HAL open science

Photocatalyse bimétallique appliquée aux carburants solaires

Steven Bardey

To cite this version:

Steven Bardey. Photocatalyse bimétallique appliquée aux carburants solaires. Matériaux. Université de Strasbourg, 2020. Français. NNT : 2020STRAF024 . tel-03626535

HAL Id: tel-03626535

https://theses.hal.science/tel-03626535

Submitted on 31 Mar 2022

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.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé – ICPEES / CNRS / UNISTRA UMR 7515

THÈSE présentée par :

Steven BARDEY

Soutenue le : **11 Décembre 2020**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique-chimie des matériaux / Photocatalyse

Photocatalyse bimétallique appliquée aux carburants solaires

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER Valérie	Directrice de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)

THÈSE co-encadrée par :

Mme CAPS Valérie	Chargée de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)
Mme PAGIS Céline	Ingénieure de Recherche, IFPEN
Mme BONDUELLE-SKRZYPCZAK Audrey	Chef de projet, IFPEN
M. FÉCANT Antoine	Chef de projet, IFPEN

RAPPORTEURS :

Mme REMITA Hynd	Directrice de Recherche, CNRS, (LCP, Paris)
Mme LOUIS Catherine	Directrice de Recherche, CNRS, (LRS, Paris)

EXAMINATEUR :

M. COPÉRET Christophe	Professeur, ETH Zürich.

Remerciements

Je tiens à remercier Valérie Keller, directrice de recherche à l'ICPEES, qui a dirigé ma thèse durant ces 3 ans et qui m'a fait partager son savoir et ses intuitions. Je remercie ensuite Valérie Caps, ma co-directrice de thèse à l'ICPEES, pour m'avoir apporté son expertise et ses précieuses recommandations. Enfin, je remercie tout particulièrement mes encadrants de l'IFPEN Antoine fécant, Audrey Bonduelle et Céline Pagis, pour leurs disponibilités sans faille, leurs conseils avisés et pour m'avoir permis de me dépasser et d'aboutir à ces travaux. Finalement je tiens à remercier mes 5 encadrants pour la confiance qu'ils m'ont accordé, pour nos discussions très enrichissantes, et plus généralement, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans des conditions optimales.

Je remercie ensuite les membres du jury, Cristophe Copéret, Remita Hynd et Catherine Louis, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour le temps qu'ils y ont consacré. Je les remercie tout particulièrement pour la discution très enrichissante que nous avons eu durant la soutenance de thèse.

Je tiens ensuite à remercier Nicolas Keller, Thomas Cottineau, Alain Rach et Konstantinos Christoforidis de l'ICPEES pour nos discussions très enrichissantes et pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter. Je remercie également tout le personnel technique de l'ICPEES et de l'IFPEN pour le temps qu'ils ont consacré à me transmettre leur expertise et pour leur gentillesse.

Je voudrais ensuite remercier Caroline Mary, que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant son stage de licence, pour sont dévouement, sa persévérance et son autonomie.

Je remercier ensuite tous mes collègues de l'ICPEES et de l'IFPEN pour la super ambiance au labo, pour ces voyages d'études extraordinaires et tout simplement pour tous ces moments passés ensembles.

Finalement, je tiens à remercier mes proches pour leur soutien inconditionel pendant ces 3 annnées, c'est à eux que je dois cette réussite.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **7**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 15

CHAPITRE 1 : LA VALORISATION DU CO_2 PAR PHOTOCATALYSE. **16**

1.1 PHOTOCATALYSE ET PHOTO-REDUCTION DU CO_2 19

1.1.1 Principe de la photocatalyse *19*

1.1.2 Amélioration du rendement photocatalytique *22*

1.1.3 Applications de la photocatalyse *29*

1.1.4 Photo-réduction du CO_2 ..... *31*

1.2 PROPRIETES PLASMONIQUES DES METAUX 47

1.2.1 Le plasmon de surface *47*

1.2.2 Effets induits par la résonance du plasmon de surface localisé *59*

1.3 SYNTHESE DE SYSTEMES NPS METALLIQUES SUPPORTEES PAR UN SC 68

1.3.1 Stratégies de synthèses de NPs métalliques *68*

1.3.2 Dépôt de nanoparticules sur des supports semi-conducteurs *91*

1.3.3 Traitement thermique des matériaux *95*

1.4 BILAN DE L'ETAT DE L'ART ET STRATEGIE 97

1.4.1 Conclusions de l'état de l'art *97*

1.4.2 But de ce travail de thèse *98*

1.4.3 Mise en place du projet *99*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 102

CHAPITRE 2 : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES **124**

2.1. PROTOCOLES DE SYNTHESES 126

2.1.1. Réactifs et matériaux utilisés *126*

2.1.2. Matériaux monométalliques M/TiO_2 ..... *127*

2.1.3. Matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 ..... *132*

2.1.4. Traitements thermiques *137*

2.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES 138

2.2.1. Analyse élémentaire chimique (ICP-AES) *138*

2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET) *139*

2.2.3. Adsorption désorption de diazote *140*

2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) *140*

2.2.5. Spectrophotométrie UV-visible *140*

2.3. TEST PHOTOCATALYTIQUE : LA PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PHASE GAZ 141

2.3.1. Fonctionnement du pilote *141*

2.3.2. Mise en place et optimisation des conditions de test *144*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 153

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES MATERIAUX MONOMETALLIQUES M/TIO_2 (M = AU, PT, PD, AG, CU) 155

3.1 PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PRESENCE D'H_2O SOUS IRRADIATION SOLAIRE 157

3.1.1 Etude de l'influence de la nature du métal vis-à-vis des performances photocatalytiques 157

3.1.2 Etude de l'influence de la charge en métal vis-à-vis des performances photocatalytiques. 174

3.1.3 Etude de l'influence des paramètres structuraux des matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2 vis-à-vis des performances photocatalytiques..... 195

3.1.4 Étude du profil photocatalytique 220

3.1.5 Conclusions 230

3.2 PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PRESENCE D'H_2O SOUS IRRADIATION DE TYPE VISIBLE (420-900 NM) 231

3.2.1 Injection d'électrons chauds..... 232

3.2.2 Paramètres influençant l'activité plasmonique 238

3.2.3 Conclusion 254

3.3 CONCLUSION 256

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 259

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES MATERIAUX BIMETALLIQUES M_1M_2/TIO_2 265

(M_1, M_2 = AU, PT, PD, AG, CU).....265

4.1 MATERIAUX BIMETALLIQUES M_1M_2/TIO_2 PREPARES PAR IMPREGNATION-REDUCTION SIMULTANEE..... 267

4.1.1 Associations de métaux étudiées 268

4.1.2 Etude des quatre couples à base d'Au 270

4.1.3 Les couples ne faisant pas intervenir l'Au 286

4.1.4 Conclusion 288

4.2 MATERIAUX BIMETALLIQUES M_1M_2/TIO_2 PREPARES PAR SYNTHESE DE TURKEVICH SUIVIE D'UN PHOTO-DEPOT..... 289

4.2.1 Préparation d'un système plasmonique optimal 289

4.2.2 Etude du système bimétallique plasmonique (SBP) déposé sur TiO_2 P25 297

4.2.3 Etude du système photocatalytique global constitué du système plasmonique déposé sur TiO_2 UV100 . 304

4.2.4 Conclusion 310

4.3 CONCLUSIONS 311

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 313

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DES SEMI-CONDUCTEURS DU VISIBLE 315

5.1 CHOIX DES SEMI-CONDUCTEURS 317

5.1.1 Conditions sur la position des bandes 317

5.1.2 Propriétés des semi-conducteurs seuls 318

5.2 ETUDE DE SBP/G-C_3N_4..... 320

5.2.1 Préparation et propriétés optiques de SBP/g-C_3N_4 321

5.2.2 Préparation et propriétés de M/g-C_3N_4 (M=Au, Pt) 322

5.2.3 Performances photocatalytiques 324

5.3 CONCLUSION 326

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 328

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 329

Introduction générale

Dans l'histoire de l'humanité, depuis l'apparition des premiers hommes jusqu'à notre civilisation actuelle, la maîtrise de différentes sources d'énergie est intimement liée à notre développement. Depuis la maitrise du feu, il y a environ 400 000 ans, qui a permis de gagner en confort et en hygiène de vie, en passant par l'exploitation de la force animale durant le néolithique notamment pour l'agriculture, jusqu'à l'utilisation des hydrocarbures et plus généralement de sources d'énergie fossiles pour nos besoins quotidiens. Toutes ces sources d'énergie et plus particulièrement les sources d'énergie dites fossiles, car résultant de la décomposition très lente de la matière organique issue d'organisme animal ou végétal, dont principalement le pétrole, le charbon et le gaz naturel, ont permis des progrès formidables pour notre civilisation et font maintenant partie intégrante de notre vie quotidienne. Cependant, l'utilisation de plus en plus massive de ces sources d'énergie pour nos besoins quotidiens croissants devient finalement problématique et néfaste pour l'homme. Certaines estimations indiquent qu'au rythme actuel, les réserves mondiales prouvées de pétrole et de gaz naturel pourraient permettre de produire pendant encore 50 ans[1]. Ces estimations ne prennent pas en compte la croissance démographique et donc l'augmentation de la demande énergétique mondiale. Même si l'état des réserves prouvées dépend fortement de l'investissement dans la recherche et l'exploration gazière et/ou pétrolière, le constat est clair : il ne sera pas possible pour l'homme de continuer à utiliser, sur le même rythme, les sources d'énergie fossiles disponibles dans les générations à venir.

L'impact le plus néfaste des combustibles fossiles provient du fait que leur utilisation joue un rôle important dans le réchauffement climatique que nous subissons. A l'heure actuelle, la majorité des scientifiques s'accordent sur le fait que ce changement climatique, qui se traduit par un échauffement de notre planète, ne provient pas seulement de causes naturelles. Le rapport de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) paru en 2013 sur le changement climatique est formel[2] : l'impact de l'humanité et de son développement sur le réchauffement climatique est loin d'être négligeable. La Figure 1 représente une carte du monde sur laquelle différents paramètres indicateurs du réchauffement climatique sont évalués en fonction du temps : la température terrestre, la capacité calorifique des océans, les précipitations journalières ou encore la superficie de la banquise. Les courbes en rouge représentent les valeurs obtenues grâce à un modèle prédictif prenant en compte les forçages naturels et anthropogéniques, les courbes en bleu sont celles obtenues avec un modèle prenant en compte seulement les forçages naturels. Les valeurs réelles mesurées par différents dispositifs sont représentées par les courbes noires et les courbes grises ; elles montrent une augmentation globale de la température terrestre, une diminution de la surface de la banquise et plus généralement une hausse de tous les indicateurs, qui semblent suivre, voire dépasser, le modèle prenant en compte les forçages anthropogéniques.

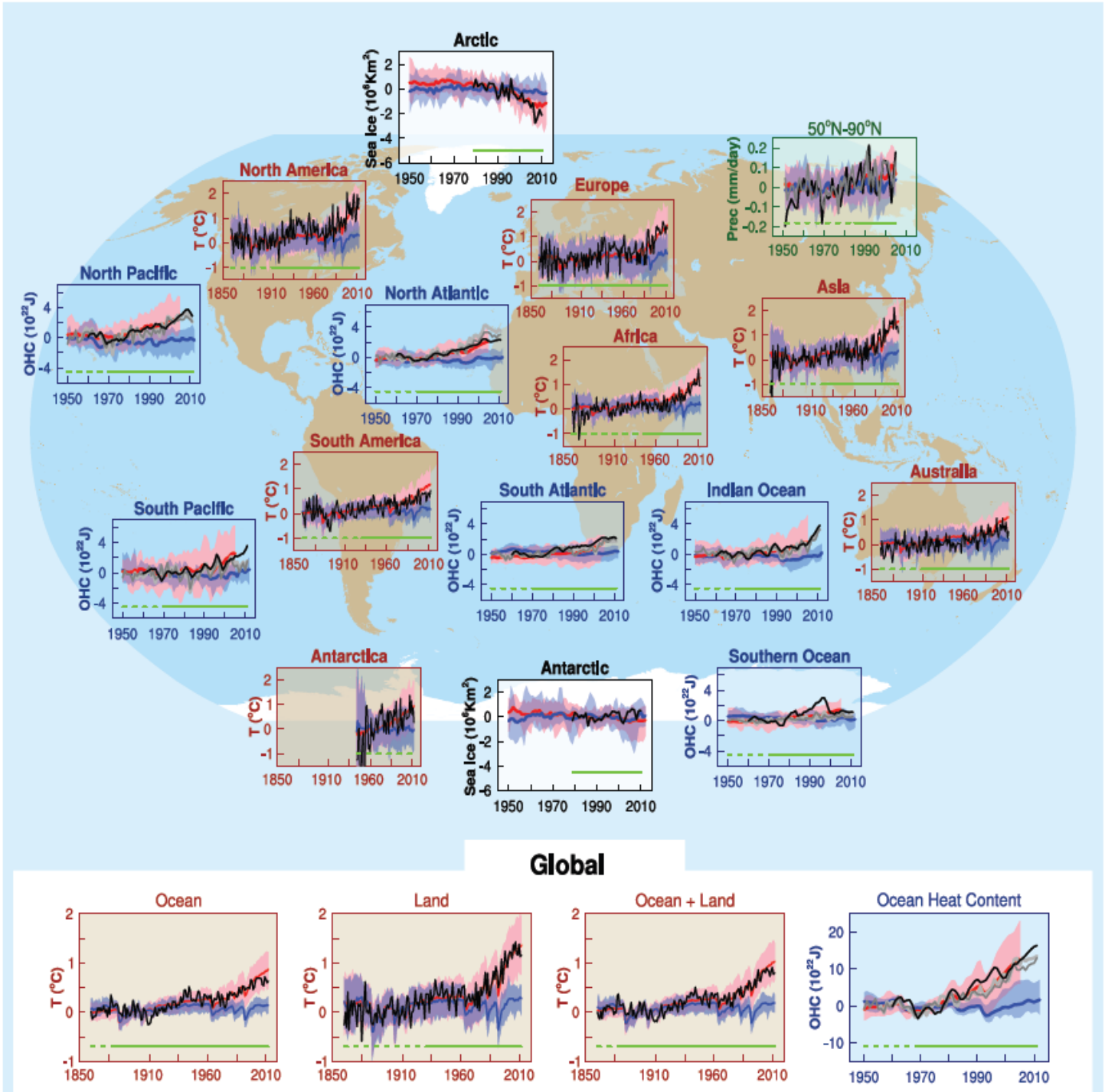


Figure 1 : Représentation de différents paramètres permettant de détecter et quantifier le réchauffement climatique par région du monde. Graphiques en rouge : évolution des températures au sol en fonction du temps.
Graphique en vert : évolution des précipitations au cours du temps.
Graphiques en noir : surface de la banquise au fil des années.
Graphiques en bleu : évolution de la capacité calorifique des océans en fonction du temps.
Sur les graphes, les courbes en bleu représentent une modélisation prenant en compte seulement les forçages naturels, en rouge : une modélisation prenant en compte les forçages naturels et anthropogéniques et, en noir et nuances de gris : les données réelles mesurées par différents systèmes de mesures[2].

Les conséquences du changement climatique sont déjà observables, outre l'augmentation de la température terrestre, le taux d'élévation du niveau marin s'accélère et la perturbation des grands équilibres écologiques s'observe déjà. Un rapport de 2014 de l'IPCC[3] prévoyait déjà, à moyen et long termes, l'augmentation de phénomènes climatiques aggravés (ouragans, tornades, canicules…), l'extinction de 20 à 30 % des espèces animales et végétales, des crises liées aux ressources alimentaires dues à la chute des productions agricoles dans certaines parties du globe, l'acidification des eaux risquant de détruire les récifs coralliens, menaçant ainsi de nombreux écosystèmes. On peut également citer le déplacement de populations lié à l'augmentation du niveau de la mer et l'inondation de certaines zones côtières. En 2019, nous avons également été témoins de records de températures dans différentes régions du monde et des incendies d'une rare violence en Australie ont brûlé plus de 18 millions d'hectares de terres.

La régulation du climat sur notre planète est assurée par les gaz à effet de serre (GES) qui absorbent une partie du rayonnement IR réémis par la terre et sans lesquels la température moyenne sur terre avoisinnerait -18 °C. Les GES sont principalement la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote et l'hexafluorure de soufre. Bien sûr, la nature contribue à l'effet de serre par le biais de la vapeur d'eau et des nuages. Néanmoins, l'augmentation de l'effet de serre provoquant le changement climatique que nous connaissons actuellement est largement induite par l'homme. C'est principalement l'augmentation des émissions de CO_2 issues des activités humaines, comme la combustion de gaz, de pétrole, ou la déforestation, qui contribue à l'augmentation de l'effet de serre et au réchauffement climatique. Malgré une prise de conscience mondiale et des engagements pour réduire les émissions anthropogéniques, notamment durant la COP21 à Paris en décembre 2015, la figure 2 montre que les émissions de CO_2 continuent d'augmenter[4] et on enregistre même la plus forte croissance (2,6 %) depuis 7 ans entre l'année 2017 et 2018 jusqu'à atteindre environ 40 Gt en 2019. La concentration atmosphérique en CO_2 a cru de 50 % en moins de 200 ans, passant d'une teneur de 280 ppm (valeur stable depuis 800 000 ans) à 414 ppm en 2020.

La concentration atmosphérique en CO_2 continue donc d'augmenter et il apparaît désormais nécessaire d'agir efficacement pour inverser la tendance. Pour cela, les énergies renouvelables se développent de plus en plus, mais cela ne peut pas suffire ; il est nécessaire de limiter voire de diminuer la concentration atmosphérique en CO_2. En effet, la nature contribue à diminuer le CO_2 atmosphérique par le biais de la photosynthèse des plantes. Néanmoins, nous sommes arrivés à un point où l'humain sature tellement l'atmosphère que la nature n'arrive plus à suivre, d'autant plus que son espace se réduit continuellement à cause de la déforestation.

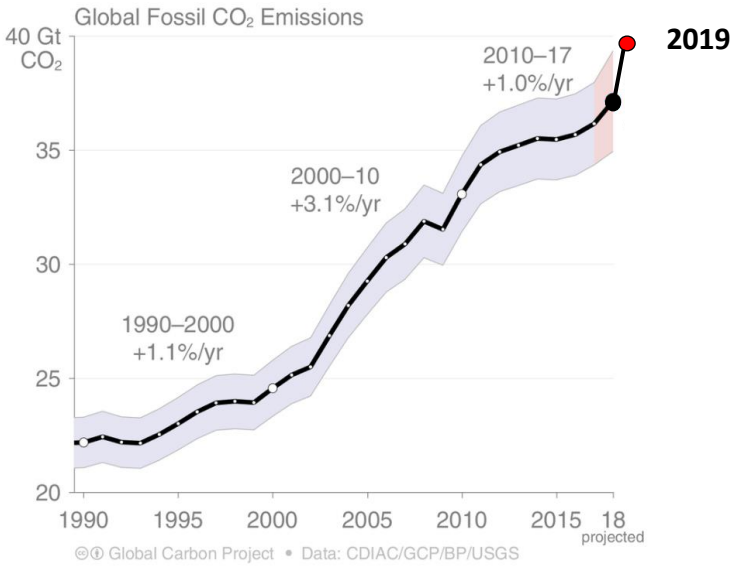


Figure 2 : Évolution des émissions mondiales de CO_2 depuis 1990[4].

Comme il semble difficile, pour des enjeux économiques, de réduire significativement les émissions de CO_2 à l'échelle mondiale, il est désormais nécessaire, pour limiter le réchauffement à 2 °C (CCNUCC, 2010), de capter et de stocker le CO_2 (CCS, Carbon Capture and Storage en anglais) : le capter soit dans l'atmosphère, soit directement à la source d'émission, puis le stocker dans des formations géologiques comme par exemple des aquifères salins ou des gisements de gaz naturel et de pétrole[5,6]. Cette technique, qui n'était vue que comme une solution de secours autrefois, connaît donc un véritable essor ces dernières années et de nombreuses recherches sont menées, notamment par les acteurs du secteur pétrolier comme TOTAL et l'IFPEN, afin de rendre ce procédé fiable, sûr et rentable. Techniquement parlant, il faut tout d'abord identifier les sites de stockages géologiques et s'assurer de leur stabilité ainsi que de leur étanchéité une fois le CO_2 injecté. Vient ensuite le captage, qui représenterait les deux tiers du coût total du stockage d'une tonne de CO_2. Un moyen de réduire les coûts au maximum est alors de capter le CO_2 directement à la sortie des grosses industries. En 2019, le coût de captage varie entre 15 € pour une tonne de CO_2 captée dans une centrale à gaz et 100 € sur un site sidérurgique. Il y a ensuite le coût du transport, qui peut être effectué par navire ou via des canalisations, dans des conditions adéquates. Tous ces coûts ne peuvent ensuite théoriquement pas être récupérés puisqu'il n'y a vraisemblablement pas de produit final à vendre. Cependant, les marchés sont de plus en plus favorables à la technologie du CCS notamment grâce aux politiques menées sur la taxe carbone. C'est le cas, par exemple, en Norvège et plus précisément à Sleipner en mer du Nord, où la compagnie Statoil extrait le CO_2 d'un gisement de gaz naturel et le réinjecte dans une formation saline économisant ainsi des millions d'euros sur la taxe carbone norvégienne qui s'élève à 43 € par tonne de CO_2. Des projets se multiplient pour essayer de faire baisser les coûts du CCS et de valoriser au maximum le CO_2 comme c'est le cas pour la récupération assistée du pétrole par le CO_2 (CO_2-OER) qui est, par exemple, utilisée à Weyburn au Canada. Des projets de captage du CO_2 directement dans l'air ont

également vu le jour par le biais des compagnies Climworks et Carbon Engineering. Ces techniques de captage sont beaucoup plus énergivores et coûteuses ; il a donc été nécessaire de redoubler d'imagination et d'optimisations pour atteindre une certaine rentabilité et un bilan carbone faible. Climworks revend par exemple son CO_2 au secteur agricole pour fertiliser les plantes, aux fabriquants de boissons gazeuses ou encore aux fabricants d'agro-carburants. Ils stockent également le CO_2 en utilisant une technique faisant partie du projet « carbfix2 » de l'union européenne, qui consiste à ajouter de l'eau au CO_2 et à injecter le mélange sous terre à plus de 400 m de profondeur. Le CO_2 va alors réagir avec le basalte et se transformer en carbonates solides en moins de deux ans ; le CO_2 est donc stocké sous forme solide.

Un autre concept intéressant serait de valoriser le CO_2 en le transformant en composés d'intérêt comme, par exemple, via un procédé de méthanation ou de Fischer-Tropsch. Cependant, ces procédés sont énergivores et il n'existe pas encore de procédés plus propres, permettant de transformer le CO_2 en composés attractifs. Ainsi le but de ce travail de thèse est d'étudier et de contribuer au développement des matériaux permettant de transformer le CO_2 par photocatalyse, c'est-à-dire à l'aide de l'énergie photonique apportée par le soleil. Ce procédé consiste à utiliser un semi-conducteur qui, lorsqu'il est irradié par des photons d'énergie suffisante, permet de créer une paire de charges (électron-trou) qui peuvent ensuite migrer à la surface pour réagir avec des espèces adsorbées. De tels matériaux pourraient permettre la photo-réduction du CO_2 en composés valorisables appelés « carburants solaires », comme par exemple le méthane ou le méthanol. Il serait donc possible de développer un procédé propre et renouvelable permettant d'utiliser le CO_2 pour produire des composés à haute valeur énergétique, et ainsi répondre à la double problématique des émissions anthropogéniques de CO_2 et du développement de sources d'énergies propres. En effet, le CO_2 pourrait être transformé en « carburants solaires », ces carburants seraient ensuite brûlés pour produire de l'énergie et le CO_2 produit pourrait être réinjecté directement dans la boucle pour être à nouveau transformé. Néanmoins, les rendements de la photocatalyse sont encore relativement faibles, et notamment dans le cas de la photo-réduction du CO_2. Ce manuscrit de thèse, qui propose de détailler le développement et l'étude de matériaux permettant la photo-réduction du CO_2 en phase gazeuse et d'approfondir les voies d'optimisation de ces matériaux, se décompose en 5 parties.

La première partie sera dédiée à l'étude bibliographique du sujet. Un état de l'art concernant le principe, les moyens d'amélioration et les applications de la photocatalyse est tout d'abord effectué, en s'intéressant notamment à la photo-réduction du CO_2. Ensuite, une propriété particulière des nanoparticules métalliques pouvant mener à une amélioration des performances de la photo-réduction du CO_2 est présentée en détail : c'est l'effet plasmonique. Finalement, les techniques de synthèse de différentes nanoparticules

(bi)métalliques d'intérêt, ainsi que les techniques de dépôt de ces nanoparticules sur des supports sont décrites.

Dans **la deuxième partie,** les méthodes de synthèse utilisées dans ce projet afin de préparer des matériaux composés de nanoparticules (bi)métalliques déposées sur des semi-conducteurs et les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux sont tout d'abord décrites. La mise en place de l'unité photocatalytique permettant la photo-réduction du CO_2 en phase gaz, ainsi que l'optimisation des différents paramètres de tests, sont ensuite présentées.

La troisième partie est dédiée à l'étude de matériaux monométalliques, composés de nanoparticules métalliques (Au, Pt, Pd, Ag ou Cu) déposées sur du dioxyde de titane TiO_2. Cette partie a pour but d'étudier les propriétés plasmoniques des matériaux, d'identifier des chemins réactionels et les paramètres structuraux influençant la photo-réduction du CO_2. Dans un premier temps, l'influence de la nature du métal déposé sur les caractéristiques et les performances photocatalytiques du matériau sous irradiation solaire (UV+visible) est étudiée. L'influence de la charge en métal, de la taille des nanoparticules métalliques et de la structure du TiO_2 sur les performances en photo-réduction du CO_2 est ensuite abordée. Par ailleurs, le profil photocatalytique des matériaux, ainsi que les mécanismes mis en jeu dans la photo-réduction du CO_2 sont étudiés. Enfin, l'étude des performances photocatalytiques des matériaux sous irradiation visible, en fonction de la nature, de la teneur en métal, de la taille des nanoparticules métalliques et de la structure du TiO_2 clôturera cette partie.

La quatrième partie s'attache à l'étude des matériaux bimétalliques, composés de deux types de nanoparticules déposées sur du dioxyde de titane TiO_2. Il est question ici d'étudier d'éventuelles synergies entre les métaux et de mettre au point un système bimétallique plasmonique possédant une résonance plasmonique la plus large possible dans la gamme 400-500 nm pour étudier l'effet d'intensification du champ proche. Une première approche, qui consiste à étudier les matériaux préparés en utilisant les mêmes techniques de synthèse que pour les matériaux « monométalliques » sera tout d'abord abordée. Les caractéristiques des matériaux ainsi que leurs performances photocatalytiques sont décrites. Une deuxième approche, mettant en jeu une synthèse de Turkevich pour préparer des nanoparticules d'AuAg avec différents ratios molaires présentant des résonances plasmoniques variées, est ensuite présentée. La construction d'un système plasmonique ayant une résonance large et le dépôt de ce système sur le dioxyde de titane (TiO_2) sont tout d'abords décrits, puis, les caractérisations et les performances photocatalytiques des matériaux finals sont discutées.

Enfin, **la cinquième partie,** plus courte par manque de temps en fin de projet, est dédiée à l'étude de semi-conducteurs absorbant les photons dans la gamme du visible. L'objectif est d'améliorer les performances d'un semi-conducteur de ce type grâce aux effets plasmoniques. Dans cette partie, le dépôt du système plasmonique construit dans la partie 4 sur différents semi-conducteurs est tout d'abord étudié, puis, les caractéristiques des matériaux finaux ainsi que leurs performances en photo-réduction du CO_2 sont présentées.

Références bibliographiques

[1] bp Statistical Review of World Energy 2020.

[2] T Stocker, L Alexander, M Allen.Intergovernmental Panel on Climate Change; Working Group I; Working Group I 12(Stockholm). Climate Change 2013: The Physical Science Basis : Final Draft Underlying Scientific-Technical Assessment : Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report; WMO, IPCC Secretariat: Geneva, 2013.

[3] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2014: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Volume 1, Global and Sectoral Aspects: Working Group II Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report; Cambridge University Press: Cambridge, 2015.

[4] C Le Quéré, R.M Andrew, P Friedlingstein, S Sitch, J Hauck, J Pongratz, P.A Pickers, J.I Korsbakken, G.P Peters, J.G Canadell et al. Global Carbon Budget 2018. Earth System Science Data. 2018, 10:2141–2194.

[5] Z Kapetaki, J Scowcroft. Overview of Carbon Capture and Storage (CCS) Demonstration Project Business Models: Risks and Enablers on the Two Sides of the Atlantic. Energy Procedia. 2017, 114:6623–6630.

[6] B Metz, O.R Davidson, H De Coninck, M Loos, L Meyer. Intergovernmental Panel on Climate Change; Working Group III; Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage; 2013.

Chapitre 1 : La valorisation du CO_2 par photocatalyse.

Sommaire

1.1 PHOTOCATALYSE ET PHOTO-REDUCTION DU CO_2 18

1.1.1 Principe de la photocatalyse 18

1.1.1.1 Durée de vie des porteurs de charges 19

1.1.1.2 Principales limitations des réactions photocatalytiques 20

1.1.2 Amélioration du rendement photocatalytique 21

1.1.2.1 Amélioration de la séparation des charges photo-générées 21

1.1.2.2 Modification de la gamme d'absorption du semi-conducteur 26

1.1.3 Applications de la photocatalyse 28

1.1.3.1 Dégradation de polluants 28

1.1.3.1 Craquage de l'eau (water-splitting) 29

1.1.4 Photo-réduction du CO_2 30

1.1.4.1 Contexte 30

1.1.4.2 Conditions de structure de bandes du semi-conducteur 31

1.1.4.3 Sélectivité 33

1.1.4.4 Adsorption des réactifs sur TiO_2 : CO_2 et H_2O 33

1.1.4.5 Mécanismes proposés pour la photo-réduction du CO_2 par l'eau sur TiO_2 37

1.1.4.6 Paramètres influençant la réaction 40

1.1.4.7 Systèmes utilisés pour la photo-réduction du CO_2 43

1.2 PROPRIETES PLASMONIQUES DES METAUX 46

1.2.1 Le plasmon de surface 46

1.2.1.1 Découverte du plasmon de surface 46

1.2.1.2 Description physique du plasmon de surface 47

1.2.1.3 Excitation et résonance du plasmon de surface 50

1.2.1.4 Plasmon de surface localisé : le cas des nanostructures 52

1.2.1.5 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé et sa résonance 53

1.2.2 Effets induits par la résonance du plasmon de surface localisé 57

1.2.2.1 Relaxation radiative par réémission de photon : intensification du champ proche 58

1.2.2.2 Relaxation non radiative : création de paires d'électron-trou 60

1.3 SYNTHESE DE SYSTEMES NPS METALLIQUES SUPPORTEES PAR UN SC 66

1.3.1 Stratégies de synthèses de NPs métalliques 66

1.3.1.1 Description de l'approche colloïdale par réduction chimique 67

1.3.1.2 Exemples de synthèses par réduction chimique 72

1.3.1.3 Synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimique 84

1.3.2 Dépôt de nanoparticules sur des supports semi-conducteurs 89

1.3.2.1 Dépôt colloïdal 89

1.3.2.2 Dépôt par imprégnation 90

1.3.2.3 Réduction chimique de sels précurseurs en présence du support 91

1.3.2.4 Photodépôt de sels/colloïdes 91

1.3.2.5 Dépôt par précipitation 92

1.3.3 Traitement thermique des matériaux *93*
1.3.3.1 Traitement thermique réducteur 93
1.3.3.2 Calcination 94
1.4 BILAN DE L'ETAT DE L'ART ET STRATEGIE 95
1.4.1 Conclusions de l'état de l'art *95*
1.4.2 But de ce travail de thèse *96*
1.4.3 Mise en place du projet *97*
1.4.3.1 Stratégie de la thèse 97
1.4.3.2 Choix des composants pour les matériaux photocatalytiques 98
Références bibliographiques 101

1.1 Photocatalyse et photo-réduction du CO_2

La catalyse permet de diminuer la barrière énergétique d'une réaction chimique grâce à l'utilisation d'un catalyseur. L'énergie d'activation de la réaction chimique peut être apportée par différentes sources comme par exemple la chaleur dans le cas de la catalyse thermique ou l'application d'une différence de potentiel dans le cas de l'électrocatalyse. Dans le cas de la photocatalyse, l'énergie nécessaire à l'activation du photocatalyseur est apportée par la lumière. Le terme photocatalyse correspond donc à une réaction photo-induite ou photo-activée[1].

1.1.1 Principe de la photocatalyse

Le processus de photocatalyse, peut être décrit en plusieurs étapes représentées en figure 1.1 :

1- Transfert des réactifs vers la surface du photocatalyseur.

2- Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.

3- Activation du photocatalyseur : le photocatalyseur est un semi-conducteur caractérisé par sa structure de bandes et plus particulièrement par la différence d'énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction appelée bande interdite E_g. Dans cette bande interdite, il n'y a pas de niveau d'énergie accessible pour les électrons, elle constitue donc l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'activation du semi-conducteur peut être décomposée en 4 sous-étapes :

   i. Absorption d'un photon d'énergie supérieure à E_g (Figure 1, droite)

   ii. Création des excitons

   iii. Dissociation des excitons sous forme de porteurs de charges (e^-/h^+).

   iv. Migration des charges photo-générées vers la surface du semi-conducteur : durant leurs migrations, les charges peuvent se recombiner entre elles au sein du semi-conducteur ou en surface.

4- Réactions d'oxydoréduction des électrons et des trous photo-générés avec des espèces adsorbées.

5- Désorption des produits.

6- Transfert des produits vers le milieu.

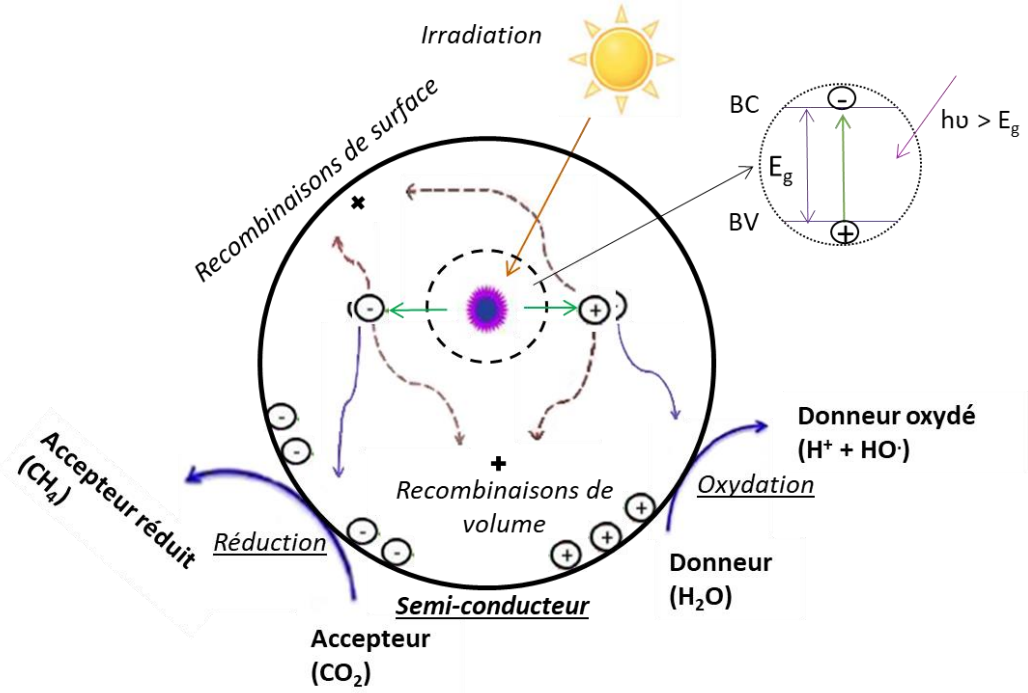


Figure 1.1 : (gauche) Représentation schématique du processus global de photocatalyse. (Droite) Représentation schématique de l'absorption d'un photon et de la création d'une paire électron-trou par le semi-conducteur de bande interdite Eg.

1.1.1.1 Durée de vie des porteurs de charges

Les différents processus mis en jeu lors de la photocatalyse ont des durées de vie différentes. Les résultats d'une étude menée sur la chronologie des processus[2] sont donnés sur la figure 1.2. Pendant la migration des charges, différents processus sont possibles :

- Le piégeage des charges en surface ou en volume. C'est un phénomène très rapide de l'ordre de quelques femtosecondes (10^{-15} s) après la génération des charges.
- La recombinaison des électrons et des trous. Ce phénomène dépend du semi-conducteur et sa durée est comprise entre 10 femtosecondes (10^{-14} s) et 1 milliseconde (10^{-3} s).
- Enfin les charges peuvent atteindre la surface pour participer aux réactions d'oxydoréductions avec les composés adsorbés. Ce phénomène de diffusion des charges dure entre 100 picosecondes (10^{-10} s) et quelques microsecondes (10^{-6} s) pour les trous et entre la microseconde et la milliseconde pour les électrons.

Pour permettre à un maximum de charges de participer aux réactions, il faut donc qu'elles soient utilisées le plus rapidement possible pour qu'elles n'aient pas le temps de se recombiner. Les trous sont rapidement piégés et relaxés et ils migrent vers la surface du semi-conducteur. Dans le cas des électrons, le piégeage, la relaxation et la migration nécessaires pour réagir en surface sont beaucoup plus longs. Les électrons peuvent alors s'accumuler et créer des centres de recombinaison pour les trous.

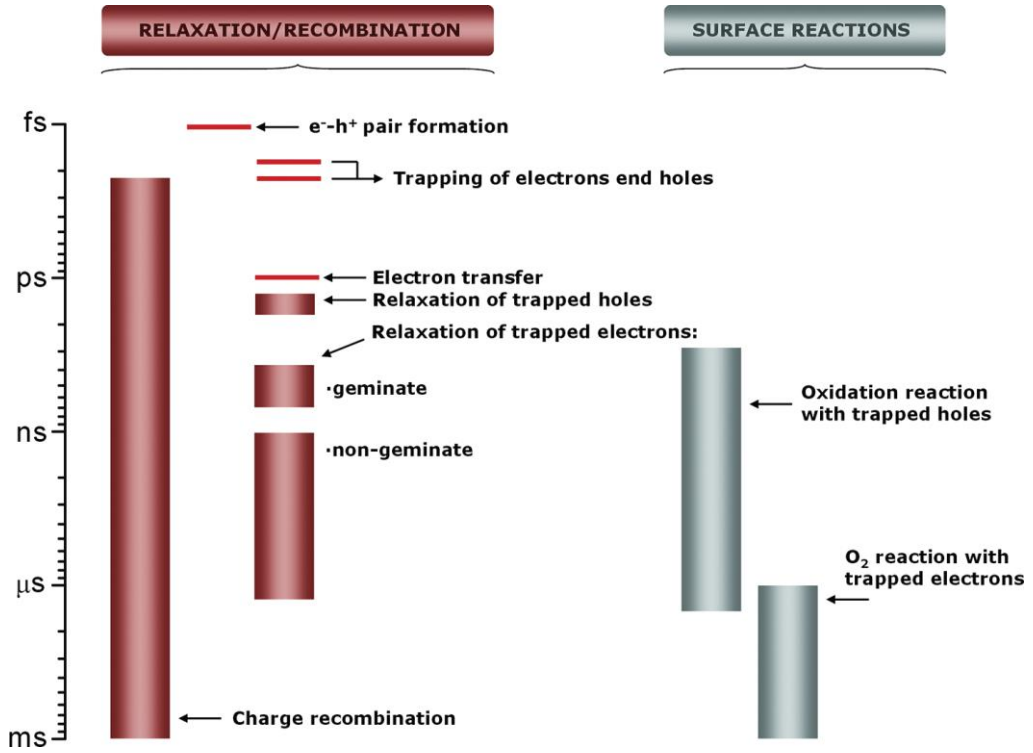


Figure 1.2 : Représentation des temps de vie mis en jeu lors des processus impliquant les porteurs de charges au sein d'un semi-conducteur[2].

1.1.1.2 Principales limitations des réactions photocatalytiques

La première limitation vient donc de la recombinaison des charges photo-générées (e^- et h^+) au sein du semi-conducteur lors de l'étape de migration vers la surface. En effet, les charges doivent atteindre les espèces chimiques adsorbées en surface sans se recombiner pour réaliser des réactions d'oxydation et de réduction. Le principal problème vient du fait que ces recombinaisons sont très rapides (de l'ordre de la femtoseconde, voir paragraphe précédent), les charges ont donc une durée de vie très limitée et, dans la plupart des cas, n'ont pas le temps de migrer à la surface pour réagir. Une deuxième limitation majeure concerne la gamme d'absorption du semi-conducteur. Prenons comme exemple le TiO_2, c'est un semi-conducteur très utilisé car stable chimiquement[3], peu cher, ayant le taux de recombinaison de charge le plus faible et d'autres propriétés intéressantes[4-6] comme la biocompatibilité. Le TiO_2 sous forme anatase ou rutile possède une bande interdite indirecte, l'énergie maximum de la BV se situe à un point du vecteur d'onde k dans la première zone de brouillin qui est différent du maximum de la BC. Par opposition, pour un semi-conducteur à bande interdite directe, les maximums de la BC et de la BV se trouvent au même point du vecteur d'onde k. La bande interdite du TiO_2 est d'environ 3,1 eV, ce qui veut dire que seuls les photons de longueur d'onde inférieure à 400 nm sont absorbables par le TiO_2 (soit uniquement les photons de l'UV). Or, comme on peut le voir sur la figure 1.3, le pourcentage de photon UV dans le spectre solaire total est très faible ; il représente environ 3 %[7]. Dans ce cas, la gamme d'absorption du TiO_2 limite ses capacités sous irradiation solaire (figure 1.3). Pour pallier cette limitation, il peut être judicieux d'utiliser des semi-

conducteurs qui absorbent les longueurs d'ondes du visible, qui représentent 44 % du spectre solaire (figure 1.3). Cependant, les semi-conducteurs du visible comme par exemple CdS, WO_3 ou g-C_3N_4, sont souvent moins stables[8-11] et présentent des vitesses de recombinaison de charges extrêmement grandes. Actuellement, ces semi-conducteurs ne sont alors pas plus performants que le TiO_2 qui n'absorbe que l'UV.

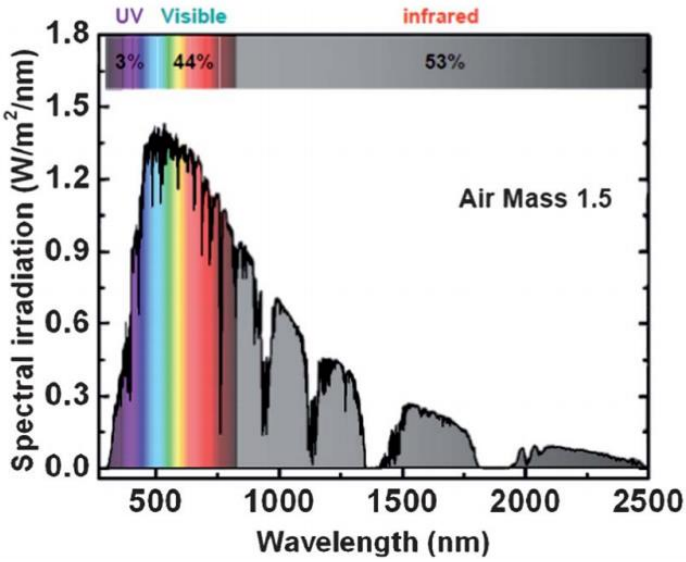


Figure 1.3 : Spectre solaire AM1.5.

Le but ultime en photocatalyse est donc de concevoir un matériau dont la gamme d'absorption est la plus étendue possible dans le visible mais aussi dont le taux de recombinaison de charges photo-générées est le plus faible possible. Le temps de vie des charges doit être le plus long possible pour permettre à un maximum d'électrons et de trous de participer aux réactions d'oxydoréductions de surface. D'autres limitations, telles que l'adsorption des réactifs ou la position des bandes du semi-conducteur par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction des réactions d'intérêts, seront également discutées par la suite.

1.1.2 Amélioration du rendement photocatalytique

De nombreux moyens ont été développés pour améliorer l'efficacité des semi-conducteurs en photocatalyse. Dans la plupart des cas, le but est d'augmenter l'absorption du semi-conducteur en exploitant autant de longueurs d'onde du visible que possible et, bien sûr, d'augmenter le temps de vie des charges photo-générées (*i.e.* diminuer le taux de recombinaison). En fonction de l'application, il est ensuite également possible d'améliorer l'adsorption des réactifs et de concevoir des systèmes ayant une structure de bandes optimisée pour la réaction en question. Ces deux aspects seront abordés dans la partie 1.1.4.

1.1.2.1 Amélioration de la séparation des charges photo-générées

Pour agir sur le taux de recombinaison des électrons et des trous, il est possible d'agir sur la structure du semi-conducteur[2].

I. Effet de la taille et de la forme

Pour agir sur le taux de recombinaison des électrons et des trous, il est possible d'agir sur la structure du semi-conducteur[2] et notamment sur la taille des particules et leur forme. Réduire la taille des particules de semi-conducteurs présente un double avantage, qui vient du fait que l'on augmente le rapport surface sur volume : une grande surface accessible permet d'adsorber plus d'espèces chimiques et le fort ratio de surface/volume réduit la distance à parcourir par les électrons et les trous pour atteindre la surface et réagir. Cependant, en diminuant trop la taille, il peut y avoir apparition d'autres phénomènes, comme des effets quantiques de taille[12,13]. Lors d'un confinement quantique, les effets de quantifications apparaissent, les propriétés électronique et optique du semi-conducteur sont modifiées et la bande interdite devient dépendante de la taille. La forme des semi-conducteurs est également importante. Par exemple, des structures en nanotubes[15,16] ou en nanofils[17,18] augmenterait la durée de vie des porteurs de charges photo-générés en favorisant des directions de transfert d'électrons.

Enfin, les défauts des structures (en surface ou en volume) des semi-conducteurs introduisent des niveaux d'énergie localisés intermédiaires en-dessous de la bande de conduction (BC), dans la bande interdite. Ces niveaux piègent les porteurs de charge qui ne peuvent ainsi pas se recombiner[14] et peuvent à nouveau être excités pour être utilisés.

II. Jonction avec des nanoparticules métalliques

Pour améliorer la séparation des charges photo-générées, il est également possible d'utiliser des nanoparticules métalliques qui apportent de nouvelles propriétés au matériau. Ces nanoparticules métalliques, en contact intime avec le semi-conducteur, vont interagir avec celui-ci en créant une jonction métal/semi-conducteur[19,20]. Le type d'interaction dépend des valeurs du travail de sortie du semi-conducteur et de la nanoparticule métallique.

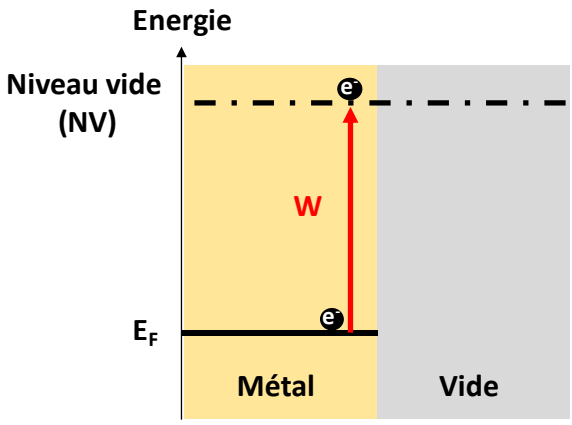


Figure 1.4 : Représentation schématique du travail de sortie W d'un métal.

Le travail de sortie W représente l'énergie minimale pour transférer un électron du solide à un point dans le vide à l'extérieur, c'est-à-dire du niveau de Fermi (E_F) vers le niveau de vide, comme le montre schématiquement la figure 1.4. Le niveau de Fermi correspond au niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à la température de 0 K.

Pour l'étude des différents cas, on considèrera le cas d'un semi-conducteur de type n. Néanmoins, il est également possible d'utiliser un semi-conducteur de type p ou encore un semi-conducteur non-dopé ou pur. Un semi-conducteur est dit de type n quand sa densité en électrons a été augmentée et de type p lorsque sa densité en trous a été augmentée. Cet aspect sera détaillé plus tard dans la partie sur le dopage de semi-conducteurs (partie 1.1.2.2). Lors du contact métal/semi-conducteur, il y a donc 3 cas possibles dépendant des valeurs du travail de sortie de chacun (W_M et W_{SC} représentant le travail de sortie du métal et du semi-conducteur, respectivement) :

- Dans le cas ou $W_M = W_{SC}$ (figure 1.5A), les niveaux de Fermi du métal $E_{F,M}$, et du semi-conducteur $E_{F,SCn}$ sont alignés avant la mise en contact.
- Dans le cas ou $W_M < W_{SC}$ ($W_M > W_{SC}$, pour un semi-conducteur de type p) (figure 1.5B), lors du contact, les électrons du métal à l'interface sont plus énergétiques que ceux du semi-conducteur. Les électrons du métal vont donc migrer vers le niveau le plus bas, celui du semi-conducteur, jusqu'à alignement des niveaux de Fermi $E_{F,M}$ et $E_{F,SCn}$ vers un niveau équivalent $E_{F,eq}$.
- Dans le dernier cas $W_M > W_{SC}$ ($W_M < W_{SC}$, pour un semi-conducteur de type p) (figure 1.5C), lors du contact, les électrons du semi-conducteur sont plus énergétiques que ceux du métal. Ils vont donc migrer vers le métal jusqu'à alignement des niveaux de Fermi. Ce dernier cas s'avère très intéressant pour la photocatalyse [21-23] car la nanoparticule métallique agit comme une pompe à électrons, ce qui induit une meilleure séparation des charges au sein du semi-conducteur.

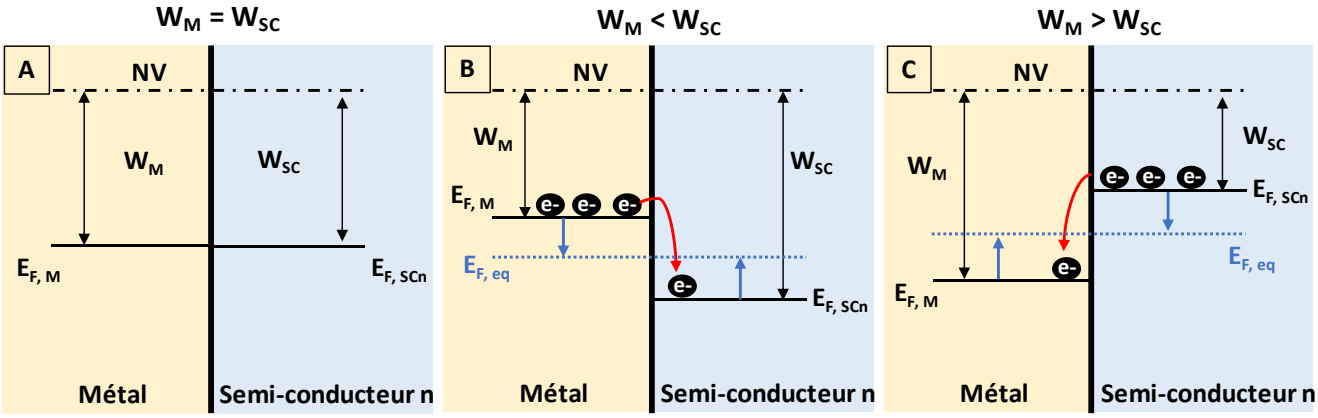


Figure 1.5 : Schématisation des phénomènes lors de la mise en contact métal/semi-conducteur pour $W_M = W_{SC}$ (A), $W_M < W_{SC}$ (B), $W_M > W_{SC}$ (C).

Après le contact entre le métal et le semi-conducteur, la mise à l'équilibre du système induit la formation d'une zone de déplétion ou d'une zone d'accumulation. Une courbure des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur apparaît alors au niveau de ces zones comme le montre la figure 1.6. Lorsqu'on est dans le cas $W_M > W_{SC}$ (figure 1.6, gauche), on observe la formation d'une barrière d'énergie potentielle pour les électrons à l'interface, appelée barrière de Schottky[24] $W_{Schottky}$. Il y a alors création d'un champ électrique dans cette zone de déplétion, et l'effet exercé par ce champ va permettre d'attirer les électrons et donc de mieux séparer les charges photo-générées ; on parle alors d'effet de trappe à électrons.

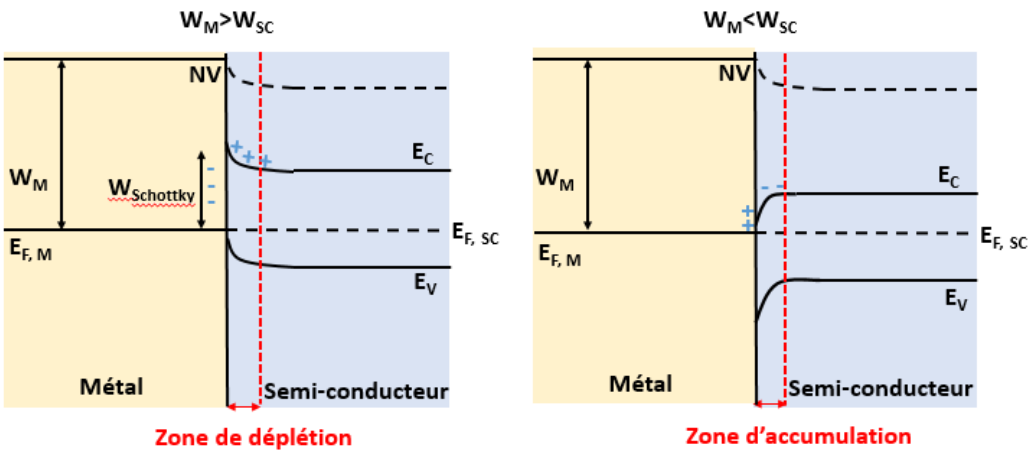


Figure 1.6 : Représentation schématique de la courbure de bandes du système à l'équilibre pour une jonction métal/semi-conducteur dans le cas $W_M > W_{SC}$ (a) et $W_M < W_{SC}$ (b). Les + et – correspondent aux porteurs de charges.

L'ajout de la nanoparticule métallique présente un autre intérêt. En effet, la nanoparticule métallique peut agir comme co-catalyseur c'est-à-dire comme site actif pour certaines réactions[25] ; on parle alors d'effet co-catalytique. Pour résumer, le dépôt de nanoparticules métalliques sur un semi-conducteur peut présenter déjà deux effets bénéfiques pour la photocatalyse : un effet co-catalytique et un effet de trappe à électrons qui induit une meilleure séparation des charges au sein du semi-conducteur. Ces deux effets sont représentés schématiquement sur la Figure 1.7.

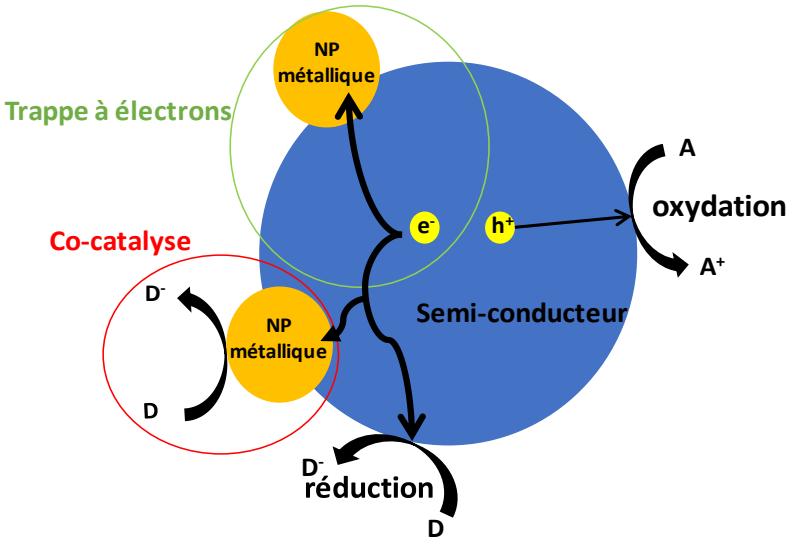


Figure 1.7 : Schéma de l'effet co-catalytique (rouge) et de trappe à électron (vert) induit par des nanoparticules métalliques à la surface du semi-conducteur.

III. Formation d'hétérojonctions SC-SC

La création d'hétérojonctions consistant à mettre en contact deux semi-conducteurs dont le gap est différent, permet d'obtenir des performances photocatalytiques plus élevées que dans le cas d'une homojonction[26,27]. En fonction de la nature des semi-conducteurs utilisés, le type d'hétérojonction est différent. Lorsque les semi-conducteurs ont le même type de conductivité, on parle d'hétérojonction isotype (type I) et lorsque les semi-conducteurs ont des conductivités différentes on parle d'hétérojonction anisotype (type II)[28,29]. La création d'hétérojonction permet de mieux séparer les charges, néanmoins, cela requiert une bonne disposition des bandes de valence BV et de conduction BC des semi-conducteurs les unes par rapport aux autres. Comme il est schématiquement représenté sur la figure 1.8 (hétérojonction de type II), après une excitation lumineuse, les électrons sont transférés de la BC la plus élevée vers la BC la plus faible en énergie. Les trous, quant à eux, sont transférés de la BV de plus faible énergie vers la BV la plus élevée en énergie[30]. Cette technique a le mérite d'avoir un double effet puisqu'on peut également tirer les avantages des deux domaines d'absorption des semi-conducteurs si les positions de bandes permettent des échanges électroniques[31].

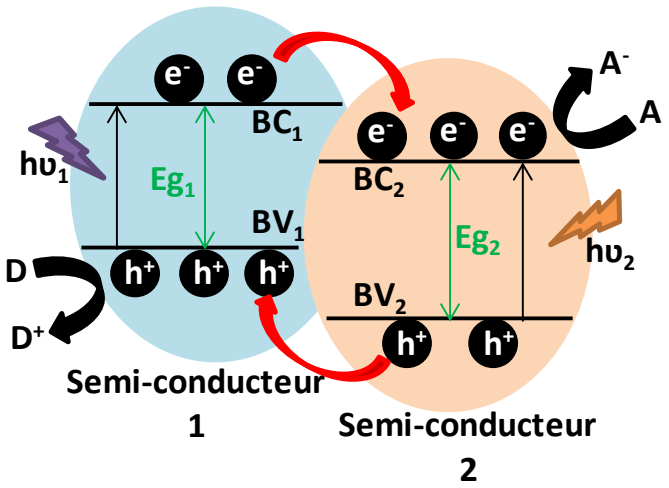


Figure 1.8 : Phénomènes mis en jeu lors d'une hétérojonction (type II) de deux semi-conducteurs.

1.1.2.2 Modification de la gamme d'absorption du semi-conducteur

Élargir ou déplacer la gamme d'absorption d'un semi-conducteur est également une phase clé pour l'amélioration des procédés photocatalytiques, l'objectif étant de profiter d'un maximum de photons du spectre solaire. De nombreuses études ont été menées sur le dopage de semi-conducteur, et plus particulièrement sur le TiO_2, pour élargir sa gamme d'absorption qui se limite à l'UV. Rappelons que le TiO_2 est abondant et donc peu cher mais aussi qu'il est un des semi-conducteurs les plus actifs car son taux de recombinaison est le plus faible [4-6], d'où cet intérêt d'élargir la gamme d'absorption du TiO_2. Le dopage d'un semi-conducteur consiste à insérer des impuretés dans sa structure cristalline afin de modifier ses propriétés électroniques et optiques. Il existe deux types de dopage (figure 1.9) :

• le dopage de type N, qui consiste à insérer des atomes de type donneur d'électrons afin d'obtenir une plus forte densité d'électrons libres, qui sont négativement chargés ;

• le dopage de type P, qui consiste à insérer des atomes de type accepteur d'électrons afin d'obtenir une plus faible densité d'électrons libres, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Pour réaliser un dopage de type n, dans la classification périodique des éléments, l'atome dopant doit appartenir à une colonne postérieure à celle de l'atome qu'il remplace. L'atome inséré possède alors un électron en plus dans sa dernière couche électronique, les liaisons initiales sont restaurées et l'électron supplémentaire est sur un état libre du système. Par exemple, dans le cas du TiO_2, un dopage de type n peut être réalisé en insérant un atome de fluor F[32,33] à la place d'un atome d'oxygène O mais aussi en insérant un atome de niobium Nb[34] ou de tantale Ta[35,36] à la place d'un atome de titane Ti.

Pour réaliser un dopage de type p, dans la classification périodique des éléments, l'atome dopant doit appartenir à une colonne antérieure à celle de l'atome qu'il remplace. L'atome inséré possède alors un électron en moins dans sa dernière couche électronique ce qui empêche les liaisons covalentes initiales de se reformer, il apparaît donc une lacune électronique ou un trou. Toujours dans le cas du TiO_2, un dopage de type p peut être réalisé en remplaçant un atome d'oxygène O par un atome d'azote N[37, 38].

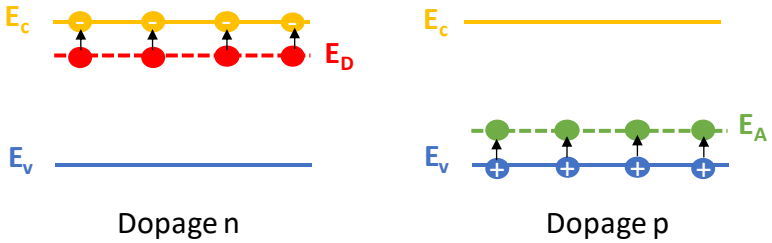


Figure 1.9 : Schéma des niveaux énergétiques introduits par un dopage n (gauche) et p (droite).

Ces deux types de dopage ont pour but de permettre l'absorption du TiO_2 dans le visible en introduisant des niveaux d'énergie dans sa bande interdite[39] (figure 1.9). Il est également possible de co-doper le TiO_2. Li et *al.*[40] ont ainsi préparé un TiO_2 co-dopé au fluor et à l'azote actif dans le visible. L'activité dans le visible serait majoritairement due au dopage à l'azote, même si le mécanisme n'est pas encore clairement identifié[41,42].

Par ailleurs, comme indiqué précédemment, la formation d'une hétérojonction par l'association de deux semi-conducteurs, qui permet d'améliorer la séparation des charges, peut également permettre de profiter dans certaines conditions des deux domaines d'absorption et ainsi d'élargir la gamme spectrale utilisée. Dans le cas du TiO_2, il est très intéressant de le coupler avec un semi-conducteur dont la bande interdite est plus petite, c'est-à-dire qui absorbe dans le visible. Beaucoup d'associations ont été étudiées dans la littérature[26] comme par exemple TiO_2 avec WO_3[43], CdS[44] ou g-C_3N_4[45-47]. Pour étendre la gamme d'absorption des semi-conducteurs, on peut également leur greffer des colorants qui jouent le rôle de photosensibilisateurs. Ces colorants vont absorber les photons du visible et vont transférer leurs électrons excités au semi-conducteur[48].

En conclusion, pour augmenter la séparation des charges au sein d'un photocatalyseur, il est possible de jouer sur sa taille, sa forme ou son association avec des nanoparticules métalliques. Il est également possible de le doper ou de l'associer à d'autres semi-conducteurs et photosensibilisateurs pour jouer sur sa gamme d'absorption. Le défi réside principalement dans la façon de combiner ses effets pour créer une synergie favorable à la réaction.

1.1.3 Applications de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique qui laisse apparaître un champ d'applications très vaste[49]. En effet, en choisissant de manière adéquate le semi-conducteur à utiliser, un grand nombre de photo-réactions différentes peut être effectué. Dans un sens, la photocatalyse est très adaptée à notre monde moderne et pourrait améliorer nos vies grâce à ses applications dans les domaines de production d'énergie propre, de protection environnementale et de sécurité sanitaire.

1.1.3.1 Dégradation de polluants

La dégradation de polluants par photo-oxydation connaît un fort intérêt dans la communauté scientifique pour sa multitude d'applications possibles allant de la dépollution des eaux ou de l'air[50] à la dégradation de polluants plus nocifs comme des armes chimiques[51]. C'est l'un des sujets les plus avancés de la photocatalyse. Certaines applications sont même exploitées industriellement puisqu'au Japon, 55% des PVC fabriqués aujourd'hui intègre du TiO_2 pour la dégradation de polluants dans l'air[52]. Pour tous ces types d'applications, le principe est le même et repose sur un processus d'oxydation avancée par photocatalyse. Lors de ce processus, schématiquement représenté sur la figure 1.10, des radicaux sont formés par photo-réduction du dioxygène et photo-oxydation de l'eau. Ces radicaux vont pouvoir minéraliser les polluants organiques, c'est-à-dire les transformer en CO_2 et H_2O, voire en sels inorganiques. Les recherches actuelles sur ce sujet visent à optimiser l'efficacité des systèmes déjà existants. À propos de la dépollution de l'eau, les projets concernent principalement les contaminants chimiques dans les eaux usées[53], les perturbateurs endocriniens[54] et les bactéries[55].

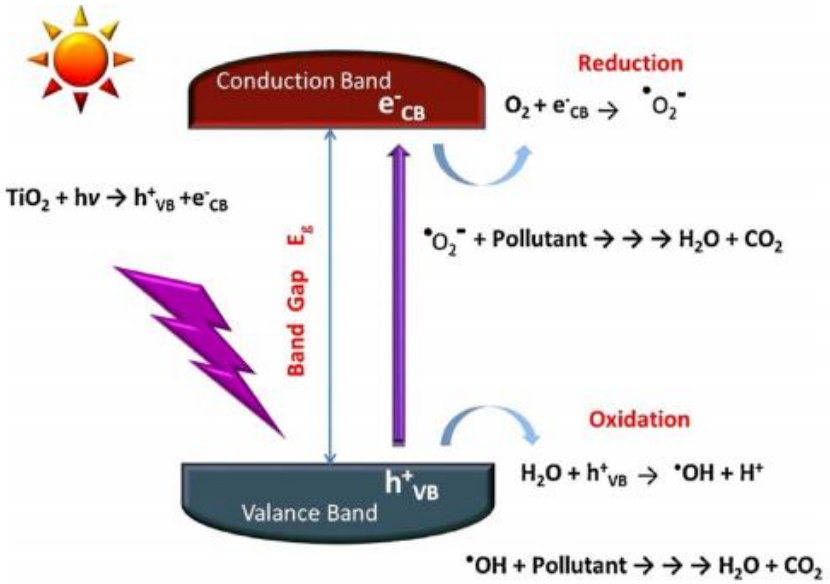


Figure 1.10 : Processus de dégradation des polluants par photocatalyse[50].

1.1.3.1 Craquage de l'eau (water-splitting)

La photocatalyse permet également l'utilisation de l'énergie solaire pour la production d'hydrogène. En effet, le craquage de l'eau, plus communément appelé water-splitting par anglicisme, par photocatalyse permet de produire de l'énergie sous forme d'hydrogène[56] et ainsi d'alimenter les piles à hydrogène ou d'en disposer en tant que carburant. Pour effectuer la réaction de water-splitting, l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur doit être supérieure au potentiel de réduction des protons et l'énergie de sa bande de valence doit être inférieure au potentiel d'oxydation de l'eau[57]. Un semi-conducteur qui satisfait ces deux conditions, comme illustré sur la figure 1.11, est un bon candidat pour le water-splitting. C'est le cas du TiO_2, en théorie, même si l'énergie de sa bande de conduction est à peine suffisante pour réduire directement les protons en hydrogène. Des co-catalyseurs métalliques sont donc souvent utilisés pour assurer cette fonction[58,59]. Par ailleurs, l'ajout d'un agent sacrificiel permet d'améliorer la séparation des charges en réagissant avec les trous photo-générés[60]. Il permet également de réagir avec l'oxygène formé afin d'éviter la réaction de reformation d'eau et ainsi de favoriser la production d'hydrogène. Le TiO_2 a été utilisé dans des systèmes composés de nanoparticules métalliques déposées sur sa surface[61,62], ou même en couplage avec d'autres semi-conducteurs[63,64]. Toutes les propriétés intéressantes du TiO_2 font de lui un candidat idéal pour le water-splitting, néanmoins, son domaine d'absorption se situe dans l'UV. C'est pourquoi, d'autres semi-conducteurs absorbant dans le visible sont également étudiés comme C_3N_4[65] et bien d'autres[66].

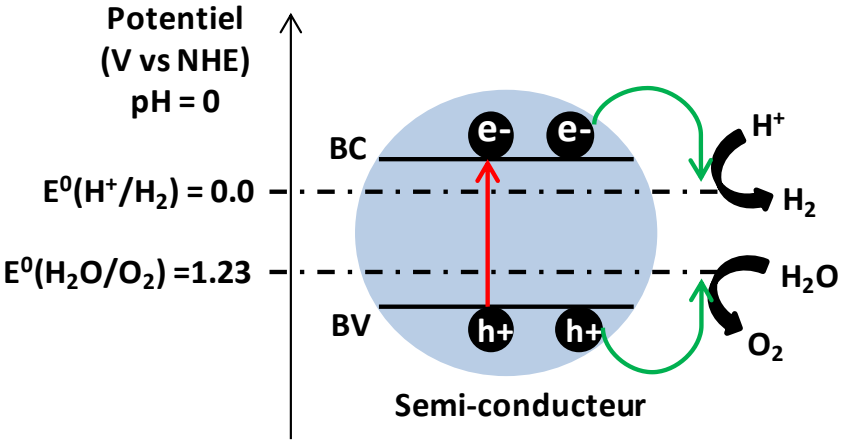


Figure 1.11 : Schéma d'un semi-conducteur répondant aux conditions nécessaires de positions de bandes pour le craquage de l'eau (water-splitting).

1.1.4 Photo-réduction du CO_2

1.1.4.1 Contexte

La photo-réduction du CO_2[67-69] en composés d'intérêts comme le méthane (CH_4), est un procédé permettant de valoriser le CO_2 qui présente de nombreuses similitudes avec la photosynthèse naturelle. Dans les deux cas, le CO_2 est un réactif et il est transformé grâce à l'énergie photonique en des composés à valeur énergétique plus intéressante. La photosynthèse naturelle existe chez les végétaux et chez certaines bactéries et permet de produire des molécules organiques glucidiques qui permettent de répondre aux besoins présents ou futurs de l'organisme, il s'agit donc de stocker de l'énergie. Pour décrire brièvement ce principe, les plantes sont pourvues de pigments appelés chlorophylles qui assurent l'absorption d'une partie de l'énergie solaire. La plante capte les réactifs nécessaires, c'est-à-dire le CO_2 présent dans l'air et l'H_2O dans le sol et utilise l'énergie solaire absorbée oxyder H_2O et réduire CO_2 en glucides dans les chloroplastes contenant la chlorophylle. La photosynthèse naturelle produit également de l'O_2 qui est relâché dans l'atmosphère et grâce à ce processus que le taux d'oxygène dans l'atmosphère terrestre est maintenu constant, il y donc beaucoup à apprendre de ce procédé naturel.

