195].

### *IV.2.1.2. Propriétés optiques et électroniques de $TiO_2$*

L'anatase est également un semi-conducteur de type N avec une bande interdite indirecte d'environ 3.23 eV. Le rutile est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et à hautes pressions. Une autre caractéristique intéressante du $TiO_2$ est son fort indice de réfraction. L'indice de réfraction du rutile est de 2.70 et celui de l'anatase est de 2.57. Grâce à ses propriétés électroniques on peut trouver différentes applications de $TiO_2$ en tant que pigment, écran solaire, détecteur de gaz, dans les guides d'onde et en photocatalyse [198], [199].

### *IV.2.1.3. Méthode sol gel*

La méthode sol-gel, couramment utilisée pour la synthèse de films minces de $TiO_2$, est un procédé de chimie douce en solution liquide pour synthétiser de nombreux composés inorganiques ou hybride organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nanopoudres

calibrées (cf. Figure IV.4). Cette méthode de synthèse possède plusieurs avantages qui sont cités ci-après :

1- La réaction a lieu en solution liquide à température ambiante d'où la qualification de chimie douce ;
2- Sa grande diversité et son adaptabilité à une large variété de matériaux ainsi que son faible cout de mise en œuvre ;
3- Elle permet l'élaboration de matériaux inorganiques de très bonne qualité cristalline.

Ces avantages ont rendu ce procédé de synthèse très attractif dans différents domaines tels que l'électronique, l'optique ou encore les biomatériaux.

L'élaboration d'un matériau solide par voie sol-gel découle des réactions chimiques en phase liquide. Une solution est préparée à partir des précurseurs contenant les atomes métalliques du matériau souhaité et entourés par des ligands organiques ou inorganiques. Parmi les précurseurs le plus fréquemment utilisés en chimie sol-gel sont les alkoxydes métalliques dont la formule générale est $M_n(OR)_n$ dont M désigne un atome métallique de valence n, R un radial alkyl et OR un groupe alkoxy. Le précurseur est généralement mélangé à une solution contenant un solvant organique et de l'eau [200].

La formation d'espèces inorganiques en solution liquide par voie sol-gel se fait en plusieurs étapes. La transformation solution – sol a lieu suite à un ensemble de réactions que nous allons décrire principalement dans le cas des précurseurs de type alkoxyde métallique. Le procédé sol-gel se déroule en 2 étapes : l'hydrolyse puis la polycondensation. Les alkoxydes réagissent tout d'abord avec l'eau contenue dans la solution, ce qui conduit à la formation d'une liaison entre un atome métallique et un groupement hydroxyle suite aux réactions suivantes [200]:

$$M_n (OR)_n + H_2O \rightarrow HO–M_n (OR)_{n-1} + R\ OH \qquad \textbf{(Equation IV.1)}$$

$$M_n (OR)_n + pH_2O \rightarrow HO–M_n (OR)_{n-p} + p\ ROH \qquad \textbf{(Equation IV.2)}$$

Par ailleurs deux molécules hydrolysées réagissent entre elles par condensation pour donner lieu à des liaisons métal-oxygène-métal. Lorsque deux molécules $HO–M_n(OR)_{n-1}$ réagissent entre elles, des molécules d'eau vont se libérer suite à cette réaction appelée une oxolation (équation 3). Une réaction d'alcoxolation peut avoir lieu entre $HO–M_n (OR)_{n-1}$ et $RO–M_n (OR)_{n-1}$ suivie d'une élimination d'un alcool selon l'équation 4.

$$HO\text{-}M_n (OR)_{n-1} + HO\text{-}M_n (OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1} M_n\text{-}O\text{-}M_n (OR)_{n-1} + H_2O \qquad \textbf{(Equation IV.3)}$$

$$RO\text{-}M_n (OR)_{n-1} + HO\text{-}M_n (OR)_{n-1} \rightarrow (RO)_{n-1} M_n\text{-}O\text{-}M_n (OR)_{n-1} + ROH \qquad \textbf{(Equation IV.4)}$$

Après une première étape d'hydrolyse et de condensation, les oligomères ainsi produits se relient ensemble pour former des chaînes polymériques inorganiques.

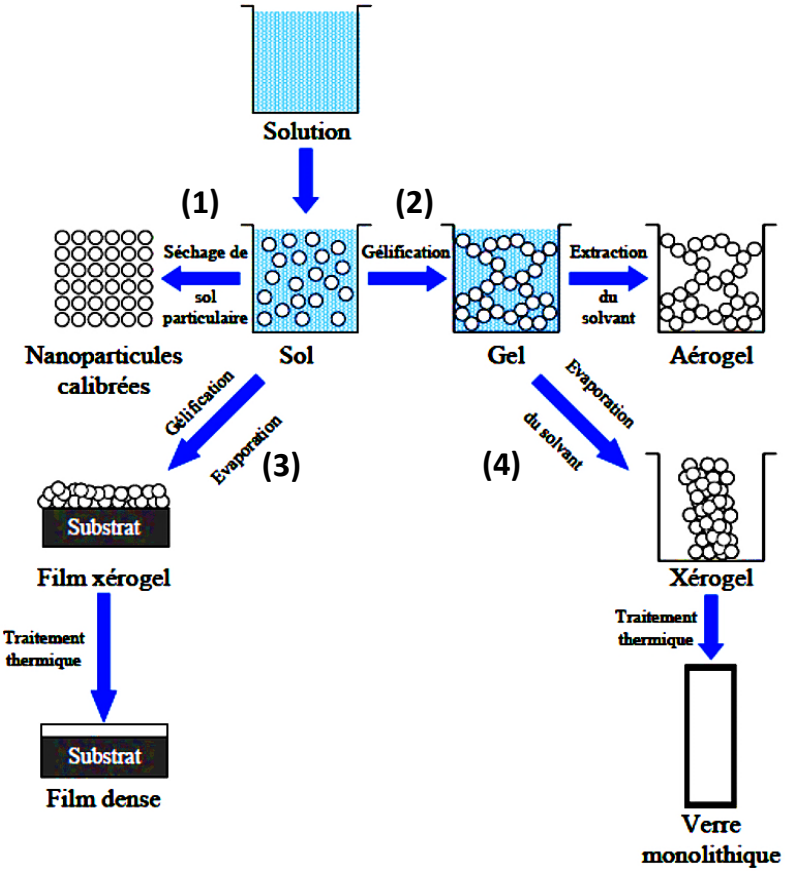



**Figure IV.4:** Les différentes voies de la synthèse sol-gel des films minces de $TiO_2$ [200]. (1) Formation de nanoparticules calibrées à partir d'un sol particulaire. (2) Formation d'un aérogel après un séchage rapide du solvant. (3) Formation d'un monolithe après traitement thermique de xérogel. (4) Formation du film mince après traitement thermique d'un film xérogel. Nous utilisons dans ce chapitre la voie (3) pour synthétiser les films de $TiO_2$.

### IV.2.2. Système hybride métal noble-$TiO_2$

Le dopage de $TiO_2$ par de métaux nobles est une approche utilisée afin d'améliorer ses propriétés photocatalytiques. La modification de la surface par des métaux tels que: Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh et Cu permet une bonne séparation des paires électron/trou et donc une augmentation de l'activité de $TiO_2$ [201]. De nombreuses études ont constaté que les propriétés de ce type des composites dépendent fortement de la taille et de la dispersion des particules métalliques. Pour cela, plusieurs approches de fabrication ont été proposées pour élaborer des films hybrides telles que l'évaporation thermique [10], [202], l'électrodéposition [203], les méthodes sono et photochimiques [204], les méthodes électrochimiques [205], l'adsorption des colloïdes d'or [206], le dip coating [207] et le spin coating [206], [208]. Les méthodes de synthèse in-situ et ex-situ [206], [212], [213] sont couramment utilisées pour doper les films de $TiO_2$ par des nanoparticules métalliques.

Malvaney et al. ont reporté la méthode d'adsorption pour déposer des NPOs à la surface de $TiO_2$. La méthode consiste à préparer des NPOs par une méthode dite de Turkveich. Ces NPOs

sont ensuite fonctionnalisées par des groupements thiol. Après fonctionnalisation, les colloïdes sont dispersés dans une solution de méthanol et ensuite mélangés avec une solution sol-gel à base de titanium. Le mélange est déposé ensuite sur un substrat de verre ou de silicium. Enfin, le film déposé est traité thermiquement [206]. Bien que cette méthode permette de préparer des NPOs à la surface de $TiO_2$, le contrôle de la résonance plasmon des NPs reste difficile, en raison de sa variation en fonction de la température de traitement de $TiO_2$. En outre, la distance qui sépare le $TiO_2$ des NPOs reste indéfinie et non contrôlée.

Une autre approche qui a été largement utilisée pour préparer des NPOs sur $TiO_2$ est celle de la photodéposition [214], [215]. Cette méthode nécessite la présence d'un SC tel que le $TiO_2$ qui suite à son irradiation dans l'UV, les électrons générés peuvent être utilisés pour réduire le sel d'or et former ainsi des NPOs à la surface. Les trous sont piégés par un alcool pour éviter l'accumulation des charges positives durant la photodéposition. Cette méthode a été utilisée pour préparer des NPOs supportées sur des nanofibres de dioxyde de titane [215].Cependant , cette méthode de fabrication ne permet pas de contrôler la taille, la forme et l'espacement des NPOs.

Pincella et al. ont utilisé une autre approche pour la préparation de leur système Au/$TiO_2$. Les NPOs sont déposées à la surface d'un substrat en quartz après fonctionnalisation de celui par le 3-mercaptopropyltriméthylsilane (TMOS). Ensuite, une couche de $TiO_2$ est déposée à la surface des NPOs. Cette méthode est limitée par la présence d'un ligand organique entre les NPOs et le $TiO_2$, ce qui diminue la performance du système hybride. [162]

La lithographie électronique permet la fabrication des NPOs de taille bien contrôlée avec un espacement bien défini [216]–[218]. Bien que cette méthode de fabrication possède certains avantages en termes de contrôle spatial, la taille minimale des particules fabriquées reste relativement élevée (quelques dizaines de nm). La surface totale couverte par les NPOs est également limitée.

Dans cette étude, nous avons sélectionné la technique de nanostructuration d'un film d'or par recuit thermique ou par traitement laser. Cette technique est relativement simple et ne nécessite pas des moyens très sophistiqués pour la mettre en place. En outre, elle permet d'obtenir des NPOs de taille variable allant de quelques nanomètres à quelque dizaine de nanomètres.

Dans la partie suivante, nous présenterons la procédure de réalisation de nos échantillons utilisés pour la photocatalyse ainsi que les différentes études structurales et optiques.

## IV.3. Partie expérimentale

### IV.3.1. Fabrication du système hybride Au/$TiO_2$

#### *IV.3.1.1. Mode opératoire pour la synthèse des nano-films de $TiO_2$*

Des nano-films de $TiO_2$ sont déposés par spin coating à partir d'une solution contenant un précurseur inorganique « le tétrabutyle titanate ($C_{16}H_{36}O_4Ti$, TBT) » de pureté (≥ 97. %), le diéthanol amine ($C_4H_{11}NO_2$, DEA) de pureté (≥98%) et l'éthanol $C_2H_5OH$ de pureté (≥ 99%). Les produits sont achetés chez "Sigma –Aldrich".

Le sol initial est obtenu en ajoutant 3g TBT goutte par goutte à une solution de 12 ml d'éthanol sous agitation magnétique à température ambiante. Après une heure d'agitation, 1.097g de DEA est ajouté à la solution avant d'introduire 125 µl d'eau distillée goutte par goutte. La solution est ensuite agitée pendant 1 heure à la température ambiante. On obtient ainsi une solution transparente, homogène et stable. La solution est ensuite déposée par spin-coating dans les conditions mentionnées ci-après. Le film ainsi déposé est traité thermiquement dans un four à 450˚C pendant 2 heures pour obtenir un film cristallisé.

#### *IV.3.1.2. Fabrication des Nanoparticules d'or (NPOs)*

Deux stratégies ont été suivies dans le cadre de cette thèse pour fabriquer des nanoparticules d'or à la surface de $TiO_2$. Un film d'or d'épaisseur 5 nm est déposé sous vide par voie physique suivie d'une étape de nanostructuration. Deux types de procédés de nanostructuration ont été utilisés : La première est le traitement thermique sur une plaque chauffante ou dans un four à recuit rapide et la deuxième est la nanostrucuration par un laser femto-seconde (130 fs).

**- Dépôt physique en phase vapeur :**

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un ensemble collectif des procédés utilisés pour déposer des couches minces de matériau, typiquement de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Cette technique est basée sur une déposition en phase gazeuse (vapeur métallique). Les techniques de dépôt sous vide en phase vapeur font toutes intervenir trois étapes distinctes :

- création d'une vapeur métallique ;
- transfert de la vapeur en milieu plasmatique ;
- la vapeur qui atteint le substrat doit se condenser uniformément de façon à faire croître le film mince sur le substrat polarisé négativement.

Les NPOs étudiées dans les paragraphes suivants ont été fabriquées par recuit thermique de couches minces fabriquées par PVD. L'évaporation physique de l'or a été réalisée dans un évaporateur (Plassys MEB 400, France) en utilisant le mode effet joule avec une vitesse d'évaporation de 0.2 nm/s. La mesure de l'épaisseur déposée se fait à l'aide d'un capteur de cristal en quartz. Toutes les évaporations ont été effectuées sous une pression de vide de l'ordre $10^{-6}$ Torr.

Après déposition du film métallique, la nanostructuration est effectuée par traitement thermique ou par laser femto-seconde

**-Nanostructuration par traitement thermique**

Les films déposés sont traités thermiquement sur une plaque chauffante ou par un procédé de traitement thermique rapide (four RTA).

Traitement à l'aide d'une plaque chauffante : les échantillons sont traités à une température de 550°C pour des intervalles de temps différent (1min, 4 min, 10min et 15 min) et sous pression atmosphérique. Les échantillons sont traités après stabilisation de la température.

Traitement dans un four RTA/RTO : il s'agit d'un four de chez « JIPELEC » qui sert aux traitements thermiques rapides principalement pour des cristallisations de matériaux amorphes, des oxydations ou des diffusions de dopants. Le système permet d'atteindre le 1400°C avec des vitesses allant de 1°C/s à 400°C/s. Ce four est muni d'un pyromètre permettant de contrôler précisément la température. Il est complété par un système de pompage permettant des traitements thermiques à basse pression et/ou sous atmosphère contrôlée. Les échantillons sont traités dans une enceinte homogène à une température de 550°C, avec des intervalles de temps différents (1min, 4min, 10 min et 15 min) et sous pression atmosphérique contrôlé. Le cycle de traitement thermique commence par une augmentation rapide de la température durant une minute de 20°C à 550°C.

L'influence de la température de traitement a été étudiée à l'aide de ce four en testant 3 autres températures : 400°C, 450°C et 500°C.

**- Nanostructuration par laser femtoseconde**

La fabrication des NPOs a également été effectuée à l'aide d'un système de photolithographie initialement utilisé pour l'écriture 3D à deux photons. Il s'agit d'un système de lithographie 3D de chez "Nanoscribe" qui opère par FsDLW (écriture direct par un laser femto-seconde pour l'anglais Femto-second Direct Laser Writing). Il est constitué d'un microscope inversé avec un objectif à immersion d'huile d'indice 1.518 et d'ouverture numérique élevée (grossissement x100, ON : 1.4). Le microscope est équipé d'une platine piézoélectrique 3D, qui permet de déplacer l'échantillon par rapport au laser qui émet des impulsions laser ultra-courtes (<120 fs) à une fréquence de 100 MHz et à une longueur d'onde de 780 nm. Ce dernier est polarisé circulairement, avec un waist de 250 nm et une puissance maximale de 20 mW. Pour cela il est possible d'exposer les échantillons à différentes puissances de laser ($20 \leq PL < 0$ mW) et en utilisant différentes vitesses de balayage (VB) variant de 10 à 400 µm/s.

Dans notre étude, nous avons exposé un film de 5 nm d'or à différentes puissances de laser ($20 \leq PL < 0$ mW) et en utilisant une vitesse de balayage (VB) de 10 µm/s. Le motif obtenu à chaque fois est un réseau de lignes de NPOs. Chaque réseau est formé de 500 lignes avec une distance centre à centre (la période) égale à 100 nm. Le système réalise automatiquement 13 réseaux espacés de 50 µm en X. La position du faisceau d'écriture par rapport à la surface de film d'or est un paramètre crucial. Pour cela, il est important de focaliser le laser au niveau de l'interface le plus contrasté en indice de réfraction, en l'occurrence sur l'interface or/air. Ceci est réalisé automatiquement grâce à un système de positionnement utilisant un laser et une caméra

permettant après un traitement numérique spécifique d'identifier l'interface qui correspond au maximum de contraste d'indice de réfraction entre deux matériaux.

### IV.3.2. Les techniques de caractérisation utilisées :

- **Microcopie optique et électronique**

Les images en champs sombre et champs clair sont obtenues à l'aide d'un microscope optique « Nikon Eclipse LV100 », équipé de 5 objectives « ZEISS » : 5x (ouverture numérique (ON : 0.15) ; 10x (ON : 0.25) ; 20x (ON : 0.45) ; 50x (ON : 0.8) ; et 100x (ON : 0.9).

Les images MEB et FEG sont prises à l'aide d'un microscope Hitachi S3500N.

- **Micro spectromètre Raman**

Les spectres Raman de $TiO_2$ ont été réalisés en utilisant le microscope Raman haute résolution de chez Jobin-Yvon (HORIBA). Le Labram est équipé d'un microscope optique Olympus avec différents objectives : 10x (ON : 0.3), 50x (ON : 0.8), 100x (ON : 0.9), un laser Hélium- Néon de longueur d'onde $\lambda$ = 632.8 nm, un réseau de dispersion de 600 lignes/mm, un monochromateur et un détecteur de CD Peltier (1024x256 pixels) de gamme dynamique de 16 bits. Pour l'acquisition des spectres, nous avons utilisé un objectif de grandissement 10x ayant 0.5 comme ouverture numérique et avec un temps d'acquisition de 1s.

- **Montage optique de micro extinction**

Les spectres d'extinction des NPOs ont été réalisés en utilisant montage d'extinction montée sur un microscope. La lumière blanche éclaire l'échantillon en transmission à travers un condenseur. Le signal est collecté à travers un objectif de microscope et un système optique permettant de focaliser le signal optique à l'extrémité d'une fibre optique de 5 µm de cœur. Cette dernière est reliée à un détecteur fibré (Océan Optique QE65000). Le microscope est équipé d'une caméra permettant de bien localiser la zone d'analyse. Pour la réalisation des spectres d'extinction, nous avons utilisé un objectif 10x (ON : 0.3).

### IV.3.3. Etude de la photodégradation de l'éosine

Après fabrication de notre système Au/$TiO_2$, une couche d'éosine est déposée à la surface du film hybride afin d'étudier sa photodégradation en temps réel. La couche de l'éosine est déposée en utilisant deux méthodes différentes. La première consiste à déposer quelques µl de la solution et la deuxième se fait par adsorption de cette solution à la surface du film. Dans les deux cas, la

solution d'éosine utilisée a une concentration de 5g/l et la déposition est effectuée sous température ambiante. La solution utilisée pour la déposition par adsorption a un pH de 3. L'étude de la photodégradation est effectuée à l'aide d'un montage optique qui a été mis en place au cours de cette thèse. Le montage sera décrit en détails dans la section IV.5.2.

Les propriétés structurales et optiques de film de $TiO_2$ synthétisé ainsi que celles du système hybride Au/$TiO_2$ seront présentées dans la partie suivante.

## IV.4. Etude structurale des films de $TiO_2$ synthétisés

Nous avons étudié la morphologie des films synthétisés par le microscope électronique à balayage. La Figure IV.5 montre des images MEB obtenues sur la surface (a) ou sur une coupe transversale (b) du film de $TiO_2$. Dans ce deuxième cas, le film a été déposé sur Si et clivé de façon à pouvoir estimer son épaisseur. Il semble d'après les images MEB obtenues (cf. Figure IV.5 (a) et (b)) que les films préparés sont formés d'une agglomération de petits grains très compacts. La Figure IV.5 (b) montre que la couche obtenue est homogène en épaisseur, cette dernière est de l'ordre de 220 nm.

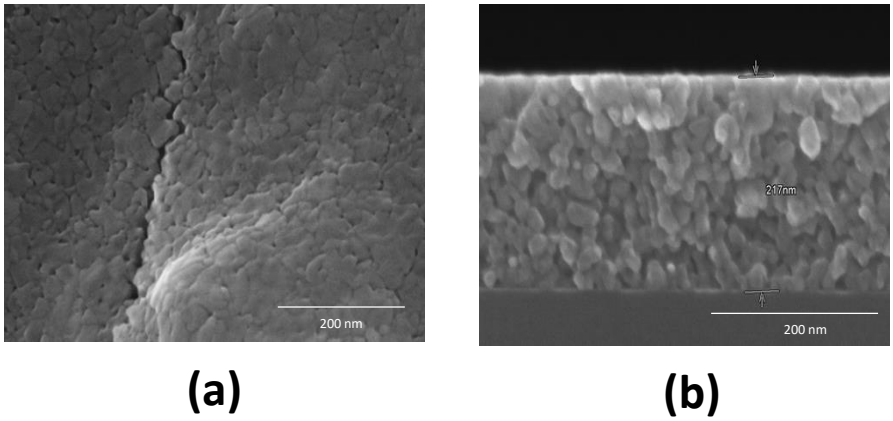



**Figure IV.5 :** Images MEB d'un film de $TiO_2$ synthétisé dans cette thèse suivant la méthode décrite précédemment. **(a)** vue de la surface du film ; **(b)** vue d'une section transversale du film après l'avoir clivé à l'aide d'une pointe en diamant.

Des études par spectroscopie Raman ont ensuite été effectuées afin de déterminer la phase cristalline de nos films déposés (cf. Figure IV.6). Pour l'ensemble des couches cristallisées, on observe les pics correspondant aux modes de vibrations Eg (144 $cm^{-1}$, 642 $cm^{-1}$) et aux modes de vibration $B_1g$ (395 $cm^{-1}$) et $A_1g$ (518 $cm^{-1}$) (cf. Figure IV.6). La position de l'ensemble de ces pics est en accord avec celle relevée dans la littérature pour le $TiO_2$ anatase [216]–[219].

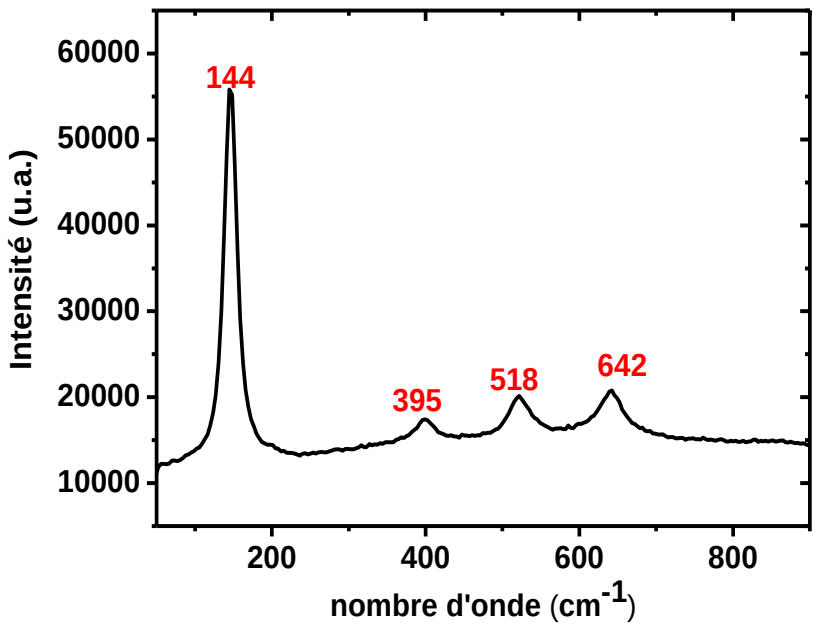



**Figure IV.6:** Spectre Raman d'un film de $TiO_2$ d'épaisseur 200 nm synthétisé dans cette thèse suivant la méthode décrite précédemment sur un substrat de verre.

Des spectres d'absorbance ont été également effectués. Pour cela, le film a été synthétisé sur une lamelle en quartz permettant d'observer le spectre dans l'UV. Un spectrophotomètre couvrant la gamme de longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm a ainsi été utilisé. La Figure IV.7 présente un exemple de spectre d'absorbance. Le spectre montre que le film de $TiO_2$ est transparent dans le visible et opaque dans l'UV. L'échantillon absorbe dans la région entre 250 et 380 nm. Le seuil d'absorption (point d'inflexion de la courbe) se situe vers 370 nm ce qui correspond à une bande interdite de $TiO_2$ à 3.35 eV.

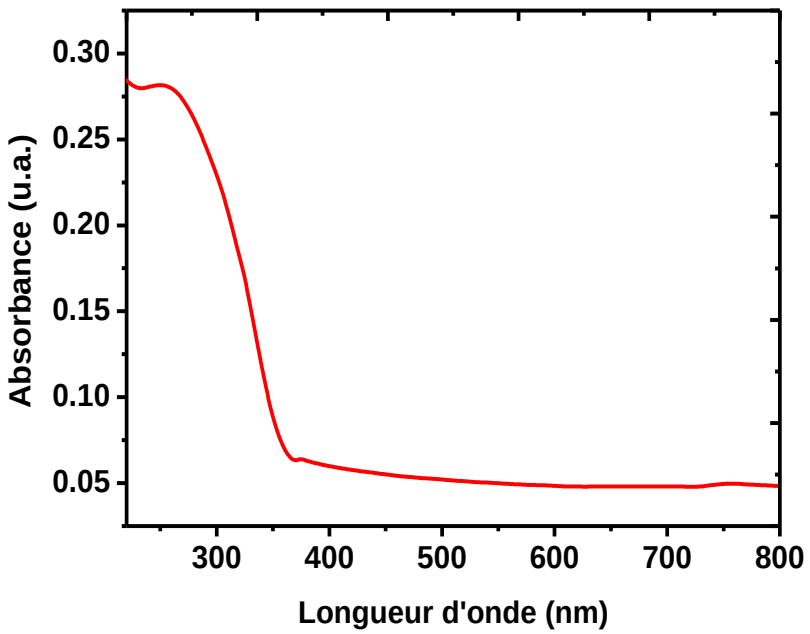



**Figure IV.7:** Spectre d'absorption d'un film de $TiO_2$ d'épaisseur 200 nm synthétisé dans cette thèse suivant la méthode décrite précédemment sur un substrat en quartz.

L'épaisseur du film de $TiO_2$ a été contrôlée en ajustant les conditions d'étalement. La variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de spin-coating est présentée dans la Figure IV.8(c). Le résultat montre clairement que l'épaisseur diminue lorsque la vitesse d'étalement augmente. En effet, l'épaisseur qui est de l'ordre de 200 nm à 1000 rpm peut atteindre le 50 nm à 4000 rpm.

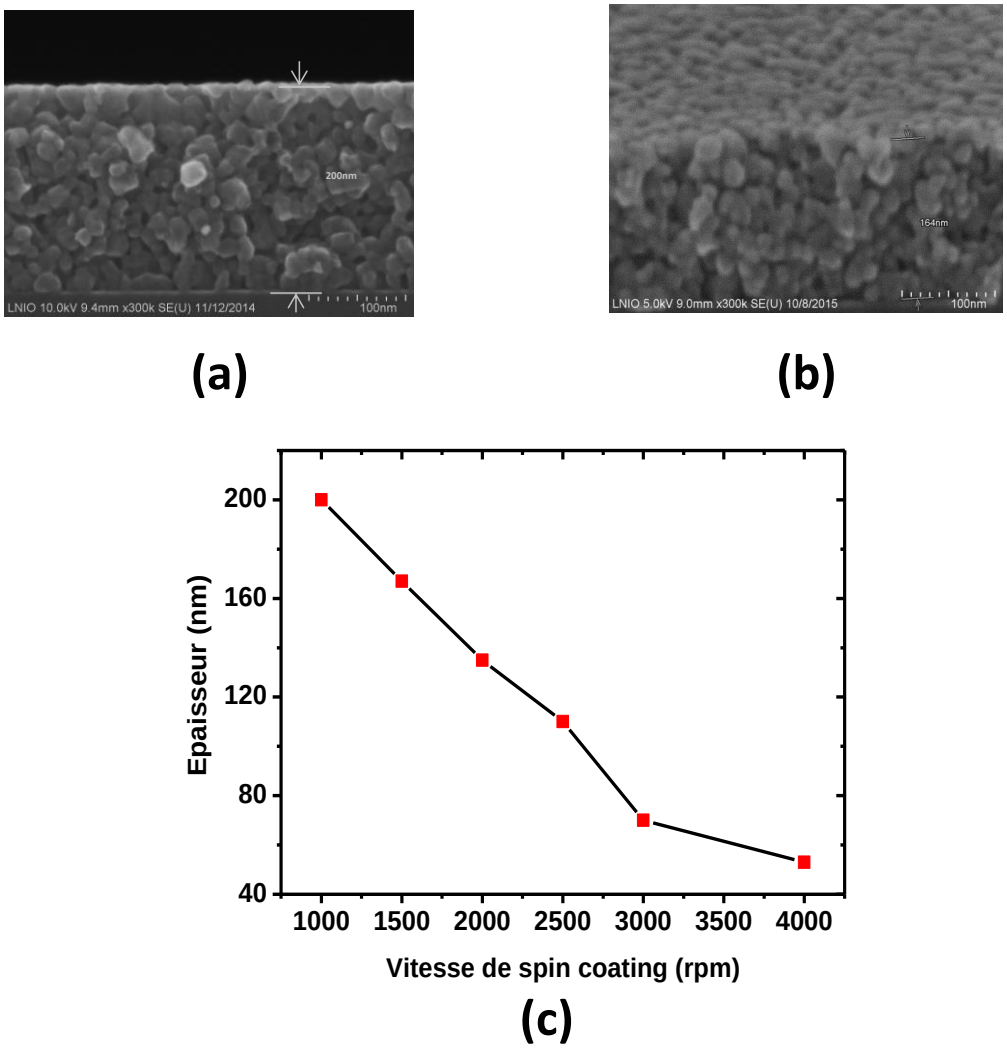



**Figure IV.8:** (a) et (b) : Images MEB montrant une section transversale d'un film de $TiO_2$ déposé deux vitesses d'étalement différentes : (a) 1000 rpm ; (b) 4000 rpm ; (c) : Variation de l'épaisseur du film déposé en fonction de la vitesse de spin coating. Conditions de spin coating : (Accélération : 3000 rpm/s et temps : 30s)

## IV.5. Nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ fabriquées par traitement thermique

Après la synthèse de film de $TiO_2$, la deuxième étape de notre travail consiste à fabriquer un système hybride Au/$TiO_2$. En effet, lors du traitement thermique à haute température, le nano-film d'or fond et se transforme en liquide, ce qui conduit au démouillage de la couche nanométrique. Suite à ce mouvement de matière, la surface se structure sous forme d'ilots nanométriques irréguliers.

Les propriétés morphologiques et optiques des nanostructures obtenues sont directement liées à la dynamique de démouillage du film d'or traité à haute température. Les dimensions finales des nanostructures seront donc fortement influencées par l'énergie donnée à l'échantillon lors du traitement (la température et le temps) ainsi que par l'énergie de surface. Cette dernière dépend de la nature de surface, en l'occurrence le $TiO_2$ dans notre cas.

### IV.5.1. Influence de la nature de surface

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence du $TiO_2$ sur la dynamique de démouillage et par conséquent sur les propriétés optiques et structurales des nanostructures obtenues. Pour cela, nous avons déposé un film de 5nm d'or sur verre avant de faire un recuit à 550°C dans un four à recuit rapide (RTA). Une série d'échantillons a été préparée de façon à voir l'influence du temps de traitement thermique sur les propriétés plasmoniques des NPOs. La réponse plasmonique des échantillons a ensuite été analysée. Les spectres d'extinction correspondants sont montrés dans la Figure IV.9.

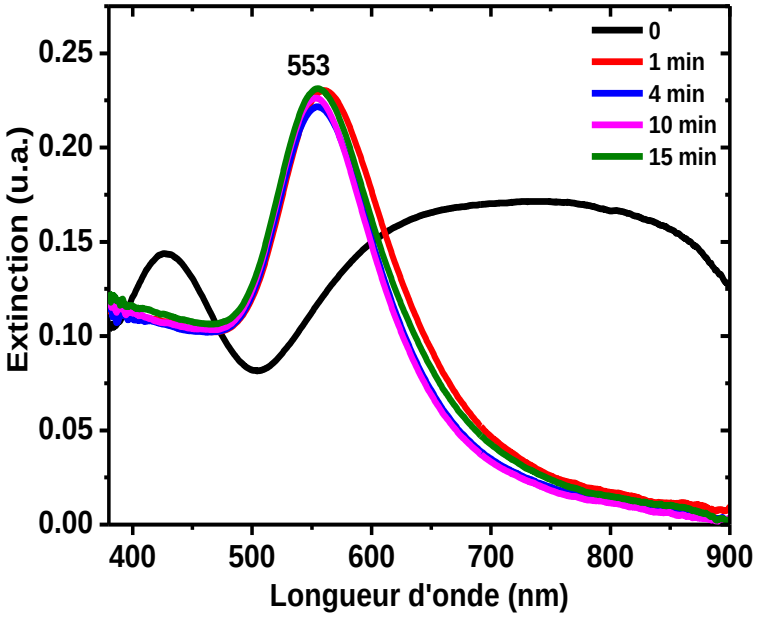



**Figure IV.9:** Spectres d'extinction des NPOs obtenues après recuit thermique d'un film de 5 nm d'or sur verre à 550°C et à différents temps de traitement allant de 0 à 15 minutes. Le traitement a été fait dans un four RTA.

Avant traitement thermique, le spectre d'extinction présente une bande large dans le visible. Après 1 minute de traitement thermique, une bande de résonance plasmon apparait à 553nm. Cette bande se décale très légèrement vers le bleu et sa largeur à mi-hauteur diminue très légèrement aussi lorsque le temps de traitement augmente de 1 à 15 min. La dynamique de démouillage est donc très faible ce qui se traduit par une bande LSPR presque invariable. Elle est centrée autour de 555 nm. A cette température, le démouillage sur la surface de verre est relativement trop rapide ce qui fait qu'il n'existe pratiquement pas de différence entre les différents échantillons.

Nous avons ensuite réalisé la même série d'échantillons dans les mêmes conditions mais sur un film de $TiO_2$ préparé suivant le protocole présenté précédemment. Les résultats sont montrés

dans la Figure IV.10 qui présente les spectres d'extinction des nanostructures d'or obtenues après traitement thermique à 550°C et à différents temps (de 0 à 15 minutes).

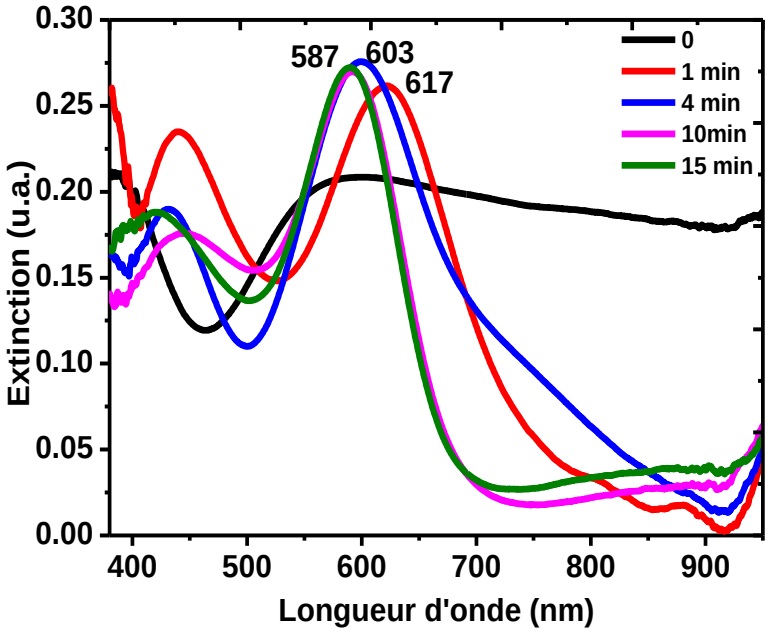



**Figure IV.10:** Spectres d'extinction des NPOs obtenues après recuit thermique d'un film de 5 nm d'or sur $TiO_2$/verre à 550°C et à différents temps de traitement allant de 0 à 15 minutes. Le traitement a été fait dans un four RTA.

La position du LSPR varie de 617 nm à 552 nm pour 1 et 15 min de recuit respectivement. Un décalage significatif vers le bleu a ainsi été observé. Ce décalage s'accompagne d'une diminution significative de la largeur à mi-hauteur des spectres. Ces deux observations indiquent que les particules deviennent de plus en plus arrondies et homogènes en taille au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. Les images MEB ainsi que les histogrammes de distribution de taille effectués par image J montrés dans la Figure IV.11 confirment cette hypothèse. En effet, on peut remarquer que le diamètre moyen des particules est autour de 15 nm et la fréquence des NPOs de faible diamètre augmente avec le temps de recuit. Après 15 minutes de recuit, le diamètre moyen diminue (autour de 13 nm), la distribution de taille aussi alors que la fréquence des NPOs de faible diamètre devient de plus en plus importante. En outre, le rapport d'aspect déterminé à l'aide du même logiciel confirme aussi ces observations. En effet, ce rapport est de 1.26, 1.24, 1.2 et 1.15 pour 1, 4, 10 et 15 min de recuit respectivement.

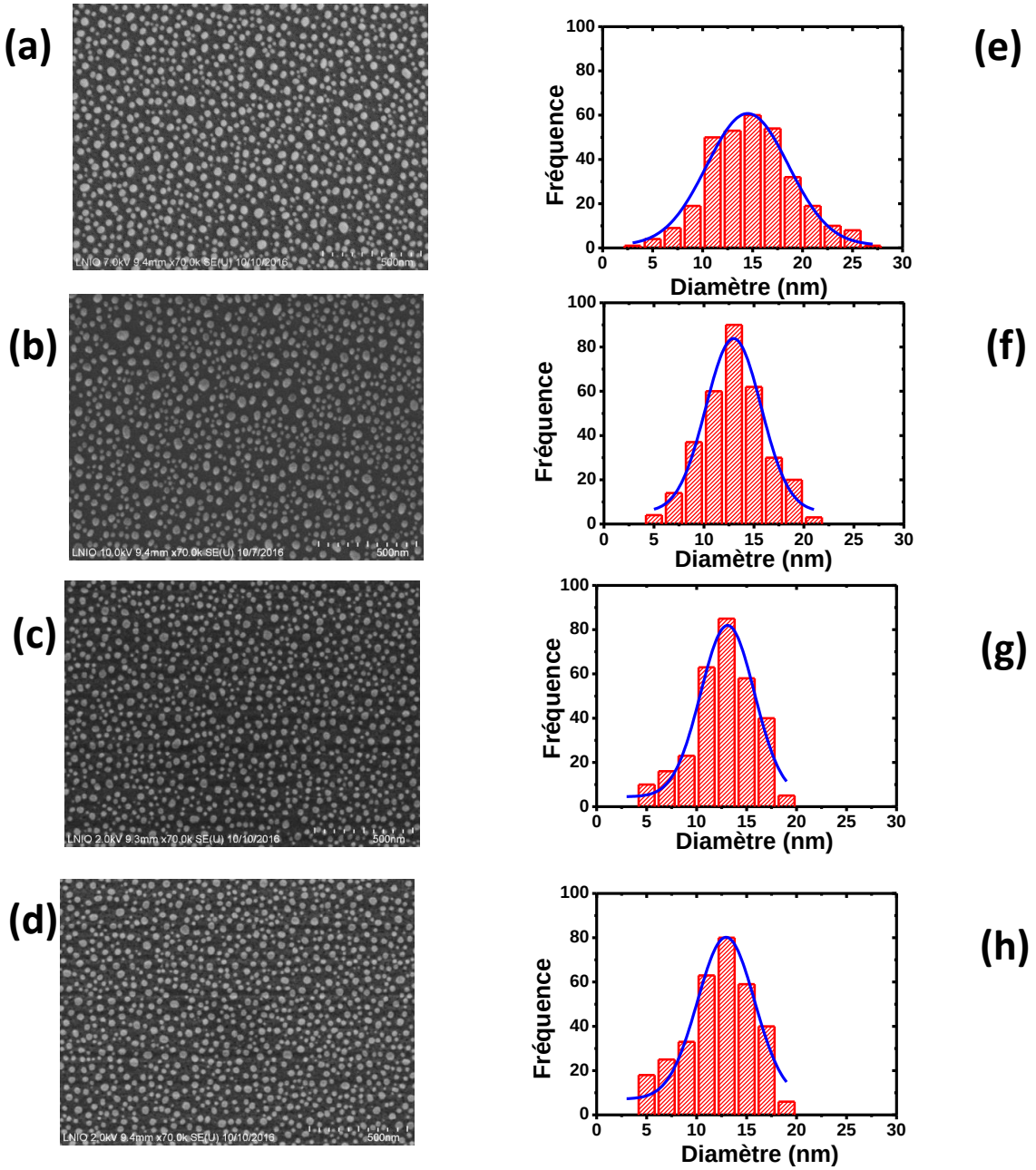



**Figure IV.11 :** Images MEB de NPOs obtenues après recuit thermique à différents temps d'un film d'or de 5 nm déposé sur $TiO_2$. Le traitement a été fait dans un four RTA. **(a)** 1min **(b)** 4min **(c)** 10 min **(d)** 15min et les histogrammes de distribution de taille correspondants **(e)** 1min **(f)** 4 min **(g)** 10 min **(h)** 15 min.

Contrairement au verre, la présence du $TiO_2$ semble diminuer la vitesse de démouillage ce qui permet en revanche d'obtenir une variation importante de la bande de résonance de l'ordre de 30 nm contre 8 nm avec les NPOs sur verre. Une diminution aussi importante de la largeur à mi-hauteur de l'ordre de 35 nm contre 10 nm avec les NPOs sur verre a été également observée.

Pour mieux apprécier l'influence de la nature de surface, les données de deux expériences précédentes sont récapitulées dans le Tableau IV.2.

| Temps de recuit thermique | Nature de substrat | LSPR (nm) | Largeur à mi- hauteur (nm) |
|---|---|---|---|
| **1 min** | Verre | 561 | 100 |
| **1 min** | $TiO_2$ sur verre | 623 | 120 |
| **4 min** | Verre | 553 | 86 |
| **4 min** | $TiO_2$ sur verre | 599 | 110 |
| **10 min** | Verre | 554 | 87 |
| **10 min** | $TiO_2$ sur verre | 589 | 89 |
| **15 min** | Verre | 553 | 90 |
| **15 min** | $TiO_2$ sur verre | 589 | 85 |

**Tableau IV.2:**Tableau présentant les valeurs de LSPR et la largeur à mi-hauteur pour les pics d'extinction de NPOs obtenues après traitement thermique de films d'or de 5 nm déposés sur deux types de substrats (verre et $TiO_2$ sur verre). Le traitement a été fait dans un four RTA à différents temps. La longueur d'onde du LSPR est relevée au maximum de résonance.

Un décalage vers le rouge peut être observé dans les spectres d'extinction par rapport à ceux obtenus sur les NPOs structurées sur verre. Ceci est attribué à la diminution de la fréquence de résonnance plasmonique suite à l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant (indice de réfraction du $TiO_2$ = 2.5). En effet la variation de la position de résonance plamson des NPPs en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant suit le modèle de Drude. Cette variation obéit à la règle suivante :

$$\lambda^2 = \lambda_p^2 ( \varepsilon^\infty + 2\, \varepsilon_m ) \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Avec $\lambda_p$ est la longueur d'onde du métal à l'état solide et $\varepsilon_m$ est la permittivité du métal qui dépend de $n^2$ (l'indice de réfraction du milieu) donc $\lambda^2$ varie d'une manière proportionnelle avec $n^2$. Ainsi, une augmentation de l'indice du milieu environnant entraine un décalage vers le rouge.

### IV.5.2. Influence du procédé de traitement sur les caractéristiques plasmoniques

Dans le but de d'étudier l'influence de la source de traitement thermique sur la dynamique de nanostructuration et par conséquent sur les caractéristiques optiques et structurales des NPOs, nous avons traité les films nanométriques d'or sur une plaque chauffante. Les résultats seront confrontés à ceux obtenus sur les échantillons traités au four RTA. Nous avons pour cela réalisé la même série d'échantillons fabriqués dans les mêmes conditions que précédemment. Seul le traitement thermique est différent. Les résultats sont montrés dans la Figure IV.12.

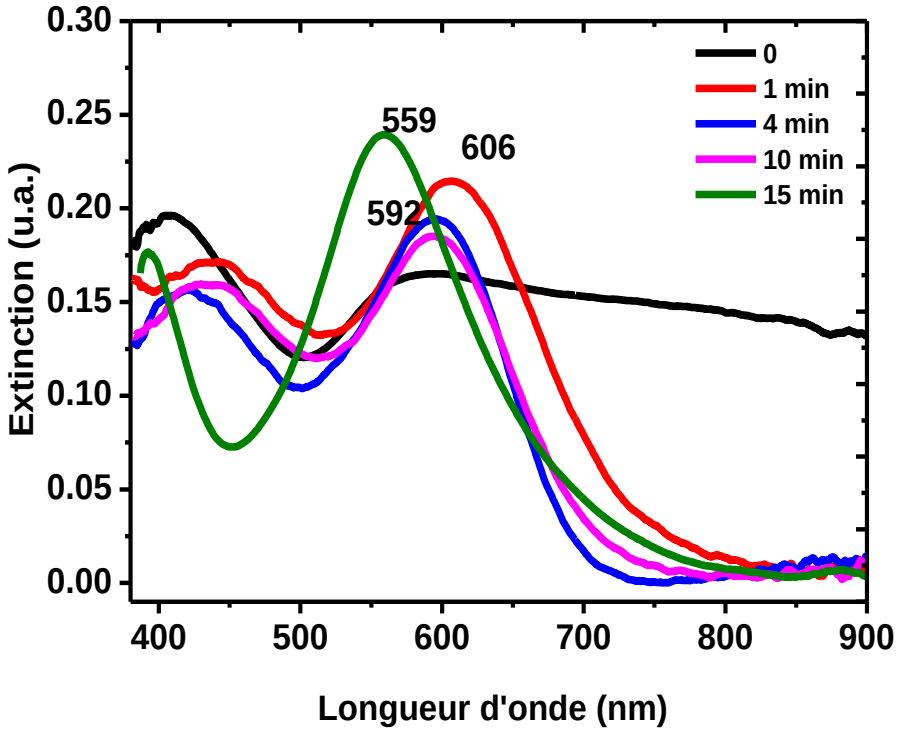



**Figure IV.12:** Spectres d'extinction de NPOs obtenues après recuit thermique d'un film de 5 nm d'or sur $TiO_2$/verre à 550°C et à différents temps de traitement allant de 0 à 15 minutes. Le traitement a été fait sur une plaque chauffante.

Les spectres d'extinction montrent un comportement globalement similaire. En effet, la bande de résonance se décale vers le bleu et sa largeur à mi-hauteur diminue avec le temps de traitement. En revanche, l'évolution des spectres est nettement différente par rapport aux films traités dans le four RTA. Il apparait en particulier que la largeur à mi-hauteur est plus importante (105 nm contre 89 nm avec le four RTA) mais la bande de résonance subit un décalage plus important vers le bleu après 15 minutes (47 nm contre 34 nm avec le four RTA). Le Tableau IV.3 ci-après permet de mieux comparer les deux types de traitement.

| Temps de recuit thermique | Procédé de traitement thermique | LSPR (nm) | Largeur à mi- hauteur (nm) |
|---|---|---|---|
| **1 min** | Four RTA | 623 | 120 |
| **1 min** | Plaque chauffante | 606 | 141 |
| **4 min** | Four RTA | 599 | 110 |
| **4 min** | Plaque chauffante | 592 | 120 |
| **10 min** | Four RTA | 589 | 89 |
| **10 min** | Plaque chauffante | 592 | 120 |
| **15 min** | Four RTA | 589 | 89 |
| **15 min** | Plaque chauffante | 559 | 105 |

**Tableau IV.3:** Tableau présentant les valeurs de LSPR et la largeur à mi-hauteur pour les pics d'extinction de NPOs obtenues après traitement thermique à différents temps et suivant deux procédés différents. La longueur d'onde du LSPR est relevée au maximum de résonance.

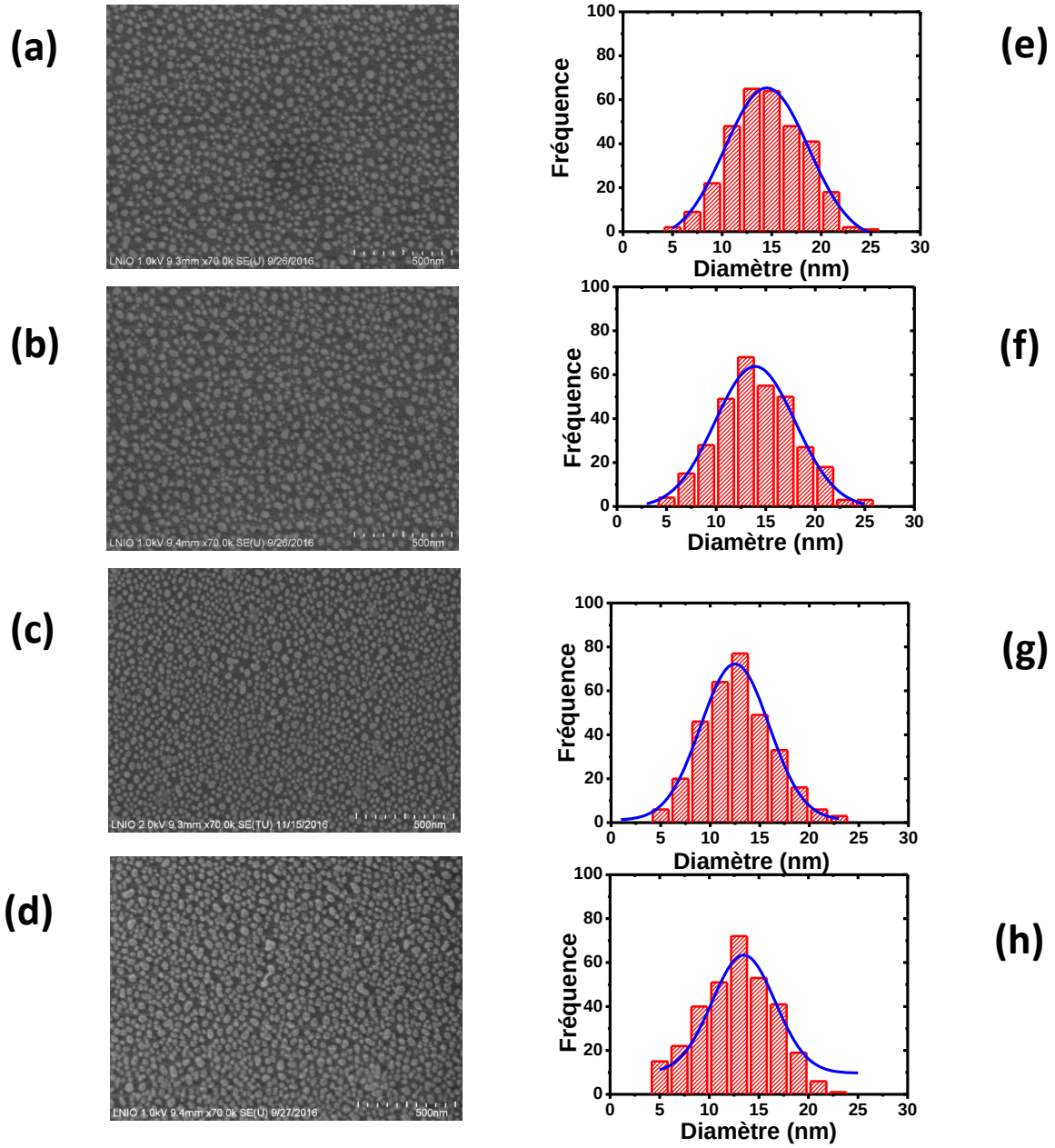



**Figure IV.13 :** Images MEB de NPOs obtenues après recuit thermique à différents temps d'un film d'or de 5 nm déposé sur $TiO_2$. Le traitement a été fait sur une plaque chauffante à 550°C pendant **(a)** 1min **(b)** 4min **(c)** 10 min **(d)** 15min et les histogrammes de distribution de taille correspondants **(e)** 1min **(f)** 4 min **(g)** 10 min **(h)** 15 min.