Grâce à cela photo-réduction du CO_2, les chercheurs espèrent proposer un cycle de production d'énergie propre à partir du carbone, représenté en figure 1.12. Le CO_2 capté dans les gaz de combustion[70] ou directement dans l'air[71] serait utilisé pour produire des carburants solaires et ces carburants seraient ensuite utilisés pour produire de l'énergie. Le CO_2 réémis serait réinjecté dans le cycle.

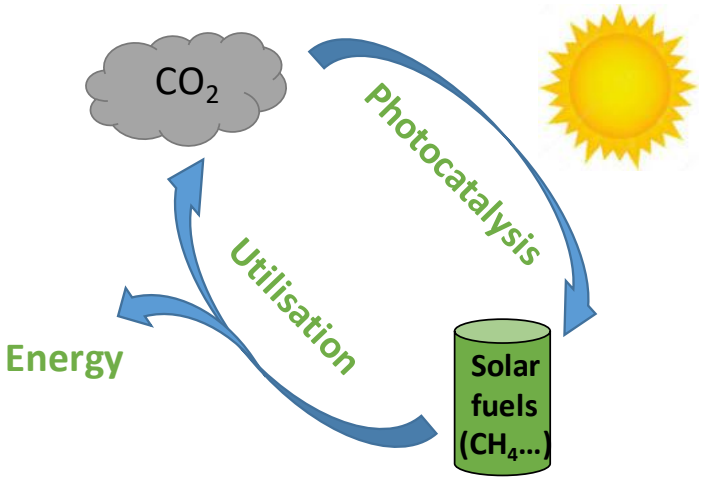


Figure 1.12 : Représentation d'un cycle de production d'énergie à partir du CO_2.

Une alternative à la méthanation renouvelable du CO_2 serait d'utiliser des cellules photovoltaïques reliées à un électrolyseur d'H_2O pour produire H_2. H_2 serait ensuite utilisé en réactif avec le CO_2 pour produire

du CH_4 par catalyse thermique ou biocatalyse. Actuellement, le meilleur rendement possible pour convertir le CO_2 en CH_4 de façon renouvelable se situerait autour de 13 %. Il s'agit du produit des rendements des étapes nécessaires à la méthanation renouvelable :

- 90 % pour la capture du CO_2 dans les gaz de combustions[70]
- 22,5 % pour les cellules photovoltaïques[72]
- 80 % pour l'électrolyse de l'eau[73]
- 80 % pour la méthanation du CO_2[74]

Pour que la photo-réduction soit compétitive, en prenant en compte le rendement de 90% de capture du CO_2[70], il faudrait donc un rendement d'au moins 14,4 % (0,13 / 0,9). Mais pour la photo-réduction, il faut déjà déterminer comment se calcule ce « rendement ». Si on se réfère au calcul du rendement d'une cellule photovoltaïque :

$$r = \frac{U_{max} I_{max}}{E\ S}$$

Avec U_{max} et I_{max}, la tension maximale et l'intensité maximale produites, E, l'éclairement en W/m^2 et S, la surface irradiée en m^2.

L'analogue en photo-réduction du CO_2 serait une efficacité quantique externe (EQE)[75] :

$$EQE = \frac{Nombre\ d'électrons\ ayant\ servi\ à\ la\ formation\ de\ produits}{Nombre\ de\ photons\ incidents}$$

Cependant, le semi-conducteur utilisé pour la plupart des cellules photovoltaïques est le silicium (Si) qui possède une très faible bande interdite E_g (~1,1 eV) et absorbe donc toutes les longueurs d'onde du visible. En photocatalyse, aucun semi-conducteur ayant cette capacité n'a encore été développé. On pourrait donc remplacer notre EQE par une efficacité quantique interne (EQI, IQE en anglais) pour comparer les systèmes en fonction de leur gamme d'absorption :

$$EQI = \frac{Nombre\ d'électrons\ ayant\ servi\ à\ la\ formation\ de\ produits}{Nombre\ de\ photons\ incidents\ absorbables}$$

En effet en photocatalyse il n'est pas possible d'utiliser l'élément Si, à cause d'un taux de recombinaisons très élevé et de sa structure de bandes, cette dernière étant essentielle pour permettre les réactions photochimiques comme la photo-réduction du CO_2. L'objectif, qui n'a pas encore été atteint, est donc de développer des matériaux ayant des efficacités quantiques internes d'au moins 14,4 %. Hormis la méthanation, un autre procédé est prometteur, similaire à la photosynthèse et qui utiliserait l'eau comme

réducteur (source de proton). En s'affranchissant de l'étape de formation du réducteur H_2 par électrolyse de l'eau et en économisant l'énergie nécessaire à cette étape, l'utilisation directe de l'eau comme réducteur constituerait en effet un procédé renouvelable de production d'énergie appelé photosynthèse artificielle.

1.1.4.2 Conditions de structure de bandes du semi-conducteur

Pour réaliser la photo-réduction du CO_2 en présence d'eau, pour mimer le processus naturel de photo-synthèse, le choix du semi-conducteur est primordial car il doit répondre à plusieurs conditions[21]. Dans cette réaction, un apport de protons est nécessaire pour réaliser la réduction (Tableau .1). Le semi-conducteur doit donc catalyser l'étape d'oxydation de l'eau pour générer ces protons à partir de l'eau (équation 6).

Tableau 1.1 : Equations mises en jeu lors de la photo-réduction du CO_2 et le potentiel d'oxydoréduction associé à pH =7.

	Réaction	E^0 (V vs NHE) à pH = 7
1	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61
2	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.53
3	$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.48
4	$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
5	$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0.24
6	$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$	+0.81
7	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.41

En effet, d'un point de vue thermodynamique, l'enthalpie libre de la réaction de formation de CH_4 et O_2 à partir de CO_2 et H_2O, est largement positive (818 $kJ.mol^{-1}$). Cela signifie que la réaction n'est pas spontanée et qu'un apport en énergie apporté par les photons est nécessaire. Comme dans le cas du water-splitting (présenté précédemment), pour la photo-réduction du CO_2, le semi-conducteur doit répondre aux conditions de positionnement de ses bandes de conduction et de valence. La bande de conduction doit avoir une plus faible énergie par rapport au potentiel de réduction du CO_2 et la bande de valence, une plus grande énergie que le potentiel d'oxydation de l'eau. Ces conditions sont résumées dans la figure 1.13 en proposant seulement le cas de la réduction du CO_2 en CH_4. Pour les autres demi-réactions de réduction du CO_2 menant à d'autres produits, les conditions citées plus hauts doivent également être respectées. Par exemple, TiO_2 est un semi-conducteur dont la BV et la BC sont situées à 2,7 V et -0,5 V, respectivement, ce qui permet de réaliser la majorité des réactions présentées dans le tableau 1.1. Pour la suite, la bibliographie présentée sera focalisée sur le TiO_2.

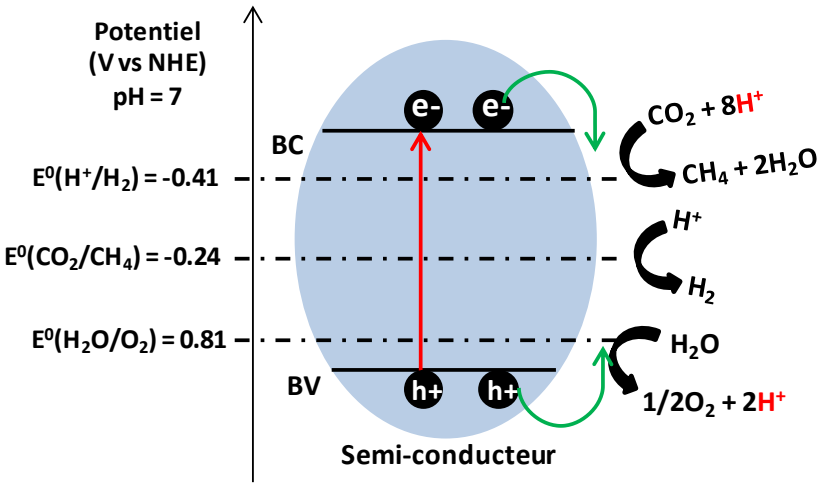


Figure 1.13 : Conditions nécessaires pour la photo-réduction du CO_2 en CH_4 en présence d'H_2O.

1.1.4.3 Sélectivité

Le proton issu de la photo-oxydation de l'eau est nécessaire pour réaliser la réduction, c'est-à-dire qu'il peut réagir directement (avec les électrons associés) avec le dioxyde de carbone pour former les produits carbonés dérivés (formaldéhyde, monoxyde de carbone, méthanol, méthane : équations de 1 à 5). Néanmoins, il peut également se recombiner (équation 7). Dans ce cas, le proton produit du H_2 et n'est pas utile à la valorisation de CO_2. Cette combinaison est d'autant plus facile d'un point de vue cinétique qu'elle ne nécessite que 2 électrons alors que la formation des produits d'intérêts de la réduction du CO_2 en nécessite 6 ou 8 (équations 4 et 5). Ainsi, même si les potentiels de réduction du CO_2 en méthanol ou méthane (équations 4 et 5) sont moins négatifs que les potentiels de réduction du proton (équation 7) et donc ces réductions plus favorables thermodynamiquement, ces réactions sont moins favorables cinétiquement. Cette compétition entre l'H_2 et les produits carbonés est rarement abordée dans la littérature. Les sélectivités mentionnées sont plutôt associées à celles des différents produits carbonés par rapport à la totalité des produits carbonés formés[76,77].

1.1.4.4 Adsorption des réactifs sur TiO_2 : CO_2 et H_2O

Parmi tous les matériaux recensés dans la littérature, le TiO_2 est un des semi-conducteurs les plus utilisés pour les applications de photocatalyse et notamment pour la photo-réduction du CO_2. Néanmoins, en plus de l'absorption exclusive du TiO_2 dans l'UV et de la limitation due à la recombinaison des charges photo-générées, le TiO_2 a également une capacité d'adsorption du CO_2 relativement faible[78].

Des études récentes s'intéressent à la possibilité d'améliorer les propriétés d'adsorption du CO_2 en utilisant des structures défectives de TiO_2[78]. Dans les structures nanométriques, les défauts sont

principalement des défauts ponctuels de surface et des défauts de volume[79]. Il a été montré que plus la quantité de défauts sur TiO_2 est importante, plus l'activité photocatalytique augmente[80]. Comme on l'a vu dans les parties précédentes, cela peut s'expliquer par le fait que certains défauts affectent la structure de bande du TiO_2 et donc ses propriétés d'absorption ou par le fait que les défauts en surface ou en volume améliorent la séparation des charges[81]. Cependant, les défauts du TiO_2 changent aussi ses propriétés d'adsorption et de désorption ce qui influe considérablement sur l'activité photocatalytique, notamment dans le cas de la photo-réduction du CO_2[82,83]. Parmi les défauts ponctuels présents dans le TiO_2, on retrouve les lacunes en oxygène V_O qui sont les plus étudiées, les Ti interstitiels, les lacunes en Ti, les impuretés et les défauts créés par des interfaces.

Les lacunes en oxygènes V_O sont formées lorsqu'un atome d'oxygène est éjecté de la maille du TiO_2. Cela induit un excès d'électrons qui vont alors remplir les états vides des ions Ti^{4+} pour former des espèces Ti^{3+}. Il existe différentes méthodes pour élaborer des TiO_2 déficients en oxygène. La plus efficace et la plus utilisée consiste à traiter thermiquement le matériau sous gaz inerte ou réducteur. Ainsi, des traitements thermiques (220 °C) sous H_2 ou sous He sont souvent utilisés pour produire des TiO_2 à fort taux de lacunes en oxygène V_O[84,85]. Pour étudier la localisation et la densité de lacunes en oxygène, des techniques de caractérisations particulièrement fines doivent être utilisées comme, par exemple, la microscopie à effet tunnel (STM en anglais)[86,87]. En effet, cette technique permet d'obtenir une résolution de l'ordre de 0,1 nm en déplacement latéral, 0,01 nm en profondeur et peut donc être utilisée non seulement pour observer les défauts, mais également pour suivre des réactions se déroulant sur ou proche du défaut. Ainsi, des chercheurs ont observé des lacunes en oxygène et leur diffusion sur une surface (110) de TiO_2[88]. En effet, en exposant la surface à un gaz d'O_2, ils ont enregistré la diffusion des lacunes en oxygène V_O sur la maille de TiO_2, comme le montrent les images consécutives B et C (figure 1.14) extraites de la vidéo réalisée par les auteurs. La dernière image est la soustraction de l'image C à l'image B. Les points brillants étant les anciennes positions des V_O et les points noirs les nouvelles positions, on peut clairement voir la diffusion des V_O (et donc la migration des atomes d'oxygène sur les lacunes). Il est également possible d'utiliser des techniques telles que la spectrométrie photo-électronique à rayon X[89] (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS en anglais), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier[90] (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR en anglais), la photoluminescence[91] ou encore la spectroscopie Raman[92]. Une autre technique appelée « Positron annihilation lifetime spectra » PALS[93], traduite en français par spectroscopie d'annihilation de positrons, qui consiste à étudier l'interaction entre positrons et électrons, permet d'obtenir des informations de taille, de densité et de localisation des défauts[94]. Enfin, il est également possible d'utiliser la résonance paramagnétique électronique pour identifier des lacunes en oxygène, grâce aux propriétés paramagnétiques des électrons appariés des V_O[95].

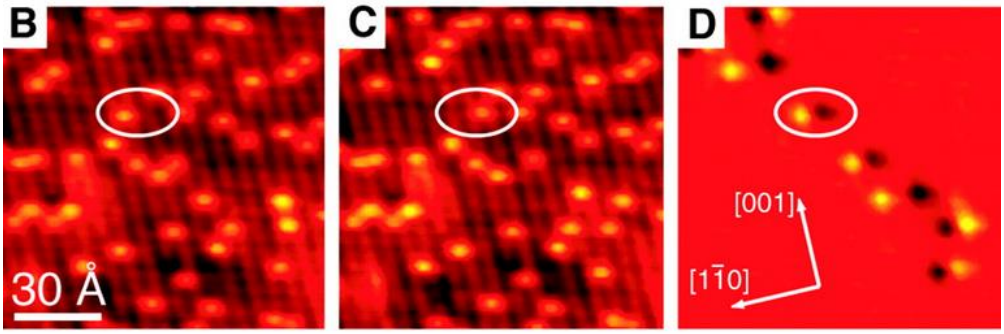


Figure 1.14 : (B et C) Images consécutives obtenues par microscopie à effet tunnel montrant la diffusion des lacunes en oxygènes V_O. (C) Image représentant la soustraction de l'image C à B, les points noirs indiquent les nouvelles positions des V_O[88].

Le CO_2 est une molécule relativement stable et inerte chimiquement[96]. La liaison double C=O est plus dure à casser (750 kJ.mol^{-1}) qu'une liaison C-H (430 kJ.mol^{-1}) ou encore C-C (336 kJ.mol^{-1})[97]. De plus, on sait que les enthalpies libres de transformation de CO_2 en CH_4 ou autres hydrocarbures sont positives. Une étape d'activation, représentée par l'étape d'adsorption, est nécessaire avant la réduction du CO_2 par les charges photo-générées du semi-conducteur. Des études de microscopie par effet tunnel (STM) ont montré la faible adsorption de CO_2 sur les surfaces sans aucun défaut[98]. En revanche, ces mêmes études ont montré une forte liaison entre le CO_2 et les V_O. D'autres études STM[99], ainsi que des calculs théoriques[100,101], sont venus confirmer la meilleure adsorption du CO_2 lorsque les surfaces ont des défauts tels que des V_O et des Ti^{3+}. Les calculs ont notamment montré que l'adsorption de CO_2 sur V_O est thermodynamiquement favorable [92]. Les V_O sont particulièrement intéressantes[102,103], elles seraient oxydées (et donc comblées) par le CO_2 indiquant ainsi que ce dernier a bien été réduit[104]. En effectuant des calculs sur différentes configurations d'adsorption, il semblerait que la configuration la plus stable corresponde à un atome O du CO_2 adsorbé sur une V_O et un atome C adsorbé sur l'O voisin de la V_O [105]. Enfin, un groupe de chercheurs a synthétisé un $Ti^{18}O_2$ isotopiquement pur par hydrolyse avec de l'eau oxygénée, et est venu confirmer le rôle crucial des V_O en décrivant le processus d'adsorption de $C^{16}O_2$ sur $Ti^{18}O_2$ traité thermiquement comme ceci : $C^{16}O_2$ + V_O-Ti-^{18}O -> Ti-^{18}OC^{16}O^{16}O[106] par spectroscopie Raman et par FTIR.

L'adsorption de H_2O est également un paramètre important puisque H_2O doit être oxydé pour apporter les ions H^+ nécessaires à la réduction du CO_2. Une ancienne étude a montré que H_2O s'adsorbait beaucoup mieux sur un TiO_2 présentant un nombre élevé de défauts de surface (traité thermiquement sous vide) que sur un TiO_2 sans défauts[107] (traité thermiquement sous O_2). Des calculs théoriques[108] et des études STM[109] ont par la suite montré que les défauts, et notamment les V_O, permettent la dissociation de H_2O à la surface de TiO_2. Le mécanisme proposé est alors une adsorption de H_2O dans les V_O où elle se dissocie en

fragments OH et H, le fragment OH comble la V_O et l'autre fragment H se fixe à un autre O pour former un deuxième groupe OH.

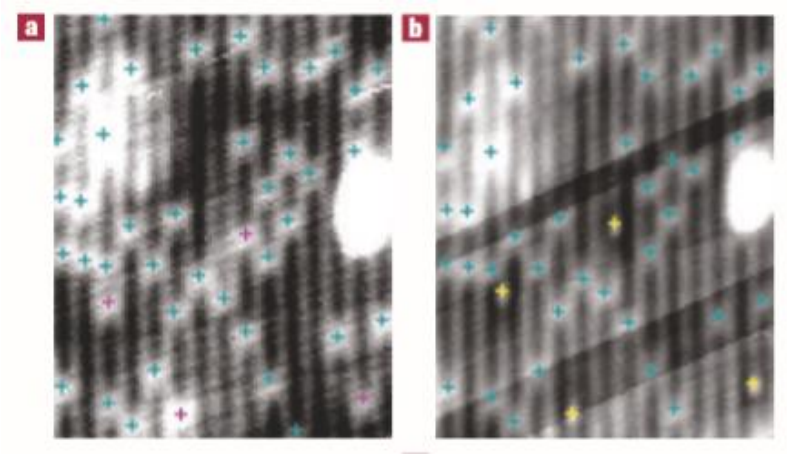


Figure 1.15 : Images STM (100 A X 120 A) d'une surface de TiO_2(110) avant (a) et après (b) exposition à 0.6L de O_2. Les points brillants marqués de croix bleues représentent les lacunes en oxygène V_O. Les croix violettes sur a) correspondent à 4 V_O qui n'apparaissent pas sur l'image b). Les points brillants qui apparaissent sur les lignes brillantes adjacentes au V_O dans a) sont marqués par des croix jaunes dans b).

Cette même étude STM a également remis en cause les résultats de la référence **88** (figure 1.14) affirmant une diffusion des V_0 sous exposition d'O_2. On peut voir sur la figure 1.15 que les V_O représentées par les croix bleues restent aux mêmes positions après une exposition à O_2. Un débat semble animer la communauté de spécialistes à propos du mécanisme de diffusion des V_O.

Enfin, des expérimentations de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse (DRIFT) ont été menées sur des TiO_2 de phases cristallines différentes, à savoir 100 % anatase (TiA), 100 % rutile (TiR) et 100 % brookite (TiB) sous flux de H_2O et CO_2 et sous irradiation UV[110]. Chaque TiO_2 a également été traité thermiquement sous He pour accroître le nombre de lacunes en oxygène V_O. Cette étude montre tout d'abord que le traitement thermique permet d'augmenter plus efficacement le taux de V_O dans le cas des TiO_2 100 % anatase et 100 % brookite. De plus, les auteurs ont démontré que le V_O ainsi que les autres défauts permettent d'accroître la dissociation d'H_2O à la surface et l'adsorption de CO_2 sous forme $CO_2^{\bullet -}$ et HCO_3^- qui sont des intermédiaires réactionnels supposés pour la réduction du CO_2. Il a également été montré que l'adsorption des TiO_2 riches en défauts augmente lors d'une irradiation sous UV, ce qui peut être attribué à la formation de lacunes photogénérées[111,112]. Les auteurs ont finalement testé chaque échantillon en photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O (figure 1.16). On peut voir que les productions de CO et CH_4 sont bien plus importantes dans le cas des TiO_2 riches en défauts (traités thermiquement sous He) et notamment pour les phases anatase et brookite. On remarque également que parmi les échantillons non traités, c'est le TiO_2 anatase qui est le plus performant et présenterait donc le plus grand nombre de défauts de surface et/ou la plus grande capacité à produire des défauts sous irradiation.

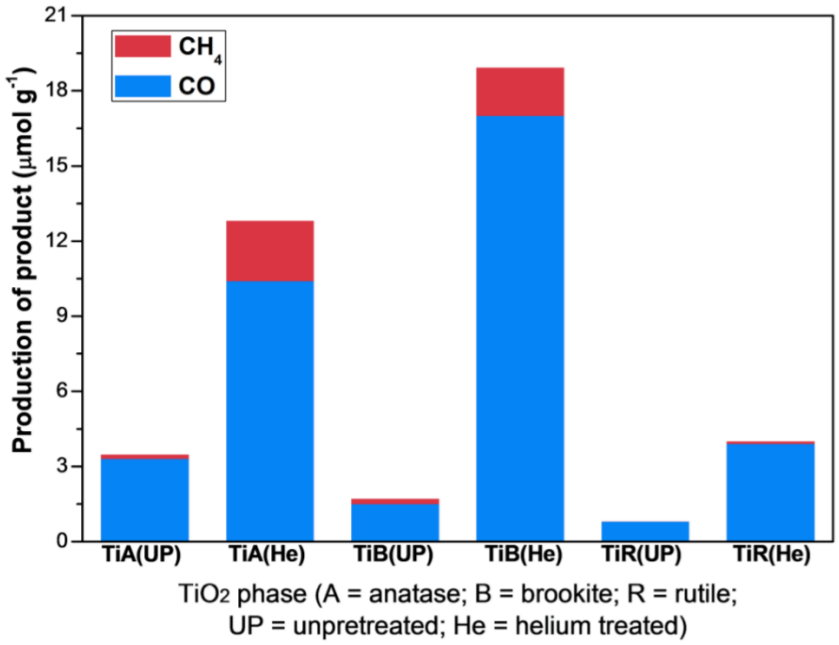


Figure 1.16 : Production de CO et CH_4, de trois TiO_2 de phases cristallines différentes (rutile, anatase et brookite) non traités et traités thermiquement sous He, sur une période d'illumination de 6h [102].

Il est également possible de combiner le TiO_2 avec des adsorbants[113] ou encore des « Metal-Organic Frameworks »[114,115] (MOFs) afin d'améliorer les capacités d'adsorption du système global. Dans le cas de l'utilisation d'adsorbants, la chimie de surface de l'adsorbant et de l'adsorbat est importante. Yang et *al.* ont par exemple montré que le charbon actif est un adsorbant efficace pour la rhodamine B, grâce à son grand nombre de sites acides[116]. Plus généralement, l'adsorption d'espèces cationiques est améliorée lorsque l'on utilise des adsorbants dont les sites acides sont chargés négativement et vice versa[117-119]. L'utilisation des MOFs permet de tirer avantage de leur grande porosité et de leur grande surface spécifique pour accumuler plus de molécules de CO_2[120] et ainsi bénéficier d'un réservoir de molécules de CO_2 qui pourraient migrer à la surface du TiO_2 pour réagir.

1.1.4.5 Mécanismes proposés pour la photo-réduction du CO_2 par l'eau sur TiO_2

La connaissance des mécanismes d'adsorption d'H_2O et CO_2 à la surface de TiO_2 permet aux scientifiques de proposer des mécanismes globaux de photo-réduction du CO_2 en CH_4 ou CO. Les auteurs de l'étude présentée précédemment[110] ont exposé deux possibilités de mécanisme en fonction de la phase cristalline anatase ou brookite du TiO_2 (figure 1.17). Les mécanismes, appuyés par des expérimentations DRIFT, proposent une oxydation de H_2O et une formation de $CO_2^{\bullet-}$ via Ti^{3+}. Le $CO_2^{\bullet-}$ formé peut ensuite réagir avec les lacunes en oxygène V_O pour former CO, ou suivant d'autres réactions pour former des intermédiaires réactionnels à la formation de CH_4. Dans le cas d'un TiO_2 brookite, un deuxième mécanisme est proposé mettant en jeu la réduction de CO_2 en HCOOH et la réduction de $CO_2^{\bullet-}$ en HCOOH. Le HCOOH formé est ensuite dissocié en CO et H_2O ; le CH_4 quant à lui, est formé par réduction de HCOOH ou CO.

Phase	CO_2 photoreduction with H_2O vapor			
Defective TiO_2 anatase and brookite	$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH\bullet$	(1)	$CO_2 + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}–CO_2^-$	(2)
	$OH\bullet + CO_2^- \rightarrow HCO_3^-$	(3)	$CO_2^- + H^+ + e^- \rightarrow CO + OH^-$	(4)
	$CO_2^- + CO_2^- \rightarrow CO + CO_3^{2-}$	(5)	$CO_2^- + [Ti^{3+}–V_O–Ti^{4+}] \rightarrow CO + [Ti^{4+}–O^{2-}–Ti^{4+}]$	(6)
	$CO, HCO_3^-, HCOOH \xrightarrow{e^-} C_{(ads)}\bullet \xrightarrow{H\bullet} CH_3\bullet \xrightarrow{H\bullet} CH_4$			(7)
Defective TiO_2 brookite	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	(8)	$CO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow HCOOH$	(9)
	$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$	(10)	$CO, HCOOH \xrightarrow{e^-, H^+} CH_4$	(11)

Figure 1.17 : Mécanismes de formation de CO et CH_4 par photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O dans le cas de TiO_2 lacunaire en oxygène Anatase et Brookite[110].

Une autre étude menée par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est venue confirmer la dynamique de CO_2 à la surface de TiO_2 et a permis de proposer un mécanisme d'adsorption comportant la même étape d'adsorption du CO_2 en $CO_2^{\bullet-}$ [121] :

$$Ti^{3+} + (CO_2)_{ad} \rightarrow Ti^{4+} + (CO_2^{-\bullet})_{ad}$$
$$Ti^{3+} + (CO_2^{-\bullet})_{ad} + H^+ \rightarrow Ti^{4+} + (HCO_2^-)_{ad}$$

Cette étape d'adsorption du CO_2 semble faire consensus parmi la communauté, néanmoins, le reste du mécanisme et notamment les intermédiaires réactionnels nécessaires à la formation de CO ou de CH_4 demeurent encore au centre des débats. Strunk et *al.* ont utilisé la spectroscopie infrarouge in situ pour étudier la photo-réduction du CO_2 et ont émis des hypothèses quant aux intermédiaires réactionnels pouvant amener à la formation de CO ou CH_4[122]. Ils ont supposé que des intermédiaires C_1 tels que CO, qui selon les auteurs, ne réagit pas du tout à la surface de TiO_2, l'acide formique, le formaldéhyde et le méthanol ne sont pas impliqués dans la formation de CH_4 à partir du CO_2. Néanmoins, des intermédiaires réactionnels C_2 contenant des groupes méthyle, comme l'acide acétique et l'acétaldéhyde, peuvent permettre la formation de CH_4 lorsqu'ils se décomposent selon les réactions ci-dessous :

$$h^+ + CH_3COOH \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2 + H^+$$
$$h^+ + CH_3CHO \rightarrow CH_3^\bullet + CO + H^+$$
$$CH_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow CH_4$$

Concernant la formation de CO, les auteurs supposent que des intermédiaires C_2 tels que l'éthanedial ($C_2H_2O_2$) ou encore l'acide glyoxylique pourraient intervenir dans la formation de CO selon les équations suivantes :

$$HOOC\text{-}CHO + 2\ h^+ \rightarrow CO_2 + CO + 2\ H^+$$
$$OHC\text{-}CHO + 2\ h^+ \rightarrow 2\ CO + 2\ H^+$$

Ces intermédiaires réactionnels sont formés à partir de $CO_2^{\bullet -}$ et $^{\bullet}CHO$ selon les équations suivantes :

$$CO_2^{\bullet -} + {}^{\bullet}CHO + H^+ \rightarrow HOOC\text{-}CHO$$
$$2\ {}^{\bullet}CHO \rightarrow OHC\text{-}CHO$$

Néanmoins, aucun mécanisme n'a encore été prouvé et approuvé. En effet, une revue de plusieurs études[123] suggère deux grandes voies de formation du méthane : l'une avec CO comme intermédiaire réactionnel, l'autre avec l'acide méthanoïque et le formaldéhyde comme intermédiaires réactionnels selon les mécanismes exposés en figure 1.18. Des investigations ont également été menées sur des matériaux à base de TiO_2 sur lesquels ont été déposées des nanoparticules de Cu[124]. Les auteurs ont étudié le mécanisme de photo-réduction du CO_2 en CO ainsi que le mécanisme de la désactivation des échantillons, observée lors des tests grâce à des caractérisations XANES/EXAFS couplées à des analyses DRIFT. Ces 2 mécanismes sont présentés sur la figure 1.19, pour différents échantillons ayant été traités thermiquement (sous air ou sous H_2) et présentant donc des particules de Cu ayant des degrés d'oxydation différents. D'après les auteurs, la désactivation serait due à une oxydation des Cu^+ mais également à une disparition des sites TiO_3^+-OH. Ils reconnaissent également le rôle apparent des lacunes en oxygène, qui pourraient être à l'origine de la désactivation.

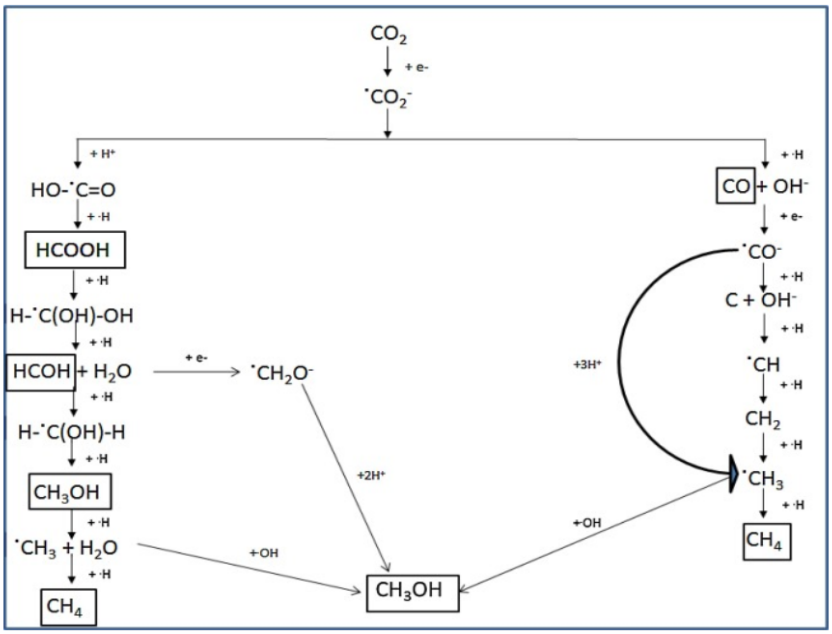


Figure 1.18 : Chemins possibles de formation de CH_4 par photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O[123].

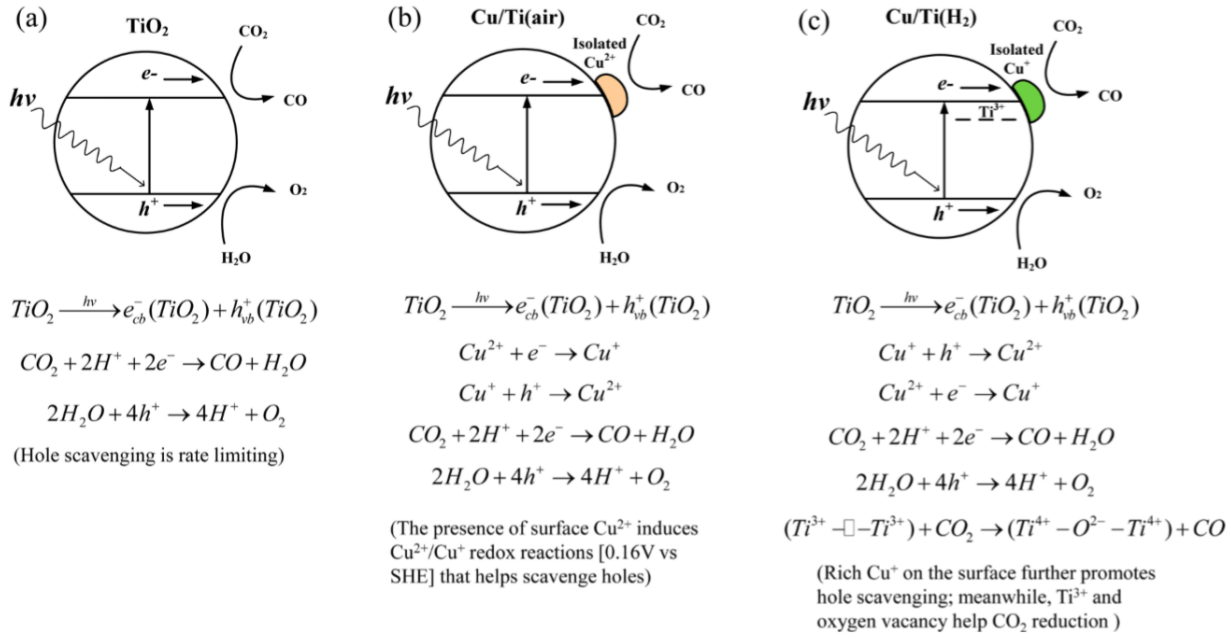


Figure 1.19 : Mécanismes proposés pour la photo-réduction du CO_2 en CO en présence d'H_2O pour (a) TiO_2 seul (b) Cu/TiO_2 traité thermiquement sous Air à 400°C pendant 2h et (c) Cu/TiO_2 traité thermiquement sous H_2 à 200°C pendant 1h[124].

1.1.4.6 Paramètres influençant la réaction

Différents paramètres liés au matériau lui-même ou aux conditions de tests ont été étudiés dans la littérature pour comprendre leur influence sur l'activité photocatalytique obtenue en photo-réduction du CO_2[125]. Généralement, la photo-réduction du CO_2 est effectuée à température ambiante, le but étant de ne pas apporter d'énergie autre que l'énergie photonique. Cependant, une amélioration de l'activité photocatalytique serait possible lorsque la température est plus élevée grâce à une augmentation de la fréquence de collisions des molécules et intermédiaires réactionnels et à une agitation thermique permettant une meilleure diffusion des molécules tout le long du lit catalytique[126]. Hermann *et al*. estiment que la gamme de température optimale se situe entre 20 et 80°C[127], au-delà de ces limites l'activité photocatalytique chute drastiquement. L'adsorption exothermique des réactifs serait l'étape limitante lorsque la température approche le point d'ébullition de H_2O. Un groupe de chercheur a étudié l'influence de la température en photo-réduction du CO_2 sur des composés à base de TiO_2 déposés sur des supports de type zéolithes[128]. Ils ont observé une augmentation de la production de CH_4, CO et CH_3OH sous irradiation UV lorsque la température augmente de 275 K (2 °C) à 323 K (50 °C). Saladin *et al*. ont observé la même tendance sur des composés de TiO_2 P25[129]. Ils ont montré que la production de CH_4 augmente lorsque la température augmente de 20 °C à 200 °C, comme le montre la figure 1.20. Ils ont effectué des calculs théoriques montrant qu'au-delà de cette limite de 200 °C, l'activité photocatalytique ne devrait plus être améliorée les réactifs ne s'adsorbant plus à la surface. Ils ont également spéculé sur l'importance d'une activation thermique, notamment pour la désorption des produits, qui jouerait un rôle important sur

l'accroissement de l'activité jusqu'à 200 °C, la désorption des produits étant facilitée lorsque la température est augmentée.

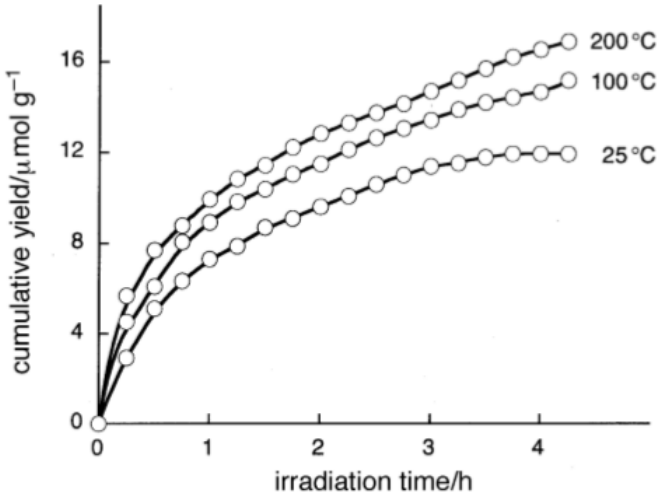


Figure 1.20 : Influence de la température sur la production de CH_4 par photo-réduction du CO_2 avec TiO_2 (Degussa P25)[129].

Ces résultats ont été montrés pour des systèmes testés dans des pilotes de photo-réduction en phase gaz. Il semblerait que cette influence de la température ne soit pas vérifiée dans le cas de tests de photo-réduction en phase liquide. Kaneco *et al.* ont en effet observé que la température ne semble pas impacter l'activité photocatalytique du TiO_2[130]. Ils ont effectué différents tests à différentes températures (35, 40, 45 et 50 °C) et ont déterminé que la production de leur produit de réaction, l'acide formique, reste constante pour toutes ces températures. Koci et *al.*[126] sont venus confirmer ces résultats en phase liquide, en étudiant une élévation de température de 10°C, passant les conditions de test de 25 °C à 35 °C. Ils n'ont relevé aucune augmentation de la production d'hydrocarbures, produits de la réaction de réduction du CO_2. L'impact de la température dans le cas de test photocatalytique en phase liquide semble donc être différent de la phase gaz.

Il a été montré que l'activité photocatalytique est améliorée lorsqu'on augmente la pression en CO_2 du système[126]. Mitzuno *et al.* ont étudié l'effet de la pression en CO_2 vis-à-vis de la photo-réduction en phase liquide avec TiO_2 dispersé dans un mélange $H_2O/NaOH$[131]. Ils ont montré que la production de CH_4 augmente comme la plupart des autres produits obtenus, lorsque la pression passe de la pression ambiante (atmosphérique 100 kPa) à 2500 kPa. Ils ont également montré qu'à partir d'une pression de 1500 kPa, des produits C_2 tels que CH_3CHO (acétaldéhyde) et $C_2H_5O_2$ (éthanol) sont formés. Ils ont conclu que l'augmentation de l'activité photocatalytique avec l'augmentation de la pression en CO_2 est due à une meilleure disponibilité du CO_2, dont le nombre de moles augmente à la surface du TiO_2. Koci *et al.* sont arrivés aux mêmes conclusions lors de leurs tests en phase liquide[126]. Ils ont observé une augmentation de la

production de CH_4 passant de 2,75 µmol.g^{-1} à 4,5 µmol.g^{-1} lorsque la pression en CO_2 augmente de 120 kPa à 140 kPa.

Les paramètres liés à la structure du TiO_2 sont également déterminants pour les réactions photocatalytiques et notamment la taille des particules de TiO_2, comme cela a déjà été décrit (Partie 1.1.2.1). En effet, la taille des particules influe sur la surface spécifique de la nanostructure qui est un paramètre clé pour l'adsorption des réactifs. Les nanostructures à haute surface spécifique qui possèdent donc un rapport de surface sur volume élevé, sont également intéressantes pour leur faible indice de réfraction (étant le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans le milieu) et la rapidité de transfert des charges photo-générées[132,133]. Koci *et al.* ont étudié l'influence de la taille des nanoparticules de TiO_2 anatase sur la photo-réduction du CO_2[134]. La figure 1.21 expose les résultats qu'ils ont obtenus. On peut voir que les rendements de production de CH_4 et CH_3OH augmentent lorsque la taille de TiO_2 augmente de 4,5 nm à 14 nm et diminuent ensuite. Ils ont ainsi observé que la taille des nanoparticules de TiO_2 permettant d'avoir la meilleure activité photocatalytique, dans leurs conditions, est de 14 nm.

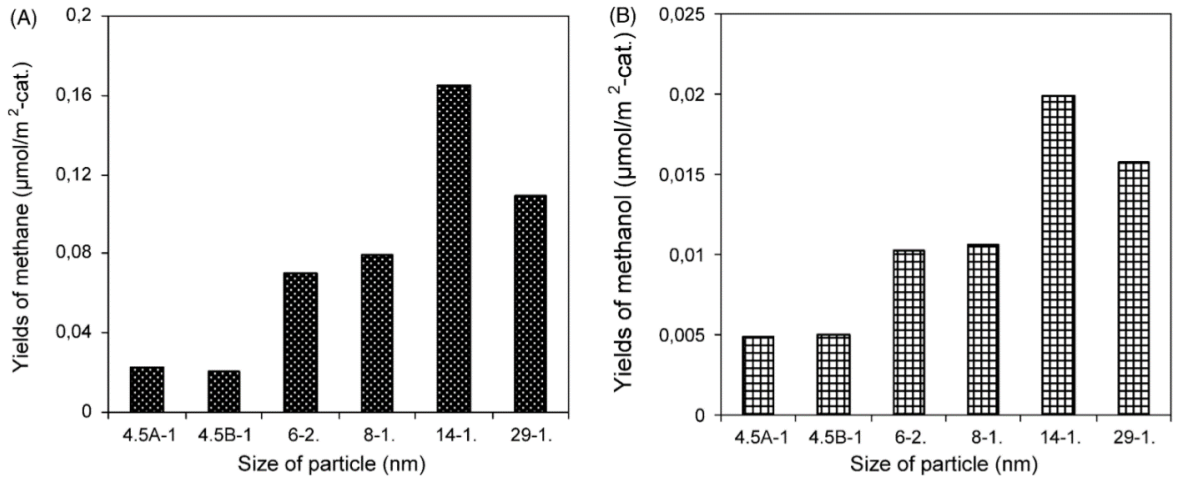


Figure 1.21 : Production de (a) CH_4 et de (b) CH_3OH par photo-réduction du CO_2 en fonction de la taille des nanoparticules de TiO_2 anatase [134].

Pour réaliser la photo-réduction du CO_2, un apport en protons est requis, un second réactif est donc nécessaire. Le réactif usuel pour mimer la photosynthèse naturelle est H_2O qui peut être oxydée et produire les H^+ nécessaires[135]. Néanmoins, la faible dissolution du CO_2 dans H_2O (2 g.L^{-1}) est un désavantage important pour les tests en phase liquide[136]. Par ailleurs, le processus de water-splitting étant cinétiquement plus favorable que la réduction de CO_2, il entre en compétition avec la photo-réduction du CO_2, d'autant plus en phase liquide. Une étude de l'influence du ratio H_2O:CO_2, avec TiO_2 déposé sur du verre Vycor poreux, est présentée en figure 1.22[128].

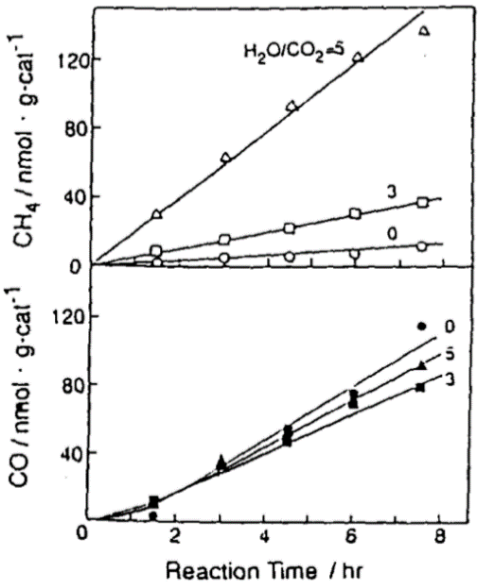


Figure 1.22 : Production de CH_4 (haut) et de CO (bas) en fonction du temps par du TiO_2 déposé sur du verre Vycor poreux. Les chiffres représentent les ratios $H_2O:CO_2$[128].

On voit que lorsque ce ratio augmente, la production en CH_4 augmente, ce qui n'est pas le cas pour la production de CO. Néanmoins, les auteurs nuancent leurs résultats en indiquant que l'influence du ratio $H_2O:CO_2$ dépendrait du type de support utilisé pour déposer le TiO_2. En effet, des études plus récentes se sont intéressées à des ratio $H_2O:CO_2$ beaucoup plus faibles (entre 0 et 1) et ont observé qu'une production optimale de CH_4 est obtenue pour un ratio $H_2O:CO_2$ = 1/1,5 dans le cas d'un matériau In(10%)/TiO_2[494] et $H_2O:CO_2$ = ½ dans le cas du TiO_2[495]. Cette amélioration de la production de CH_4 est attribuée à une adsorption favorisée de CO_2 lorsqu'on augmente sa concentration relative[495].

L'utilisation d'autres composés seuls ou associés à l'eau a également été étudiée, comme C_3H_7OH, H_2 ou encore NH_3[137-140]. Koci *et al* [126] ont utilisé des solutions de NaOH et ont observé que cela permet non seulement d'améliorer la solubilité du CO_2 mais également d'accroître les performances photocatalytiques. Liu *et al* ont étudié l'influence de différents solvants sur la photo-réduction de CO_2 avec un catalyseur CdS[137]. Ils ont montré que des solvants à faible constante diélectrique, tels que CCl_4 (tétrachlorméthane) et CH_2Cl_2 (dichlorométhane), induisent une meilleure adsorption de CO_2 sous forme $CO_2^{\bullet-}$ à la surface du photocatalyseur. Les solvants ayant des constantes diélectriques plus grandes, comme H_2O, induisent une stabilisation de $CO_2^{\bullet-}$ qui s'adsorbe donc moins bien sur la surface du photocatalyseur. Ces résultats indiquent donc que lorsque la constante diélectrique du milieu augmente, il y a de moins en moins de CO_2 qui est photo-réduit.

1.1.4.7 Systèmes utilisés pour la photo-réduction du CO_2

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.1.4.2, le photocatalyseur utilisé pour réaliser la photo-réduction du CO_2 doit répondre à certaines conditions en terme de structure de bandes afin de permettre les réactions. La figure 1.23 montre un panel des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse en indiquant la position de leurs bandes de valence et de conduction ainsi que les potentiels de réduction du CO_2 et d'oxydation de H_2O[141]. Les semi-conducteurs sur la gauche de la délimitation ont un alignement de bandes favorable à la photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O et les semi-conducteurs à droite ont un alignement ne permettant pas les réactions.

Le photocatalyseur, qui est souvent TiO_2, peut être synthétisé en poudre ou films et peut être déposé, par dip-coating ou spin-coating sur des supports tels que du verre[142], des monolithes[143,144], de la silice[145], des zéolithes[146], de la kaolinite[147] ou encore de la montmorillonite[148]. Déposer le photocatalyseur sur un support permet de développer une plus grande surface spécifique, donc une meilleure adsorption des réactifs et un meilleur transfert de masse[142]. Le type de support peut également influer sur la sélectivité de la réaction de photo-réduction du CO_2[142-148].

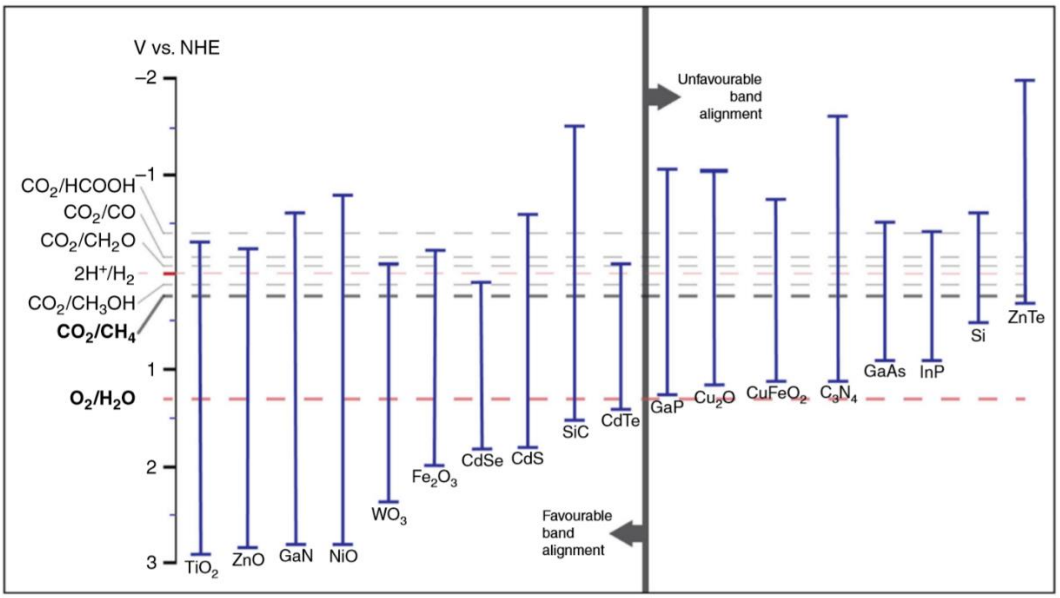


Figure 1.23 : Position des bandes de conduction et de valence d'un panel de semi-conducteurs et des potentiels d'oxydoréduction d'H_2O et CO_2 à pH = 0 [123].

Il est également possible de construire différentes architectures de systèmes pour la photo-réduction du CO_2, trois des architectures principales ainsi que la photosynthèse naturelle sont représentées sur la figure 1.24. La première architecture, la plus simple à mettre en œuvre, est la photo-réduction mettant en jeu un seul semi-conducteur répondant aux conditions de structure de bandes pour réduire le CO_2 et oxyder H_2O. Comme nous l'avons vu au cours de cette partie concernant la photo-réduction du CO_2, TiO_2 est le semi-

conducteur le plus utilisé[21,149-151]. Cette première architecture est souvent complétée par des nanoparticules métalliques déposées à la surface du semi-conducteur pour venir améliorer ses performances (Partie 1.1.2.1)[152-155]. Bien évidemment, il est également possible d'utiliser d'autres semi-conducteurs adaptés[21] comme par exemple CdS[156] ou CdSe[157]. La deuxième architecture met en jeu l'hétérojonction de deux semi-conducteurs[158,159]. Ce type de structure a déjà été discuté (Partie 1.1.2.1), il permet d'élargir la gamme d'absorption du système global et d'améliorer la séparation des charges[160].

Enfin, la dernière architecture est appelée schéma en Z et consiste également à associer deux semi-conducteurs[161]. Dans ce cas, comme pour les hétérojonctions, chaque semi-conducteur effectue un seul type de réaction, c'est-à-dire qu'un semi-conducteur est chargé d'oxyder et l'autre est chargé de réduire. Néanmoins, la différence vient du fait que dans un schéma en Z les réactions d'oxydation sont réalisées par le semi-conducteur qui possède la BV la plus faible en énergie et les réactions de réduction par le semi-conducteur qui possède la BC la plus haute en énergie. Cette structure est appelée schéma en Z car il évoque les chemins énergétiques suivis par les électrons des systèmes. Typiquement on utilise un semi-conducteur avec une bande de conduction haute pour la réduction et un semi-conducteur avec une bande de valence très basse pour l'oxydation (Figure 1.24). Cette architecture se veut le biomimétique du processus de photosynthèse naturelle.

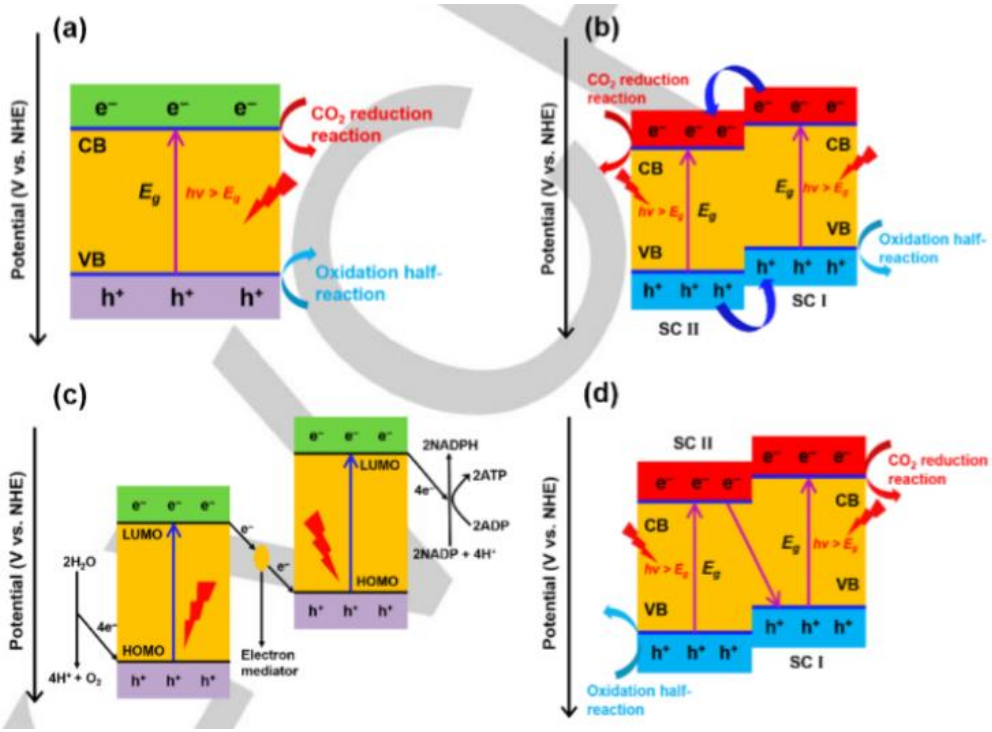


Figure 1.24 : Représentations schématiques de la photo-réduction du CO_2 avec (a) un semi-conducteur seul, (b) une hétérojonction de deux semi-conducteurs, (c) en photosynthèse naturelle et (d) un schéma en Z avec deux semi-conducteurs [143].

La figure 1.25 montre un panel de semi-conducteurs avec leur structure de bande associée, les semi-conducteurs sur la gauche effectuent les réactions d'oxydation et les semi-conducteurs à droite les réactions de réduction.

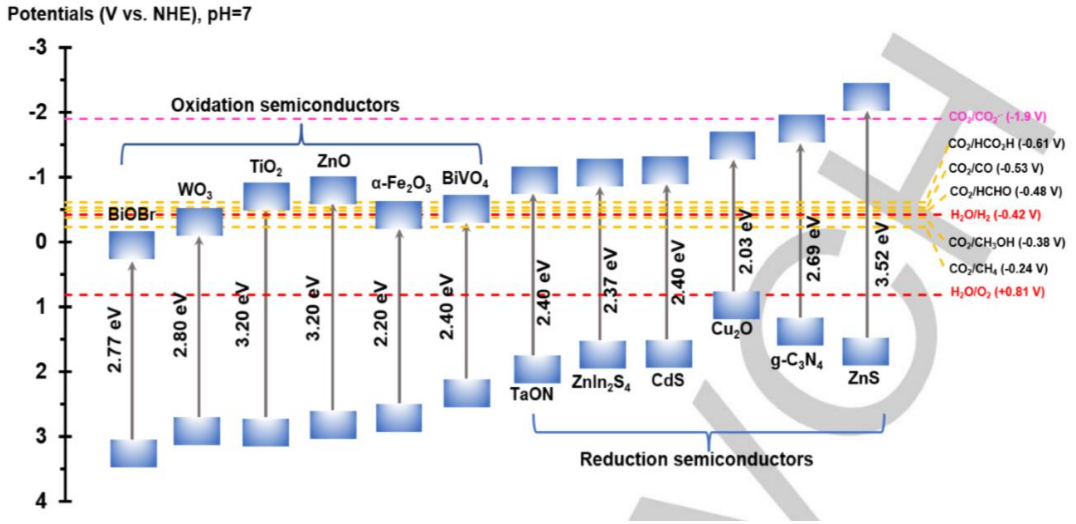


Figure 1.25 : Position des bandes de conduction et de valence d'un panel de semi-conducteurs utilisés pour les systèmes à schéma en Z et des potentiels d'oxydoréduction d'H_2O et CO_2 à pH = 7 [161].

La structure de type schéma en Z permet d'améliorer la séparation des charges photo-générées, l'adsorption compétitive des réactifs et plus généralement les propriétés d'oxydo-réduction du système et donc le rendement photocatalytique global. Dans certains cas, des donneurs et des accepteurs d'électrons sont utilisés pour effectuer la médiation d'électrons entre les semi-conducteurs, on parle alors de schéma en Z indirect[162-164]. Dans le cas contraire, on parle de schéma en Z direct[165-167].

1.2 Propriétés plasmoniques des métaux

1.2.1 Le plasmon de surface

Le plasmon de surface (souvent utilisé de manière simplifiée par « effet plasmonique ») est souvent décrit comme l'interaction de certaines nanoparticules métalliques avec la lumière à une longueur d'onde spécifique, mais il s'agit d'un abus de langage qui peut porter à confusion. Pour décrire précisément ce phénomène et les propriétés qui en découlent, il convient de revenir sur l'origine et l'évolution de la compréhension du phénomène depuis sa découverte. C'est ce à quoi sera consacrée cette partie qui mentionnera également les calculs théoriques liés au plasmon de surface. Tout d'abord, l'effet plasmonique peut être défini de manière simplifiée comme étant un phénomène dû à l'interaction d'un métal avec la lumière dans un milieu diélectrique.

1.2.1.1 Découverte du plasmon de surface

La découverte de l'effet plasmonique commence en 1902 lorsque Wood[168,169], en projetant de la lumière polarisée sur un réseau de diffraction à dos métallique, remarque pour la première fois la présence de fines bandes sombres. Malgré des spéculations sur l'interaction de la lumière avec le métal, il ne peut expliquer le phénomène. C'est Rayleigh[170] en 1907 qui fournit la première explication théorique fondée sur l'expansion du champ électromagnétique en termes d'ondes sortantes. Il constate que le champ diffusé est singulier pour certaines longueurs d'ondes. Il a ensuite constaté que ces longueurs d'ondes, appelées par la suite longueurs d'ondes de Rayleigh, correspondent aux anomalies de Wood. Il a finalement fallu attendre les années 70 pour que l'on appelle ce phénomène « plasmon ».

Avant cela, en 1938, Fano[171] montre que les anomalies de Wood s'associent aux ondes de surface supportées par le réseau. Il décrit également ces ondes électromagnétiques surfaciques de type évanescentes, c'est-à-dire planes et dont l'amplitude correspondante diminue exponentiellement avec la distance à la source. Dans les années 50, la spectroscopie de perte d'énergie est découverte et va permettre d'apporter de nouvelles données pour décrire le plasmon de surface. Cette technique consiste à analyser la perte d'énergie d'un faisceau d'électrons monocinétique envoyé sur l'échantillon. Elle permet de mieux comprendre le comportement des électrons libres d'un métal aussi appelé gaz d'électrons et apparenté à un plasma[172]. Bohm et Pinès, à cette époque, mènent des études théoriques basées sur les interactions Coulombiennes pour expliquer un comportement collectif des électrons libres des métaux. Lors des analyses de spectroscopie de perte d'énergie, ils suggèrent alors que les pertes d'énergie[173] observées sont dues à l'excitation d'électrons conducteurs de l'échantillon. Ces derniers présentent un comportement collectif qui se manifeste sous forme d'oscillations organisées appelées oscillations de plasma[174-176]. D'autres études montrent ensuite qu'une partie du champ électrique de restauration, résultant de l'oscillation collective, s'étend au-delà des limites de l'échantillon[177]. Par conséquent, la présence de tout contaminant à la surface affecte l'oscillation du plasma de surface. Finalement, le terme plasmon[178] ou plasmon de surface est utilisé dans les années 70 et tire ses racines directement du terme oscillation de plasma, le plasmon de surface étant la quantification des oscillations de plasma.

Le plasmon de surface, qui intervient donc à l'interface métal/milieu diélectrique, représente les oscillations des électrons libres du métal sous l'excitation lumineuse. En fait, ces plasmons de surface ne peuvent exister que par l'action d'une onde électromagnétique incidente. Pour être plus précis, le plasmon de surface est une onde électromagnétique de surface qui se propage le long de l'interface et qui est évanescente en direction du milieu diélectrique. Pour clarifier, il ne faut pas confondre plasmon de surface et résonance de plasmon de surface. Dans certaines conditions très particulières que nous verrons plus tard,

le plasmon de surface peut entrer en résonance, on parle alors de résonance de plasmon de surface ou de résonance plasmonique.

1.2.1.2 Description physique du plasmon de surface

Pour décrire l'onde électromagnétique du plasmon[179], c'est-à-dire trouver la relation de dispersion et les conditions d'existence, on utilise les équations de Maxwell[180]. Prenons l'exemple d'un cas classique constitué de deux milieux semi-infinis : le métal et un autre milieu diélectrique (figure 1.26).

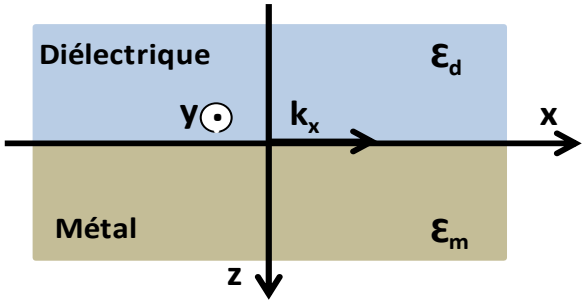


Figure 1.26 : Interface métal/diélectrique considérée. ε_d et ε_m, représentent la permittivité du milieu diéléctrique considéré et du métal, respectivement, et k_x, le vecteur d'onde.

Dans ce cas les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\vec{\nabla} \wedge \overrightarrow{H_j} = \varepsilon_j \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\overrightarrow{E_j}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \overrightarrow{E_j} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\overrightarrow{H_j}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{H_j} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_j \overrightarrow{E_j}\right) = 0$$

Avec j = m ou d représentant respectivement le métal ou le diélectrique. E et H sont les champs électrique et magnétique, c, est la vitesse de la lumière dans le milieu et ε la constante diélectrique du milieu.

Ensuite, les champs électrique et magnétique du plasmon de surface s'écrivent :

$$\overrightarrow{E_j} = \overrightarrow{E_{0_j}} \cdot e^{-k_{z_j} \cdot |z|} e^{i\left(k_{sp_j} \cdot x - \omega t\right)}$$

$$\overrightarrow{H_j} = \overrightarrow{H_{0_j}} \cdot e^{-k_{z_j} \cdot |z|} e^{i\left(k_{sp_j} \cdot x - \omega t\right)}$$

Avec k, le vecteur d'onde et ω la pulsation de l'onde.

On a bien construit une onde électromagnétique de surface se propageant selon (*Ox)* et évanescente selon (Oz), c'est-à-dire plane et dont l'amplitude diminue exponentiellement avec la distance à la source. En appliquant les équations de Maxwell aux champs électrique et magnétique définis ci-dessus, on obtient les équations ci-dessous.

$$ik_{z_d} \cdot H_{y_d} = \frac{\omega}{c} \varepsilon_d E_{x_d}$$

$$ik_{z_m} \cdot H_{y_m} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon_m E_{x_m}$$

$$k_{z_j} = \sqrt{{k_{sp_j}}^2 - \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2}}$$

Pour avoir les conditions d'existence du plasmon de surface, il faut résoudre le système ci-dessus. L'équation du vecteur d'onde k_{z_j} nous donnera ensuite accès à la relation de dispersion. Commençons par résoudre le système à l'aide des conditions limites à l'interface qui imposent la continuité des composantes des champs magnétique et électrique en (*Ox)*, c'est-à-dire parallèles à la surface. On a donc :

$$E_{x_m} = E_{x_d} \qquad\qquad H_{x_m} = H_{x_d}$$

Le système devient donc :

$$\frac{k_{z_d}}{\varepsilon_d} H_{y_d} + \frac{k_{z_m}}{\varepsilon_m} H_{y_m} = 0$$

$$H_{y_d} - H_{y_m} = 0$$

Ce système n'a de solution que si son déterminant est nul, on en déduit donc les conditions d'existence du plasmon de surface suivantes :

$$\frac{\varepsilon_d}{k_{z_d}} + \frac{\varepsilon_m}{k_{z_m}} = 0$$

Pour avoir la relation de dispersion on utilise l'équation de k_{z_j} obtenue plus tôt, en prenant en compte les conditions limites à l'interface qui imposent la continuité de la composante tangentielle du vecteur d'onde :

$$z_{sp_m} = z_{sp_d} = z_{sp}$$

On obtient donc la relation de dispersion du plasmon de surface :

$$k_{sp}(\omega) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}$$

Grâce au modèle de Drude, qui est une adaptation de la théorie cinétique des gaz aux électrons des métaux, les électrons du métal sont considérés comme un gaz et on en déduit la permittivité diélectrique du métal[181] :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\frac{1}{\tau})}$$

Avec ω la pulsation de l'onde et τ le temps moyen des collisions électroniques.

ω_p^2 est la fréquence de plasma du métal, elle est caractéristique du métal. Grâce au modèle de Drude en continuant les calculs, on a accès à la longueur de propagation L_{sp} du plasmon de surface et l'épaisseur de pénétration e_j dans les deux milieux :

$$L_{sp} = |2Im(k_{sp})|^{-1}$$
$$e_j = {k_{z_j}}^{-1}$$

1.2.1.3 Excitation et résonance du plasmon de surface

Dans le cas des deux milieux métal/diélectrique étudiés précédemment, il n'est pas possible d'exciter le plasmon de surface grâce à une onde lumineuse dans l'air. Pour permettre le couplage entre les plasmons de surface et la lumière, il faut que la norme du vecteur d'onde du plasmon de surface et celle du vecteur d'onde de la lumière incidente soient égales. Cela n'est possible qu'en utilisant des systèmes de couplage pour faire interférer de façon cohérente l'onde lumineuse incidente avec l'un des modes de plasmon de surface. Cela revient à transformer l'onde lumineuse incidente en une onde évanescente. La conversion de l'onde lumineuse progressive en onde évanescente peut être effectuée par diffraction, par exemple, sur une inhomogénéité de surface comme une microporosité, des microparticules ou un réseau de diffraction. Cette conversion d'onde peut également être effectuée lors d'une réflexion totale à l'interface entre deux milieux. Étudions le cas de la réflexion totale, par le biais d'un dispositif développé par Otto en 1968[182]. Ce système, basé sur la réflexion totale atténuée à l'aide d'un prisme, permet la création d'une onde lumineuse

évanescente qui va pouvoir exciter le plasmon de surface. Le dispositif est représenté en figure 1.27, il est constitué d'un prisme placé à une distance du métal inférieure à la longueur d'onde excitatrice.

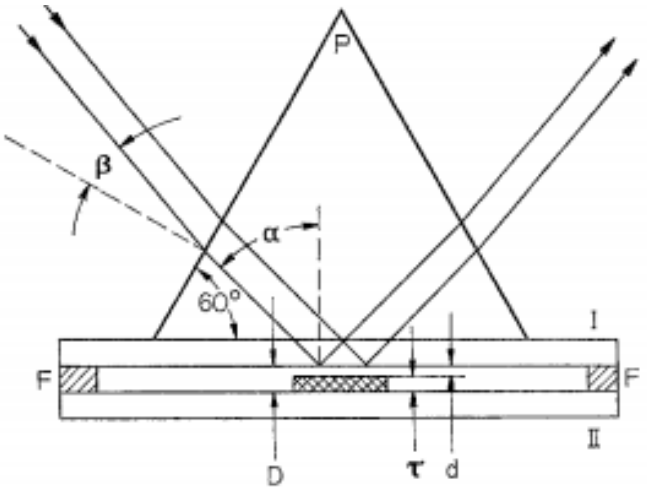


Figure 1.27 : Configuration d'Otto. Avec α et β, les angles de l'onde incidente, τ, l'épaisseur du film de métal, D, la distance entre le support du prisme et le support du film métallique et d, la distance d'air entre le film métallique et le support du prisme.

La présence du prisme crée une onde évanescente qui excite le plasmon de surface mais ne change en rien la relation de dispersion obtenue dans la partie précédente en y ajoutant la permittivité du métal dans le modèle de Drude :

$$k_{sp}(\omega) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}} = k_{sp}^{réel} + ik_{sp}^{imaginaire}$$

Les équations de Maxwell permettent également de calculer la composante tangentielle de l'onde incidente :

$$k_x = k_0 n_{prisme} \sin(\alpha)$$

$$Avec\ k_0 = \frac{\omega}{c}$$

Alors la condition de résonance du plasmon sera remplie si $k_x = k_{sp}(\omega)$ en prenant en compte seulement les parties réelles du vecteur d'onde. On obtient donc la résonance du plasmon de surface pour un angle α tel que :

$$\alpha_{Résonance} = \arcsin\left(n_{prisme}^{-1}\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\omega)}}\right)$$

Lors de la résonance du plasmon de surface, le transfert d'énergie de l'onde lumineuse incidente vers le plasmon de surface est accru, il apparaît un pic d'absorption sur le spectre de réflectivité angulaire donné en figure 1.28.

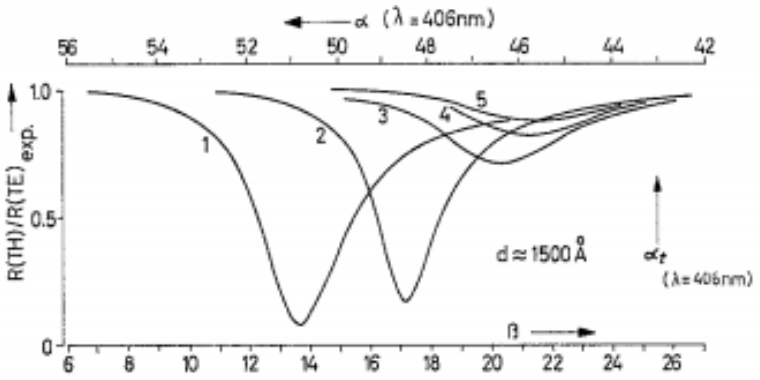


Figure 1.28 : Réflexion dans le cas de la configuration d'Otto avec α et β en degrés et pour les longueurs d'ondes 1(λ = 406 nm), 2(λ = 436 nm), 3(λ = 495 nm),4(λ = 546 nm),5(λ = 578 nm).

La réflectivité représente la proportion d'énergie réfléchie à la surface du matériau. Sur ce spectre, la largeur du pic rend compte des pertes internes et la hauteur du pic représente l'efficacité du transfert d'énergie. Les différents pics allant de 1 à 5 représentent 5 longueurs d'ondes différentes testées par Otto sur un film d'argent : 406 nm, 436 nm, 495 nm, 546 nm et 578 nm. On remarque que lorsque la longueur d'onde augmente, la résonance du plasmon de surface est décalée vers de plus petits angles α. Les conditions de résonance du plasmon de surface, si dépendantes de l'environnement proche du métal et de l'onde lumineuse incidente, font de ces systèmes plasmoniques des candidats idéaux pour des applications de détection.

1.2.1.4 Plasmon de surface localisé : le cas des nanostructures

Le plasmon de surface qui intervient dans les interfaces métal/diélectrique à l'échelle micrométrique et qui peut se propager à plusieurs micromètres le long de l'interface a été décrit en détail. Une réduction de l'échelle va maintenant être effectuée pour étudier le cas des nanostructures. On parle alors de plasmon de surface localisé[181,183,184], qui lui, reste confiné à l'échelle nanométrique. Les propriétés optiques particulières des nanostructures sont exploitées depuis le IVe siècle mais, l'explication physique, quant à elle, a été donnée beaucoup plus tard. La coupe de Lycurgue[185] (figure 1.29) fabriquée par les romains est assez fascinante pour l'époque, elle apparaît de couleur verdâtre lorsqu'elle est éclairée par l'extérieur et rouge lorsqu'elle est éclairée par l'intérieur. Ce phénomène vient du fait que des nanoparticules d'Au et d'Ag (de 50 à 100 nm de diamètre) ont été intégrées dans le verre. Les nanoparticules induisent un plasmon de surface localisé qui

peut entrer en résonance selon certaines conditions et donnent lieu à ce phénomène de différence de couleurs en fonction du mode d'éclairage.

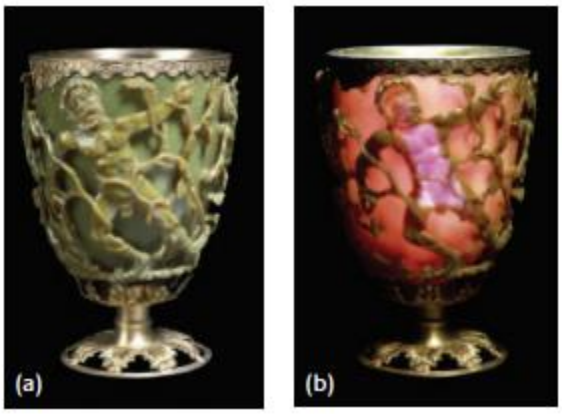


Figure 1.29 : Coupe de Lycurgus datant du IV ème siècle après JC, (a) éclairée par l'extérieur et (b) éclairée par l'intérieur.

La théorie de Gustave Mie, développée en 1908, permet de calculer la réponse d'une sphère métallique à une excitation électromagnétique. En utilisant la théorie de Mie avec les équations de Maxwell, il est possible de calculer les efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption d'une nanoparticule de rayon *r*[186]. Cette théorie ne fonctionne que dans le cas où les nanoparticules sont plus grandes que la longueur d'onde de l'onde incidente. Néanmoins, elle nous apprend que les champs diffusés et absorbés par la particule dépendent fortement du ratio entre le rayon de la particule et la longueur d'onde. Plus le ratio est élevé, plus il y aura de modes.

Pour le cas des nano-sphères, dont le rayon est inférieur à la longueur d'onde incidente, la solution a été apportée par Frölich[187]. Si on se place dans le cas quasi-statique, on peut considérer que la nano-sphère est soumise à un champ E_0 uniforme. La nano-sphère va alors se polariser et le champ externe total est alors la superposition du champ incident et du champ dipolaire localisé sur la nano-sphère. On peut alors dire que le plasmon de surface localisé permet d'accroître localement le champ électromagnétique incident. Grâce à cette approximation, on peut calculer le moment dipolaire $\vec{P}$ et la polarisabilité α :

$$\vec{P} = \alpha \varepsilon_0 \varepsilon_d \overrightarrow{E_0}$$

$$\vec{\alpha} = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d}$$

Avec r, le rayon de la sphère et, ε_m et ε_d, les constantes diélectriques du métal et du milieu diélectrique dans lequel se trouve la nano-sphère et ε_0 la constante diélectrique du vide.

Si on considère le milieu diélectrique comme étant le vide ou de l'air c'est-à-dire $\varepsilon_d \approx 1$, on peut trouver la condition de résonance. En effet, la polarisabilité devient :

$$\vec{\alpha} = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - 1}{\varepsilon_m(\omega) + 2}$$

Si la partie réelle de la constante diélectrique du métal tend vers une valeur de -2, la polarisabilité tend vers une valeur infinie et le plasmon de surface localisé entre en résonance. Vu l'expression de la polarisabilité α ci-dessus et connaissant l'équation de la constante diélectrique du métal ε_m, il semble évident que le plasmon de surface localisé et sa résonance sont dépendants de plusieurs paramètres liés à la particule métallique et à son environnement.

1.2.1.5 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé et sa résonance

Le travail des scientifiques concernant les nanostructures métalliques plasmoniques, notamment dans le cas de nano-trous ou de nano-disques organisés en réseaux, a permis d'obtenir une palette de couleurs couvrant le spectre visible. Lors de la résonance plasmonique, ces nanostructures sont capables de modifier leurs spectres de réflexion et de transmission en absorbant ou diffusant certaines longueurs d'ondes spécifiques[188]. Dans le cas d'un réseau de nano-trous, le couplage de la lumière incidente avec le plasmon de surface localisé conduit à une transmission dite extraordinaire, le faisceau traversant directement le réseau de trous sans aucune déviation[189]. En d'autres termes, la quantité de lumière qui passe à travers N nano-trous percés sur une plaque de métal est plus importante que N fois celle qui passe à travers un nano-trou isolé. Cette transmission est due à l'interférence des plasmons de surface issus de nano-trous adjacents, qui améliorent la transmission pour la longueur d'onde de résonance. En utilisant ce phénomène il est alors possible de générer une large palette de couleurs en jouant sur différents paramètres tels que la périodicité du réseau de nano-trous, comme le montre l'équation suivante pour le cas de réseaux de nano-trous rectangulaires [190].

$$\lambda = \frac{p}{\sqrt{i^2 + j^2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}$$

Avec λ la longueur d'onde de résonance du plasmon de surface localisé, p la périodicité du réseau, ε_m et ε_d les constantes diélectriques du métal et du milieu diélectrique, et i et j les ordres de diffusion du réseau. Il est donc possible de moduler la longueur d'onde transmise d'un réseau de nano-trous en modifiant la périodicité des trous ou encore en modifiant la forme des trous[191] comme le montre la figure 1.30, mais aussi en modifiant l'épaisseur du film métallique et l'arrangement global du réseau[192,193].

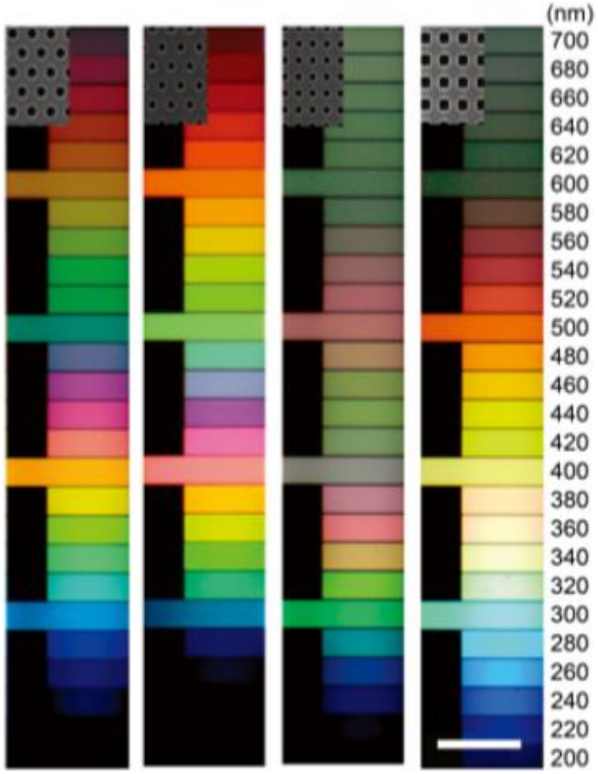


Figure 1.30 : De gauche à droite, images d'observation au microscope optique de réseaux de nano-trous d'aluminium circulaires organisés en hexagone, triangulaires organisés en hexagone, circulaires organisés en carrés et carrés organisés en carrés. L'échelle de droite représente la périodicité, les couleurs varient lorsque la périodicité change. Echelle : 100 µm[191].

En plus de la possibilité de modifier leurs propriétés plasmoniques, ces nanoréseaux ont d'autres propriétés intéressantes comme une haute résolution spatiale et l'indépendance de l'angle de vue. Ils sont donc de bons candidats pour des applications telles que l'imagerie haute résolution, l'impression laser de surface plasmonique[194-196] ou encore le stockage de données par la lumière[197,198].

Cette large palette de couleurs, et donc de résonances plasmoniques, obtenue sur des méta-surfaces de nanoréseaux est encourageante pour l'étude développée durant cette thèse concernant le contrôle des propriétés plasmoniques de nanoparticules métalliques désordonnées. La partie 1.2.1.3 sur le plasmon de surface localisé a montré que les propriétés plasmoniques des nanoparticules dépendent fortement de paramètres liés à la nanoparticule elle-même et à son environnement proche. L'enjeu dans la communauté scientifique est donc de comprendre comment chaque paramètre influe sur la longueur d'onde de résonance afin de la moduler. Il apparaît que le plasmon de surface localisé (PSL) dépend fortement de la structure électronique du métal. Le premier paramètre clé est donc la nature même du métal comme le montre la figure 1.31. Le PSL étant différent pour chaque métal, le domaine spectral de résonance le sera aussi. C'est pour cela que les métaux comme l'or[199] et l'argent[200] sont très utilisés : leurs résonances se trouvent dans la gamme du visible. Pour rappel, ce sont ces nanoparticules qui étaient utilisées dans la coupe de Lycurgue qui présente une couleur différente en fonction de l'éclairage. On peut maintenant affirmer que la couleur rouge,

obtenue dans le cas d'un éclairage intérieur, est la conséquence de la résonance des nanoparticules d'Au qui entraîne une forte absorption vers 550 nm dans le vert.

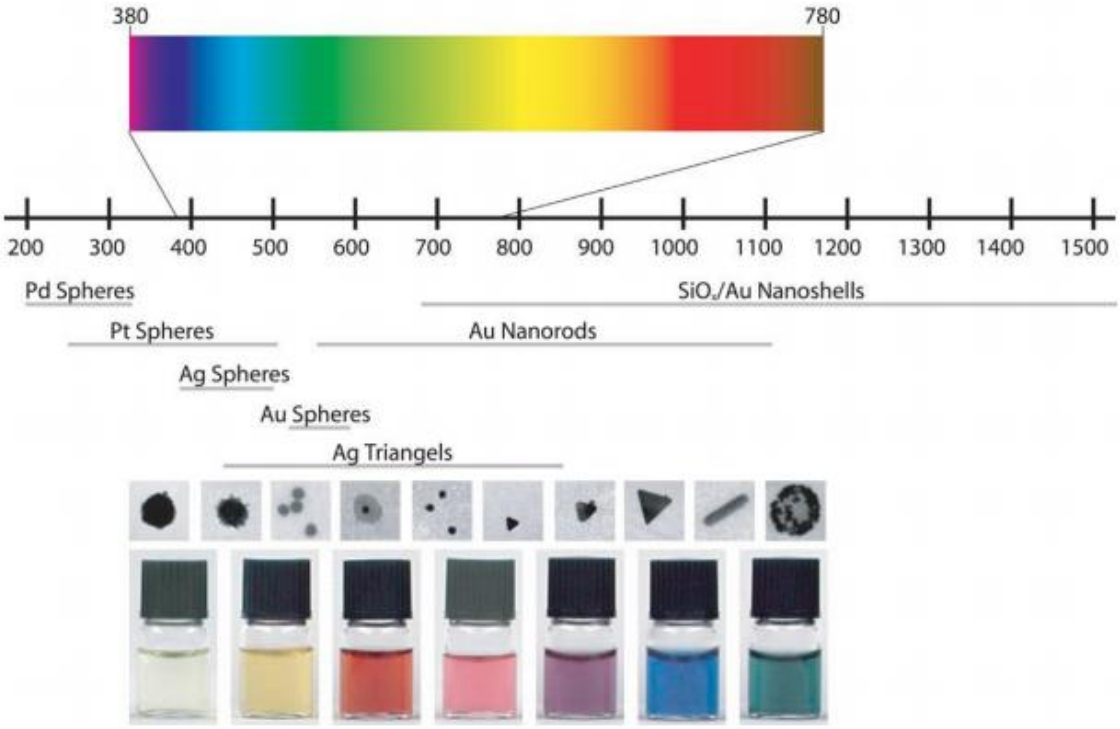


Figure 1.31 : Gamme de résonance de plasmon de surface pour différents types de nanoparticules métalliques [201].

Comme le montre la figure 1.31, la géométrie de la particule est également un facteur influençant le PSL et sa résonance[202]. Le terme géométrie regroupe à la fois la taille des nano-objets mais aussi leurs formes. Les modes d'oscillations du gaz d'électrons sont liés à la structure des nanoparticules, la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) est donc également modifiée. La figure 1.32 montre justement différentes formes de nanoparticules d'Au et leur réponse optique associée. Lorsque la forme des nanoparticules d'Au est modifiée de nano-sphères à nano-cubes en passant par d'autres géométries plus sophistiquées, la RPSL peut être approximativement contrôlée sur pratiquement toute la gamme du visible. On parle alors souvent de « shift » : « red-shift » pour un déplacement vers des plus grandes longueurs d'onde (vers le rouge) et « blue-shift » vers des plus faibles longueurs d'onde (vers le bleu). De nombreuses études se sont intéressées à la modification de la longueur d'onde de résonance des nanoparticules[199,200,203,204], le but étant de réussir à ajuster la RPSL dans une gamme désirée. Néanmoins, pour le moment aucune relation théorique n'a été établie dans le but de contrôler précisément la RPSL en jouant sur les paramètres géométriques des nanoparticules métalliques.

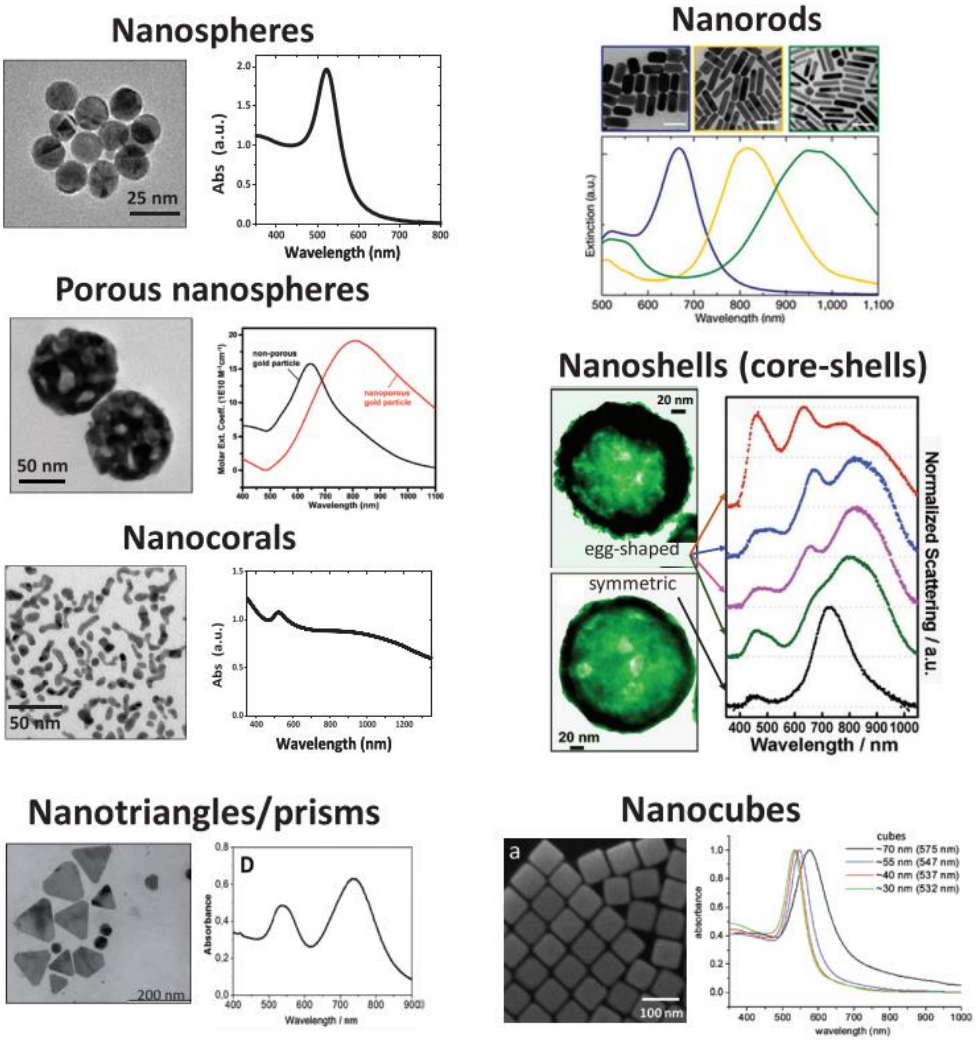


Figure 1.32 : Différentes formes de NPs d'Au et leurs réponses optiques associées[199].

Bien évidemment, comme le PSL se propage au-delà des limites de la NP, la constante diélectrique du milieu ε représentant l'environnement direct de la NP influe sur le PSL et sur sa résonance. Pour illustrer ce propos, la figure 1.33 montre les spectres théoriques calculés pour des sphères d'argent d'environ 20 nm dans des milieux d'indices de réfraction différents. On peut ainsi voir qu'en contrôlant la constante diélectrique du milieu, la RPSL peut être contrôlée sur une large gamme du visible. Néanmoins, il reste actuellement impossible par le calcul de déterminer précisément la constante diélectrique du milieu dans le cas de matériaux complexes, constitués de nanoparticules métalliques déposées aléatoirement sur un support. Cela nécessiterait des algorithmes de calculs puissants du fait du côté aléatoire de la distribution des nanoparticules à la surface du support, prenant également en compte la nature du métal et ses paramètres géométriques, qui sont également distribués aléatoirement.

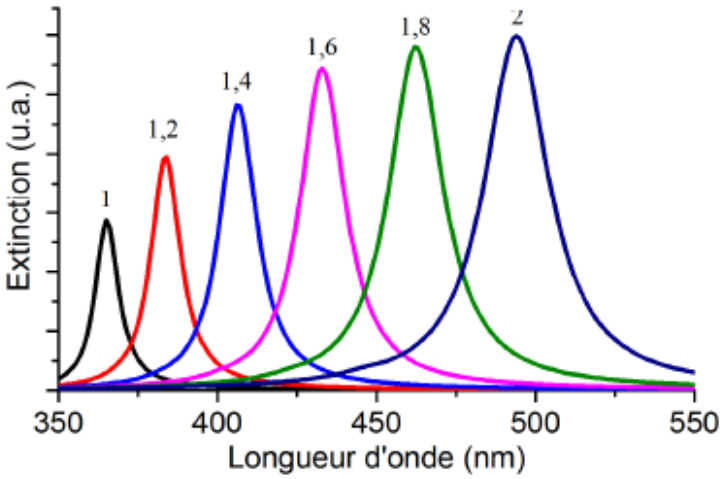


Figure 1.33 : Spectre d'extinction théorique de nano sphères d'argent de 20 nm dans des milieux avec différents indices de réfraction[204].

1.2.2 Effets induits par la résonance du plasmon de surface localisé

La résonance de plasmon de surface localisé (RPSL) dans les nanostructures et plus particulièrement dans les nanoparticules (figure 1.34) donne naissance à un champ électromagnétique intense. Ce champ intense peut se relaxer de manière radiative par diffusion (réémission d'un photon) ou de manière non-radiative par création de paires d'électrons-trous « chauds ». Le ratio entre ces deux mécanismes est déterminé par la radiance du mode de plasmon[205] et va donner naissance à de nombreuses applications physiques et chimiques[206].

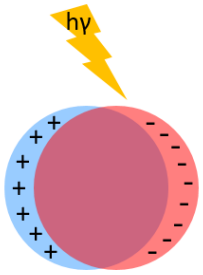


Figure 1.34 : Représentation schématique de la résonance de plasmon de surface localisé. Les électrons (les trous) oscillent collectivement et entrent en résonance sous irradiation.

1.2.2.1 Relaxation radiative par réémission de photon : intensification du champ proche

Le premier type de relaxation peut permettre de profiter d'un effet connu sous le nom d'intensification du champ électromagnétique proche de la nanoparticule. En d'autres termes, les nanoparticules métalliques en RPSL sont capables d'amplifier le champ électromagnétique afin de créer des champs intenses en surface[207]. On a déjà vu que le plasmon de surface localisé permettait de renforcer le

champ électromagnétique incident. Mais qu'en est-il lors de la résonance ? Revenons au cas traité dans la partie précédente et intéressons-nous aux effets de la résonance sur le champ proche. Le champ créé à l'extérieur de la nanoparticule peut s'écrire :

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \overrightarrow{E_0} + \overrightarrow{E_r}$$

$\overrightarrow{E_0}$ étant le champ incident déjà défini dans l'équation du moment dipolaire et $\overrightarrow{E_r}$, le champ de dépolarisation défini par :

$$\overrightarrow{E_r} = \frac{\vec{p}}{{}^{4}/_{3}\,\pi r^3 \varepsilon_0 \varepsilon_d}$$

On obtient donc :

$$\overrightarrow{E_{ext}} = \left(\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d}\right)\overrightarrow{E_0}$$

On peut alors calculer le facteur d'exaltation du champ défini par :

$$M = \left|\frac{\|E_{ext}\|}{\|E_0\|}\right|^2$$

Si on se place dans le cas de la résonance pour un milieu quelconque c'est-à-dire :

$$Re(\varepsilon_m(\omega)) = -2\varepsilon_d$$

Le facteur d'exaltation devient :

$$M = \left|\frac{3\varepsilon_d}{Im(\varepsilon_m(\omega))}\right|^2 > 1$$

On s'aperçoit donc qu'à la surface de la nano-sphère le champ est fortement exalté et plus particulièrement si $Im\big(\varepsilon_m(\omega)\big) < 3\varepsilon_d$. Cette propriété s'avère très intéressante pour capter plus efficacement la lumière[208], par exemple dans le cas d'un contact avec un semi-conducteur, pour des applications photovoltaïques[209]. En effet, si le champ électromagnétique est exalté autour de la nanoparticule lors de la résonance du plasmon de surface localisé, le semi-conducteur peut bénéficier de

cette exaltation de champ pour absorber plus de photons[191]. **Cependant, il y a une condition à satisfaire, la longueur d'onde de résonance de plasmon localisé de la nanoparticule doit être incluse dans la gamme d'absorption du semi-conducteur**. Plus simplement, pour en revenir au principe de la photocatalyse, il faut que l'exacerbation du champ électromagnétique due à la RPSL puisse être absorbée par le semi-conducteur. Dans ce cas, le semi-conducteur en contact avec les nanoparticules résonantes va pouvoir absorber plus efficacement les photons et donc créer plus de paires électrons-trous pouvant participer aux réactions d'oxydoréduction. Cet effet, induit par les nanoparticules métalliques (NPs M) sur le semi-conducteur (SC), est résumé schématiquement en Figure 1.35.

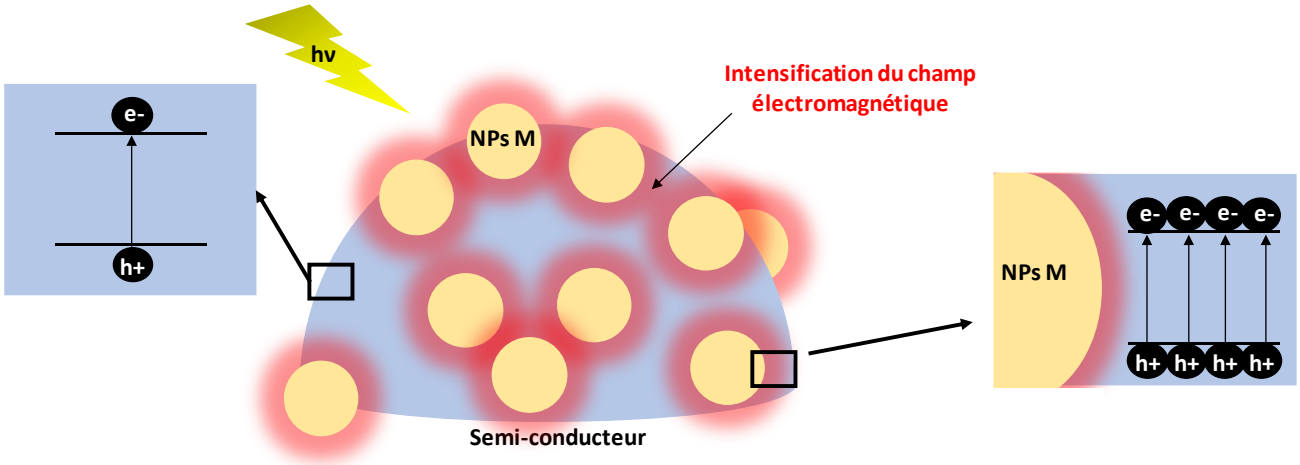


Figure 1.35 : Schéma du principe d'intensification du champ électromagnétique.

Pour augmenter de façon significative le nombre de photons supplémentaires absorbables par le SC, on cherche souvent à créer des « hots spots », c'est-à-dire des zones de couplage des champs électromagnétiques issus des RSPL, qui vont décupler l'intensité du champ proche. Pour concentrer le champ proche, il faut réduire la distance entre les structures plasmoniques jusqu'à créer des « nanogaps » (< 2 nm). Dans ces espaces, l'intensité du champ est multipliée par plusieurs ordres de grandeur[210-212], typiquement d'un facteur 10^6.

1.2.2.2 Relaxation non radiative : création de paires d'électron-trou

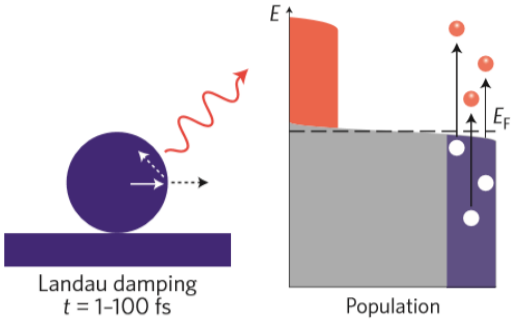


Figure 1.36 : Représentation schématique de l'amortissement de Landau et de la distribution de population des états électroniques (gris) associée lors de la RPSL : les électrons « chauds » sont en rouge au-dessus du niveau de fermi E_F et les trous chauds en bleu en-dessous de E_F [213].

La relaxation non-radiative de la RPSL engendre quant à elle la création de paires d'électrons-trous dits « chauds » via le mécanisme d'amortissement de Landau. Ils sont considérés comme « chauds », ou excités car leur énergie est supérieure à celle de l'excitation thermique. En d'autres termes, à température ambiante, ils ont une énergie supérieure à l'énergie conférée par l'excitation thermique. Le taux de production de charges « chaudes » dépend de la structure électronique du métal et de l'énergie des photons incidents[214]. La théorie, issue de la mécanique quantique, d'amortissement de Landau appliquée au plasmon de surface localisé a été élaborée pour décrire la génération de charges « chaudes » dans les nanostructures[215]. Cette théorie permet de calculer la production de charges « chaudes » qui, dépend fortement de la nature et de la géométrie globale du système mais aussi de l'énergie du plasmon. On peut décrire l'amortissement de Landau comme l'excitation d'une paire électron-trou par un quanta de plasmon en une échelle de temps allant de 1 à 100 fs (fs = 10^{-15} s). Le champ électrique résultant de la RPSL, qui n'est autre que l'oscillation collective des électrons libres du métal, peut induire le transfert d'électrons d'un état occupé à un état inoccupé et former une paire excitée d'électrons et de trous. Pendant ce cours temps de 1 à 100 fs, la distribution des électrons et des trous est athermale (figure 1.36).

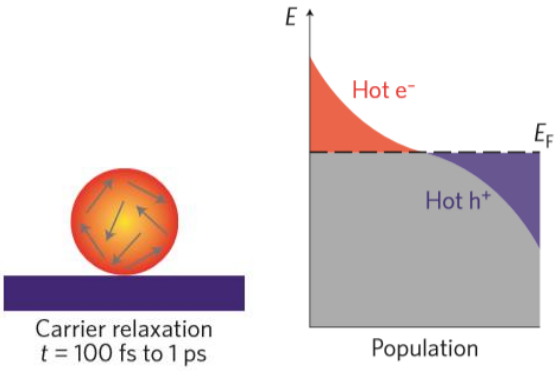


Figure 1.37 : Représentation schématique de la relaxation des électrons et de la distribution de population des états électroniques (gris) associée lors de la RPSL : les électrons « chauds » sont en rouge au-dessus du niveau de fermi E_F et les trous chauds en bleu en-dessous de E_F[213].

Comme dans la majorité des cas, le travail de sortie du métal est supérieur à l'énergie de la RPSL, les électrons « chauds » produits n'ont donc pas assez d'énergie pour atteindre le niveau de vide et donc sortir du métal. Ils vont se relaxer au sein du métal en produisant de la chaleur via des mécanismes d'interaction électron-électron comme l'effet Auger et redistribuer leur énergie à d'autres électrons moins énergétiques[216] (figure 1.37). Ce phénomène de relaxation a été beaucoup étudié par la communauté scientifique dans le cas de systèmes de plus grandes tailles mais très peu pour les systèmes nanométriques. Pour de « grands systèmes », des études ont montré que le temps nécessaire à la relaxation des électrons et donc la formation d'une distribution de type Fermi-Dirac, caractérisée par une température électronique $T_{el,}$ s'étend de 100 fs à 1 ps[217,218] (figure 1.37).

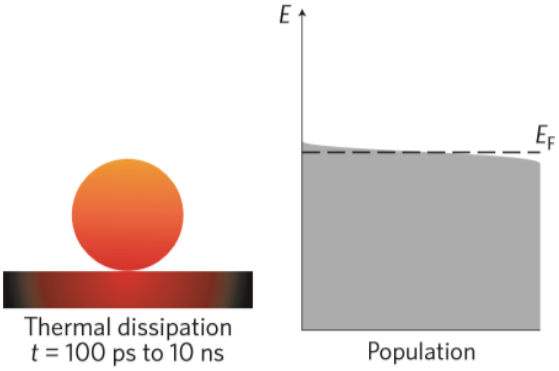


Figure 1.38 : Représentation schématique de l'échauffement local engendré par la dissipation thermique et de la distribution de population des états électroniques (gris) associés [213].

Dans la dernière étape décrite en figure 1.38, la température est dissipée aux alentours de la nanoparticule par conduction thermique dans une échelle de temps allant de 100 ps à 10 ns et la distribution électronique du métal retrouve son équilibre. On a donc un échauffement local qui correspond à un des nombreux effets stimulés par photo-excitation d'un métal représentés en Figure 1.39[213]. La photoémission correspond à l'éjection d'un électron du métal dans le vide lorsque l'énergie du photon incident est supérieure au travail de sortie métal[219]. L'énergie des électrons « chauds » peut être utilisée pour désorber de petites molécules à la surface de la nanoparticule, on parle de **photo-désorption**. Les électrons « chauds » peuvent également être capturés par une contre-électrode pour générer un courant, on parle de **conversion interne**. Les deux derniers effets sont ceux qui nous intéressent le plus vis-à-vis de la photocatalyse. Tout d'abord, les électrons « chauds » peuvent réagir avec des molécules adsorbées, on parle alors **d'injection d'électrons « chauds » dans la molécule**. Enfin, les électrons peuvent être transférés, et stabilisés, dans la bande de conduction d'un semi-conducteur, on parle alors **d'injection d'électrons « chauds » dans le semi-conducteur**[220]. Ces charges peuvent ensuite réagir avec les espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur ou simplement augmenter leur durée de vie pour la rendre compatible avec les temps

nécessaires aux réactions chimiques pour aboutir[221]. L'injection d'électrons « chauds », que ce soit dans un semi-conducteur ou directement dans les molécules, pourrait donc permettre d'effectuer des réactions photochimiques[222], notamment dans des gammes de longueur d'onde du visible. Plusieurs exemples de catalyse plasmonique impliquent le transfert d'électrons dans des molécules adsorbées[223-226].

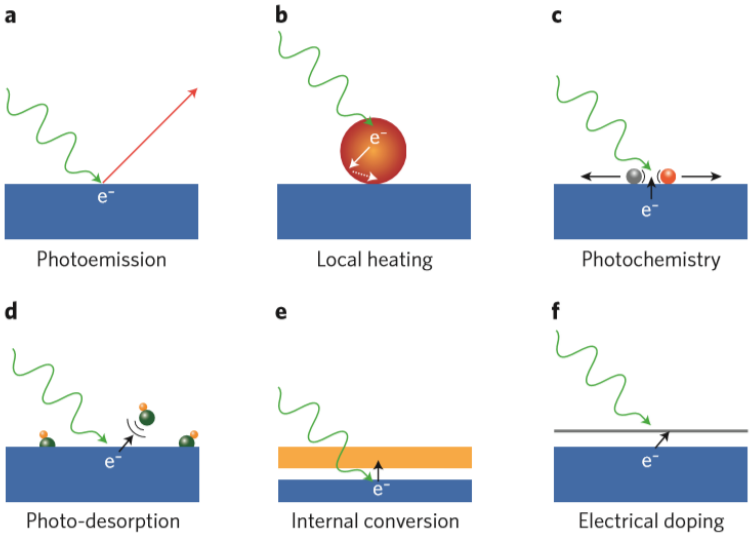


Figure 1.39 : Effets pouvant être mis en jeu lors de la relaxation non-radiative de la résonance de plasmon de surface localisé : (a) photoémission, (b) échauffement local, (c) injection d'électrons chauds dans la molécules (d) photo-désorption, (e) conversion interne et (f) injection d'électrons chauds dans le semi-conducteur[213].

Ces effets ont par ailleurs déjà été étudiés dans le domaine de la photo-détection[227] et du photovoltaïque[213,228]. Dans une étude d'un matériau constitué de nano-bâtonnets d'Au déposés sur CdSe[229], les auteurs ont pu mesurer l'efficacité de l'injection d'électrons « chauds » induit par la RPSL. Une autre étude sur un système à base de nanoparticules d'Au sur un film de TiO_2 a également pu mettre en avant un effet d'injection d'électrons « chauds »[230] dans le TiO_2. L'hypothèse des auteurs étant la suivante : comme la nanoparticule est plus petite que le libre parcours moyen de la diffusion des électrons, les électrons peuvent passer l'interface métal/SC et franchir la barrière de Schottky (définie en partie 1.1.2.1 - II). Cependant, l'étude des effets d'injections d'électrons « chauds » dans le domaine de la photocatalyse est un sujet nouveau et la littérature commence tout juste à se développer[243-245, 496]. De plus, un débat anime la communauté scientifique : la compétition entre un effet thermique dû à l'échauffement local et un effet d'injection d'électrons « chauds » dans le semi-conducteur ou directement dans la molécule pouvant expliquer une activité photocatalytique accrue. Il a été montré que pour certaines études c'est un effet thermique qui pourrait expliquer l'activité photocatalytique mesurée[231,232,233]. Il convient donc d'effectuer les bonnes expérimentations et/ou de contrôler la température à la surface du matériau afin de vérifier la présence d'un phénomène thermique d'échauffement local.

Les modes d'actions des électrons « chauds » dans des nanostructures NPs métalliques/semi-conducteur ont, la plupart du temps, été étudiés en choisissant des réactions modèles de photo-oxydation[234], qui en l'état traduisent en fait l'activité des trous chauds. Par exemple, Shiraishi *et al*.[235] ont étudié la photo-oxydation du 1-phénylethanol en acétophénone par des matériaux à base de TiO_2 et de nanoparticules d'or. On peut voir sur la figure 1.40 que presque tous les matériaux sont plus actifs lorsqu'ils sont illuminés par une longueur d'onde supérieure à 450 nm qu'en l'absence d'irradiation. Le TiO_2 n'absorbe que dans l'UV, il ne peut donc pas être responsable de l'activité mesurée. Les auteurs ont attribué ces résultats à l'injection d'électrons chauds. Cependant, le fait d'observer une activité dans le noir indique que la nanoparticule seule au contact du TiO_2 non activé suffit à activer la réaction (acte catalytique d'une réaction thermodynamiquement favorable $\Delta G < 0$). Lorsque l'on irradie à $\lambda > 450$ nm, l'augmentation d'activité peut donc être due à un meilleur effet catalytique de la nanoparticule d'Au grâce à l'énergie lumineuse apportée. On aurait donc un effet plutôt catalytique.

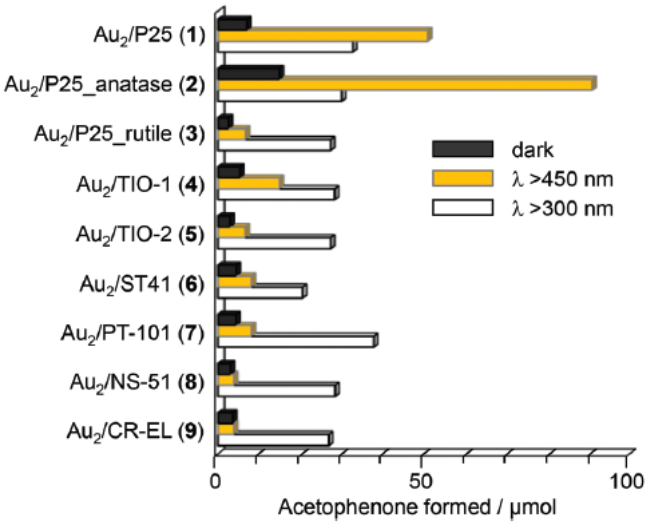


Figure 1.40 : Quantité d'acétophénone formée pour différents échantillons et pour différentes conditions d'irradiation [235].

Il faudrait mener la même étude sur une réaction qui présente un $\Delta G > 0$ (comme la photo-réduction du CO_2) dont l'activité dans le noir (sans photons) est nulle pour tenter de mettre en évidence plus clairement ce phénomène. Notamment une étude concernant la réduction du CO_2 menée par Halas *et al.*[236] montre la possibilité de transformer le CO_2 en CO grâce à une nanostructure plasmonique composée de nanoparticules d'Aluminium et d'oxyde de cuivre. D'après les auteurs, les électrons chauds passeraient via l'oxyde de cuivre avant de réagir avec la molécule de CO_2 comme le montre la figure 1.41. Enfin, l'injection d'électrons « chauds » via le semi-conducteur[237] a également été étudiée dans le cas du water-splitting[238-240] ou de réactions avec des composés organiques[241].

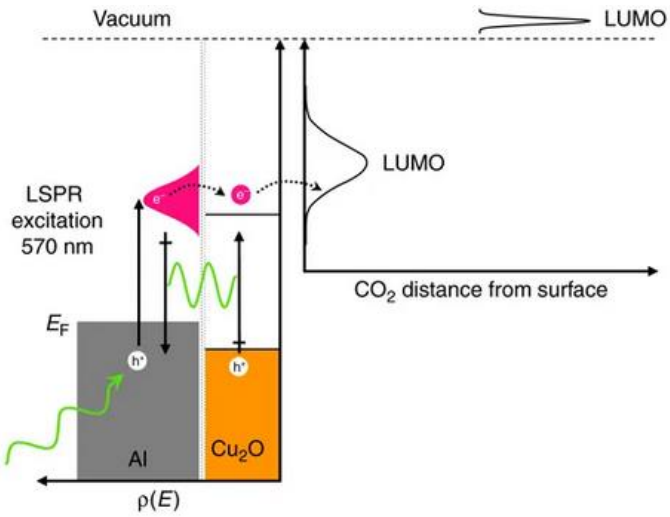


Figure 1.41 : Représentation du diagramme de bandes du système, de la génération plasmonique d'électrons chauds et de leur transfert jusqu'à la molécule de CO_2 [237].

Le mécanisme d'injection d'électrons « chauds » via le semi-conducteur n'est donc pas encore clairement expliqué mais deux propositions principales ont été faites. Dans la première proposition, l'excitation de l'électron issu de la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL), elle-même induite par les photons incidents, lui permet d'avoir assez d'énergie pour passer la barrière de Schottky. Dans la seconde proposition, l'électron excité passe du métal au semi-conducteur par effet tunnel et n'a donc pas besoin de franchir la barrière de Schottky. Dans tous les cas, un électron est transféré du métal vers le semi-conducteur comme le montre la figure 1.42. En théorie, un trou est également transféré[192] mais ceci n'apparaît pas sur le schéma.

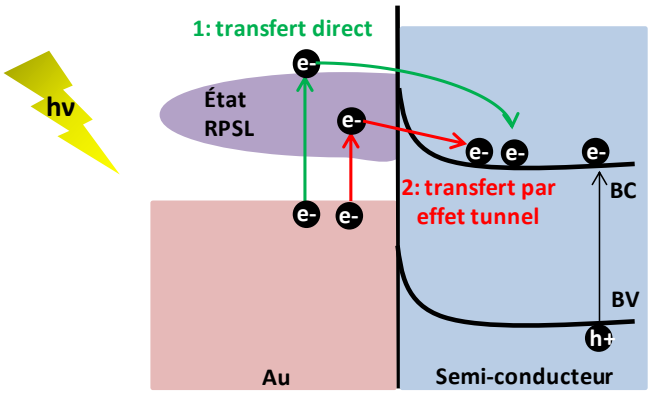


Figure 1.42 : Représentation schématique de l'effet d'injection d'électrons via le semi-conducteur. En vert le transfert direct, et en rouge le transfert par effet tunnel.

Concernant l'injection d'électrons « chauds » directement dans les molécules[242, 244], le nombre d'études est pour l'instant aussi assez restreint. Halas *et al.*[245] ont réussi à mettre à profit cet effet pour

effectuer la dissociation de H_2 grâce à des matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2 (figure 1.43).

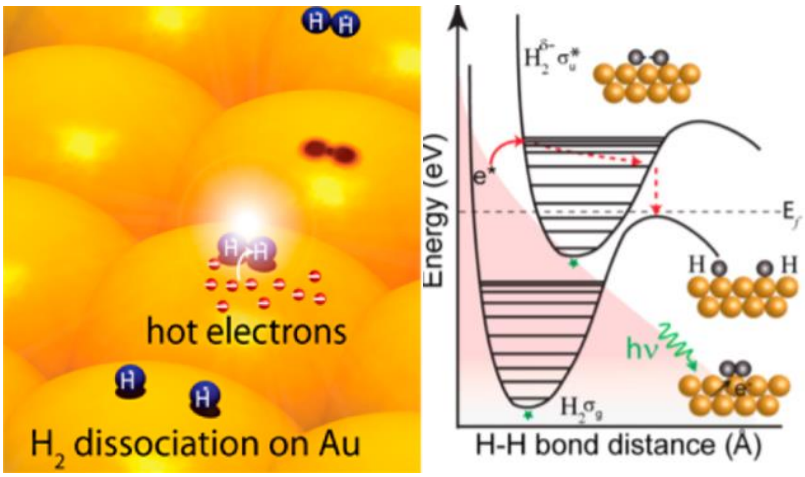


Figure 1.43 : (Gauche) représentation schématique de la dissociation de H_2 à la surface des nanoparticules d'Au via l'injection d'électrons « chauds ». (Droite) mécanisme proposé pour d'injection d'électrons « chauds » dans la molécule de H_2 et de dissociation de H_2[245].

Ils ont écarté un effet thermique grâce à une étude systématique de l'influence de la température du réacteur et de l'influence de l'intensité de la source lumineuse. Ils ont également montré que la dissociation de H_2 est plus efficace lorsque la charge en Au augmente ou lorsque la taille des nanoparticules d'Au diminue. Un mécanisme a enfin été proposé, s'appuyant sur des calculs quantiques (Density Functional Theory, DFT en anglais) et supposant un effet d'injection d'électrons « chauds » directement dans la molécule adsorbée. Les électrons « chauds » produits lors de la relaxation de la RPSL de l'Au ont assez d'énergie pour être transférés dans la liaison anti-liante de la molécule de H_2 adsorbée à la surface, donnant naissance à un ion négatif transitif $H_2^{\delta-}$. Le temps de vie des électrons « chauds » étant plus élevé (100-500 fs) dans les petites nanoparticules grâce au confinement et à la réduction des interactions électron-électron[246,247], $H_2^{\delta-}$ est stabilisé et peut passer par des états vibrationnels excités qui étendent sa longueur de liaison jusqu'à la rupture de la laison H-H. En d'autres termes, la formation de $H_2^{\delta-}$ permet de passer la barrière d'activation de la rupture H-H. Cette injection d'électrons « chauds » directement dans la molécule adsorbée a été confirmée plus tard par le même groupe qui a démontré que la réaction est réalisable en l'absence de TiO_2, sur Au/SiO_2, et que les rendements de réactions sont encore plus importants qu'avec TiO_2[243].

La conséquence de ces effets d'injections est qu'ils peuvent rendre actif dans le visible un matériau tel que TiO_2. En effet, si la RPSL se trouve dans le visible, la nanoparticule métallique pourra injecter des électrons dans le TiO_2 ou directement dans la molécule et induire une activité photocatalytique dans le visible. Il est important de noter que cet effet pourrait s'avérer compétitif à l'effet de trappe à électrons des

nanoparticules métalliques qui consiste en un transfert d'électrons du semi-conducteur vers le métal, sous irradiation solaire. Cependant, aucune étude n'a encore été menée sur la compétition de ces deux effets dans un système. Pour conclure sur ces effets dits « plasmoniques », il est important de souligner que la NP métallique joue le rôle d'antenne en captant une partie de l'énergie lumineuse, que les mécanismes de transfert au semi-conducteur ou aux réactifs sont dépendants de la géométrie du système NP métallique/SC, et notamment de la taille des NPs métalliques, de leur répartition/densité sur le SC et de leur interaction avec le SC.

1.3 Synthèse de systèmes NPs métalliques supportées par un SC

Nous avons décrit l'importance des nanoparticules métalliques pour améliorer les performances de la photocatalyse mais également pour leurs propriétés plasmoniques. Cette partie s'intéresse à l'élaboration de matériaux composés de nanoparticules métalliques déposées sur un semi-conducteur. Dans un premier temps, les stratégies de synthèse de nanoparticules métalliques les plus adaptées à notre étude seront abordées. Ensuite, leur dépôt sur des semi-conducteurs sera étudié. Finalement, la dernière partie traitera des traitements des matériaux après leur synthèse.

1.3.1 Stratégies de synthèses de NPs métalliques

Le but de cette partie est d'étudier les moyens de synthèse permettant de contrôler les paramètres structuraux des nanoparticules métalliques, comme leur taille ou leur forme. Parmi les nombreuses méthodes possibles de synthèse de nanoparticules pour des applications en photocatalyse[248-250] et en plasmonique[251], la plus utilisée est la réduction chimique[252-258]. La photo-réduction[256,259-261], les méthodes de précipitations[262-265] et hydrothermales[266-268] ainsi que d'autres méthodes moins connues comme la pulvérisation cathodique (sputtering)[269,270], le chauffage par micro-ondes associé à la lithographie optique[271] ou encore des synthèses au plasma[272-275] sont également utilisées. Pour notre étude, nous nous sommes focalisés sur les synthèses par réduction chimiques qui permettent d'associer ces nanoparticules à des semi-conducteurs et qui offrent des rendements de synthèse compatibles avec nos besoins. En effet, pour réaliser les tests photocatalytiques ainsi que les caractérisations avant et après test, quelques grammes de matériaux peuvent être nécessaires. Nous nous sommes tout naturellement tournés vers des méthodes de réduction de sels métalliques. En effet, celles-ci permettent d'obtenir des solutions colloïdales stables (dans certaines conditions) qui peuvent ensuite être déposées sur différents types de supports.

1.3.1.1 Description de l'approche colloïdale par réduction chimique

Comme les propriétés physiques et chimiques des nanoparticules métalliques dépendent fortement de leur taille et de leur forme, il est important de pouvoir produire des nanoparticules dont la taille, la forme et la chimie de surface sont bien contrôlées. Parmi toutes les méthodes, la synthèse colloïdale par réduction chimique est une des méthodes les plus utilisées car elle permet de préparer des nanoparticules métalliques en grande quantité, sans équipement spécifique. De plus, en faisant varier les composés utilisés (le solvant, l'agent réducteur) ou les paramètres de synthèse, il est possible de préparer des nanoparticules métalliques de formes et tailles différentes[276]. En général, **la synthèse colloïdale ou synthèse par réduction chimique peut être décomposée en 3 étapes : la réduction, la nucléation et la croissance.**

I. **Réduction**

La première étape constitue la formation de noyaux métalliques, formés par réduction des ions métalliques. On utilise pour cela un agent réducteur tel que les borohydrures, l'acide citrique ou encore les polyols[277]. Celui-ci apporte les électrons nécessaires à la réduction de l'ion métallique M^{n+} pour former des atomes métalliques M^0 :

$$xM^{n+} + yRed \rightarrow xM^0 + yOx$$

II. **Nucléation**

Après l'étape de réduction, les atomes métalliques formés dans le milieu sont insolubles et vont avoir tendance à s'agglomérer pour former des amas appelés germes. Ils constituent alors des entités dynamiques non stables qui sont impliquées dans un processus constant de dissociation et d'agglomération[278]. Il est d'ailleurs assez intéressant de constater que les embryons les plus stables sont ceux dont le nombre d'atomes est proche des fameux nombres magiques : 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126[279]. Au fur et à mesure que le nombre d'atomes métalliques générés dans le système par l'étape de réduction augmente, les germes grossissent jusqu'à atteindre une taille critique au-delà de laquelle ils se séparent de la solution pour former des particules solides, les « nuclei » ou noyaux en français. Le nombre et la taille des noyaux dépendent de nombreux paramètres tels que la concentration des réactifs, le potentiel d'oxydoréduction de la réaction de réduction mise en jeu, la température ou encore la viscosité du solvant. La nucléation représente la formation de noyaux métalliques dans sa globalité, incluant la formation des germes.

Cette étape est appelée nucléation en référence au modèle thermodynamique de nucléation qui permet de décrire l'étape primaire d'une transition de phase du premier ordre. Il est basé sur la théorie classique de la nucléation (TCN ou CNT pour « Classical Nucleation Therory » en anglais) développée par Becker et Doring

en 1935[280]. Cette théorie repose sur le fait qu'un système thermodynamique tend à minimiser son enthalpie libre. La TCN est à l'origine utilisée pour décrire la condensation d'un système thermodynamique, c'est-à-dire le passage d'un état gazeux à un état liquide[281]. Elle a ensuite été étendue à d'autres types de transitions de phases[282,283]. Elle a également été transférée à la synthèse de nanoparticules par Lamer *et al.*[284,285] en 1952, afin de décrire la formation des noyaux métalliques. Dans un premier temps, la concentration en monomère augmente à cause de la réduction des ions métalliques jusqu'à atteindre un niveau critique de supersaturation (figure 1.44).

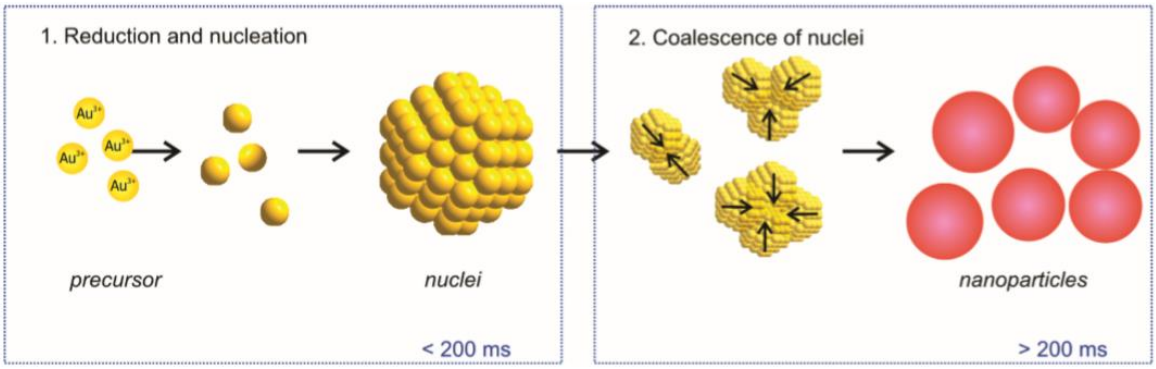


Figure 1.44 : Mécanisme de formation de nanoparticules d'Au par réduction de $HAuCl_4$ par $NaBH_4$[286].

La saturation continue ensuite d'augmenter et atteint un niveau suffisant pour surmonter la barrière énergétique de formation de noyaux métalliques, ce qui donne lieu à une auto-nucléation rapide dite nucléation éclatée (ou burst nucleation). En raison de cette nucléation éclatée, le niveau de saturation baisse et passe en dessous du niveau d'auto-nucléation mettant fin à l'étape de nucléation et laissant place à l'étape de croissance. Comme la TCN est basée sur l'effet capillaire et l'équation de Gibbs-Thompson, elle prend en compte l'énergie de surface, il est alors important de distinguer une nucléation homogène d'une nucléation hétérogène. La nucléation homogène se produit spontanément et au hasard, c'est-à-dire que la probabilité de formation d'un noyau critique dans tout élément de volume ou de surface est égale. Dans le cas contraire, une nucléation hétérogène s'effectue sur des sites de nucléation préférentiels, correspondant par exemple à des phases ayant préalablement nucléé.

III. Croissance

La dernière étape du processus de formation de solution colloïdale de nanoparticules métalliques, constitue la croissance des noyaux métalliques. Comme les atomes de métal (issus de la réduction) continuent de se former dans le milieu, le noyau créé va alors croître et atteindre une taille critique pour devenir une particule primaire de l'ordre du nanomètre[278]. Ces particules primaires ne sont pas stables, elles vont donc continuer à grossir par addition d'atomes métalliques jusqu'à épuisement du précurseur métallique ou alors par agrégation des particules entre elles pour former les nanoparticules finales. Dans le

cas où les particules primaires continuent de grossir par ajout d'atomes métalliques issus de la réduction, la taille des nanoparticules finales sera généralement inférieure au micron. Dans le cas contraire, i.e. dans le cas du mécanisme d'agrégation, on obtiendra une taille de nanoparticules finales plus élevée.

Le modèle de la nucléation appliqué à la synthèse de nanoparticules métalliques développé par LaMer[284, 285] permet d'interpréter la formation des noyaux mais pas de décrire la croissance de ces derniers. D'autres modèles théoriques ont donc dû être développés dans le but d'interpréter la croissance des noyaux et de prédire la taille des nanoparticules finales. Un premier modèle connu sous le nom de croissance par diffusion a été développé par Reiss[287]. Dans ce modèle, le taux de croissance des particules dépend seulement du flux d'atomes métalliques apporté à la particule. En partant de ce principe, Reiss en déduit qu'alors, les petites particules vont croître plus vite en présence de particules plus larges et finalement toutes atteindre une taille similaire. On obtiendrait alors une distribution étroite de la taille des nanoparticules formées. Cependant, cette modélisation de la croissance par diffusion est très simplifiée puisqu'elle ne prend pas en compte les phénomènes d'agrégation, de coalescence ou encore de dissolution. Ce modèle a donc été étendu par Sugimoto,[288] qui y a ajouté les effets de dissolution, incluant ainsi la possibilité d'élargir la distribution de taille. D'autres approches alternatives pour décrire la croissance de nanoparticules métalliques utilisant des équations de vitesses ont également été développées. Ces modèles cinétiques permettent de décrire l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction de certains paramètres, comme par exemple la fixation du monomère sur les centres actifs[289,290].

Pour résumer, plusieurs approches telles que la TCN, les modèles cinétiques ou la loi de croissance d'une particule sont utilisées pour décrire la croissance des nanoparticules au sein d'un système donné. Il est important de préciser que d'autres études qui combinent ces approches, les améliorent ou les élargissent ont également été menées[291]. Il est encore très difficile d'obtenir des données expérimentales sur les vitesses de formation et de croissance des nanoparticules qui pourraient venir valider les différents modèles. Néanmoins, le développement de techniques *in situ* et l'étude d'un grand nombre de synthèses différentes, permettent d'en apprendre un peu plus sur les mécanismes de formation et de croissance des nanoparticules[292-298].

Dans l'étude de Polte *et al.*[286], la nucléation et la croissance de nanoparticules d'Au sont étudiées via des analyses *in situ* de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS en anglais) en fonction du temps. Ils ont étudié la synthèse de nanoparticules d'Au en réduisant de l'acide tetrachloraurique ($HAuCl_4$) avec du tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$). Grâce aux analyses SAXS *in situ*, ils ont établi un mécanisme de formation des nanoparticules présenté sur la figure 1.44. Dans la première étape, le précurseur d'Au est

rapidement et complètement transformé en noyaux atomiques (Au^0), en moins de 100 ms d'après les auteurs. L'étape de croissance qui suit (étape 2, figure 1.44), se ferait exclusivement par coalescence des noyaux atomiques en plus grosses particules. La synthèse étudiée constitue donc maintenant un système modèle pour étudier la croissance de nanoparticules d'Au régie exclusivement par la coalescence. Néanmoins, les limites en résolution de temps de leur système de caractérisation *in situ*, ne permettent pas actuellement d'étudier le mécanisme de nucléation de cette synthèse.

IV. Stabilité colloïdale

En général, les nanoparticules ne sont pas stables et ont tendance à s'agglomérer entre elles pour former des particules plus stables. La stabilisation des nanoparticules dans le milieu est donc un aspect essentiel de la synthèse par réduction chimique. Les nanoparticules relativement proches sont attirées par des forces de type Van der Waals[299,300], électrostatiques ou encore magnétiques et finissent donc par s'agglomérer ou coalescer si aucune autre force de répulsion ne vient contrer cette attraction. Pour stabiliser les nanoparticules, il faut donc induire une répulsion entre elles, ce qui peut être effectué par stabilisation électrostatique ou stérique[301].

La répulsion électrostatique existe lorsque deux corps ont la même charge électrique. Dans la synthèse de nanoparticules, les particules possèdent une charge de surface, la stabilisation électrostatique consiste à former une couche protégeant la nanoparticule avec des espèces de charges opposées présentent dans le milieu. En solution, les ions solvatés positifs entourent la nanoparticule dont la charge de surface est négative et forment une sorte de bouclier autour de celle-ci. Ce phénomène, reposant sur la théorie de Stern-Gouy-Chapman[302], décrit la présence de deux couches chargées connues sous le nom de double couche électrique (Electrical Double Layer, EDL en anglais) qui forment donc une couche autour de la nanoparticule comme le montre la figure 1.45[303]. Cette couche compacte et diffuse d'ions apparaît donc en vis-à-vis de la surface chargée de la nanoparticule et va venir écranter sa charge. L'épaisseur de la double couche électrique est appelée longueur de Debye λ_D et peut être calculée grâce à l'équation de Poisson-Boltzman. Les forces de Coulomb résultantes entre les nanoparticules diminuent exponentiellement avec la distance inter-particule. Si les répulsions électrostatiques sont assez fortes, cela peut suffire à inhiber la croissance des nanoparticules.

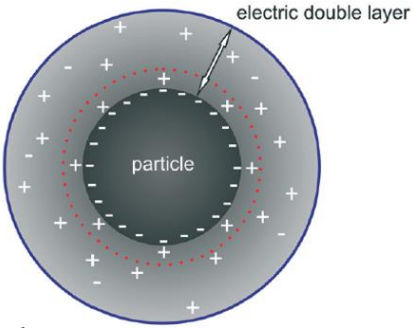


Figure 1.45 : Représentation de la double couche électrique à la surface de la nanoparticule métallique[303]

Le deuxième moyen de stabiliser les nanoparticules formées est la stabilisation stérique, qui consiste à fixer des molécules encombrantes, comme des polymères[304], à la surface des nanoparticules pour empêcher leur agrégation. Cette stabilisation stérique peut s'expliquer de différentes manières. Tout d'abord, si les nanoparticules se rapprochaient, la densité des molécules adsorbées présentes dans l'espace entre les nanoparticules augmenterait. Cela entraînerait une diminution de l'entropie du système et donc une augmentation de l'enthalpie libre, ce qui n'est pas thermodynamiquement favorable. La présence de la molécule, appelée agent stabilisant, rend donc thermodynamiquement défavorable le rapprochement et donc l'agrégation de nanoparticules. L'augmentation de la densité de molécules entre deux nanoparticules engendre également l'augmentation des forces osmotiques répulsives qui stabilisent donc les nanoparticules. De manière générale, l'interaction répulsive stérique est une interaction de courte portée et donc non sensible à la taille des nanoparticules. Néanmoins, elle dépend beaucoup de la concentration en agent stabilisant, de la longueur de chaîne de la molécule, de sa solubilité[305] ou encore de la température[298,306]. De manière générale, plus la molécule est encombrante, meilleure sera la stabilisation.

V. Paramètres influençant la synthèse

Comme nous venons de le voir, la réduction, la nucléation, la croissance et la stabilisation des nanoparticules fait varier les paramètres structuraux des nanoparticules finales obtenues. Il est donc possible de faire une liste exhaustive des paramètres clés de la synthèse par voie colloïdale. Tout d'abord, les choix des réactifs, c'est-à-dire du précurseur métallique, du solvant, de l'agent réducteur et le cas échéant de l'agent stabilisant sont essentiels. La concentration des réactifs utilisés va également être déterminante pour la morphologie finale de la nanoparticule[307]. En augmentant la quantité d'agent stabilisant, la stabilité colloïdale sera améliorée et on peut s'attendre à obtenir une taille moyenne de nanoparticules plus faible et une distribution plus resserrée. Par ailleurs, si on augmente la quantité de précurseur en gardant les autres quantités constantes, on peut s'attendre à une création accrue de noyaux atomiques (dans le cas où la quantité de réducteur est suffisante) et donc à une taille finale de nanoparticules plus élevée. Nous pourrons vérifier ces tendances dans la prochaine partie qui présentera des exemples de synthèses.

Comme pour tout système thermodynamique, la température va jouer un rôle crucial lors des étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules. La température peut donc être un facteur déterminant de la taille finale des nanoparticules métalliques. On peut également citer d'autres paramètres importants comme la vitesse d'agitation du mélange ou encore le pH du milieu[307].

Pour contrôler précisément la forme des nanoparticules métalliques, un agent directeur de structure tel qu'un surfactant peut être utilisé[308]**.** Ils ont la capacité de s'adsorber à la surface des particules et induisent ainsi un changement d'enthalpie libre. Ceci va avoir pour conséquence de créer des sites de croissance préférentiels sur la nanoparticule. Ainsi la croissance ne se fera plus de manière aléatoire mais de manière contrôlée, on peut donc obtenir des formes très variées.

1.3.1.2 Exemples de synthèses par réduction chimique

Michael Faraday fut le premier à présenter une méthodologie de synthèse de nanoparticules[309]. Il prépara des nanoparticules d'Au d'environ 5 nm par réduction chimique. Pour cela, il utilisa une solution saturée de phosphore blanc diluée dans le diethyl éther. Il dilua $HAuCl_4$ dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH et mélangea ensuite les deux solutions et les agita mécaniquement. La solution vira d'abord au marron, au gris, puis au violet pour enfin obtenir une couleur rouge profonde caractéristique des nanoparticules d'Au. Dans cette partie, nous allons présenter différentes synthèses connues de nanoparticules d'Au par voie chimique.

I. La méthode de Turkevitch (Au)

La célèbre synthèse de Turkevich[310] utilisant le citrate de sodium développée en 1951 a été reprise de nombreuses fois depuis. Dans cette synthèse, le citrate de sodium a un double rôle puisqu'il est à la fois agent réducteur et agent stabilisant. Il s'agit d'un réducteur plutôt doux qui doit donc être chauffé. De plus, il s'agit d'une molécule chargée (figure 1.46) qui s'adsorbe à la surface des nanoparticules et empêche toute forme d'agrégation.

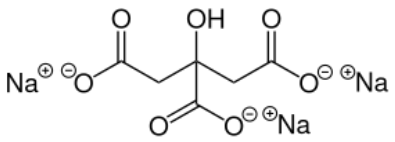


Figure 1.46 : Représentation de Lewis de la molécule de citrate de sodium.

Cette synthèse a été étudiée dans le détail par Polte et al.[311] qui ont proposé un mécanisme de formation des nanoparticules d'Au présenté sur la figure 1.47. Pour cela, ils ont effectué des analyses SAXS couplées à

de la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayon X (XANES en anglais), qui permettent de déterminer le degré d'oxydation de l'Au ainsi que la taille des particules en fonction du temps. La particularité dans le mécanisme de cette synthèse est que la réduction du sel métallique a lieu tout au long des étapes de nucléation et de croissance. Un mécanisme en 4 étapes a été proposé. La première étape constitue la réduction rapide d'une petite quantité de précurseur et la formation des premiers noyaux atomiques d'Au (nucléation) qui vont former les premiers amas (clusters). La croissance des premiers amas commence ensuite dans l'étape 2 par coalescence, formant des particules primaires d'environ 2-3 nm. Durant la troisième étape, une croissance par diffusion va continuer de faire croître les particules jusqu'à 5,5 nm. Enfin, durant la quatrième et dernière étape, les particules vont continuer de croître très rapidement jusqu'à la réduction totale de la quantité de précurseur. La taille finale des particules est donc déterminée par la consommation totale du précurseur. Dans cette étude, les auteurs obtiennent de manière reproductible des nanoparticules de 7,7 nm en moyenne.

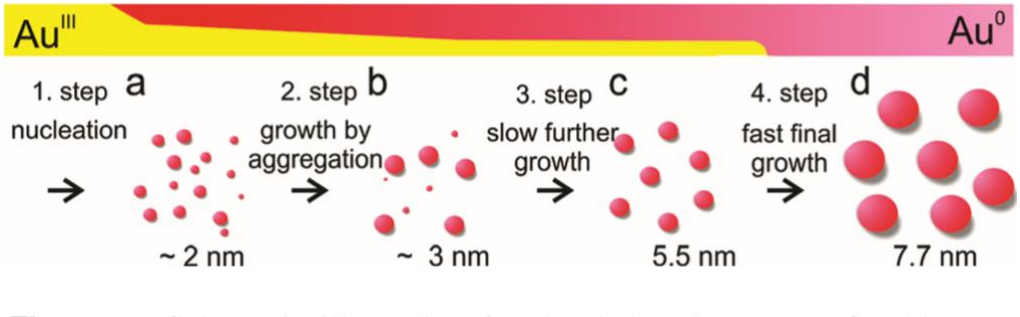


Figure 1.47 : Processus de formation de nanoparticules d'Au par la méthode de Turkevich [64].

Le protocole de la synthèse originale de Turkevich est le suivant[310] : une solution de 50 mL d'$HAuCl_4$ à (0,1 g.L^{-1}) est mélangée dans 45 mL d'eau et le tout est chauffé sous agitation jusqu'à ébullition en utilisant un réfrigérant à boules. 5 mL de citrate de sodium (1 % massique) est ensuite ajouté et le mélange est maintenu à ébullition pendant 5 minutes pour obtenir une solution rouge profond. Cette synthèse permet de préparer des nanoparticules d'environ 20 nm. Néanmoins en faisant varier la température de synthèse et la concentration en citrate de sodium il est possible de moduler légèrement la taille entre 14 et 24 nm (tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Effet de la température de réaction et de la concentration en citrate de sodium sur la taille moyenne des nanoparticules d'Au[310].

Température (°C)	Concentration en citrate (%m)	Temps de réaction (min)	Taille des NPs (nm)	Erreur relative (%)
100 (Standard)	1	5	20	12,5
100 (Standard)	0,5	5	14	9,4
100 (Standard)	0,2	2	16	11,8

100 (Standard)	0,1	1,2	24	12,1
80	1	25	16	8,1
70	1	45	18	8,6

Cette méthode a ensuite été revisitée abondamment, pour avoir accès à une plus large gamme de tailles[312-327]. Une étude systématique a notamment montré la possibilité d'obtenir des tailles de nanoparticules allant de 9 à 120 nm[328]. Les auteurs ont étudié l'influence du ratio $HAuCl_4$: citrate et de la quantité de précurseur initiale sur la taille finale des nanoparticules (figure 1.48). Le reste de la synthèse est strictement identique à la synthèse de Turkevich originale. On peut voir que lorsque le ratio Au:citrate augmente, la taille finale des nanoparticules augmente légèrement dans un premier temps pour un ratio de 0,1 à 0,8, puis beaucoup plus rapidement de 0,8 à 1,5. De plus, lorsque la quantité initiale en précurseur est plus élevée, la taille des nanoparticules obtenues est plus élevée également. Pour finir, cette étude a également permis de mettre en lumière le principal défaut de cette synthèse : sa mauvaise reproductibilité.

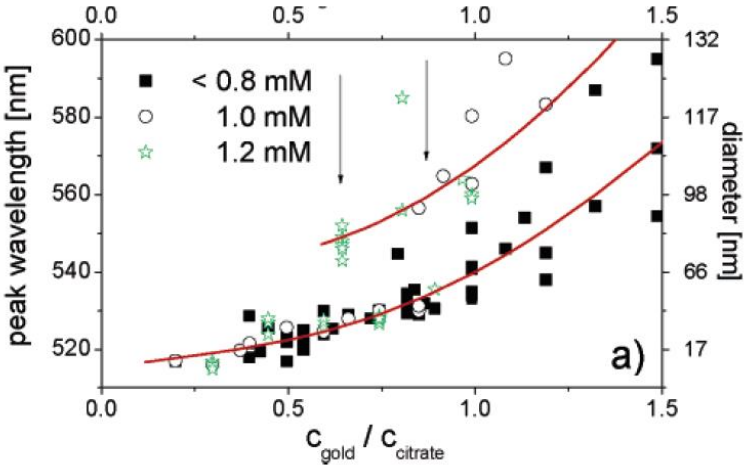


Figure 1.48 : Position de la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) et taille moyenne des nanoparticules d'Au obtenues par la synthèse de Turkevich en fonction du ratio Au:citrate. Les carrés noirs, les ronds blancs et les étoiles vertes représentent une concentration initiale en précurseur $HAuCl_4$ inférieure à 0.8mM, égale à 1,0 mM et 1,2 mM respectivement[328].