La Figure IV.13 présente les images MEB et les histogrammes de distribution de taille des NPOs. On peut noter que la taille diminue et l'homogénéité en taille augmente avec le temps de traitement. En revanche, le traitement sur une plaque chauffante semble former des NPOs qui sont moins arrondies et qui possèdent une dispersion de taille plus importante. Ceci est cohérent avec la largeur à mi-hauteur des spectres qui est nettement supérieure pour ce mode de traitement. En effet, la variation du rapport d'aspect (RA) confirme bien ces observations. Il est de 1.55, 1.44, 1.37 et 1.3 pour respectivement 1, 4, 10 et 15 min de recuit thermique en

utilisant la plaque chauffante. Il est ainsi raisonnable de considérer que le démouillage ici n'est pas aussi avancé que dans le cas du four RTA.

### IV.5.3. Influence de la température de traitement

La nature de surface et le temps de traitement étudiés précédemment semblent jouer un rôle important dans la position et la forme de la bande LSPR. La température est également un des paramètres clés de cette technique de nanostructuration. Nous avons ainsi exploré ce paramètre afin de voir s'il est possible d'obtenir une variation de la bande de résonance dans une gamme plus importante de longueurs d'onde. Nous avons pour cela réalisé une série d'échantillons qui sont obtenus par dépôt de 5 nm d'or sur $TiO_2$/verre avant de les traiter pendant 15 minutes au four RTA à différentes températures : 400 ; 450, 500 et 550°C. Les spectres d'extinction de ces nanostructures sont montrés dans la Figure IV.14.

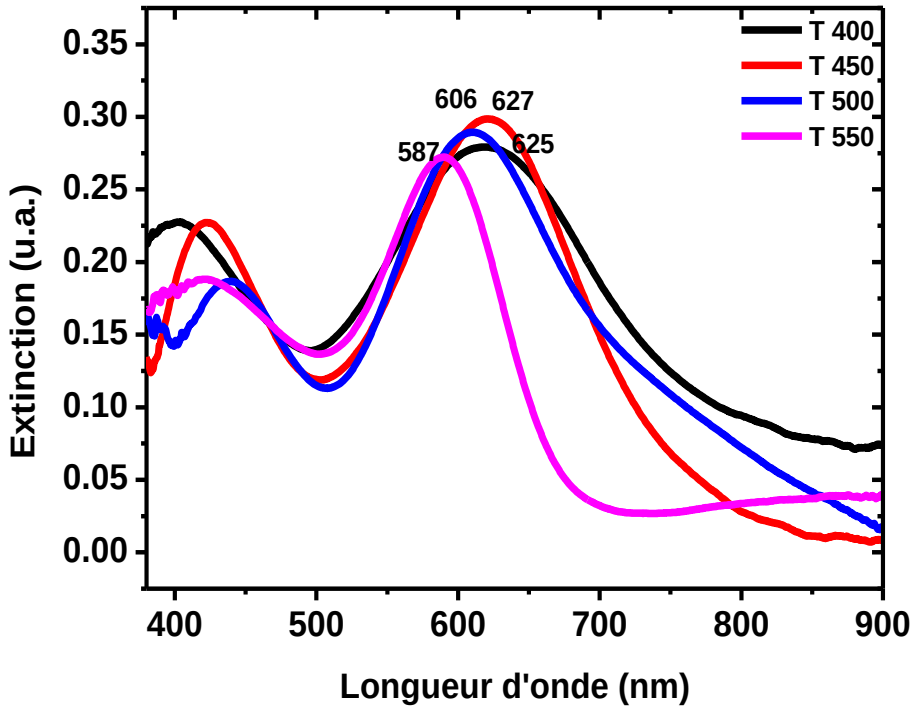



**Figure IV.14 :** Spectre d'extinction de NPOs fabriquées sur $TiO_2$/verre après un traitement thermique dans un four RTA pendant 15 minutes à différents températures.

L'échantillon traité à 400°C possède une bande LSPR très large avec une résonance maximale vers 625 nm pour une amplitude maximale de l'ordre de 0.2. À 450°C la bande est moins large et plus intense. Aucun décalage significatif vers le bleu n'a été observé entre 400°C et 450°C. Ensuite à 500°C le LSPR se décale vers le bleu (610 nm) avec une légère diminution de la largeur à mi-hauteur. A 550°C, un changement drastique du pic a été observé. En effet, le maximum de résonance se décale de 20 nm vers le bleu et la largeur à mi-hauteur diminue de

manière drastique. Ces données sont récapitulées dans le Tableau IV.4 qui présente les valeurs de LSPR et la largeur à mi-hauteur des bandes de résonance plasmon pour les différentes températures.

| Température de recuit thermique | Procédé de traitement thermique | LSPR (nm) | Largeur à mi- hauteur (nm) |
|---|---|---|---|
| **400 °C** | RTA | 620 | 153 |
| **450°C** | RTA | 621 | 125 |
| **500°C** | RTA | 610 | 120 |
| **550°C** | RTA | 589 | 89 |

**Tableau IV.4 :** Tableau présentant les valeurs de LSPR et la largeur à mi-hauteur des pics d'extinction des NPOs obtenues après traitement thermique dans un four RTA à plusieurs températures.

Il apparait clairement d'après le tableau récapitulatif que les faibles températures favorisent un décalage de la bande de résonance vers le rouge. En effet, les particules semblent avoir une taille non-uniforme et une grande dispersion de taille et de forme à faible température. La Figure IV.15 présente les images MEB des NPOs et les histogrammes de distribution de taille correspondants. Le diamètre moyen des NPOs diminue de 400°C à 450°C. Ce diamètre est plutôt constant après 450°C. Le rapport d'aspect est de 1.5 et 1.4 pour T=450°C et T= 500°C respectivement. En revanche, la distribution de taille des particules diminue au fur et à mesure que la température augmente.

Ces observations sont parfaitement cohérente avec l'évolution de la bande de résonance (décalage et largeur à mi-hauteur) en fonction de la température. En effet, l'augmentation de l'énergie d'une manière générale conduit à une dynamique de démouillage de plus en plus importante ce qui se traduit par une migration de la matière pour former des nano-ilots d'or dont le diamètre diminue et la forme s'arrondit au fur et à mesure que le temps du traitement augmente. Parallèlement, le comportement des films en fonction de la nature de surface s'inscrit dans la même logique. En effet, la surface de notre film de $TiO_2$ est très rigueuse ce qui rend très difficile le mouvement de la matière par rapport à la surface du verre.

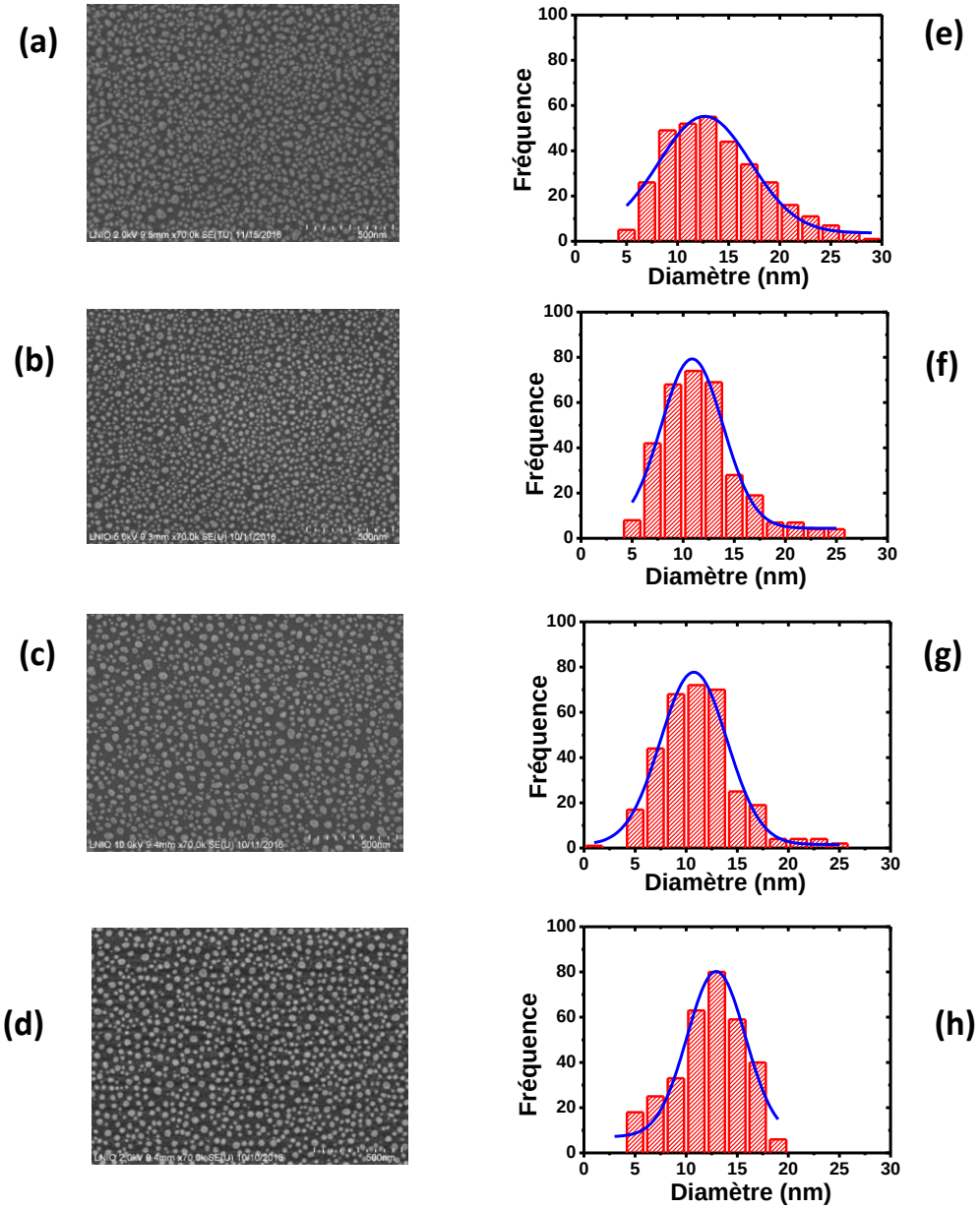



**Figure IV.15 :** Images MEB des NPOs obtenus après traitement thermique d'un film d'or de 5 nm déposé sur $TiO_2$/verre à différentes températures **(a)** T=400°C ; **(b)** T=450°C ; **(c)** T=500°C ; **(d)** T=550°C et les histogrammes de distribution de taille correspondants **(e)** T=400°C ; **(f)** T=450°C ; **(g)** T=500°C ; **(h)** T=550°C. le traitement a été fait dans un four RTA.

### IV.5.4. Influence de l'épaisseur du film de $TiO_2$

L'épaisseur du nano-film de $TiO_2$ est un paramètre important qui peut avoir un effet sur l'activité catalytique de notre système basé sur des nanostructures hybrides. Nous allons donc dans un premier temps, étudier le comportement du nanofilm en fonction de l'épaisseur de $TiO_2$, notamment, l'influence de cette dernière sur la bande de résonance plasmon. Pour cela, nous avons préparé une série d'échantillons en déposant 5 nm d'or sur différentes épaisseurs de couche de $TiO_2$. Les films de $TiO_2$ déposés sur verre ont les épaisseurs suivantes : 53 nm, 70

nm, 110 nm, 135 nm, 167 nm, 200 nm. Le film d'or a ensuite été traité dans un four RTA à 550°C pendant 15 minutes.

La Figure IV.16 présente les spectres d'extinction effectués. La résonance maximale des nanostructures d'or est vers 600 nm pour des très faibles épaisseurs de $TiO_2$ (53 et 70 nm). Elle diminue de 10 à 20 nm mais il n'y a pas un ordre dans cette diminution en fonction de l'épaisseur. En revanche, la largeur à mi-hauteur semble dépendre de l'épaisseur car la première diminue au fur et à mesure que l'épaisseur augmente (cf. Tableau IV.5). Ce comportement pourrait s'expliquer par une diminution de la rugosité du nano-film de $TiO_2$ au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Ainsi, le démouillage du film d'or nanométrique serait plus rapide dans ces conditions ce qui permet d'obtenir des particules plus arrondies et plus homogène en taille.

L'influence de l'épaisseur de $TiO_2$ semble être négligeable sur la position de la bande de résonance surtout entre 100 et 200 nm. Ces échantillons seront étudiés en photocatalyse afin d'évaluer le rôle joué par l'épaisseur du $TiO_2$ et ceci à réponse plasmonique presque constante.

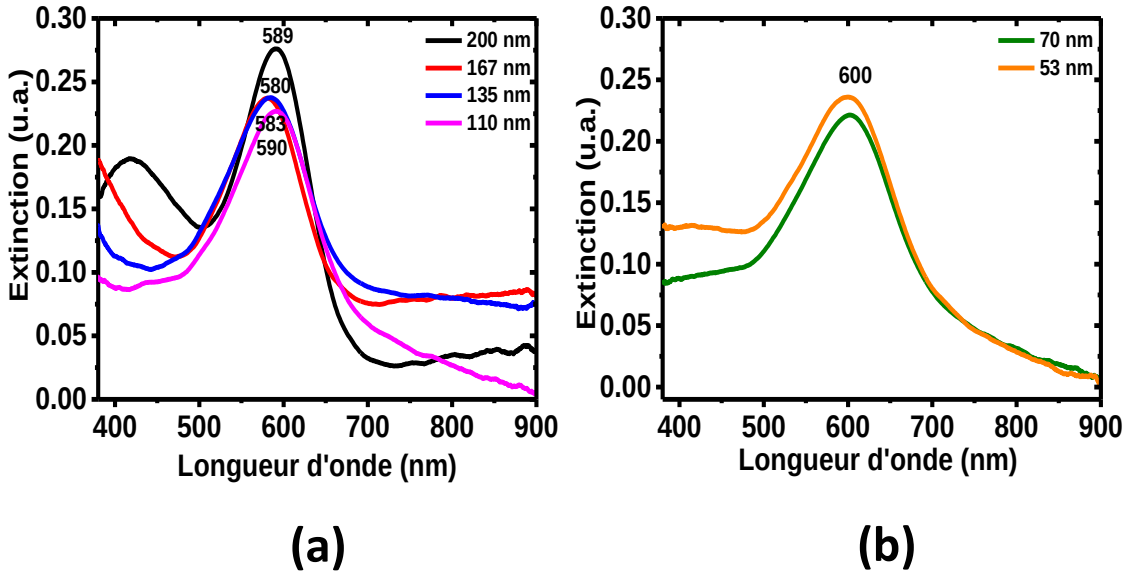



**Figure IV.16 :** Spectres d'extinction de NPOs fabriquées sur $TiO_2$ par recuit thermique dans un four RTA à 550°C pendant 15 minutes. L'épaisseur du film de $TiO_2$ varie de 53 à 200 nm. **(a)** 200, 167, 135 et 110 nm **(b)** 70 et 53 nm.

| Epaisseur de $TiO_2$ (nm) | LSPR (nm) | Largeur à mi- hauteur (nm) |
|---|---|---|
| **55** | 600 | 117 |
| **70** | 600 | 102 |
| **110** | 590 | 95 |
| **135** | 583 | 90 |
| **167** | 580 | 90 |
| **200** | 589 | 89 |

**Tableau IV.5:** Tableau présentant les valeurs de LSPR et la largeur à mi-hauteur pour les pics d'extinction de NPOs obtenues après recuit thermique d'un film de 5 nm d'or déposé sur différents films de $TiO_2$ sur verre dont l'épaisseur varie de 53 à 200 nm. Le traitement thermique a été fait à 550°C et pendant 15 minutes dans un four RTA. La longueur d'onde du LSPR est relevée au maximum de résonance.

### IV.5.5. Fabrication de NPOs par nanostructuration laser femto-seconde

Afin d'obtenir une large variété de taille et de forme de nanostructures d'or, nous avons utilisé un laser émettant des impulsions ultracourtes (<120 fs) pour balayer la surface d'un film d'or de 5 nm d'épaisseur. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir de micro-zones de NPOs dont les dimensions structurales sont contrôlées par simple ajustement des paramètres photoniques du laser. Ainsi, une série de « patterns » couvrant une large gamme de résonance plasmon peut être obtenus sur le même substrat. Ceci représente un gain important de temps et de matériel et de reproductibilité.

Les images MEB de la Figure IV.17 (a) montrent le résultat typique de l'interaction entre le faisceau laser femto-seconde et la couche d'or. Ce réseau a été réalisé en utilisant le mode d'écriture point par point du système de lithographie qui permet de contrôler la position, la puissance et le temps d'exposition.

Il apparait clairement que le film d'or a été percé sous l'effet de l'irradiation par un faisceau laser focalisé ce qui donne lieu à un réseau de trous dans le film d'or. Parallèlement, on peut voir que la matière s'accumule sur le contour du trou. On peut donc supposer qu'une partie de la matière a migré du centre vers la périphérie. Cette migration semble être en relation avec la distribution d'intensité au sein du faisceau laser qui correspond à une gaussienne. On peut donc considérer que la matière fui les zones de très forte intensité. Or, dans ces zones la température locale est maximale car le nombre de photons absorbés par le film l'est aussi. Il est donc raisonnable de considérer que dans ces zones extrêmement chaudes, le film d'or fond localement et fuit la surface sous l'effet thermo-capillaire. Cet effet a été déjà rapporté dans la littérature par Fowlkes et al.[223], qui ont montré que l'échauffement par un laser peut fondre localement une couche nanométrique de Nikel ce qui entraine son démouillage à la surface. Cependant, on ne peut pas exclure une éventuelle ablation de la matière au centre du faisceau qui prendrait place parallèlement au phénomène de démouillage local, ce dernier étant responsable de l'accumulation de la matière et de son assemblage sous forme de nanostructures d'or dans les zones de faible intensité, en l'occurrence sur le contour du trou. Cet assemblage a

été observé en Figure IV.17 (b) où des nano-points de couleur blanche apparaissent sur le contour du trou. Il s'agit en effet de NPOs. La Figure IV.17 (e) montre une image optique du film nanostructuré obtenu en réflexion et en mode champ sombre. On voit ainsi la diffusion d'une lumière rouge-orange venant de chaque trou.

En balayant l'échantillon par rapport au point focal du faisceau, l'énergie locale sera nettement plus faible. Ceci permet ainsi d'ajuster la température locale de façon à obtenir un assemblage direct dans la zone balayée. La possibilité d'obtenir cet assemblage par écrire laser direct est montrée dans la Figure IV.17 (c) Le même comportement peut être observé en Figure IV.17 (d) où l'acronyme du laboratoire « LNIO » a été inscrit sur le film d'or par simple déplacement de ce dernier suivant des mouvements X et Y bien précis. La diffusion de lumière rouge-orange par les NPOs assemblées en Figure IV.17 (c) et (d) est montrée dans les Figure IV.17 (f) et (g) respectivement.

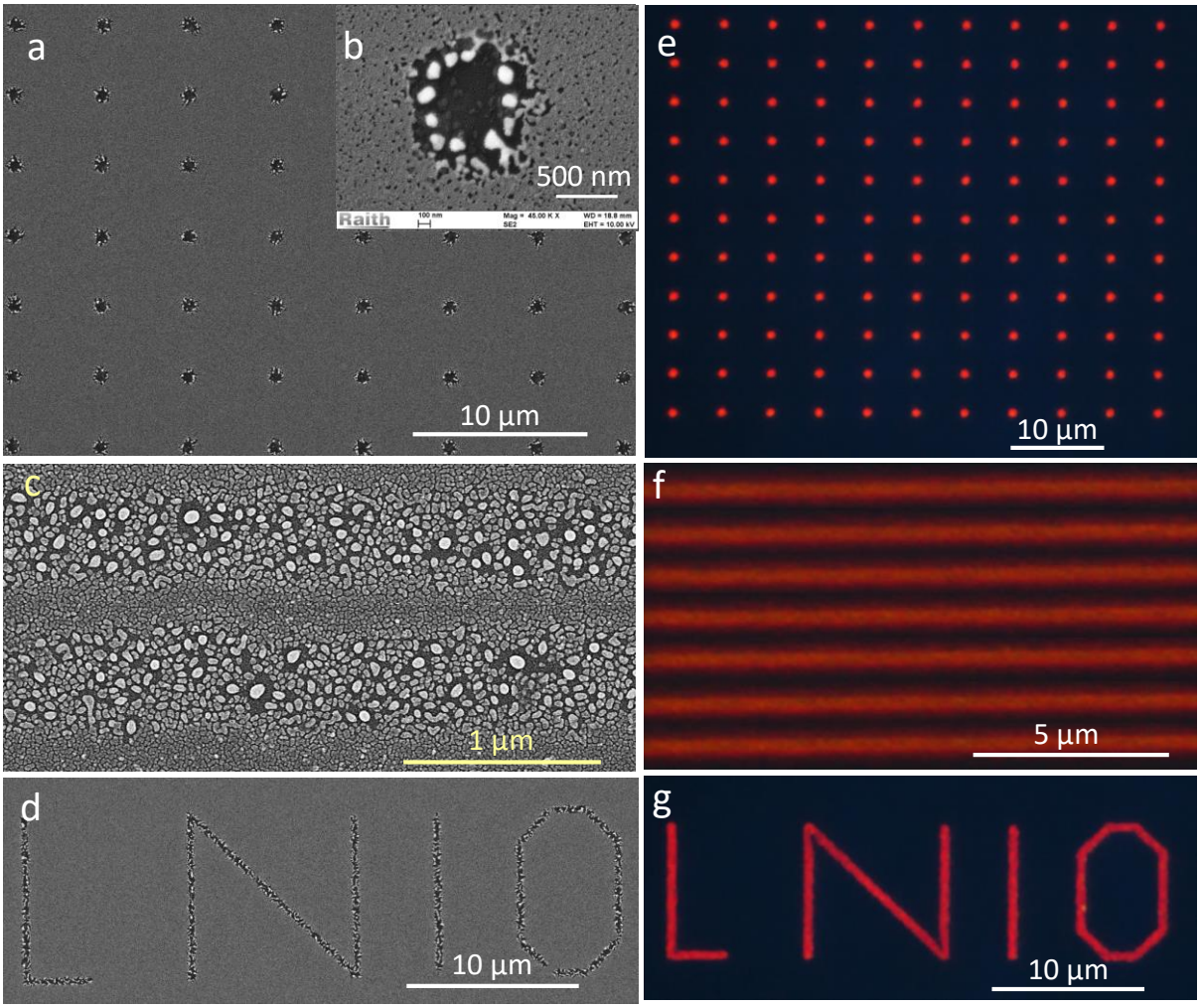



**Figure IV.17: (a)** réseau de trous obtenu dans un film d'or déposé sur verre après interaction avec le faisceau laser en mode statique. Chaque trou montre sur son contour un assemblage de NPOs **(b) :** Zoom sur un trou. **(c)** Image MEB montrant un assemblage de NPOs sous forme de ligne obtenue après balayage de l'échantillon par rapport au faisceau laser **(d)** Image MEB montrant l'acronyme du laboratoire écrit sur une micro-zone en utilisant le mode de balayage. **(e, f et g)** images de microscopie optique en mode illumination « champ sombre » obtenues en réflexion sur les structures montrées en a, c et d respectivement.

En balayant l'échantillon en X de 50µm et en Y de 0.1µm, il est possible d'augmenter le nombre et la densité des NPOs. Par ailleurs, la possibilité d'ajuster la puissance du laser et la vitesse de balayage, nous permettra d'ajuster l'énergie locale et par conséquent la température locale. Ainsi, en jouant sur ces paramètres on devrait pouvoir contrôler la dynamique de démouillage et par conséquent les caractéristiques dimensionnelles des nanostructures d'or obtenues.