Cette mauvaise reproductibilité de la synthèse de type Turkevich fut étudiée dans le détail par Polte *et al.*[329] une nouvelle fois. Ils sont venus affiner le mécanisme de croissance des nanoparticules en apportant une pièce manquante : le rôle crucial du citrate. D'après leur étude, la réduction de $[AuCl_4]^-$ est effectuée essentiellement par les espèces $HCit^{2-}$ correspondant au citrate protoné une fois. La mauvaise reproductibilité serait donc expliquée par une variation de la quantité de $HCit^{2-}$ à cause de petites variations de pH dans des conditions de synthèse supposées identiques. Les auteurs ont donc supposé que la synthèse serait reproductible dans une zone de pH où la quantité de $HCit^{2-}$ est insensible à des petits changements de

pH. Cette zone de pH a été déterminée entre 5,5 et 6 (figure 1.49), la meilleure reproductibilité ayant été obtenue à pH = 5,6. Finalement, avec ces protocoles modifiés de la synthèse de Turkevich dans lesquels le pH est contrôlé, les auteurs ont obtenu des nanoparticules ayant des tailles moyennes allant de 5,5 à 7,3 nm avec des écarts-types allant de 0,1 à 0,6 nm avec des reproductibilités sans précédent, comprises entre ± 0,1 nm et ± 0,25 nm (zones vertes, figure 1.49).

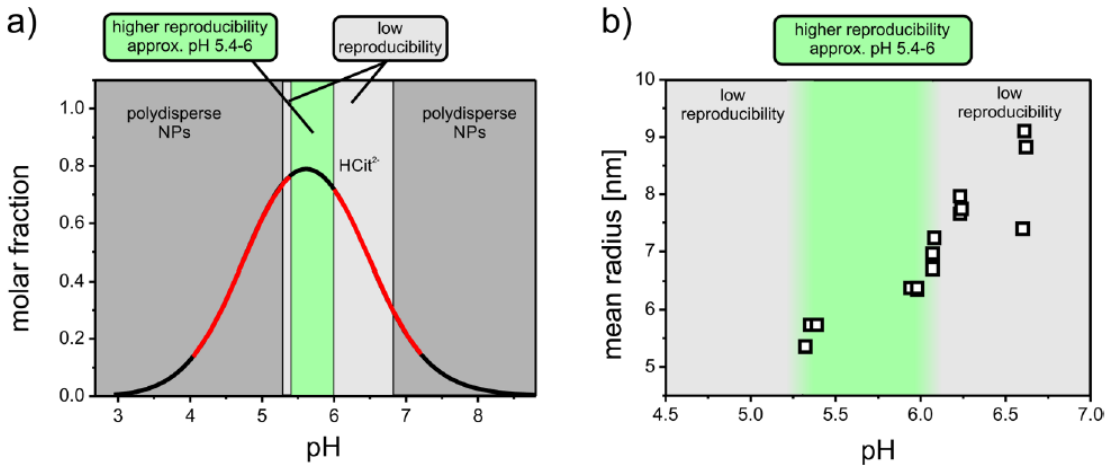


Figure 1.49 : (a) fraction molaire de $HCit^{2-}$ en fonction du pH dans le mélange de la synthèse de Turkevich. (b) Taille moyenne des nanoparticules d'Au obtenues en fonction du pH du mélange[329].

II. Les méthodes avec NaBH4 (Au)

Dans le but d'éviter l'étape de chauffage de la synthèse de Turkevich, le $NaBH_4$ fut utilisé en tant qu'agent réducteur, le rôle des citrates étant à présent exclusivement limité à stabiliser les nanoparticules d'Au. La synthèse consiste à mélanger 1,0 mL d'$HAuCl_4$ (1 %vol) dans 90,0 mL d'H_2O à température ambiante par agitation magnétique. Après une minute d'agitation, 2,0 mL de citrate de sodium (38,8 mM) est ajouté. Une minute après, 1,0 mL de $NaBH_4$ fraîchement préparé est ajouté (0,075 %vol dans une solution de citrate de sodium à 38,8 mM). Le tout est agité 5 minutes puis conservé au réfrigérateur à l'abri de la lumière. Les nanoparticules obtenues avec cette synthèse ont une taille moyenne de 13 nm[330,331]. Cette synthèse a été étudiée et revisitée par de nombreux groupes[332-337], les tailles moyennes des nanoparticules d'Au obtenues allant de 4 nm[332,336] à 24-25 nm[333].

- Des polymères comme agent stabilisant

D'autres méthodes utilisant $NaBH_4$ ont également vu le jour mais en utilisant des polymères[338] comme agents stabilisants, tels que l'alcool polyvinylique PVA[339] ou le polyvinylpyrrolidone PVP[340]. C'est le cas par exemple de la synthèse colloïdale développée par Biella *et al.*[341] qui permet de préparer des nanoparticules d'environ 3 nm avec une bonne monodispersité. Au sein du laboratoire, Caps *et al.*[342] l'ont par exemple

utilisée pour déposer des nanoparticules d'Au de tailles similaires sur différents supports de TiO_2 commerciaux dans le cadre d'une étude sur la réaction catalytique d'époxydation aérobie du *trans*-stilbène et sur différents types de charbons actifs. Cette synthèse se compose de deux étapes, une étape de réduction chimique suivie d'une étape de dépôt du colloïde formé sur le support. L'agent réducteur est le tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$). L'utilisation du PVA permet d'obtenir des nanoparticules d'Au d'environ 3 nm et stables dans l'eau et dans le temps. Elle permet également l'adsorption quantitative (dans la limite de 20 mg d'or par gramme de support) des colloïdes stabilisés (Au NP-PVA) sur les oxydes pulvérulents mentionnés ci-dessus. Enfin, le PVA peut être facilement éliminé après dépôt des colloïdes par lavage à l'eau suivi d'une calcination sous air à 250°C, sans augmentation notable de la taille moyenne des nanoparticules d'or. En interagissant faiblement avec la surface de l'or, en offrant un contrôle stérique de la taille du fait de sa nature polymérique, en présentant des fonctions alcools compatibles avec les supports hydroxylés, le PVA permet de synthétiser des catalyseurs par adsorption directe du sol sur un support catalytique. L'interaction forte du sol avec le support ainsi générée permet par la suite d'éliminer le PVA sans augmentation de la taille des nanoparticules supportées et donc d'assurer l'accessibilité de la surface de l'or durant l'acte catalytique. C'est une propriété notable du PVA comparé à d'autres stabilisants largement utilisés pour contrôler la taille des NPs Au, comme les espèces thiolées. A la différence du PVA, ces dernières interagissent en effet fortement avec la surface de l'or (création de la liaison covalente forte Au-S). Elles ne sont pas facilement échangeables avec d'autres espèces, ligands ou substrats, et elles ne s'éliminent pas facilement. Elles empoisonnent donc la surface du catalyseur dans la grande majorité des cas[343,344] et ne sont en général pas adaptées à la synthèse de catalyseurs, même si quelques exemples peuvent être trouvés dans la littérature[345]. Cette méthode est applicable à des faibles dépôts d'or (< 2% en masse du composite final) ; elle est caractérisée par des concentrations initiales en or faibles (de l'ordre de 1 mM) et un relativement faible excès de $NaBH_4$ (rapport molaire $NaBH_4$/Au de 5).

Plus récemment, Astruc et al.[346] ont démontré qu'il était également possible d'obtenir des nanoparticules de 3 nm sans utiliser l'agent stabilisant PVA tout en conservant une bonne monodispersité. En effet, ils ont obtenu des nanoparticules d'Au de 3,2 ± 0,8 nm dans l'eau en utilisant seulement l'agent réducteur $NaBH_4$ avec un ratio de 10 équivalents de $NaBH_4$ par atome d'Au. Ils ont montré que les nanoparticules préparées restent très stables après 1 mois et particulièrement actives vis-à-vis de la catalyse de réduction du 4-nitrophénol en 4-nitroaniline. D'après les auteurs, les nanoparticules d'Au seraient stabilisées via le $NaBH_4$, par formation de liaisons covalentes Au-H et/ou Au-BH_4[347] et la présence de Cl^- autour de la nanoparticule[348]. Dans un premier temps, les nanoparticules d'Au seraient donc entourées et stabilisées par les espèces H et BH_4 ainsi que par Cl^- en plus faible proportion. Avec le temps, les liaisons Au-BH_4 et Au-H sont hydrolysées en H_2 et laissent place à une stabilisation via des interactions électrostatiques avec $B(OH)_4^-$[349] et Cl- juste autour

de la nanoparticule, ainsi que Na^+ en seconde couche (figure 1.50). Néanmoins, ces colloïdes n'ont, à notre connaissance, jamais été déposés sur des supports. Le réducteur joue ici le double rôle, comme dans la méthode de Turkevich, d'agent réducteur et d'agent stabilisant. La taille obtenue est cependant nettement plus faible (3 nm vs. 20 nm). Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.1.1, la croissance des nanoparticules lors de la synthèse avec $NaBH_4$ sans agent stabilisant s'effectue par un mécanisme de coalescence[292].

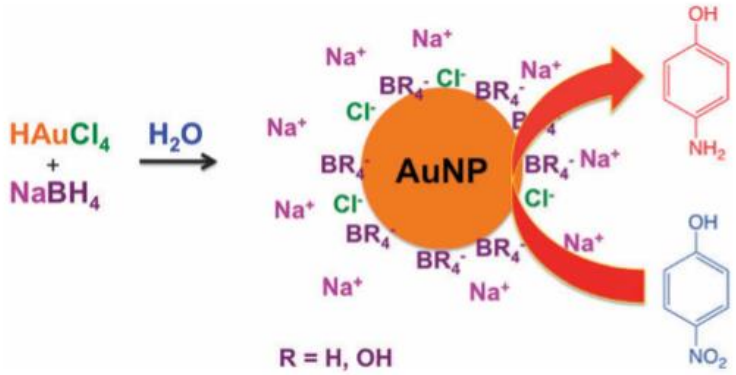


Figure 1.50 : Représentation schématique de la stabilisation des nanoparticules d'Au[349].

- Des thiols comme agent stabilisant : la méthode de Brust-Schriffin

Une autre méthode bien connue pour la préparation de nanoparticules d'Au est la synthèse de Brust-Schriffin[350] développée en 1994**.** Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules d'Au de taille inférieure à 10 nm grâce à l'utilisation de thiols comme agents de stabilisation des nanoparticules[350]. Les thiols sont des composés organiques possédant une chaîne alkyle (ou aryle) et d'un groupe sulfhydryle. Cette partie contenant le groupe sulfhydryle possède une grande affinité avec les nanoparticules d'Au et va donc se fixer sur ces dernières et prévenir l'agrégation. Le protocole original de la méthode de Brust-Schriffrin [97] est le suivant : 30 mL d'une solution aqueuse de $HAuCl_4$ (30 mM) est mélangé à 80 mL d'une solution de bromure de tetrabutylammonium (TOAB en anglais) dans le toluene (50 mM). Le mélange, se présentant en deux phases, est agité vigoureusement. Lorsque la totalité du précurseur $HAuCl_4$ passe dans la phase organique, 170 mg de dodecanethiol (agent stabilisant) est ajouté à la phase organique. 25 mL d'une solution fraîchement préparée de $NaBH_4$ (0,4 M) est ensuite ajouté doucement et sous agitation magnétique pour effectuer la réduction du précurseur. Après agitation pendant 3 heures, la phase organique est récupérée, placée dans un évaporateur rotatif jusqu'à obtenir une solution de 10 mL. 400 mL d'éthanol sont ensuite ajoutés pour éliminer l'excès de thiol. Le mélange est ensuite placé à -18°C pendant 4 heures puis, le solide marron obtenu est filtré et lavé a l'éthanol. La poudre est ensuite redissoute dans 10 mL de toluène et mélangée à 400 mL d'éthanol pour la faire à nouveau précipiter. Avec cette méthode, ils ont obtenu des tailles moyennes de nanoparticules de 2-3 nm[350,351]. Cette synthèse a ensuite été reproduite, en modifiant les proportions de réactifs ou en utilisant d'autres types de thiols, afin d'obtenir des tailles de nanoparticules

différentes[352-356]. En effet, la longueur de chaîne du thiol influe sur la stabilisation : plus elle est grande, meilleure est la stabilisation stérique.

D'autres synthèses utilisant d'autres types de réactifs (précurseur, réducteur, agent stabilisant et solvant)[357-362], les synthèses par l'acide ascorbique[362-367], les synthèses « vertes »[368-373] et les synthèses par semi-croissance[374-377] (seeding-growth, en anglais) peuvent être utilisées mais ne seront pas développées ici. Finalement, des méthodes permettant de contrôler la forme des nanoparticules ont également été développées en utilisant des réducteurs et des agents protecteurs adaptés agissant comme directeur de structure, comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)[378,379] et le PVP[380]. Ainsi, avec ces méthodes, il est possible de synthétiser des nano-triangles, nano-bâtonnets ou encore des nano-cubes qui auront tous des propriétés, notamment plasmoniques, différentes.

III. Synthèses de nanoparticules d'Ag

Dans le cas des nanoparticules d'argent, la voie chimique est la technique la plus utilisée[381]. Différents précurseurs et agents de réduction ou de stabilisation peuvent être utilisés pour obtenir des nanoparticules de différentes géométries. Une synthèse utilisant l'argent perchlorate ($AgClO_4$) comme précurseur, $NaBH_4$ comme réducteur et sans agent de stabilisation permet d'obtenir des nanoparticules de 4 à 8 nm[382]. La synthèse est effectuée dans l'eau en mélangeant un ratio 1:1 d'une solution d'$AgClO_4$ à 0,5 mM et de $NaBH_4$ à 3 mM. Pour des temps de réaction de 240 et 660 minutes, on obtient des tailles de nanoparticules de 4 et 8 nm, respectivement. Les auteurs ont étudié la croissance des nanoparticules en utilisant un mélange de deux solutions de $NaBH_4$, une fraîchement préparée et l'autre vieillie, dans des proportions différentes. Les résultats sont donnés sur la figure 1.51. On peut remarquer que plus on diminue le rapport $NaBH_4$ frais/Ag, plus la taille des nanoparticules est grande. D'une manière similaire, un autre groupe a préparé des nanoparticules de 2 à 7 nm[383] par réduction chimique dans le toluène, en utilisant le nitrate d'argent en précurseur, le dodécanthiol comme agent stabilisant et $NaBH_4$ comme réducteur.

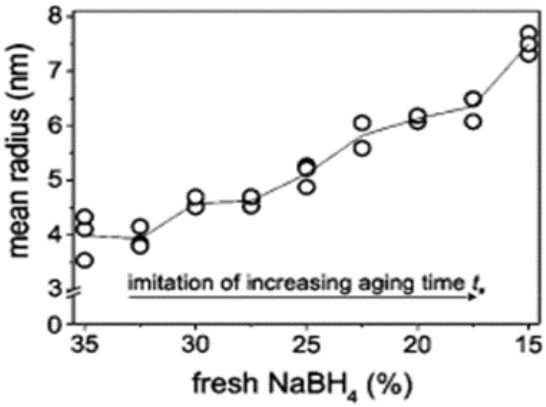


Figure 1.51 : Évolution de la taille des nanoparticules en fonction de la proportion en $NaBH_4$ frais dans la solution[382].

Agnihotri *et al.*[384] ont développé une synthèse en utilisant $AgNO_3$, $NaBH_4$, et le citrate de sodium comme agent stabilisant. Une solution de $NaBH_4$ et de citrate est d'abord chauffée pendant 30 minutes, puis $AgNO_3$ est ajouté, le pH est ajusté à 10,5 et le mélange est chauffé à une deuxième température. En faisant varier les différents paramètres de la réaction, comme les concentrations des réactifs, ils ont obtenu des tailles allant de 5 à 100 nm, comme le montre le tableau 1.3. On peut voir de manière générale que : lorsque la concentration en citrate diminue ou lorsque la concentration en précurseur augmente, la taille des nanoparticules augmente ; lorsque la concentration en réducteur augmente, la taille diminue. Des études ont également été menées sur le contrôle de la forme des nanoparticules d'Ag[385,386].

Tableau 1.3 : récapitulatif des tailles de nanoparticules en fonction des conditions de synthèse[384].

Particle size	Silver nitrate (mol dm^{-3})	Sodium borohydride (mol dm^{-3})	Trisodium citrate (mol dm^{-3})	Volume of reactants (ml)	pH	Temp. (T^a–T^b) (°C)	Yield (%)	Particle conc. (particles per ml)
5	1.00×10^{-03}	2.00×10^{-03}	4.28×10^{-03}	x48y2	10.5	60–90	78.2	1.03×10^{15}
7	1.00×10^{-03}	2.00×10^{-03}	3.55×10^{-03}	x48y2	10.5	60–90	67.4	3.31×10^{14}
10	1.17×10^{-03}	2.00×10^{-03}	2.00×10^{-03}	x48y2	10.5	60–90	82.3	1.53×10^{14}
15	1.00×10^{-03}	1.00×10^{-03}	1.06×10^{-03}	x48y2	10.5	60–90	77.9	3.49×10^{13}
20	1.00×10^{-03}	1.00×10^{-03}	3.55×10^{-03}	x48y2	10.5	60–90	~84	1.57×10^{13}
30	4.00×10^{-03}	1.00×10^{-03}	3.55×10^{-03}	x45y5	10.5	60–90	70.5	1.71×10^{13}
50	1.22×10^{-03}	5.00×10^{-04}	2.00×10^{-03}	x45y5	10.5	60–90	58.4	9.01×10^{11}
63	2.00×10^{-03}	5.00×10^{-04}	3.54×10^{-03}	x40y10	10.5	60–90	~61	7.25×10^{11}
85	2.00×10^{-03}	5.00×10^{-06}	1.77×10^{-02}	x45y5	10.5	60–90	68.3	3.43×10^{11}
100	2.00×10^{-03}	5.00×10^{-06}	1.77×10^{-02}	x40y10	10.5	60–90	64.6	1.99×10^{11}

[a] x-total volume of $NaBH_4$ and TSC; y-volume of $AgNO_3$ added drop wise to x; T^a-first stage temperature, T^b-second stage temperature (°C).

IV. Synthèses de nanoparticules de Cu

Les méthodes de synthèse reposant sur la technique de réduction chimique sont également nombreuses pour le cuivre[387,388]. Mott *et al.*[389] ont mis au point une méthode permettant de modifier la taille mais également la forme des nanoparticules. Dans cette synthèse effectuée dans l'octyl éther, le précurseur est l'acétylacétonate de cuivre ($Cu(acac)_2$), le réducteur est le 1,2-hexadécanediol et deux agents stabilisants sont utilisés, l'acide oléique et l'oleylamine. Le mélange de ces 4 composants est chauffé à différentes températures allant de 150 à 190 °C pour obtenir différentes tailles, comme le montre la figure 1.52 (gauche).

En chauffant le mélange à 210 °C, ils observent un changement de forme, visible sur les images MET de la figure 1.52 (droite).

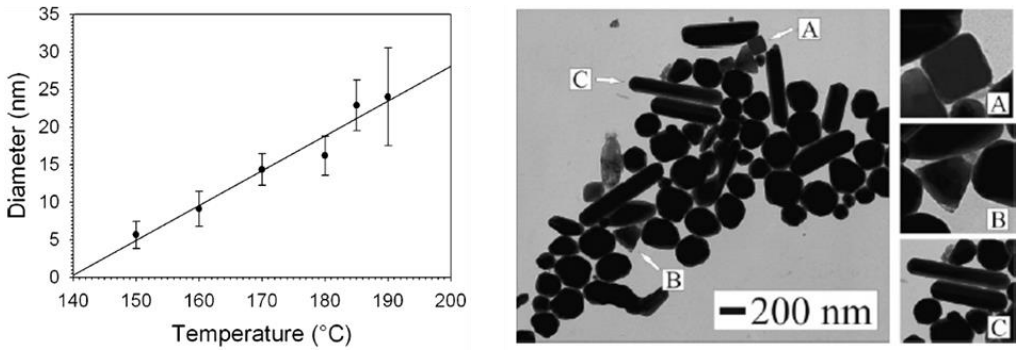


Figure 1.52 : Évolution de la taille des nanoparticules en fonction de la température de synthèse (gauche) et images MET des composés synthétisés (droite)[389].

Kanninen *et al.*[390] ont préparé des nanoparticules de cuivre d'environ 3 nm avec le chlorure de cuivre $CuCl_2$ comme précurseur, $NaBH_4$ comme réducteur, et en utilisant différents ligands comme agents stabilisants. Cette synthèse est réalisée sous azote par une méthode dite de Brust-Schiffrin modifiée. Une étude a été menée sur la résistance à l'oxydation des nanoparticules de Cu stabilisées par différents ligands. Les auteurs ont montré que dans les cas des ligands de type thiol la résistance à l'oxydation augmente avec la longueur de chaîne, mais pas lorsqu'on augmente la quantité de ligands stabilisants. La meilleure résistance à l'oxydation a été obtenue pour des nanoparticules de cuivre stabilisées par l'acide oléique. Huang *et al.*[391] ont développé une méthode de synthèse dans l'eau avec l'acétate de cuivre, l'hydrazine comme réducteur et le PVP en stabilisant. Sans modifier les quantités de précurseur et de réducteur, ils ont été capables d'obtenir des nanoparticules de cuivre allant de 6 à 30 nm en introduisant de plus en plus de PVP. Athawale *et al.*[392] sont arrivés à la même conclusion en étudiant une autre synthèse faite avec $Cu(NO_3)_2$, l'isopropanol comme réducteur et CTAB comme agent stabilisant. Ils ont utilisé deux ratios molaires différents de précurseur par rapport à l'agent stabilisant : 1:30 et 1:0,25. Les résultats obtenus pour ces deux ratios sont donnés en figure 1.53. On voit bien sur les distributions de tailles que le ratio 1:30 permet d'obtenir de plus petites nanoparticules. D'autres auteurs ont ensuite exploité cette tendance pour préparer des nanoparticules allant de 4 à 28 nm en modifiant les ratios entre précurseurs de cuivre et agent stabilisant[393]. Pour préparer de plus grosses tailles, une synthèse basée sur la méthode polyol (PVP comme agent réducteur) a été développée et permet d'obtenir des tailles allant de 45 à 72 nm[394]. Bien sûr, des études ont également été menées sur la modification de la forme des nanoparticules de cuivre[395,396].

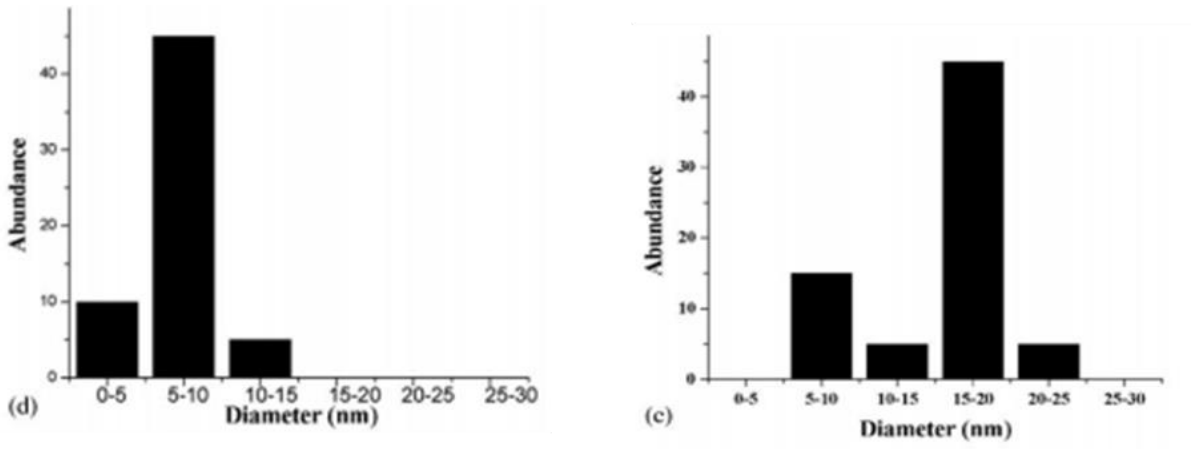


Figure 1.53 : Diagramme de distribution de tailles pour le ratio précurseur/agent stabilisant 1:30 (gauche) et 1:0.25 (droite)[392].

V. Synthèses de nanoparticules de Pt

Le platine, comme l'or, est un métal noble. Il est donc très stable chimiquement, c'est ce qui le rend très intéressant. Les propriétés physiques du platine étant relativement proches de celle de l'or, de nombreuses synthèses de nanoparticules d'or ont été transposées au cas du platine. Par exemple, Bigall *et al.*[397] ont préparé des nanoparticules de platine de 5 nm en utilisant une méthode dite des « citrates » développée pour l'or par Brown *et al.*[398]. Dans cette synthèse, 36 mL d'acide chloroplatinique hexahydraté $H_2PtCl_6.6H_2O$. (0,2 %vol) sont ajoutés à 464 mL d'eau en ébullition. Après 1 minute, on ajoute 1 mL d'une solution contenant 1 % de citrate et 0,05 % d'acide citrique. Au bout de 30 secondes, on ajoute 5,5 mL d'une solution fraîche de $NaBH_4$ (0,08 %vol) contenant du citrate (1 %vol) et de l'acide citrique (0,05 %vol). En partant des nanoparticules de 5 nm synthétisées, ils ont développé une méthode permettant de les faire grossir. 1 mL d'une suspension de nanoparticules de platine de 5 nm est ajouté à 29 mL d'eau et 45 µL de précurseur $H_2PtCl_6.6H_2O$ (0,4 M) sous agitation magnétique puis, on ajoute 0,5 mL d'une solution contenant 1 % de citrate et 1,25 % d'acide ascorbique. Le mélange est ensuite chauffé pendant 30 minutes en utilisant une rampe de 10 °C.min^{-1} jusqu'à ébullition.

Les nanoparticules obtenues font maintenant 29 nm de taille moyenne. En modifiant la quantité d'$H_2PtCl_6.6H_2O$, il est possible d'obtenir des tailles allant de 10 à 30 nm. En réitérant cette étape avec les nanoparticules de 29 nm, ils préparent des nanoparticules de platine de 48 nm et ainsi de suite jusqu'à 103 nm. Les distributions de tailles obtenues et les images TEM données sur la figure 1.54 montrent que les distributions restent monodisperses même quand on augmente la taille des nanoparticules.

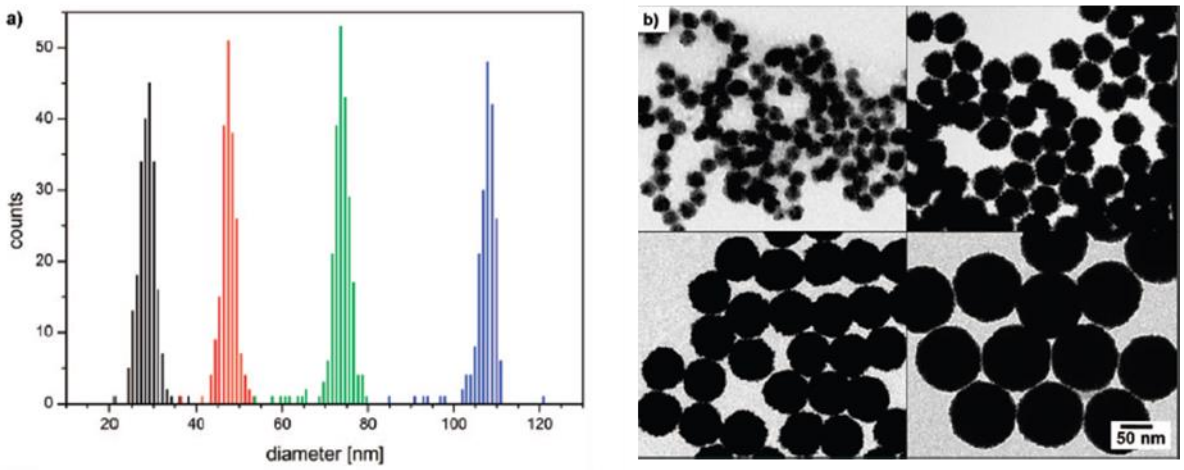


Figure 1.54 : Distribution des tailles obtenues (gauche) et images MET des composés associés (droite)[397].

Morales *et al.*[399] ont utilisé l'hexachlorure de platine ($PtCl_6$) dans l'éthanol avec $NaBH_4$ comme réducteur et le PVP comme agent stabilisant. Quand la quantité de précurseur augmente, la taille des nanoparticules augmente également. Une autre étude[400] a montré qu'il est également possible de faire varier la taille des nanoparticules de platine en jouant sur les quantités de réducteur et d'agent stabilisant. Dans cette étude, le précurseur utilisé est H_2PtCl_6, PVA est l'agent stabilisant et le réducteur est l'acide formique. Les différentes concentrations utilisées et les tailles obtenues sont données dans le tableau 3. On peut remarquer que, quand la quantité de PVA augmente ou quand la quantité d'acide formique augmente, la taille des nanoparticules diminue. Des études sur le contrôle de la forme des nanoparticules ont également été menées à plus haute température, notamment pour les méthodes polyol[401,402].

Tableau 1.4: Récapitulatif des tailles de nanoparticules obtenues en fonction des conditions de synthèse[400].

Sample	Concentration[a]/M		Particle size[b]/nm
	PVA[c]	Formic acid	
A	0.227	5.304	3.9 ± 0.63
B	0.227	2.652	4.2 ± 0.95
C	0.227	10.608	2.9 ± 0.64
D	0.023	5.304	31.0 ± 1.1
E	0.005	5.304	60.0 ± 1.4

[a] The concentration of metal precursor (H_2PtCl_6) is 1.66 mM for each sample. [b] Particle size corresponds to 1.5 h-refluxed sol of each sample. [c] In terms of monomeric units.

VI. Synthèses de nanoparticules de Pd

Le palladium fait aussi partie de la famille des métaux nobles. C'est donc un métal très intéressant puisqu'il n'est pas sensible à l'oxydation à température ambiante. Une synthèse par voie chimique assez particulière a été développée par Sharada *et al.*[403]. La particularité vient de l'utilisation d'un microréacteur permettant de faire une étude rapide de l'influence des quantités de réactifs introduites (figure 1.55). $PdCl_2$,

$NaBH_4$ et CTAB sont respectivement les précurseur, réducteur et agent stabilisant de cette synthèse. Le CTAB est directement mis en solution avec le précurseur pour être injecté dans le microréacteur. Le tableau 1.5 montre que le débit d'injection joue sur les tailles de nanoparticules obtenues, la tendance semble être que la taille augmente lorsque le débit augmente. La quantité de CTAB étant constante pour tous ces tests, on peut voir que lorsque la quantité de $PdCl_2$ diminue, la taille diminue également.

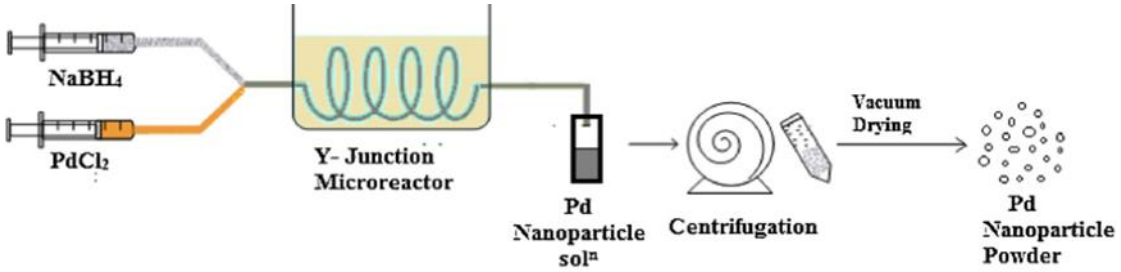


Figure 1.55 : Représentation de la synthèse par réduction chimique utilisant un microréacteur[403].

Tableau 1.5 : Récapitulatif des tailles des nanoparticules en fonction des quantités des réactifs et du débit d'injection[403].

Batch No.	$PdCl_2$ (M)	$NaBH_4$ (M)	Flow rate (mL/h)	Average particle size from TEM (nm)
A	0.001	0.004	30	150 (±5)
B	0.0005	0.002	30	20 (±5)
C	0.00025	0.002	30	5 (±2)
Batch no.	**$PdCl_2$ (M)**	**$NaBH_4$ (M)**	**Flow rate (mL/h)**	**Average particle size from TEM (nm)**
A	0.001	0.004	30	150 (±5)
D	0.001	0.004	50	200 (±5)
C	0.00025	0.002	30	5 (±2)
E	0.00025	0.002	50	Not reported

Wang *et al.*[404] ont élaboré une synthèse par semi-croissance, c'est-à-dire par traitement cyclique afin de faire grandir la taille des nanoparticules petit à petit. Les nanoparticules de palladium sont d'abord préparées à partir de $PdCl_2$, en présence de PVP et ce précurseur est réduit par $NaBH_4$. Les nanoparticules obtenues font environ 1,5 nm. Ensuite, elles grandissent grâce à un traitement cyclique présenté en figure 1.56. Tout d'abord, de l'hydrogène est mis à buller dans la suspension des nanoparticules de 1,5 nm pendant 1 heure. On ajoute ensuite 3 mL d'une solution de $PdCl_2$ (7,72 mM) et on agite pendant 3 heures pour que le mélange soit lavé. Avec cette méthode, des tailles de 2, 4, 6, 10, 13 et 23 nm ont été obtenues avec respectivement 2, 5, 8, 11, 12 et 15 cycles de grossissement. Des nanoparticules de palladium de 2 à 9 nm protégées par du PVP ont été préparées par Chen *et al.*[405], en utilisant le précurseur H_2PdCl_4. L'étape de réduction est assurée par de l'éthylène glycol activé par la soude. Dans le cas du palladium, comme pour les autres métaux présentés, des synthèses ont été développées pour modifier la forme des nanoparticules[406].

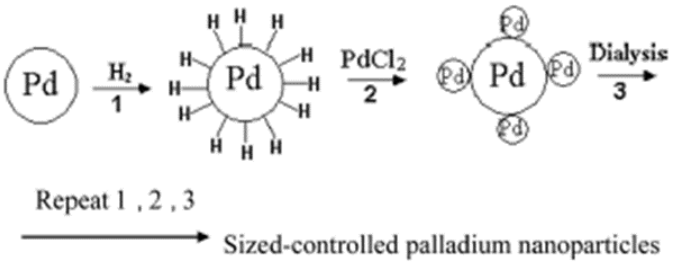


Figure 1.56 : Traitement cyclique permettant de faire croître la taille des nanoparticules[404].

1.3.1.3 Synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimique

I. Structures des nanoparticules bimétalliques

Les nanoparticules bimétalliques, c'est-à-dire composées de deux métaux différents, sont source de nouvelles propriétés optiques, électroniques, catalytiques ou encore photocatalytiques[407]. En effet, ces structures ne profitent pas seulement des propriétés de chaque métal mais également de propriétés nouvelles issues de la synergie entre les deux métaux. On peut classer les nanoparticules bimétalliques en 2 catégories selon leur structure : les alliages et les structures « cœur-coquille » (core-shell en anglais). Ensuite, en fonction de la méthode de synthèse utilisée, la distribution des métaux dans la nanoparticule va permettre d'obtenir différentes structures bimétalliques présentées sur la figure 1.57. Il est à noter que le processus d'alliage ou de ségrégation des phases est fortement dépendant de la taille des particules dans le cas des systèmes à plusieurs métaux[408,409].

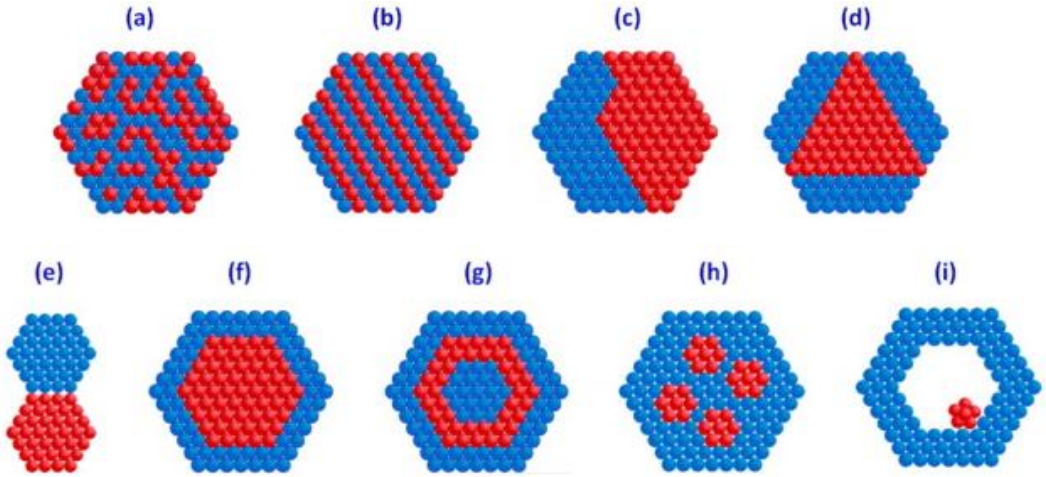


Figure 1.57 : Structures possibles des nanoparticules bimétalliques. La couleur rouge représente le métal A et la couleur bleu le métal B[407].

Dans les nano-alliages, les métaux peuvent être distribués de façon aléatoire (figure 1.57, a) ou ordonnée (figure 1.57, b). Ils peuvent également être organisés en amas avec une interface de type Janus

(figure 13, c), plusieurs interfaces (figure 1.57, d) ou seulement quelques liaisons (figure 1.57, e). Toutes ces structures appartiennent à la catégorie des alliages, même si les structures en amas sont parfois considérées comme une modification de la structure cœur-coquille. Les structures cœur-coquille sont constituées d'un cœur composé d'un type de métal entouré d'une couche de l'autre métal (la coquille). Parmi les structures possibles, on retrouve les cœur-coquilles simples (figure 1.57, f), un cœur et plusieurs coquilles (figure 1.57, g), appelé aussi structure en oignon. Il a été montré que ce type de structure en oignon avec arrangement A-B-A serait favorisé dans le cas des couples de métaux Ag-Cu[410], Pd-Ag[410] et Pd-Au[411] alors qu'un arrangement A-B-A-B serait favorisé pour les couples Pd-Pt[410]. On retrouve ensuite les structures avec plusieurs cœurs entourés d'une seule coquille (figure 1.57, h). Il est également possible de préparer des structures composées d'un cœur mobile dans une coquille creuse (figure 1.57, i). Cette structure peut être obtenue en entourant le cœur de deux couches différentes et en utilisant ensuite des techniques appropriées telles que la dissolution[412] ou le traitement thermique[413] pour enlever la couche intérieure.

Il n'est actuellement pas possible de prévoir exactement la structure bimétallique avant d'en réaliser la synthèse et les caractérisations. Néanmoins, avec le temps et le nombre d'études de structures qui apparaissent, des paramètres clés ont pu être déterminés[414] :

- Les forces de liaisons des métaux (A-A, B-B et A-B). Les structures en alliage sont en général favorisées si la liaison A-B est plus forte que les liaisons A-A et B-B. Dans le cas contraire, on observerait plutôt une ségrégation des métaux avec un cœur constitué du métal ayant la liaison homonucléaire la plus forte.
- La densité surfacique d'énergie. Le métal ayant la plus faible densité surfacique d'énergie aurait tendance à migrer à la surface.
- Le rayon atomique. Le métal ayant le rayon atomique le plus faible aurait tendance à occuper le cœur de la structure.
- Les transferts de charges. Les alliages sont favorisés par des transferts de charges entre les métaux.
- La force de liaison avec l'agent stabilisant (le cas échéant). Le métal qui est le plus fortement lié au ligand aurait tendance à se retrouver en surface.
- Les effets électroniques et magnétiques.

De plus, il a été montré que lorsque la différence des potentiels de réduction des métaux est relativement grande, la structure cœur-coquille sera privilégiée[415]. Dans le cas d'une différence relativement faible, on obtiendrait plutôt des alliages. Sachant cela, nous nous sommes intéressés à ces paramètres pour 5 métaux d'intérêts : Au, Pt, Pd, Ag, Cu (tableau 1.6, 1.7).

Tableau 1.6 : Rayon atomique, densité surfacique d'énergie et potentiel standard de réduction de Au, Ag, Cu, Pt, Pd tirés de la littérature [416-418].

Métal	Rayon atomique (pm)	Densité surfacique d'énergie ($J.m^{-2}$)	Potentiel standard de réduction (V)
Au	144	1,500	Au(I)<->Au(0) : 1,692 Au(III)<->Au(I) : 1,401 Au(III)<->Au(0) : 1,498 Au(II)<->Au(I) : 1,8
Ag	144	1,250	Ag(I)<->Ag(0) : 0,7996 Ag(II)<->Ag(I) : 1,98 Ag(III)<->Ag(I) : 1,9 Ag(III)<->Ag(II) : 1,8
Cu	125	1,825	Cu(I)<->Cu(0) : 0,521 Cu(II)<->Cu(I) : 0,153 Cu(II)<->Cu(0) : 0,3419 Cu(III)<->Cu(II) : 2,4
Pt	138	2,475	Pt(II)<->Pt(0) : 1,18
Pd	137	2,050	Pd(II)<->Pd(0) : 0,951

Tableau 1.7 : Énergies de dissociation des liaisons homo et hétéro-nucléaires des métaux Au, Ag, Cu, Pt, Pd et de certaines combinaisons, tirées de la littérature[419-426]. / correspond à des données non disponibles.

Liaison	Énergie de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)	
	0 K	289 K
Au-Au	215,5 ± 6,3	218,6 ± 6
Au-Ag	199,2 ± 9,2	203 ± 9
Au-Cu	228 ± 9,2	/
Au-Pd	/	143 ± 21
Au-Pt	/	/
Ag-Ag	159 ± 8	163 ± 8
Ag-Cu	172 ± 8	176 ± 8
Ag-Pt	/	/
Ag-Pd	/	/
Cu-Cu	190,4 ± 13	/

Cu-Pt	/	/
Cu-Pd	/	/
Pt-Pt	/	206,7 ± 1,9
Pt-Pd	/	191
Pd-Pd	105-141,8	>136

Tout d'abord, d'après les potentiels standards de réduction, on peut supposer que l'association Pt-Pd formerait plutôt un alliage. On peut voir que Au et Ag possèdent les plus faibles densités surfaciques d'énergie, ces deux métaux auraient donc tendance à migrer vers la surface de la nanoparticule bimétallique lors de l'association avec Pt, Pd ou Cu. Les rayons atomiques respectifs vont également dans ce sens. Néanmoins, les liaisons Au-Au sont plus fortes que Au-Pd, l'Au formerait donc le cœur de ces structures bimétalliques. Enfin, les liaisons homo-nucléaires d'Ag sont plus faibles que les liaisons Au-Ag, on obtiendrait donc plutôt des alliages en cas d'association de ces deux métaux.

II. Synthèses par co-réduction

Comme dans le cas de la synthèse de nanoparticules monométalliques, la synthèse par voie chimique est très utilisée et permet d'obtenir des structures bimétalliques variées[427-432], sachant que le nombre de structures possibles est encore plus grand puisque l'on utilise deux métaux différents. Les réactifs (réducteur, agent stabilisant, précurseur, solvant), leurs proportions ainsi que l'ordre d'ajout des précurseurs vont influencer le type de structure bimétallique obtenu[433]. Parmi les deux grands types de synthèse de nanoparticules bimétalliques par voie chimique, on retrouve la synthèse par co-réduction. Elle consiste à réduire simultanément les deux précurseurs métalliques et favoriseraient la production des structures en alliages[434-437]. Ceci a également été observé lorsque la réduction est effectuée en utilisant des rayon X ou en irradiant un semi-conducteur[438,439].

Par exemple, dans la synthèse développée par Hu *et al.*[440], plusieurs alliages Au-Ag ont été obtenus par réduction simultanée en faisant varier les proportions des précurseurs. La synthèse est effectuée par réduction de $HAuCl_4$ et $AgNO_3$ avec $NaBH_4$ et en présence de citrate de sodium. Pour commencer, 50 µL d'une solution de citrate de sodium (0,1 M) sont mélangés dans 100 ml d'eau. Des volumes variés de $HAuCl_4$ (26 mM) et $AgNO_3$ (58 mM) sont ajoutés au mélange et agités, pour atteindre une concentration totale en précurseurs de 0,005 mM. Ensuite, 50 µL de $NaBH_4$ (0,01 M) fraichement préparé est ajouté sous agitation magnétique. Les auteurs ont supposé que la structure formée était un alliage grâce à des analyses UV-visible présentées sur la figure 1.58. En effet, une seule bande de RPSL est visible pour chaque composé, ce qui va

dans le sens d'une structure en alliage[441,442]. De plus, en s'appuyant sur la théorie de Mie, les calculs vont également dans le sens d'une structure en alliage. Finalement cette structure a été confirmée par des analyses EXAFS.

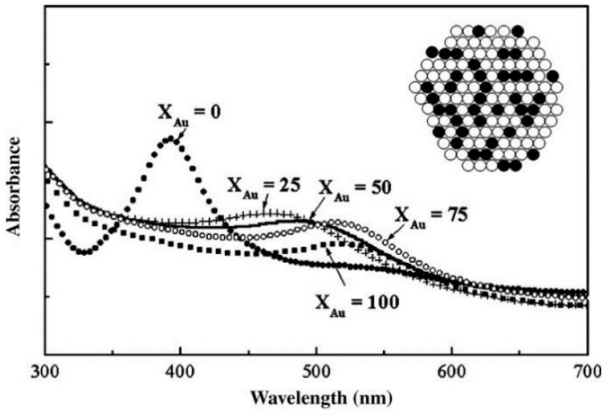


Figure 1.58 : Spectres UV-Visible des alliages Au-Ag ayant différentes fractions molaires en Au[440].

III. Synthèse par réductions successives

La synthèse par réductions successives consiste, comme son nom l'indique, à effectuer deux étapes de réduction. En effet, un précurseur métallique est d'abord réduit seul puis, le second précurseur métallique est introduit et réduit à son tour. Ce type de synthèse favorise la formation de structures bimétalliques en cœur-coquille [443-448]. Ceci est confirmé par l'étude de Hu *et al.*[440] présentée précédemment. Les auteurs ont utilisé un deuxième type de synthèse par réductions successives, dont le protocole commence par la synthèse des nanoparticules d'Ag puis d'Au : -0,8 mL d'une solution aqueuse de $NaBH_4$ (1 %vol) et 5 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium (1 %vol) sont ajoutés à une solution d'$AgNO_3$ (0,4 mM). Cette préparation est mélangée pendant 15 minutes à 100 °C. $HAuCl_4$ (0,1-0,4 mM) est ensuite ajouté et le mélange est agité pendant 10 minutes sans chauffage. Contrairement aux alliages obtenus par réduction simultanée de $HAuCl_4$ et $AgNO_3$, on obtient ici une structure en cœur-coquille (figure 1.59) grâce à la synthèse par réductions successives. Concernant les propriétés optiques des structures cœur-coquille, elles sont principalement influencées par le métal en surface[449].

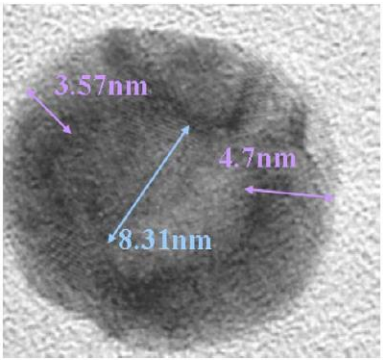


Figure 1.59 : MET haute résolution de nanoparticules d'Ag-Au en structure cœur-coquille (Ag:Au = 0,4:0,2)[440].

1.3.2 Dépôt de nanoparticules sur des supports semi-conducteurs

Pour pouvoir profiter des effets des nanoparticules en photocatalyse, elles doivent être en contact intime avec le semi-conducteur. Pour cela, on peut directement déposer les nanoparticules synthétisées par les techniques décrites dans la partie précédente sur le semi-conducteur (dépôt colloïdal). Il est également possible de se servir des techniques développées pour les catalyseurs supportés de la pétrochimie par exemple, dans lesquelles le précurseur métallique est amené à interagir avec le support avant sa réduction en nanoparticules. Les principales techniques de préparation de nanoparticules supportées[450,451], notamment celles permettant le contrôle de la taille, seront présentées dans cette partie.

1.3.2.1 Dépôt colloïdal

Le dépôt colloïdal[450,452,453] tire son nom du fait que le dépôt est effectué directement à partir d'une suspension colloïdale, dans laquelle la nanoparticule est déjà formée, protégée ou non avec des ligands. Dans un premier temps, la suspension de nanoparticules métalliques est préparée par réduction chimique d'un précurseur métallique par exemple, comme décrit dans le paragraphe précédent. Puis les nanoparticules sont déposées en introduisant le support dans la solution colloïdale. Les nanoparticules vont migrer dans les pores du support et s'adsorber à sa surface plus ou moins vite en fonction des colloïdes utilisés. Par exemple, dans le cas de nanoparticules d'Au stabilisées par PVA dans l'eau[341], l'intégralité des particules d'un colloïde chargé à 1 % en masse de métal est adsorbée sur le support de TiO_2 en 30 minutes sans changement de taille[342]. Cependant, si le TiO_2 est remplacé par de l'alumine, le temps nécessaire pour que le dépôt soit total est de 24 heures, le colloïde présentant moins d'affinités avec la surface d'alumine. Dans ce cas, les particules déposées sont plus grosses que celles présentes dans le colloïde à cause de phénomènes d'agrégation facilités par les longs temps de dépôts. Des études ont également été menées sur le dépôt de nanoparticules de Pt stabilisées par PVP sur différents supports. Elles ont montré que l'adsorption du Pt est très bonne sur TiO_2, moins bonne pour l'alumine ou MgO et très mauvaise dans le cas du support SiO_2[454].

Après le dépôt, c'est-à-dire l'adsorption des nanoparticules sur le support, le solide obtenu est filtré, lavé et séché. Après le lavage, l'agent stabilisant est toujours présent, ce qui est dû à sa forte interaction avec la nanoparticule et le support. Si tel n'était pas le cas, les nanoparticules pourraient coalescer et s'agréger au moment du dépôt. Le choix de l'agent stabilisant est donc primordial. S'il est bien choisi, cette méthode offre l'avantage de permettre de contrôler parfaitement la taille et la forme de nanoparticules puisqu'on les prépare avant de les mettre en contact avec le support. Il est également possible d'utiliser directement des suspensions commerciales de nanoparticules. Dans tous les cas, l'application de ce système en catalyse

nécessite l'élimination des ligands de la nanoparticule déposée pour libérer la surface métallique, par lavage intensif, souvent complété par un traitement thermique sous air pour dégrader les molécules organiques.

1.3.2.2 Dépôt par imprégnation

Parmi les méthodes de préparation de catalyseurs supportés, la méthode d'imprégnation est la plus simple et la plus utilisée[450]. Cette méthode peut se diviser en deux grands types : l'imprégnation humide et l'imprégnation sèche. Dans la première, la quantité de solution de précurseur est supérieure au volume des pores du support. Le support imprégné est ensuite filtré ou chauffé pour éliminer l'excès de solution de précurseur qui n'est pas retenue dans les pores. Dans le cas de l'imprégnation sèche, la quantité de précurseur introduite correspond exactement au volume des pores du support ; il n'y a donc pas d'étape de filtration mais simplement une étape de maturation pour laisser le temps aux précurseurs de diffuser au cœur de la porosité. Cependant, comme il n'y a pas de lavage, le contre-ion du sel métallique utilisé sera présent dans le catalyseur séché. La fin de synthèse est ensuite similaire pour les deux types d'imprégnation : le support imprégné est traité thermiquement et séché sous atmosphère oxydante pour décomposer les ligands du précurseur, puis réductrice pour former la particule métallique à la surface du support.

Différents paramètres des étapes de préparation vont jouer sur la structure finale du catalyseur supporté comme ceux de l'adsorption, du séchage ou encore du traitement thermique[455]. L'homogénéité de la distribution de tailles des nanoparticules va également dépendre du remplissage des pores par le précurseur métallique[456]. L'adsorption du sel métallique est donc un facteur important pour le rendement de dépôt final des nanoparticules ainsi que pour leur répartition sur le support. Dans le cas d'une adsorption par interaction électrostatique, on peut jouer sur le pH de la solution du précurseur en fonction du point de charge nulle (PZC) du support pour contrôler le dépôt. En effet, lorsque le pH est différent du point de PZC, les groupes hydroxyles de surface du support vont se charger positivement (pH < PZC) ou négativement (pH > PZC) dans l'eau et donc créer des sites d'adsorption[457,458]. Plusieurs noms sont donnés aux techniques d'adsorption, l'adsorption électrostatique forte ou encore l'adsorption ionique, néanmoins, toutes ces méthodes sont basées sur le même principe. Pour réaliser l'adsorption, l'imprégnation par voie humide est réalisée avec un large excès de solution, une faible concentration du précurseur et un pH prédéterminé. Les modes des dépôts par adsorption peuvent être séparés en deux modes d'adsorption : l'adsorption dite par complexation de la sphère externe qui concerne principalement les interactions électrostatiques ou coulombiennes[459] et l'adsorption dite par complexation de la sphère interne qui est une adsorption chimique, les complexes métalliques étant liés par liaisons covalentes aux groupes hydroxyles du support[460]. Le traitement thermique va ensuite avoir un fort impact sur la taille finale des nanoparticules déposées et sur leur interaction avec le support[450].

1.3.2.3 Réduction chimique de sels précurseurs en présence du support

Dans la méthode par imprégnation, un traitement thermique est utilisé pour réduire le précurseur métallique imprégné sur le support. Néanmoins, Il est également possible d'effectuer la réduction chimique d'une suspension contenant le support et le précurseur métallique, le dépôt et la réduction se font donc en une seule étape. Le ou les précurseurs métalliques sont mélangés dans un premier temps avec le support puis, le réducteur est ajouté pour former les nanoparticules métalliques[461] ou bimétalliques.

Ce type de synthèse a été utilisé par Liu *et al.* pour déposer des nanoparticules bimétalliques Au-Ag et Au-Cu sur différents supports de silice[462-464]. Grâce à des analyses UV-visible, MET haute résolution et de spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS, en anglais), ils ont montré que des alliages Au-Ag de 2-3 nm étaient formés dans les canaux du support de silice SBA-15. Ces alliages sont de plus très stables car il a été montré que la taille de particules n'est pas modifiée après un traitement thermique sous air à 500 °C. Ce type de technique a également été utilisée pour déposer des nanoparticules d'Au-Ni sur un support de charbon actif[465] ou encore de Au-Pd sur différents supports[466,467].

1.3.2.4 Photodépôt de sels/colloïdes

Le photo-dépôt[468,469] permet également de déposer des nanoparticules sur un semi-conducteur. Pour cette méthode, le support semi-conducteur est capable de créer des charges en absorbant la lumière. Lorsque le précurseur est mis en contact avec le support semi-conducteur sous irradiation, les électrons créés par le semi-conducteur vont réduire le sel précurseur pour former les nanoparticules métalliques directement à la surface (figure 1.60).

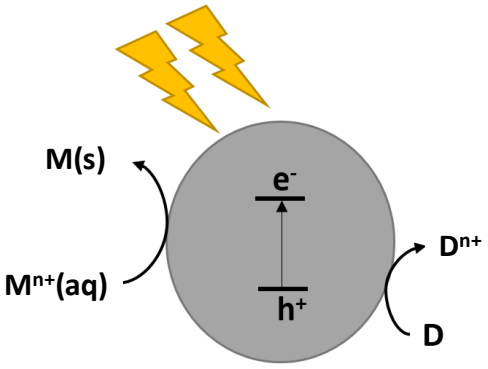


Figure 1.60 : Représentation schématique du photo-dépôt avec la réduction du sel métallique (M^{n+}) et l'oxydation du donneur sacrificiel d'électrons (D).

La plupart du temps, un agent sacrificiel est également utilisé pour combler les trous photo-générés. Cette technique est beaucoup utilisée avec TiO_2 pour déposer toutes sortes de nanoparticules métalliques à sa surface[468,469]. Les tailles sont contrôlées par le temps et la puissance d'irradiation ainsi que par la nature et la concentration du précurseur.

1.3.2.5 Dépôt par précipitation

Cette méthode, comme son nom l'indique, consiste à faire précipiter le milieu pour former les nanoparticules sur le support[470]. La précipitation peut être provoquée par une perturbation telle qu'un changement de pH, de température ou par évaporation. La précipitation d'un précurseur suit le principe de nucléation et de croissance de particules. La nucléation de petites cristallites, suivie de leur croissance sans la formation d'autres noyaux, permet d'obtenir des particules métalliques de petite taille avec une bonne monodispersité. Ce concept est non seulement important pour la précipitation mais également pour la synthèse des colloïdes et des catalyseurs par imprégnation.

- **Méthode de co-précipitation**

Dans le cas d'une co-précipitation, les précurseurs du métal actif et du support sont dissous et mélangés de manière à obtenir leur nucléation et leur croissance simultanément. Cette méthode permet d'atteindre de très fortes charges métalliques tout en maintenant une petite taille de nanoparticules[471]. Il est possible de former des particules même à forte charge en créant un haut degré de sursaturation, qui permet que la nucléation se fasse en même temps et rapidement pour tous les composants. Pour cela, on utilise dans la plupart des cas deux solutions de précurseurs concentrées dont les composants forment un matériau insoluble lorsqu'ils sont combinés. Pendant la co-précipitation, il faut éviter au maximum les fluctuations locales des conditions de synthèses comme des gradients de température, de concentration ou encore une mauvaise agitation. En effet, ces changements locaux peuvent donner lieu à des nucléations supplémentaires, une croissance de particules différente ou encore à la précipitation de différentes phases. La co-précipitation peut être utilisée pour préparer différents catalyseurs pour différentes applications. Par exemple, du nickel sur alumine pour le vaporeformage, des catalyseurs de fer, cuivre et potassium pour la synthèse de Fischer-Tropsch, des catalyseurs de cuivre et oxyde de zinc sur alumine pour la synthèse du méthanol, ou encore des catalyseurs d'Au sur oxyde de fer pour l'oxydation du CO à basse température[472].

- **Méthode de dépôt-précipitation**

La méthode de dépôt-précipitation est similaire à la méthode de co-précipitation, la différence provient du fait que la précipitation se fait en présence du support déjà préparé. L'introduction du support en solution

permet de réduire la barrière d'énergie de nucléation et donc de stabiliser le précipité. On peut alors trouver des conditions optimales pour chaque système afin que le support agisse comme activateur de la nucléation et donc obtenir une précipitation préférentielle sur le support[473]. La nucléation est généralement induite par un changement de pH. Dans le cas où ce changement de pH est effectué en ajoutant un précipitant, l'injection doit être minutieuse pour éviter que la concentration locale soit supérieure à la sursaturation, ce qui engendrerait une précipitation en solution et non sur le support. Pour éviter cela, on utilise des composés qui vont induire un changement de pH directement au sein du milieu. Cela peut être effectué en utilisant de l'urée qui lorsqu'elle est chauffée à 90 °C va se décomposer doucement et former des ions OH^- qui vont modifier le pH du milieu réactionnel. Tout comme la co-précipitation, cette méthode permet d'obtenir des catalyseurs supportés avec de fortes teneurs en métal et des petites particules. Par exemple 60 % en masse de Pt a pu être déposé sur un support de carbone à haute surface spécifique (1000 $m^2.g^{-1}$)[474].

- **Autres méthodes**

Beaucoup d'autres méthodes comme l'imprégnation solide[475] ou le dépôt chimique en phase gazeuse[476] (CVD, en anglais) peuvent être utilisées mais ne seront pas détaillées ici.

1.3.3 Traitement thermique des matériaux

Différents traitements thermiques peuvent être appliqués aux matériaux dans le but d'induire des changements structuraux variés. En fonction de l'atmosphère utilisée, on distingue deux grands types de traitements thermiques :

- Le traitement thermique sous atmosphère réductrice, réalisé sous flux d'H_2 généralement.
- Le traitement thermique sous atmosphère oxydante, appelé aussi calcination lorsqu'il est réalisé sous flux d'air.

La température du traitement thermique ainsi que la rampe de température utilisée sont des paramètres cruciaux. Par exemple, concernant les nanoparticules bimétalliques, les traitements thermiques peuvent engendrer des ségrégations de phases et des changements de structures qui dépendent de la température mais également de l'atmosphère utilisée [477-479].

1.3.3.1 Traitement thermique réducteur

Les traitements thermiques sous atmosphère réductrice sont généralement utilisés pour réduire certains composés du matériau. En effet, ce type de traitement thermique est souvent utilisé en complément d'une imprégnation à sec ou d'une imprégnation humide. Il va permettre de réduire le précurseur métallique et ainsi former les nanoparticules métalliques ou bimétalliques de degré d'oxydation 0[480]. Cette méthode a

été utilisée dans le cas de la préparation d'un matériau CuAu/SiO_2, et a permis d'obtenir des structures en alliages pour les nanoparticules bimétalliques Cu-Au[481].

Ce type de traitement peut également être utilisé dans le but de réduire un oxyde présent dans le matériau. Par exemple, dans le cas d'une réduction non complète par voie chimique ou d'une ré-oxydation des nanoparticules métalliques en fin de synthèse, un traitement thermique réducteur peut être utilisé. Évidemment, les conditions thermiques du traitement vont avoir un impact sur la structure des matériaux qui seront décrites dans la partie suivante.

1.3.3.2 Calcination

La calcination consiste à traiter thermiquement le matériau sous air, c'est-à-dire sous atmosphère oxydante. Outre le fait qu'elle a l'effet inverse du traitement thermique réducteur, la calcination va induire des changements de structures plus ou moins importants en fonction de la température de calcination et du temps de calcination, on parle alors de contribution thermodynamique et cinétique, respectivement[482]. On distingue alors différents changements structuraux principaux liés à la calcination :

- La taille des nanoparticules du support augmente avec la température, par frittage. Pour un support cristallin, la température peut induire une transition de phase cristalline. De plus, la taille des cristallites et la cristallinité du support augmente avec la température ; on a donc une diminution des défauts de surface du support[483].
- Sous l'effet de la température, les nanoparticules métalliques vont avoir tendance à s'agréger pour venir former de plus grosses nanoparticules. Après un traitement thermique, on a tendance à obtenir une plus grande polydispersité et une taille moyenne plus élevée[484].
- L'interaction entre le métal et le support est également modifiée. De manière générale, l'interaction métal-support devient plus forte avec l'augmentation de la température de calcination[485]. Dans certains cas, il y a même encapsulation de la nanoparticule métallique dans le support.

Ces types de traitements thermiques en fin de synthèse peuvent donc permettre de réduire les nanoparticules sous forme d'oxydes afin de former des nanoparticules métalliques. De plus, ils peuvent également s'avérer efficaces pour contrôler les propriétés plasmoniques des nanoparticules métalliques déposées via un contrôle de la morphologie et de l'environnement proche.

1.4 Bilan de l'état de l'art et stratégie

1.4.1 Conclusions de l'état de l'art

La photocatalyse, par le biais d'un semi-conducteur, permet de convertir l'énergie photonique en énergie chimique. La photo-réduction apparaît donc comme un procédé attractif pour la transformation du CO_2 en composés valorisables comme le méthane ou le méthanol. L'étude bibliographique a permis de décrire le principe de la photocatalyse, de présenter les mécanismes régissant les réactions de production d'H_2 et de réduction du CO_2 et d'en identifier les limitations. La recombinaison des charges photo-générées et la gamme d'absorption du semi-conducteur (partie 1.1.2) sont deux des principales limitations de l'efficacité des systèmes photocatalytiques. Différentes approches sont proposées dans la littérature pour améliorer l'efficacité de ces systèmes comme par exemple le dopage, la modification de leur morphologie ou la création d'hétérojonctions (partie 1.1.2). Parmi tous les moyens décrits, l'utilisation de nanoparticules métalliques apparaît comme particulièrement prometteuse car il serait possible de répondre, notamment, aux deux limitations principales de la photocatalyse grâce à différents effets induits par ces nanoparticules déposées en surface du semi-conducteur :

- **L'effet de trappes à électrons** (partie 1.1.2.1) qui permet de mieux séparer les charges photo-générées au sein du semi-conducteur. En effet, l'interface métal/semi-conducteur induit la présence de lignes de champ électrique internes, lignes selon lesquelles peuvent se déplacer les charges photo-générées jusqu'à un minima d'énergie. Ce déplacement peut s'effectuer du semi-conducteur vers la nanoparticule métallique pour l'électron lorsque le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semi-conducteur.
- **L'effet co-catalytique** (partie 1.1.2.1) : les nanoparticules métalliques peuvent agir comme catalyseurs pour des réactions élémentaires. Cet effet ne répond à aucune des deux limitations citées plus haut mais apparaît comme un effet supplémentaire intéressant qui permet d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire aux réactions.
- Les propriétés de plasmon de surface localisé des nanoparticules métalliques pourraient également permettre de profiter de deux autres effets :
    - **L'effet d'intensification du champ proche** (partie 1.2.2.1) **:** à la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) de la nanoparticule métallique, le champ électromagnétique proche est intensifié. Cette propriété permet d'exalter le nombre de photons absorbés par le semi-conducteur à condition que sa gamme d'absorbance soit comprise dans la gamme de RPSL de la nanoparticule métallique.

- **L'effet d'injection d'électrons chauds** (partie 1.2.2.2) consiste en un transfert d' électrons excités du métal (à la résonance du plasmon de surface localisé) vers le semi-conducteur. Ainsi, le matériau pourrait être actif même hors de la gamme d'absorption du semi-conducteur.

Rappelons que les effets induits par les propriétés de plasmon de surface localisé des nanoparticules métalliques n'apparaissent que pour certaines longueurs d'ondes, lors de la RPSL. Par ailleurs, les propriétés plasmoniques dépendent de la nature du métal, de la taille et de la forme de la nanoparticule ainsi que de son environnement. Il est donc possible de moduler la longueur d'onde de résonance des nanoparticules métalliques en contrôlant ces paramètres structuraux. L'état de l'art des synthèses de nanoparticules métalliques de différentes natures développé en partie 1.3 a permis d'identifier des protocoles de synthèse permettant d'obtenir et de déposer des nanoparticules de différentes natures, tailles et formes sur un support semi-conducteur dans le but de pouvoir contrôler les propriétés plasmoniques des matériaux.

1.4.2 But de ce travail de thèse

A la lumière des informations obtenues grâce à l'état de l'art, l'objectif du projet est de développer des matériaux, composés de nanoparticules (bi)métalliques déposées sur un semi-conducteur et de les tester dans l'application d'intérêt. En effet, ces matériaux ont été utilisés pour la photo-réduction du CO_2 en phase gaz et en présence d'H_2O en essayant de comprendre l'impact des différents effets induits par les nanoparticules et des paramètres structuraux des matériaux. Le but est dans un premier temps de concevoir des matériaux dont les performances photocatalytiques et la sélectivité en CH_4 sont accrues grâce aux effets induits par les nanoparticules métalliques. On s'intéressera notamment aux propriétés plasmoniques des matériaux. En effet, ce projet vise à rationaliser les effets plasmoniques d'intensificiation du champ proche et d'injection d'électrons chauds pouvant être mis en jeu. De plus, comme ces effets ont lieu à la RPSL, il conviendra de mettre au point des moyens permettant de contrôler et élargir le plus possible la RPSL dans la gamme spectrale désirée, l'objectif étant de vérifier si l'emploi de systèmes plasmoniques bien selectionnés peut contribuer à amplifier la réponse photocatalytique du semi-conducteur.

Enfin, l'objectif ultime de ce projet vise a développer un matériau performant dans le domaine du visible grâce aux effets des nanoparticules (bi)métalliques, pour profiter de la fraction du spectre solaire la plus large possible. L'idée est ainsi de développer un système plasmonique ayant une large RPSL dans la gamme du visible et de l'associer à un semi-conducteur du visible absorbant dans la même gamme que la RPSL du système plasmonique pour profiter d'un éventuel effet d'intensification du champ. En exaltant le plus

possible l'absorption et la séparation de charges d'un semi-conducteur du visible, on pourrait drastiquement améliorer les faibles performances photocatalytiques actuelles de ces semi-conducteurs.

1.4.3 Mise en place du projet

1.4.3.1 Stratégie de la thèse

La stratégie générale du projet est de préparer des matériaux monométalliques et bimétalliques, composés de nanoparticules métalliques déposées sur des supports semi-conducteurs afin de profiter des effets de trappes à électrons et de co-catalyse (partie 1.1.2.1). De plus, malgré leurs propriétés plasmoniques, les matériaux monométalliques ne résonnent pas forcément dans la gamme du spectre solaire et, même quand c'est le cas, le métal possède une gamme de résonance très limitée. Le but est donc de développer de nouveaux systèmes bimétalliques qui pourraient permettre, par couplage plasmonique, de contrôler et d'élargir la gamme de résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) pour la faire coïncider avec la gamme d'absorption du semi-conducteur utilisé. Le but est de profiter de l'effet d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1) pour exacerber l'absorption du semi-conducteur. Pour cela, la stratégie du projet peut se décomposer en 3 grandes étapes :

1) Etude des **matériaux monométalliques M/TiO_2** (M = Ag, Au, Cu, Pt ou Pd) : préparation, caractérisations et évaluation des performances en photo-réduction du CO_2. Le but de cette partie est d'identifier la réponse plasmonique des matériaux monométalliques, d'identifier des chemins réactionnels et les paramètres structuraux influençant la sélectivité et le rendement de la photo-réduction du CO_2.
2) Etude des **matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2** (M_1, M_2 = Ag, Au, Cu, Pt, ou Pd) : préparation, caractérisations et évaluation des performances en photo-réduction du CO_2. L'objectif de cette partie est d'identifier les effets de synergie entre les métaux et de caractériser la structure bimétallique (alliage, nanoparticules distinctes, tailles). Concernant les propriétés plasmonique, l'objectif est de coupler les métaux pour contrôler et élargir leur RPSL et ainsi construire un système bimétallique plasmonique ayant une RPSL la plus large possible dans la gamme spectrale désirée.
3) Etude des **matériaux optimisés**, c'est-à-dire de matériaux bimétalliques composés d'un semi-conducteur absorbant dans le visible **($M_1M_2/SC_{visible}$)** : préparation, caractérisations et évaluation des performances en photo-réduction du CO_2. L'objectif est d'améliorer les performances photocatalytiques du semi-conducteur du visible en y associant le système bimétallique plasmonique dont la RPSL coïncide avec la gamme d'absorbance du semi-conducteur utilisé pour pouvoir bénéficier de l'effet d'intensification du champ proche en plus des autres effets induits par les nanoparticules métalliques.