Nous avons ainsi réalisé une série de patterns à différentes puissances de laser en balayant l'échantillon à 10µm/s en X (50µm) et en Y (0.1µm) pour obtenir à chaque puissance une zone de 50x50 $\mu m^2$ contenant de nanostructures d'or. Il s'agit d'un film d'or de 5 nm d'épaisseur qui été déposé sur un substrat de verre. La Figure IV.18 montre une image de microscopie optique en champ sombre, regroupant l'ensemble des motifs obtenus suite à l'exposition du film dans une gamme de puissance allant de 4 mW à 20 mW avec un pas de 2 mW entre deux motifs.

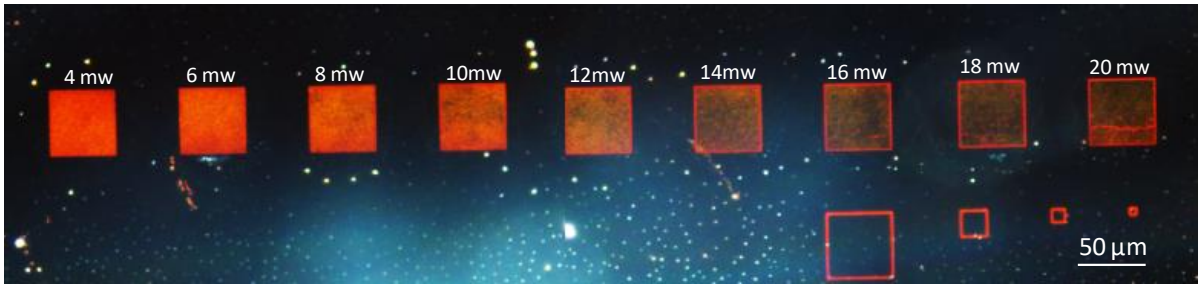



**Figure IV.18 :** Image obtenues par microscope optique en mode champ sombre par réflexion montrant les motifs obtenus par nanostructuration laser d'un film d'or de 5 nm d'épaisseur. La structuration a été réalisée en balayant l'échantillon par rapport au laser (50µm en X et 0.1 µm en Y) à 10µm/s et à différentes puissances de laser. La puissance varie de 4 mW à 20 mW et augmente de 2 mW en passant d'un motif à un autre.

Les images obtenues permettent de décrire qualitativement l'effet de la puissance de laser. Nous pouvons en particulier observer la couleur des motifs obtenus par diffusion de la lumière en champ sombre. La couleur diffusée traduit la taille et la forme des particules obtenues. Afin de mieux comprendre l'influence de la puissance de laser sur la structuration, des mesures d'extinction (cf. Figure IV.20), des images MEB et des histogrammes de distribution de taille ont été effectuées (cf. Figure IV.19).

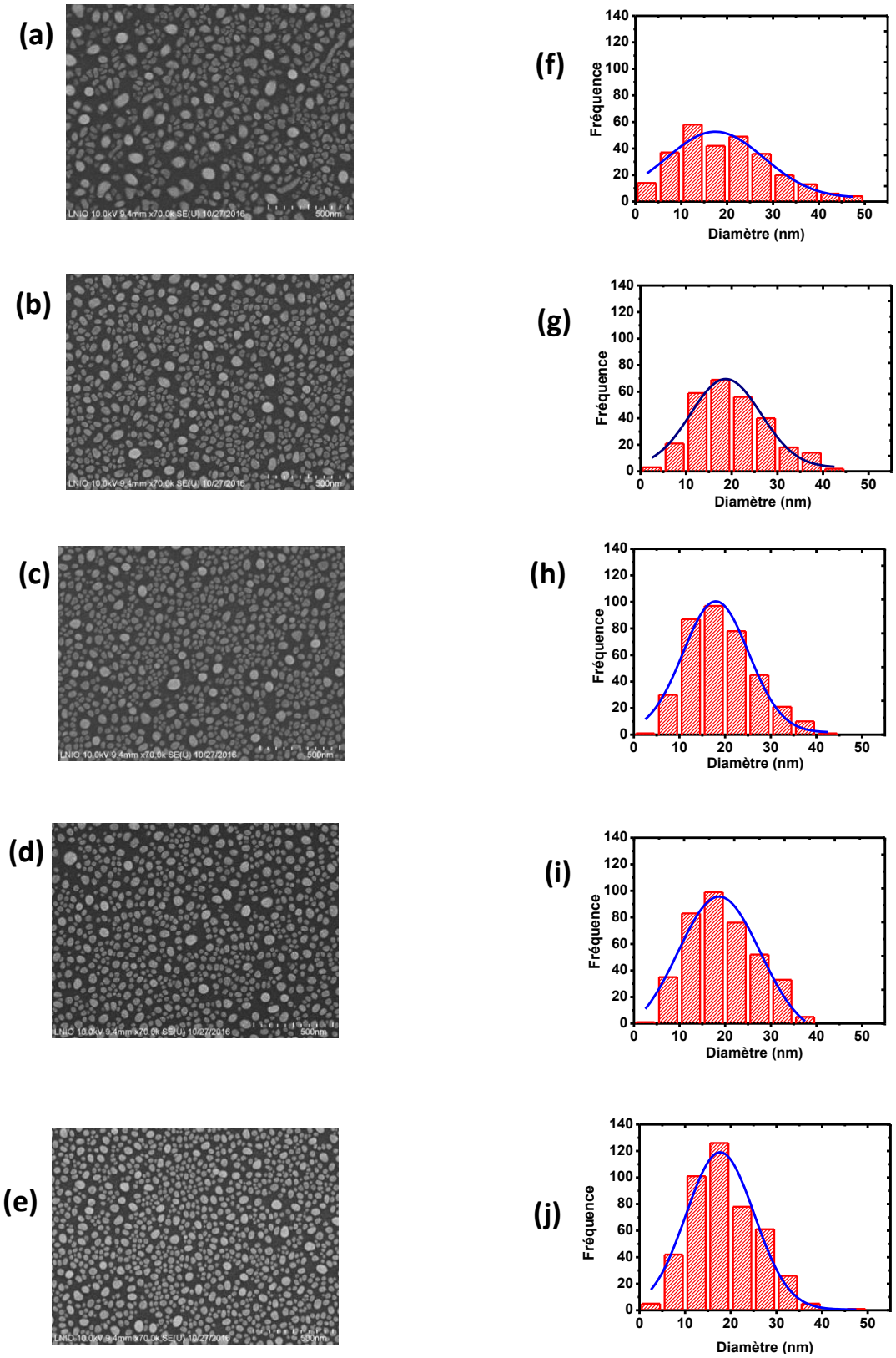



**Figure IV.19 :** Images MEB des motifs obtenus par structuration laser d'un film d'or de 5 nm d'épaisseur obtenus par traitement à différentes puissances de laser femto-seconde : **(a)** 4 mW **(b)** 8mW **(c)** 10mW **(d)** 14 mW **(e)** 20mW et les histogrammes de distribution de taille correspondants : **(f)** 4 mW**; (g)** 8 mW **(h)** 10 mW **(i)** 14 mW **(j)** 20 mW.

Les images MEB observées dans la Figure IV.19 (a), (b), (c), (d) et (e) montrent un changement considérable de forme, taille et dispersion de taille des NPOs en fonction de la puissance de laser. On peut en particulier observer qu'à faible puissance de laser, les nanostructures sont relativement grosses et plutôt allongées. Elles sont anguleuses de forme aléatoire et présentent une grande dispersion de taille. La même observation est confirmée dans l'histogramme correspondant (Figure IV.19 (f)). Ce comportement s'explique compte tenu de la faible énergie déposée à 4 mW ce qui se traduit par un démouillage non complet du film d'or et par conséquent par des structures irrégulières et allongées. Elles présentent donc un rapport d'aspect relativement important de l'ordre de 1.55. Ensuite au fur et à mesure que la puissance de laser augmente, les NPOs deviennent de moins en moins anguleuses et de plus en plus arrondies. Le rapport d'aspect diminue en conséquence. En particulier, il diminue de 1.55 jusqu'à 1.15 lorsque la puissance utilisée pour la structuration passe de 4 mW à 20 mW. Leur taille diminue également avec la puissance. L'écart de taille entre les petites et les grosses particules se réduit de plus en plus. Ce qui se traduit par une dispersion en taille plus faible (cf. Figure IV.19 (j)). Ainsi à 20 mW, les nanostructures sont bien arrondies et le pourcentage de particules de petites tailles est le plus important. En conséquence, le facteur de forme tend vers 1.15 et la dispersion en taille diminue.

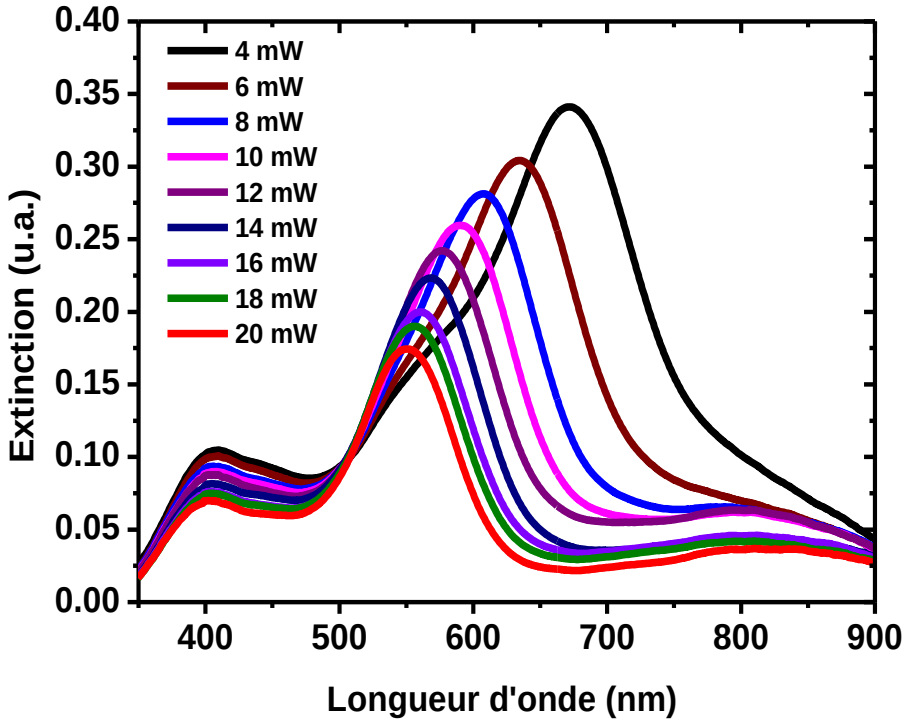



**Figure IV.20:** Spectres d'extinction des Nanoparticules d'or fabriquées à différents puissances.

La Figure IV.20 présente la variation de la résonance plasmon des nanostructures fabriquées avec les différentes puissances. La résonance maximale varie entre 671 nm et 546 nm. Cette variation avec la puissance de laser est attribuée à la taille des NPOs qui diminue en augmentant

la puissance de laser et au changement de leur forme. En plus, les motifs structurés avec les deux puissances 4 mW et 6 mW présentent deux modes de résonance en lien avec de nanostructures plutôt allongées. Cependant, en augmentant la puissance d'exposition, le maximum de résonance subit un décalage progressif vers le bleu et la largeur à mi-hauteur diminue de manière drastique. Ce comportement s'explique compte tenu du changement structural des NPOs observé dans la Figure IV.19 qui deviennent de plus en plus arrondies et petites. Leur facteur de forme tend donc vers 1 expliquant ainsi la disparition du deuxième mode de résonance. Parallèlement, le diamètre des particules diminue pour atteindre une taille critique. Le pourcentage des particules possédant la même taille augmente donc avec la puissance. La diminution de la largeur à mi-hauteur s'explique donc par la diminution de la dispersion de taille.

Il intéressant de noter l'effet de la puissance sur la nanostructuration du film d'or apporte une adaptabilité importante de la résonance plasmon des NPOs entre 500 et 800 nm. Ces échantillons seront donc étudiés en photocatalyse. Pour cela, les films de NPOs seront couvertes pour une couche de $TiO_2$ cristallin afin d'obtenir notre système hybride à base de nanostructures Au/$TiO_2$ couplées (cf. Figure IV.2 (b)).

Le nano-film de $TiO_2$ a été déposé sur l'échantillon de NPOs obtenues par structuration laser suivant la méthode expliquée précédemment. La Figure IV.21 présente les spectres d'extinction des NPOs structurées après déposition de $TiO_2$. Avant de commenter l'évolution des spectres du système hybride en fonction de la puissance, il est nécessaire de noter que le dépôt de $TiO_2$ cristallin se fait par spin coating suivi d'un traitement thermique à 450°C afin d'obtenir la phase anatase.

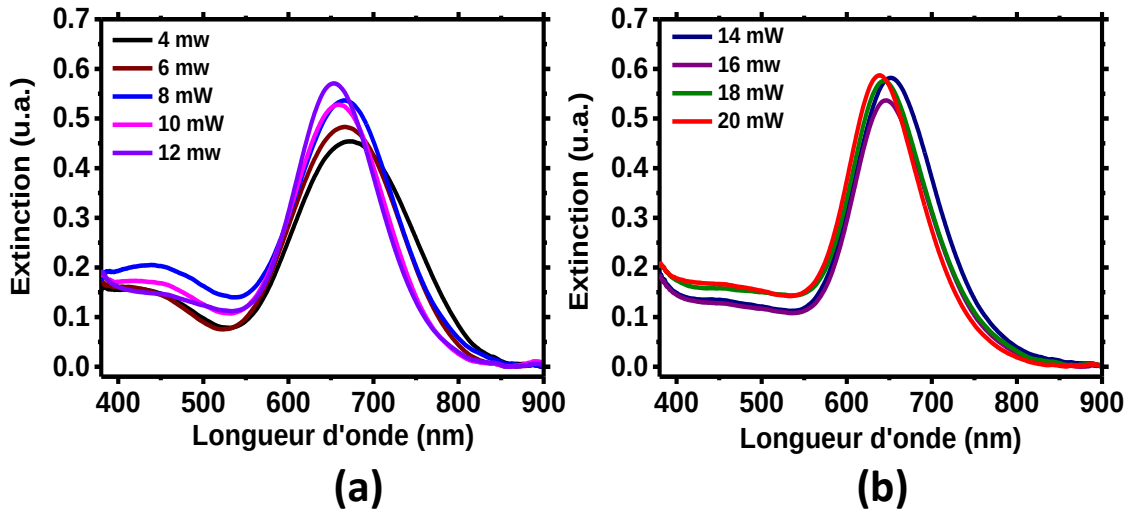



**Figure IV.21 :** Spectres d'extinction des NPOs fabriquées par structuration laser après déposition d'un film de $TiO_2$ **(a)** Puissances : 4, 6, 8, 10 et 12 mW **(b)** puissances : 14, 16, 18 et 20 mW.

Après ajout du $TiO_2$ cristallin, on doit s'attendre à un décalage vers le rouge de tous les spectres d'extinction à cause de l'augmentation drastique de l'indice de réfraction autour des NPOs qui

passe de 1 à 2.5. Ceci a en effet été observé dans la Figure IV.21. Cependant, les différents motifs ne présentent pas la même valeur de décalage. Ce comportement est curieux car l'épaisseur du $TiO_2$ déposé est homogène. En effet, le décalage dépend de la puissance de laser utilisée pour structurer le film d'or. Il apparait en particulier, que le maximum de résonance décale de 90 nm environ pour 20,18, 16 et 14 mW contre 77, 72, 63, 32 et 2 nm pour 12, 10, 8, 6 et 4 mW. En effet, les films traités à faible puissance ont subi moins de décalage par rapport à ceux traités à forte puissance. Le décalage augmente au fur à mesure que la puissance augmente pour atteindre un palier à partir de 14 mW. Ces données sont récapitulées dans le Tableau IV.6.

| **Puissance** | **$\lambda_{max}$ avant déposition d'une couche de $TiO_2$ (nm)** | **$\lambda_{max}$ après déposition d'une couche de $TiO_2$ (nm)** | **$\Delta\lambda$ (nm)** |
|---|---|---|---|
| **4 mW** | 672 | 674 | 2 |
| **6 mW** | 636 | 668 | 32 |
| **8 mW** | 608 | 671 | 63 |
| **10 mW** | 585 | 657 | 72 |
| **12 mW** | 576 | 653 | 77 |
| **14 mW** | 561 | 652 | 91 |
| **16 mW** | 558 | 645 | 87 |
| **18 mW** | 552 | 643 | 91 |
| **20 mW** | 545 | 638 | 93 |

**Tableau IV.6 :** Tableau récapitulant les valeurs de $\lambda$ max des spectres d'extinction observés à différentes puissances de laser, avant et après déposition du film mince de $TiO_2$ sur les nanostructures d'or. $\Delta\lambda$ ($\lambda_{max\ après}$ - $\lambda_{max\ avant}$) correspond au décalage de la bande de résonance après l'ajout de $TiO_2$

Cette différence entre les différents motifs indique la présence d'un deuxième facteur dont l'influence semble être limitée à ceux obtenus à faibles puissances. En effet, ces derniers ont reçu relativement peu d'énergie lors de la structuration laser. Les nanostructures correspondantes ont donc peu évolué, le démouillage du film d'or étant moins complet. Ainsi, il est raisonnable de considérer que ces motifs ont pu évoluer lors du traitement thermique à 450°C pour cristalliser le $TiO_2$. Cette évolution conduirait à une diminution de leur taille et une augmentation de leur sphéricité, ce qui provoquerait un décalage vers le bleu. Ce décalage n'a pas été observé car il serait compensé par le décalage vers le rouge associé à l'augmentation de l'indice de réfraction. Ainsi, plus la puissance de laser est faible, plus les nanostructures seraient capables d'évoluer et de décaler leur résonance vers le bleu et plus le décalage final est faible. Parallèlement, on peut observer que le mode de résonance transversale observé à 4 mW et 6 mW a disparu après traitement thermique du film de $TiO_2$ à 450°C. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de son évolution à haute température durant la cristallisation de $TiO_2$. De plus, on

peut observer dans le Tableau IV.7, que la largeur à mi-hauteur est constante entre 20 et 12 mW mais diminue considérablement entre 4 et 10 mW. La diminution est d'autant plus importante que la puissance de laser est faible pour atteindre alors le 40 nm à 4 mW. Ce comportement confirme bien l'hypothèse de l'évolution thermique du film lors de la cristallisation de $TiO_2$.

| Puissance | Largeur à mi-hauteur avant déposition d'une couche de $TiO_2$ (nm) | Largeur à mi-hauteur après déposition d'une couche de $TiO_2$ (nm) | ΔLMH (nm) |
|---|---|---|---|
| **4 mW** | 180 | 140 | 40 |
| **6 mW** | 150 | 120 | 30 |
| **8 mW** | 137 | 110 | 27 |
| **10 mW** | 116 | 104 | 12 |
| **12 mW** | 99 | 100 | 1 |
| **14 mW** | 90 | 95 | -5 |
| **16 mW** | 90 | 94 | -4 |
| **18 mW** | 90 | 94 | -4 |
| **20 mW** | 87 | 90 | -3 |

**Tableau IV.7 :** Tableau récapitulant les valeurs de la largeur à mi-hauteur des spectres d'extinction observés à différentes puissances de laser, avant at après déposition du film mince de $TiO_2$ sur les nanostructures d'or. ΔLMH correspond à la différence entre la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance avant et après l'ajout de $TiO_2$ ($LMH_{avant}$ - $LMH_{après}$)

Les différents échantillons réalisés et qui correspondent à des systèmes hybrides Au/$TiO_2$ présentent une réponse plasmonique (position de résonance et largeur à mi-hauteur) variable dans la gamme du visible. En plus, deux configurations de système hybride ont été testées. Le premier correspondant à un nano-film de $TiO_2$ couvert par une couche de nanostructures d'or. La deuxième est une couche de nanostructures d'or couverte par le nano-film de $TiO_2$. Les deux configurations sont complémentaires et permettent de traiter la problématique de transfert d'électrons utilisé en photocatalyse plasmonique. Ces nanostructures hybrides couplées ont ensuite été étudiées en photocatalyse. Dans la section suivante, nous présenterons l'étude réalisée pour évaluer l'activité photocatalytique de ces nanostructures hybrides Au/$TiO_2$.

## IV.6. Etude de la photodégradation locale

### IV.6.1. Montage expérimental préliminaire

Nous souhaitons évaluer les propriétés photocatalytiques des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ couplées que nous avons synthétisées dans le cadre de cette thèse. L'objectif c'est d'être capable d'exciter une zone micrométrique (1 à 2 µm maximum) et de collecter un signal optique provenant de la même zone afin d'éviter une forte disparité de taille et de forme des NPOs. La possibilité de réaliser plusieurs études photocatalytiques sur le même échantillon, constitue

également un avantage majeur de cette approche, l'épaisseur du film de $TiO_2$ et les caractéristiques plasmoniques des NPOs étant homogènes sur tout l'échantillon. Le challenge est d'identifier les conditions optimales du point de vue instrumental afin d'assurer un suivi quantitatif de la réaction photocatalytique à cette échelle. Pour cela, nous avons couplé, dans un premier temps, un laser avec un montage de micro-extinction afin de suivre l'absorption dans le visible de notre molécule sonde (cf. Figure IV.22). Cette dernière doit absorber dans le visible mais pas à la longueur d'onde d'excitation du plasmon pour éviter sa photodégradation directe par le laser. Nous avons pour cela, choisi l'Eosine comme molécule sonde qui absorbe dans le vert et ne présente aucune absorption significative dans le rouge. Le laser utilisé doit pouvoir exciter les NPOs. Nous avons pour cela choisi un Hélium-Néon émettant à 633 nm et focalisé à travers un objectif de microscope (O.N. =0.3) sur l'échantillon. La lumière blanche a été utilisée pour la détection du spectre d'absorption de l'éosine dans la même zone pendant l'irradiation.

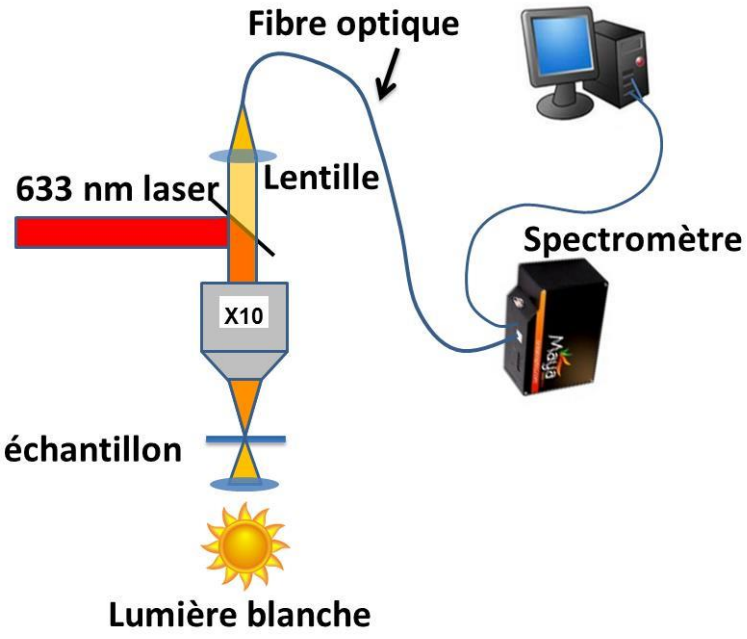



**Figure IV.22 :** Schéma du premier montage expérimental proposer pour évaluer le taux de dégradation de l'Eosine dans une zone sub-micrométrique du système hybride à base de nanostructures Au/$TiO_2$ couplées.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.23. La Figure IV.23(a) montre l'évolution du spectre d'absorption de l'Eosine en fonction du temps d'irradiation. En effet, on peut observer une diminution de son absorbance et par conséquent de sa concentration au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. Les photos montrent l'état du film avant et après irradiation pendant 10 minutes. La couleur rouge du film provient de l'Eosine. On peut voir clairement que la couleur rouge disparait complétement dans la zone exposée ce qui montre clairement la dégradation de l'Eosine. Le taux de photodégradation à l'instant t a été calculé d'après la mesure d'extinction à $\lambda$ max= 537 nm, avant l'excitation et à l'instant t (taux = 1 –

$A_t/A_0$). Le taux de conversion obtenu est de 67% après 10 min d'irradiation. On peut remarquer le taux de conversion augmente rapidement dans les 4 premières minutes avant de stagner autour de 65% (cf. Figure IV.23 (b)).

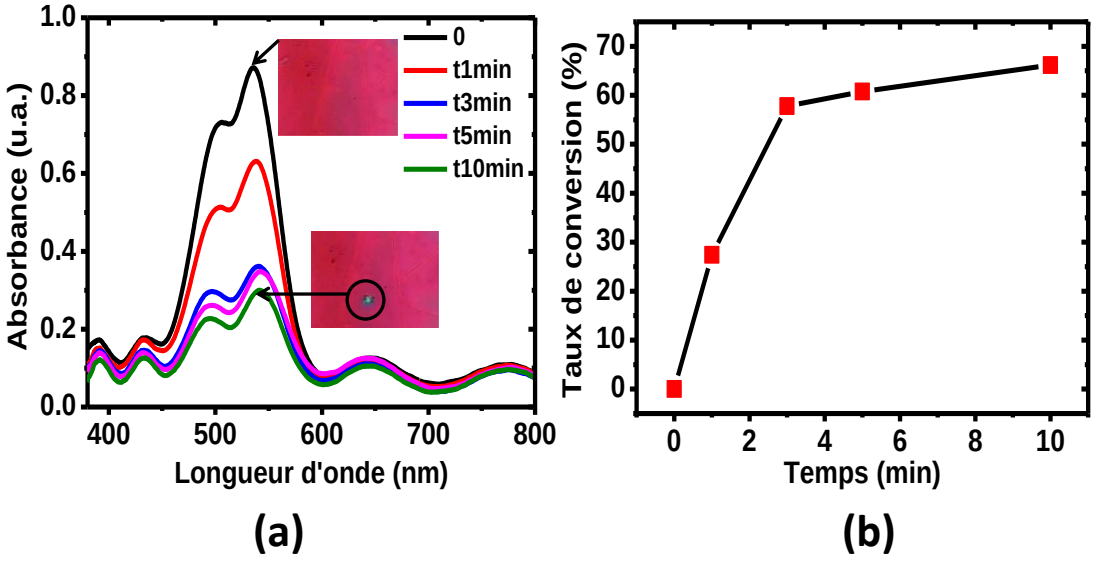



**Figure IV.23:(a) :** Evolution du spectre d'absorption de l'éosine en fonction du temps d'irradiation à 633 nm. Les photos montrent l'état du film avant et après irradiation pendant 10 minutes. La couleur rouge du film provient de l'Eosine. **(b) :** Variation du pourcentage de photodégradation de l'éosine en fonction du temps.

Une photodégradation non négligeable a ainsi été observée dans les conditions expérimentales introduites par cette étude. Cependant, dans quelle mesure on peut-on faire confiance à la valeur absolue de ce taux de photodégradation ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire d'examiner le diamètre du faisceau d'excitation et celui du faisceau d'analyse. En effet, le premier correspond au diamètre du disque d'Airy qui est de l'ordre de 2.1 µm, valeur obtenue à partir de la formule suivante : $D = \frac{1.22\times\lambda}{O.N.}$ (avec λ est la longueur d'onde et $O.N.$ est l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé). En revanche, le faisceau d'analyse est une lumière polychromatique dont le diamètre est nettement supérieur (de l'ordre de 10 µm). La zone détectée est donc nettement supérieure à celle où la réaction a lieu. En conséquence, le taux de conversion est sous-estimé. Il est donc difficile à l'aide de ce montage de quantifier avec précision la concentration en Eosine dans la zone concernée par la réaction. Nous avons donc décidé d'utiliser un autre faisceau laser pour détecter le changement d'absorbance associé à la diminution de concentration d'Eosine suite à sa dégradation photocatalytique. Nous avons pour cela, mis en place un nouveau montage optique basé sur un microscope inversé couplé à deux faisceaux laser de longueurs d'onde différentes, de même diamètre et parfaitement superposés.

### IV.6.2. Description du montage optique utilisé pour étudier la dégradation locale de l'Eosine par photocatalyse plasmonique

L'idée de ce montage est de permettre une excitation d'une zone sub-micrométrique à la longueur d'onde d'extinction du plasmon et une détection provenant de la même zone à la longueur d'onde d'absorption de l'Eosine. Pour cela, nous avons utilisé un laser émettant à 670 nm (Nova Pro 660) pour l'excitation et un autre émettant à 532 nm (MGL-N-532 A) pour la détection.

Un schéma simplifié du montage est présenté dans la Figure IV.24 . Les faisceaux vert et rouge passent séparément à travers deux miroirs suivis d'un cube séparateur. Les deux miroirs utilisés avant le cube permettent un alignement très fin en horizontal et en vertical de chaque faisceau. En sortie du cube, les deux faisceaux sont donc parfaitement co-alignés et suivent le même chemin optique. Deux miroirs (M5 et M6) sont ensuite utilisés afin de pouvoir les dévirer si nécessaire sans modifier leur co-alignement. Les deux faisceaux sont ensuite étendus en utilisant un couple de lentilles convergentes $L_1$ et $L_2$ de distance focale $f_1=40mm$ et $f_2=500mm$ respectivement. Le foyer image de la première lentille $L_1$ coïncide avec le foyer objet de la deuxième lentille $L_2$. Ainsi, les deux lentilles sont placées de façon que la distance entre les deux lentilles soit égale à $f_1+f_2$. Le système optique est donc afocal. Ainsi, les deux faisceaux parallèles passent à travers la première lentille, convergent en son foyer et sortent collimatés après la deuxième lentille. $f_2$ étant supérieure à $f_1$, le diamètre de deux faisceaux augmente après la deuxième lentille. Le grandissement de chaque faisceau ($G_t$) est égal au rapport des distances focales de deux lentilles : $G_t=\frac{f2}{f1}=\frac{DS}{DE}=12.5$, avec $D_E$ est le diamètre du faisceau incident et $D_S$ est le diamètre du faisceau émergent. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis à l'aide de deux miroirs (M7 et M8) afin de les injecter dans un microscope inversé (Olympus IX73). Les deux miroirs permettent un alignement fin de deux faisceaux avec l'entrée du microscope. Ces derniers sont ensuite réfléchis à travers un miroir dichroïque (M9) placé à l'intérieur du microscope à 45° permettant ainsi de les orienter verticalement vers l'objectif de microscope (Olympus, UPLanFLN 20x, ON=0.5). Trois autres sont disponibles sur le microscope, y compris un objectif à immersion d'huile (indice 1.518 ; ON=1.4) afin de réduire la taille de deux faisceaux et de permettre ainsi l'étude de la réaction dans un volume nanométrique. Les deux faisceaux sont alignés avec l'objectif et leur diamètre couvre entièrement sa pupille d'entrée. Dans ces conditions on obtient une tache d'Airy dont le diamètre est égal à $\frac{1.22\times\lambda}{O.N.}$. L'échantillon contenant les nanostructures hybrides $Au/TiO_2$ est placé dans le point focal de l'objectif. Les deux faisceaux traversent l'échantillon. Une lentille et un filtre passe-bande (FF01-535/150, Semorck) sont placés après l'échantillon. Le deuxième sert à couper le faisceau d'excitation (670 nm) et laisse passer le faisceau d'analyse (532 nm) alors que la lentille permet de refocaliser ce dernier au niveau d'une sphère intégrante reliée à une puissance mètre. Ainsi, l'intensité transmise du faisceau vert est mesurée en temps réel afin de calculer l'absorbance de l'Eosine dans le volume réactionnel $A=\log(I_0/I_t)$, avec $I_0$ est l'intensité transmise avant l'excitation à 670 nm et $I_t$ est l'intensité transmise après t minutes d'excitation.

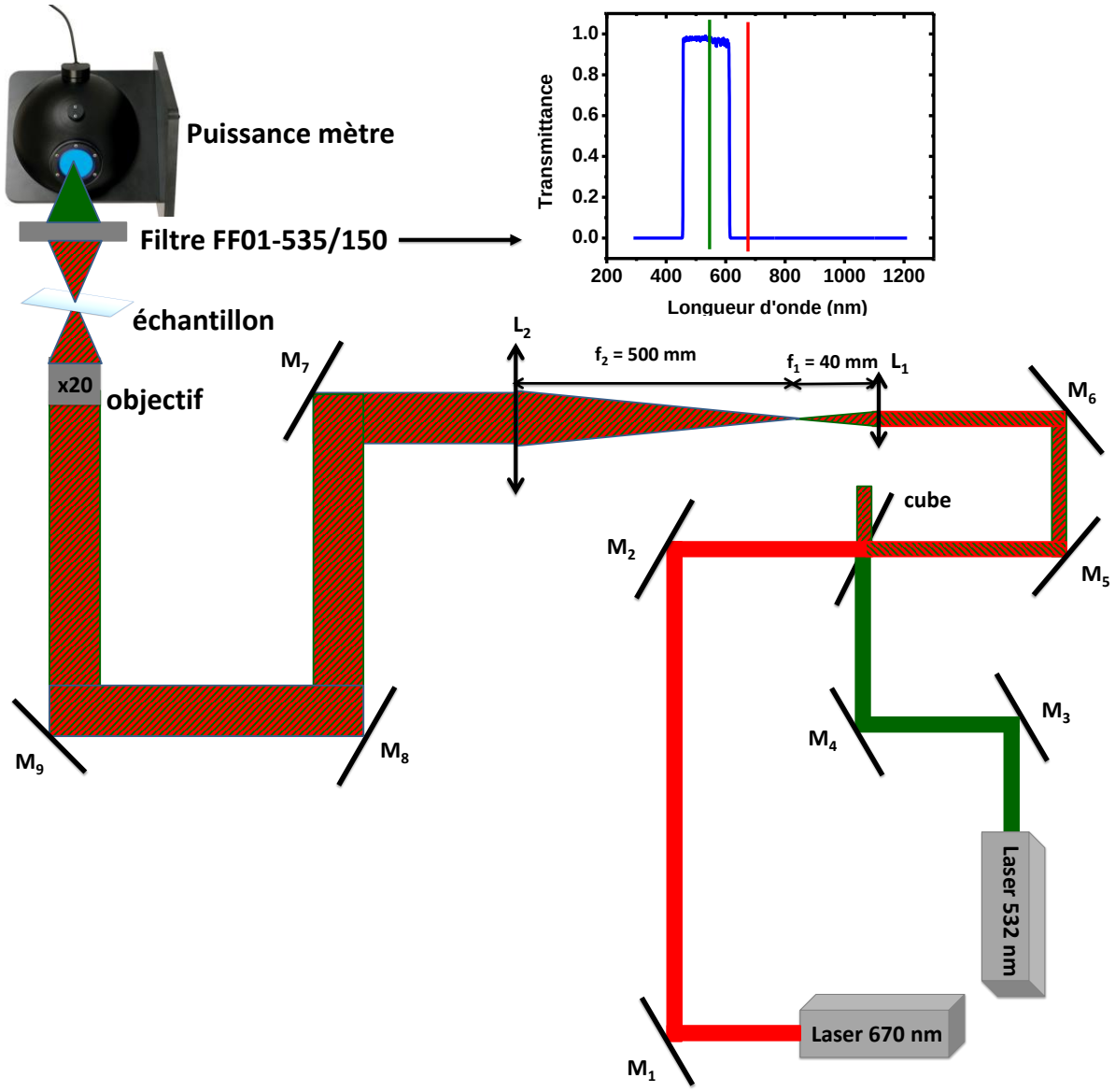



**Figure IV.24 :** Schéma représentatif du montage optique développé.

### IV.6.3. Cinétique de photodégradation de l'éosine

#### *IV.6.3.1. Etude préliminaire et validation du montage optique*

Afin de valider le montage optique, nous avons réalisé des tests sur plusieurs substrats. Le premier est un film de $TiO_2$ cristallin préparé suivant les conditions décrites précédemment. Le deuxième est une lame de verre. Le troisième est un film de nanostructures d'or sur verre (5nm d'épaisseur, 550°C, 15 minutes) et le quatrième est un substrat de verre sur lequel nous avons fabriqué les nanostructures hybrides Au/$TiO_2$. Ces dernières sont fabriquées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le premier ($TiO_2$) et le troisième (NPOs). Nous avons ensuite déposé de l'Eosine sur les 4 substrats qui ont été exposés en utilisant le montage optique

décrit ci-avant. La puissance du laser vert est de 5 µW et celle du laser rouge est de1 mW. Il faut noter que la puissance du laser vert utilisé pour la détection est extrêmement faible et n'induit aucune dégradation de l'Eosine par photo-blanchiment. Ceci a été confirmé à travers un test de référence pendant 15 minutes d'exposition à 532 nm. Nous avons enfin mesuré l'absorbance de l'Eosine en fonction du temps avant de calculer le taux de conversion. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.25.

Le taux de conversion d'Eosine après 15 minutes en présence des NPOs seules ou du substrat de verre est négligeable. Ce taux atteint le 30% avec le $TiO_2$ seul et 100% en présence des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$. Ce résultat montre clairement le rôle important joué par le plasmon de surface dans l'activité photocatalytique. Cette conversion totale au bout de 15 minutes s'explique par le couplage entre le plasmon qui absorbe les photons et le nano-film de $TiO_2$ qui se trouve au contact direct avec les NPOs. Notamment, le transfert d'électrons On retrouve ici le comportement observé en solution dans le chapitre 3 en présence d'Au/$TiO_2$ et d'Au/ZnO. Il est notable que la zone dans laquelle le phénomène de photocatalyse plasmonique se produit ici est de l'ordre du micron.

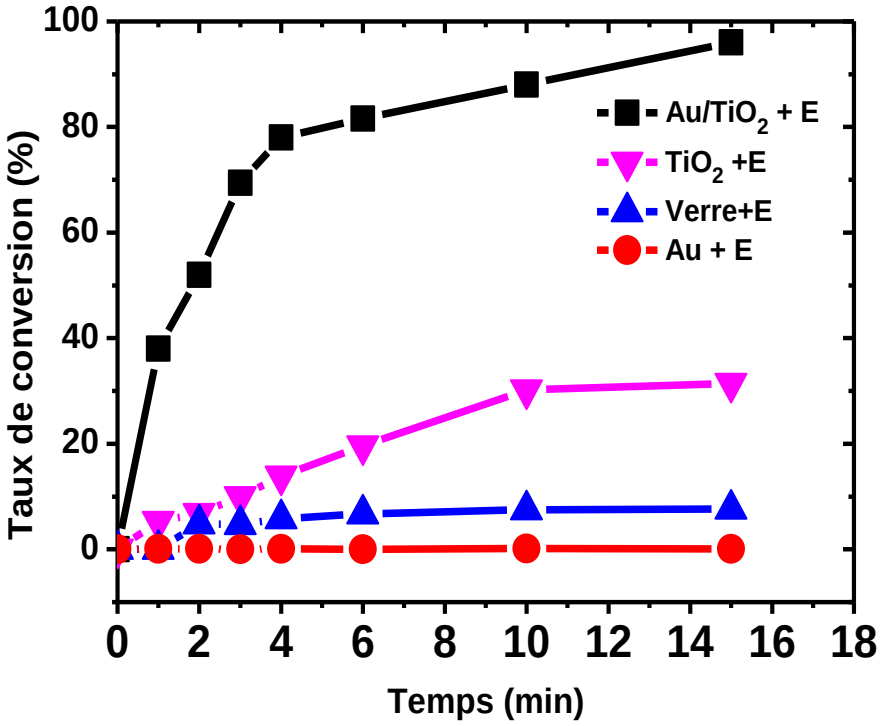



**Figure IV.25** : Variation du taux de photodégradation de l'éosine en présence de différents types de substrats. Au/$TiO_2$ et Au sont obtenus par traitement thermique à 550°C dans un four RTA pendant une minute. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

En se basant sur l'étude bibliographique présentée au chapitre 1, il est possible de calculer la barrière de Schottky de notre système hybride Au/$TiO_2$. En effet, le travail de sortie de l'or $e\phi_m$ est de 5.1 eV, supérieur à celui du $TiO_2$ ($e\chi$ = 4.2 eV) et ce dernier est un SC de type n, la

barrière de Schottky peut donc être calculée selon l'équation suivante : $E_b = e\phi_m - e\chi$ . Ceci donne une énergie de barrière de 0.9 eV. Tandis que l'énergie des photons émis par le laser rouge est égale à 1.85 eV. Ceci permet aux électrons excités de traverser la barrière de Schottky vers la bande de conduction de SC. Ainsi, après l'excitation des nanoparticules d'or, les électrons transférés sont capables de générer des radicaux et assurer la photodégradation de l'éosine se trouvant à la surface du $TiO_2$. Le mécanisme de génération des radicaux a été décrit au premier chapitre (section I.5.1).

Concernant le $TiO_2$ seul, la conversion non négligeable après 15 minute peut s'expliquer par l'absorption résiduelle de l'Eosine à 670 nm qui agit ensuite en tant que photosensibilisateur par rapport au $TiO_2$.

### *IV.6.3.2.Etude préliminaire et validation du montage optique*

Nous avons ensuite étudié l'influence de la puissance de laser sur la cinétique de dégradation induite par photocatalyse plasmonique. Plusieurs puissances ont été testées tels que 1, 0.78, 0.60, 0.480, 0.360, 0.180 et 0.080 mW et qui correspondent respectivement à une densité de puissance qui est égale à 762642.6, 594861.2, 457585.6, 366068.4, 274551.3, 137275.7, 61011,4 W/cm$^2$. Les résultats sont montrés dans la Figure IV.26 (a).

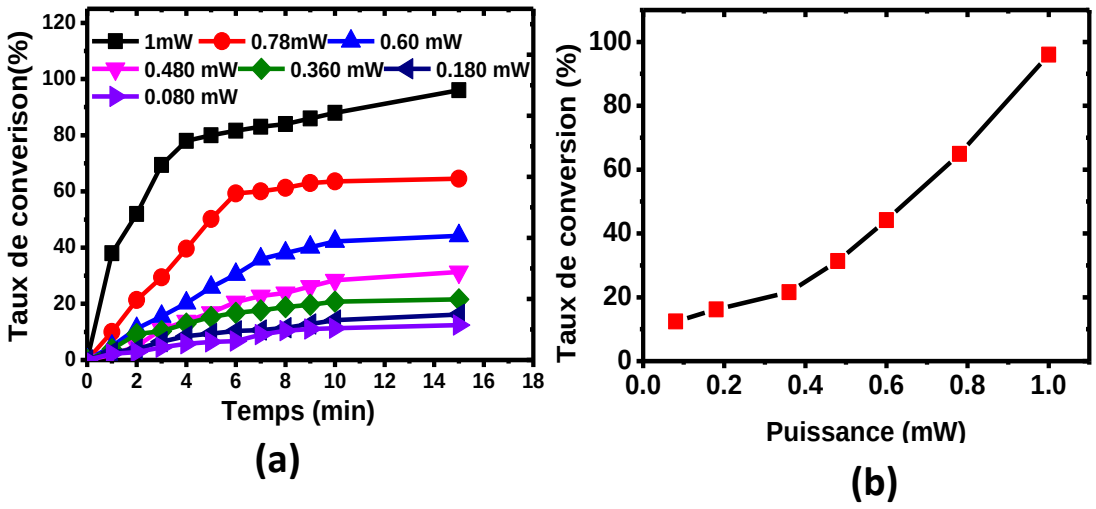



**Figure IV.26: (a) :** Variation du taux de photodégradation de l'éosine en fonction du temps en présence du système Au/$TiO_2$ et à différentes puissances d'excitation laser (670nm). (b) évolution du taux de conversion en fonction de la puissance de laser. Au/$TiO_2$ est obtenu par traitement thermique à 550°C dans un four RTA pendant une minute. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

Il apparait clairement d'après la Figure IV.26 (a) que le taux de conversion augmente progressivement avec la puissance de laser. Ceci est attribué à l'augmentation du nombre de photons absorbés par les NPOs et par conséquent du nombre d'électrons transférés vers la bande

de conduction de $TiO_2$. La Figure IV.26(b) montre l'évolution du taux de conversion en fonction de la puissance. On peut remarquer que la dégradation augmente lentement à faible puissance puis s'accélère à partir de 0.4 mW. L'évolution de la conversion avec la puissance n'est pas linéaire. On peut donc supposer qu'il faut franchir un certain seuil en énergie pour permettre aux électrons excités d'être transférés vers le $TiO_2$ et amorcer ainsi le phénomène de photocatalyse plasmonique.

#### *IV.6.3.3. Influence de la résonance plasmon sur la cinétique de photodégradation locale*

Cette problématique sera adressée ici à travers les différents échantillons réalisés précédemment et qui ont montré une accordabilité de la bande de résonance plasmon en fonction des paramètres de traitement.

- **Influence de la source de traitement sur l'activité catalytique**

Nous allons étudier d'abord les échantillons préparés par recuit au four (RTA) (cf. Figure IV.27 (a)) et sur la plaque chauffante (cf. Figure IV.27 (b)). Leurs caractéristiques plasmoniques ont été discutées dans la IV.5.1et IV.5.2. Le Tableau IV.8 reprend ces caractéristiques, notamment, l'extinction à 670 nm.

| Temps de recuit thermique | Procédé de recuit | $\lambda_{laser}$ - $\lambda_{max}$ (nm) | Extinction à 670 nm | Taux de conversion (%) après 15 min |
|---|---|---|---|---|
| **1 min** | RTA | 74 | 0.18 | 96 |
| **1 min** | Plaque chauffante | 64 | 0.132 | 77 |
| **4 min** | RTA | 71 | 0.165 | 80 |
| **4 min** | Plaque chauffante | 78 | 0.08 | 65 |
| **10 min** | RTA | 81 | 0.06 | 42 |
| **10 min** | Plaque chauffante | 78 | 0.1 | 31 |
| **15 min** | RTA | 81 | 0.06 | 30 |
| **15 min** | Plaque chauffante | 111 | 0.067 | 25 |

**Tableau IV.8:** Tableau montrant le décalage entre $\lambda_{max}$ et $\lambda_{laser}$, l'extinction à 670 nm et le taux de dégradation de l'Eosine obtenues après 15 minutes d'excitation des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ à 670 nm et à une puissance de 1 mW. Les NPOs sont obtenues après traitement thermique d'un film d'or à différents temps et suivant deux procédés différents (four et plaque chauffante). La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

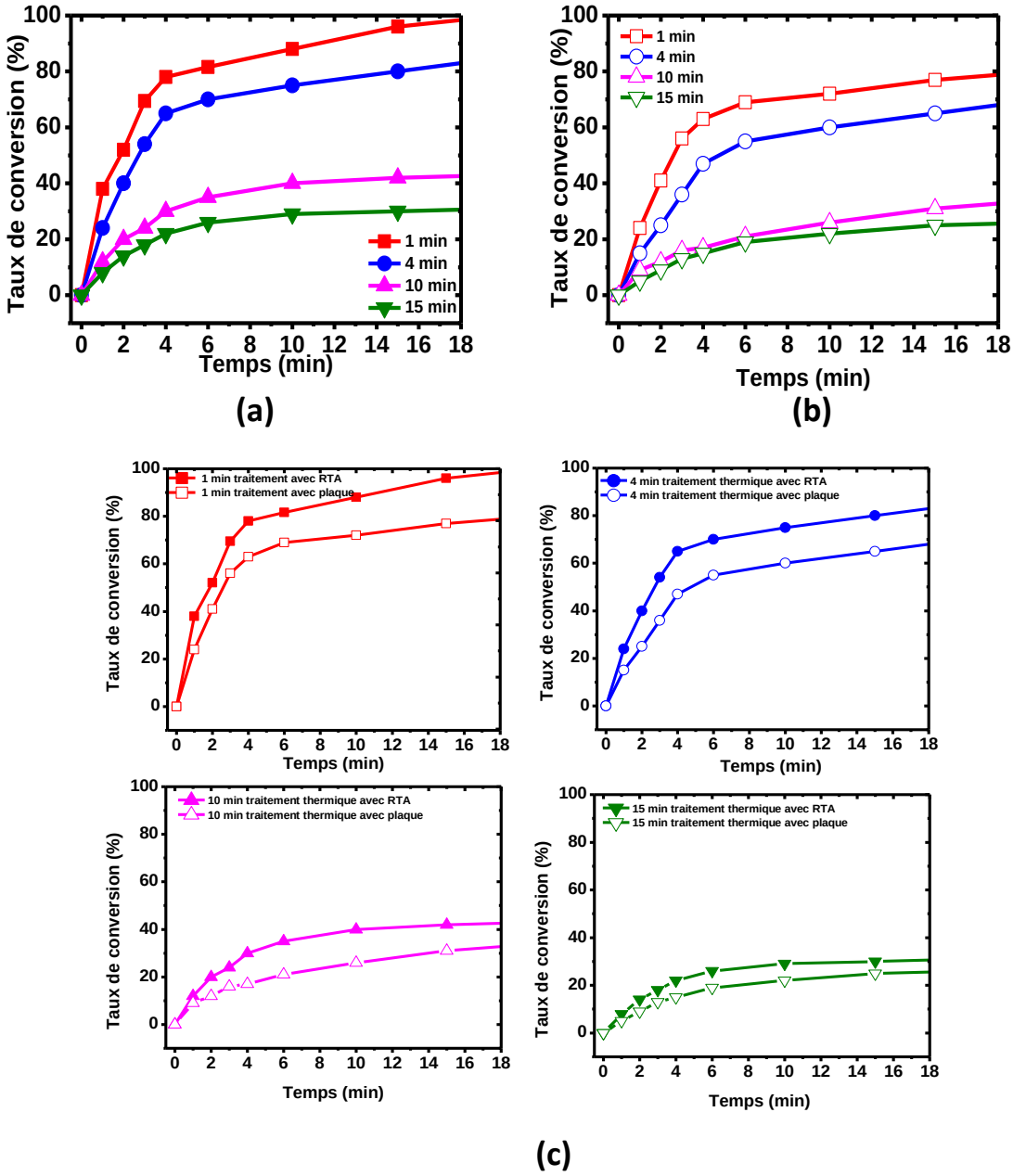



**Figure IV.27 :** Variation du taux de photodégradation de l'éosine en fonction du temps pour des NPOs fabriquées sur $TiO_2$ par traitement thermique à 550°C dans un four RTA **(a)** et sur une plaque chauffante **(b)** à différents temps. **(c)** Comparaison entre les deux méthodes de traitement thermique en termes de cinétique de photodégradation. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

La comparaison entre les deux méthodes de traitement thermique (Figure IV.27 (c)) montre que quel que soit le temps de traitement, les nanostructures hybrides obtenues dans le four RTA sont plus efficace en termes de photodégradation que celles fabriquées sur une plaque chauffante. En effet, plus la bande de résonance s'approche de la longueur d'onde d'excitation (670 nm), plus la cinétique de photodégradation est rapide. Ceci s'explique par un nombre de photons absorbés plus important et par conséquent un transfert d'électrons plus rapide.