La stratégie du projet repose donc, dans un premier temps, sur le développement et l'étude de matériaux à base de nanoparticules métalliques sur TiO_2. Il s'agit ensuite de complexifier de plus en plus les structures des matériaux pour optimiser leurs propriétés photocatalytiques et plasmoniques. Finalement, l'utilisation de semi-conducteurs du visible en remplacement ou en addition du TiO_2 est la dernière étape vers le développement de matériaux composites performants dans le visible.

1.4.3.2 Choix des composants pour les matériaux photocatalytiques

Pour le développement des matériaux monométalliques et bimétalliques, le choix du semi-conducteur et de la nature des nanoparticules métalliques est crucial. Le semi-conducteur doit tout d'abord permettre la photo-réduction du CO_2, mais également l'oxydation de l'eau (source de protons) : la bande de conduction doit donc être plus haute en énergie que le potentiel de réduction de CO_2 et la bande de valence doit être plus basse en énergie que le potentiel d'oxydation de l'eau (partie 1.1.4). La figure 1.61 montre que certains semi-conducteurs satisfont ces conditions[486], c'est le cas par exemple de TiO_2, CdS, ZnO, ou WO_3. **Le dioxyde de titane TiO_2** étant un semi-conducteur très actif, stable et abondant il a dans un premier temps été choisi comme semi-conducteur modèle pour ces travaux.

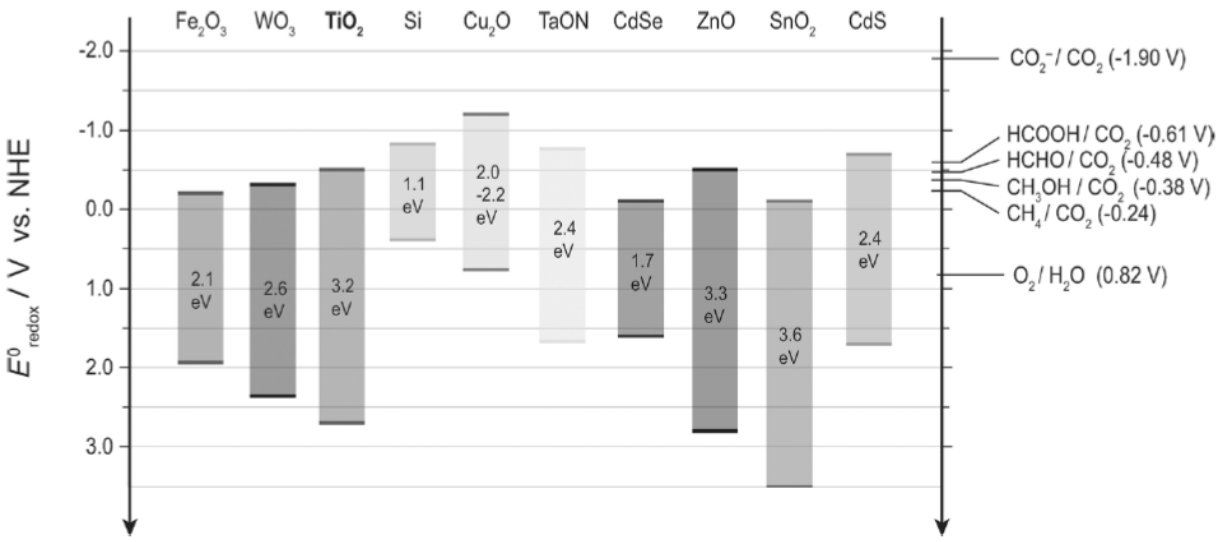


Figure 1.61 : Positions des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs et des potentiels de réduction du CO_2 à pH = 7[486].

Le choix du semi-conducteur étant fait, les nanoparticules métalliques doivent posséder un travail de sortie (W) supérieur au travail de sortie du TiO_2 (4,6 eV[487]) pour induire un effet de trappe à électrons. D'après la figure 1.62, des nombreux métaux sont de potentiels candidats. Il faut également que les nanoparticules métalliques aient des propriétés plasmoniques adéquates, c'est-à-dire une résonance du plasmon de surface

localisé qui se situerait dans le domaine du visible ou dans l'UV. Pour ces travaux, la stabilité du métal vis-à-vis de l'oxydation est également à considérer, les métaux choisis sont donc finalement :

- **L'or (Au)**, pour sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation, sa résonance du plasmon de surface localisé située dans le visible vers 530 nm[488] et son travail de sortie supérieur à celui du TiO_2.
- **Le platine (Pt)**, pour sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation, sa résonance de plasmon de surface vers 280 nm[489] et son travail de sortie supérieur à celui du TiO_2.
- **Le palladium (Pd)**, pour sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation, sa résonance du plasmon de surface localisé vers 260 nm[489] et son travail de sortie supérieur à celui du TiO_2.
- **Le cuivre (Cu)** dont la résonance du plasmon de surface localisé est située dans le visible vers 610 nm[490] et dont le travail de sortie est supérieur à celui du TiO_2.
- **L'argent (Ag)** pour sa résonance du plasmon de surface localisé située dans le visible vers 420 nm[491] et dont le travail de sortie est supérieur à celui du TiO_2.

Metal	Work function, *W* (eV)	Average value (eV)
Silver, Ag	4.26–4.74	4.50
Aluminum, Al	4.06–4.26	4.16
Gold, Au	5.1–5.47	5.29
Copper, Cu	4.53–5.10	4.82
Platinum, Pt	5.12–5.93	5.53
Palladium, Pd	5.22–5.6	5.41
Iron, Fe	4.67–4.81	4.74

Figure 1.62 : Travail de sortie de différents métaux[492].

Concernant les semi-conducteurs du visible pouvant être utilisés, d'après la figure 1.61, on pourra par exemple utiliser WO_3 ou encore CdS. Une synthèse de g-C_3N_4, un semi-conducteur du visible, a déjà été développée et a permis de mettre en évidence les bonnes performances de ce semi-conducteur pour des applications de craquage de l'eau (water-splitting)[493]. Il sera donc également évalué pour la photo-réduction du CO_2.

Références bibliographiques

[1] P Suppan. Chapter 1. Introduction. In *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2007, 1–10.

[2] A Kubacka, M Fernández-García, G Colón.Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. Chemical Reviews. 2012, 112:1555–1614.

[3] X Chen, S.S Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chemical Reviews 2007, 107:2891–2959.

[4] A Fujishima, X Zhang, D Tryk. TiO_2 Photocatalysis and Related Surface Phenomena. Surface Science Reports. 2008, 63:515–582.

[5] X Liu, P Chu, C Ding. Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2004, 47:49–121.

[6] U Diebold. The Surface Science of Titanium Dioxide. Surface Science Reports. 2003, 48:53–229.

[7] H Zhou, Y Qu, T Zeid, X Duan. Towards Highly Efficient Photocatalysts Using Semiconductor Nanoarchitectures. Energy & Environmental Science. 2012, 5:6732.

[8] K Boldt, O.T Bruns, N Gaponik, A Eychmüller. Comparative Examination of the Stability of Semiconductor Quantum Dots in Various Biochemical Buffers. The Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:1959–1963.

[9] S-H Wei, S.B Zhang. Structure Stability and Carrier Localization in Cd X (X= S, S E, Te) Semiconductors. Physical Review B. 2000, 62:6944.

[10] L Wang, D Yan, D.W Shaffer, X Ye, B.H Layne, J.J Concepcion, M Liu, C-Y Nam. Improved Stability and Performance of Visible Photoelectrochemical Water Splitting on Solution-Processed Organic Semiconductor Thin Films by Ultrathin Metal Oxide Passivation. Chemistry of Materials. 2018, 30:324–335.

[11] J Zhu, M Zäch. Nanostructured Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2009, 14:260–269.

[12] P.V Kamat. Photochemistry on Nonreactive and Reactive (semiconductor) Surfaces. Chem. Rev. 1993, 93:267–300.

[13] L Brus. Quantum Crystallites and Nonlinear Optics. Applied Physics A. 1991, 53:465–474.

[14] A.L Linsebigler, G Lu, J.T Yates Jr. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical reviews. 1995, 95:735–758.

[15] C.B.D Marien, T Cottineau, D Robert, P Drogui. TiO_2 Nanotube Arrays: Influence of Tube Length on the Photocatalytic Degradation of Paraquat. Applied Catalysis B: Environmental. 2016, 194:1–6.

[16] K Lee, A Mazare, P Schmuki. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. Chemical Reviews. 2014, 114:9385–9454.

[17] X Wang, Z Li, J Shi, Y Yu. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. Chemical Reviews. 2014, 114:9346–9384.

[18] M Xu, P Da, H Wu, D Zhao, G Zheng. Controlled Sn-Doping in TiO_2 Nanowire Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Conversion. Nano Letters. 2012, 12:1503–1508.

[19] E.H Rhoderick. Metal-Semiconductor Contacts. IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices. 1982, 129:1.

[20] Z Zhang, J.T Yates. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. Chemical Reviews. 2012, 112:5520–5551.

[21] S.N Habisreutinger, L Schmidt-Mende, J.K Stolarczyk. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors. Angewandte Chemie International Edition. 2013, 52:7372–7408.

[22] C Marchal, A Piquet, M Behr, T Cottineau, V Papaefthimiou, V Keller, V Caps. Activation of Solid Grinding-Derived Au/TiO_2 Photocatalysts for Solar H_2 Production from Water-Methanol Mixtures with Low Alcohol Content. Journal of Catalysis. 2017, 352:22–34.

[23] C Liu, H Peng, K Wang, C Wei, Z Wang, X Gong. PbS Quantum Dots-Induced Trap-Assisted Charge Injection in Perovskite Photodetectors. Nano Energy. 2016, 30:27–35.

[24] J. C. Frost. Junction effect interactions in methanol synthesis catalysts. Nature. 1988, 334:577–580.

[25] Z.H.N Al-Azri, W.Y Chen, A Chan, V Jovic, T Ina, H Idriss, G.I.N Waterhouse. The Roles of Metal Co-Catalysts and Reaction Media in Photocatalytic Hydrogen Production: Performance Evaluation of M/TiO_2 Photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in Different Alcohol–water Mixtures. Journal of Catalysis. 2015, 329:355–367.
[26] N Serpone, P Maruthamuthu, P Pichat, E Pelizzetti, H Hidaka. Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalysed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductors. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1995, 85:247–255.
[27] L Wei, C Yu, Q Zhang, H Liu, Y Wang. TiO_2-Based Heterojunction Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO_2 into Solar Fuels. Journal of Materials Chemistry A. 2018, 6:22411–22436.
[28] H Wang, L Zhang, Z Chen, J Hu, S Li, Z Wang, J Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. Chemical Society Reviews. 2014, 43:5234.
[29] Y Fang, Y Ma, X Wang. Efficient development of Type-II TiO_2 heterojunction using electrochemical approach for an enhanced photoelectrochemical water splitting performance. Chinese Journal of Catalysis. 2018, 39:438-445.
[30] X Yao, L Chen, M Liu, D Feng, C Wang, F Lu, W Wang, X Wang, Y Cheng, H Liu et al. Rational Design of Si/TiO_2 Heterojunction Photocatalysts: Transfer Matrix Method. Applied Catalysis B: Environmental. 2018, 221:70–76.
[31] A.S Kshirsagar, P.K Khanna. $CuSbSe_2$/TiO_2: novel type-II heterojunction nano-photocatalyst. Materials Chemistry Frontiers. 2019, 3:437-449.
[32] M.V Dozzi, C D'Andrea, B Ohtani, G Valentini, E Selli. Fluorine-Doped TiO_2 Materials: Photocatalytic Activity vs Time-Resolved Photoluminescence. The Journal of Physical Chemistry C. 2013, 117:25586–25595.
[33] M.V Dozzi, E Selli. Doping TiO_2 with P-Block Elements: Effects on Photocatalytic Activity. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2013, 14:13–28.
[34] A.V Manole, M Dobromir, M Gîrtan, R Mallet, G Rusu, D Luca. Optical Properties of Nb-Doped TiO_2 Thin Films Prepared by Sol–gel Method. Ceramics International. 2013, 39:4771–4776.
[35] R Ranjan, A Prakash, A Singh, A Garg, R.K Gupta. Effect of Tantalum Doping in a TiO_2 Compact Layer on the Performance of Planar Spiro-OMeTAD Free Perovskite Solar Cells. Journal of Materials Chemistry A. 2018, 6:1037–1047.
[36] M.A Alim, T Bak, A.J Atanacio, M Ionescu, B Kennedy, W.S Price, J Du Plessis, M Pourmahdavi, M Zhou, A Torres, et al. Photocatalytic Properties of Ta-Doped TiO_2. Ionics. 2017, 23:3517–3531.
[37] C Di Valentin, E Finazzi, G Pacchioni, A Selloni, S Livraghi, M.C Paganini, E Giamello. N-Doped TiO_2: Theory and Experiment. Chemical Physics. 2007, 339:44–56.
[38] X Cheng, X Yu, Z Xing, L Yang. Synthesis and Characterization of N-Doped TiO_2 and Its Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. Arabian Journal of Chemistry. 2016, 9:1706–S1711.
[39] S.A Ansari, M.M Khan, M.O Ansari, M.H Cho. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide (N-Doped TiO_2) for Visible Light Photocatalysis. New Journal of Chemistry. 2016, 40:3000–3009.
[40] D Li, H Haneda, S Hishita, N Ohashi. Visible-Light-Driven N−F−Codoped TiO_2 Photocatalysts: Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification. Chemistry of Materials. 2005, 17:2596–2602.
[41] R Asahi, T Morikawa, T Ohwaki, K Aoki, Y Taga. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science. 2001, 293:269–271.
[42] T Ihara, M Miyoshi, Y Iriyama, O Matsumoto, S Sugihara. Visible-Light-Active Titanium Oxide Photocatalyst Realized by an Oxygen-Deficient Structure and by Nitrogen Doping. Applied Catalysis B: Environmental. 2003, 42:403–409.
[43] M Grandcolas, L Sinault, F Mosset, A Louvet, N Keller, V Keller. Self-Decontaminating Layer-by-Layer Functionalized Textiles Based on WO_3-Modified Titanate Nanotubes. Application to the Solar Photocatalytic Removal of Chemical Warfare Agents. Applied Catalysis A: General. 2011, 391:455–467.
[44] A Ahmad Beigi, S Fatemi, Z Salehi. Synthesis of Nanocomposite CdS/TiO_2 and Investigation of Its Photocatalytic Activity for CO_2 Reduction to CO and CH4 under Visible Light Irradiation. Journal of CO_2 Utilization. 2014, 7:23–29.
[45] C Wang, W Zhu, Y Xu, H Xu, M Zhang, Y Chao, S Yin, H Li, J Wang. Preparation of TiO_2/g-C_3N_4 Composites and Their Application in Photocatalytic Oxidative Desulfurization. Ceramics International. 2014, 40:11627–11635.
[46] G Hang, T Zhang, B Li, S Jiang, X Zhang, L Hai, X Chen, W Wu. An Ingenious Strategy of Preparing TiO_2 /g-C_3N_4 Heterojunction Photocatalyst: In Situ Growth of TiO_2 Nanocrystals on G-C_3N_4 Nanosheets via Impregnation-Calcination Method. Applied Surface Science. 2018, 433:963–974.
[47] Z Huang, Q Sun, K Lv, Z Zhang, M Li, B Li. Effect of Contact Interface between TiO_2 and G-C_3N_4 on the Photoreactivity of G-C_3N_4/TiO_2 Photocatalyst: (001) vs (101) Facets of TiO_2. Applied Catalysis B: Environmental. 2015, 164:420–427.

[48] B O'Regan, M Grätzel. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. Nature. 1991, 353:737.
[49] J-M Herrmann. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. Catalysis today. 1999, 53:115–129.
[50] C Byrne, G Subramanian, S.C Pillai. Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018, 6:3531–3555.
[51] E.A Kozlova, P.G Smirniotis, A.V Vorontsov. Comparative Study on Photocatalytic Oxidation of Four Organophosphorus Simulants of Chemical Warfare Agents in Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004, 162:503–511.
[52] A Remoué. La Photocatalyse Passe a L'echelle Industrielle. Usine nouvelle. 2006.
[53] J.R Alvarez-Corena, J.A Bergendahl, F.L Hart. Advanced Oxidation of Five Contaminants in Water by UV/TiO_2 : Reaction Kinetics and Byproducts Identification. Journal of Environmental Management. 2016, 181:544–551.
[54] M Gmurek, M Olak-Kucharczyk, S Ledakowicz. Photochemical Decomposition of Endocrine Disrupting Compounds – A Review. Chemical Engineering Journal. 2017, 310:437–456.
[55] N.S Leyland, J Podporska-Carroll, J Browne, S.J Hinder, B Quilty, S.C Pillai. Highly Efficient F, Cu Doped TiO_2 Anti-Bacterial Visible Light Active Photocatalytic Coatings to Combat Hospital-Acquired Infections. Scientific Reports. 2016, 6:24770.
[56] H Ahmad, S.K Kamarudin, L.J Minggu, M Kassim. Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, 43:599–610.
[57] K Takanabe. Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. ACS Catalysis. 2017, 7:8006–8022.
[58] A.L Luna, E Novoseltceva, E Louarn, P Beaunier, En Kowalska, B Ohtani, M.A Valenzuela, H Remita, C Colbeau-Justin. Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. Applied Catalysis B: Environmental. 2016, 191:18-28.
[59] J.B Joo, R Dillon, I Lee, Y Yin, C.J Bardeen, F Zaera. Promotion of atomic hydrogen recombination as an alternative to electron trapping for the role of metals in the photocatalytic production of H_2. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2014, 11:7942-7947.
[60] O Rosseler, M.V Shankar, M.K-L Du, L Schmidlin, N Keller, V Keller. Solar Light Photocatalytic Hydrogen Production from Water over Pt and Au/TiO_2(anatase/rutile) Photocatalysts: Influence of Noble Metal and Porogen Promotion. Journal of Catalysis. 2010, 269:179–190.
[61] J Yu, L Qi, M Jaroniec. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO_2 Nanosheets with Exposed (001) Facets. The Journal of Physical Chemistry C. 2010, 114:13118–13125.
[62] N Wu. Enhanced TiO_2 Photocatalysis by Cu in Hydrogen Production from Aqueous Methanol Solution. International Journal of Hydrogen Energy. 2004, 29:1601–1605.
[63] M Zhang, Z Cui, X Yang, Q Wei, S Zhu. CdS Sensitized Nanoporous TiO_2/CuO Layer Prepared by Dealloying of Ti–Cu Amorphous Alloy. Materials Letters. 2012, 80:131–134.
[64] Q Wang, N An, Y Bai, H Hang, J Li, X Lu, Y Liu, F Wang, Z Li, Z Lei. High Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol Aqueous Solution Using the Photocatalysts CuS/TiO_2. International Journal of Hydrogen Energy. 2013, 38:10739–10745.
[65] S Ye, R Wang, M-Z Wu, Y-P Yuan. A Review on G-C_3N_4 for Photocatalytic Water Splitting and CO_2 Reduction. Applied Surface Science. 2015, 358:15–27.
[66] K Maeda, K Domen. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2010, 1:2655–2661.
[67] K Li, X An, K.H Park, M Khraisheh, J Tang. A Critical Review of CO_2 Photoconversion: Catalysts and Reactors. Catalysis Today. 2014, 224:3–12.
[68] X Chang, T Wang, J Gong. CO_2 Photo-Reduction: Insights into CO_2 Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts. Energy & Environmental Science. 2016, 9:2177–2196.
[69] W-N Wang, J Soulis, Y.J Yang, P Biswas. Comparison of CO_2 Photoreduction Systems: A Review. Aerosol and Air Quality Research. 2014, 14:533-549.
[70] A Veawab, A Aroonwilas. CO_2 absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns. ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints. 2002, 47:49 –50.

[71] F.M Brethomé, N.J Williams, C.A Seipp, M.K Kidder. Direct air capture of CO_2 via aqueous-phase absorption and crystalline-phase release using concentrated solar power. Nature Energy. 2018, 3:553–559.
[72] S Albrecht, B Rech. Perovskite solar cells: on top of commercial photovoltaics. Nature Energy. 2017, 2:1–2.
[73] M Carmo, D.L Fritz, J Mergel, D Stolten. A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogène Energy. 2013, 38:4901–4934.
[74] M Götz, J Lefebvre, F Mörs, A McDaniel Koch, F Graf, S Bajohr, R Reimerts, T Kolb. Renewable power-to-gas: A technological and economic review. Renewable Energy. 2016, 85:1371–1390.
[75] H Yaghoubi, Z Li, Y Chen, H.T Ngo, V.R Bhethanabotla, B Joseph, M Ma, R Schlaf, A Takshi. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of MidgapStates-Induced Energy Gap of Undoped TiO_2 Nanoparticles. ACS Catalysis. 2015, 5:327–335.
[76] S Xie, Y Wang, Q Zhang, W Deng, Y Wang. MgO- and Pt-Promoted TiO_2 as an Efficient Photocatalyst for the Preferential Reduction of Carbon Dioxide in the Presence of Water. ACS Catalysis. 2014, 4:3644-3653.
[77] Ş Neaţu, J.A Maciá-Agulló, P Concepción, H Garcia. Gold–Copper Nanoalloys Supported on TiO_2 as Photocatalysts for CO_2 Reduction by Water. Journal of the American Chemical Society. 2014, 136:15969-15976.
[78] S Huygh, A Bogaerts, E.C Neyts. How Oxygen Vacancies Activate CO_2 Dissociation on TiO_2 Anatase (001). Journal of Physical Chemistry C. 2016, 120:21659-21669.
[79] X Yang, C Salzmann, H Shi, H Wang, M.L.H Green, T Xiao. The Role of Photoinduced Defects in TiO_2 and Its Effects on Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol solution. Journal of Physical Chemistry A. 2008, 112:10784-10789.
[80] H Zhang, C Liang, J.L Zhenfei, T Guozhong, W.W Cai. Defect-Mediated Formation of Ag Cluster-Doped TiO_2 Nanoparticles for Efficient Photodegradation of Pentachlorophenol. Langmuir. 2012, 28:3938-3944.
[81] Z Lin, A Orlov, R.M Lambert, M.C Payne. New Insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase TiO_2. Journal of Physical Chemistry B. 2005, 109:20948-20952.
[82] M.M Rodriguez, X Peng, L Liu, Y Li, J.M Andino. A Density Functional Theory and Experimental Study of CO2 Interaction with Brookite TiO_2. Journal of Physical Chemistry C. 2012, 116:19755-19764.
[83] H Zhao, F Pan, Y Li. A review on the effects of TiO_2 surface point defects on CO_2 photoreduction with H_2O. Journal of Materiomics. 2017, 3:17-32.
[84] X Chen, L Liu, P.Y Yu, S.S Mao. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. Science. 2011, 331:746-750.
[85] L Liu, F Gao, H Zhao, Y Li. Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO_2 catalysts for enhanced CO_2 photoreduction efficiency. Applied catalysis B: environmental. 2013, 135:349-358.
[86] S Mezhenny, P Maksymovych, T.L Thompson, O Diwald, D Stahl, S.D Walck, J.T Yates Jr. STM studies of defect production on the TiO_2(110)-(1×1) and TiO_2(110)-(1×2) surfaces induced by UV irradiation. Chemical Physic letters. 2003, 369:152-158.
[87] Y Leng. In: Materials Characterization. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd; 2008.p.145-170
[88] R Schaub, E Wahlström, A Rønnau, E Lægsgaard, I Stensgaard, F Besenbacher. Oxygen-Mediated Diffusion of Oxygen Vacancies on the TiO_2(110). Surface Science. 2003, 299:377-379.
[89] L Jing, B Xin, F Yuan, L Xue, B Wang, H Fu. Effects of Surface Oxygen Vacancies on Photophysical and Photochemical Processes of Zn-Doped TiO_2 Nanoparticles and Their Relationships. Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:17860-17865.
[90] B Hayden, A King, M Newton. Fourier transform reflection-absorption IR spectroscopy study of formate adsorption on TiO_2(110). Journal of Physical Chemistry B. 1999, 103:203-8.
[91] K Iijima, M Goto, S Enomoto, H Kunugita, K Ema, M Tsukamoto, N Ichikawa, H Sakama. Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO_2 thin films. Journal of luminescence. 2008, 128:911-913.
[92] M Pandeya, R D'Cunhaa, A.K Tyagib. Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies. Journal of alloys and Compounds. 2002, 333:260-265.
[93] R De La Cruz, R Pareja, R Gonzalez, R Boatner, Y Chen. Effect of thermochemical reduction on the electrical, optical-absorption and positron annhilation characteristics of ZnO crystals. Physical Review B. 1992, 45:6581.
[94] S Dutta, S Chattipadhyay, D Jana, A Banerjee, S Manik, S Pradhan et *al*. Annealing effect on nano-ZnO powder studied from positron lifetime and optical absorption spectroscopy. Journal of Applied Physics. 2006, 100:114328.
[95] C Di Valentin, G Pacchioni, A Selloni, S Livraghi, E Giamello. Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO_2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations. Journal of Physical Chemistry B. 2005, 109:11414-11419.
[96] H Freund, M Roberts. Surface chemistry of carbon dioxide. Surface Science Reports. 1996, 25:225.

[97] X Chang, T Wanga, J Gong. CO_2 photo-reduction: insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts. Energy & Environmental Science. 2016, 9:2177-2196.
[98] D.P Acharya, N Camillone, P Sutter. CO_2 Adsorption, Diffusion, and Electron-Induced Chemistry on Rutile TiO_2(110): A Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Study. Journal of Physical Chemistry C. 2011, 115:12095-12105.
[99] U Byrghaus. Surface science perspective of carbon dioxide chemistry—Adsorption kinetics and dynamics of CO_2 on selected model surfaces. Catalysis today. 2009, 148:212-220.
[100] H He, P Zapol, L.A Curtiss. A Theoretical Study of CO_2 Anions on Anatase (101) Surface. Journal of Physical Chemistry C. 2010, 114:21474-21481.
[101] M.M Rodriguez, X Peng, L Liu, Y Li, J.M Andino. A Density Functional Theory and Experimental Study of CO_2 Interaction with Brookite TiO_2. Journal of Physical Chemistry C. 2012, 116:19755-19764.
[102] J Lee, D.C Sorescu, X Deng. Electron-Induced Dissociation of CO_2 on TiO_2(110). Journal of the American Chemical Society. 2011, 133:10066-10069.
[103] S Tan, Y Zhao, J Zhao, Z Wang, C Ma, A Zhao, B Wang, Y Luo, J Yang, J Hou. CO_2 dissociation activated through electron attachment on the reduced rutile TiO_2(110)-1×1 surface. Physical Review B. 2011, 84:155418.
[104] W Pipornpong, R Wanbayor, V Ruangpornvisuti. Adsorption CO_2 on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO_2 and its photocatalytic mechanism of conversion to CO. Applied surface science. 2011, 257:10322-10328.
[105] W Yin, B Wen, S Bandaru, M Krack, M.W Lau, L-M Liu. The effect of excess electron and hole on CO_2 adsorption and activation on rutile (110) surface. Scientific Reports. 2016, 6:23298.
[106] L Kavan, M Zukalova, M Ferus, J Kürti, J Koltaib, S Civiš. Oxygen-isotope labeled titania: $Ti^{18}O_2$. Physical Chemistry Chemical Physics. 2011, 13:11583-11586.
[107] R.L Kurtz, R Stock-Bauer, T.E Msdey, E Román, J.L De Segovia. Synchrotron radiation studies of H_2O adsorption on TiO_2(110). Surface Science. 1989, 218:178-200.
[108] P Lindan, N Harrison, M Gillan. Mixed dissociative and molecular adsorption of water on rutile (110) surface. Physical Review Letters. 1998, 80:762-5.
[109] O Bikondoa, C.L Pang, R Ithnin, C.A Muryn, H Onishi, G Thornton. Direct visualization of defect-mediated dissociation of water on TiO_2(110). Nature Materials. 2006, 5:189-92.
[110] L Liu, H Zhao, J.M Andino, Y Li. Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O on TiO_2 Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. ACS Catalysis. 2012, 2:1817-1828.
[111] R Wang, K Hashimoto, A Fujishima, M Chikuni, E Kojima, A Kitamura, M Shimohigoshi, T Watanabe. Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO_2 Surfaces. Advanced Materials. 1998, 10:135-138.
[112] F. D Brandão, M. V. B Pinheiro, G. M Ribeiro, G Medeiros-Ribeiro, K Krambrock. Identification of two light-induced charge states of the oxygen vacancy in single-crystalline rutile TiO_2. Physical Review B. 2009, 80:235204.
[113] S MiarAlipour, D Friedmann, J Scott, R Amal. TiO_2/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. Journal of Hazardous Materials. 2018, 341:404-423.
[114] S-Y Zhua, B Yan. Photofunctional hybrids of TiO_2 and titanium metal–organic frameworks for dye degradation and lanthanide ion-tuned multi-color luminescence. New Journal of Chemistry. 2018, 42:4394-4401.
[115] A Crake, K.C Christoforidis, A Gregg, B Moss, A Kafizas, C Petit. The Effect of Materials Architecture in TiO_2/MOF Composites on CO_2 Photoreduction and Charge Transfer. Small. 2019, 15:1805473.
[116] W Yang, D Wu, R Fu. Effect of surface chemistry on the adsorption of basic dyes on carbon aerogels. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008, 312:118–124.
[117] P.C Faria, J.J Órfão, M.F Pereira. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research. 2004, 38:2043–2052.
[118] M.F.R Pereira, S.F Soares, J.J.M Órfão, J.L Figueiredo. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. Carbon. 2003, 41:811–821.
[119] D.C.K Ko, D.H.K Tsang, J.F Porter, G McKay. Applications of multipore model for the mechanism identification during the adsorption of dye on activated carbon and bagasse pith. Langmuir. 2003, 19:722–730.
[120] R Li, W Zhang, K Zhou. Metal-Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO_2. Advanced Materials. 2018, 30:1705512.
[121] I.A Shkrob, N.M Dimitrijevic, T.W Marin, H He, P Zapol. Heteroatom-Transfer Coupled Photoreduction and Carbon Dioxide Fixation on Metal Oxides. Journal of Physical Chemistry C. 2012, 116:9461–9471.

[122] A Pugin, M Dilla, J Strunk. Identification and exclusion of intermediates of photocatalytic CO_2 reduction on TiO_2 under conditions of highest purity. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016, 18:10809-10817.
[123] H Abdullah, M Maksudur, R Khan, H.R Ong, Z Yaakob. Modified TiO_2 photocatalyst for CO_2 photocatalytic reduction: An overview. Journal of CO_2 Utilization. 2017, 22:15-32.
[124] L Liu, C Zhao, J.T Miller, Y Li. Mechanistic Study of CO_2 Photoreduction with H_2O on Cu/TiO_2 Nanocomposites by in Situ X-ray Absorption and Infrared Spectroscopies. Journal of Physical Chemistry C. 2017, 121:490–499.
[125] O Ola, M.M Maroto-Valer. Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews. 2015, 24:16-42.
[126] K Kočí, L Obalováa, D Placháb and Z Lacný. Effect of Temperature, Pressure and Volume of Reacting Phase on Photocatalytic CO2 Reduction on Suspended Nanocrystalline TiO_2. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 2008, 73:1192-1204.
[127] J.M Hermann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today. 1999, 53:115-129.
[128] H Yamashita, A Shiga, S-I Kawasaki, Y Ichihashi, S Ehara, M Anpo. Photocatalytic synthesis of CH_4 and CH_3OH from CO_2 and H_2O on highly dispersed active titanium oxide catalysts. Energy conversion and management. 1995, 36:617-620.
[129] F Saladin and I Alxneit. Temperature dependence of the photochemical reduction of in CO_2 the presence of at the solid/gas interface of TiO_2. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions. 1997, 93:4159-4163.
[130] S Kaneco, H Kurimoto, Y Shimizu, K Ohta, T Mizuno. Photocatalytic reduction of CO_2 using TiO_2 powders in supercritical fluid CO_2. Energy. 1999, 24:21–30.
[131] T Mizuno, K Adachi, K Ohta, A Saji. Effect of CO_2 pressure on photocatalytic reduction of CO_2 using TiO_2 in aqueous solutions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1996, 98:87-90.
[132] D Erickson, D Sinton, D Psaltis. Optofluidics for energy applications. Nature Photonics. 2011, 5:583–590
[133] R Howe. Recent developments in photocatalysis. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing. 1998, 6:55-84.
[134] K Kočí, L Obalová, L Matějová, D Plachá, Z Lacný, J Jirkovský, O Šolcová. Effect of TiO_2 particle size on the photocatalytic reduction of CO_2. Applied Catalysis B: Environmental. 2009, 89:494–502.
[135] P Usubharatana, D McMartin, A Veawab, P Tontiwachwuthikul. Photocatalytic Process for CO_2 Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006, 45:2558-2568.
[136] V.P Indrakanti, J.D Kubicki, H.H Schobert. Photoinduced activation of CO_2 on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. Energy & Environmental Science. 2009, 2:745-758.
[137] H-Y Wu, H Bai, J.C.S Wu. Photocatalytic Reduction of CO_2 Using Ti–MCM-41 Photocatalysts in Monoethanolamine Solution for Methane Production. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014, 53:11221-11227.
[138] Z Zhao, J Fan, S Liu, Z Wang. Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol–gel for the photo-reduction of CO_2. Chemical Engineering Journal. 2009, 151:134-140.
[139] A Dhakshinamoorthy, S Navalon, A Corma, H Garcia. Photocatalytic CO_2 reduction by TiO_2 and related titanium containing solids. Energy Environmental Science. 2012, 5:9217-9233.
[140] Z Zhao, J Fan, S Liu, Z Wang. Optimal design and preparation of titania-supported CoPc using sol–gel for the photo-reduction of CO_2. Chemical Engineering Journal. 2009. 151:134-140.
[141] U Ulmer, T Dingle, P.N Duchesne, R.H Morris, A Tavasoli, T Wood, G.A Ozin. Fundamentals and applications of photocatalytic CO_2 methanation. Nature communication. 2019, 10:3169.
[142] R.J Braham, A.T Harris. Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009, 48:8890-8905.
[143] O Ola, M Maroto-Valer, D Liu, S Mackintosh, C-W Lee, J.C.S Wuc. Performance comparison of CO2 conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO_2 catalyst under ultraviolet irradiation. Applied Catalysis B: Environmental. 2012, 126 :172-179.
[144] S Bernadet, E Tavernier, D-M Ta, R.A.L Vallée, S Ravaine, A Fécant, R Backov. Bulk Photodriven CO_2 Conversion through TiO2@Si(HIPE) Monolithic Macrocellular Foams. Advanced Functionnal Materials. 2019, 29:1807767.
[145] Y Shioya, K Ikeue, M Ogawa, M Anpo. Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO_2 with H_2O. Applied Catalysis A: General. 2003, 254:251-259.

[146] K Ikeue, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Ti-beta zeolite photocatalysts: effect of the hydrophobic and hydrophilic properties. Journal of Physical Chemistry B. 2001, 105:8350-8355.
[147] K Kočí, V Matějka, P Kovář, Z Lacný, L Obalová. Comparison of the pure TiO_2 and kaolinite/TiO_2 composite as catalyst for CO_2 photocatalytic reduction. Catalysis Today. 2011, 161:105-109.
[148] O Kozák, P Praus, K Kočí, M Klementová. Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science. 2010, 352:244-251.
[149] W-N Wang, J Soulis, Y.J Yang, P Biswas. Comparison of CO_2 Photoreduction Systems: A Review. Aerosol and Air Quality Research. 2014, 14:533-549.
[150] A Khalilzadeh, A Shariati. Photoreduction of CO_2 over Heterogeneous Modified TiO_2 Nanoparticles under Visible Light Irradiation: Synthesis, Process and Kinetic Study. Solar Energy. 2018, 164:251–261.
[151] W Hou, W.H Hung, P Pavaskar, A Goeppert, M Aykol, S.B Cronin. Photocatalytic Conversion of CO_2 to Hydrocarbon Fuels via Plasmon-Enhanced Absorption and Metallic Interband Transitions. ACS Catalysis. 2011, 1:929-936.
[152] T Yui, A Kan, C Saitoh, K Koike, T Ibusuki, O Ishitani. Photochemical Reduction of CO_2 Using TiO_2 : Effects of Organic Adsorbates on TiO_2 and Deposition of Pd onto TiO_2. ACS Applied Materials & Interfaces. 2011, 3:2594-2600.
[153] X Feng, J.D Sloppy, T.J LaTempa, M Paulose, S Komarneni, N Bao, C.A Grimes. Synthesis and deposition of ultrafine Pt nanoparticles within high aspect ratio TiO_2 nanotube arrays: Application to the photocatalytic reduction of carbon dioxide. Journal of Material Chemistry. 2011, 21:11276-11281.
[154] J Low, B Cheng, J Yu. Surface modification and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance of TiO_2: a review. Applied Surface Science. 2017, 392:658-686.
[155] H Zheng, Z Jiang, H Zhai, Z Zheng, P Wang, Z Wang, Y Liu, X Qin, X Zhang, B Huang. Ag^{n+} quantum dots obtained via in situ photodeposition method as photocatalytic CO_2 reduction cocatalyst: Borrowing redox conversion between Ag^+ and Ag^0. Applied Catalysis B. 2019, 243:381-385.
[156] B-J Liu, T Torimoto, H Yoneyama. Photocatalytic Reduction of CO_2 Using Surface-Modified CdS Photocatalysts in Organic Solvents. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1998, 113:93–97.
[157] C Wang, R.L Thompson, J Baltrus, C Matranga. Visible Light Photoreduction of CO_2 Using CdSe/Pt/TiO_2 Heterostructured Catalysts. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2010, 1:48–53.
[158] Ong, W. J., Tan, L-L., Chai, S-P., Yong, S. T., & Mohamed, A. R. (2014). Highly reactive {001} facets of TiO2-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. Nanoscale, 6(4), 1946 – 2008.
[159] W-J Ong, L-L. Tan, S-P Chai, S-T Yong, A.R Mohamed. Facet-dependent photocatalytic properties of TiO(2) -based composites for energy conversion and environmental remediation. ChemSusChem. 2014, 7:690-719.
[160] Y Min, E Im, G-T Hwang, J-W Kim, C-W Ahn, J-J Choi, B-D Hahn, J-H Choi, W-H Yoon, D-S Park, D.C Hyun, G.D Moon. Heterostructures in two-dimensional colloidal metal chalcogenides: Synthetic fundamentals and applications. Nano Research. 2019, 12:1750-1769.
[161] W Zhang, A.R Mohamed, W-J Ong. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Carbon Dioxide Reduction: Where Are We Now. Angewandte Chemie International Edition. Accepted Author Manuscript. 2020.
[162] Y Wang, H Suzuki, J Xie, O Tomita, D.J Martin, M Higashi, D Kong, R Abe, J Tang. Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H_2 Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. Chemical Reviews. 2018, 118:5201-5241.
[163] T.M Suzuki, S Yoshino, T Takayama, A Iwase, A Kudo, T Morikawa. Z-Schematic and visible-light-driven CO_2 reduction using H_2O as an electron donor by a particulate mixture of a Ru-complex/(CuGa)1−xZn2xS2 hybrid catalyst, $BiVO_4$ and an electron mediator. Chemical Communications. 2018, 54:10199-10202.
[164] A Kumar, P.K Prajapati, U Pal, S.L Jain. Ternary rGO/$InVO_4$/Fe_2O_3 Z-Scheme Heterostructured Photocatalyst for CO_2 Reduction under Visible Light Irradiation. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2018, 6:8201-8211.
[165] N. T Thanh Truc, N.T Hanh, M.V Nguyen, N.T.P Le Chi, N Van Noi, D.T Tran, M.N Ha, D.Q Trung, T-D Pham. Novel direct Z-scheme $Cu_2V_2O_7$/g-C_3N_4 for visible light photocatalytic conversion of CO_2 into valuable fuels. Applied Surface Science. 2018, 457:968-974.
[166] J Low, B Dai, T Tong, C Jiang, J Yu. In Situ Irradiated X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on a Direct Z-Scheme TiO_2 /CdS Composite Film Photocatalyst. Advanced Materials. 2019, 31:1802981.
[167] Z Jiang, W Wan, H Li, S Yuan, H Zhao, P.K Wong. A Hierarchical Z-Scheme α-Fe_2O_3/g-C_3N_4 Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction. Advanced Materials. 2018, 30:1706108.

[168] R.W Wood. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1902, 4:396–402.
[169] R.W Wood. Diffraction Gratings with Controlled Groove Form and Abnormal Distribution of Intensity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1912, 23:310–317.
[170] L Rayleigh. On the Dynamical Theory of Gratings. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1907, 79:399–416.
[171] U Fano. Zur Theorie Der Intensitätsanomalien Der Beugung. Annalen der Physik. 1938, 424:393–443.
[172] R Kronig, J Korringa. Zur Theorie Der Bremsung Schneller Geladener Teilchen in Metallischen Leitern. Physica. 1943, 10:406–418.
[173] R.H Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. Physical review. 1957, 106:874.
[174] D Bohm, D Pines. A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions. Physical Review. 1951, 82:625.
[175] D Pines, D Bohm. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions. Physical Review. 1952, 85:338.
[176] D Bohm, D Pines. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas. Physical Review. 1953, 92:609.
[177] C.J Powell, J.B Swan. Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminum and Magnesium. Physical Review. 1960, 118:640–643.
[178] E Kretschmann, H Raether. Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. Zeitschrift für Naturforschung A. 2014, 23-2135.
[179] C Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. Journal of Physical Chemistry C. 2007, 111:3806–3819.
[180] J Jackson. Classical Electrodynamics, 3rd Edition. John Wiley Sons. New York, 1999.
[181] S Held. Photonique et Plasmonique Appliquées à La Détection Biomoléculaire. Thèse, 2010.
[182] A Otto. Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection. Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei. 1968, 216:398–410.
[183] M Bendjebbour. Caractérisation D'une Structure Hétérogène Multicouche Application À La Génération Des Modes Plasmoniques. Thèse. 2011.
[184] S Bakhti. Étude Théorique Des Résonances Plasmon de Nanostructures Métalliques et Leur Inscription Lithographique Par Microscopie À Force Atomique. Thèse. 2014.
[185] I Freestone, N Meeks, M Sax, C Higgitt. The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology. Gold bulletin. 2007, 40:270–277.
[186] C.F Bohdren, D.R Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley. 1998.
[187] H Fröhlich. Theory of Dielectrics, Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford, Clarendon Press, 1949.
[188] M Song, D Wang, S Peana, S Choudhury, P Nyga, Z.A Kudyshev, H Yu, A Boltasseva, V.M Shalaev, and A.V Kildishev. Colors with plasmonic nanostructures: A full-spectrum review. Applied Physical Review. 2019, 6:041303.
[189] T.W Ebbesen, H.J Lezec, H.F Ghaemi, T Thio, P.A Wolff. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. Nature. 1998, 391:667-669.
[190] M.K Hedayati, M Elbahri. Review of metasurface plasmonic structural color. Plasmonics. 2017, 12:1463–1479.
[191] D Inoue et al. Polarization independent visible color filter comprising an aluminum film with surface-plasmon enhanced transmission through a subwavelength array of holes. Applied Physical Letters. 2011, 98:93113.
[192] L.B Sun et al. Influence of structural parameters to polarizationindependent color-filter behavior in ultrathin Ag films. Optics Communications. 2014, 333:16–21.
[193] L. B Sun et al. Effect of relative nanohole position on colour purity of ultrathin plasmonic subtractive colour filters. Nanotechnology. 2015, 26:305204.
[194] M.S Carstensen, X Zhu, O.E. Iyore, N. A. Mortensen, U. Levy, and A. Kristensen, "Holographic resonant laser printing of metasurfaces using plasmonic template," ACS Photonics 5(5), 1665–1670 (2018).
[195] G. V. Odintsova, E. A Vlasova, Y.M Andreeva, M.K Moskvin, A.S.Krivonosov, E.V Gorbunova, D.V Pankin, O.S Medvedev, M.M Sergeev, N.N Shchedrina, D.S Lutoshina, V.P Veiko. High-resolution large-scale plasmonic laser color printing forjewelry applications. Optics Express. 2019, 27:3672.
[196] A.S Roberts et al. Laser writing of bright colors on near-percolation plasmonic reflector arrays. ACS Nano. 2019, 13:71–77.

[197] P Zijlstra, J.W.M Chon, M Gu. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. Nature. 2009, 459:410–413.
[198] M Gu, X Li, Y Cao. Optical storage arrays: A perspective for future big data storage. Light: Science & Applications. 2014, 3:177.
[199] V Amendola, R Pilot, M Frasconi, O.M Maragò, M.A Iatì. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. Journal of Physics: Condensed Matter. 2017, 29:203002.
[200] K.B Mogensen, K Kneipp. Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects. Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118:28075–28083.
[201] K Schröder, A Csáki. Plasmonic Tuning of Optical Fibers for Biosensing. SPIE Newsroom. 2011.
[202] J Zhang, L Zhang. Nanostructures for Surface Plasmons. Advances in Optics and Photonics. 2012, 4:157.
[203] V Juvé, M.F Cardinal, A Lombardi, A Crut, P Maioli, J Pérez-Juste, L.M Liz-Marzán, N Del Fatti, F Vallée. Size-Dependent Surface Plasmon Resonance Broadening in Nonspherical Nanoparticles: Single Gold Nanorods. Nano Letters. 2013, 13:2234–2240.
[204] J.J Mock, M Barbic, D.R Smith, D.A Schultz, S Schultz. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. Journal of Chemical Physics. 2002, 116:6755–6759.
[205] A Manjavacas, J Liu, V Kulkarni, P Nordlander. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles. ACS Nano. 2014, 8:7630.
[206] G Baffou, R Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. Chemical Society Reviews. 2014, 43:3898-3907.
[207] C.F Bohren. How can a particle absorb more than the light incident on it? American Journal of Physics. 1983, 51:323–327.
[208] A Aubry, D.Y Lei, A.I Fernandez-Dominguez, Y Sonnefraud, S.A Maier, J.B Pendry. Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum. Nano Letters. 2010, 10:2574.
[209] S Carretero-Palacios, A Jimenez-Solano, H Miguez. Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: a user's guide. ACS Energy Letters. 2016, 1:323.
[210] V Giannini, A.I Fernández-Domínguez, S.C Heck, S.A Maier. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters. Chemical Reviews. 2011, 111:3888-3912.
[211] P Gu, W Zhang, G Zhang. Plasmonic Nanogaps: From Fabrications to Optical Applications. Advanced Materials Interfaces. 2018, 5:1800648.
[212] A Demetriadou, J.M Hamm, Y Luo, J.B Pendry, J.J Baumberg, O Hess. Spatiotemporal Dynamics and Control of Strong Coupling in Plasmonic Nanocavities. ACS Photonics. 2017, 4:2410-2418.
[213] M.L Brongersma, N.J Halas, P Nordlander. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. Nature Nanotechnology. 2015, 10:25–34.
[214] A Manjavacas, J Liu, V Kulkarni, P Nordlander. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles. ACS Nano. 2014, 8:7630–7638 (2014).
[215] X Li, D Xiao, Z Zhang. Landau damping of quantum plasmons in metal nanostructures. New Journal of Physics. 2013, 15:023011.
[216] K Watanabe, D Menzel, N Nilius, H-J Freund. Photochemistry on metal nanoparticles. Chemical Reviews. 2006, 106:4301–4320.
[217] M Lisowski et al. Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001). Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2004, 78:165–176.
[218] H Inouye, K Tanaka, I Tanahashi, K Hirao. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system. Physical Review B. 1998, 57:11334–11340.
[219] S Hüfner. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Springer. 2003.
[220] S.K Cushing, J Li, J Bright, B.T Yost, P Zheng, A.D Bristow, N Wu. Controlling Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer and Hot Electron Injection Processes in Metal@TiO_2 Core–Shell Nanoparticles. Journal of Physical Chemistry C. 2015, 119:16239–16244.
[221] P Christopher, M Moskovits. Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonic Nanostructures. Annual Review of Physical Chemistry. 2017, 68 :379.
[222] E Cortés, W Xie, J Cambiasso et al. Plasmonic hot electron transport drives nano-localized chemistry. Nature Communications. 2017, 8:14880.
[223] N.J Halas et al. Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis. Science. 2018, 362:69-72.

[224] U Aslam, S Chavez, S Linic. Controlling energy flow in multimetallic nanostructures for plasmonic catalysis. Nature Nanotechnology. 2017, 12:1000-1005.
[225] X Zhang, X Li, D Zhang et al. Product selectivity in plasmonic photocatalysis for carbon dioxide hydrogenation. Nature Communications. 2017, 8:14542.
[226] P Christopher, H Xin, S Linic. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. Nature Chemistry. 2011, 3:467-472.
[227] M.W Knight, Y Wang, A.S Urban, A Sobhani, B.Y Zheng, P Nordlander, N.J Halas. Embedding Plasmonic Nanostructure Diodes Enhances Hot Electron Emission. Nano Letters. 2013, 13:1687–1692.
[228] T.P White, K.R Catchpole. Plasmon-Enhanced Internal Photoemission for Photovoltaics: Theoretical Efficiency Limits. Applied Physics Letters. 2012, 101:073905.
[229] K Wu, J Chen, J.R McBride, T. Lian. Efficient Hot-Electron Transfer by a Plasmon-Induced Interfacial Charge-Transfer Transition. Science. 2015, 349:632.
[230] D.C Ratchford, A.D Dunkelberger, I Vurgaftman, J.C Owrutsky, P.E Pehrsson. Quantification of Efficient Plasmonic Hot-Electron Injection in Gold Nanoparticle–TiO_2 Films. Nano Letters. 2017, 17:6047-6055.
[231] A.A Golubev, B.N Khlebtsov, R.D Rodriguez, Y Chen, D.R.T Zahn. Plasmonic Heating Plays a Dominant Role in the Plasmon-Induced Photocatalytic Reduction of 4-Nitrobenzenethiol. Journal of Physical Chemisry C. 2018, 122:5657–5663.
[232] R.M Sarhan, W Koopman, R Schuetz et al. The importance of plasmonic heating for the plasmon-driven photodimerization of 4-nitrothiophenol. Scientific Reports. 2019, 9:3060.
[233] G Baffou, I Bordacchini, A Baldi, R Quidant. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics. Light: Science and application. 2020, 9:108.
[234] D Tsukamoto, Y Shiraishi, Y Sugano, S Ichikawa, S Tanaka, T Hirai. Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO_2 Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation. Journal of the American Chemical Society. 2012, 134:6309–6315.
[235] Y Shiraishi, N Yasumoto, J Imai, H Sakamoto, S Tanaka, S Ichikawa, B Ohtani, T Hirai. Quantum Tunneling Injection of Hot Electrons in Au/TiO_2 Plasmonic Photocatalysts. Nanoscale. 2017, 9 :8349–8361.
[236] H Robatjazi, H Zhao, D.F Swearer et al. Plasmon-induced selective carbon dioxide conversion on earth-abundant aluminum-cuprous oxide antenna-reactor nanoparticles. Nature Communications. 2017, 8:27 .
[237] Y Zhang, S He, W Guo, Y Hu, J Huang, J.R Mulcahy, W.D Wei. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. Chemical Reviews. 2018, 118:2927-2954.
[238] J.S DuChene, B.C Sweeny, A.C Johnston-Peck, D Su, E.A Stach, W.D Wei. Prolonged Hot Electron Dynamics in PlasmonicMetal/Semiconductor Heterostructures with Implications for Solar Photocatalysis. Angewandte Chemie International Edition. 2014, 53:7887−7891.
[239] S Hung, F Xiao, Y Hsu, N Suen, H Yang, H.M Chen, B Liu. Iridium Oxide-Assisted Plasmon-Induced Hot Carriers: Improvement on Kinetics and Thermodynamics of Hot Carriers. Advanced Engineering Materials. 2016, 6:1501339.
[240] K Qian, B.C Sweeny, A.C Johnston Peck, W Niu, J.O Graham, J.S DuChene, J Qiu, Y Wang, M.H Engelhard, D Su, E.A Stach, W.D Wei. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. Journal of the American Chemical Society. 2014, 136:9842−9845.
[241] B Li, T Gu, T Ming, J Wang, P Wang, J Wang, J.C Yu. (Gold Core)@(Ceria Shell) Nanostructures for Plasmon-Enhanced CatalyticReactionsunderVisibleLight. ACSNano. 2014, 8:8152−8162.
[242] M Thangamuthu, C Santschia, O.J.F Martin. Photocatalytic ammonia production enhanced by a plasmonic near-field and hot electrons originating from aluminium nanostructure. Faraday Discussions. 2019, 214:399-415.
[243] S Mukherjee, L Zhou, A.M Goodman, N Large, C Ayala-Orozco, Y Zhang, P Nordlander, N.J Halas. Hot-electron-induced dissociation of H2 on gold nanoparticles supported on SiO_2. Journal of the American Chemical Society. 2014 136:64-7.
[244] G Kumari, X Zhang, D Devasia, J Heo, P.K Jain. Watching Visible Light-Driven CO_2 Reduction on a Plasmonic Nanoparticle Catalys. ACS Nano. 2018, 12:8330−8340.
[245] N.J Halas et al. Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H2 on Au. Nano Letters. 2013, 13:240.
[246] K Watanabe, D Menzel, N Nilius, H-J Freund. Photochemistry on Metal Nanoparticules. Chemical Review. 2006, 10:4301-4320.
[247] S Link, C Burda, Z.L Wang, M.A.J El-Sayed. Chemical Physics. 1999, 111:1255−1264.

[248] N.L Reddy, V.N Rao, M Vijayakumar, R Santhosh, S Anandan, M Karthik, M.V Shankar, K.R Reddy, N.P Shetti, M.N Nadagouda, T.M Aminabhavi. A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 2019, 44:10453-10472.
[249] J Ran, M Jaroniec, S-Z Qiao. Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO_2 Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. Advanced Materials. 2018, 30:1704649.
[250] X Li, J Yu, M, Jarionec, X Chen. Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO_2 into Solar Fuels. Chemical Reviews. 2019, 119:3962-4179.
[251] K.J Major, C De, S.O Obare. Recent Advances in the Synthesis of Plasmonic Bimetallic Nanoparticles. Plasmonics. 2009, 4:61–78.
[252] M Luna, J.M Gatica, H Vidal, M.J Mosquera. Au-TiO_2/SiO_2 photocatalysts with NOx depolluting activity: Influence of gold particle size and loading. Chemical Engineering Journal. 2019, 368:417-427.
[253] C Dessal, L Martínez, C Maheu, T Len, F Morfin, J.L Rousset, E Puzenat, P Afanasiev, M Aouine, L Soler, J Llorca, L Piccolo. Influence of Pt particle size and reaction phase on the photocatalytic performances of ultradispersed Pt/TiO2 catalysts for hydrogen evolution. Journal of catalysis. 2019, 375:155-163.
[254] A.L Luna, F Matter, M Schreck, J Wohlwend, E Tervoort, C Colbeau-Justin, M Niederberger. Monolithic metal-containing TiO_2 aerogels assembled from crystalline pre-formed nanoparticles as efficient photocatalysts for H2 generation. Applied Catalysis B: Environmental. 2020, 267:118660.
[255] C Marchal, T Cottineau, M.G Méndez-Medrano, C Colbeau-Justin, V Caps, V Keller. Au/TiO_2–gC_3N_4 nanocomposites for enhanced photocatalytic H_2 production from water under visible light irradiation with very low quantities of sacrificial agents. Advanced Energy Mater. 2018, 8:1-12.
[256] N Lakshmanareddy, R.V Navakoteswara, K.K Cheralathan, E.P Subramaniam, M.V Shankar. Pt/TiO_2 nanotube photocatalyst - effect of synthesis methods on valance state of Pt and its influence on hydrogen production and dye degradation. Journal of Colloid and Interface Science. 2019, 538:83-98.
[257] N Zhang, S Liu, X Fu, Y-J Xu. Synthesis of M@TiO_2 (M ¼ Au, Pd, Pt) core-shell nanocomposites with tunable photoreactivity. Journal of Physical Chemistry C. 2011, 115:9136-45.
[258] L Martínez, L Soler, I Angurell, J Llorca. Effect of TiO_2 nanoshape on the photoproduction of hydrogen from water-ethanol mixtures over Au3Cu/TiO2 prepared with preformed Au-Cu alloy nanoparticles. Apllied Catalysis B: Environmental. 2019, 248504-514.
[259] J.F Gomes, A Lopes, M Gmurek, R.M Quinta-Ferreira, R.C Martins. Study of the influence of the matrix characteristics over the photocatalytic ozonation of parabens using Ag-TiO_2. Science of the total environment. 2019, 646:1468-1477.
[260] J Gomes, A Lopes, K Bednarczyk, M Gmurek, M Stelmachowski, A Zaleska-Medynska, M.E Quinta-Ferreira, R Costa, R.M Quinta-Ferreira, R.C Martins. Effect of noble metals (Ag, Pd, Pt) loading over the efficiency of TiO2 during photocatalytic ozonation on the toxicity of parabens. Chemengineering. 2018, 2:4.
[261] L Ling, Y Feng, H Li, Y Chen, J Wen, J Zhu, Z Bian. Microwave induced surface enhanced pollutant adsorption and photocatalytic degradation on Ag/TiO_2. Applied Surface Science. 2019, 483:772-778.
[262] M Murdoch, G.I.N Waterhouse, M.A Nadeem, J.B Metson, M.A Keane, R.F Howe, J Llorca, H Idriss. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO_2 nanoparticles. Nature Chemistry. 2011, 3:489-492.
[263] F Moreau, G.C Bond, A.O Taylor. The influence of metal loading and pH during preparation on the CO oxidation activity of Au/TiO_2 catalysts. Chemical Communications. 2004, 1642-3.
[264] R Zanella, S Giorgio, C-H Shin, C.R Henry, C Louis. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO_2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. Journal of Catalysis. 2004, 222:357-367.
[265] J Radnik, L Wilde, M Schneider, M-M Pohl, D Herein. Influence of the precipitation agent in the Deposition-Precipitation on the formation and properties of Au nanoparticles supported on Al_2O_3. Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:23688-93.
[266] Q Gu, Z Gao, S Yu, C Xue. Constructing Ru/TiO_2 heteronanostructures toward enhanced photocatalytic water splitting via a RuO_2/TiO_2 heterojunction and Ru/TiO_2 Schottky junction. Advanced Materials Interfaces. 2016, 3:1500631.
[267] J Hu, N You, Z Yu, G Zhou, X Xu. Two-dimensional ZnO ultrathin nanosheets decorated with Au nanoparticles for effective photocatalysis. Journal of Applied Physics. 2016, 120:074301.

[268] J Huang, G Li, Z Zhou, Y Jiang, Q Hu, C Xue, et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO2 nanorods. Chemical Engineering Journal. 2017, 337:282-289.
[269] K.I Okazaki, T Kiyama, K Hirahara, N Tanaka, S Kuwabata, T Torimoto. Single-step synthesis of gold–silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique. Chemical Communications. 2008, 6:691–693.
[270] D Barreca, A Gasparotto, C Maragno, E Tondello, S Gialanella. Structure and optical properties of silica-supported Ag– Au nanoparticles. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2007, 7:2480–2486.
[271] F.K Liu, P.W Huang, Y.C Chang, F.H Ko, T.C Chu. Combining optical lithography with rapid microwave heating for the selective growth of Au/Ag bimetallic core/shell structures on patterned silicon wafers. Langmuir. 2005, 21:2519–2525.
[272] T Yoshida, N Yamamoto, T Mizutani, M Yamamoto, S Ogawa, S Yagi, H Nameki, H Yoshida. Synthesis of Ag nanoparticles prepared by a solution plasma method and application as a cocatalyst for photocatalytic reduction of carbon dioxide with water. Catalysis Today. 2018, 303:320–326.
[273] J-J Zou, H He, L Cui, H-Y Du. Highly efficient Pt/TiO2 photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method. Int J Hydrogen Energy. 2007, 32:1762-70.
[274] J-J Zou, C-J Liu, Y-P Zhang. Control of the metal–support interface of NiO-loaded photocatalysts via cold plasma treatment. Langmiur. 2006, 22:2334-2339.
[275] J-J Zou, C Chen, C-J Liu, Y-P Zhang, Y Han, L Cui. Pt nanoparticles on TiO_2 with novel metal–semiconductor interface as highly efficient photocatalyst. Materials Letters. 2005, 59:3437-3440.
[276] P Yang, J Zheng, Y Xu, Q Zhang, L Jiang. Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles. Advanced Materials. 2016, 28:10508–10517.
[277] C.D De Souza, B.R Nogueira, M.E.C.M Rostelato. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. Journal of Alloys and Compounds. 2019, 798:714-740.
[278] D.V Goia, E Matijevic. Preparation of monodispersed metal particles. New Journal of Chemistry. 1998, 22:1203.
[279] A Henglein. Electronics of colloidal nanometer particles. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1995, 99:903-913.
[280] R Becker, W Doring. Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapou. Annals of Physics. 1935, 24:719–752.
[281] X.C Zeng, D.W Oxtoby. Gas–liquid nucleation in Lennard-Jones fluids. The Journal of Chemical Physics. 1991, 94:4472.
[282] D.B Dickens, J.J Sloan. The Nucleation and Freezing of Dilute Nitric Acid Aerosols. Journal of Physical Chemistry A. 2002, 106:10543–10549.
[283] G.W Turner, L.S Bartell. On the Probability of Nucleation at the Surface of Freezing Drops. Journal of Physical Chemistry A. 2005, 109:6877–6879.
[284] V.K LaMer. Nucleation in Phase Transitions. Industrial & Engineering Chemistry. 1952, 44:1270–1277.
[285] V.K LaMer, R.H Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. Journal of American Chemical Society. 1950, 72:4847–4854.
[286] J Polte, R Erler, A.F Thünemann, S Sokolov, T.T Ahner, K Rademann, F Emmerling, R Kraehnert. Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. ACS Nano. 2010, 4:1076–1082.
[287] H Reiss. The Growth of Uniform Colloidal Dispersions. Journal of Chemical Physics. 1951, 19:482.
[288] T Sugimoto. Preparation of monodispersed colloidal particles. Advances in Colloid and Interface Science. 1987, 28:65–108.
[289] J Van Embden, J.E Sader, M Davidson, P Mulvaney. Evolution of Colloidal Nanocrystals: Theory and Modeling of their Nucleation and Growth. Journal of Physical Chemistry C. 2009, 113:16342–16355.
[290] J.Y Rempel, M.G Bawendi, K.F Jensen. Insights into the Kinetics of Semiconductor Nanocrystal Nucleation and Growth. Journal of American Chemical Society. 2009, 131:4479–4489.
[291] V Privman. Mechanisms of Diffusional Nucleation of Nanocrystals and Their Self-Assembly into Uniform Colloids. Annals of the New York Academy of Sciences. 2009, 1161:508–525.
[292] J Polte, R Erler, A.F Thünemann, F Emmerling, R Kraehnert. SAXS in combination with a free liquid jet for improved time-resolved in situ studies of the nucleation and growth of nanoparticles. Chemical Communications. 2010, 46:9209.
[293] M Wuithschick et al. Size-Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles Based on Mechanistic Understanding. Chemistry of Materials. 2013, 25:4679–4689.

[294] J Polte, X Tuaev, M Wuithschick, A Fischer, A.F Thünemann, K.Rademann, R Kraehnert, F Emmerling. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. ACS Nano. 2012, 6:5791–5802.
[295] A Simo, J Polte, N Pfänder, U Vainio, F Emmerling, K Rademann. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices. Journal of American Chemical Sociey. 2012, 134:18824–18833.
[296] J Polte, M Herder, R Erler, S Rolf, A Fischer, C Würth, A.F Thünemann, R Kraehnert, F Emmerling. Mechanistic insights into seeded growth processes of gold nanoparticles. Nanoscale. 2010, 2:2463.
[297] J Polte, R Kraehnert, M Radtke, U Reinholz, H Riesemeier, A.F Thünemann, F Emmerling. New insights of the nucleation and growth process of gold nanoparticles via in situ coupling of SAXS and XANES. Journal of Physics: Conference Series. 2010, 247:012051.
[298] J Polte, F Emmerling, M Radtke, U Reinholz, H Riesemeier, A.F Thünemann. Real-Time Monitoring of Copolymer Stabilized Growing Gold Nanoparticles. Langmuir. 2010, 26:5889–5894.
[299] R. J Hunter. Foundations of Colloid Science, 1st edition. Oxford University Press. Oxford, 1987.
[300] T Cosgrove. Colloid Science: Principles, Methods and Applications, 2nd Edition. Wiley-Blackwell. Oxford, 2010.
[301] J.T.G Overbeek, J.W Goodwin. Colloidal Dispersions. 1983.
[302] M.A Brown, Z Abbas, A Kleibert, R.G Green, A Goel, S May, T.M Squires. Physical Review. 2016, 6:011007.
[303] J Polte. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. CrystEngComm. 2015, 17:6809.
[304] P Zhao, N Li, D Astruc. State of the art in gold nanoparticle synthesis. Coordination Chemistry Reviews. 2013, 257:638-665.
[305] A.D Pomogailo, V.N Kestelman. Metallopolymer Nanocomposites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin/Heidelberg, 2005, vol. 81.
[306] D.H Napper. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press. London, 1983.
[307] H.E Toma, V.M Zamarion, S.H Toma, K Araki. The coordination chemistry at gold nanoparticles, Journal of the Brazilian Chemical Society. 2010, 21:1158-1176.
[308] M.S Bakshi. How surfactants control crystal growth of nanomaterials. Crystal Growth & Design. 2016, 16:1104-1133.
[309] M Faraday. The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. Philosophical Transactions of the Royal Society. 1857, 147:145-181.
[310] J Turkevich, P.C Stevenson, J Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society. 1951, 11:55–75.
[311] J Polte, T.T Ahner, F Delissen, S Sokolov, F Emmerling, A.F Thünemann, R Kraehnert. Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation. Journal of American Chemical Society. 2010, 132:1296-1301.
[312] G Frens. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. Nature. 1973, 20-22.
[313] T Yonezawa, T Kunitake. Practical preparation of anionic mercapto ligandstabilized gold nanoparticles and their immobilization. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 1999, 149:193-199.
[314] O Seitz, M.M Chehimi, E Cabet-Deliry, S Truong, N Felidj, C Perruchot, S.J Greaves, J.F Watts. Preparation and characterisation of gold nanoparticle assemblies on silanised glass plates. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 2003, 318:225-239.
[315] Y Yang, J Shi, H Chen, S Dai, Y Liu. Enhanced off-resonance optical nonlinearities of Au@CdS core-shell nanoparticles embedded in BaTiO3 thin films. Chemical Physics Letters. 2003, 370:1-6.
[316] H Huang, X Yang. Chitosan mediated assembly of gold nanoparticles multilayer. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 2003, 226:77-86.
[317] T Akiyama, K Inoue, Y Kuwahara, N Terasaki, Y Niidome, S Yamada. Particle-size effects on the photocurrent efficiency of nanostructured assemblies consisting of gold nanoparticles and a ruthenium complexeviologen linked thiol. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003, 550:303-307.
[318] K.C Grabar, R.G Freeman, M.B Hommer, M.J Natan. Preparation and characterization of Au colloid monolayers. Analytical Chemistry. 1995, 67:735-743.

[319] K.S Mayya, V Patil, M Sastry. Lamellar multilayer gold cluster films deposited by the Langmuir Blodgett technique. Langmuir. 1997, 13:2575-2577.
[320] K Mintz, E Waidely, Y Zhou, Z Peng, A.O Al-Youbi, A.S Bashammakh, M.S El-Shahawi, R.M Leblanc. Carbon dots and gold nanoparticles based immunoassay for detection of alpha-L-fucosidase. Analytica Chimica Acta. 2018, 1041:114-121.
[321] S Thambiraj, S Hema, D Ravi Shankaran. Functionalized gold nanoparticles for drug delivery applications. Materials Today: Proceedings. 2018, 5:16763-16773.
[322] J Nebu, J.S Anjali Devi, R.S Aparna, B Aswathy, G.M Lekha, G Sony. Fluorescence turn-on detection of fenitrothion using gold nanoparticle quenched fluorescein and its separation using superparamagnetic iron oxide nanoparticle. Sensors and Actuators B: Chemical. 2018, 277:271-280.
[323] J Wang, S Mao, H-F Li, J-M Lin. Multi-DNAzymes-functionalized gold nanoparticles for ultrasensitive chemiluminescence detection of thrombin on microchip. Analytica Chimica Acta. 2018, 1027:76-82.
[324] B Bartosewicz, K Bujno, M Liszewska, B Budner, P Bazarnik, T Płocinski, B.J Jankiewicz. Effect of citrate substitution by various a-hydroxycarboxylate anions on properties of gold nanoparticles synthesized by Turkevich method. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018, 549:25-33.
[325] G.S Perera, S.A Athukorale, F Perez, C.U Pittman, D Zhang. Facile displacement of citrate residues from gold nanoparticle surfaces. Journal of Colloid and Interface Science. 2018, 511:335-343.
[326] R.L Karpel et al. Design and characterization of crotamine-functionalized gold nanoparticles, Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2018, 163:1-8.
[327] L Hong, M Lu, M-P Dinel, P Blain, W Peng, H Gu, J-F Masson. Hybridization conditions of oligonucleotide-capped gold nanoparticles for SPR sensing of microRNA. Biosensors and Bioelectronics. 2018, 109:230-236.
[328] J Kimling, M Maier, B Okenve, V Kotaidis, H Ballot, A Plech. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. Journal of Physical Chemistry B. 2006, *110* :15700–15707.
[329] F Kettemann, A Birnbaum, S Witte, M Wuithschick, N Pinna, R Kraehnert, K Rademann, J Polte. Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation. Chemistry of Materials. 2016, 28:4072−4081.
[330] P Kalimuthu, S.A John. Studies on ligand exchange reaction of functionalized mercaptothiadiazole compounds onto citrate capped gold nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 2010, 122:380-385.
[331] C.R Raj, T Okajima, T Ohsaka. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003, 543:127-133.
[332] Y Wang, M Wang, L Han, Y Zhao, A Fan. Enhancement effect of p-iodophenol on gold nanoparticle-catalyzed chemiluminescence and its applications in detection of thiols and guanidine. Talanta. 2018, 182:523-528.
[333] A Chaudhary, S Garg. siRNA delivery using polyelectrolyte-gold nanoassemblies in neuronal cells for BACE1 gene silencing. Materials Science and Engineerin: C. 2017, 80:18-28.
[334] L Zhao, D Jiang, Y Cai, X Ji, R Xie, W Yang. Tuning the size of gold nanoparticles in the citrate reduction by chloride ions. Nanoscale. 2012, 4:5071-5076.
[335] M Wang, C Sun, L Wang, X Ji, Y Bai, T Li, J Li. Electrochemical detection of DNA immobilized on gold colloid particles modified self-assembled monolayer electrode with silver nanoparticle label. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003, 33:1117-1125
[336] M Kesik, F.E Kanik, G Hızalan, D Kozanoglu, E.N Esenturk, S Timur, L Toppare. A functional immobilization matrix based on a conducting polymer and functionalized gold nanoparticles: synthesis and its application as an amperometric glucose biosensor. Polymer. 2013, 54:4463-4471.
[337] A Shajkumar, B Nandan, S Sanwaria, V Albrecht, M Libera, M-H Lee, G Auffermann, M Stamm, A Horechyy. Silica-supported Au@hollow-SiO_2 particles with outstanding catalytic activity prepared via block copolymer template approach. Journal of Colloid and Interface Science. 2017, 491:246-254.
[338] J Shana, H Tenhu. Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications. Chemical Communications. 2007, 4580-4598.
[339] M Luty-Błocho, K Fitzner, V Hessel, P Löb, M Maskos, D Metzke, K Pacławski, M Wojnicki. Synthesis of gold nanoparticles in an interdigital micromixer using ascorbic acid and sodium borohydride as reducers. Chemical Engineering Journal. 2011, 171:279-290.
[340] M.S Álvarez Cerimedo, L Gago Baronio, C.E Hoppe, M.A Ayude. The Effect of Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) on the Au Catalyzed Reduction of p–nitrophenol: The Fundamental Role of NaBH4. ChemistrySelect. 2019, 4:608.