- **Influence de la température de traitement des films d'or sur l'activité photocatalytique**

D'après les résultats obtenus dans sectionIV.5.3, la température de traitement thermique joue un rôle important dans le processus de structuration de film d'or et par conséquent influence les caractéristiques plasmoniques des NPOs obtenues. Nous avons donc étudié ces échantillons en photocatalyse plasmonique en utilisant le même montage optique. La puissance d'excitation est de1 mW. La cinétique de photodégradation en fonction de temps pour les différents échantillons est représentée dans la Figure IV.28.

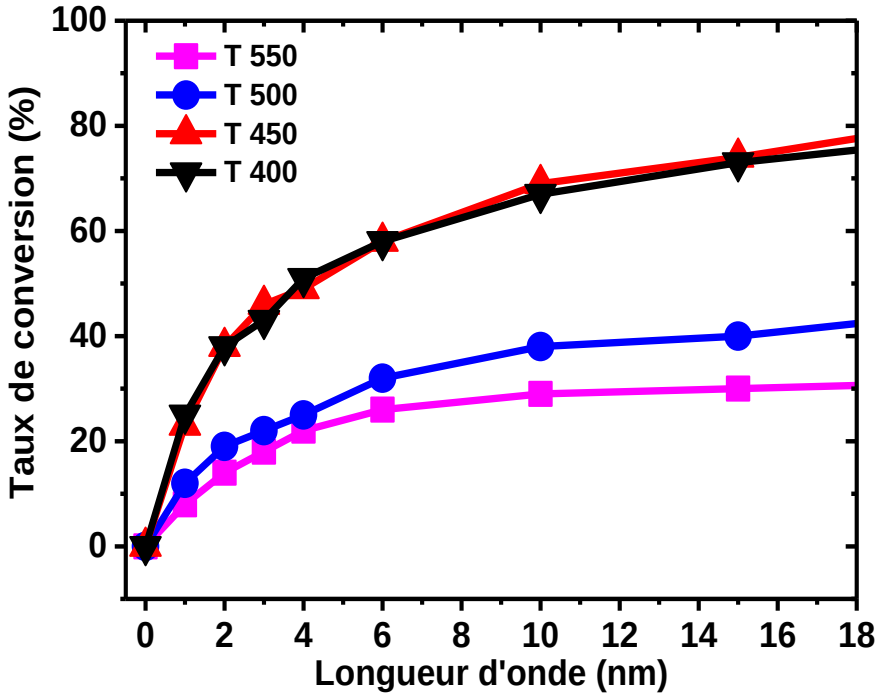



**Figure IV.28 :** Cinétique de photodégradation de l'Eosine pour différentes nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ obtenues à différentes températures de traitement thermique de film d'or. La puissance d'excitation à 670 nm est de 1 mW. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

La réaction de photodégradation locale est plus rapide avec les substrats obtenus à 400°C et 450°C par rapport aux ceux fabriquées à 500°C et 550 °C. Ce comportement est également attribué à la valeur d'extinction des NPOs à 670 nm, la longueur d'onde d'excitation (cf. Tableau IV.9). L'influence de la résonance plasmon sur la cinétique de photodégradation et par conséquent sur le transfert d'électrons entre les NPOs et le $TiO_2$ se confirme à travers cette deuxième étude.

| Température de recuit thermique | Procédé de traitement thermique | $\lambda_{670}$ - $\lambda_{max}$ (nm) | Extinction à 670 nm | Taux de conversion (%) après 15 min |
|---|---|---|---|---|
| **400 °C** | RTA | 45 | 0.23 | 73 |
| **450°C** | RTA | 43 | 0.22 | 71 |
| **500°C** | RTA | 64 | 0.19 | 40 |
| **550°C** | RTA | 81 | 0.067 | 25 |

**Tableau IV.9 :** Tableau montrant le décalage entre $\lambda_{max}$ et $\lambda_{laser}$, l'extinction à 670 nm et le taux de dégradation de l'Eosine obtenues après 15 minutes d'excitation des nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ à 670 nm et à une puissance de 1 mW. Les NPOs sont obtenues après traitement thermique d'un film d'or dans un four RTA pendant 15 minutes et à différentes températures. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

#### *IV.6.3.4. Influence de l'épaisseur de $TiO_2$ sur la cinétique de photodégradation locale*

La cinétique de la photodégradation de l'éosine avec plusieurs épaisseurs de $TiO_2$ sont présentés dans la Figure IV.29. Le système hybride Au/$TiO_2$ présente une faible activité photocatalytique pour les épaisseurs 53 et 70 nm (10% de conversion). Cette activité augmente pour les épaisseurs 110 nm, 135 nm, 167 nm qui présentent des activités très proches (autour de 23%). La dégradation est également plus rapide avec le film de $TiO_2$ le plus rapide (30%). Ce résultat est surprenant car l'extinction des NPOs à 670 nm pour les films de 53 et 73 nm est plus importante par rapport aux autres épaisseurs. Par ailleurs, les caractéristiques dimensionnelles ne montrent aucune différence significative permettant d'expliquer cette différence de cinétique. La seule explication possible est la formation de multicouches d'Eosine lorsque l'épaisseur de $TiO_2$ diminue, les 5 substrats ayant été trempés dans la solution d'Eosine pendant la même durée. On peut ainsi supposer qu'une quantité non négligeable d'Eosine reste loin de la surface et ne peut pas donc bénéficier des radicaux générés à la surface de $TiO_2$ pour se dégrader. Ceci limite le taux de conversion sur les substrats de faible épaisseur de $TiO_2$. Par ailleurs, l'absorbance de l'Eosine à 532 nm (0.173, 0.152, 0.227, 0.21, 0.23 et 0.24) n'est pas proportionnelle avec l'épaisseur du $TiO_2$ (53, 70, 110, 135, 167 et 200 nm) ce qui renforce l'hypothèse de sa saturation aux faibles épaisseurs. D'autre part, la quantification est perturbée par les effets des interférences qui se produisent à cause de la différence d'indice de réfraction entre la couche d'or et celle de $TiO_2$.

Pour conduire cette étude en toute rigueur, il aurait fallu s'assurer de la formation de monocouche d'Eosine à la surface de $TiO_2$ et ceci quel que soit l'épaisseur afin de comparer les différents substrats à densité égale d'Eosine. Ainsi, le rapport du nombre de site actif sur le nombre de molécule d'Eosine sera constant.

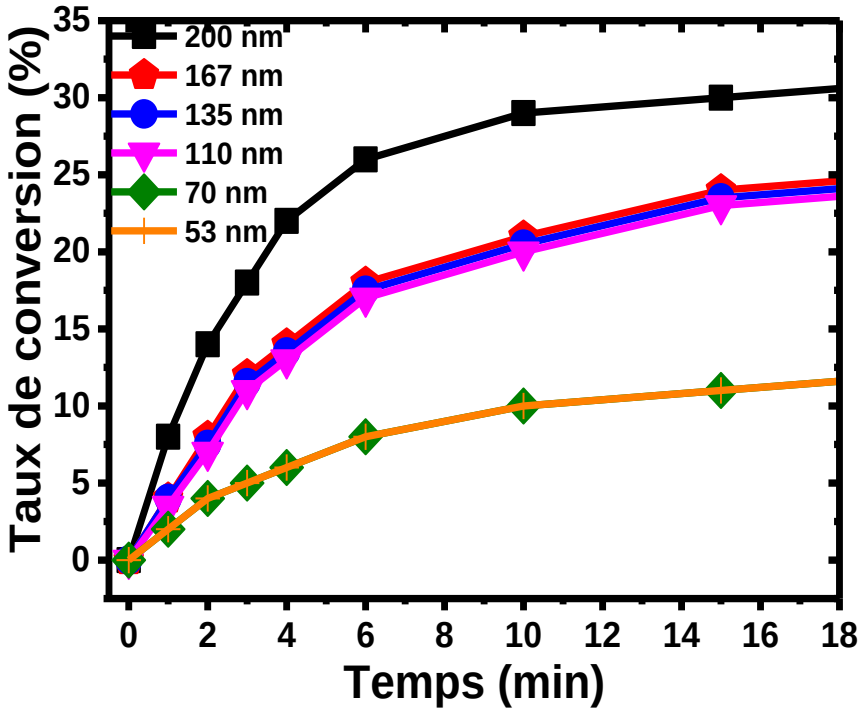



**Figure IV.29 :** Variation du pourcentage de photodégradation de l'éosine avec plusieurs épaisseurs de $TiO_2$ sur un système Au-$TiO_2$. La puissance d'excitation à 670 nm est de 1 mW. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2.

### *IV.6.3.5. Etude de la photodégradation locale sur les nanostructures hybrides fabriquées par structuration laser*

Les caractérisations optiques et structurales réalisées précédemment ont montré que les nanostructures d'or obtenues après traitement laser et dépôt d'une couche de $TiO_2$ (200 nm) suivi d'un traitement thermique à 450°C, présentent une bande de résonance plasmon qui décale vers le bleu et dont la largeur à mi-hauteur diminue en fonction de la puissance de laser femto-seconde. Ce comportement est lié au changement structural des particules dont la taille diminue, la sphéricité augmente et la distribution de taille diminue plus l'énergie déposée par le laser est importante. L'intérêt de cette série de nanostructures hybrides est lié au fait que l'extinction à la longueur d'onde de photocatalyse (670 nm) est presque invariable. Ceci permet de focaliser l'étude sur les dimensions structurales et leur influence sur la photocatalyse plasmonique. L'éosine a été déposée sur les motifs de manière homogène avant d'étudier leur réponse photocatalytique avec le montage utilisé précédemment. Une puissance de 1 mW a été utilisée pour exciter les nanostructures hybrides. Les résultats de photodégradation sont présentés dans la Figure IV.30.

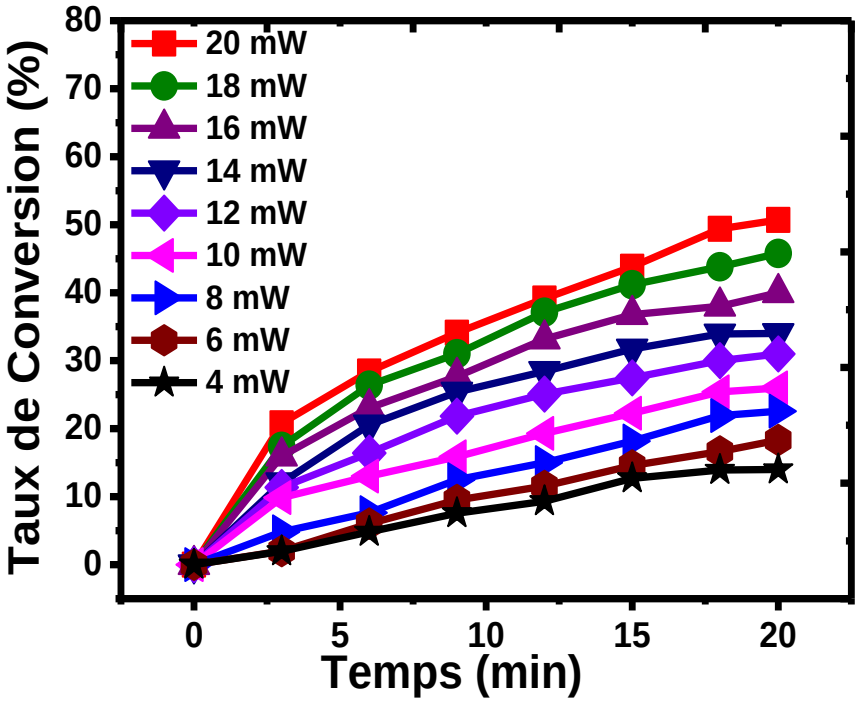



**Figure IV.30 :** Cinétique de photodégradation de l'éosine réalisée sur plusieurs motifs de nanostructures hybrides Au/$TiO_2$. Les NPOs sont obtenues par structuration laser femto-seconde d'un film d'or de 5 nm exposé à différentes puissances allant de 4 à 20 mW. Les motifs nanostructurés sont ensuite couverts par une couche de $TiO_2$ (200 nm) avant de faire un traitement thermique à 450°C pour obtenir la forme anatase. L'éosine est ensuite déposée sur le $TiO_2$. La photocatalyse locale est réalisée grâce au montage décrit en IV.6.2 par exposition à un faisceau 670 nm focalisé sur chaque motif (puissance = 1 mW).

On peut remarquer que le taux de conversion augmente au fur et à mesure que la puissance du laser femto-seconde utilisé pour la nanostructuration augmente même si l'extinction de tous les motifs est proche de 0.5 (cf. Tableau IV.10).

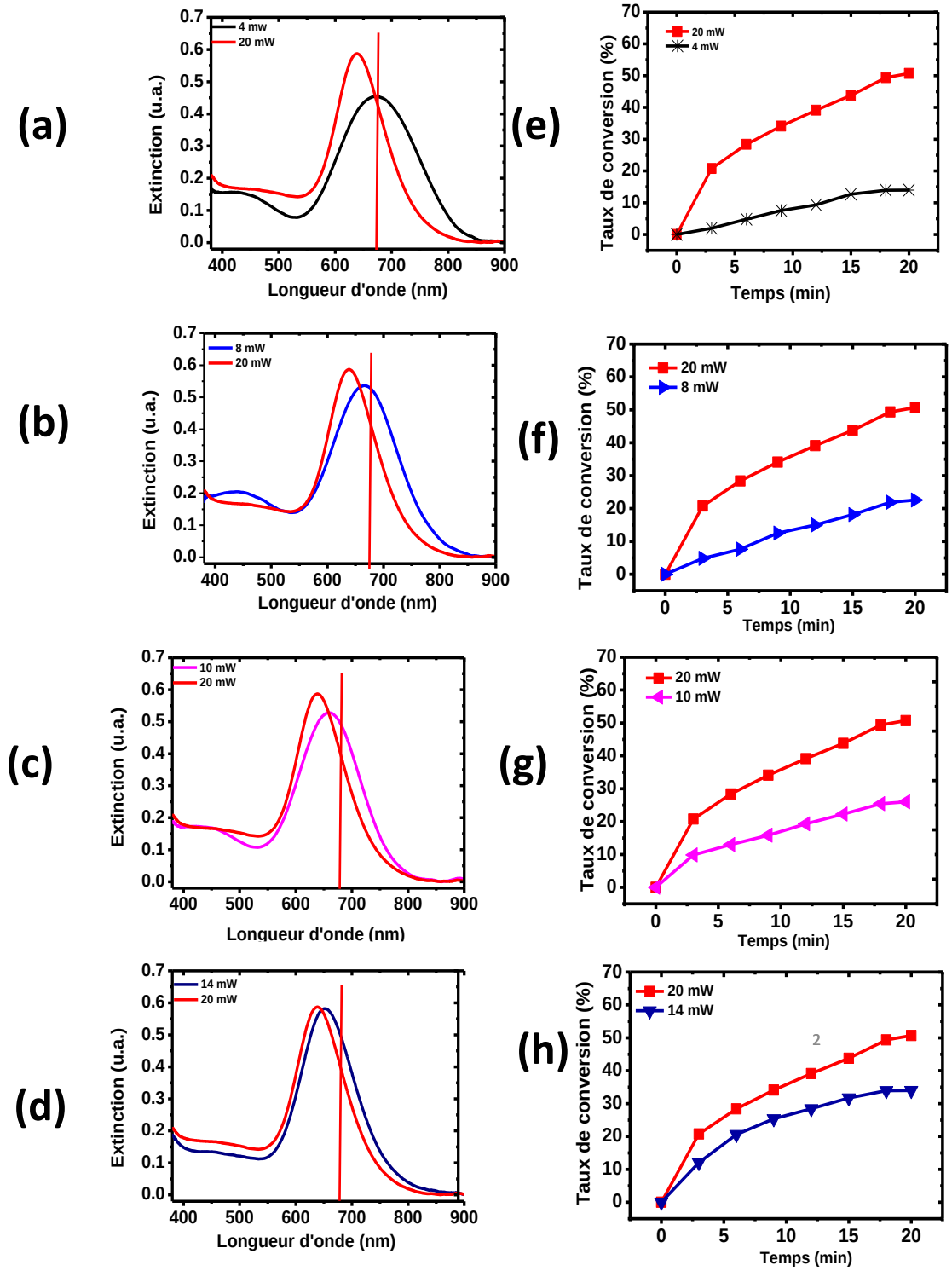



**Figure IV.31:** Comparaison entre le motif de nanostructures hybrides obtenu à 20 mW et ceux obtenus à différentes puissances et comparaison entre la cinétique de photodégradation obtenus sur les mêmes motifs comparés (a et e) 4 mW ; (b et f) 10 mW ; (c et g) 12 mW ; (d et h) 18 mW.

Il existe donc une relation entre l'activité catalytique et la position de la bande plasmon d'un côté et la largeur à mi-hauteur de l'autre côté. En effet, la dégradation est d'autant plus rapide que la bande plasmon décale vers le bleu et sa largeur à mi-hauteur diminue. Cette observation

apparait clairement dans la Figure IV.31où les spectres d'extinction de certains motifs de nanostructures hybrides Au/$TiO_2$ sont superposés sur le même graphe. Leur activité photocatalytique respective est également superposée sur un autre graphe. Ces comparaisons indiquent clairement que bien que l'extinction soit presque invariable entre les différents motifs de nanostructures, la dégradation photocatalytique est plus rapide avec les nanostructures d'or de petite taille. Ces données sont récapitulées dans le Tableau IV.10. On peut même établir une corrélation entre la position de la bande plasmon et le taux de conversion (cf. Figure IV.32). En effet, l'augmentation de ce dernier avec le décalage vers le bleu de la bande de résonance suit une tendance linéaire. Une corrélation a pu être observée entre la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance et le taux de conversion. En effet, plus la bande devient étroite, plus la conversion augmente. Cependant, cette corrélation ne présente pas une tendance linéaire.

| **Puissance** | **Largeur à mi-hauteur après déposition de $TiO_2$ (nm)** | **$\lambda_{max}$ (nm)** | **Extinction à 670 nm** | **Taux de conversion (%) après 20 min** |
|---|---|---|---|---|
| **4 mW** | 140 | 674 | 0.45 | 14 |
| **6 mW** | 120 | 668 | 0.48 | 18.3 |
| **8 mW** | 110 | 671 | 0.53 | 23.5 |
| **10 mW** | 104 | 658 | 0.52 | 26 |
| **12 mW** | 100 | 653 | 0.54 | 31 |
| **14 mW** | 95 | 652 | 0.45 | 34 |
| **16 mW** | 94 | 646 | 0.46 | 40 |
| **18 mW** | 94 | 643 | 0.46 | 45.7 |
| **20 mW** | 90 | 638 | 0.46 | 50.7 |

**Tableau IV.10:** Tableau récapitulant les caractéristiques plasmoniques (largeur à mi-hauteur, $\lambda_{max}$ des spectres et extinction à 670 nm) et la réponse photocatalytique (taux de dégradation d'Eosine après 20 minutes) des nanostructures hybrides obtenues par structuration laser femto-seconde à différentes puissance suivie d'un dépôt de film mince de $TiO_2$ et d'un traitement thermique à 450°C. Le laser utilisé pour la photocatalyse émet à 670 nm et possède une puissance de1 mW.

Ce résultat s'explique par la section efficace d'absorption qui augmente plus la taille diminue. Ceci permet à la NPO d'absorber plus de photons et de générer plus d'électrons chauds qui sont capables d'aller sur la bande de conduction de $TiO_2$ pour déclencher ensuite le phénomène catalytique. Parallèlement, la densité des particules augmente ce qui augmente la surface de contact Au/$TiO_2$ et favorise l'échange électronique entre les deux matériaux.

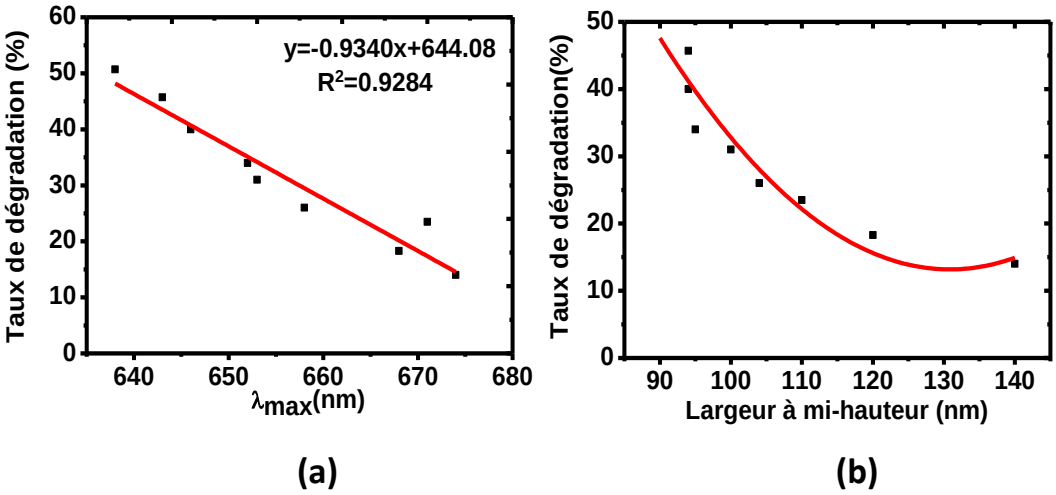



**Figure IV.32** : (a) Corrélation entre le taux de dégradation après 20 minutes d'irradiation et la longueur d'onde du maximum de résonance plasmon. (b) corrélation entre le taux de dégradation et la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance plasmon.

## IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une nouvelle approche pour étudier le phénomène de photocatalyse plasmonique à l'échelle locale. L'étude a été réalisée sur un substrat modèle contenant des NanoStructures Hybrides (NSHs) à base d'Au/$TiO_2$ sous lumière visible.

Nous avons pour cela synthétisé une nano-couche de $TiO_2$ d'épaisseur contrôlée sur laquelle nous avons déposé une monocouche de NPOs. Les NPOs ont été réalisées par plusieurs méthodes de façon à obtenir une grande variété de taille et de forme et pourvoir modifier ainsi la bande de résonance plasmon. En particulier, un film mince d'or a été déposé à la surface du $TiO_2$ avant de subir un traitement thermique ou laser afin de procéder à sa nanostructuration par démouillage. Les dimensions structurales des NPOs ont été contrôlées en ajustant la température et le temps de traitement ou la puissance du laser. Elles ont été systématiquement caractérisées par microscopie électronique. Les propriétés optiques des NSHs ont été également étudiées par micro-extinction et corrélées aux caractérisations structurales. Les résultats obtenus montrent la possibilité d'ajuster la bande de résonance plasmon des NPOs dans une large gamme du visible, en lien avec leur taille, forme et leur dispersion de taille.

L'étude catalytique a été ensuite réalisée à l'aide d'un montage qui a été monté dans le cadre de cette thèse. Il s'agit d'un microscope inversé couplé à deux faisceaux lasers ayant deux longueurs d'onde différentes (670 et 532 nm) et qui ont été superposés de façon à exciter le plasmon avec le premier et analyser la concentration locale de la molécule cible avec le deuxième. La molécule cible est l'Eosine qui présente un maximum d'absorption à 532 nm et est complétement transparente à 670 nm.

Dans un premier temps, la validité du montage réactionnel ainsi que de la méthode d'analyse a été confirmée. L'influence de plusieurs paramètres plasmoniques et photoniques sur le rendement de la dégradation a ensuite été étudiée et discutée.

Nous avons également montré que le taux de dégradation est en relation directe avec le nombre de photons incidents. En plus, le rendement de la réaction varie en fonction de la bande de résonance des NPOs. En effet, les films dont le maximum d'extinction s'approche de la longueur d'onde du laser montrent une meilleure efficacité photocatalytique. Cependant, un autre effet a été observé sur des NSHs présentant la même extinction à la longueur d'onde de photocatalyse (670 nm). En particulier, les films obtenus par irradiation laser ont montré un taux de dégradation d'autant plus important que la taille des NPOs est petite. Ce comportement a été attribué au rapport de la section efficace d'absorption sur celle de diffusion et à la surface de contact entre le $TiO_2$ et les NPOs qui augmentent au fur et à mesure que la taille des NPOs diminue. Ceci conduit à un transfert plus efficace même si les NPOs reçoivent la même quantité de photons.

# Conclusion générale et perspectives

Grâce à ses propriétés optiques originales, une NanoParticule d'Or (NPO) excitée peut se comporter comme une nano-source de lumière, de chaleur et d'électrons chauds. Ces propriétés plasmoniques remarquables sont exploitées dans de nombreuses transformations chimiques. Dans ce contexte, la photocatalyse plasmonique basée sur le transfert d'électrons entre une NPO et un semi-conducteur (SC) a été proposée pour augmenter la performance des systèmes catalytiques et des dispositifs photovoltaïques et étendre leur gamme d'activation spectrale au domaine du visible et du proche IR. Cependant, peu d'études dans la littérature ont été centrées sur l'influence du plasmon de surface localisé (LSPR) et la contribution respective de ses effets locaux (thermiques et électroniques) sur le phénomène de transfert d'électrons chauds utilisé en photocatalyse. En plus, la question des caractéristiques structurales (taille, forme, espacement, distance NPP/S…) et leur influence sur les propriétés catalytiques du système hybride est très peu évoquée.

Dans cette thèse nous avons abordé ces problématiques à travers différentes réactions catalytiques telles que l'oxydation de glycérol et la dégradation de polluants organiques, en présence de NanoStructures Hybrides (NSHs) en contact électronique. Ces NSHs sont à base de NPOs couplées à un support catalytique SC ($TiO_2$, ZnO) ou isolant ($Al_2O_3$).

Dans le cadre du premier chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche expérimentale permettant de convertir le glycérol avec une simple excitation de NPOs et sans aucune source de chaleur externe. La faisabilité de cette approche en présence de trois supports différents (Au/$TiO_2$, Au/ZnO et Au/$Al_2O_3$) a été démontrée à travers la conversion de près de 90% de glycérol au bout de 2h d'irradiation laser à 532 nm. Nos investigations ont montré que la réaction d'oxydation de glycérol a été activée principalement par voie thermoplasmonique suite à l'excitation de NPOs supportées et à l'échauffement local qui s'en suit. Les résultats obtenus ont montré que les NPOs jouent simultanément deux rôles indispensables pour activer la réaction d'oxydation : la première est thermique et la deuxième est catalytique.

La comparaison entre l'activation thermique conventionnelle et l'activation photonique a révélé un effet important de la température locale qui semble exalter de manière significative la conversion de glycérol. Cet effet dépend principalement de la puissance de laser.

L'influence de support a ainsi été abordée à travers une étude cinétique complète en présence de 3 systèmes catalytiques (Au/$TiO_2$, Au/ZnO et Au/$Al_2O_3$) sous activations photonique et thermique conventionnelle. Cette étude a montré que la puissance et le support catalytique influent sur la productivité et la sélectivité des produits formés. En effet, le nombre de photons absorbés par les NPOs conditionnent la température locale et par conséquent l'avancement de la réaction. Cependant, la conversion de glycérol varie avec la nature de support catalytique bien que les NPOs aient reçues la même quantité de photons. Nous avons ainsi conclu que le support catalytique peut contribuer au mécanisme réactionnel à travers, notamment, le couplage entre les NPOs et le $TiO_2$ qui conduit à un transfert d'électrons entre les NPOs excitées et le $TiO_2$.

Dans le cadre du troisième chapitre, nous avons abordé la problématique d'échange d'électrons entre le plasmon et le $TiO_2$ ou le ZnO et ses applications en photocatalyse sous lumière visible, à travers deux réactions de dégradation sous excitation laser. Nous avons utilisé pour cela les mêmes supports catalytiques étudiés au chapitre 2.

Nous avons notamment montré que la dégradation totale de certains polluants tels que le Bleu de Méthylène (BM) et le Bisphénol-A (BPA) sous irradiation visible est possible après 20 minutes en utilisant un système photocatalytique à base d'Au/$TiO_2$. Ensuite, à travers l'étude de différents substrats, nous avons pu confirmer l'origine plasmonique de la photodégradation observée par excitation laser à 532 nm, en particulier, dans le cas d'Au/$TiO_2$. En effet, l'excitation du plasmon des NPOs dans le visible a permis de photo-sensibiliser le $TiO_2$ à travers le transfert d'électrons chauds vers la bande de conduction de ce dernier. Ce transfert est responsable de la génération de radicaux qui conduisent à la dégradation des molécules organiques étudiées. Ces résultats ont ainsi confirmé l'hypothèse avancée au chapitre 2 pour expliquer le comportement du système Au/$TiO_2$.

Il est apparu que la vitesse de la réaction augmente avec le nombre de photons incidents. Cependant, cette conclusion n'est valable que dans une certaine gamme de puissance car la réaction est limitée par la quantité de NPOs qui conditionnent la quantité d'électrons transférés vers le $TiO_2$ et par conséquent le nombre de radicaux formés à la surface de ce dernier. Nos investigations ont montré que le pH du milieu réactionnel intervient dans la dégradation de BPA, à travers l'augmentation de la quantité de BPA adsorbé à la surface du $TiO_2$ ($8 \leq pH \leq 10$).

Enfin, pour adresser la question de la contribution des effets thermiques à la cinétique réactionnelle, nous avons réalisé plusieurs séries d'expériences à différentes puissances d'irradiation, à chaque fois avec et sans contrôle de température. Nous avons en particulier, pu déterminer l'énergie d'activation de la dégradation de BPA dans le visible. Nos résultats ont donc montré que le processus de photodégradation est amorcé par le transfert d'électrons chauds de la NPO vers le $TiO_2$. Cependant, la cinétique de photodégradation peut être considérablement améliorée grâce à l'échauffement local et l'élévation de la température moyenne du milieu. Le pourcentage de contribution de ce dernier effet dépend de la puissance incidente et peut varier de 10 à 65%. La contribution respective de chaque effet a pu ainsi être déterminée.

Dans le cadre du dernier chapitre, nous avons développé une nouvelle approche pour étudier le phénomène de photocatalyse plasmonique à l'échelle locale. L'étude a été réalisée sur un substrat modèle contenant des NanoStructures Hybrides (NSHs) à base d'Au/$TiO_2$ sous lumière visible. Nous avons pour cela développé un montage optique utilisant deux faisceaux monochromatiques et permettant d'exciter et d'analyser la réaction dans un volume micrométrique, dans lequel les NPOs présentent une réponse plasmonique homogène, parfaitement connue et ajustable.

Nous avons également synthétisé des NSHs à base de NPOs couplées à un nano-film de $TiO_2$. Différentes stratégies ont été développées pour cela. En particulier, des NPOs ont été fabriquées par nanostructuration de film d'or déposé sur $TiO_2$ à l'aide d'un traitement thermique ou laser femto-seconde.

En particulier, nous avons réalisé une série de NSHs à base d'Au/$TiO_2$ dont les dimensions structurales sont ajustables en fonction de la température et du temps de traitement ou de la puissance du laser. Les propriétés optiques des NSHs ont été également étudiées par micro-extinction et corrélées aux caractérisations structurales. Les résultats obtenus ont montré la possibilité d'ajuster la bande de résonance plasmon des NPOs dans une large gamme du visible, en ajustant leur taille, leur forme et leur dispersion de taille.

Nous avons en particulier montré que le rendement de la réaction varie en fonction de la bande de résonance des NPOs. En effet, les films dont le maximum d'extinction s'approche de la longueur d'onde du laser ont montré une meilleure efficacité photocatalytique. Cependant, un autre effet a été observé sur des NSHs présentant la même extinction à la longueur d'onde de photocatalyse (670 nm). En particulier, les films obtenus par irradiation laser ont montré un taux de dégradation d'autant plus important que la taille des NPOs est petite. Ce comportement a été attribué à la section efficace d'absorption des NPOs et à la surface de contact entre le $TiO_2$ et les NPOs qui augmentent au fur et à mesure que la taille des NPOs diminue. Ceci a conduit à un transfert plus efficace même si les NPOs ont reçu la même quantité de photons.

Bien que notre approche développée ait permis d'étudier l'influence de certains paramètres plasmoniques et photoniques sur le processus de transfert électronique et ceci à l'échelle du micron, certains paramètres d'importance capitale restent à étudier. En particulier, il sera intéressant d'aborder la question de la température locale en fonction de la taille des particules et son influence sur l'activité photocatalytique. La géométrie et la distance entre les NPOs sont également des paramètres cruciaux dont l'influence sur la photocatalyse pourrait se manifester à travers la section efficace de diffusion et la présence de points chauds électromagnétiques. En outre, la question de la nature de métal et son influence sur le processus de transfert avec le SC est également intéressante et mérite d'être adressée. En particulier, les NPs d'Aluminium de taille variable peuvent avoir des résonances dans l'UV et le visible sont d'excellents candidats pour jouer sur le phénomène de couplage plasmon/SC en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Une telle approche devrait permettre d'activer des nouvelles réactions chimiques au voisinage des NPPs afin de caractériser les effets physiques locaux mais également d'intégrer de manière sélective de nouvelles fonctionnalités optiques. En particulier, le montage développé dans le cadre de cette thèse constitue une excellente plateforme pour réaliser et étudier des multiples réactions à l'échelle d'une NP isolée. En effet, la taille du faisceau d'excitation et d'analyse peut être réduite à l'aide d'un objectif à immersion d'huile afin d'adresser une NP isolée et observer son interaction avec le $TiO_2$. Cette interaction pourra être étudiée grâce à certaines transformations irréversibles telles que la nano-polymérisation ou la nano-fonctionnalisation de surface induites par photocatalyse plasmonique.

## Références:


[1] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, Jan. 2003.

[2] M. Khanafer *et al.*, "Silver Nanoparticle Rings of Controllable Size: Multi-Wavelength SERS Response and High Enhancement of Three Pyridine Derivatives," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 6, pp. 1201–1206, May 2016.

[3] M. Khanafer, A. Issa, S. Akil, T. Hamieh, P. M. Adam, and S. Jradi, "A general strategy to incorporate a wide range of metallic salts into ring-like organized nanostructures via polymer self-assembly," *RSC Adv*, vol. 6, no. 105, pp. 102843–102852, 2016.

[4] M. Y. Khaywah *et al.*, "Ultrastable, Uniform, Reproducible, and Highly Sensitive Bimetallic Nanoparticles as Reliable Large Scale SERS Substrates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 46, pp. 26091–26100, Nov. 2015.

[5] R. Omar *et al.*, "One-step synthesis of a monolayer of monodisperse gold nanocubes for SERS substrates," *J Mater Chem C*, vol. 5, no. 41, pp. 10813–10821, 2017.

[6] S. Akil-Jradi *et al.*, "Micro/nanoporous polymer chips as templates for highly sensitive SERS sensors," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 20, p. 7837, 2012.

[7] I. Izquierdo-Lorenzo, S. Jradi, and P.-M. Adam, "Direct laser writing of random Au nanoparticle three-dimensional structures for highly reproducible micro-SERS measurements," *RSC Adv*, vol. 4, no. 8, pp. 4128–4133, 2014.

[8] S. Akil-Jradi *et al.*, "Biopolymers phase separation monitored by a plasmonic sensor," *Chem Commun*, vol. 47, no. 8, pp. 2444–2446, 2011.

[9] X. Zeng *et al.*, "Direct functionalization of an optical fiber by a plasmonic nanosensor," *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 15, p. 2919, Aug. 2011.

[10] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, "Surface plasmon enhanced silicon solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 093105, 2007.

[11] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, and D. P. Tsai, "Plasmonic photocatalysis," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, no. 4, p. 046401, Apr. 2013.

[12] H. Takahashi, Y. Niidome, and S. Yamada, "Controlled release of plasmid DNA from gold nanorods induced by pulsed near-infrared light," *Chem. Commun. Camb. Engl.*, no. 17, pp. 2247–2249, May 2005.

[13] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. Kim, and V. Rotello, "Gold nanoparticles in delivery applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1307–1315, Aug. 2008.

[14] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles," *Lasers Med. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 217–228, Jul. 2008.

[15] P. Cherukuri, E. S. Glazer, and S. A. Curley, "Targeted hyperthermia using metal nanoparticles," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 62, no. 3, pp. 339–345, Mar. 2010.

[16] L. Cognet, C. Tardin, D. Boyer, D. Choquet, P. Tamarat, and B. Lounis, "Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 100, no. 20, pp. 11350–11355, Sep. 2003.

[17] G. Baffou and R. Quidant, "Nanoplasmonics for chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 11, p. 3898, 2014.

[18] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3. ed., [Nachdr.]. Hoboken, NY: Wiley, 2009.

[19] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles, " Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

[20] P. Zijlstra and M. Orrit, "Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 74, no. 10, p. 106401, Oct. 2011.

[21] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 2010.
[22] G. Baffou and R. Quidant, "Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat: Thermoplasmonics," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 2, pp. 171–187, Mar. 2013.
[23] G. Baffou and R. Quidant, "Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat: Thermoplasmonics," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 2, pp. 171–187, Mar. 2013.
[24] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, "Effect of retarded dipole–dipole interactions between island particles on the optical plasma-resonance absorption of a silver-island film," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 64, no. 11, p. 1563, Nov. 1974.
[25] F. Tian, F. Bonnier, A. Casey, A. E. Shanahan, and H. J. Byrne, "Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape," *Anal Methods*, vol. 6, no. 22, pp. 9116–9123, Oct. 2014.
[26] U. Kreibig and M. Vollmer, Optical properties of metal clusters. Berlin; New York: Springer, 1995.
[27] N. Guillot, "Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et application aux nanocapteurs par exaltation de surface," Université Paris-Nord - Paris XIII, 2012.
[28] E. Rudberg, "Characteristic Energy Losses of Electrons Scattered from Incandescent Solids," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 127, no. 804, pp. 111–140, Apr. 1930.
[29] Y. Battie *et al.*, "How to determine the morphology of plasmonic nanocrystals without transmission electron microscopy?," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 18, no. 8, Aug. 2016.
[30] Y. Battie *et al.*, "Determination of gold nanoparticle shape from absorption spectroscopy and ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 301–309, Nov. 2017.
[31] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, Dec. 1972.
[32] U. Hohenester and A. Trügler, "MNPBEM – A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 183, no. 2, pp. 370–381, Feb. 2012.
[33] F. J. García de Abajo and A. Howie, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 11, Mar. 2002.
[34] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, Mar. 2010.
[35] M. L. Tseng *et al.*, "Multi-level surface enhanced Raman scattering using AgO_x thin film," *Opt. Express*, vol. 21, no. 21, p. 24460, Oct. 2013.
[36] G. Baffou, R. Quidant, and F. J. García de Abajo, "Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 709–716, Feb. 2010.
[37] G. Baffou, R. Quidant, and C. Girard, "Thermoplasmonics modeling: A Green's function approach," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 16, Oct. 2010.
[38] G. Baffou, R. Quidant, and C. Girard, "Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 15, p. 153109, 2009.
[39] K. Setoura, Y. Okada, D. Werner, and S. Hashimoto, "Observation of Nanoscale Cooling Effects by Substrates and the Surrounding Media for Single Gold Nanoparticles under CW-Laser Illumination," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7874–7885, Sep. 2013.
[40] J. S. Donner, G. Baffou, D. McCloskey, and R. Quidant, "Plasmon-Assisted Optofluidics," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5457–5462, Jul. 2011.
[41] J. M. Stern, J. Stanfield, W. Kabbani, J.-T. Hsieh, and J. A. Cadeddu, "Selective prostate cancer thermal ablation with laser activated gold nanoshells," *J. Urol.*, vol. 179, no. 2, pp. 748–753, Feb. 2008.

[42] F. Gu *et al.*, "Precise engineering of targeted nanoparticles by using self-assembled biointegrated block copolymers," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 7, pp. 2586–2591, Feb. 2008.
[43] A. S. Urban, T. Pfeiffer, M. Fedoruk, A. A. Lutich, and J. Feldmann, "Single-Step Injection of Gold Nanoparticles through Phospholipid Membranes," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3585–3590, May 2011.
[44] G. Han, P. Ghosh, and V. M. Rotello, "Functionalized gold nanoparticles for drug delivery," *Nanomed.*, vol. 2, no. 1, pp. 113–123, Feb. 2007.
[45] P.-H. Yang, X. Sun, J.-F. Chiu, H. Sun, and Q.-Y. He, "Transferrin-Mediated Gold Nanoparticle Cellular Uptake," *Bioconjug. Chem.*, vol. 16, no. 3, pp. 494–496, May 2005.
[46] J. Panyam and V. Labhasetwar, "Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 55, no. 3, pp. 329–347, Feb. 2003.
[47] Z. Cui and R. J. Mumper, "Microparticles and nanoparticles as delivery systems for DNA vaccines," *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.*, vol. 20, no. 2–3, pp. 103–137, 2003.
[48] A. K. Salem, P. C. Searson, and K. W. Leong, "Multifunctional nanorods for gene delivery," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 668–671, Sep. 2003.
[49] G. L. Liu, J. Kim, Y. Lu, and L. P. Lee, "Optofluidic control using photothermal nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 27–32, Jan. 2006.
[50] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, "Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 116–128, Jan. 2014.
[51] S. M. Kim, S. W. Lee, S. Y. Moon, and J. Y. Park, "The effect of hot electrons and surface plasmons on heterogeneous catalysis," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 25, p. 254002, Jun. 2016.
[52] A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun'ko, "Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 32, pp. 16616–16631, Aug. 2013.
[53] Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi, and H. Misawa, "Plasmon-Assisted Photocurrent Generation from Visible to Near-Infrared Wavelength Using a Au-Nanorods/$TiO_2$ Electrode," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 13, pp. 2031–2036, Jul. 2010.
[54] Y.-C. Pu *et al.*, "Au Nanostructure-Decorated $TiO_2$ Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 3817–3823, Aug. 2013.
[55] S. T. Kochuveedu, Y. H. Jang, and D. H. Kim, "A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, p. 8467, 2013.
[56] F. Wang *et al.*, "Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 15, pp. 5588–5601, Apr. 2013.
[57] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito, "Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 567–576, May 2015.
[58] M. L. Tseng *et al.*, "Fast Fabrication of a Ag Nanostructure Substrate Using the Femtosecond Laser for Broad-Band and Tunable Plasmonic Enhancement," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5190–5197, Jun. 2012.
[59] S. Kitano, A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified $TiO_2$ photocatalysts under irradiation of visible light," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 24, p. 12554, 2014.
[60] A. Tanaka, K. Nakanishi, R. Hamada, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Simultaneous and Stoichiometric Water Oxidation and Cr(VI) Reduction in Aqueous Suspensions of Functionalized Plasmonic Photocatalyst Au/$TiO_2$ –Pt under Irradiation of Green Light," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 8, pp. 1886–1891, Aug. 2013.

[61] J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, and D. P. Tsai, "Plasmonic Photocatalyst for $H_2$ Evolution in Photocatalytic Water Splitting," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 1, pp. 210–216, Jan. 2011.
[62] P. Christopher, H. Xin, and S. Linic, "Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures," *Nat. Chem.*, May 2011.
[63] A. Pineda *et al.*, "Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/$SiO_2$ systems," *Green Chem.*, vol. 15, no. 8, p. 2043, 2013.
[64] C. Fasciani, C. J. B. Alejo, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, and J. C. Scaiano, "High-Temperature Organic Reactions at Room Temperature Using Plasmon Excitation: Decomposition of Dicumyl Peroxide," *Org. Lett.*, vol. 13, no. 2, pp. 204–207, Jan. 2011.
[65] S. Mukherjee *et al.*, "Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of $H_2$ on Au," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 240–247, Jan. 2013.
[66] H. Kominami, S. Yamamoto, K. Imamura, A. Tanaka, and K. Hashimoto, "Photocatalytic chemoselective reduction of epoxides to alkenes along with formation of ketones in alcoholic suspensions of silver-loaded titanium(iv) oxide at room temperature without the use of reducing gases," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 35, p. 4558, 2014.
[67] A. Tanaka, K. Fuku, T. Nishi, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Functionalization of Au/$TiO_2$ Plasmonic Photocatalysts with Pd by Formation of a Core–Shell Structure for Effective Dechlorination of Chlorobenzene under Irradiation of Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 33, pp. 16983–16989, Aug. 2013.
[68] K. Imamura, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Chemoselective reduction of nitrobenzenes to aminobenzenes having reducible groups by a titanium (iv) oxide photocatalyst under gas- and metal-free conditions," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 36, p. 4356, 2012.
[69] K. Imamura, Y. Okubo, T. Ito, A. Tanaka, K. Hashimoto, and H. Kominami, "Photocatalytic hydrogenation of alkenes to alkanes in alcoholic suspensions of palladium-loaded titanium(iv) oxide without the use of hydrogen gas," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 38, p. 19883, 2014.
[70] C. Hubert *et al.*, "Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 615–619, Apr. 2005.
[71] C. Deeb *et al.*, "Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4579–4586, Aug. 2010.
[72] X. Zhou *et al.*, "Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 7458–7466, Nov. 2015.
[73] G. Volpe, M. Noack, S. S. Aćimović, C. Reinhardt, and R. Quidant, "Near-Field Mapping of Plasmonic Antennas by Multiphoton Absorption in Poly(methyl methacrylate)," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4864–4868, Sep. 2012.
[74] K.-H. Dostert, M. Álvarez, K. Koynov, A. del Campo, H.-J. Butt, and M. Kreiter, "Near Field Guided Chemical Nanopatterning," *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3699–3703, Feb. 2012.
[75] C. M. Galloway *et al.*, "Plasmon-Assisted Delivery of Single Nano-Objects in an Optical Hot Spot," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4299–4304, Sep. 2013.
[76] F. Wang *et al.*, "Plasmonic Harvesting of Light Energy for Suzuki Coupling Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 15, pp. 5588–5601, Apr. 2013.
[77] T.-L. (Erika) Wee, L. C. Schmidt, and J. C. Scaiano, "Photooxidation of 9-Anthraldehyde Catalyzed by Gold Nanoparticles: Solution and Single Nanoparticle Studies Using Fluorescence Lifetime Imaging," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 45, pp. 24373–24379, Nov. 2012.

[78] X.-C. Ma, Y. Dai, L. Yu, and B.-B. Huang, “Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites,” *Light Sci. Appl.*, vol. 5, p. e16017, Feb. 2016.
[79] J. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, Oct. 1999.
[80] K. Nakata and A. Fujishima, “$TiO_2$ photocatalysis: Design and applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.
[81] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on $TiO_2$ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995.
[82] M. A. Fox and M. T. Dulay, “Heterogeneous photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, Jan. 1993.
[83] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995.
[84] V. Maroga Mboula, “Devenir de polluants émergents lors d’un traitement photochimique ou photocatylitique sous irradiation solaire,” Ecole des Mines de Nantes, Nantes, 2012.
[85] P. Wang *et al.*, “Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, no. 41, pp. 7931–7933, Sep. 2008.
[86] E. Wang, S. Liu, Q. Lu, Z. Xiu, T. Li, and L. Song, “Photocatalytic property of surface-modified $TiO_2$ nanobelts under visible light irradiation,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 58, no. 3, pp. 705–710, Jun. 2011.
[87] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, May 2006.
[88] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, “Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review,” *J. Environ. Manage*, vol. 92, no. 3, pp. 311–330, Mar. 2011.
[89] X. Zhu, S. R. Castleberry, M. A. Nanny, and E. C. Butler, “Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 3784–3791, May 2005.
[90] A. Fernández-Nieves, F. J. Nieves, and C. Richter, “Point of zero charge estimation for a $TiO_2$/water interface,” in *Trends in Colloid and Interface Science XII*, vol. 110, G. J. M. Koper, D. Bedeaux, C. Cavaco, and W. F. C. Sager, Eds. Darmstadt: Steinkopff, 1998, pp. 21–24.
[91] K. Awazu *et al.*, “A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 5, pp. 1676–1680, Feb. 2008.
[92] J. Yu, G. Dai, and B. Huang, “Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/$TiO_2$ Nanotube Arrays,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 37, pp. 16394–16401, Sep. 2009.
[93] A. Takai and P. V. Kamat, “Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across $TiO_2$ –Silver Interface,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7369–7376, Sep. 2011.
[94] Y. Tian and T. Tatsuma, “Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at $TiO_2$ Films Loaded with Gold Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 20, pp. 7632–7637, May 2005.
[95] A. J. Nozik and R. Memming, “Physical Chemistry of Semiconductor−Liquid Interfaces,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 13061–13078, Jan. 1996.
[96] R. Memming, Ed., *Semiconductor Electrochemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.

[97] I. Thomann, B. A. Pinaud, Z. Chen, B. M. Clemens, T. F. Jaramillo, and M. L. Brongersma, “Plasmon Enhanced Solar-to-Fuel Energy Conversion,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3440–3446, Aug. 2011.
[98] D. B. Ingram and S. Linic, “Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near the Semiconductor Surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 14, pp. 5202–5205, Apr. 2011.
[99] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, M. Shang, and L. Wang, “Ag@C core/shell nanocomposite as a highly efficient plasmonic photocatalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 4, pp. 290–293, Dec. 2009.
[100] J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin, and D. Psaltis, “Heterogenous Catalysis Mediated by Plasmon Heating,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4417–4423, Dec. 2009.
[101] X. Chen, H. Zhu, J. Zhao, Z. Zheng, and X. Gao, “Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports,” *Angew. Chem.*, vol. 120, no. 29, pp. 5433–5436, Jul. 2008.
[102] Z.-C. Wu, Y. Zhang, T.-X. Tao, L. Zhang, and H. Fong, “Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degradation of organic dyes in waste water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 1092–1097, Nov. 2010.
[103] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques. Paris: Dunod, 2004.
[104] R. Li, W. Chen, H. Kobayashi, and C. Ma, “Platinum-nanoparticle-loaded bismuth oxide: an efficient plasmonic photocatalyst active under visible light,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 2, p. 212, 2010.
[105] S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, and M. Moskovits, “Plasmonic Photosensitization of a Wide Band Gap Semiconductor: Converting Plasmons to Charge Carriers,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 5548–5552, Dec. 2011.
[106] Q. Zhang, D. Q. Lima, I. Lee, F. Zaera, M. Chi, and Y. Yin, “A Highly Active Titanium Dioxide Based Visible-Light Photocatalyst with Nonmetal Doping and Plasmonic Metal Decoration,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 31, pp. 7088–7092, Jul. 2011.
[107] Z. Zheng, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, and M.-H. Whangbo, “Facile in situ synthesis of visible-light plasmonic photocatalysts M@$TiO_2$ (M = Au, Pt, Ag) and evaluation of their photocatalytic oxidation of benzene to phenol,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, p. 9079, 2011.
[108] N. Udawatte, M. Lee, J. Kim, and D. Lee, “Well-Defined Au/ZnO Nanoparticle Composites Exhibiting Enhanced Photocatalytic Activities,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 11, pp. 4531–4538, Nov. 2011.
[109] X.-L. Yin, J. Liu, W.-J. Jiang, X. Zhang, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, “Urchin-like Au@CdS/$WO_3$ micro/nano heterostructure as a visible-light driven photocatalyst for efficient hydrogen generation,” *Chem Commun*, vol. 51, no. 72, pp. 13842–13845, 2015.
[110] X. Ma *et al.*, “New Insight into the Role of Gold Nanoparticles in Au@CdS Core-Shell Nanostructures for Hydrogen Evolution,” *Small*, vol. 10, no. 22, pp. 4664–4670, Nov. 2014.
[111] J. W. Ha, T. P. A. Ruberu, R. Han, B. Dong, J. Vela, and N. Fang, “Super-Resolution Mapping of Photogenerated Electron and Hole Separation in Single Metal–Semiconductor Nanocatalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 4, pp. 1398–1408, Jan. 2014.
[112] S. T. Kochuveedu, Y. H. Jang, and D. H. Kim, “A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, p. 8467, 2013.