[341] S Biella, F Porta, L Prati, M Rossi. Surfactant-Protected Gold Particles: New Challenge for Gold-on-Carbon Catalysts. Catalysis Letters. 2003, 90:23–29.
[342] P Lignier, M Comotti, F Schüth, J-L Rousset, V Caps. Effect of the Titania Morphology on the Au/TiO_2-Catalyzed Aerobic Epoxidation of Stilbene. Catalysis Today. 2009, 141:355–360.
[343] M Boualleg, K Guillois, B Istria, L Burel, L Veyre, J-M Basset, C Thieuleux, V Caps, Highly efficient aerobic oxidation of alkenes over unsupported nanogold. Chemical Communications. 2010, 46:5361-5363
[344] C Kästner, A.F Thünemann. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity. Langmuir. 2016, 32:7383−7391.
[345] S M. Ansar, C.L Kitchens. Impact of Gold Nanoparticle Stabilizing Ligands on the Colloidal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. ACS Catalysis. 2016, 6:5553−5560.
[346] C Deraedt, L Salmon, S Gatard, R Ciganda, R Hernandez, J Ruiz, D Astruc, D. Sodium Borohydride Stabilizes Very Active Gold Nanoparticle Catalysts. Chemical Communications. 2014, 50:14194–14196.
[347] S.M Ansar, F.S Ameer, W Hu, S Zou, C.U Pittman Jr, D Zhang. Removal of Molecular Adsorbates on Gold Nanoparticles Using Sodium Borohydride in Water. Nano Letters. 2013, 13:1226–1229
[348] Z Deng, D.E Irish. SERS Investigation of the Adsorption and Decomposition of Tetramethylammonium Ions on Silver Electrode Surfaces in Aqueous Media. Journal of Physical Chemistry. 1994, 98:11169–11177.
[349] U.B Demirci, O Akdim, J Andrieu, J Annaouer, R Chamoun, P Miele. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell. Fuel Cells. 2010, 10:335–350.
[350] M Brust, M Walker, D Bethell, D.J Schiffrin, R Whyman. Synthesis of thiolderivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system. Journal of Chemical Society. Chemical Communications. 1994, 801-802.
[351] M Brust, G.J Gordillo. Electrocatalytic hydrogen redox chemistry on gold nanoparticles. Journal of American Chemical Society. 2012, 134:3318-3321.
[352] R.P Brinas, M Maetani, J.J Barchi Jr. A survey of place-exchange reaction for the preparation of water-soluble gold nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 2013, 392:415-421.
[353] C Quintana, P Atienzar, G Budroni, L Mora, L Hernandez, H García, A Corma. Development and characterization of fluorine tin oxide electrodes modified with high area porous thin films containing gold nanoparticles. Thin Solid Films. 2010, 519:487-493.
[354] Y.J Kim, Y.S Yang, S-C Ha, S.M Cho, Y.S Kim, H.Y Kim, H Yang, Y.T Kim. Mixed-ligand nanoparticles of chlorobenzenemethanethiol and n-octanethiol as chemical sensors. Sensors and Actuators B: Chemicals. 2005, 106:189-198.
[355] H Razzaq, R Qureshi, L Cabo-Fernandez, D.J Schiffrin. Synthesis of Au clusters-redox centre hybrids by diazonium chemistry employing double layer charged gold nanoparticles. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018, 819:9-15.
[356] Y.K Du, J.Z Xu, M Shen, P Yang, L Jiang. Alkanethiol-stabilized decahedron of gold nanoparticles. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005, 257:535-537.
[357] M Horisberger, J Rosset. Colloidal gold, a useful marker for transmission and scanning electron microscopy, Journal of Histochemistry & Cytochemistry. 1977, 25:295-305.
[358] Z. Ma, H. Han, One-step synthesis of cystine-coated gold nanoparticles in aqueous solution, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008, 317:229-233.
[359] W Hong, X Yan, R Li, J Fan. Gold nanoparticle stabilization within tailored cubic mesoporous silica: optimizing alcohol oxidation activity. Chinese Journal of Catalysis. 2017, 38:545-553.
[360] B Baruah, T-A Miller. Polyoxovanadate fabricated gold nanoparticles: application in SERS. Journal of Colloid and Interface Science. 2017, 487:209-216.
[361] T O'Mahony, V.P Owens, J.P Murrihy, E Guihen, J.D Holmes, J.D Glennon. Alkylthiol gold nanoparticles in open-tubular capillary electrochromatography. Journal of Chromatography A. 2003, 1004:181-193.
[362] H Tyagi, A Kushwaha, A Kumar, M Aslam. pH-dependent synthesis of stabilized gold nanoparticles using ascorbic acid. International Journal of Nanoscience. 2011, 10:857-860.
[363] Z Khan, T Singh, J.I Hussain, A.A Hashmi. Au(III)eCTAB reduction by ascorbic acid: preparation and characterization of gold nanoparticles. Colloids Surfaces B: Biointerfaces. 2013, 104:11-17.
[364] M.J Firdhouse, P Lalitha. Biosynthesis of cubic gold nanoparticles. International Journal of Scientific and Engineering Research. 2014, 5:1832.

[365] S.C Boca, M Potara, F Toderas, O Stephan, P.L Baldeck, S Astilean. Uptake and biological effects of chitosan-capped gold nanoparticles on Chinese Hamster Ovary cells. Materials Science and Engineering C. 2011, 31:184-189.
[366] J Biswal, S.P Ramnani, S Shirolikar, S Sabharwal. Synthesis of rectangular plate like gold nanoparticles by in situ generation of seeds by combining both radiation and chemical methods. Radiation Physics and Chemistry 2011, 80:44-49.
[367] A.S Patel, S Juneja, P.K Kanaujia, V Maurya, G.V Prakash, A Chakraborti, J Bhattacharya. Gold nanoflowers as efficient hosts for SERS based sensing and bio-imaging. Nano-structures & Nano-objects. 2018, 16:329-336.
[368] S Ghosh, S Patil, M Ahire, R Kitture, D.D Gurav, A.M Jabgunde, S Kale, K Pardesi, V Shinde, J Bellare, D.D Dhavale, B.A Chopade. Gnidia glauca flower extract mediated synthesis of gold nanoparticles and evaluation of its chemocatalytic potential. Journal of Nanobiotechnology. 2012, 10:17.
[369] T Ahmad, M.A Bustam, M Irfan, M Moniruzzaman, H.M Anwaar Asghar, S Bhattacharjee. Green synthesis of stabilized spherical shaped gold nanoparticles using novel aqueous Elaeis guineensis (oil palm) leaves extract. Journal of Molecule Structure. 2018, 1159:167-173.
[370] S Kalaignana Selvi, J Mahesh Kumar, R.B Sashidhar. Anti-proliferative activity of Gum kondagogu (Cochlospermum gossypium)-gold nanoparticle constructs on $B_{16}F_{10}$ melanoma cells: an in vitro model. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre. 2017, 11:38-47.
[371] M Ponnanikajamideen, S Rajeshkumar, M Vanaja, G Annadurai. In-vivo anti-diabetic and wound healing effect of antioxidant gold nanoparticles synthesized using insulin plant (chamaecostus cuspidatus). Canadian Journal of Diabetes. 2018, 43:82-89.
[372] V Vilas, D Philip, J Mathew. Biosynthesis of Au and Au/Ag alloy nanoparticles using Coleus aromaticus essential oil and evaluation of their catalytic, antibacterial and antiradical activities. Journal of Molecular Liquids. 2016, 221:179-189.
[373] V.S Suvith, D Philip. Catalytic degradation of methylene blue using biosynthesized gold and silver nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014, 118:526-532.
[374] N.R Jana, L Gearheart, C.J Murphy. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. Langmuir. 2001, 17:6782-6786.
[375] J Meng, S Qin, L Zhang, L Yang. Designing of a novel gold nanodumbbells SERS substrate for detection of prohibited colorants in drinks. Applied Surface Science. 2016, 366:181-186.
[376] G.P Sahoo, D Kumar Bhui, D Das, A Misra. Synthesis of anisotropic gold nanoparticles and their catalytic activities of breaking azo bond in Sudan-1. Journal of Molecular Liquids. 2014, 198:215-222.
[377] A Pan et al. Topical application of keratinocyte growth factor conjugated gold nanoparticles accelerate wound healing. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2018, 14:1619-1628.
[378] M Grzelczak, J Perez-Juste, P Mulvaney, L.M Liz-Marzan. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. Chemical Society Review. 2008, 37:1783–1791.
[379] T.K Sau, C.J Murphy. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. Journal of the American Chemical Society. 2004, 126:8648–8649.
[380] Y Chen, X Gu, C-G Nie, Z-Y Jiang, Z-X Xie, C-J Lin. Shape Controlled Growth of Gold Nanoparticles by a Solution Synthesis. Chemical Communications. 2005, 33:4181–4183.
[381] N.L Pacioni, C.D Borsarelli, V Rey, A.V Veglia. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. In: E.I Alarcon, M Griffith, K.I Udekwu. (eds) Silver Nanoparticle Applications. Engineering Materials. Springer International Publishing: Cham. 2015, 13–46.
[382] M Wuithschick et al. Size-Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles Based on Mechanistic Understanding. Chemistry of Materials. 2013, 25:4679–4689.
[383] N.K Chaki, J Sharma, A.B Mandle, I.S Mulla, R Pasricha, K Vijayamohanan. Size Dependent Redox Behavior of Monolayer Protected Silver Nanoparticles (2-7 Nm) in Aqueous Medium. Physical Chemistry Chemical Physics. 2004, 6:1304–1309.
[384] S Agnihotri, S Mukherji, S Mukherji. Size-Controlled Silver Nanoparticles Synthesized over the Range 5-100 Nm Using the Same Protocol and Their Antibacterial Efficacy. RSC Advances. 2014, 4:3974–3983.
[385] J Zhu, S Liu, O Palchik, Y Koltypin, A Gedanken. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles by Pulse Sonoelectrochemical Methods. Langmuir. 2000, 16:6396–6399.
[386] B Wiley, Y Sun, B Mayers, Y Xia. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. Chemistry—A European Journal. 2005, 11:454–463.

[387] M Rafique, A.J Shaikh, R Rasheed, M.B Tahir, H.F Bakhat, M.S Rafique, F.A Rabbani. Review on Synthesis, Characterization and Applications of Copper Nanoparticles Using Green Method. Nano. 2017, 12:1750043.
[388] B Khodashenas, H.R Ghorbani. Synthesis of Copper Nanoparticles : An Overview of the Various Methods. Korean Journal of Chemical Engineering. 2014, 31:1105–1109.
[389] D Mott, J Galkowski, L Wang, J Luo, C-J Zhong. Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles. Langmuir. 2007, 23:5740–5745.
[390] P Kanninen, C Johans, J Merta, K Kontturi. Influence of Ligand Structure on the Stability and Oxidation of Copper Nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 2008, 318:88–95.
[391] H.H Huang et al. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Copper Nanoparticles. Langmuir. 1997, 13:172–175.
[392] A.A Athawale, P.P Katre, M Kumar, M.B Majumdar. Synthesis of CTAB–IPA Reduced Copper Nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 2005, 91:507–512.
[393] T.M.D Dang, T.T.T Le, E Fribourg-Blanc, M.C Dang. Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles Prepared by a Chemical Reduction Method. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2011, 2:015009.
[394] B.K Park, S Jeong, D Kim, J Moon, S Lim, J.S Kim. Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, 311:417–424.
[395] X Ren, D Chen, F Tang. Shape-Controlled Synthesis of Copper Colloids with a Simple Chemical Route. Journal of Physical Chemistry B. 2005, 109:15803–15807.
[396] M.A.B Aissa, B Tremblay, A Andrieux-Ledier, E Maisonhaute, N Raouafi, A Courty. Copper Nanoparticles of Well-Controlled Size and Shape: A New Advance in Synthesis and Self-Organization. Nanoscale. 2015, 7:3189–3195.
[397] N.C Bigall, T Härtling, M Klose, P Simon, L.M Eng, A Eychmüller. Monodisperse Platinum Nanospheres with Adjustable Diameters from 10 to 100 Nm: Synthesis and Distinct Optical Properties. Nano Letters. 2008, 8:4588–4592.
[398] K.R Brown, D.G Walter, M.J Natan. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape. Chemistry of Materials. 2000, 12:306–313.
[399] B.E Morales, S.A Gamboa, U Pal, R Guardián, D Acosta, C Magaña, C.; Mathew, X. Synthesis and Characterization of Colloidal Platinum Nanoparticles for Electrochemical Applications. International Journal of Hydrogen Energy. 2010, 35:4215–4221.
[400] P.S Roy, S.K Bhattacharya. Size-Controlled Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Coated Platinum Nanoparticles: Role of Particle Size and Capping Polymer on the Electrocatalytic Activity. Catalysis Science & Technology. 2013, 3:1314–1323.
[401] T Herricks, J Chen, Y Xia. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate. Nano Letters. 2004, 4:2367–2371.
[402] N.V Long, N.D Chien, T Hayakawa, H Hirata, G Lakshminarayana, M Nogami. The Synthesis and Characterization of Platinum Nanoparticles: A Method of Controlling the Size and Morphology. Nanotechnology. 2010, 21:035605.
[403] S Sharada, P.L Suryawanshi, P.R Kumar, S.P Gumfekar, T.B Narsaiah, S.H Sonawane. Synthesis of Palladium Nanoparticles Using Continuous Flow Microreactor. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016, 498:297–304.
[404] Y Wang, M Du, J Xu, P Yang, Y Du. Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles. Journal of Dispersion Science and Technology. 2008, 29:891–894.
[405] L-J Chen, C-C Wan, Y-Y Wang. Chemical Preparation of Pd Nanoparticles in Room Temperature Ethylene Glycol System and Its Application to Electroless Copper Deposition. Journal of Colloid and Interface Science. 2006, 297:143–150.
[406] Y Wang, M Du, J Xu, P Yang, Y Du. Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles. Journal of Dispersion Science and Technology. 2008, 29:891–894.
[407] A Zaleska-Medynska, M Marchelek, M Diak, E Grabowska. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. Advances in Colloid and Interface Science. 2016, 22:80-107.
[408] B.N Wanjala, J Luo, B Fang, D Mott, C-J Zhong. Gold-platinum nanoparticles: Alloying and phase segregation. Journal of Materials Chemistry. 2011, 21:4012-4020.
[409] B.N Wanjala et al. Nanoscale Alloying, Phase-Segregation, and Core−Shell Evolution of Gold−Platinum Nanoparticles and Their Electrocatalytic Effect on Oxygen Reduction Reaction. Chemistry of Materials. 2010, 22:4282-4294.
[410] F Baletto, C Mottet, R Ferrando. Growth of Three-Shell Onionlike Bimetallic Nanoparticles. Physical Review Letters. 2003, 90:135504.

[411] D Ferrer, A Torres-Castro, X Gao, S Sepulveda-Guzman, U Ortiz-Mendez, M Jose-Yacaman. Three-Layer Core/Shell Structure in Au−Pd Bimetallic Nanoparticles. Nano Letters. 2007, 7:1701-1705.
[412] J Gao, X Ren, D Chen, F Tang, J Ren. Bimetallic Ag–Pt hollow nanoparticles: Synthesis and tunable surface plasmon resonance. Scripta Materialia. 2007, 57:687-690.
[413] H Zhang, J Okuni, N Toshima. One-pot synthesis of Ag-Au bimetallic nanoparticles with Au shell and their high catalytic activity for aerobic glucose oxidation. Journal of Colloid and Interface Science. 2011, 354:131-138.
[414] R Ferrando, J Jellinek, R.L Johnston. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. Chemical Reviews. 2008, 108:845-910.
[415] C Tojo, N Vila-Romeu. Kinetic Study on the Formation of Bimetallic Core-Shell Nanoparticles via Microemulsions. Materials. 2014, 7:7513-7532.
[416] W Tyson, W Miller. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. Surface Science. 1977, 62:267-276.
[417] D.R Lide. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press. 2004.
[418] F De Boer, R Boom, W Mattens, A Miedema, A Niessen. Cohesion in metals, Amsterdam. 1988.
[419] T.L Cottrell. The strengths of chemical bonds. Butterworths, London. 1958.
[420] P Wilkinson. Diatomic Molecules of Astrophysical Interest: Ionization Potentials and Dissociation Energies. Astrophysical Journal. 1963, 138:778.
[421] B Darwent. Bond dissociation energies in simple molecules. U.S. National Bureau of Standards. 1970.
[422] S.W Benson. III - Bond energies. Journal of Chemical Education. 1965, 42:502.
[423] J Kerr. Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods. Chemical Reviews. 1966, 66:465-500.
[424] M Ackerman, F.E Stafford, J Drowart. Mass Spectrometric Determination of the Dissociation Energies of the Molecules AgAu, AgCu, and AuCu. Journal of Chemical Physics. 1960, 33:1784-1789.
[425] V Vedeneyev, L.V Gurvich, V Kondrat'Yev, S Technica. Bond energies, ionization potentials and electron affinities. Edward Arnold London. 1966.
[426] E.S Xavier, H.A Duarte. Interaction of M - Sn (M = Ru, Rh, Pd) dimers with CH_2 and CF_2: A density functional study. International Journal of Quantum Chemistry. 2003, 95:164-176.
[427] L.M Liz-Marzan, A.P Philipse. Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers. Journal of Physical Chemistry. 1995, 99:15120-15128.
[428] L Wang, Y Nemoto, Y Yamauchi. Direct Synthesis of Spatially-Controlled Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites with Superior Electrocatalytic Activity. Journal of American Chemical Society. 2011, 133,9674-9677.
[429] Y Tan, X Dai, Y Li, D Zhu. Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate. Journal of Materials Chemistry. 2003, 13:1069-1075.
[430] Y Ma et al. Au@Ag Core−Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties. ACS Nano. 2010, 4:6725-6734.
[431] M Zhang, G Liu, D. Zhang, Y Chen, S Wen, S Ruan. Facile fabrication of $NaTaO_3$ film and its photoelectric properties. Journal of Alloys and Compounds. 2014, 602:322-325.
[432] C An, Y Kuang, C Fu, F Zeng, W Wang, H Zhou. Study on Ag–Pd bimetallic nanoparticles for electrocatalytic reduction of benzyl chloride. Electrochemistry Communications. 2011, 13:1413-1416.
[433] K Loza, M Heggen, M Epple. Synthesis, Structure, Properties, and Applications of Bimetallic Nanoparticles of Noble Metals. Advanced Functional Materials. 2020, 30:1909260.
[434] L Kabir, A Mandal, S Mandal. Polymer stabilized Ni–Ag and Ni–Fe alloy nanoclusters: Structural and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010, 322:934-939.
[435] G Zhang, Z-G Shao, W Lu, F Xie, X Qin, B Yi. Electrochemical preparation and characterization of PdPt nanocages with improved electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. Electrochimica Acta. 2013, 103:66-76.
[436] W Hong, J Wang, E Wang. Synthesis of porous PdAg nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity. Electrochemistry Communications. 2014, 40:63-66.
[437] N.V Long, T.D Hien, T Asaka, M Ohtaki, M Nogami. Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures. International Journal of Hydrogen Energy. 2011, 36:8478-8491.

[438] C-L Wang et al. One-pot synthesis of AuPt alloyed nanoparticles by intense x-ray irradiation. Nanotechnology. 2011, 22:065605.
[439] H Yu, X Wang, H Sun, M Huo. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO_2 nanotube film. Journal of Hazardous Materials. 2010, 184:753-758.
[440] H.M Chen, R.S Liu, L.-YJang, J.-F Lee, S.F Hu. Characterization of core–shell type and alloy Ag/Au bimetallic clusters by using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Chemical Physics Letters. 2006, 421:118-123.
[441] S Link, Z.L Wang, M.A EI-Sayed. Alloy Formation of Gold−Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. Journal of Physical Chemistry B. 1999, 103:3529.
[442] M.P Mallin, C.J Murphy. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au−Ag Alloy Nanoparticles. Nano Letters. 2002, 2:1235.
[443] D-H Chen, S-R Wang. Protective agent-free synthesis of Ni–Ag core–shell nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 2006, 100:468-471.
[444] P Mukherjee, A.K Nandi. Bimetallic Aucore–Agshell nanoparticles from interfacial redox process using poly(o-methoxyaniline). Journal of Colloid and Interface Science. 2010, 344:30-36.
[445] N.V Long, T.D Hien, T Asaka, M Ohtaki, M Nogami. Synthesis and characterization of Pt–Pd nanoparticles with core-shell morphology: Nucleation and overgrowth of the Pd shells on the as-prepared and defined Pt seeds. Journal of Alloys and Compounds. 2011, 509:7702-7709.
[446] N Li et al. A label-free electrochemical immunosensor based on Au@Pd/Ag yolk-bimetallic shell nanoparticles and amination graphene for detection of nuclear matrix protein 22. Sensors and Actuators B: Chemical. 2014, 202:67-73.
[447] H Zhang, N Toshima, K Takasaki, M Okumura. Preparation of Agcore/Aushell bimetallic nanoparticles from physical mixtures of Au clusters and Ag ions under dark conditions and their catalytic activity for aerobic glucose oxidation. Journal of Alloys and Compounds. 2014, 586:462-468.
[448] Y Ma et al. Au@Ag Core−Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties. ACS Nano. 2010, 4:6725-6734.
[449] A Knauer et al. Au/Ag/Au double shell nanoparticles with narrow size distribution obtained by continuous micro segmented flow synthesis. Chemical Engineering Journal. 2011, 166:1164-1169.
[450] P Munnik, P.E de Jongh, K de Jong. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. Chemical Reviews. 2015, 115:6687–6718.
[451] A.V Neimark, L.I Kheifets, V.B Fenelonov. Theory of Preparation of Supported Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1981, 20:439–450.
[452] F Schüth. Colloidal Deposition as Method to Study the Influence of the Support on the Activity of Gold Catalysts in CO-Oxidation. physica status solidi (b). 2013, 250:1142–1151.
[453] R Rinaldi, A.M Porcari, T.C.R Rocha, W.H Cassinelli, R.U Ribeiro, J.M.C Bueno, D Zanchet. Construction of Heterogeneous Ni Catalysts from Supports and Colloidal Nanoparticles – A Challenging Puzzle. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009, 301:11–17.
[454] K Kimura, H Einaga, Y Teraoka. Preparation of Highly Dispersed Platinum Catalysts on Various Oxides by Using Polymer-Protected Nanoparticles. Catalysis Today. 2011, 164:88–91.
[455] E Marceau, M Che, J Čejka, A Zukal. Nickel(II) Nitrate vs. Acetate: Influence of the Precursor on the Structure and Reducibility of Ni/MCM-41 and Ni/Al-MCM-41 Catalysts. ChemCatChem. 2010, 2:413–422.
[456] M.S Moreno et al. Highly Anisotropic Distribution of Iron Nanoparticles within MCM-41 Mesoporous Silica. Micron. 2006, 37:52–56.
[457] J Park, J.R Regalbuto. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. Journal of Colloid and Interface Science. 1995, 175:239–252.
[458] S Lambert. Synthesis of Very Highly Dispersed Platinum Catalysts Supported on Carbon Xerogels by the Strong Electrostatic Adsorption Method. Journal of Catalysis. 2009, 261:23–33.
[459] X Hao, W.A Spieker, J.R.A Regalbut. Further Simplification of the Revised Physical Adsorption (RPA) Model. Journal of Colloid and Interface Science. 2003, 267:259–264.
[460] K Bourikas, C Kordulis, A Lycourghiotis. The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts. Catalysis Reviews. 2006, 48:363–444.
[461] K Guillois, L Burel, A Tuel, V Caps. Gold-catalyzed aerobic epoxidation of trans-stilbene in methylcyclohexane. Part I: Design of a reference catalyst. Applied Catalysis A: General. 2012, 415– 416:1– 9.

[462] X Liu, A Wang, X Wang, C.Y Mou, T Zhang. Au-Cu alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation. Chemical Communications. 2008, 3187-3189.
[463] X Liu, A Wang, X Yang, T Zhang, C.Y Mou, D-S Su, J Li. Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports. Chemical Materials. 2009, 21:410–418.
[464] X Liu, A Wang, T Zhang, D-S Su, C-Y Mou. Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios. Catalysis Today. 2011, 160:103–108.
[465] S Yan, L Gao, S Zhang, L Gao, W Zhang, Y Li. Investigation of AuNi/C anode catalyst for direct methanol fuel cells. Int. J. Hydr. Ener. 2013, 12838–12846.
[466] M.R Regan, I.A Banerjee. Preparation of Au-Pd bimetallic nanoparticles in porous germania nanospheres: A study of their morphology and catalytic activity. Scripta Materiala. 2006, 54:909–914.
[467] Q Xiao, Z Liu, A Bo, S Zavahir, S Sarina, S Bottle, J.D Riches, H Zhu. Catalytic transformation of aliphatic alcohols to corresponding esters in O2 under neutral conditions using visible-light irradiation. Journal of American Chemical Society. 2015, 137:1956–1966.
[468] S.A.C Carabineiro, B.F Machado, G Dražić, R.R Bacsa, P Serp, J.L Figueiredo, J.L Faria. Photodeposition of Au and Pt on ZnO and TiO_2. Studies in surface science and catalysis. 2010, 175:629–633.
[469] K Wenderich, G Mul. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. Chemical Reviews. 2016, 116:14587-14619.
[470] C Louis. Chemical Preparation of Supported Bimetallic Catalysts. Gold-Based Bimetallic, a Case Study. Catalyst. 2016, 6:110.
[471] P Munnik, P.E de Jongh, K.P de Jong. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. Chemical Reviews. 2015, 115:6687–6718.
[472] M Haruta, N Yamada, T Kobayashi, S Iijima. Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide. Journal of Catalysis. 1989, 115:301–309.
[473] P Burattin, M Che, C Louis. Molecular Approach to the Mechanism of Deposition- Precipitation of the Ni (II) Phase on Silica. The Journal of Physical Chemistry B. 1998, 102:2722–2732.
[474] B Fang, N.K Chaudhari, M-S Kim, J.H Kim, J-S Yu. Homogeneous Deposition of Platinum Nanoparticles on Carbon Black for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Journal of the American Chemical Society. 2009, 131:15330–15338.
[475] T.M Eggenhuisen, J.P den Breejen, D Verdoes, P.E de Jongh, K.P de Jong. Fundamentals of Melt Infiltration for the Preparation of Supported Metal Catalysts. The Case of Co/SiO_2 for Fischer−Tropsch Synthesis. Journal of the American Chemical Society. 2010, 132:18318–18325.
[476] P.C Stair. Synthesis of Supported Catalysts by Atomic Layer Deposition. Topics in Catalysis. 2012, 55:93–98.
[477] A Dhouib, H Guesmi. DFT study of the M segregation on MAu alloys (M = Ni, Pd, Pt) in presence of adsorbed oxygen O and O2. Chemical Physics Letters. 2012, 521:98-103.
[478] H Guesmi. Theoretical insights on the effect of reactive gas on the chemical ordering of gold-based alloys. Gold Bulletin. 2013, 46:213–219.
[479] F Calvo. Thermodynamics of nanoalloys. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015, 17:27922.
[480] J.K Edwards et al. The effect of heat treatment on the performance and structure of carbon-supported Au–Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide. Journal of Catalysis. 2012, 292:227–238.
[481] C.L Bracey, A.F Carley, J.K Edwards, P.R Ellis, G.J Hutchings. Understanding the effect of thermal treatments on the structure of $CuAu/SiO_2$ catalysts and their performance in propene oxidation. Catalysis Science & Technology. 2011, 1:76–8.
[482] C.T Campbell. The Energetics of Supported Metal Nanoparticles: Relationships to Sintering Rates and Catalytic Activity. Accounts of chemical research. 2013, 46:1712-1719.
[483] J Yan, G Wu, N Guan, L Li, Z Li, X Cao. Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO2: anatase versus rutile. Physical Chemistry Chemical Physics. 2013, 15:10978.
[484] T.W Hansen et al. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? Acoounts of chemical research. 2013, 46:1720-1730.
[485] I Ro, J Resasco, P Christopher. Approaches for Understanding and Controlling Interfacial Effects in Oxide-Supported Metal Catalysts. ACS Catalysis. 2018, 8:7368−7387.
[486] S.N Habisreutinger, L Schmidt-Mende, J.K Stolarczyk. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors. Angewandte Chemie International Edition. 2013, 52:7372–7408.

[487] A Subrahmanyam, K.P Biju, P Rajesh, K Jagadeesh Kumar, M Raveendra Kiran. Surface Modification of Sol Gel TiO2 Surface with Sputtered Metallic Silver for Sun Light Photocatalytic Activity: Initial Studies. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012, 101:241–248.
[488] V Amendola, R Pilot, M Frasconi, O.M Maragò, M.A Iatì. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. Journal of Physics: Condensed Matter. 2017, 29:203002.
[489] K Zdansky. Graphite/InP and graphite/GaN Schottky Barriers with Electrophoretically Deposited Pd or Pt Nanoparticles for Hydrogen Detection. Nanoscale research letters. 2012, 7:415.
[490] M Singh, I Sinha, M Premkumar, A.K Singh, R.K Mandal. Structural and Surface Plasmon Behavior of Cu Nanoparticles Using Different Stabilizers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010, 359:88–94.
[491] K.B Mogensen, K Kneipp. Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects. The Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118:28075–28083.
[492] CRC Handbook of Chemistry and Physics version 2008, p. 12–114.
[493] C Marchal. Synthèse et Réactivité de Nanocomposites Au / G-C3N4 / TiO2 Pour La Production D'hydrogène Par Procédé Photocatalytique Sous Illumination Solaire et Visible. Thèse, 2017.
[494] M Tahir, N.S Amin. Indium-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic CO_2 reduction with H_2O vapors to CH_4. Applied catalysis B: Environmental. 2015, 162:98-109.
[495] B Michalkiewicz, J Majewska, G Kądziołka, K Bubacz, S Mozia, A.W Morawski. Reduction of CO_2 by adsorption and reaction on surface of TiO_2-nitrogen modified photocatalyst. Journal of CO_2 Utilization. 2014, 5:47-52.
[496] M.G Méndez-Medrano, E Kowalska, A Lehoux, A Herissan, B Ohtani, D Bahena, V Briois, C Colbeau-Justin, J.L Rodríguez-López, and H Remita. Surface Modification of TiO2 with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis. Journal of Physical Chemistry C. 2016, 120:5143–5154.

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales

Sommaire

2.1. PROTOCOLES DE SYNTHESES 125

2.1.1. Réactifs et matériaux utilisés 125

2.1.2. Matériaux monométalliques M/TiO_2 126

2.1.2.1. Dépôt colloïdal 126

2.1.3. Matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 131

2.1.3.1. Synthèse par Imprégnation-Réduction simultanée (ImpRedSim) 131

2.1.3.2 Synthèse des matériaux SBP/TiO_2 132

2.1.4. Traitements thermiques 136

2.1.4.1. Calcination post-synthèse 136

2.1.4.2. Pré-calcination du TiO_2 137

2.1.4.3. Traitement thermique réducteur 137

2.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES 137

2.2.1. Analyse élémentaire chimique (ICP-AES) 137

2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET) 138

2.2.3. Adsorption désorption de diazote 139

2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX) 139

2.2.5. Spectrophotométrie UV-visible 139

2.3. TEST PHOTOCATALYTIQUE : LA PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PHASE GAZ 140

2.3.1. Fonctionnement du pilote 140

2.3.1.1. Les 3 parties principales de l'unité de tests photocatalytiques 140

2.3.1.2. Irradiation du réacteur 142

2.3.2. Mise en place et optimisation des conditions de test 143

2.3.2.1. Préparation des échantillons 143

2.3.2.2. Grandeurs clefs pour l'évaluation des performances photocatalytiques 143

2.3.2.3. Détermination de la concentration surfacique idéale 145

2.3.2.4. Résumé des conditions de test 146

2.3.2.5. Répétabilité des tests 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 151

Dans ce chapitre, seront exposées les différentes méthodes de synthèse des matériaux monométalliques et bimétalliques. Les techniques utilisées pour caractériser ces matériaux sont ensuite présentées. Le développement du pilote de photocatalyse permettant la photo-réduction du CO_2 et des conditions de tests sera finalement décrit.

2.1. Protocoles de synthèses

2.1.1. Réactifs et matériaux utilisés

Pour les synthèses décrites dans cette partie, différents supports ont été utilisés :

- Dioxyde de titane (TiO_2 Hombikat UV100, Sachtleben Chemie GmbH, 99 %, 100 % anatase, 384 $m^2.g^{-1}$)
- Dioxyde de titane P25 (Aeroxyde TiO_2 P25, Evonik, 80:20 anatase/rutile, 55 $m^2.g^{-1}$)
- Alumine (γ-Al_2O_3, Alfa Aesar, 99 %, 181 $m^2.g^{-1}$)
- Nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4, Fairland Technology Ltd, 24 $m^2.g^{-1}$)

Les précurseurs métalliques utilisés pour Au, Pt, Pd, Ag et Cu sont les suivants :

- Acide chloroaurique ($HAuCl_4.3H_2O$, SigmaAldrich, 99,9 %, 393,83 $g.mol^{-1}$)
- Acide chloroplatinique ($H_2PtCl_6.xH_2O$, SigmaAldrich, 99,9%, 409,81 $g.mol^{-1}$)
- Hexachloropalladate de sodium ($Na_2PdCl_6.xH_2O$, Alfa Aesar, 99,9 %, 365,10 $g.mol^{-1}$)
- Nitrate d'argent ($AgNO_3$, SigmaAldrich, 99,9 %, 169,87 $g.mol^{-1}$)
- Nitrate de cuivre ($Cu(NO_3)_2.xH_2O$, Alfa Aesar, 99,9 %, 187,55 $g.mol^{-1}$)

Différents agents réducteurs et/ou stabilisants ont également été utilisées pour nos synthèses :

- Tétrahydruroborate de sodium ($NaBH_4$, SigmaAldrich, 98 %, 37,83 $g.mol^{-1}$)
- Alcool polyvinylique (PVA, SigmaAldrich, 9000-10000 $g.mol^{-1}$)
- Citrate de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$, SigmaAldrich, 99 %, 294,10 $g.mol^{-1}$)

Les suspensions colloïdales commerciales utilisées sont les suivantes :

- Nanoparticules d'Au de 15 nm stabilisées par le PVP (Nanocomposix, Econix, 12,6 ± 1,4 nm)
- Nanoparticules d'Au de 50 nm stabilisées par le PVP (Nanocomposix, Econix, 49,6 ± 6,7 nm)

Enfin, les solvants utilisés pour nos manipulations sont décrits ci-dessous :

- Ethanol (EtOH, Carlo Erba Reagents, 99,9 %, 46 $g.mol^{-1}$)
- Methanol (MeOH, Carlo Erba Reagents, 99,9 %, 32 $g.mol^{-1}$)

2.1.2. Matériaux monométalliques M/TiO_2

2.1.2.1. Dépôt colloïdal

Pour commencer l'étude de la photo-réduction du CO_2 et de l'effet plasmonique, le choix a été de synthétiser un matériau de référence à base d'Au. Au a été choisi car il est inoxydable et a priori stable dans les conditions réactionnelles, en effet, aucune modification des propriétés optiques n'a été observée après les tests photocatalytiques. De plus, il possède un plasmon de surface localisé dont la résonance se trouve dans le domaine du visible[1]. Nous avons utilisé une synthèse par dépôt colloïdal bien connue de la littérature[2], qui permet de déposer des nanoparticules d'Au préformées de 3 nm, homogène en taille, sur différents types de supports tels que TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 ou encore ZnO. Dans sa forme originale, cette méthode consiste en l'adsorption sur un support pulvérulent de colloïdes d'or stabilisés dans l'eau par l'alcool polyvinylique (PVA) issus d'une réduction chimique d'un sel d'or. Elle comporte 3 étapes : (1) la réduction par $NaBH_4$ de l'acide chloroaurique en présence de PVA utilisé comme agent stabilisant, (2) le dépôt du sol formé sur un support pulvérulent et (3) l'élimination par lavage des colloïdes non fortement ancrés et l'excès de PVA. Cette méthode a déjà permis d'étudier les effets de supports[3] dans diverses réactions catalytiques, en s'affranchissant de l'effet de taille et de dispersion de la phase active (partie 1.3.1.2 - II). Elle est a priori applicable à d'autres types de colloïdes, sous réserve d'une interaction possible entre le colloïde et la surface du support souhaité, et notamment aux colloïdes d'or stabilisés par $NaBH_4$ développés par Astruc *et al.*[4].

Pour notre étude, il a donc été décidé d'effectuer le dépôt de deux types colloïdes, stabilisés par PVA et $NaBH_4$ ou par $NaBH_4$ uniquement, afin de comparer l'impact de l'agent stabilisant sur la taille des nanoparticules d'Au supportées. Dans notre cas, le TiO_2 UV100 constitué à 100 % de cristallites d'anatase possédant une taille moyenne de 8 nm a été utilisé comme support. Ce TiO_2 a été choisi afin de limiter l'étude à une seule phase cristalline mais également car la taille des cristallites de TiO_2 est relativement petite. Cela permet d'avoir un grand ratio surface sur volume et de bénéficier d'une surface spécifique élevée pour l'adsorption des réactifs (évaluée à 383 $m^2.g^{-1}$, partie 2.1.1). Cela permet également de réduire la distance à parcourir des charges photo-générées pour atteindre la surface et réagir.

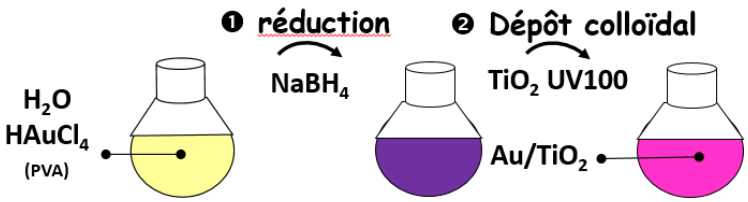


Figure 2.1 : Représentation schématique de la synthèse de Au/TiO_2 par dépôt colloïdal.

Pour préparer un matériau Au(1%)/TiO_2 possédant 1 %pds d'Au, les nanoparticules sont d'abord préparées par réduction chimique (figure 2.1, étape 1) et sont ensuite déposées sur TiO_2 par dépôt colloïdal (figure 2.1, étape

2). Pour commencer, 200 µL d'$HAuCl_4$ (0,25 M) et 100 mL d'H_2O sont mélangés dans un ballon sous agitation magnétique (1000 tr.min^{-1}), conduisant à une concentration initiale en Au de 5×10^{-4} M. Le ballon est recouvert d'une feuille d'aluminium pour protéger le milieu réactionnel de la lumière ambiante. Après 5 minutes, pour certaines synthèses, 1,33 mL d'une solution de PVA (0,5 % massique) dans l'eau est ajouté puis on laisse 10 minutes sous agitation. Dans le cas où on n'utilise pas d'agent stabilisant PVA la solution de précurseur est seulement laissée 15 minutes sous agitation. Ensuite, 2,54 mL d'une solution fraîche du réducteur $NaBH_4$ (0,1 M) dans l'eau est introduit afin d'obtenir un ratio Au:$NaBH_4$ de 1:5. Lors de cet ajout, une coloration rouge-violette caractéristique de la formation de nanoparticules d'or apparaît. Immédiatement après la réduction, 1 g de TiO_2 est ajouté au mélange puis le mélange est laissé sous agitation (1000 tr.min^{-1}) pendant 30 minutes pour que les nanoparticules d'or s'adsorbent sur la surface du TiO_2. Le solide obtenu est ensuite filtré à l'aide d'un Büchner et lavé avec 1 L d'eau distillée pour éliminer les impuretés et l'excédent de PVA. Un moyen de vérifier que le dépôt est bien effectué est de prêter attention au filtrat, s'il est incolore c'est qu'il ne contient pas de nanoparticules d'or et donc qu'elles ont théoriquement été déposées correctement. Après séchage à l'étuve à 100 °C pendant 24 h, on obtient une poudre rose de Au/TiO_2 ou Au-PVA/TiO_2. Afin de modifier la proportion massique en Au dans le matériau, nous avons adapté les volumes de solutions de précurseur métallique et de réducteur ajoutées en conservant le ratio 1:5. Les matériaux préparés par cette méthode sont regroupés dans le tableau 2.1. Par la suite il a été montré que lors de l'utilisation de PVA, la taille moyenne des nanoparticules d'Au est identique aux échantillons correspondants préparés sans PVA. De plus, pour une teneur visée de 2 % on voit que le rendement de dépôt est beaucoup moins élevé lors de l'utilisation de PVA.

*Tableau 2.1 : Quantité de précurseur, quantité de $NaBH_4$ (/PVA), temps de contact, teneur en Au visée et teneur en Au réelle des échantillons préparés par la méthode de dépôt colloïdal (pour 1 g de TiO_2 engagé). *mesurée par ICP-AES.*

Échantillon	Quantité de $HAuCl_4$ (0,25 M) (µL)	Quantité de $NaBH_4$ (0,1M) / PVA (0,5 %) (µL)	Temps de contact (min)	Teneur en Au visée (%pds)	Teneur en Au réelle* (%pds)
Au(0,5%)/TiO_2	100	1270	30	0,5	0,5
Au(0,5%)-PVA/TiO_2	100	1270 / 665	30	0,5	0,5
Au(1,2%)/TiO_2	200	2540	30	1,0	1,2
Au(1%)-PVA/TiO_2	200	2540 / 1330	30	1,0	1,0
Au(1,6%)/TiO_2	400	5080	30	2,0	1,6
Au(1,3%)-PVA/TiO_2	400	5080 / 2660	30	2,0	1,3
Au(1%)/[TiO_2-350]	200	2540	120	1,0	1,0
Au(1%)/[TiO_2-450]	200	2540	120	1,0	1,0
Au(0,7%)/[TiO_2-700]	200	2540	5760	1,0	0,7
Au(0,9%)/[TiO_2-900]	200	2540	2880	1,0	0,9
Au(1%)/Al_2O_3	200	2540	60	1,0	1,0

Pour le dépôt de sols d'or commerciaux stabilisés par le poly vinyl pyrrolidone (PVP), nous avons dû modifier les conditions de dépôts. Deux suspensions commerciales (nanoComposix, Econix) de nanoparticules d'Au de 15 nm et 50 nm stabilisées par le PVP ont en effet été sélectionnées pour étudier l'influence de la taille des nanoparticules d'or sur les performances photocatalytiques. En essayant de déposer ces nanoparticules stabilisées en suivant le même protocole de dépôt colloïdal que pour la synthèse colloïdale (partie 2.1.2.1), toutes les nanoparticules se retrouvaient dans le filtrat lors de l'étape de filtration et n'étaient donc pas ancrées sur TiO_2. Ces observations ont été confirmées par ICP-AES. Il a donc fallu adapter notre méthode pour des nanoparticules stabilisées par PVP. Si on s'intéresse à la littérature pour essayer de comprendre ce phénomène, le PVP, très volumineux, est souvent utilisé dans la synthèse de nanoparticules métalliques[5]. Il peut servir d'agent stabilisant, d'agent réducteur ou encore de modificateur de croissance pour contrôler la forme des nanostructures. Le PVP est non-toxique[6], non-ionique[7], il comprend des groupes fonctionnels C=O, C-N et CH_2[8] et donc, une partie fortement hydrophile (partie pyrrolidone) et une partie hydrophobe (le groupe alkyl)[9]. Le PVP est ainsi un bon agent stabilisant, permettant d'empêcher les agrégations grâce à sa partie hydrophobe[10]. Son pouvoir stabilisant est fortement dépendant de la longueur de chaîne du groupe alkyl[11]. En s'intéressant aux systèmes composés de nanoparticules d'Au protégées par PVP et déposées sur support TiO_2, on remarque que le méthanol est utilisé comme solvant de synthèse et qu'il permet d'obtenir un rendement de dépôt quantitatif[12]. Il semblerait donc que ce solvant favorise l'interaction entre le PVP et le TiO_2 et donc l'ancrage des nanoparticules d'Au, cependant, l'étude biblioraphique n'a pas permis d'expliquer ce phénomène.

Nous avons donc décidé de remplacer l'eau utilisée dans la méthode de dépôt colloïdal originale par du méthanol (MeOH) (figure 2.2). Dans un ballon de 250 mL sous agitation magnétique, 100 mL de méthanol et 2 mL de la suspension colloïdale d'Au (0.5 $mg.mL^{-1}$) sont mélangés à température ambiante (environ 20°C) pour préparer un échantillon avec une teneur de métal de 1 % en masse. 1 g de TiO_2 UV100 est ensuite ajouté et le tout est laissé sous agitation magnétique (1000 $tr.min^{-1}$) pendant 2 heures. Le solide obtenu est ensuite filtré à l'aide d'un Büchner et le filtrat obtenu est incolore, suggérant un bon dépôt des nanoparticules d'Au. Le solide est ensuite lavé avec 1 L de méthanol. Après 24h de séchage en étuve à 100°C, une poudre rose est récupérée. Les solides obtenus avec les suspensions commerciales sont résumés dans le tableau 2.2.

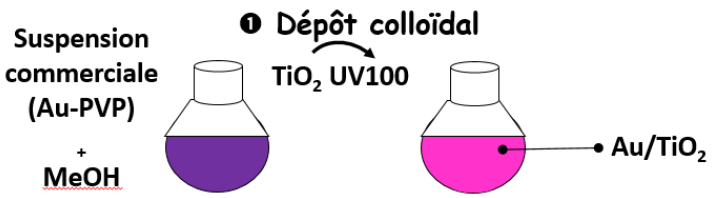


Figure 2.2 : Schéma de la synthèse optimisée pour les colloïdes d'Au commerciaux stabilisés par PVP.

*Tableau 2.2 : Quantité de suspension commerciale, temps de contact, teneur en Au visée et teneur en Au mesurée des échantillons à base d'Au préparé par la synthèse optimisée pour les colloïdes d'Au stabilisé par PVP (pour 1 g de TiO_2 engagé). *Mesurée par ICP-AES.*

Échantillon	Quantité de suspension commerciale (0,5 mg.mL^{-1}) (µL)	Temps de contact (min)	Teneur en Au visée (%pds)	Teneur en Au réelle* (%pds)
$Au(1,1\%)_{15nm}/TiO_2$	2000	120	1,0	1,09
$Au(1,3\%)_{50nm}/TiO_2$	2000	120	1,0	1,30

Par la suite nous avons voulu appliquer la synthèse par dépôt colloïdal aux autres métaux d'intérêt pour ce projet, c'est-à-dire à Ag, Pt, Pd et Cu. Pour cela, la synthèse originale a été effectuée en changeant seulement le précurseur métallique utilisé. Les différents précurseurs utilisés ont été, H_2PtCl_6, $Na_2PdCl_4.xH_2O$, $AgNO_3$, et $Cu(NO_3)_2$ pour former respectivement Pt(-PVA)/TiO_2, Pd(-PVA)/TiO_2, Ag(-PVA)/TiO_2 et Cu(-PVA)/TiO_2. Cependant, pendant la synthèse et plus particulièrement après filtration, on s'est aperçu que le dépôt n'était pas total pour les matériaux contenant Ag, Pt et Pd. En effet, le filtrat était coloré, ce qui indique que certaines nanoparticules n'ont pas été bien adsorbées sur la phase solide TiO_2 et que le dépôt n'est pas total. Par la suite, des analyses de la composition élémentaire des matériaux (ICP-AES, 2.2.1) sont venues confirmer ces observations avec des rendements de dépôt des nanoparticules métalliques sur le support inférieurs à 40%.

2.1.2.2. Synthèse par Imprégnation-Réduction (ImpRed)

La synthèse par dépôt colloïdal développée pour Au a donc été modifiée dans le but d'améliorer les rendements de dépôt de nanoparticules des autres métaux sur le TiO_2. Nous sommes partis du principe que si le précurseur métallique est directement mélangé avec TiO_2, il est possible qu'ils se « lient » soit par migration du précurseur dans les pores du TiO_2, soit par une quelconque interaction entre le précurseur et TiO_2. Ainsi, la nanoparticule se créant lors de l'étape de réduction sera en contact du TiO_2 dès sa formation[13]. Cette synthèse nommée « synthèse ImpRed » (figure 2.3), est composée d'une étape d'imprégnation lors de laquelle la quantité voulue de précurseur aqueux est directement mélangée au support de TiO_2 UV100 et laissée sous agitation, suivie d'une étape de réduction par $NaBH_4$.

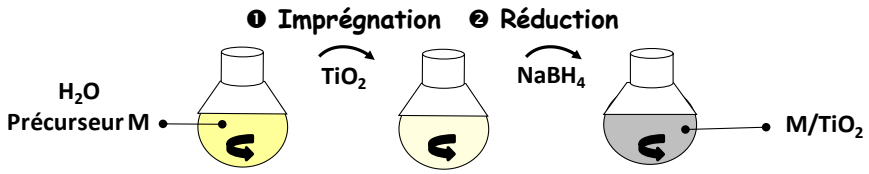


Figure 2.3 : Schéma de la synthèse optimisée pour les matériaux M/TiO_2 avec M = Ag, Pt, Pd ou Cu.

Par exemple, pour préparer Pt(1%)/TiO_2, dans un ballon de 250 mL est mélangé : 100 mL d'H_2O, 200 µL de H_2PtCl_6 (0,25 M) et 1g de TiO_2, ce qui donne des concentrations finales dans le mélange de 5×10^{-4} M pour le Pt et 10 $g.L^{-1}$ pour TiO_2. Dans le cas ou PVA est utilisé, 1,33 mL d'une solution de PVA (0,5 % massique) est également ajouté. Le tout est laissé sous agitation magnétique (1000 $tr.min^{-1}$) pendant 45 minutes et à température ambiante (environ 20°C) le temps de l'imprégnation du précurseur. 2,54 mL d'une solution de $NaBH_4$ (0,1 M) fraîchement préparée est ensuite introduit ($NaBH_4$/M = 5) et une coloration grise apparaît. Après la réduction, le mélange est agité pendant 15 minutes puis le solide obtenu est filtré et lavé avec 1 L d'eau distillée. Lors de cette étape de filtration, le filtrat obtenu n'était pas coloré ce qui est signe d'un bon dépôt. Après 24 heures en étuve à 100 °C une poudre grise de Pt(1%)/TiO_2 est obtenue.

*Tableau 2.3 : Quantité de précurseur, quantité de $NaBH_4$, temps d'imprégnation et de réduction, teneur en métal visée et teneur en métal mesurée des échantillons M/TiO_2 préparés via la synthèse par imprégnation-réduction (pour 1 g de TiO_2 engagé). *Mesurée par ICP-AES.*

Échantillon	Précurseur ([C])/ quantité utilisée (µL)	Quantité de $NaBH_4$ (0,1M) / PVA (0,5%) (µL)	Temps d'imprégnation / réduction (min)	Teneur en métal visée (%pds)	Teneur en métal réelle* (%pds)
Pt(0,4%)/TiO_2	H_2PtCl_6 (0,25M) / 100 µL	1270	45 / 15	0,5	0,4
Pt(0,4%)-PVA/TiO_2	H_2PtCl_6 (0,25M) / 100 µL	1270 / 665	45 / 15	0,5	0,3
Pt(0,8%)/TiO_2	H_2PtCl_6 (0,25M) / 200 µL	2540	45 / 15	1,0	0,8
Pt(0,8%)-PVA/TiO_2	H_2PtCl_6 (0,25M) / 200 µL	2540 / 1330	45 / 15	1,0	0,7
Pt(1,8%)/TiO_2	H_2PtCl_6 (0,25M) / 400 µL	5080	45 / 15	2,0	1,8
Pd(0,5%)/TiO_2	Na_2PdCl_6 (0,2 M) / 235	2350	45 / 15	0,5	0,5
Pd(0,5%)-PVA/TiO_2	Na_2PdCl_6 (0,2 M) / 235	2350 / 1220	45 / 15	0,5	0,5
Pd(1%)/TiO_2	Na_2PdCl_6 (0,2 M) / 470	4700	45 / 15	1,0	1,0
Pd(1%)-PVA/TiO_2	Na_2PdCl_6 (0,2 M) / 470	4700 / 2440	45 / 15	1,0	1,0
Pd(1,9%)/TiO_2	Na_2PdCl_6 (0,2 M) / 940	9400	45 / 15	2,0	1,9
Ag(0,6%)/TiO_2	$AgNO_3$ (0,2 M) / 463	4630	45 / 15	1,0	0,6
Cu(0,5%)/TiO_2	$Cu(NO_3)_2$ (0,2 M) / 393	3934	45 / 15	0,5	0,5

Cette synthèse a été appliquée aux 5 métaux étudiés en ajustant la quantité de solution de précurseur ajoutée et la quantité de solution de $NaBH_4$ ajoutée (tableau 2.3). Le filtrat était systématiquement incolore. Les analyses ICP-AES sont venues confirmer que cette synthèse permet d'obtenir des rendements de dépôt de nanoparticules métalliques sur TiO_2 supérieurs à 70 % pour tous les métaux. Ces expériences ont permis de comparer les performances de chacune des deux synthèses en fonction de la nature du métal. Finalement cette synthèse a été retenue pour la préparation des matériaux à base de nanoparticules de Pt, Pd, Ag ou Cu déposées sur TiO_2 UV100. Les matériaux préparés par cette méthode sont résumés dans le tableau 2.3. Comme dans le cas de l'Au, il a été montré que les tailles moyennes des nanoparticules de Pt obtenues pour Pt(0,5%)-PVA/TiO_2 et Pt(0,5%)/TiO_2 sont similaires. De plus, les rendements de dépôt obtenus lors de l'utilisation de PVA sont moins élevés dans le cas des matériaux à base de Pt. Pour ces raisons, le PVA n'a plus été utilisé par la suite.

2.1.3. Matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2

2.1.3.1. Synthèse par Imprégnation-Réduction simultanée (ImpRedSim)

Afin d'étudier l'influence de l'ajout d'un deuxième métal, nous avons préparé des matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 en reproduisant, dans un premier temps, la synthèse par imprégnation-réduction développée pour les monométalliques. L'idée a été d'effectuer une imprégnation simultanée des deux précurseurs métalliques suivie d'une réduction du mélange au $NaBH_4$. Cette synthèse par imprégnation-réduction simultanée, désignée « synthèse ImpRedSim » et présentée en figure 2.4, a été utilisée avec nos 5 métaux d'intérêt : Au, Pt, Pd, Cu et Ag. Prenons l'exemple d'un bimétallique Au(0,5%)Pt(0,5%)/TiO_2 : on mélange 100 µL de H_2PtCl_6 (0,25 M), 100 µL de $HAuCl_4$ (0,25 M) et 1 g de TiO_2 UV100 dans 100 mL d'eau pour atteindre des concentrations initiales de $2,5 \times 10^{-4}$ M pour chaque métal. Le tout est laissé sous agitation magnétique (1000 $tr.min^{-1}$) pendant 45 minutes à température ambiante (environ 20°C) pour l'étape d'imprégnation (Figure 5, étape 1). On ajoute ensuite 2,54 mL d'une solution aqueuse de $NaBH_4$ (0,1 M) fraîchement préparée et une coloration gris-rose apparaît ($NaBH_4/M_1+M_2 = 5$). Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 minutes puis le solide obtenu est filtré à l'aide d'un Büchner et lavé avec 1 L d'eau distillée. Lors de cette étape de filtration, le filtrat obtenu n'est pas coloré ce qui est signe d'un dépôt important. Après 24 heures en étuve à 100 °C une poudre de Au(0,5%)Pt(0,5%)/TiO_2 est obtenue. Le même protocole de synthèse a été utilisé et adapté pour réaliser différentes combinaisons et proportions de métaux, comme détaillé dans le tableau 2.4.

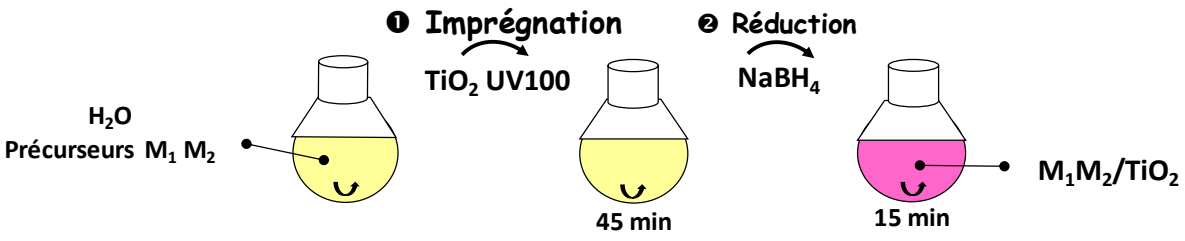


Figure 2.4 : Schéma de la synthèse par imprégnation-réduction simultanée des précurseurs métalliques.

*Tableau 2.4 : Quantité de précurseurs M_1 et M_2, quantité de $NaBH_4$, temps d'imprégnation et de réduction, teneur en métaux visée et teneur en métaux mesurée des échantillons M_1M_2/TiO_2 préparé par la synthèse par imprégnation-réduction simultanée (pour 1 g de TiO_2 engagé). *Mesurée par ICP-AES.*

Échantillon M_1M_2/TiO_2	Quantité de précurseur utilisée : M_1 / M_2 (µL)	Quantité de $NaBH_4$ (0,1M) (µL)	Temps d'imprégnation / réduction (min)	Teneur visée : M_1 / M_2 (%pds)	Teneur réelle* : M_1 / M_2 (%pds)
Au(1)Pt(0,2)/TiO_2	168 / 42	2540	45 / 15	0,8 / 0,2	1,0 / 0,2
Au(0,3)Pt(0,3)/TiO_2	42 / 168	2540	45 / 15	0,2 / 0,8	0,3 / 0,7
Au(1)Pd(0,2)/TiO_2	168 / 94	2972	45 / 15	0,8 / 0,2	1,0 / 0,2
Au(0,5)Pd(0,5)/TiO_2	100 / 235	3620	45 / 15	0,5 / 0,5	0,5 / 0,5
Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2	42 / 370	4268	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,8
Au(1)Ag(0,2)/TiO_2	168 / 93	2958	45 / 15	0,8 / 0,2	1,0 / 0,2
Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2	42 / 370	4212	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,8
Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2	168 / 158	3606	45 / 15	0,8 / 0,2	0,9 / 0,2
Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2	42 / 632	6802	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,6
Pt(0,7)Pd(0,2)/TiO_2	168 / 94	2972	45 / 15	0,8 / 0,2	0,7 / 0,2
Pt(0,2)Pd(0,8)/TiO_2	42 / 370	4268	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,8
Pt(0,7)Ag(0,2)/TiO_2	168 / 93	2958	45 / 15	0,8 / 0,2	0,7 / 0,2
Pt(0,2)Ag(0,5)/TiO_2	42 / 370	4212	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,5
Pt(0,7)Cu(0,2)/TiO_2	168 / 158	3605	45 / 15	0,8 / 0,2	0,7 / 0,2
Pt(0,2)Cu(0,6)/TiO_2	42 / 632	6802	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,6
Pd(0,8)Ag(0,2)/TiO_2	370 / 93	4686	45 / 15	0,8 / 0,2	0,8 / 0,2
Pd(0,2)Ag(0,7)/TiO_2	94 / 370	4644	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,7
Pd(0,8)Cu(0,2)/TiO_2	370 / 158	5333	45 / 15	0,8 / 0,2	0,8 /0,2
Pd(0,2)Cu(0,6)/TiO_2	94 / 632	7234	45 / 15	0,2 / 0,8	0,2 / 0,6
Ag(0,3)Cu(0,2)/TiO_2	370 / 158	5277	45 / 15	0,8 / 0,2	0,3 / 0,2
Ag(0,1)Cu(0,6)/TiO_2	93 / 632	7200	45 / 15	0,2 / 0,8	0,1 / 0,6

2.1.3.2 Synthèse des matériaux SBP/TiO_2

Nous avons ensuite décidé de nous orienter vers une synthèse dans laquelle les particules bimétalliques sont formées dans un premier temps et sont ensuite déposées sur TiO_2. Le dépôt colloïdal n'étant pas efficace dans ce cas, nous avons utilisé une méthode de photo-dépôt pour réaliser le dépôt de suspensions bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$ et du système bimétallique plasmonique (SBP) préparé à partir de ces suspensions.

I. Synthèse de Turkevich de sol Au_xAg_{1-x}

Une synthèse de Turkevich[14] modifiée a été utilisée afin de préparer des suspensions colloïdales bimétalliques Au_xAg_{1-x}, x représentant la fraction molaire de Au dans le mélange (Au + Ag). Cette synthèse permet d'obtenir des alliages Au-Ag par co-réduction de $HAuCl_4$ et de $AgNO_3$[15]. Dans ce type de synthèse, on utilise le citrate de sodium qui possède un double rôle, il est à la fois le réducteur chimique et l'agent stabilisant des nanoparticules en fin de

synthèse [18], [19]. Comme le montre la figure 2.5, le citrate de sodium est une molécule ionique qui possède trois fonctions carboxylates (COO^-). Elle va donc venir se fixer à la surface de la nanoparticule et ainsi assurer des répulsions entre les nanoparticules[16-18]. Cela permet de prévenir l'agrégation et ainsi de stabiliser les nanoparticules sur des temps très longs. Cependant, il s'agit d'un réducteur doux ; il est donc nécessaire de le chauffer[19].

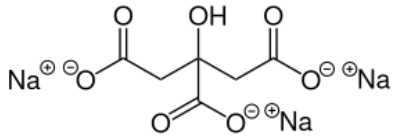


Figure 2.5 : Formule topologique de la molécule de citrate de sodium.

La synthèse mise en oeuvre est décrite sur la figure 2.6, on commence par mélanger les proportions voulues de précurseur ($HAuCl_4$, $AgNO_3$) dans 100 mL d'H_2O pour atteindre une concentration en métaux de 0,1 mM afin d'éviter la précipitation d'AgCl. Par exemple pour préparer $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, on ajoute 13,6 µL de $HAuCl_4$ (0,25M) et 30,0 µL de $AgNO_3$ (0,20 M) dans un ballon contenant 100 mL d'eau. Le ballon contenant le mélange aqueux est raccordé à un montage à reflux et chauffé à 135 °C sous agitation magnétique (800 $tr.min^{-1}$). Lorsque le mélange entre en ébullition, on ajoute 1 mL d'une solution à 1 % en masse de citrate de sodium fraîchement préparée, pour obtenir un ratio molaire citrate:précurseurs de 3. On laisse ensuite le mélange en ébullition sous agitation magnétique (800 $tr.min^{-1}$) pendant 30 minutes, puis on le laisse revenir à température ambiante (environ 30 minutes). La suspension colloïdale $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ obtenue est ensuite conservée au réfrigérateur. Cette méthode de synthèse a été utilisée pour préparer différents bimétalliques Au_xAg_{1-x}, présentés dans le tableau 2.5, en faisant varier le ratio molaire de chacun des métaux.

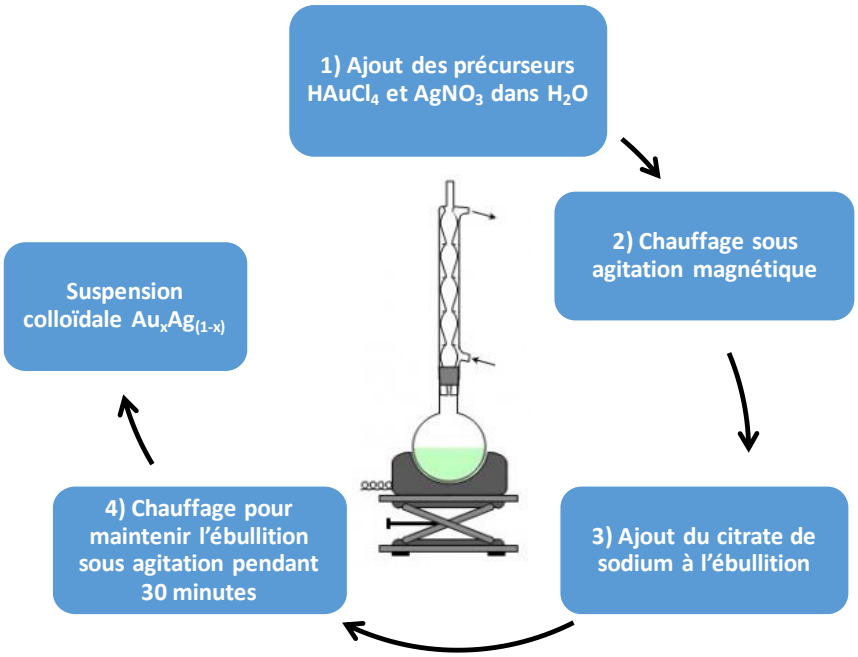


Figure 2.6 : Schéma de la synthèse de Turkevich adaptée à la préparation de bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$

*Tableau 2.5 : Quantité de précurseur, quantité de $NaBH_4$ (/PVA), temps de contact, ratio molaire en Au visée des échantillons préparés par la méthode de dépôt colloïdal (pour 1 g de TiO_2 engagé). *mesurée par ICP-AES.*

Suspension	Quantité de $HAuCl_4$ (0,25 M) (µL)	Quantité de $AgNO_3$ (0,25 M) (µL)	Quantité de citrate de sodium (0,1%pds) (µL)	Ratio molaire visé (Au:Ag)
$Au_{0,2}Ag_{0,8}$	6,8	40,0	1000	0,2 : 0,8
$Au_{0,4}Ag_{0,6}$	13,6	30,0	1000	0,4 : 0,6
$Au_{0,6}Ag_{0,4}$	20,4	20,0	1000	0,6 : 0,4
$Au_{0,8}Ag_{0,2}$	27,2	10,0	1000	0,8 : 0,2

II. Photo-dépôt des suspensions AuxAg1-x et du SBP

Une fois les suspensions bimétalliques Au_xAg_{1-x} préparées (x_{mol} = 0,2 - 0,4 - 0,6 – 0,8), l'objectif était de les déposer sur un support de TiO_2. Des tentatives de dépôts colloïdaux ont été effectuées dans l'eau en mélangeant sous agitation magnétique (1000 tr.min^{-1}) la suspension bimétallique Au_xAg_{1-x} avec TiO_2 UV100 et en faisant varier le temps de dépôt (1 h, 2 h, 5 h). Cependant, dans aucun de ces cas nous ne sommes parvenus à déposer Au_xAg_{1-x} sur TiO_2. Des imprégnations à sec ont également été réalisées mais n'ont pas permis de déposer $Au_xAg_{(1-x)}$ sur TiO_2 UV-100. De ces expériences nous avons supposé que le citrate de sodium n'a aucune affinité avec le TiO_2 et qu'il empêche l'établissement d'une interaction entre les nanoparticules métalliques et le TiO_2. De fait, il serait donc nécessaire d'éliminer le citrate de sodium en prenant le risque qu'une agrégation des nanoparticules se produise ou alors de changer la chimie de surface du TiO_2.

Pour cela, nous avons choisi une méthode appelée « colloïd photo-deposition » en Anglais, qui consiste à mélanger le TiO_2 avec $Au_xAg_{(1-x)}$ puis à irradier le mélange[20]. Cette méthode que l'on appellera simplement photo-dépôt pourrait ainsi permettre de changer la chimie de surface du TiO_2 et augmenter le taux d'adsorption du colloïde grâce à l'irradiation. Il est également possible que le citrate de sodium, qui protège les nanoparticules bimétalliques, soit dégradé pendant l'irradiation. Justement, il a été montré que cette méthode induit une légère augmentation de la taille moyenne des nanoparticules[21]. Cependant, lorsqu'un agent sacrificiel de trous est utilisé, la taille de nanoparticules ne change pas. On peut donc supposer que les trous contribuent à dégrader le citrate de sodium ce qui entraîne une agrégation des nanoparticules. Il a également été montré qu'en utilisant un agent sacrificiel de trous, comme le méthanol ou l'acide formique, et donc en créant des conditions très réductrices, le rendement de dépôt de nanoparticules sur TiO_2 augmente[20].

Nous avons utilisé un pilote de water-splitting du laboratoire afin d'effectuer les photo-dépôts des suspensions bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$ sur différents supports semi-conducteurs dont TiO_2 (figure 2.7). Il est composé d'un réacteur (1 L) qui est fermé hermétiquement. 4 ouvertures sur le couvercle permettent de faire circuler un gaz et ainsi de

contrôler l'atmosphère durant le photo-dépôt. Un tube à double paroi est plongé dans le réacteur et permet de positionner la lampe (Ceramic-Metal-Halide Hg, 250 W) tout en ayant une circulation d'eau qui refroidit le système. Enfin, un système à air comprimé qui permet de faire monter et descendre un tube en métal autour de la lampe a été intégré. Ce système permet d'occulter la lampe et ainsi d'effectuer des cycles d'irradiations programmés allant de la dizaine de seconde à la dizaine d'heure.