[113] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, Y. Huo, H. Li, and Y. Lu, "Mesoporous Au/$TiO_2$ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 15, pp. 4538–4539, Apr. 2007.
[114] J. S. DuChene, B. C. Sweeny, A. C. Johnston-Peck, D. Su, E. A. Stach, and W. D. Wei, "Prolonged Hot Electron Dynamics in Plasmonic-Metal/Semiconductor Heterostructures with Implications for Solar Photocatalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 30, pp. 7887–7891, Jul. 2014.
[115] L. Liu *et al.*, "Constructing a multicomponent junction for improved visible-light photocatalytic performance induced by Au nanoparticles," *Chem Commun*, vol. 51, no. 11, pp. 2173–2176, 2015.
[116] Y. Ohko *et al.*, "Multicolour photochromism of $TiO_2$ films loaded with silver nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 29–31, Jan. 2003.
[117] A. Li, P. Zhang, X. Chang, W. Cai, T. Wang, and J. Gong, "Gold Nanorod@$TiO_2$ Yolk-Shell Nanostructures for Visible-Light-Driven Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol," *Small*, vol. 11, no. 16, pp. 1892–1899, Apr. 2015.
[118] W. Hou and S. B. Cronin, "A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1612–1619, Apr. 2013.
[119] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, and S. B. Cronin, "Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 1111–1116, Mar. 2011.
[120] W. Hou, Z. Liu, P. Pavaskar, W. H. Hung, and S. B. Cronin, "Plasmonic enhancement of photocatalytic decomposition of methyl orange under visible light," *J. Catal.*, vol. 277, no. 2, pp. 149–153, Jan. 2011.
[121] S. T. Kochuveedu, D.-P. Kim, and D. H. Kim, "Surface-Plasmon-Induced Visible Light Photocatalytic Activity of $TiO_2$ Nanospheres Decorated by Au Nanoparticles with Controlled Configuration," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 3, pp. 2500–2506, Jan. 2012.
[122] P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, and S. Linic, "Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures," *Nat. Mater.*, Oct. 2012.
[123] S. Link and M. A. El-Sayed, "Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 331–366, Oct. 2003.
[124] M. Jakob, H. Levanon, and P. V. Kamat, "Charge Distribution between UV-Irradiated $TiO_2$ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 353–358, Mar. 2003.
[125] S. Chen and R. W. Murray, "Electrochemical Quantized Capacitance Charging of Surface Ensembles of Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 45, pp. 9996–10000, Nov. 1999.
[126] V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V. Kamat, "Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of $TiO_2$ −Au Composite Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 19, no. 2, pp. 469–474, Jan. 2003.
[127] P. V. Kamat, "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 32, pp. 7729–7744, Aug. 2002.
[128] Y. Liu, L. Chen, J. Hu, J. Li, and R. Richards, "$TiO_2$ Nanoflakes Modified with Gold Nanoparticles as Photocatalysts with High Activity and Durability under near UV Irradiation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 3, pp. 1641–1645, Jan. 2010.
[129] Y. J. Jang and D. H. Kim, "One-Step and Self-Assembly Based Fabrication of Pt/$TiO_2$ Nanohybrid Photocatalysts with Programmed Nanopatterns," *Chem. - Eur. J.*, vol. 17, no. 2, pp. 540–545, Jan. 2011.

[130] H. Park, J. Lee, and W. Choi, “Study of special cases where the enhanced photocatalytic activities of Pt/$TiO_2$ vanish under low light intensity,” *Catal. Today*, vol. 111, no. 3–4, pp. 259–265, Feb. 2006.
[131] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, “Role of renewable energy sources in environmental protection: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, Apr. 2011.
[132] T. L. Chew and S. Bhatia, “Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 7911–7922, Nov. 2008.
[133] A. Nzihou, “Toward the Valorization of Waste and Biomass,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 1, no. 1, pp. 3–7, Mar. 2010.
[134] F. Ma and M. A. Hanna, “Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1,” *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–15, Oct. 1999.
[135] D. Y. C. Leung, X. Wu, and M. K. H. Leung, “A review on biodiesel production using catalyzed transesterification,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 4, pp. 1083–1095, Apr. 2010.
[136] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, and F. Lindner, “Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol,” *Green Chem*, vol. 10, no. 1, pp. 13–30, 2008.
[137] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho Jr., “Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 27, pp. 475–493, Nov. 2013.
[138] *Future of Glycerol*, vol. 0. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
[139] B. Katryniok *et al.*, “Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 1960, 2011.
[140] B. Katryniok *et al.*, “A long-life catalyst for glycerol dehydration to acrolein,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 11, p. 1922, 2010.
[141] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, and F. Dumeignil, “Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 8, pp. 719–730, Aug. 2009.
[142] J. N. Chheda, G. W. Huber, and J. A. Dumesic, “Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no. 38, pp. 7164–7183, Sep. 2007.
[143] P. Gallezot, “Catalytic routes from renewables to fine chemicals,” *Catal. Today*, vol. 121, no. 1–2, pp. 76–91, Mar. 2007.
[144] M. Besson and P. Gallezot, “Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts,” *Catal. Today*, vol. 57, no. 1–2, pp. 127–141, Mar. 2000.
[145] E. Skrzyńska *et al.*, “Quasi-Homogeneous Oxidation of Glycerol by Unsupported Gold Nanoparticles in the Liquid Phase,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 10, pp. 2065–2078, Oct. 2012.
[146] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, and P. Claus, “Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 637–643, Jan. 2007.
[147] E. G. Rodrigues, M. F. R. Pereira, X. Chen, J. J. Delgado, and J. J. M. Órfão, “Selective Oxidation of Glycerol over Platinum-Based Catalysts Supported on Carbon Nanotubes,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 49, pp. 17390–17398, Dec. 2013.
[148] Y. Li and F. Zaera, “Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/$SiO_2$ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 326, pp. 116–126, Jun. 2015.

[149] A. Namdeo, S. M. Mahajani, and A.Suresh, “Palladium catalysed oxidation of glycerol—Effect of catalyst support,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 421, pp. 45–56, Sep. 2016.
[150] B. N. Zope and R. J. Davis, “Influence of Reactor Configuration on the Selective Oxidation of Glycerol over Au/TiO2,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 269–277, Apr. 2009.
[151] G. L. Brett *et al.*, “Selective Oxidation of Glycerol by Highly Active Bimetallic Catalysts at Ambient Temperature under Base-Free Conditions,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 43, pp. 10136–10139, Oct. 2011.
[152] E. Skrzyńska *et al.*, “Glycerol oxidation over gold supported catalysts, ‘Two faces’ of sulphur based anchoring agent,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 382, pp. 71–78, Feb. 2014.
[153] A. Villa *et al.*, “Tailoring the selectivity of glycerol oxidation by tuning the acid–base properties of Au catalysts,” *Catal Sci Technol*, vol. 5, no. 2, pp. 1126–1132, 2015.
[154] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, and Y. Inaya, “Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 96, no. 2, pp. 217–228, Mar. 1993.
[155] G. C. Bond and D. T. Thompson, “Catalysis by Gold,” *Catal. Rev.*, vol. 41, no. 3–4, pp. 319–388, Jan. 1999.
[156] L. M. Molina and B. Hammer, “Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 21–31, Sep. 2005.
[157] L. M. Liu, B. McAllister, H. Q. Ye, and P. Hu, “Identifying an $O_2$ Supply Pathway in CO Oxidation on Au/$TiO_2$ (110): A Density Functional Theory Study on the Intrinsic Role of Water,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 12, pp. 4017–4022, Mar. 2006.
[158] A. Corma and H. Garcia, “Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 9, p. 2096, 2008.
[159] S. Schünemann, G. Dodekatos, and H. Tüysüz, “Mesoporous Silica Supported Au and AuCu Nanoparticles for Surface Plasmon Driven Glycerol Oxidation,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 22, pp. 7743–7750, Nov. 2015.
[160] G. Dodekatos and H. Tüysüz, “Plasmonic Au/$TiO_2$ nanostructures for glycerol oxidation,” *Catal Sci Technol*, vol. 6, no. 19, pp. 7307–7315, 2016.
[161] H. Chen *et al.*, “Understanding the Photothermal Conversion Efficiency of Gold Nanocrystals,” *Small*, vol. 6, no. 20, pp. 2272–2280, Oct. 2010.
[162] F. Pincella, K. Isozaki, and K. Miki, “A visible light-driven plasmonic photocatalyst,” *Light Sci. Appl.*, vol. 3, no. 1, p. e133, Jan. 2014.
[163] G. Dodekatos and H. Tüysüz, “Plasmonic Au/$TiO_2$ nanostructures for glycerol oxidation,” *Catal Sci Technol*, 2016.
[164] O. Tomita, T. Otsubo, M. Higashi, B. Ohtani, and R. Abe, “Partial Oxidation of Alcohols on Visible-Light-Responsive $WO_3$ Photocatalysts Loaded with Palladium Oxide Cocatalyst,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 1134–1144, Feb. 2016.
[165] C. Xu, Y. Du, C. Li, J. Yang, and G. Yang, “Insight into effect of acid/base nature of supports on selectivity of glycerol oxidation over supported Au-Pt bimetallic catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 334–343, Mar. 2015.
[166] S. Chornaja *et al.*, “Synthesis and study of Au/$TiO_2$ and Au/$CeO_2$ nanocomposites for their physical properties and catalytic activity,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 77, p. 012008, Mar. 2015.
[167] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, and P. Claus, “Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts,” *Catal. Today*, vol. 102–103, pp. 166–172, May 2005.
[168] N. Dimitratos, A. Villa, and L. Prati, “Liquid Phase Oxidation of Glycerol Using a Single Phase (Au–Pd) Alloy Supported on Activated Carbon: Effect of Reaction Conditions,” *Catal. Lett.*, vol. 133, no. 3–4, pp. 334–340, Dec. 2009.

[169] E. G. Rodrigues, S. A. C. Carabineiro, J. J. Delgado, X. Chen, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Gold supported on carbon nanotubes for the selective oxidation of glycerol," *J. Catal.*, vol. 285, no. 1, pp. 83–91, Jan. 2012.
[170] E. G. Rodrigues, J. J. Delgado, X. Chen, M. F. R. Pereira, and J. J. M. Órfão, "Selective Oxidation of Glycerol Catalyzed by Gold Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Surface Chemistries," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 49, pp. 15884–15894, Dec. 2012.
[171] S. Gil, M. Marchena, L. Sánchez-Silva, A. Romero, P. Sánchez, and J. L. Valverde, "Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials," *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 423–435, Dec. 2011.
[172] L. M. Andronov, Z. K. Maizus, and N. M. Emanuel, "Kinetics of the oxidation of aqueous solutions of glyceraldehyde by molecular oxygen," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 14, no. 9, pp. 1489–1492, Sep. 1965.
[173] L. M. Andronov and Z. K. Maizus, "Mechanism of the oxidation of glyceraldehyde by molecular oxygen," *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 504–508, Mar. 1967.
[174] E. T. Denisov and I. B. Afanas′ev, Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Boca Raton, FL; London: Taylor & Francis, 2005.
[175] B. N. Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, and R. J. Davis, "Reactivity of the Gold/Water Interface during Selective Oxidation Catalysis," *Science*, vol. 330, no. 6000, pp. 74–78, Oct. 2010.
[176] V. Gangwal, J. Vanderschaaf, B. Kuster, and J. Schouten, "Influence of pH on noble metal catalysed alcohol oxidation: reaction kinetics and modelling," *J. Catal.*, vol. 229, no. 2, pp. 389–403, Jan. 2005.
[177] M. Misra, P. Kapur, M. K. Nayak, and M. Singla, "Synthesis and visible photocatalytic activities of a Au@Ag@ZnO triple layer core–shell nanostructure," *New J. Chem.*, vol. 38, no. 9, p. 4197, May 2014.
[178] Z. Bian, J. Zhu, F. Cao, Y. Lu, and H. Li, "In situ encapsulation of Au nanoparticles in mesoporous core–shell $TiO_2$ microspheres with enhanced activity and durability," *Chem. Commun.*, no. 25, p. 3789, 2009.
[179] W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, and X. Zhao, "Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 149–155, Dec. 2010.
[180] N. K. Pal and C. Kryschi, "Improved photocatalytic activity of gold decorated differently doped $TiO_2$ nanoparticles: A comparative study," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 1655–1664, Feb. 2016.
[181] D. M. Fouad and M. B. Mohamed, "Comparative Study of the Photocatalytic Activity of Semiconductor Nanostructures and Their Hybrid Metal Nanocomposites on the Photodegradation of Malathion," *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012.
[182] Z. Zhang, W. Wang, E. Gao, S. Sun, and L. Zhang, "Photocatalysis Coupled with Thermal Effect Induced by SPR on Ag-Loaded $Bi_2WO_6$ with Enhanced Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 49, pp. 25898–25903, Dec. 2012.
[183] C. A. Staples, P. B. Dome, G. M. Klecka, S. T. Oblock, and L. R. Harris, "A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A," *Chemosphere*, vol. 36, no. 10, pp. 2149–2173, Apr. 1998.
[184] J. A. Brotons, M. F. Olea-Serrano, M. Villalobos, V. Pedraza, and N. Olea, "Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans," *Environ. Health Perspect.*, vol. 103, no. 6, pp. 608–612, Jun. 1995.

[185] N. Olea *et al.*, “Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 104, no. 3, pp. 298–305, Mar. 1996.
[186] S. M. Oh *et al.*, “Identification of estrogen-like effects and biologically active compounds in river water using bioassays and chemical analysis,” *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 21, pp. 5787–5794, Oct. 2009.
[187] S. Salian, T. Doshi, and G. Vanage, “Perinatal exposure of rats to Bisphenol A affects the fertility of male offspring,” *Life Sci.*, vol. 85, no. 21–22, pp. 742–752, Nov. 2009.
[188] S. Jenkins, N. Raghuraman, I. Eltoum, M. Carpenter, J. Russo, and C. A. Lamartiniere, “Oral Exposure to Bisphenol A Increases Dimethylbenzanthracene-Induced Mammary Cancer in Rats,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 117, no. 6, pp. 910–915, Jun. 2009.
[189] J.-H. Kang, D. Aasi, and Y. Katayama, “Bisphenol A in the Aquatic Environment and Its Endocrine-Disruptive Effects on Aquatic Organisms,” *Crit. Rev. Toxicol.*, vol. 37, no. 7, pp. 607–625, Jan. 2007.
[190] P.-S. Yap, T.-T. Lim, M. Lim, and M. Srinivasan, “Synthesis and characterization of nitrogen-doped $TiO_2$/AC composite for the adsorption–photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light,” *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 8–13, Apr. 2010.
[191] D. P. Subagio, M. Srinivasan, M. Lim, and T.-T. Lim, “Photocatalytic degradation of bisphenol-A by nitrogen-doped $TiO_2$ hollow sphere in a vis-LED photoreactor,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 414–422, Apr. 2010.
[192] Z. Frontistis, V. M. Daskalaki, A. Katsaounis, I. Poulios, and D. Mantzavinos, “Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/$TiO_2$ films,” *Water Res.*, vol. 45, no. 9, pp. 2996–3004, Apr. 2011.
[193] S. Lin *et al.*, “Enhanced Visible Light Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over Flower-Like $Bi_2O_2CO_3$ Dotted with Ag@AgBr,” *Materials*, vol. 9, no. 12, p. 882, Oct. 2016.
[194] Z. Chehadi *et al.*, “Plasmonic enhanced photocatalytic activity of semiconductors for the degradation of organic pollutants under visible light,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 81–84, Feb. 2016.
[195] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, “The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite $TiO_2$,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 19, p. 195503, May 2012.
[196] A. Lotnyk, S. Senz, and D. Hesse, “Epitaxial growth of $TiO_2$ thin films on $SrTiO_3$, $LaAlO_3$ and yttria-stabilized zirconia substrates by electron beam evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3439–3447, Feb. 2007.
[197] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, and J. V. Smith, “Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 12, pp. 3639–3646, Jun. 1987.
[198] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, “Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 18, pp. 5851–5858, May 2004.
[199] A. Mattsson and L. Österlund, “Adsorption and Photoinduced Decomposition of Acetone and Acetic Acid on Anatase, Brookite, and Rutile $TiO_2$ Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 33, pp. 14121–14132, Aug. 2010.
[200] D. Riassetto, “Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide. Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revetements $TiO_2$,” Institut Po lytechnique de Grenoble, 2009.

[201] A. Zaleska, “Doped-$TiO_2$: A Review,” *Recent Pat. Eng.*, vol. 2, no. 3, pp. 157–164, Nov. 2008.
[202] K. Nakayama, K. Tanabe, and H. A. Atwater, “Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 12, p. 121904, 2008.
[203] M. D. Pérez *et al.*, “Growth of Gold Nanoparticle Arrays in $TiO_2$ Mesoporous Matrixes,” *Langmuir*, vol. 20, no. 16, pp. 6879–6886, Aug. 2004.
[204] J. C. Yu, X.-C. Wang, L. Wu, W.-K. Ho, L.-Z. Zhang, and G.-T. Zhou, “Sono- and Photochemical Routes for the Formation of Highly Dispersed Gold Nanoclusters in Mesoporous Titania Films,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 12, pp. 1178–1183, Dec. 2004.
[205] J.-K. Song, U.-H. Lee, H.-R. Lee, M. Suh, and Y.-U. Kwon, “Gold–titania nanocomposite films with a periodic 3D nanostructure,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 19, pp. 5705–5709, Aug. 2009.
[206] D. Buso, J. Pacifico, A. Martucci, and P. Mulvaney, “Gold-Nanoparticle-Doped $TiO_2$ Semiconductor Thin Films: Optical Characterization,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 347–354, Feb. 2007.
[207] Y. Zhang, A. H. Yuwono, J. Li, and J. Wang, “Highly dispersed gold nanoparticles assembled in mesoporous titania films of cubic configuration,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 242–249, Apr. 2008.
[208] E. Pedrueza *et al.*, “Novel Method of Preparation of Gold-Nanoparticle-Doped $TiO_2$ and SiO2 Plasmonic Thin Films: Optical Characterization and Comparison with Maxwell-Garnett Modeling,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 18, pp. 3502–3507, Sep. 2011.
[209] S. De and G. De, “Coarsening of Ag nanoparticles in $SiO_2$ –PEO hybrid film matrix by UV light,” *J Mater Chem*, vol. 16, no. 31, pp. 3193–3198, 2006.
[210] D. Kannaiyan *et al.*, “Efficient photocatalytic hybrid Ag/$TiO_2$ nanodot arrays integrated into nanopatterned block copolymer thin films,” *New J. Chem.*, vol. 33, no. 12, p. 2431, 2009.
[211] M. Wark, J. Tschirch, O. Bartels, D. Bahnemann, and J. Rathouský, “Photocatalytic activity of hydrophobized mesoporous thin films of $TiO_2$,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 247–253, Sep. 2005.
[212] Y. Tai, M. Watanabe, J. Murakami, and K. Tajiri, “Composite formation of Thiol-capped Au nanoparticles and mesoporous silica prepared by a sol-gel method,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 1285–1292, Feb. 2007.
[213] J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, and M. Gu, “Spectral encoding on Gold Nanorods Doped in a Silica Sol–Gel Matrix and Its Application to High-Density Optical Data Storage,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 875–880, Apr. 2007.
[214] K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang, and J. C. Scaiano, “Facile Photochemical Synthesis of Unprotected Aqueous Gold Nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 50, pp. 15980–15981, Dec. 2006.
[215] D. Li, J. T. McCann, M. Gratt, and Y. Xia, “Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 394, no. 4–6, pp. 387–391, Aug. 2004.
[216] J. Liu, C. Chen, G. Yang, Y. Chen, and C.-F. Yang, “Effect of the Fabrication Parameters of the Nanosphere Lithography Method on the Properties of the Deposited Au-Ag Nanoparticle Arrays,” *Materials*, vol. 10, no. 4, p. 381, Apr. 2017.
[217] W. Yue *et al.*, “Electron-beam lithography of gold nanostructures for surface-enhanced Raman scattering,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 12, p. 125007, Dec. 2012.
[218] R. Nicolas *et al.*, “Plasmonic mode interferences and Fano resonances in Metal-Insulator-Metal nanostructured interface,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, Nov. 2015.

[219] L. Stagi, C. M. Carbonaro, R. Corpino, D. Chiriu, and P. C. Ricci, “Light induced $TiO_2$ phase transformation: Correlation with luminescent surface defects: Light induced $TiO_2$ phase transformation,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 252, no. 1, pp. 124–129, Jan. 2015.
[220] J. Shen, H. Wang, Y. Zhou, N. Ye, G. Li, and L. Wang, “Anatase/rutile $TiO_2$ nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 24, p. 9173, 2012.
[221] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, “Raman scattering study on anatase $TiO_2$ nanocrystals,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 8, pp. 912–916, Apr. 2000.
[222] “Characterization of Raman Spectra of Size-Selected $TiO_2$ Nanoparticles by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 25, no. 3, pp. 426–428, Mar. 2004.
[223] J. D. Fowlkes, L. Kondic, J. Diez, Y. Wu, and P. D. Rack, “Self-Assembly versus Directed Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2478–2485, Jun. 2011.

# Zeinab CHEHADI

## Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2017


## Nanostructures hybrides Au/Semi-conducteur : investigation des effets plasmoniques en catalyse sous lumière visible


Grâce à ses propriétés optiques originales, une NanoParticule d'Or (NPO) excitée peut se comporter comme une nano-source de lumière, de chaleur et d'électrons chauds. Ces propriétés plasmoniques remarquables sont exploitées dans de nombreuses transformations chimiques. Dans ce contexte, la photocatalyse plasmonique basée sur le transfert d'électrons entre une NPO et un semi-conducteur a été proposée. Cependant, peu d'études sont centrées sur l'influence du plasmon et la contribution respective de ses effets locaux (thermiques et électroniques) sur ce transfert utilisé en photocatalyse. Ici, nous abordons ces problématiques à travers 3 réactions catalytiques. Premièrement, nous montrons la faisabilité de l'oxydation efficace et sélective de glycérol sans aucune source externe de chaleur grâce à l'effet thermoplasmonique local de la NPO. Nous étudions ensuite la dégradation de bisphénol-A sur différents supports catalytiques. Nos résultats montrent que la NPO joue un rôle primordial à travers le transfert d'électrons mais aussi en tant que nano-source de chaleur permettant d'accélérer la cinétique et d'éliminer ainsi totalement et rapidement ce perturbateur endocrinien. Enfin, nous avons développé un montage optique pour étudier la dégradation de polluants à l'échelle nanométrique. Pour cela, nous avons réalisé un système hybride à base de NPOs couplées à un nanofilm de $TiO_2$ par structuration laser. Nos travaux montrent que l'activité catalytique est corrélée aux dimensions structurales des NPOs. Ces résultats ouvrent la voie vers l'exploitation de nombreux processus industriels sous lumière solaire.



Mots clés : nanostructures - photocatalyse - plasmons - oxyde de titane - catalyse hétérogène.


## Hybrid nanostructures of Au/Semi-conductor: investigation of plasmonic effects in catalysis under visible light


The excitation of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Gold NanoParticles (GNPs) can give many physical effects such as near-field enhancement, heat generation and hot electron injection, which have been investigated in many chemical transformations. In that context, the plasmonic photocatalysis based on electron transfer from GNP to a semi-conductor has been proposed. However, few studies are focused on the influence of LSPR features and the respective contribution of its local effects (thermal and electronic) on the photocatalytic activity. These issues are addressed herein through 3 catalytic reactions. First, the efficient and selective oxidation of glycerol in the presence of supported GNPs is demonstrated under laser irradiation and without any external source of heat, thanks to the local heat generation and hot electron transfer. The respective contributions of these effects is further investigated in plasmonic photocatalysis by following the degradation of Bisphenol-A. Our results show that GNP plays a major role through hot electron transfer but also as a nano-source of heat that accelerates the reaction and leads to a fast and total elimination of this endocrine disruptor. Finally, an optical set-up is developed for studying the plasmonic photocatalysis at the nanoscale. For this, a hybrid system of GNPs coupled to a $TiO_2$ nanofilm is realized by laser nanostructuring. Our investigations show that photocatalytic activity is correlated to the LSPR (size and shape of GNPs, hot spots). These results open the way for exploiting valuable and industrial reactions under solar light.



Keywords: nanostructures - photocatalysis - plasmons (physics) - titanium dioxide - heterogeneous catalysis.


Thèse réalisée en partenariat entre :

Ecole Doctorale "Sciences et Technologies"