Un premier protocole de dépôt efficace a été établi pour déposer les suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$ et le SBP sur TiO_2 P25 Degussa (Evonik) ayant un surface BET annoncée de 50 $m^2.g^{-1}$. Le TiO2 P25 est tout d'abord mélangé à la suspension de $Au_xAg_{(1-x)}$ sous agitation magnétique (800 $tr.min^{-1}$) pendant 15 min sans irradiation. Le mélange est ensuite irradié pendant 3 h sous atmosphère ambiante. Le mélange est finalement filtré, lavé avec 500 mL d'H_2O, puis la poudre obtenue est séchée à 100 °C sous air pendant la nuit. Lors de l'étape de filtration, les filtrats obtenus étaient incolores, témoignage d'un dépôt (quasi)-total. Par la suite, les analyses ICP-AES sont venues confirmer un dépôt total. La teneur en métal visée dépend de la suspension colloïdale utilisée. Pour une masse de TiO_2 fixe, il faut donc adapter le volume de la suspension $Au_xAg_{(1-x)}$ utilisée. Prenons l'exemple du photo-dépôt de $Au_{0,4}Ag_{0,6}$. Pour 100 mL de solution on a 1,42 mg de métal réparti en 0,78 mg d'Au et 0,64 mg d'Ag. Pour obtenir une proportion massique totale en métal de 2 %, il faut donc mélanger 282 mL de la suspension $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ à 200 mg de TiO_2.

Figure 2.7 : Photo du pilote utilisé pour le photo-dépôt de particules bimétalliques Au_xAg_{1-x} sur TiO_2.

Ce protocole a ensuite été testé pour déposer SBP sur TiO_2 UV100 ayant une surface BET annoncée > 250 $m^2.g^{-1}$ (mesurée de 383 $m^2.g^{-1}$). Néanmoins, malgré une surface BET supérieure pour TiO_2 UV100 par rapport au TiO_2 P25, ce protocole n'a pas été efficace. Lors de l'étape de filtration, le filtrat était de la couleur de la suspension $Au_xAg_{(1-x)}$ utilisée et les analyses ICP-AES sont venues confirmer l'inefficacité de ce protocole pour TiO_2 UV100 (dépôt < 5 %). Un autre protocole de photo-dépôt a donc été développé en modifiant le temps d'irradiation et en faisant intervenir un agent sacrificiel donneur d'électrons. La suspension du SBP, le TiO_2 UV100 et le méthanol (1% du volume total du mélange) sont mélangés et placés sous agitation magnétique (800 $tr.min^{-1}$) sans irradiation pendant 15 minutes. Le mélange est ensuite irradié pendant 15h30 sous atmosphère ambiante. Le mélange est finalement filtré, lavé avec 500 mL d'H_2O, puis la poudre obtenue est séchée à 100°C sous air pendant la nuit. Les conditions des protocoles de photo-dépôt utilisés pour déposer le SBP sur TiO_2 UV100, TiO_2 P25 et g-C_3N_4 sont résumées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Récapitulatif des conditions du photo-dépôt pour la préparation des échantillons SBP/UV100, SBP/P25 et SBP/g-C_3N_4.

Échantillon	SC utilisé	Temps d'irradiation (h)	Agent sacrificiel	Atmosphère	Teneur visée en Au/Ag (%pds)	Teneur mesurée en Au/Ag (%pds)
SBP/UV100	TiO_2 UV100	15,5	MeOH (1 %vol)	Air	1,4 / 0,6	0,7 / 0,3
SBP/P25	TiO_2 P25	3	sans	Air	1,4 / 0,6	1,3 / 0,4
SBP/g-C_3N_4	g-C_3N_4	15,5	Sans	Air	1,4 / 0,6	1,0 / 0,4

2.1.4. Traitements thermiques

Divers traitements thermiques ont été mis en place dans le but de modifier la structure des matériaux préparés ou le degré d'oxydation des métaux déposés. Tous les traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire, permettant de chauffer sous flux de gaz jusqu'à 1000 °C en contrôlant la rampe de température. L'échantillon (poudre) à traiter est placé de façon homogène dans un creuset en bateau en alumine déposé dans un tube en quartz dans la zone isothermale du four.

2.1.4.1. Calcination post-synthèse

Un protocole de calcination des matériaux après synthèse a été mis en place sur des matériaux à base d'Au (sans PVA) dans le but d'étudier l'impact de la température sur la structure globale du matériau (taille de particules, surface BET, structure cristalline du TiO_2 et de l'interface M/TiO_2) et ses performances photocatalytiques. Les échantillons ont été traités à différentes températures T allant de 450 °C à 900°C sous flux d'air (100 $mL.min^{-1}$) selon le protocole suivant :

- Rampe de température de 10°$C.min^{-1}$

- Stabilisation à T pendant 4h
- Refroidissement libre sous flux jusqu'à 30 °C

La série d'échantillons préparés en utilisant ce protocole de calcination après synthèse, notés [Au(x%)/TiO_2]-T, sont les suivants : [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

2.1.4.2. Pré-calcination du TiO_2

Dans le but de modifier la structure cristalline du TiO_2[22] sans trop impacter la taille des particules métalliques d'Au du matériau final, le protocole de calcination ci-dessous a été utilisé sur TiO_2 seul en amont de la synthèse par dépôt colloïdal permettant de déposer les nanoparticules d'Au (sans PVA). Les échantillons de TiO_2 ont été traités à différentes températures T allant de 250 °C à 900 °C sous flux d'air (100 mL.min^{-1}) selon le protocole suivant :

- Rampe de température de 10°C.min^{-1}
- Stabilisation à T pendant 4h
- Refroidissement libre sous flux jusqu'à 30 °C

La série d'échantillons préparés en utilisant ce protocole de pré-calcination du TiO_2, notés Au(x%)/[TiO_2-T], sont les suivants : Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

2.1.4.3. Traitement thermique réducteur

Ce protocole a été mis en place afin de réduire par traitement thermique sous H_2 les matériaux dont les métaux auraient pu être oxydés en fin de synthèse[23]. Les échantillons ont été traités à 250°C sous flux d'H_2 (100 mL.min^{-1}) selon le protocole suivant :

- Rampe de température de 10°C.min^{-1}
- Stabilisation à 250 °C pendant 4h
- Refroidissement libre sous flux d'H_2 jusqu'à 30 °C

Ce protocole de traitement thermique réducteur a été utilisé afin de préparer le matériau SBP/UV100(H_2).

2.2. Techniques de caractérisations utilisées

2.2.1. Analyse élémentaire chimique (ICP-AES)

L'analyse de la composition élémentaire des matériaux a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). Cette technique permet de déterminer la teneur réelle en métal des matériaux. Cette méthode consiste à ioniser un échantillon sous argon puis à l'injecter dans un plasma pouvant atteindre des températures de 8000 °C. À une température

aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. On analyse alors les énergies des photons émis lors du retour à l'état fondamental des électrons de l'atome analysé excité. Le rayonnement photonique émis est caractéristique d'un élément ce qui permet de l'identifier. La lumière émise par l'élément recherché est mesurée et son intensité est comparée à celle d'un échantillon de concentration connue dans les mêmes conditions permettant de remonter aux concentrations élémentaires. Dans le cas de l'appareil utilisé pour nos analyses, la limite de détection est de 0.1 $mg.L^{-1}$ pour l'élément Au. L'analyse ICP-AES a été réalisée systématiquement, par le LIMA (UMR CNRS), sur les échantillons d'intérêts préparés au cours de la thèse afin de connaitre leur composition exacte. En effet, il est déterminant pour l'étude de connaître la teneur en métal des échantillons pour vérifier le rendement de dépôt de nos synthèses. Celui-ci a été calculé en faisant le ratio entre la quantité mesurée de métal déposé et la quantité de métal introduit dans la solution de précurseur en début de synthèse. Cette donnée permet également de disposer de la quantité de métal surfacique (par l'intermédiaire de la dispersion déterminée par analyse de clichés de microscopie, voir partie 2.2.2), grandeur importante dans l'interprétation des résultats photocatalytiques.

2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser des échantillons à l'échelle du nanomètre, et même dans certaines conditions, d'obtenir une résolution atomique. Cette technique permet d'avoir accès, entre autres, à une deuxième information importante sur la structure des matériaux : les tailles des nanoparticules et leur répartition. La MET est une technique de microscopie développée par Max Knoll et Ernst Ruska en 1931, qui consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés sur un échantillon mince sous vide. Les électrons du faisceau vont interagir avec les électrons de l'échantillon, ce qui produit différentes sortes de rayonnements. Dans le cas du MET, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée. Dans notre cas le microscope utilisé est un JEOL 2100F qui travaille à une tension d'accélération de 200 kV, il est muni d'une sonde permettant de corriger les aberrations sphériques et possède une résolution d'image de 0,18nnm. Les échantillons à observer sont dispersés dans l'éthanol, puis une goutte est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film mince de carbone qui est ensuite placée sous une lampe chauffante pour une complète évaporation de l'éthanol.

La MET a été utilisée (IPCMS, CNRS) pour visualiser nos matériaux à l'échelle nanométrique et acquérir des informations concernant notamment la taille des nanoparticules métalliques déposées, leur répartition sur le semi-conducteur (SC), les structures cristallines des SC et des interfaces M/SC. Les distributions de tailles des nanoparticules ont été établies en utilisant le logiciel ImageJ[24] et en effectuant des statistiques sur au moins 200 nanoparticules pour prétendre à une estimation fiable du diamètre moyen des particules et de la dispersion associée. Les dispersions métalliques (proportion d'atomes de surface par rapport à la totalité des atomes de métal)

ont été calculées à partir du diamètre moyen des particules établi par MET avec la méthode de Van Hardeveld et pour des particules cuboctahédriques[25].

2.2.3. Adsorption désorption de diazote

Cette technique de caractérisation permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon en utilisant la méthode Brunauer, Emmet, Teller (BET) développée en 1938[26]. Cette mesure est importante dans le cas d'un matériau photocatalytique car le pouvoir d'adsorption des réactifs et des produits d'un matériau dépend entre autres de sa surface spécifique. La surface spécifique désigne le rapport entre la surface réelle d'un objet et son volume apparent. Dans la plupart des cas, elle est déterminée par adsorption de gaz en utilisant la méthode BET. Cette méthode consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface (interne et externe) de l'échantillon solide. Pour réaliser ces mesures, un porosimètre Micrometrics Asap 2420 qui permet d'obtenir les isothermes d'adsorption-désorption d'azote a été utilisé. En amont de l'analyse, les échantillons sont dégazés à 250°C sous vide pendant 4 heures. Les surfaces spécifiques sont ensuite calculées par la méthode BET à une pression relative entre 0,05 et 0,3.

2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet d'identifier et d'étudier la structure cristalline des matériaux. Cette technique est basée sur l'interaction entre des rayons X et les atomes de l'échantillon. La distance interatomique dans un cristal est de l'ordre de l'angström comme la longueur d'onde des rayons X. Ils vont donc pouvoir sonder l'échantillon pour en déterminer sa structure. L'interaction des rayons X avec les atomes va créer des interférences alternativement constructives ou destructives. Les interférences constructives appelées plus communément pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg. Dans notre cas, les diffractogrammes ont été obtenus avec un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LynxEye. La source des rayons X est une anticathode de cuivre (λ = 0.154 nm). Les acquisitions ont été faites à température ambiante, sous air, dans un domaine angulaire 2θ variant de 15 ° et 2θ = 58 °et avec un pas de 0,026 ° toutes les 4 secondes. La poudre d'échantillon a été déposée sur des supports cylindriques en verre en en s'assurant d'avoir une surface plane.

2.2.5. Spectrophotométrie UV-visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir la réponse optique d'un échantillon. Dans notre cas, elle s'avére être cruciale pour étudier les propriétés d'absorption de la lumière des matériaux et les propriétés de plasmon de surface localisé (PSL) des particules métallliques. La spectroscopie UV-visible est basée sur la variation d'énergie d'un photon émis sur un échantillon. Plus précisément, un faisceau de photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 100 et 1400 nm est envoyé sur un échantillon. L'échantillon est susceptible de subir

des transitions électroniques qui seront détectées par un photo-détecteur. L'absorbance du matériau peut ainsi être mesurée en fonction de la longueur d'onde. Dans la plupart des cas, ces analyses sont faites sur des échantillons liquides. Travailler avec des échantillons solides nécessite l'utilisation d'une sphère d'intégration qui, permet de collecter toute la lumière diffractée par l'échantillon. Pour nos analyses, le spectrophotomètre utilisé est un Perkin Elmer Lambda 950 équipé d'une sphère d'intégration de 100mm de diamètre. Dans un premier temps, les mesures ont été faites directement sur les poudres obtenues. Un procédé permettant de faire la mesure d'absorbance en condition de tests photocatalytiques a ensuite été mis au point, le but étant d'accéder au nombre de photons absorbés par nos échantillons lors des tests photocatalytiques et ainsi calculer les rendements quantiques des matériaux qui seront définis par la suite. Succinctement, ces rendements représentent le nombre de réactions chimiques divisé par le nombre de photons absorbés (voir partie 2.3.2.2). Lors du test, les matériaux sont déposés sur un disque de verre de 5 cm de diamètre. En respectant la concentration surfacique utilisée dans les tests photocatalytiques, des dépôts similaires ont été préparés sur des disques de quartz de 2 cm afin de pouvoir les analyser par spectroscopie UV-visible.

2.3. Test photocatalytique : la photo-réduction du CO_2 en phase gaz

La mise en œuvre du test de photo-réduction du CO_2 et les paramètres associés sont des variables qui influent directement sur les performances globales d'un matériau testé. C'est un des problèmes majeurs dans le domaine de la photocatalyse car aucun pilote normé n'existe pour ce type d'application. Il en devient donc très difficile de pouvoir comparer les performances des matériaux de la littérature entre elles et seule une comparaison sur un même équipement et dans les mêmes conditions permet de conclure quant à l'efficacité photocatalytique relative d'un matériau.

2.3.1. Fonctionnement du pilote

Nous avons décidé de concevoir le pilote de photo-réduction du CO_2 en phase gazeuse, le premier objectif était donc d'arriver à un niveau d'étanchéité acceptable pour des tests photocatalytiques en milieu inerte. Dans la configuration de test qui va être présentée, l'étanchéité généralement atteinte se situe à un taux d'O_2 inférieur à 30 ppm. Ce niveau d'étanchéité a été atteint en construisant le pilote de photo-réduction avec des tubes en inox sans soudure de taille 1/16'' (1,58 mm de diamètre). Le second objectif était de parvenir à un design du pilote tel que l'homogénéité des flux photoniques et gazeux soit respectée.

2.3.1.1. Les 3 parties principales de l'unité de tests photocatalytiques

Dans notre cas, le pilote peut être divisé en 3 parties (figure 2.8) :

(1) Le mélange réactionnel est généré par le biais d'un débitmètre massique (Bronkhorst, gamme de débit : 0-0,7 mL.min^{-1}), alimenté par une bouteille de CO_2 (Air product, ≥ 99,5 %). Le flux de dioxyde de carbone généré barbote dans un saturateur d'eau (3 mL) muni d'un régulateur de température de sorte à fixer la pression de vapeur saturante de l'eau et par conséquent maintenir un taux d'humidité du gaz constant. Généralement, le taux d'humidité absolu est fixé à 4,2 % lors des tests ce qui revient à fixer la température du saturateur d'eau à 35 °C. Une étude préliminaire de l'impact du taux d'humidité a également été menée (non représentée ici). Par ailleurs, étant donné les faibles rendements de la réaction de photo-réduction du CO_2, il est nécessaire de travailler à de faibles débits de CO_2 pour permettre d'augmenter le temps de contact de la phase gazeuse avec le photocatalyseur. Nous avons choisi de travailler à un débit de CO_2 de 0,3 mL.min^{-1}, à l'image des essais réalisés sur l'unité de photoconversion du CO_2 à l'IFPEN.

(2) Le réacteur photocatalytique est un réacteur circulaire de 5,1 cm (volume 6 mL) de diamètre équipé d'une entrée et d'une sortie de gaz. Le réacteur fonctionne en flux léché, c'est-à-dire que le flux de gaz vient épouser la surface du disque de verre sur lequel notre matériau est déposé entre la sortie et l'entrée du réacteur. Le dessus du réacteur est constitué d'une fenêtre en quartz de 2 mm d'épaisseur, vissée de manière étanche et permettant ainsi l'irradiation homogène du lit catalytique avec une transmission lumineuse supérieure à 95 %. Le système d'irradiation est, quant à lui, constitué d'une lampe mercure (150 W, Ceramic-Metal-Halide, voir partie 2.3.1.2) situé à 6 cm au-dessus de la fenêtre de quartz. Le photo-réacteur est également muni d'un « by-pass », utilisé lors de l'ouverture du réacteur pour changer d'échantillon, ce qui permet de maintenir la circulation du mélange réactionnel dans le reste du pilote, de conserver l'inertage et ainsi de limiter considérablement le délai de purge du système entre deux tests d'échantillons différents.

(3) Le système analytique est constitué d'un chromatographe en phase gaz (Agilent 3000A SRA instrument) connecté en ligne à la sortie du réacteur photocatalytique et équipé des 4 voies d'analyses suivantes :

-Voie A : MSSA, gaz vecteur Ar, l = 10 m, T = 90 °C, produits détectés : H_2, CH_4, O_2, N_2, CO.

-Voie B : PLOTU, gaz vecteur He, l = 8 m, T = 75 °C, produits détectés : CO_2.

-Voie C : STABILWAX, gaz vecteur He, l = 10 m, T = 80 °C, produits détectés : C_2H_4.

-Voie D : OV1, gaz vecteur He, l = 34 m, T = 80 °C, produits détectés : H_2O.

Une acquisition est réalisée par soutirage de gaz toutes les 14 minutes et permet ainsi de suivre la cinétique de formation des produits de réaction.

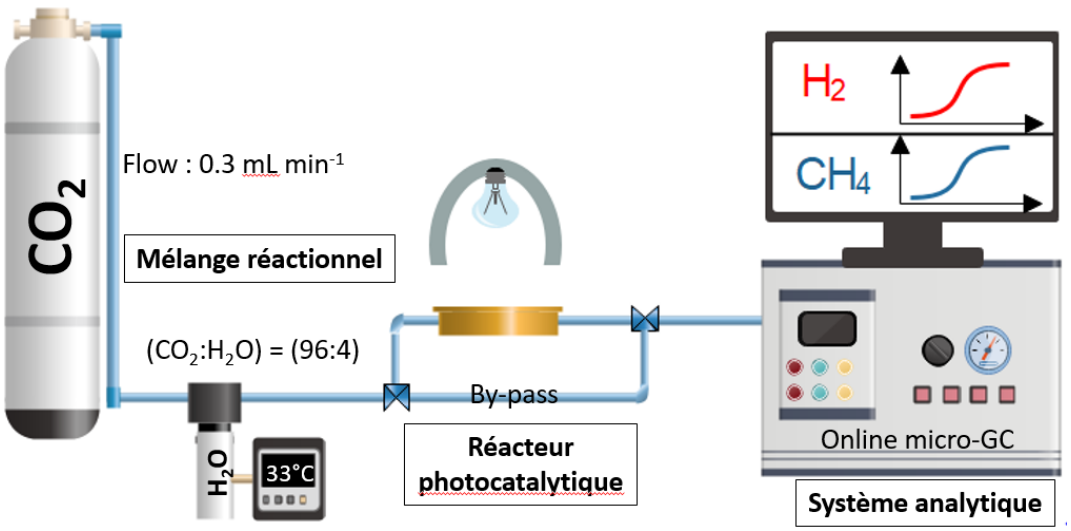


Figure 2.8 : Schéma du pilote de photo-réduction du CO_2 élaboré à L'ICPEES pour les besoins de la thèse.

2.3.1.2. Irradiation du réacteur

Le réacteur est illuminé par une lampe mercure (150 W Ceramic-Metal-Halide Hg Lamp) située à 6 cm du réacteur, dont le spectre d'irradiation est représenté sur la figure 2.9. La lampe est placée à l'intérieur d'une cloche métallique réfléchissante permettant de concentrer la lumière sur le réacteur. Des ventilateurs sont également intégrés à la cloche pour éviter un échauffement trop important. Dans ces conditions, durant l'irradiation lumineuse, la température du réacteur ne dépasse pas 43 ° C. Au niveau de l'échantillon, l'irradiance totale de la lampe est de 5100W.m^{-2} et la contribution UV (λ < 400 nm) est de 45W.m^{-2}, ce qui représente environ 1% de l'irradiance totale. Il est également possible d'ajouter un filtre UV entre le réacteur et la lampe, ce qui permet de filtrer les longueurs d'onde en dessous de 420 nm comme indiqué sur la figure 2.9. Il est ainsi possible de réaliser des tests sous irradiation visible uniquement (λ > 420 nm).

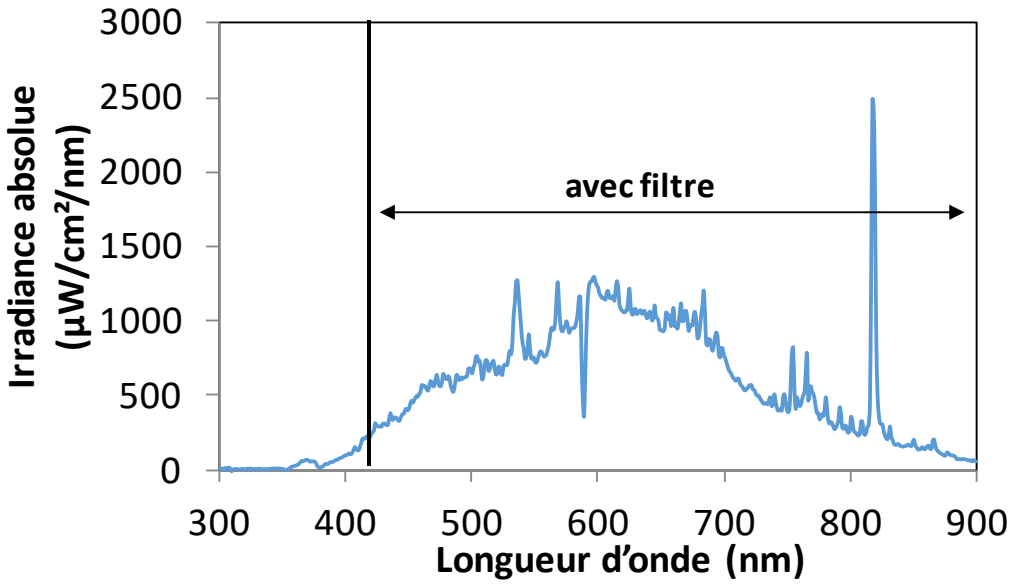


Figure 2.9 : Spectre d'irradiation de la lampe utilisée obtenu par spectrophotométrie.

2.3.2. Mise en place et optimisation des conditions de test

Les conditions de test ont été étudiées et optimisées en termes de préparation du lit catalytique (méthode de dépôt et concentration surfacique de photocatalyseur) et de durée de test. Ces optimisations ont été réalisées avec un photocatalyseur de référence Au(0,5%pds)/TiO_2-UV100. Nous avons choisi une durée de test de 10 heures, à compter du début de l'irradiation, car il s'agit du temps nécessaire pour que l'activité photocatalytique atteigne un plateau. En effet, pour tous les échantillons, l'activité passe par un maximum avant de décroître et d'atteindre ce plateau, cet aspect sera étudié plus en détails dans la partie 3.1.4.1.

2.3.2.1. Préparation des échantillons

L'échantillon pulvérulent est déposé sur un disque de verre ordinaire de 50 mm de diamètre. Pour ce faire, la quantité de photocatalyseur que l'on veut déposer est tout d'abord dispersée dans un volume d'éthanol minimal, c'est-à-dire tel que la poudre soit bien dispersée mais que le volume d'éthanol ne soit pas trop important (environ 3mL pour 50 mg de poudre), pendant 15 minutes sous agitation magnétique (750 $tr.min^{-1}$) et à température ambiante. On dépose ensuite une partie de la suspension au goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur sur le disque de verre placé à l'étuve à 100 °C et laissé jusqu'à évaporation du solvant. Le but étant de réaliser une première couche qui couvre toute la surface sans que le volume ne soit trop important et déborde du disque. On répète l'opération jusqu'au dépôt de l'ensemble de la suspension (4 à 5 fois). De manière générale, il est difficile d'obtenir deux dépôts d'aspect identiques, il existe également des effets de bords qui varient d'un échantillon à l'autre. Pour finir, le disque de verre contenant le dépôt (figure 2.10) est laissé à l'étuve pendant 30 minutes supplémentaire pour s'assurer d'avoir évaporé tout l'éthanol. Une analyse par µ-GC sur la préparation de référence a en effet permis de s'assurer qu'il n'existait aucune molécule d'éthanol résiduel dans l'échantillon. La quantité exacte de poudre déposée est déduite des pesées du disque de verre avant et après le dépôt. Après refroidissement, le disque de verre est directement inséré dans le réacteur pour le test de photo-réduction du CO_2.

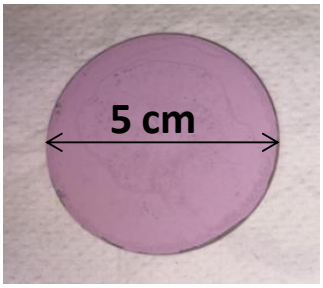


Figure 2.10 : Photo d'un échantillon Au(0,5%)/TiO_2 déposé par évaporation sur le disque de verre.

2.3.2.2. Grandeurs clefs pour l'évaluation des performances photocatalytiques

Dans nos conditions de test et pour la totalité des tests réalisés sur les matériaux à base de TiO_2, les deux seuls produits détectés lors des tests photocatalytiques ont été H_2 et CH_4. Afin d'analyser et de présenter les résultats obtenus lors des tests de photo-réduction du CO_2, il convient de calculer différentes grandeurs rendant

compte des performances du photocatalyseur. On commence par calculer la vitesse de production de H_2 et CH_4 ramenée à la masse d'échantillon ou à la surface irradiée selon les équations ci-dessous. Dans tous les résultats donnés par la suite, on donnera la vitesse de production moyenne correspondant à la moyenne des vitesses de production sur les 10 heures de test. La vitesse pourra par la suite être nommée plus simplement « production ».

$$r_X(\mu mol\ h^{-1} g^{-1}_{photocatalyseur}) = \frac{[X] \times 10^{-6} \times (flux) \times 60}{Vm \times m_{photocatalyseur}}$$

$$r_X\ (\mu mol\ h^{-1} m^2_{irradié}) = \frac{[X] \times 10^{-6} \times (flux) \times 60}{Vm \times S_{irradiée}}$$

[X] est la concentration molaire en H_2 ou CH_4, (flux) est le débit volumique de gaz en ($L.min^{-1}$), Vm le volume molaire des gaz parfaits au CNTP (22,4 $L.mol^{-1}$), $m_{photocatalyseur}$, la masse de photocatalyseur déposée sur la plaque de verre (en g), et $S_{irradiée}$, la surface irradiée du lit catalytique ($5{,}0.10^{-4}$ m^2).

On peut également s'intéresser à la sélectivité en produits du matériau, par exemple les sélectivités en H_2 et CH_4 qui sont calculées selon les équations suivantes :

$$Sélectivité\ en\ CH_4 = \frac{r_{CH_4}}{r_{CH_4} + r_{H_2}}$$

$$Sélectivité\ en\ H_2 = \frac{r_{H_2}}{r_{CH_4} + r_{H_2}}$$

Avec r_{CH_4} et r_{H_2}, les vitesses de production de CH_4 et H_2, respectivement.

Néanmoins, en photocatalyse la sélectivité peut aussi être ramenée au nombre d'électrons, d'autant plus si les réactions compétitrices n'engagent pas le même nombre d'électrons. On parle alors de production électronique et de sélectivité électronique. La production électronique est calculée selon l'équation suivante :

$$r_{e^-}(\mu mole^-\ h^{-1} g^{-1}_{photocatalyseur}) = \frac{10^{-6} \times (flux) \times 60}{Vm \times m_{photocatalyseur}} (8 \times [CH_4] + 2 \times [H_2])$$

La sélectivité électronique en CH_4 et H_2 sont, quant à elles, calculées selon les équations suivantes :

$$Sélectivité\ e^-\ (CH_4) = \frac{8 \times r_{CH_4}}{8 \times r_{CH_4} + 2 \times r_{H_2}}$$

$$Sélectivité\ e^{-}\ (H_2) = \frac{2 \times r_{H_2}}{8 \times r_{CH_4} + 2 \times r_{H_2}}$$

Un autre paramètre important a été calculé systématiquement, il s'agit de l'efficacité quantique ou rendement quantique apparent dont nous avons déjà parlé dans la partie 1.1. Il est souvent utilisé pour rendre compte de l'efficacité des matériaux puisqu'il rend compte de leur capacité à utiliser les photons[27,28]. Théoriquement, ce rendement est défini comme le nombre d'évènements photocatalytiques divisé par le nombre de photons absorbés. Dans notre cas, les produits formés sont H_2 et CH_4, on peut donc remplacer l'expression du rendement quantique appelé η_1 par le nombre d'électron ayant servi à la formation de produits (H_2 ou CH_4). Sachant qu'il faut 8 électrons pour former CH_4 et 2 électrons pour former H_2, l'expression de η_1 devient :

$$\eta_1 = \frac{2 \times r_{H_2} + 8 \times r_{CH_4}}{\varphi_{tot}} \times 100$$

Avec φ_{tot}, le flux de photons en µmol.h^{-1}.m$^{2}_{irradié}$ calculé à partir du spectre d'émission de la lampe. r_{H_2} et r_{CH_4}, les vitesses de production de H_2 et CH_4 respectivement, en µmol.h^{-1}.m$^{-2}_{irradié}$.

Un autre rendement a également été calculé, appelé rendement quantique interne ou efficacité quantique interne et nommé η_2. Dans ce cas, seuls les photons incidents absorbables sont comptabilisés dans le flux de photons[29]. Ce rendement quantique est donc calculé en retranchant l'absorbance du matériau aux flux de photons de total, on prend donc en compte seulement les photons absorbables par le matériau. L'expression de η_2 devient donc :

$$\eta_2 = \frac{2 \times r_{H_2} + 8 \times r_{CH_4}}{\varphi_{abs}}$$

Avec φ_{abs}, le flux de photon absorbés en µmol.h^{-1}.m$^{2}_{irradié}$ calculé à partir du spectre d'émission de la lampe et de l'absorbance du matériau. r_{H_2} et r_{CH_4}, les vitesses de production de H_2 et CH_4 respectivement, en µmol.h^{-1}.m$^{-2}_{irradié}$.

Les rendements quantiques η_1 et η_2 sont calculés toutes les 14 minutes (comme r_{H_2} et r_{CH_4}) et on effectue ensuite la moyenne sur les 10 heures de test.

2.3.2.3. Détermination de la concentration surfacique idéale

Au début des tests sur le pilote, nous avons étudié l'influence de la masse déposée sur le disque de verre, c'est-à-dire la variation de la concentration surfacique en photocatalyseur, pour voir dans quelle mesure cela impacte l'activité photocatalytique globale. 3 tests ont donc été effectués avec des masses déposées de 17,6, 47,7 et 160 mg qui correspondent donc à des concentrations surfaciques de 9,3, 25,3 et 84,8 $g.m^{-2}$, respectivement. La température du saturateur d'eau pendant ces tests, comme pour la grande majorité des tests réalisés, est maintenue à 35 °C, ce qui correspond à une humidité absolue de 4,2 % sur les 10 heures de test.

La figure 2.11 montre les vitesses moyennes de production ramenées à la surface irradiée ainsi que la sélectivité pour les 3 concentrations surfaciques en Au(0,5%)/TiO_2. Comme annoncé plus haut, les deux seuls produits détectés sont bien H_2 et CH_4. On remarque dans un premier temps, que les vitesses moyennes de production de H_2 et CH_4 augmentent avec l'augmentation de la concentration surfacique de 9,3 $g.m^{-2}$ jusqu'à 25,3 $g.m^{-2}$. Notamment, la vitesse moyenne de production de CH_4 augmente d'un facteur 10. Les vitesses de production diminuent ensuite lorsque la concentration surfacique augmente à 84,8 $g.m^{-2}$. On obtient la même tendance pour la sélectivité en CH_4. Dans notre cas, CH_4 est le produit le plus intéressant car c'est le produit de la photo-réduction du CO_2, l'H_2 produit résultant de la réduction et la recombinaison des H^+ issu de l'étape d'oxydation de l'eau par les trous photo-générés. La concentration surfacique de 25,3 $g.m^{-2}$ apparait donc comme la valeur optimale dans nos conditions de tests. Pour la concentration surfacique 84.8 g m^{-2}, la plus faible activité peut venir d'une réoxydation des CH_4 ou H_2 à mesure que l'épaisseur augmente. Cette hypothèse pourrait être confirmée en déterminant l'épaisseur des différents dépôts (par microscopie électronique à balayage) et en étudiant son influence sur l'activité photocatalytique.

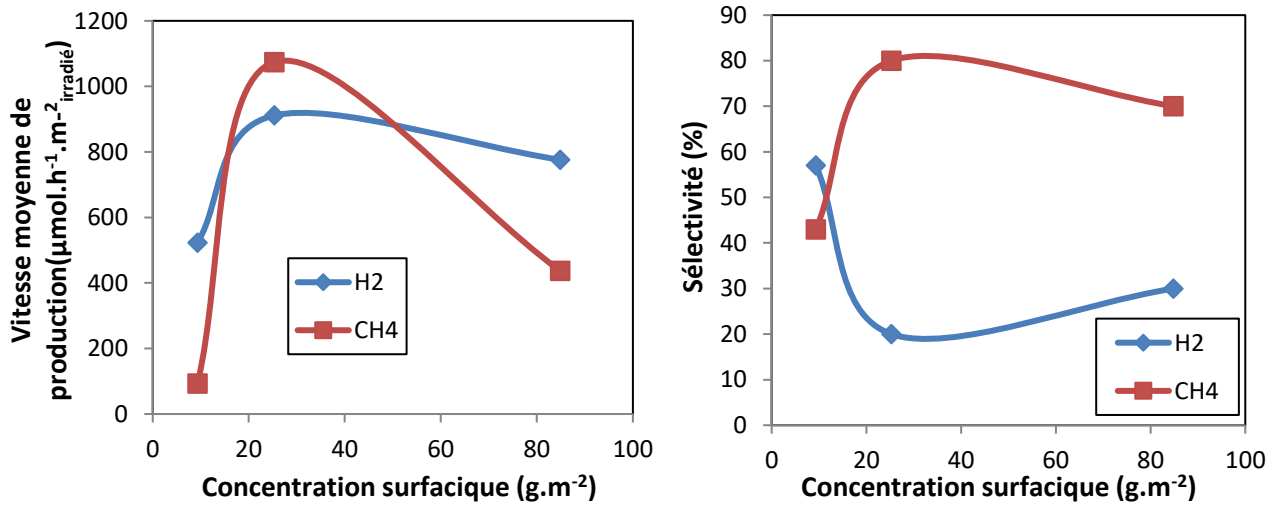


Figure 2.11 : Evolution de la vitesse moyenne de production (gauche) et de la sélectivité en produits (droite) en fonction de la concentration surfacique du matériau Au(0,5%)/TiO_2 déposé sur le disque de verre.

2.3.2.4. Résumé des conditions de test

On peut donc résumer les conditions de tests qui seront les mêmes pour tous les échantillons étudiés par la suite et définies comme conditions standard :

- La température des lignes et du réacteur est fixée à 40 °C
- La température du saturateur d'eau est régulée à 35 °C, ce qui correspond à une humidité absolue de 4,2 %mol
- La masse d'échantillon déposée sur le disque de verre que l'on met dans le réacteur doit être comprise entre 45 et 51 mg, ce qui correspond à une concentration surfacique comprise entre 23,9 et 27,1 $g.m^{-2}$.
- La durée de purge est de 5 minutes sous CO_2 et une série de 5 acquisitions est réalisé pour s'assurer de l'absence d'air.
- La pression est maintenue constante légèrement au-dessus de Patm (0,3 bar).
- La durée du test est de 10 heures donc, pour tous les composés, la vitesse moyenne de production et toute les autres grandeurs seront déterminées, sauf mention contraire, comme la moyenne des mesures de vitesse de production sur 10 heures.

2.3.2.5. Répétabilité des tests

Cette étude consiste à évaluer la répétabilité des tests et à déterminer des marges d'erreurs sur les résultats. Pour cela nous allons, calculer une incertitude de répétabilité évaluée par étude statistique de 3 échantillons du même matériau. On effectue donc 3 dépôts différents sur des disques de verre en utilisant le même matériau, puis 3 tests photocatalytiques sont effectués. Pour plus de précision, on calculera l'incertitude de répétabilité de 3 matériaux différents : TiO_2 UV100 seul, Au(2%)/TiO_2 et Pt(1%)/TiO_2.

I. Étude de la répétabilité avec TiO_2 UV100

Les résultats de 3 tests obtenus avec le même lot de TiO_2 UV100 commercial sont représentés en figure 2.12. Pour H_2 on obtient 4,9 ; 6,5 et 5,3 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ pour les tests 1, 2 et 3 respectivement. On obtient 0,8 ; 1,4 et 1,1 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ de CH_4 pour les tests 1, 2 et 3 respectivement.

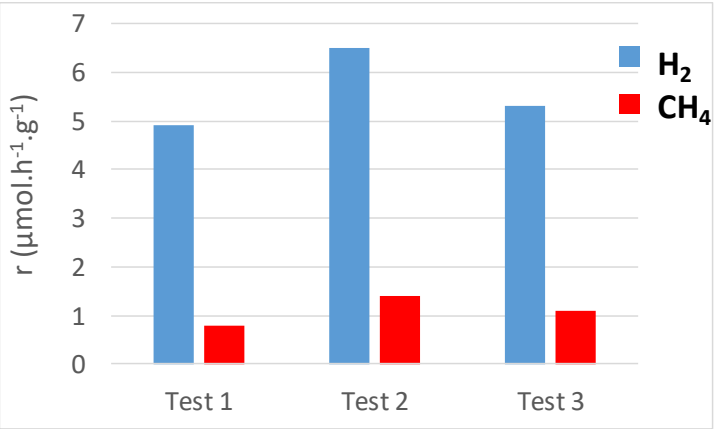


Figure 2.12 : Vitesses massiques moyennes de production de H_2 et CH_4 obtenues pour 3 tests avec le même lot de TiO_2 UV100 commercial.

On calcule la moyenne des 3 tests pour H_2 (5,5 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et pour CH_4 (1,1 µmol.h^{-1}.g^{-1}) afin de pouvoir ensuite calculer l'écart type selon l'équation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=3}(x_i - \bar{x})^2}{3-1}}$$

Avec x_i, les valeurs des tests i et $\bar{x}$, la moyenne.

On obtient donc :

$$\sigma_{H_2} = 0{,}8 \ \ \mu\text{mol.h}^{-1}\text{.g}^{-1}$$

$$\sigma_{CH_4} = 0{,}3 \ \mu\text{mol.h}^{-1}\text{.g}^{-1}$$

L'incertitude de répétabilité est ensuite définie selon l'équation suivante :

$$U = \frac{k \times \sigma}{\sqrt{n}}$$

Avec n, le nombre de tests, et k, le facteur d'élargissement.

Il faut maintenant choisir la valeur du facteur d'amortissement (ou d'élargissement) k, en général on prend k = 2. En prenant cette valeur on s'assure que la valeur vraie de la mesure ait 95 % de chance d'être comprise dans l'intervalle de confiance. Avec k = 1 on est à 68 % et avec k = 3 on est à 99 %. Avec k=2 on obtient les incertitudes de répétabilité présentées dans le tableau 2.7.

Figure 2.7 : Moyenne, écart type et incertitude de répétabilité calculés pour les productions de H_2 et CH_4 de TiO_2 UV100.

	rH_2 (µmol.h^{-1}.g^{-1})	rCH_4 (µmol.h^{-1}.g^{-1})
Moyenne	5,5	1,1
Ecart-type σ	0,8	0,3
Incertitude de répétabilité U (k=2)	**1,0**	**0,3**

On obtient donc notre incertitude de répétabilité pour chacun des produits, représentant la marge d'erreur de nos tests de photo-réduction du CO_2 dans le cas d'échantillons faiblement actifs comme TiO_2. Si on retranche maintenant chaque incertitude de répétabilité à sa moyenne associée, on obtient une erreur relative de 17% sur la

production de H_2 et de 32 % sur la production de CH_4. Ces valeurs assez élevées peuvent être dues à différents paramètres. Notamment, même en appliquant notre protocole à la lettre, un paramètre reste très difficile à contrôler : le dépôt du matériau sur le disque de verre pour les tests. Ce dépôt étant fait par évaporation, il n'est pas parfaitement répétable et une différence de rugosité du dépôt et/ou des effets de bords peuvent être observés et sont bien différents d'un échantillon à l'autre, ce qui pourrait expliquer les différences de réponse photocatalytique. L'erreur importante est également due aux très faibles réactivités.

II. Étude de la répétabilité avec Au(1,6%)/TiO_2

D'autres tests de répétabilité ont été effectués sur le matériau Au(1,6%)/TiO_2 contenant 1,6 % en masse d'Au et préparé selon le protocole décrit dans la partie 2.1.1.1. Les résultats de 3 tests obtenus avec 3 × 50 mg d'Au(1,6%)/TiO_2 frais provenant d'une même synthèse sont représentés en figure 2.13. Pour H_2 on obtient 19,2 ; 25,5 et 22,5 µmol.h^{-1}.g^{-1} pour les tests 1, 2 et 3 respectivement. On obtient également 20,7 ; 21,2 et 24,3 µmol.h^{-1}.g^{-1} de CH_4 pour les tests 1, 2 et 3 respectivement. Comme pour le cas précédent, on calcule la moyenne et l'écart type pour accéder à l'incertitude de répétabilité sur les productions de H_2 et CH_4. Les valeurs calculées sont regroupées dans le tableau 2.8.

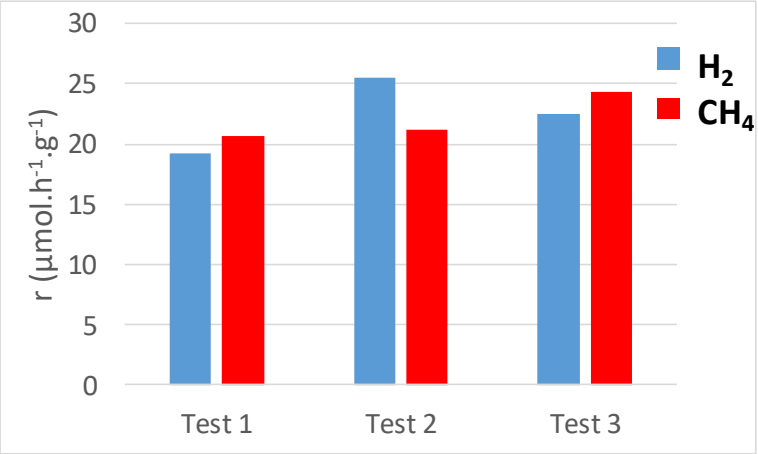


Figure 2.13 : Vitesses massiques moyennes de production de H_2 et CH_4 obtenues pour le solide Au(1,6%)/TiO_2.

Tableau 2.8 : Moyenne, écart type et incertitude de répétabilité calculés pour les productions de H_2 et CH_4 de l'échantillons Au(1,6%)/TiO_2

	rH_2 (µmol.h^{-1}.g^{-1})	rCH_4 (µmol.h^{-1}.g^{-1})
Moyenne	22,4	22,1
Ecart-type σ	3,1	1,9
Incertitude de répétabilité U (k=2)	**3,6**	**2,2**

On obtient donc une incertitude de répétabilité de 3,6 µmol.h^{-1}.g^{-1} sur la production de H_2 et de 2,2 µmol.h^{-1}.g^{-1} sur la production de CH_4. En premier lieu, cela paraît plus élevé que pour TiO_2. Néanmoins si on compare à la

moyenne, on arrive à une erreur relative de 16 % sur la production de H_2 et 10 % sur la production de CH_4. Cette erreur sur la production de CH_4 est clairement plus basse que dans le cas des tests sur TiO_2 UV100.

III. Étude de la répétabilité avec Pd(1%)/TiO_2

Une dernière étude de répétabilité a été effectuée sur un échantillon Pd(1%)/TiO_2 contenant 1% en masse de Pd préparé selon le protocole de synthèse ImpRed décrit en partie 2.1.1.2. Les résultats des 3 tests obtenus avec Pd(1%)/TiO_2 sont représentés en figure 2.14. Pour H_2 on obtient 12,8 ; 5,3 et 12,6 µmol.h^{-1}.g^{-1} pour les tests 1, 2 et 3 respectivement. On obtient également 78,3 ; 80,0 et 88,3 µmol.h^{-1}.g^{-1} de CH_4 pour les tests 1, 2 et 3 respectivement. Comme pour les cas précédents, on calcule la moyenne et l'écart type pour accéder à l'incertitude de répétabilité sur les productions de H_2 et CH_4. Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau 2.9.

Figure 2.14 : Vitesses massiques moyennes de production de H_2 et CH_4 obtenues pour le solide Pd(1%)/TiO_2.

Tableau 2.9 : Moyenne, écart type et incertitude de répétabilité calculés pour les productions de H_2 et CH_4 de l'échantillons Pd(1%)/TiO_2

	rH_2 (µmol.h^{-1}.g^{-1})	rCH_4 (µmol.h^{-1}.g^{-1})
Moyenne	10,2	82,2
Ecart-type σ	4,3	5,3
Incertitude de répétabilité U (k=2)	**4,9**	**6,2**

On obtient donc une incertitude de répétabilité de 4,9 µmol.h^{-1}.g^{-1} sur la production de H_2 et de 6,2 µmol.h^{-1}.g^{-1} sur la production de CH_4. Si on compare à la moyenne, on arrive à une erreur relative de 48% sur la production de H_2 et 7 % sur la production de CH_4. On voit que l'erreur sur la production de CH_4 est plus faible que dans le cas de Au(1,6%)/TiO_2 et TiO_2 seul. Néanmoins, l'erreur sur la production de H_2 est la plus élevée des 3 cas.

En résumé, on peut estimer les incertitudes sur les vitesses de production massique de CH_4 à environ 30 % pour des valeurs inférieures à 10 µmol.h^{-1}.g^{-1}, à environ 15 % pour des valeurs de l'ordre de 20 µmol.h^{-1}.g^{-1} et à

environ 7 % pour des valeurs supérieures à 70 µmol.h^{-1}.g^{-1}, soit une incertitude moyenne de 10% dans la gamme 0-100 µmol.h^{-1}.g^{-1} approximativement.

Références bibliographiques

[1] V Amendola, R Pilot, M Frasconi, O.M Maragò, M.A Iatì. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. Journal of Physics: Condensed Matter. 2017, 29:203002.

[2] M Comotti, W-i Li, B Spliethoff, F Schüth. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. Journal of American Chemical Society. 2006, 128:917-924.

[3] P Lignier, M Comotti, F Schuth, J-L Rousset, V Caps. Effect of the titania morphology on the Au/TiO2-catalyzed aerobic epoxidation of stilbene. Catalysis Today. 2009, 141:355–360.

[4] C Deraedt, L Salmon, S Gatard, R Ciganda, R Hernandez, J Ruiza, D Astruc. Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. Chemical Communications. 2014, 50:14194.

[5] K.M Koczkur, S Mourdikoudis, L Polavarapu, S.E Skrabalak. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. Dalton Transactions. 2015, 44:17883-17905

[6] S.V Jadhav, D.S Nikam, V.M Khot, N.D Thorat, M.R Phadatare, R.S Ningthoujam, A.B Salunkhe, S.H Pawar. Studies on colloidal stability of PVP-coated LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia. New Journal of Chemistry. 2013, 37:3121.

[7] G Lu et al. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. Nature Chemistry. 2012, 4:310.

[8] H Ziaei-Azad, N Semagina. Bimetallic catalysts: Requirements for stabilizing PVP removal depend on the surface composition. Applied Catalysis A: General. 2014, 482:327.

[9] M Bahadory. Synthesis of Noble Metal Nanoparticles. Drexler University. Thèse, 2008.

[10] R Si, Y-W Zhang, L-P You, C-H Yan. Self-organized monolayer of nanosized ceria colloids stabilized by poly(vinylpyrrolidone). Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:5994.

[11] A Kyrychenko, O.M Korsun, I.I Gabin, S.M Kovalenko, O.N Kalugin. tomistic Simulations of Coating of Silver Nanoparticles with Poly(vinylpyrrolidone) Oligomers: Effect of Oligomer Chain Length. Journal of Physical Chemistry C. 2015, 119:7888.

[12] B Donoeva, P.E de Jongh. Colloidal Au Catalyst Preparation: Selective Removal of Polyvinylpyrrolidone from Active Au Sites. ChemCatChem. 2018, 10 :989 –997.

[13] K Guillois, L Burel, A Tuel, V Caps. Gold-catalyzed aerobic epoxidation of trans-stilbene in methylcyclohexane. Part I: Design of a reference catalyst. Applied Catalysis A: General. 2012, 1-9:415– 416.

[14] J Turkevich, P.C Stevenson, J Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of the Faraday Society. 1951, 11:55–75.

[15] S Link, Z.L Wang, M.A El-Sayed. Alloy formation of gold-silver nanoparticlesand the dependence of the plasmon absorption on their composition. Journal of Physical Chemistry B. 1999, 103:3529–3533.

[16] J Piella, A Gónzalez-Febles, J Patarroyo, J Arbiol, N.G Bastús, V Puntes. Seeded-Growth Aqueous Synthesis of Colloidal-Stable Citrate-Stabilized Au/CeO_2 Hybrid Nanocrystals: Heterodimers, Core@Shell, and Clover- and Star-Like Structures. Chemistry of Materials. 2019, 31:7922–7932.

[17] F Kettemann, A Birnbaum, S Witte, M Wuithschick, N Pinna, R Kraehnert, K Rademann, J Polte. Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation. Chemistry of Materials. 2016, 28:4072-4081.

[18] S Kumar, K.S Gandhi, R Kumar. Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007, 46:3128-3136.

[19] E Agunloye, L Panariello, A Gavriilidis, L Mazzei. A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method. Chemical Engineering Science. 2018, 191:318-331.

[20] A Tanaka et al. Gold–titanium(IV) oxide plasmonic photocatalysts prepared by acolloid-photodeposition method: correlation between physical propertiesand photocatalytic activities. Langmuir. 2012, 28:13105–13111.

[21] H Yuzawa, T Yoshida, H Yoshida. Gold Nanoparticles on Titanium Oxide Effective for Photocatalytic Hydrogen Formation under Visible Light. Applied Catalysis B. 2012, 115:294−302.

[22] S Haq, W Rehman, M Waseem, R Javed, M-u-R Shahid, M Shahid. Effect of heating on the structural and optical properties of TiO2 nanoparticles: antibacterial activity. Applied Nanoscience. 2018, 8:11-18.

[23] C Zlotea, M Latroche. Role of nanoconfinement on hydrogen sorption properties of metal nanoparticles hybrids. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013, 439:117-130.

[24] W. Rasband, http://rsb.info.nih.gov/ij/.

[25] R Van Hardeveld, F Hartog. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. Surface Science. 1969, 15:189.
[26] S Brunauer, P.H Emmett, E Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 1938, 60:309–319.
[27] J Lin, X Sun, B Qin and T Yua. Improving the photocatalytic reduction of CO_2 to CO for TiO_2 hollow spheres through hybridization with a cobalt complex. RSC Advances. 2018, 8:20543
[28] Z.G Chai, Q Li, D.S Xu. Photocatalytic reduction of CO_2 to CO utilizing a stable and efficient hetero–homogeneous hybrid system. RSC Advances. 2014, 4:44991–44995.
[29] S Ali et al. Gas Phase Photocatalytic CO_2 Reduction, "A Brief Overview for Benchmarking". Catalysts. 2019, 9:727.

Chapitre 3 : Étude des matériaux monométalliques M/TiO_2 (M = Au, Pt, Pd, Ag, Cu)

Sommaire

3.1 PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PRESENCE D'H_2O SOUS IRRADIATION SOLAIRE 155

3.1.1 Etude de l'influence de la nature du métal vis-à-vis des performances photocatalytiques 155

3.1.1.1 Cas des métaux nobles : Au, Pt, Pd 157

3.1.1.2 Cas des métaux non-nobles : Ag, Cu 169

3.1.2 Etude de l'influence de la charge en métal vis-à-vis des performances photocatalytiques. 172

3.1.2.1 Matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2 173

3.1.2.2 Matériaux à base de nanoparticules de Pt déposées sur TiO_2 178

3.1.2.3 Matériaux à base de nanoparticules de Pd déposées sur TiO_2 185

3.1.3 Etude de l'influence des paramètres structuraux des matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2 vis-à-vis des performances photocatalytiques. 193

3.1.3.1 Influence d'une calcination post-dépôt : Contrôle de la résonance plasmonique 193

3.1.3.2 Influence de la taille des nanoparticules d'Au 202

3.1.3.3 Influence des paramètres structuraux du support de TiO_2 207

3.1.4 Étude du profil photocatalytique 217

3.1.4.1 Désactivation des matériaux 218

3.1.4.2 Hypothèse concernant la désactivation 221

3.1.4.3 Etude de l'influence des lacunes en oxygène 222

3.1.4.4 Régénération des composés 225

3.1.5 Conclusions 227

3.2 PHOTO-REDUCTION DU CO_2 EN PRESENCE D'H_2O SOUS IRRADIATION DE TYPE VISIBLE (420-900 NM) 228

3.2.1 Injection d'électrons chauds 229

3.2.1.1 Mise en évidence d'un effet plasmonique 229

3.2.1.2 Effet thermique vs effet d'injection d'électrons chauds 231

3.2.2 Paramètres influençant l'activité plasmonique 235

3.2.2.1 Influence de la charge en métal 235

3.2.2.2 Influence de la taille des nanoparticules 241

3.2.2.3 Influence de la structure du TiO_2. 246

3.2.3 Conclusion 250

3.3 CONCLUSION 252

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 255

L'étude de matériaux monométalliques M/TiO_2 (M= Au, Pt, Pd, Cu, Ag), composés de nanoparticules métalliques déposées sur TiO_2, constitue la première étape du projet. Elle a pour but de permettre d'acquérir des connaissances de référence sur l'influence du dépôt de particules sur un semi-conducteur de type TiO_2 sur la photo-réduction du CO_2 en phase gaz et ainsi d'identifier les leviers permettant d'améliorer son rendement. Dans ce chapitre nous nous attacherons notamment à mettre en œuvre et à étudier les effets résumés en partie 1.4.1 pouvant être induits par les nanoparticules métalliques.

Le TiO_2 étant un semi-conducteur qui n'absorbe que les photons de l'UV (< 400 nm), l'activité photocatalytique des matériaux monométalliques sous irradiation de type solaire incluant l'UV (300-900 nm) sera dans un premier temps étudiée. Dans une deuxième partie, la photo-réduction du CO_2 sous irradiation dite « visible » (420 -900 nm) uniquement, c'est-à-dire en coupant les UV et le début du visible sera abordée, afin de tirer profit d'un effet plasmonique spécifique : l'injection d'électrons chauds.

3.1 Photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation solaire

Dans cette première partie consacrée à l'étude de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm), les paramètres de structure influençant les performances du semi-conducteur TiO_2 de nos matériaux monométalliques M/TiO_2 seront étudiés. Le premier paramètre d'étude de cette partie est l'influence de la nature du métal M déposé sur TiO_2 sur la structure et les propriétés du matériau global ainsi que sur ses performances photocatalytiques. Dans un deuxième temps, l'accent sera mis sur l'impact de la teneur en métal de nos matériaux monométalliques Pt/TiO_2, Au/TiO_2 et Pd/TiO_2. On abordera dans la troisième sous-partie, l'influence des différents paramètres structuraux incluant la structure propre du TiO_2, celle des nanoparticules et l'interaction entre ces dernières. Finalement, dans la dernière sous-partie, nous décrirons plus en détail le profil de l'activité photocatalytique de nos matériaux lors de la photo-réduction dans nos conditions et les mécanismes pouvant être mis en jeu.

3.1.1 Etude de l'influence de la nature du métal vis-à-vis des performances photocatalytiques

Pour étudier l'influence de la nature en métal, différents matériaux M/TiO_2 ont été préparés en faisant varier le type des nanoparticules métalliques déposées à la surface du TiO_2 UV100 (Hombikat, Sachtleben, 100 % anatase, < 10 nm, >250$m^2.g^{-1}$). Des échantillons Au/TiO_2, composés à 0,5 % massique de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2, ont été préparés selon la méthode de synthèse colloïdale présentée en partie 2.1. Les analyses ICP-AES ont

permis de déterminer une teneur réelle en métal de 0,5 %pds et de confirmer le dépôt total de nanoparticules sur TiO_2 (tableau 3.1).

Néanmoins, cette synthèse n'a pas permis d'obtenir un dépôt avec un bon rendement dans le cas des autres métaux Pt, Pd, Ag et Cu. Une synthèse modifiée dans laquelle le précurseur métallique est déjà en contact avec le support lors de la réduction a donc été développée (conditions expérimentales détaillées à la partie 2.1). Elle a permis d'obtenir des rendements de dépôt plus élevés pour Pt, Pd, Cu dans le cas d'une teneur en métal visée de 0,5 %pds. Dans le cas de l'Ag, le rendement de dépôt étant d'environ 50 %, une teneur visée de 1 %pds a été visée (tableau 3.1). Pour ces deux types de synthèse, le réducteur et le solvant sont identiques tout comme leur quantité introduite, seul l'ordre d'ajout des réactifs est modifié ainsi que le type de précurseur qui varie en fonction du métal étudié. En effet, pour la synthèse par imprégnation-réduction (Imp-red) le précurseur et le support sont directement mélangés ensemble en amont de la réduction alors que pour la synthèse par dépôt colloïdal, le support est ajouté après la réduction du précurseur. La teneur réelle de métal en µmol est également reportée dans le tableau 3.1, ce qui permet de remarquer que le nombre d'atomes varie du simple au triple entre les différents métaux. Notamment, on obtient une teneur molaire de Pd deux fois plus importante que pour Au ou Pt.

Tableau 3.1 : Récapitulatif des méthodes de synthèses utilisées, des teneurs en métal visées et des teneurs en métal réelles obtenues par ICP-AES pour chaque échantillon.

Echantillon	Méthode de synthèse / précurseur	Teneur visée en métal (%pds)	Teneur réelle en métal (%pds)	Teneur réelle molaire (µmol)
Au/TiO_2	Dépôt colloïdal / $HAuCl_4$	0,5	0,5	25,3
Pt/TiO_2	Imprégnation-réduction / H_2PtCl_6	0,5	0,4	20,5
Pd/TiO_2	Imprégnation-réduction / $NaPdCl_4$	0,5	0,5	47,0
Ag/TiO_2	Imprégnation-réduction / $AgNO_3$	1,0	0,6	55,6
Cu/TiO_2	Imprégnation-réduction / $CuNO_3$	0,5	0,5	78,7

Lors de la synthèse des matériaux Ag/TiO_2 et Cu/TiO_2, la poudre obtenue après filtration et séchage est blanche alors que les mélanges obtenus pendant la synthèse juste après la réduction présentent une couleur jaune pâle et bleutée, respectivement. Cela indique que les nanoparticules métalliques formées ne sont pas très stables et se sont rapidement réoxydées lors des étapes finales de la synthèse. L'étude de ces deux matériaux a donc été séparée de l'étude de ceux à base d'Au, de Pt et de Pd.

3.1.1.1 Cas des métaux nobles : Au, Pt, Pd

I. Paramètres structuraux des matériaux

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales des matériaux pour lesquels les nanoparticules métalliques sont supposées stables en fin de synthèse, soit les matériaux Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2 et Pd(0,5%)/TiO_2. Pour que l'étude de l'influence de la nature du métal sur l'activité photocatalytique soit optimale, il faut que tous les autres paramètres soient constants, notamment les paramètres structuraux des matériaux. Différents paramètres cruciaux ont donc été étudiés comme la surface BET, la taille des cristallites de TiO_2 et la taille des nanoparticules métalliques des matériaux.

Microscopie électronique en transmission (MET)

La taille moyenne des nanoparticules métalliques déposées sur TiO_2 a été obtenue par analyse statistique d'images MET (figure 3.1).

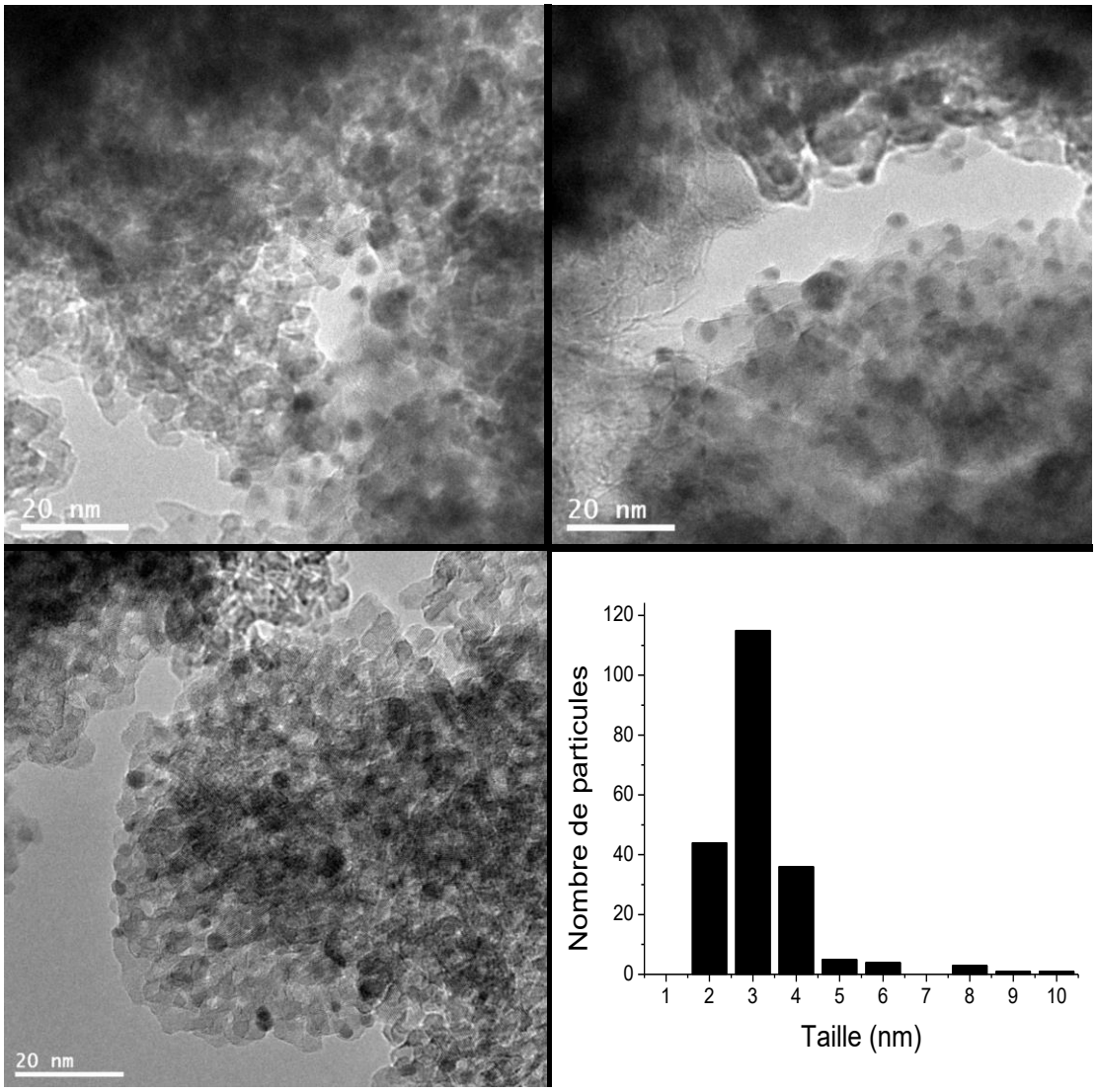


Figure 3.1 : Images MET et distribution de tailles de Au(0,5%)/TiO_2.

On voit par différence de contraste, les nanoparticules d'Au qui apparaissent plus sombres dans les zones où le TiO_2 est peu agrégé. Le diagramme de distribution de tailles issu de l'exploitation des images MET montre une certaine monodispersité de la taille des nanoparticules d'Au autour de 3 nm. La taille moyenne calculée sur plus de 200 nanoparticules est de 3,2 ± 1,1 nm. Ces résultats obtenus par la réduction de $HAuCl_4$ par $NaBH_4$ sans utiliser d'agent stabilisant (synthèse colloïdale, partie 2.1.1.1) viennent confirmer le rôle des ions BH_4^- et Na^+ dans la stabilisation des nanoparticules d'Au lors de leur formation[1].

La figure 3.2 montre les images MET du matériau Pt(0,4%)/TiO_2 ainsi que le diagramme de distribution de tailles de des nanoparticules de Pt. On voit une distribution légèrement plus resserrée autour de 2-3 nm avec une taille moyenne calculée de 2,5 ± 0,7 nm. Le matériau Pt(0,4%)/TiO_2 a été préparé en utilisant également le réducteur $NaBH_4$ (synthèse ImpRed, partie 2.1.1.2), il semblerait donc que le rôle stabilisateur des ions issus de ce dernier soit également efficace dans le cas du Pt. L'échantillon Pd(0,5%)/TiO_2 n'a pas été observé par MET. Néanmoins, le protocole de synthèse étant proche de celui du Pt, on suppose une répartition en taille similaire.

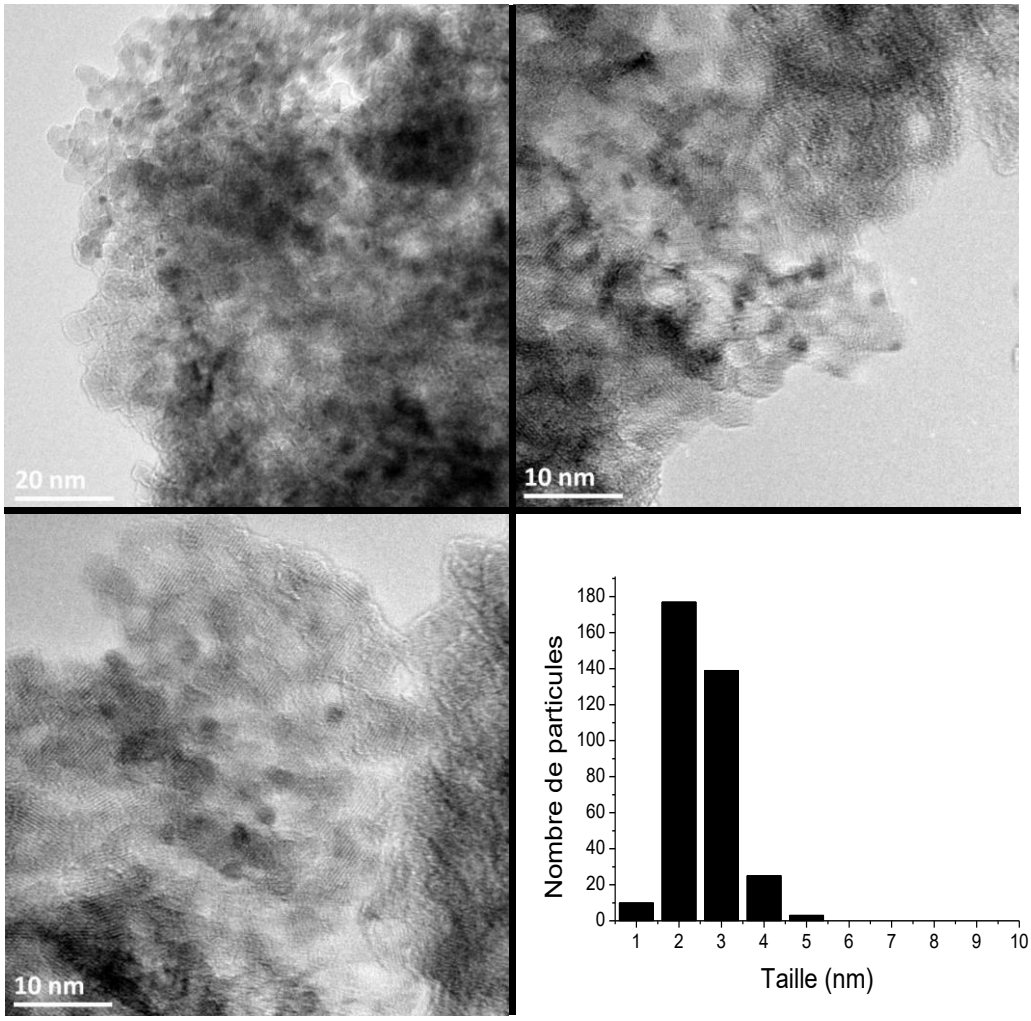


Figure 3.2 : Images MET et distribution de tailles de Pt(0,4%)/TiO_2.

Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (voir partie 2.2.4) pour étudier leurs structures cristallines et avoir accès à la taille des cristallites de TiO_2 grâce à la formule de Debye-Scherrer. Les diffractogrammes obtenus (figures 3.3) sont identiques pour tous les échantillons et montrent des pics de diffraction caractéristiques de la structure anatase. On retrouve notamment le pic intense de la face cristalline anatase (101) à 25,6°. Le pic observé à 38,1° semble moins bien défini et élargi, il s'agit en fait de la combinaison des pics (103), (004) et (112) de l'anatase qui devraient sortir vers 36,9°, 37,8° et 38,5°, respectivement, d'après la littérature[2]. Les pics étant proches, dans le cas de matériaux peu cristallisés et possédant des cristallites de petite taille, on obtient un seul pic élargi. A 2θ égal à 48,2°, on observe le pic du plan (200) de la phase cristalline anatase. Enfin, le dernier pic large centré vers 55° correspond quant à lui à la contribution des pics (105) et (211) de l'anatase qui apparaissent normalement à 53,8° et 55,0°, respectivement. Aucun pic de la phase rutile[3] n'a été détecté dans nos matériaux, ce qui confirme que le TiO_2 de l'ensemble de nos échantillons n'est constitué que d'une seule et unique phase cristalline : l'anatase. Ce résultat était plutôt attendu, en effet, le seul traitement thermique que subissent les échantillons est à 100 °C (température de séchage) on n'observe donc pas de transition de phase. Enfin, les pics de diffraction des nanoparticules métalliques présentent en faibles proportions dans les échantillons, ne sont pas observables.

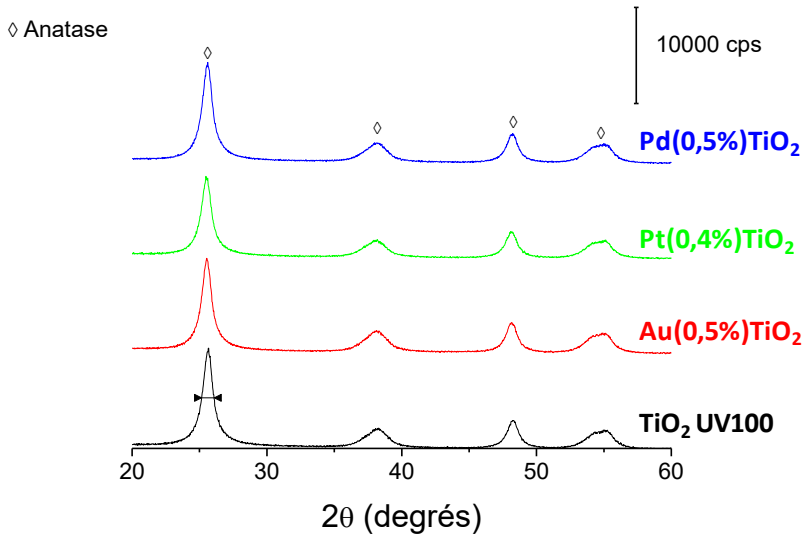


Figure 3.3 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, et Pd(0,5%)/TiO_2 ainsi que du TiO_2 UV100 seul.

Pour calculer la taille moyenne des cristallites de TiO_2 dans nos échantillons, nous avons utilisé le pic le plus intense, c'est-à-dire le pic (101). En utilisant la largeur à mi-hauteur h du pic de diffraction, représentée sur le diffractogramme du TiO_2 (figure 3), on calcule la taille t des cristallites grâce à la formule de Debye-Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{h \cdot \cos\theta}$$

Avec h, la largeur du pic à mi-hauteur, k, le facteur de correction égal à 0,89 et λ, la longueur d'onde de l'onde incidente égale à 0,154 nm dans le cas de notre appareillage. Enfin, θ représente la moitié de la déviation de l'onde, c'est-à-dire la moitié de la position du pic sur le diffractogramme et est exprimé en radian, tout comme h.

Ce calcul pour le TiO_2 UV100 seul donne une taille moyenne de cristallites de 8,9 nm, ce qui est cohérent avec les pics élargis observés. Il est également intéressant de noter que cette valeur est proche de la taille moyenne des nanoparticules de TiO_2 de 8 nm annoncée par le fabriquant. Pour les échantillons à base d'Au, de Pt et de Pd, les tailles moyennes des cristallites de TiO_2 obtenues sont 9,1, 9,2 et 8,9 nm, respectivement, ce qui signifie qu'elles ne sont pas affectées par la méthode de dépôt des nanoparticules métalliques et l'utilisation de précurseurs acides ($HAuCl_4$ H_2PtCl_6).

Surface / Porosité

En traçant les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (voir partie 2.2.3 pour la technique), nous avons eu accès à la surface BET et aux paramètres de porosité des matériaux. Les résultats obtenus pour les échantillons étudiés sont présentés sur la figure 3.4. On peut voir que l'ajout des métaux sur TiO_2 fait légèrement diminuer la surface BET du matériau global qui se situe à 300 $m^2.g^{-1}$ comparée au 380 $m^2.g^{-1}$ pour le TiO_2 UV100 seul. Ceci a déjà été observé dans la littérature dans le cas du dépôt de différents métaux sur TiO_2[4,5]. La même tendance est observée pour le volume poreux total, cette diminution du volume poreux après dépôt des métaux pourrait donc expliquer la perte de surface BET.

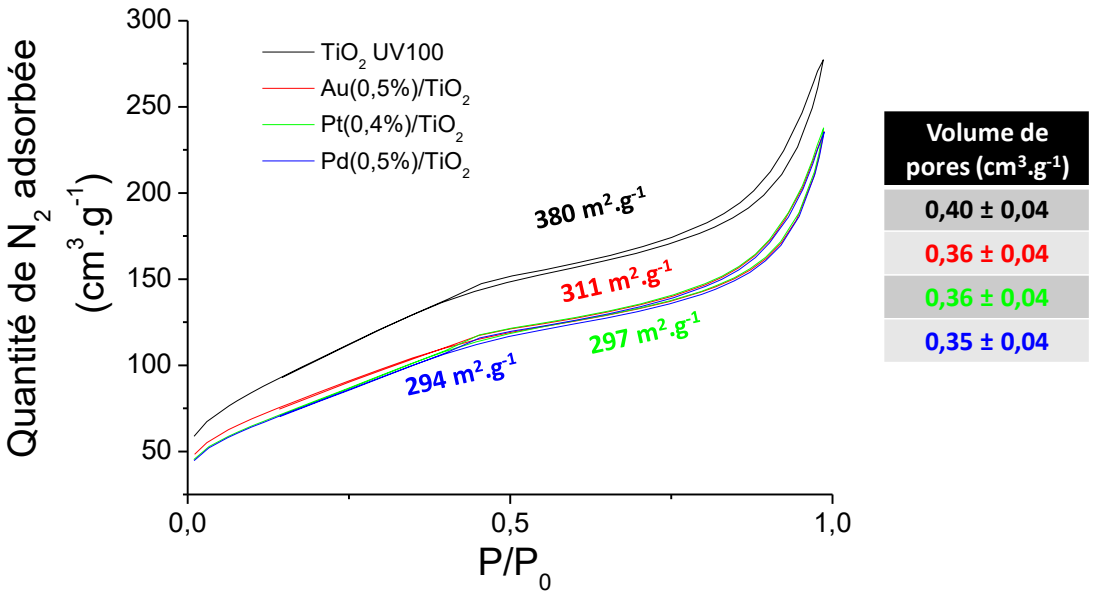


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés pour les échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Cette baisse du volume poreux et de la surface BET pourrait être attribuée au bouchage des pores du TiO_2 par les nanoparticules métalliques. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la distribution des pores de chacun des matériaux, via la méthode BJH (figure 3.5), à partir des isothermes de désorption du N_2 ci-dessus. Ces courbes nous ont permis de remarquer que le TiO_2 possède deux populations de mésopores : une de taille moyenne vers 25 nm et des plus petits de l'ordre de la taille moyenne des nanoparticules métalliques de Au, Pt ou Pd déposé sur TiO_2. En effet, en zoomant sur le début des courbes on peut distinguer la présence de pores dans la gamme 2-4 nm dont les volumes diminuent également lors de l'ajout de métal. Cela laisse supposer que certaines nanoparticules métalliques sont insérées dans les pores du TiO_2 ou à l'entrée, réduisant *de facto* le volume des petits mésopores et la surface BET du matériau. Finalement, il a été montré qu'en moyenne les nanoparticules d'Au (3,2 ± 1,1 nm) sont plus grosses que celle de Pt (2,5 ± 0,7 nm) et, cela expliquerait donc le fait que les nanoparticules d'Au bouchent l'ensemble des pores de la gamme 2-4 nm alors que les nanoparticules de Pt et de Pd n'affectent que les très petits pores (< 3 nm).

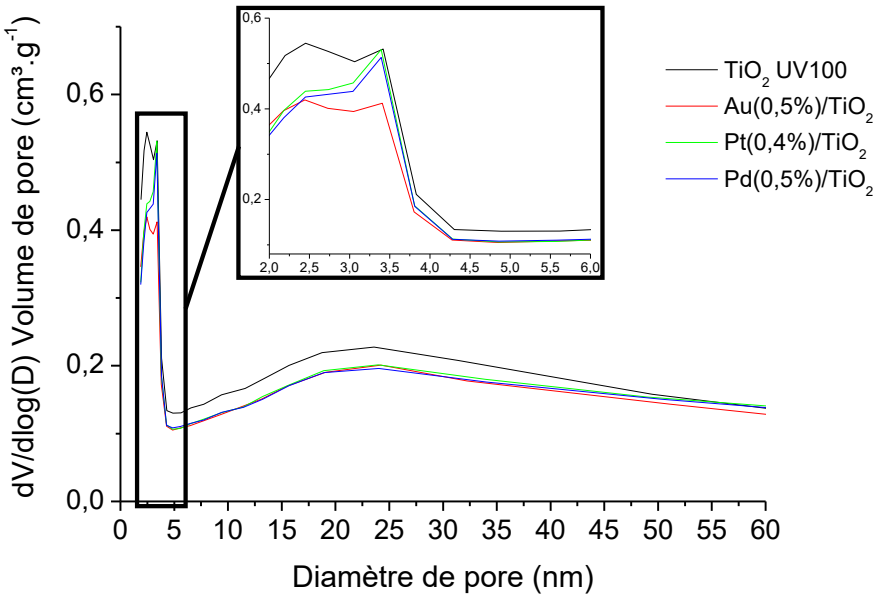


Figure 3.5 : Distributions de pores calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Pour conclure, la taille des nanoparticules métalliques, la structure et la taille des cristallites de TiO_2 ainsi que la surface BET et la porosité des échantillons préparés ont été déterminées pour chaque échantillon et sont rassemblées dans le tableau 3.2. La taille moyenne des nanoparticules métalliques est de 2-3 nm. De plus, l'ajout de métal ne modifie ni la structure cristalline du TiO_2, ni la taille moyenne des cristallites de TiO_2 (≈9 nm). Néanmoins, cela diminue légèrement la surface BET du matériau global du fait d'un léger remplissage ou bouchage des pores du TiO_2 qui ne semble pas dépendant de la nature du métal déposé. En effet, les matériaux composés de nanoparticules métalliques possèdent une surface BET similaire autour de 300 $m^2.g^{-1}$. Finalement, ces résultats

montrent que les paramètres structuraux étudiés sont similaires pour nos matériaux, on peut donc s'en affranchir pour étudier exclusivement l'influence du métal sur les performances photocatalytiques. Il faut néanmoins se rappeler, que le Pd étant plus léger que l'Au et le Pt et les rayons atomique étant similaires, on aurait 2 fois plus de nanoparticules de Pd que d'Au ou de Pt à iso-taille de nanoparticules et à iso-masse de métal.

Tableau 3.2 : Récapitulatif des surfaces BET, des tailles moyennes de cristallites de TiO_2 (obtenues par DRX) et des tailles moyennes de nanoparticules métalliques (obtenues par analyse statistique d'images MET) des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Echantillon	Morphologie du TiO_2				Morphologie du métal
	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)	Structure cristalline	Taille moyenne des cristallites de TiO_2 (nm)	Taille moyenne des nanoparticules métalliques (nm)
TiO_2 UV100	380	0,40	100% Anatase	8,9	/
Au(0,5%)/TiO_2	311	0,36	100% Anatase	9,1	3,2 ± 1,1
Pt(0,4%)/TiO_2	297	0,36	100% Anatase	9,2	2,5 ± 0,7
Pd(0,5%)/TiO_2	294	0,35	100% Anatase	8,9	n.d.

II. Résultats photocatalytiques

Les matériaux ont été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire selon les conditions décrites en partie 2.3.2. Pour l'étude des réactions photocatalytiques, il est intéressant de ramener les grandeurs calculées au nombre d'électrons nécessaires à la formation de chacun des produits, c'est-à-dire 2 pour H_2 et 8 pour CH_4. Nous avons ainsi calculé la **production électronique** (voire partie 2.3.2.2), exprimant le nombre de mole d'électrons photo-générés ayant réagi pour former H_2 ou CH_4 en fonction du temps et de la masse de photocatalyseur. De plus, si on fait intervenir le nombre d'électrons nécessaires pour la formation de chaque produit dans le calcul de la sélectivité, on obtient la **sélectivité électronique** (voir partie 2.3.2.2).

La production électronique et la sélectivité électronique en CH_4 des matériaux à base d'Au, de Pt ou de Pd ainsi que du TiO_2 UV100 sont présentées sur la figure 3.7. On s'aperçoit que le matériau Pt(0,4%)/TiO_2 (582 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$) est 2 fois plus performant que le matériaux Au(0,5)/TiO_2 (260 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$), lui-même 15 fois plus performant que le TiO_2 seul (18 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$). De plus, il semblerait que les performances de Pd(0,5%)/TiO_2 (494 µmole-.$h^{-1}.g^{-1}$) soient légèrement inférieures à celles de Pt(0,4%)/TiO_2, notamment si on tient compte du fait que la charge en Pt est légèrement plus faible que la charge en Pd. Concernant la sélectivité électronique en CH_4, elle est exacerbée après ajout de métal. On obtient notamment une sélectivité électronique en CH_4 de 96 % dans le cas de Pd(0,5%)/TiO_2 et 84 % pour Pt(0,4%)/TiO_2.

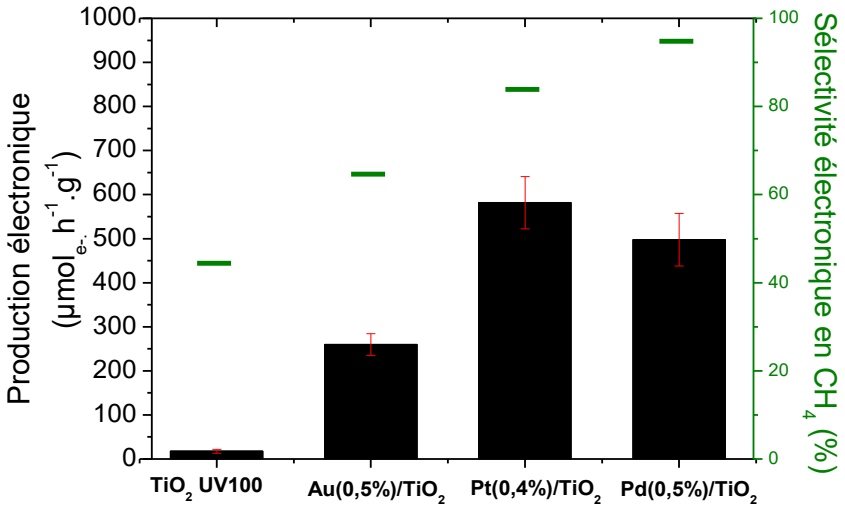


Figure 3.7 : Production électronique et sélectivité électronique en CH_4 des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul sous irradiation solaire (300-900nm).

Les **vitesses de production moyenne** de CH_4 et de H_2 sur 10h de test (voir partie 2.3.2.2 pour le calcul) obtenues pour les échantillons à base de métaux nobles (Au, Pt, Pd) et pour TiO_2 UV100 seul sont présentés sur la figure 3.6.

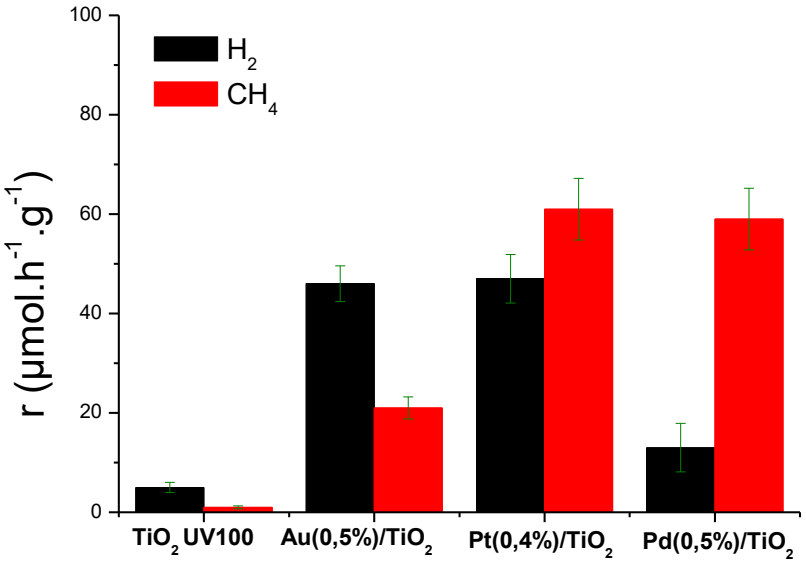


Figure 3.6 : Vitesses de production moyenne de H_2 et CH_4 des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul obtenues sous irradiation dite solaire (300-900 nm) sur 10h de test.

Pour TiO_2 UV100 seul, on observe des productions moyennes de H_2 et de CH_4 de 5 et 1 µmol.h^{-1}.g^{-1}, respectivement. Lors de l'ajout de nanoparticules métalliques, les productions photocatalytiques sont largement

exacerbées. Au(0,5%)/TiO_2 produit 46 et 21 µmol.h^{-1}.g^{-1} de H_2 et de CH_4, respectivement, soit 9 fois plus de H_2 et 21 fois plus de CH_4 que pour TiO_2 UV100 seul. Pt(0,4%)/TiO_2 produit aussi 9 fois plus de H_2 (47 µmol.h^{-1}.g^{-1}) que TiO_2, mais surtout 61 µmol.h^{-1}.g^{-1} de CH_4, soit environ 3 fois plus que Au(0,5%)/TiO_2 ce qui est la plus haute production en CH_4 enregistrée. L'échantillon Pd(0,5%) quant à lui produit 11 µmol.h^{-1}.g^{-1} de H_2, soit presque 4 fois moins que les échantillons à base d'Au et de Pt. Cependant, il produit 59 µmol.h^{-1}.g^{-1} de CH_4 soit environ 3 fois plus que Au(0,5%)/TiO_2. Ces données confirment la tendance observée précédemment concernant la sélectivité en CH_4. On obtient, 16 %, 31 %, 56 % et 87 % de sélectivité en CH_4, qui est notre produit d'intérêt, pour TiO_2 seul, Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2 et Pd(0,5%)/TiO_2, respectivement.

III. Effet de trappe à électrons

Pour trouver une explication aux différences de performances photocatalytiques et de sélectivités observées, il faut chercher du côté des effets pouvant être induits par la présence de nanoparticules, et notamment l'effet de trappe à électrons. Comme nous l'avons vu au cours du premier chapitre (partie 1.1.2.1), cet effet dépend du travail de sortie (W) des nanoparticules métalliques et du semi-conducteur. En effet si le travail de sortie du métal est supérieur à celle du semi-conducteur, lors du contact, les électrons du semi-conducteur vont migrer vers le métal jusqu'à alignement du niveau de Fermi et créer une barrière de Schottky[6]. On tirerait ainsi profit du même principe qu'une jonction p-n[7] car la migration des électrons entrainerait l'accumulation à la jonction de trous du côté du semi-conducteur et d'électrons du côté du métal. Il y aurait alors création d'une zone de déplétion et d'un champ électrique dans cette zone. Ainsi lors de l'arrachement d'un électron à la matrice par un photon, l'effet exercé par ce champ électrique permettrait de séparer plus efficacement les électrons et les trous. La nanoparticule par son contact avec le semi-conducteur pourrait ainsi induire une meilleure utilisation des charges photo-générées[8], ce qui constitue un enjeu majeur pour les réactions photocatalytiques.

Pour mesurer le travail de sortie, une technique très utilisée est la microscopie à potentiel de surface également connue sous le nom de microscopie à force de sonde Kelvin (Kelvin probe force microscopy, KPFM)[9]. Il est également possible de déterminer W grâce à des techniques basées sur l'émission thermo-ionique[10] ou la photoémission comme par exemple la spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS pour « X-ray Photoelectron Spectroscopy ») couplée à la spectrométrie photo-électronique UV (UPS pour « Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy »)[11,12]. Ainsi dans la littérature il est possible de trouver les valeurs des W du TiO_2 et des métaux dans certaines conditions. Pour le TiO_2 de phase cristalline anatase, une étude menée par XPS et UPS a permis de déterminer un travail de sortie égal à 4,6 eV[13] pour des particules de 9 nm. Une étude plus récente menée par XPS et UPS également, a permis de déterminer les W de différentes faces cristallines du TiO_2 anatase[14]. La valeur moyenne obtenue pour des échantillons non traités est de 4,61 ± 0,09 eV. On est donc en accord avec la valeur précédente et on peut ainsi estimer que le travail de sortie dans notre est cas est de **4,6 ± 0,1 eV.**

Connaissant la valeur du travail de sortie (W) du TiO_2, si on arrive à déterminer les valeurs de celles des métaux, on pourrait étudier l'activité en fonction du travail de sortie du métal. W peut varier avec la taille de la particule et la face exposée[15]. De plus, dans le cas de nanoparticules métalliques, le dépôt sur un support peut faire varier le travail de sortie du fait des interactions résultantes[16], ce qui rend leur mesure particulièrement difficile. Néanmoins, une étude dans laquelle des ilots de Pd sont déposés sur du graphite pyrolytique hautement orienté et analysé en KPFM a permis de déterminer le W de Pd[17]. La valeur obtenue pour des nanoparticules de Pd d'un diamètre de quelques nanomètres est de **5,7 ± 0,1 eV**, on se réfèrera donc à cette valeur. Dans le cas de l'Au, une étude[18] a montré une diminution du travail de sortie dans un composite d'oxyde de graphène et d'Au de 5,74 eV à 5,35 eV lorsque la taille des nanoparticules d'Au diminiue de 40 à 5 nm. On pourrait se référer à la valeur de 5,35 eV, néanmoins, l'impact du support n'est pas discuté. On se référera donc à la valeur de l'Au bulk de 5,0 eV[19,20] en ajoutant une incertitude pour ainsi prendre en compte la valeur **5,0 ± 0,3 eV** dans notre cas. Enfin, concernant les nanoparticules de Pt, une étude a montré l'influence de la taille sur W[21]. Les auteurs ont obtenu des W de 4,98 ± 0,05, 5,40 ± 0,06 et 5,95 ± 0,08 eV pour des nanoparticules de Pt de 0,5, 1,3 et 1,8 nm, respectivement. Dans notre cas les nanoparticules métalliques sont de l'ordre de 2-3 nm, on se réfèrera donc à la valeur obtenue pour une taille de 1,8 nm en élargissant l'incertitude. On considèrera donc dans notre cas que le travail de sortie des nanoparticules de Pt vaut **6,0 ± 0,2 eV**.

D'après la littérature, pour tous les métaux étudiés ici, on a $W_M > W_{TiO2}$, l'effet de trappe à électrons pourrait donc expliquer l'augmentation des performances photocatalytiques lors du dépôt de métal sur TiO_2. Ceci pourrait également expliquer l'augmentation significative de la sélectivité lors de l'ajout de métal. La création d'une zone d'accumulation de charges à l'interface M-TiO_2 pourrait favoriser les réactions multiélectroniques et donc la formation de CH_4. Pour étudier l'influence du travail de sortie W, il parait intéressant de calculer la différence W_M-W_{TiO_2} rendant compte de la supériorité de W_M par rapport à W_{TiO_2}. La figure 3.8 présente la production électronique r_{e-} en fonction de la différence W_M-W_{TiO_2} et montre clairement l'influence du travail de sortie du métal couplé à TiO_2 sur l'activité photocatalytique. Plus la W_M (et donc la différence W_M-W_{TiO2}) est élevée, plus la production électronique des matériaux est importante. Il est intéressant de noter que l'évolution de la production électronique en fonction de la différence W_M-W_{TiO2} à un comportement monotone croissant.

En résumé, plus W_M est grand, plus la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi du métal et du TiO_2 est élevée et plus l'activité photocatalytique est importante. On peut logiquement supposer que cela est dû à un meilleur effet de trappe a électrons. En effet, lors du contact et de la mise à l'équilibre des niveaux de Fermi $E_{F,M}$ et $E_{F,TiO2}$, plus la différence initiale est grande plus le nombre d'électrons transférés du TiO_2 vers le métal est grand. On peut ainsi imaginer que l'accumulation de charge à l'interface M-TiO_2 est alors plus important et la barrière de Schottky résultante également, ce qui donne lieu à la création d'un champ électrique plus intense et donc à une meilleure séparation des charges. Ceci va également dans le sens des sélectivités en CH_4 obtenues pour chaque

échantillon. Dans le cas où W_M est très grand devant W_{TiO2} comme c'est le cas pour Pt et Pd, on observe une très grande sélectivité électronique en CH_4 qui pourrait s'expliquer par une accumulation de charges beaucoup plus importante à l'interface M-TiO_2 favorisant l'apport des 8 électrons pour la formation de CH_4.

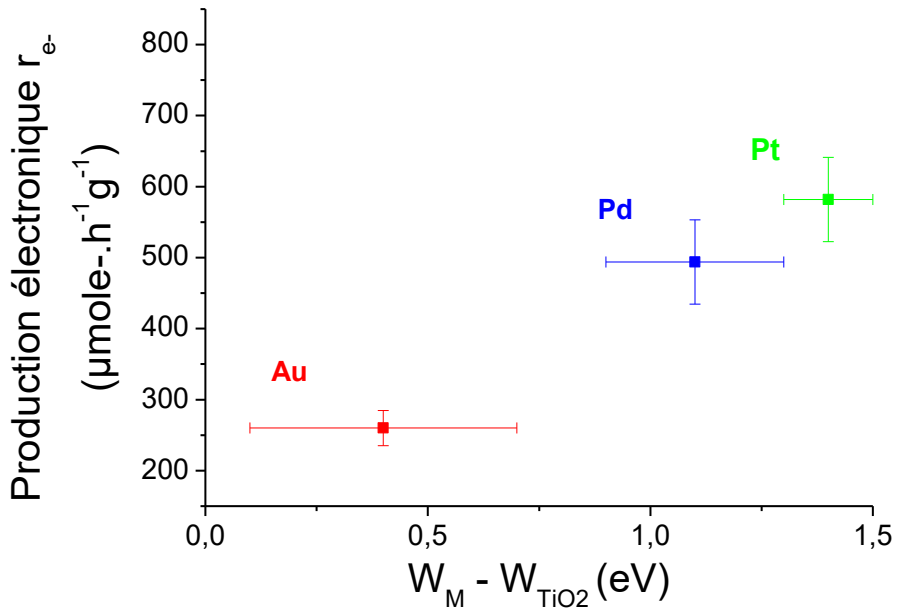


Figure 3.8 : Production électronique moyenne sur 10h de test en fonction de la différence (W_M-W_{TiO2}) entre le travail de sortie W_M du métal et le travail de sortiel W_{TiO2} de TiO_2. Le carré rouge correspond à Au(0,5%)/TiO_2, le bleu à Pd(0,5%)/TiO_2 et le vert à Pt(0,4%)/TiO_2.

IV. Effet plasmonique : intensification du champ

Un autre effet pourrait venir s'additionner à l'effet de trappe à électrons pour expliquer les différences d'activité photocatalytique et de sélectivité vis-à-vis de la photo-réduction sous irradiation solaire. Il s'agit de l'effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1) qui pourrait permettre une exacerbation de l'absorption du nombre de photons par le semi-conducteur. Dans le cas de l'Au, la position de la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) des nanoparticules est bien référencée et dans le cas d'une nanoparticule d'environ 3 nm, elle se situe vers 520-530 nm[22,23]. On ne s'attend donc pas à un effet d'intensification du champ proche dans le cas des matériaux Au/TiO_2 puisque TiO_2 n'absorbe que les longueurs d'ondes inférieures à 410 nm.

Cependant d'après la littérature, dans le cas de Pt et Pd, les RPSL des nanoparticules d'environ 10 nm seules se situeraient vers 265 et 280 nm, respectivement[24]. Il a cependant été montré que la RPSL peut être déplacée vers les longueurs d'ondes plus grandes dans le cas d'une distribution de taille très large (10-200 nm) de nanoparticules de Pd[25] ou, dans le cas de nanoparticules de Pt (<10 nm) supportées[26]. Il peut donc être envisageable que pour nos matériaux Pt(0,4%)/TiO_2 et Pd(0,5%)/TiO_2, la RPSL des nanoparticules métalliques soit déplacée. Cependant, comme le montre la figure 3.9, il n'est pas possible d'observer le maximum de la résonance des nanoparticules de

Pt ou de Pd, masquée par l'absorption du TiO_2. Un résidu d'absorption est visible après 410 nm mais aucun pic n'est discernable.

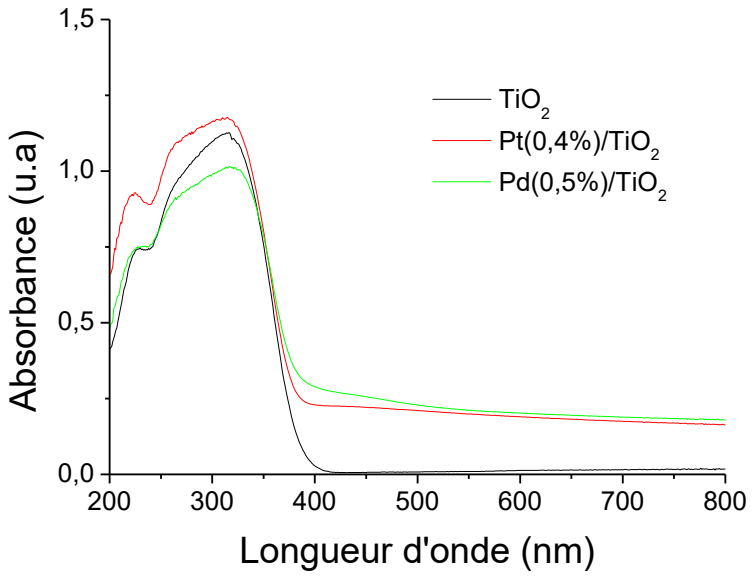


Figure 3.9 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 seul.

Pour pouvoir observer la RPSL des nanoparticules de Pt ou Pd déposées sur TiO_2, il faudrait pouvoir exciter et observer le plasmon localement, à l'échelle d'une nanoparticule. Ceci pourrait être réalisé grâce à une technique relativement nouvelle, appelée cartographie de plasmon (« plasmon-mapping »)[17]. Elle consiste à coupler la microscopie électronique en transmission à haute résolution avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons[28], afin d'observer les plasmons à l'échelle de nanostructures d'une dizaine de nanomètres.

Malheureusement, cette technique n'a pas pu être utilisée dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, une autre méthode a été utilisée afin d'avoir une idée plus précise de la RPSL des nanoparticules de Pt et de Pd déposées sur TiO_2. Un composé Au/Al_2O_3 a été préparé par synthèse colloïdale (partie 2.1.1.1) en remplaçant simplement le TiO_2 par Al_2O_3 et en augmentant le temps de dépôt à 1h pour obtenir un rendement de dépôt total. Ses propriétés optiques ont été comparées à son analogue Au/TiO_2 (figure 3.67, partie 3.2.1.2) et, les résultats montrent des propriétés similaires et notamment des positions de RPSL quasiment identiques à 526 et 529 nm, respectivement. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que la taille des nanoparticules obtenue est similaire, cette partie sera détaillée par la suite (partie 3.2). En partant de ce constat, nous avons supposé que ce serait également le cas pour Pt et Pd, nous avons donc préparé des matériaux Pt(0,5%)/Al_2O_3 et Pd(0,5%)/Al_2O_3 en remplaçant simplement TiO_2 par Al_2O_3 dans la synthèse Imp-Red (partie 2.1.1.2). Les rendements de dépôt obtenus sont totaux sans modifier le temps de synthèse. Les propriétés optiques de ces matériaux à base d'Al_2O_3 sont présentées sur la figure 3.10.

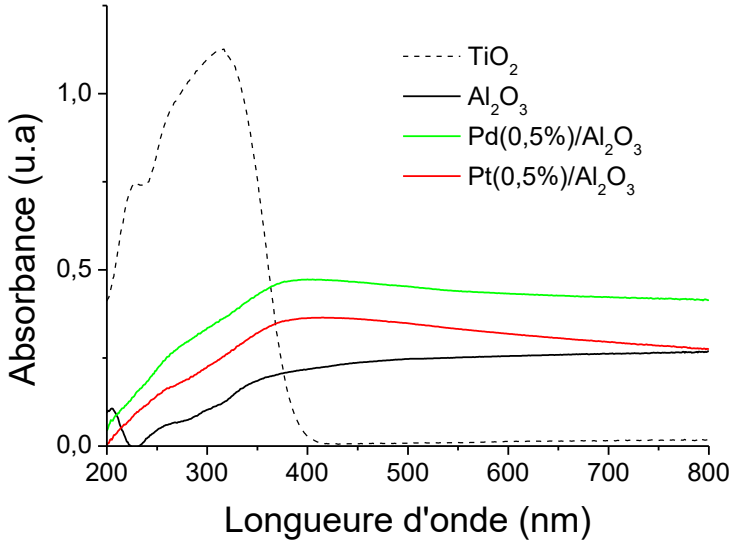


Figure 3.10 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pt(0,5%)/Al_2O_3, Pd(0,5%)/Al_2O_3, Al_2O_3 seul et de TiO_2 seul.

Les spectres des matériaux contenant Pd et Pt sont légèrement différents du spectre d'Al_2O_3, et notamment dans les longueurs d'ondes faibles, entre 300 et 400 nm. On peut deviner des pics pour les échantillons Pt(0,4%)/Al_2O_3 et Pd(0,5%)/Al_2O_3 vers 360-380 nm. En effet, les signaux obtenus pour les échantillons à base de Pt et Pd sont en légère décroissance après 400 nm alors que celui d'Al_2O_3 seul croît légèrement. Néanmoins, ces pics sont très mal définis, ce qui pourrait être expliqué par la faible teneur en métal des échantillons mise en évidence plus loin dans ce manuscrit (3.1.2).

Si on admet que les pics observés sur les matériaux à base d'Al_2O_3 correspondent aux RPSL des nanoparticules de Pt et Pd, on peut alors par la suite supposer que ces RPSL sont similaires pour les matériaux à base de TiO_2. Il est alors possible que le phénomène plasmonique d'intensification du champ proche existe dans les matériaux Pt/TiO_2 et Pd/TiO_2 puisqu'il y a superposition entre la RPSL des métaux et la gamme d'absorbance du TiO_2. L'absorption du TiO_2 serait exacerbée grâce à la résonance des nanoparticules ce qui pourrait expliquer en partie les performances photocatalytiques beaucoup plus élevées des matériaux à base de Pt et Pd comparées à celles des matériaux à base d'Au et de TiO_2 seul.

Pour mettre en évidence et quantifier le gain d'activité dû à ce phénomène d'intensification du champ proche, il faudrait tester les matériaux en photo-réduction du CO_2 en faisant varier la gamme de longueur d'ondes de la source d'irradiation le plus finement possible avec des filtres par exemple ou via l'utilisation de laser. On pourrait ainsi tracer l'activité photocatalytique en fonction de la longueur d'onde irradiée aussi appelé spectre d'action. Si un maximum d'activité est obtenu dans la gamme de résonance des nanoparticules de Pt ou de Pd, on

aura mis en évidence de façon certaine le phénomène d'intensification du champ. En comparant ensuite l'activité photocatalytique dans la gamme de la RPSL des métaux et l'activité hors de cette gamme, on pourrait ainsi quantifier le gain d'activité dû à ce phénomène. Cependant, ceci n'a pas pu être effectué durant cette thèse par manque de matériels adéquats pour l'obtention des gammes d'irradiations fines.

3.1.1.2 Cas des métaux non-nobles : Ag, Cu

Les nanoparticules d'Ag ou de Cu des matériaux Ag/TiO_2 et Cu/TiO_2 étant *a priori* oxydées au moins superficiellement en fin de synthèse, ils font l'objet d'une étude à part. Premièrement, les couleurs blanches des poudres obtenues en fin de synthèse, très similaires à celles du TiO_2 seul, laissent penser que le rendement de dépôt de nanoparticules d'Ag ou de Cu est très faible. Cependant, les analyses ICP-AES indiquent des rendements de dépôt de 100 % et 60 % dans le cas de Cu et d'Ag, respectivement (tableau 3.1). En présence de nanoparticules métalliques, le matériau Ag/TiO_2[29] serait légèrement jaunâtre du fait de sa RPSL vers 420 nm[30]. Dans le cas du matériaux Cu/TiO_2, la RPSL des nanoparticules seules se situant autour de 620 nm dans la littérature[31,32], on pourrait s'attendre à une teinte bleutée. Il semblerait donc que d'autres espèces, telles que des oxydes d'Ag et de Cu, se soient formées au contact du TiO_2, même si aucune coloration caractéristique n'est visible. Ces composés n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée par manque de temps, néanmoins, les performances photocatalytiques et les propriétés optiques ont été étudiées.

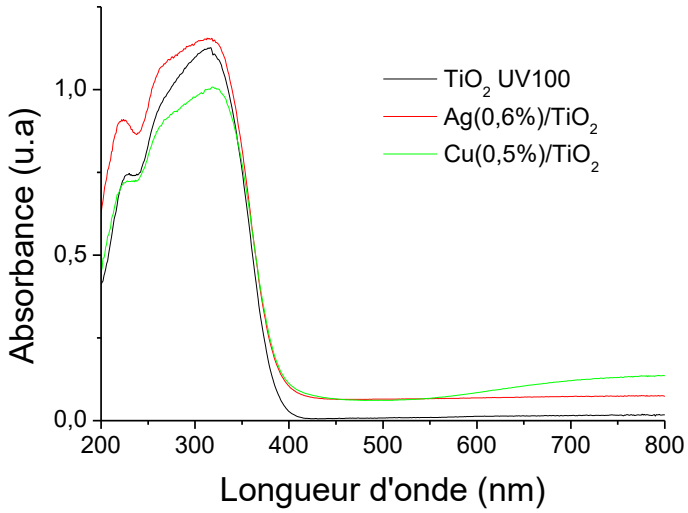


Figure 3.11 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Ag(0,6%)/TiO_2, Cu(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 seul.

L'étude des propriétés optiques des matériaux est un bon moyen pour vérifier rapidement la présence de nanoparticules métalliques dans ces composés, à condition qu'elles soient présentes en quantité suffisante. La figure 3.11 montre que pour l'échantillon Ag(0,6%)/TiO_2, aucune résonance plasmonique n'est discernable. Aucune autre absorption n'est détectée pouvant attester de la présence d'oxydes d'argent. Cependant, il est possible que

ces absorptions soient dissimulées par l'absorption du TiO_2 car d'après la littérature, AgO absorberait vers 380 nm[33] et Ag_2O vers 350 nm[34], ou que les oxydes soient présents en quantité trop faible. Dans le cas de Cu(0 ,5%)/TiO_2, on distingue bien une légère absorption qui début à 600 nm et se poursuit au-delà de 800 nm. Ceci pourrait correspondre au signal de la RPSL, certes mal défini, des nanoparticules métalliques de Cu qui aurait été décalée vers des longueurs d'ondes plus grandes du fait du dépôt sur TiO_2. Néanmoins, cette absorption peut également correspondre, d'après la littérature, à la présence d'oxyde de cuivre comme CuO[35] ou Cu_2O[36]. Il n'a pas été possible de conclure sur l'origine de cette absorption qui débute à 600 nm pour Cu(0,5%)/TiO_2, néanmoins l'hypothèse de la présence d'oxyde de cuivre est la plus probable.

Les performances photocatalytiques des composés Ag/TiO_2 et Cu/TiO_2 sont présentées sur la figure 3.12. On peut voir que le matériau à base d'Ag est beaucoup plus performant (20 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 7 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$) que celui contenant du Cu (4 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 2 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$) et que le TiO_2 UV100 seul (5 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 1 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$). De plus, dans le cas de Cu(0,5%)/TiO_2, l'ajout de métal ne semble pas contribuer à une quelconque amélioration de l'activité photocatalytique qui reste similaire à celle obtenue avec TiO_2 seul. Il a été montré que le travail de sortie des nanoparticules de Cu d'environ 3 nm est de 4,55 eV[37] et que cette dernière décroît lorsque la taille des nanoparticules augmente[38]. Elle est donc clairement inférieure au travail de sortie du TiO_2 (4,6 eV)[13,14], il n'y a donc pas d'effet de « trappe à électrons » possible au sein des matériaux Cu/TiO_2 ceci pouvant expliquer les plus faibles performances photocatalytiques de ce matériau.

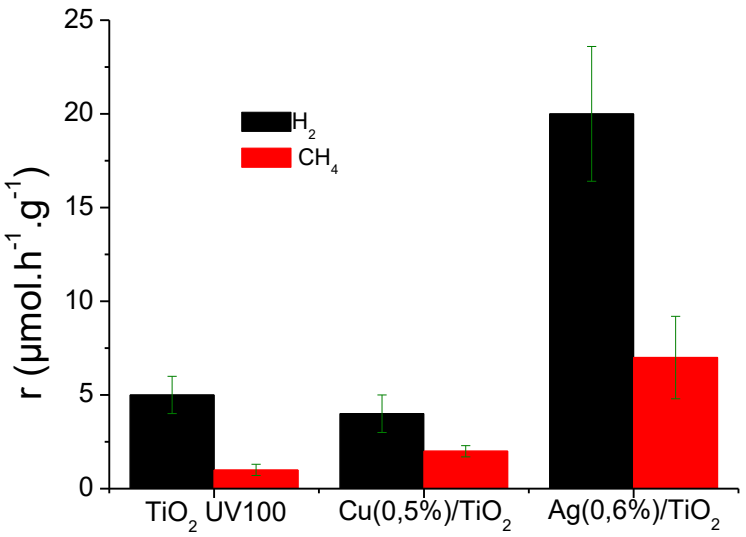


Figure 3.12 : Productions de H_2 et CH_4 des échantillons Ag(0,6%)/TiO_2, Cu(0,5%)/TiO_2 et du TiO_2 UV100 seul sous irradiation solaire (300-900 nm) sur 10h de test.

À la fin des tests photocatalytiques, un léger changement de couleur a été observé pour le matériau Ag(0,6%)/TiO_2, par rapport au début du test. Nous avons donc décidé de récupérer la poudre des tests pour en

étudier les propriétés optiques par spectroscopie UV-Visible. Les spectres d'absorbance obtenus pour Ag(0,6%)/TiO_2 et Cu(0,5%)/TiO_2 après test photocatalytique sont représentés sur la figure 3.13. On ne voit pas de différence notable entre les spectres obtenus avant et après le test de photo-réduction du CO_2 pour le matériau à base de Cu. On remarque néanmoins un affaiblissement de la très faible absorbance observée au-delà de 600 nm.

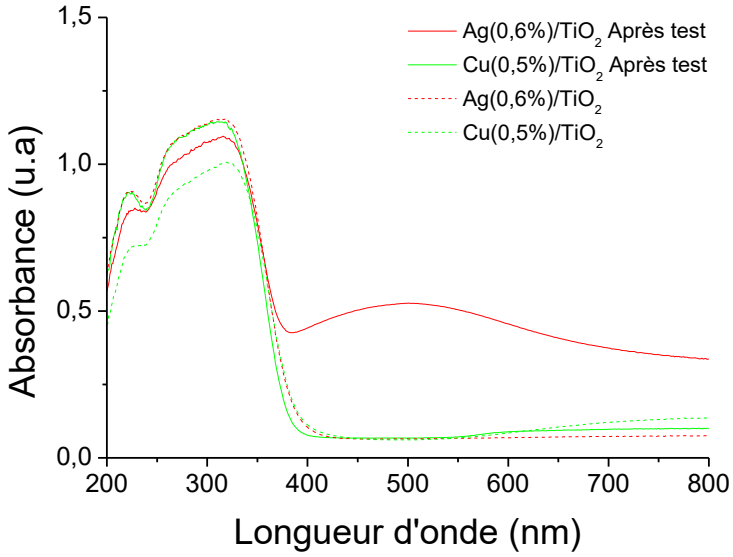


Figure 3.13 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Ag(0,6%)/TiO_2, Cu(0,5%)/TiO_2 avant (pointillés) et après un test de photo-réduction du CO_2 standard (traits pleins).

Dans le cas de l'Ag, on obtient deux spectres très différents avant et après le test photocatalytique. On voit clairement l'apparition d'une absorbance centrée à 500 nm que l'on peut attribuer à la RPSL des nanoparticules d'Ag qui aurait été décalée vers des longueurs d'ondes plus grandes du fait du dépôt sur TiO_2, la RPSL des nanoparticules d'Ag seules se situant généralement vers 420 nm[30]. Les nanoparticules métalliques d'Ag sont donc reformées au cours du test photocatalytique, ce qui peut s'expliquer par un caractère réducteur du milieu réactionnel ou une réduction par les électrons de la bande de conduction du TiO_2. On peut supposer que cette réduction est due à la présence des H^+ (issus de l'oxydation de l'eau) et/ou de molécules d'H_2 (issues de la recombinaison des H^+). Il est également possible que le TiO_2 lui-même réduise les oxydes d'argent supposés en nanoparticules d'Ag. Il est donc très probable dans le cas de Ag(0,6%)/TiO_2, que la formation des nanoparticules métalliques au cours du test de photo-réduction du CO_2 permettent une amélioration des performances photocatalytiques. En effet, les nanoparticules d'Ag possèdent un travail de sortie d'environ 4,7 eV[39] supérieure à celle du TiO_2 et peuvent donc induire un effet de « trappe à électrons ». Il est également possible qu'un effet plasmonique d'intensification du champ proche ait lieu dans ce matériau.

En s'intéressant à la production de Ag(0,6%)/TiO_2 en fonction du temps (figure 3.14), on voit que la production de CH_4 semble commencer un peu après la production de H_2 et augmente au cours du test pour atteindre son maximum vers 500 min alors que H_2 atteint son maximum de production à 150 min. Ce décalage des

produits peut s'expliquer par le fait qu'au début très peu de nanoparticules d'Ag sous forme métallique sont présentes. Ensuite, tout au long du test, les nanoparticules métalliques sont reformées à la surface du TiO_2 et permettent d'améliorer la production de CH_4 via différents effets possibles cités dans la partie précédente, et notamment par le fait qu'Ag métallique puisse permettre une plus grande concentration locale d'électrons et donc favoriser les réactions nécessitant plus d'e^-.

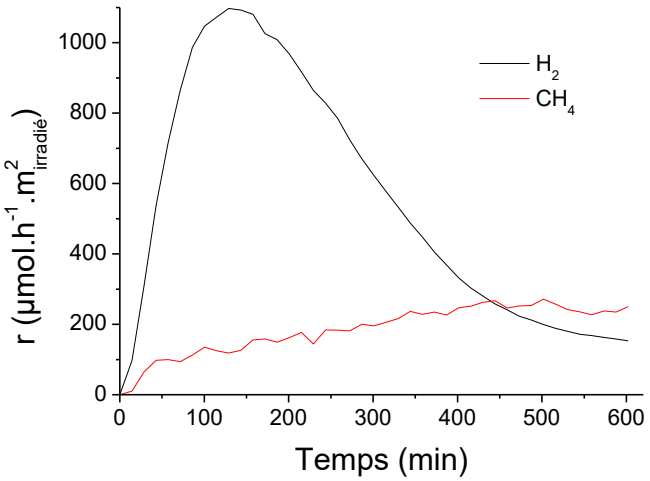


Figure 3.14 : Productions de H_2 et de CH_4 ramenées à la surface irradiée en fonction du temps pour l'échantillon Ag(0,6%)/TiO_2.

Cette brève étude a montré que notre matériau Cu(0,5%)/TiO_2 ne semble pas montrer de RPSL significative, Cu est donc probablement très peu présent sous forme métallique. Ce composé possède une activité photocatalytique similaire au TiO_2 UV100. En revanche pour Ag(0,6%)/TiO_2, on peut supposer à ce stade que les oxydes d'Ag qui auraient pu se former après dépôt d'Ag et exposition à l'air aient été réduits lors du test de photo-réduction de CO_2. En effet, le spectre d'absorbance de Ag(0,6%)/TiO_2 obtenu après test, montre une RPSL des nanoparticules d'Ag. Les performances photocatalytiques de ce matériau sont 7 fois plus élevées que le TiO_2 seul, ce qui peut être dû à la reformation des nanoparticules d'Ag qui induirait un effet de « trappe à électrons » ou à une éventuelle contribution des oxydes d'Ag.

3.1.2 Etude de l'influence de la charge en métal vis-à-vis des performances photocatalytiques.

Par la suite l'influence de la teneur en métal sur les performances en photo-réduction du CO_2, en présence d'eau, sous irradiation solaire (300-900 nm) a été étudiée. Pour cela, des matériaux Au/TiO_2 Pt/TiO_2 et Pd /TiO_2 ont été préparés en faisant varier les quantités de réactifs introduits lors de la synthèse et donc, la charge en métal visée. Trois teneurs visées différentes ont été étudiées pour chaque métal : 0,5%, 1% et 2% massique.

3.1.2.1 Matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO_2

I. Préparation et propriétés des matériaux Au(x%)/TiO2 (x = 0,5, 1,2 ou 1,6)

Pour préparer les matériaux à base d'Au, la synthèse par dépôt colloïdal (voir partie 2.1.1.1) a été utilisée en adaptant le volume de précurseur introduit ainsi que le volume de $NaBH_4$. Les matériaux ont systématiquement été analysés par ICP-AES (voir partie 2.2.1) afin de contrôler les teneurs déposées. le rendement de dépôt est total et même supérieur à 100 % dans le cas d'une teneur visée de 1 %. Cela vient du fait que la solution de précurseur utilisée a été légèrement sur-dosée.

*Tableau 3.3 : Récapitulatif des teneurs visées, des teneurs mesurées et des rendements de dépôt des matériaux Au(x%)/TiO_2. *Déterminé par ICP-AES*

	Teneur en Au visée (%pds)	Teneur en Au mesurée* (%pds)	Rendement de dépôt (%)
Au(0,5%)/TiO_2	0,5	0,5	100
Au(1,2%)/TiO_2	1,0	1,2	100
Au(1,6%)/TiO_2	2	1,6	80

.

Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation par MET (voir partie 2.2.2) de l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 (figure 3.15) a permis de déterminer une taille moyenne de nanoparticules d'Au de 3,6 ± 1,5 nm. Cette valeur reste très proche des 3,2 ± 1,1 nm obtenus pour l'échantillon Au(0,5%)/TiO_2. Concernant l'échantillon Au(1,6%)/TiO_2, la taille moyenne des nanoparticules d'Au est de 4,4 ± 2,3 nm, elle est donc légèrement plus élevée mais reste du même ordre de grandeur d'après les écarts types. On voit notamment sur les diagrammes de distribution de taille de Au(0,5%)/TiO_2 (figure 3.1), Au(1,2%)/TiO_2 et Au(2%)/TiO_2 (figure 3.15), que les tailles sont toutes centrées sur 3 nm.

Cependant, les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la charge en Au donne lieu à des distributions de taille légèrement plus élargies. Cela peut s'expliquer par un phénomène d'agrégation un peu plus important lors de la croissance des nanoparticules puis lors de leur dépôt sur TiO_2. En effet, la plus faible proximité statistique des noyaux primaires, des particules primaires, puis des nanoparticules d'Au, donne lieu à des forces d'interactions plus importantes. Cela souligne donc l'efficacité de la stabilisation par BH_4^- et Na^+, qui permet de limiter au maximum le phénomène d'agrégation et d'obtenir des tailles moyennes de nanoparticules quasiment identiques pour les 3 échantillons[1].

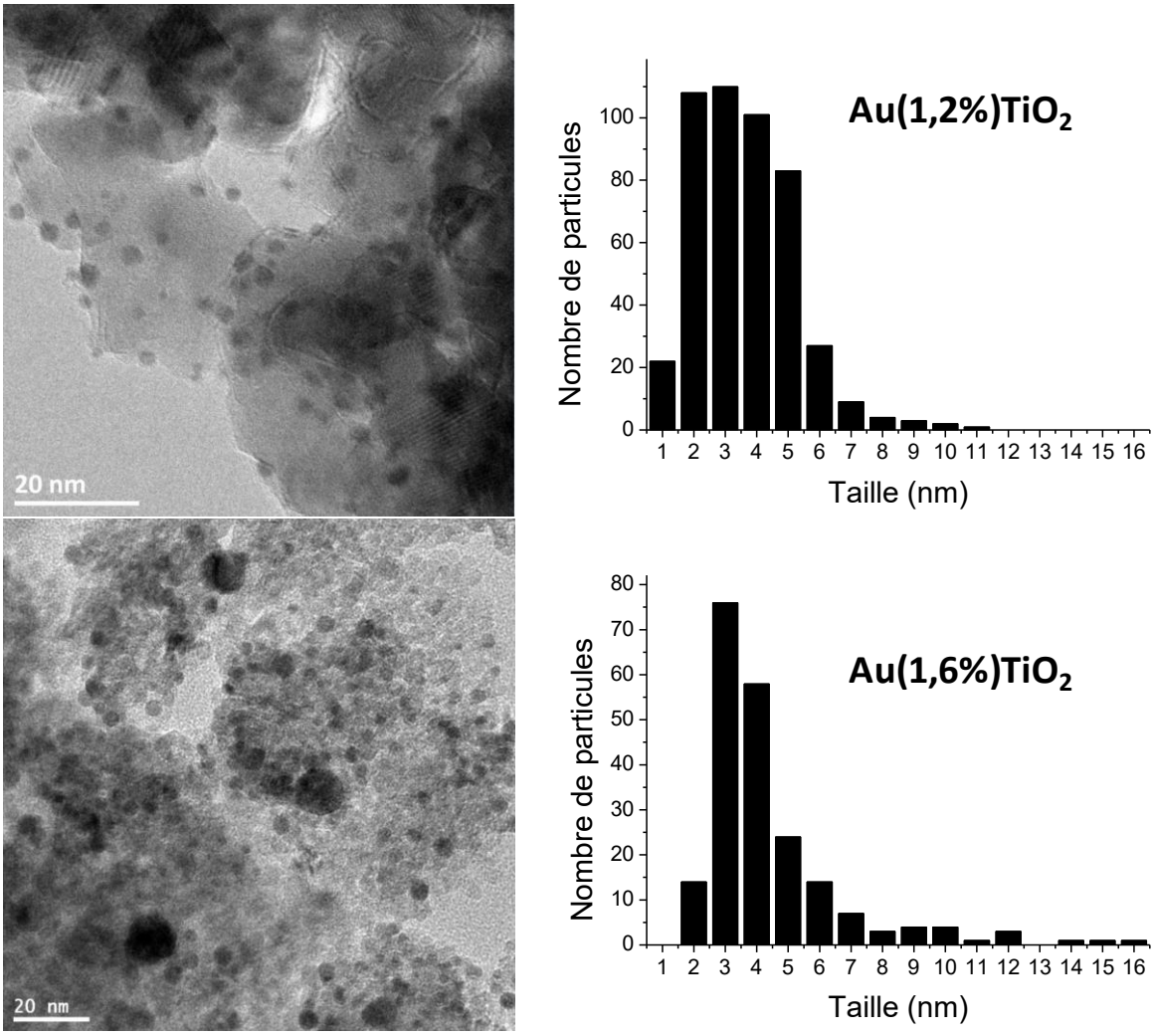


Figure 3.15 : Images MET et distributions de taille de Au(1,2%)/TiO_2 (haut) et Au(1,6%)/TiO_2 (bas).

Diffraction des rayon X (DRX)

La DRX (figure 3.16) a permis de montrer que la structure cristalline du TiO_2, décrite en partie 3.1.1, est inchangée lorsqu'on augmente la charge en Au. L'utilisation de la formule de Debye-Scherrer sur le pic le plus intense (101) a permis de déterminer des tailles moyennes de cristallites de TiO_2 de 9.1, 9,0 et 9,0 nm pour les échantillons chargés à 0,5, 1,2 et 1,6 %, respectivement. Pour rappel, la taille moyenne des cristallites de TiO_2 UV100 seul obtenue grâce à l'exploitation de la DRX est de 8,9 nm. Il semble donc évident que le dépôt de nanoparticules d'Au et l'augmentation de la charge en Au n'influent ni sur la structure, ni sur la taille des cristallites de TiO_2 dans nos matériaux[40].

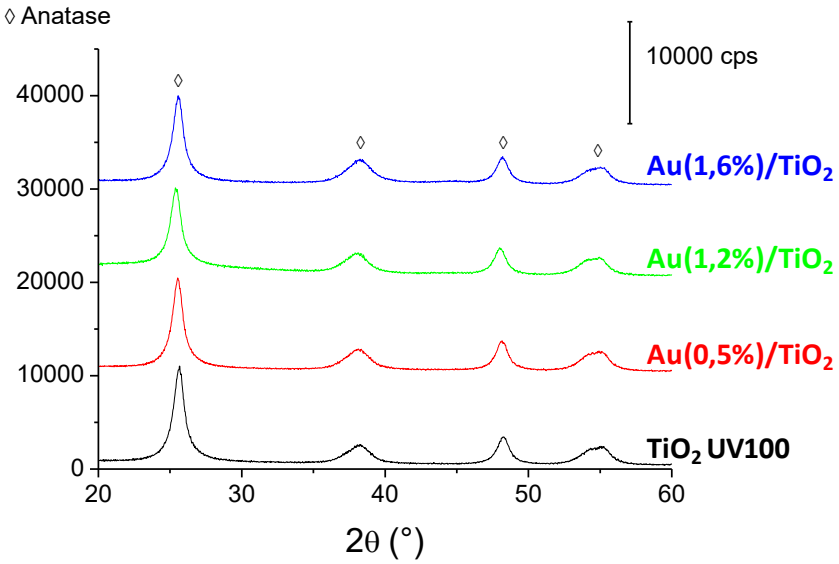
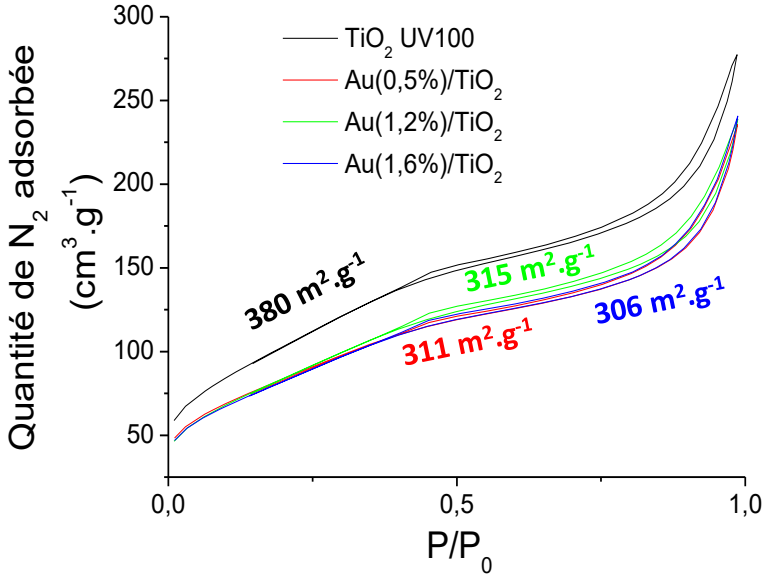


Figure 3.16 : DRX des échantillons Au(x%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul

Surface/Porosité



Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
0,40 ± 0,04
0,34 ± 0,04
0,36 ± 0,04
0,35 ± 0,04

Figure 3.17 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés pour les échantillons Au(x%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

En traçant les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (figure 3.17), nous avons démontré que la surface BET et le volume de pores du TiO_2 sont similaires pour tous les échantillons à base d'Au. On obtient une surface BET autour de 310 $m^2.g^{-1}$ contre 380 $m^2.g^{-1}$ pour le TiO_2 UV100 sans métal. Cette baisse de surface BET a déjà été argumentée dans le paragraphe précédent et pourrait venir d'un bouchage des pores par des nanoparticules d'Au, réduisant ainsi le volume de pores dans les matériaux Au/TiO_2.

Pour appuyer cela, la figure 3.18 montre les distributions de pores des échantillons étudiés ainsi que du TiO_2 UV100 seul. On observe que les volumes des pores de 2-4 nm du TiO_2 diminuent lorsqu'on y dépose des nanoparticules d'Au. Néanmoins, le bouchage des pores n'est pas proportionnel à la teneur en Au, dans l'ordre croissant de remplissage il y a Au(1,2%)/TiO_2, Au(1,6%)/TiO_2 et Au(0,5%)/TiO_2. Ceci peut être lié à la méthode de synthèse par dépôt colloïdal dans laquelle les nanoparticules sont formées avant d'être mis en contact avec le support par opposition avec les synthèses par imprégnation-réduction. Dans ce cas, le remplissage/bouchage d'un pore du TiO_2 par Au est un évènement ayant une probabilité définie, Il faut que la nanoparticule d'Au se trouve à proximité du pore lors de son dépôt pour le boucher lors du contact.

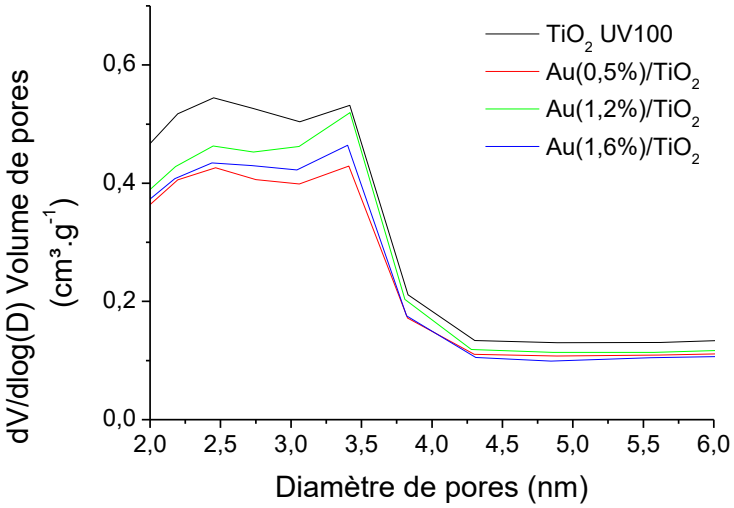


Figure 3.18 : Distributions de pores calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Au(x%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Propriétés optiques

L'étude des propriétés optiques des matériaux à base d'Au, présentée sur la figure 3.19, montre des RPSL à 523 nm, 526 nm et 545 nm pour les échantillons chargés à 0,5 %, 1,2 % et 1,6 %, respectivement. On remarque donc un déplacement de la RPSL des nanoparticules d'Au vers les longueurs d'ondes plus grandes (red-shift) lors de l'augmentation de la charge métallique, et notamment dans le cas de l'échantillon Au(1,6%)/TiO_2. Ceci peut s'expliquer par la présence d'agrégats, de nanoparticules de taille de plus en plus importante et plus nombreuses, et la présence d'ilots constitués de plusieurs nanoparticules très proches, lorsqu'on augmente la teneur métallique. Ceci est notamment visible sur les images TEM et les distributions de taille des échantillons Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2 présentés sur la figure 15.

On remarque également une augmentation de l'intensité de la RPSL des nanoparticules avec l'augmentation de la charge en Au. Ceci est assez cohérent avec l'observation visuelle des échantillons qui suggère une couleur rose plus prononcée lorsque la quantité de métal déposée est plus importante. En regardant de plus près la zone d'absorption du TiO_2 encadrée sur la figure 19, et notamment les longueurs d'ondes inférieures à 300

nm, on identifie 2 pics d'absorption (225 et 260 nm) qui s'intensifient lorsque la teneur en Au augmente. Le pic à 225 nm semble même se déplacer vers des longueurs d'onde plus faible (blue-shift). Ceci est probablement dû aux nanoparticules d'Au, ces dernières ayant une absorption dans cette région spectrale, qui n'est pas une résonance plasmonique, mais la contribution des transitions inter-bandes[41,42].

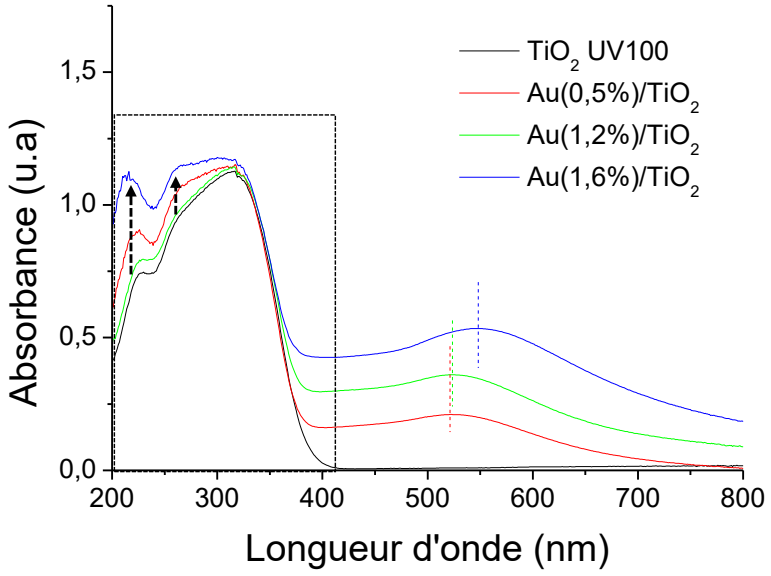


Figure 3.19 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Au(x%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

En conclusion, l'augmentation de la charge en Au ne modifie pas la structure propre du TiO_2 mais va induire une diminution de la surface accessible du TiO_2. De plus, la formation favorisée de plus grosses nanoparticules et d'ilots, lorsque la teneur en Au est augmentée, entraine un déplacement de la RPSL de l'Au de l'ordre de 20 nm au maximum.

V. Performances photocatalytiques

Les échantillons à base d'Au ont été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) selon le protocole standard (partie 2.3), les résultats sont présentés sur la figure 20. La production moyenne de H_2 et CH_4 sur 10h pour chaque échantillon est reportée en fonction de la teneur massique en Au par rapport au TiO_2. La courbe obtenue (figure 3.20) peut être partagée en 2 zones distinctes. La première zone s'étend de 0% d'Au, c'est-à-dire les performances du TiO_2 seul, à 0,5% d'Au. Les hausses des productions de H_2 et CH_4 sont directement liées à l'ajout du métal, cela a déjà été discuté dans la partie 3.1.1.

La zone qui nous intéresse le plus ici est la deuxième zone, au-delà de 0,5% massique d'Au. Comme les tailles de nanoparticules sont similaires pour tous les échantillons, l'augmentation de la teneur en Au impliquerait une

augmentation de la densité de nanoparticules métalliques et donc du nombre d'interfaces Au/TiO_2. On pourrait donc s'attendre à une meilleure séparation des charges grâce à l'effet de « trappe à électrons ». Néanmoins la production de CH_4 reste stable lorsque la charge en Au augmente (~21 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et la production de H_2 diminue de moitié passant de 46 µmol.h^{-1}.g^{-1} pour Au(0.5%)/TiO_2 à 22 µmol.h^{-1}.g^{-1} pour Au(1,6%)/TiO_2. On a ainsi une augmentation de la sélectivité en CH_4 lorsque la charge augmente, qui est seulement due à la baisse de production de H_2. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en trop large excès ou agrégées, les nanoparticules d'Au peuvent devenir des centres de recombinaisons de charges[43,44]. Ceci peut alors limiter voire inhiber l'effet bénéfique de « trappe à électrons »[8] (partie 1.1.2.1). En effet, il a été montré dans certains cas, qu'en augmentant la charge à plus de 5 % et donc le nombre de centres de recombinaison potentiels, l'activité photocatalytique chute drastiquement[45].

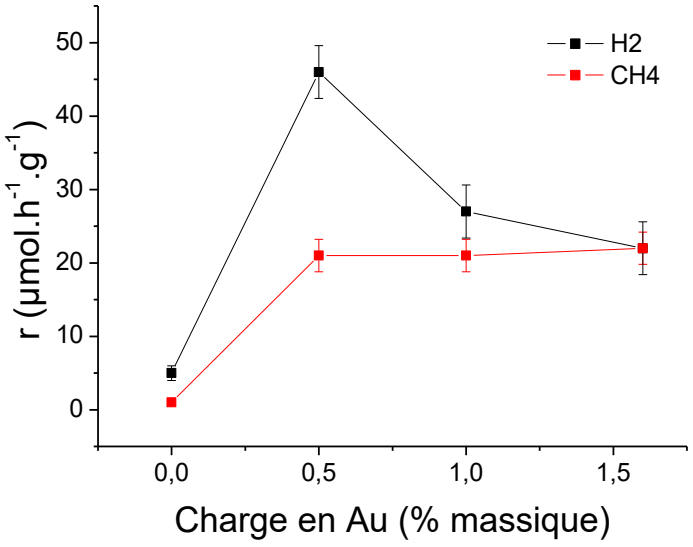


Figure 3.20 : Evolutions des productions de H_2 et CH_4 sur 10 h en fonction de la teneur en Au.

Dans notre cas, pour des nanoparticules d'environ 3 nm, la charge d'Au optimale semble donc être inférieure ou égale à 0,5 % massique, 0,5 % massique étant le plus performant de la série. Cependant, comme la source d'irradiation inclut l'UV, le visible et le proche IR (300-900 nm), les nanoparticules d'Au dont la RPSL se situe entre 520 et 550 nm en fonction de l'échantillon, peuvent entrer en résonance. La baisse de la production de H_2 lorsque la charge augmente pourrait alors être expliquée par une dissociation de H_2 à la surface des nanoparticules d'Au en résonance[46], cet aspect sera étudié plus en détails dans la partie 3.2 de ce chapitre, consacrée aux performances photocatalytiques sous irradiation visible uniquement (λ > 420 nm).

3.1.2.2 Matériaux à base de nanoparticules de Pt déposées sur TiO_2

I. Préparation et propriétés des matériaux Pt(y%)/TiO_2

Les matériaux à base de Pt ont été préparés en utilisant des volumes de solutions adaptés en précurseur H_2PtCl_6 (SigmaAldrich) et en $NaBH_4$ le tout, en utilisant la méthode de synthèse « ImpRed » constituée d'une étape

d'imprégnation en amont de la réduction chimique. Elle a été développée pour optimiser le rendement de dépôt de nanoparticules métalliques dans le cas de certains métaux (Pt, Pd, Ag, Cu). En effet, comme le montre la première ligne du tableau 3.4, la méthode de synthèse par dépôt colloïdal utilisée pour l'Au, ne permet pas d'obtenir un rendement de dépôt quantitatif pour le Pt, 25 % seulement de métal est réellement déposé. La méthode de synthèse par imprégnation-réduction permet quant à elle d'obtenir des rendements de dépôts supérieurs ou égaux à 80 % pour toutes les teneurs visées. On remarque même que lorsqu'on augmente la teneur visée à 2 % le rendement de dépôt de nanoparticules de Pt est encore plus quantitatif et atteint 90 %.

*Tableau 3.4 : Récapitulatif des méthodes de synthèse utilisées, des teneurs en métal visées et réellement obtenues et des rendements de dépôt calculés des matériaux Pt(x%)/TiO_2. *Déterminée par ICP-AES.*

	Méthode de synthèse	Teneur visée (%)	Teneur réelle* (%)	Rendement de dépôt (%)
Pt/TiO_2	Dépôt colloïdal	0,5	0,1	25
Pt(0,4%)/TiO_2	ImpRed	0,5	0,4	80
Pt(0,8%)/TiO_2	ImpRed	1	0,8	80
Pt(1,8%)/TiO_2	ImpRed	2	1,8	90

Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations MET de l'échantillon Pt(0,4%) déjà présentées (figure 3.2), ont permis de construire un diagramme de distribution de tailles (figure 3.2) et de déterminer une taille moyenne relativement faible à 2,5 ± 0,7 nm. L'utilisation de $NaBH_4$ semble donc, comme dans le cas de l'Au, permettre la stabilisation des nanoparticules métalliques de Pt et l'obtention de tailles moyennes de particules similaires à l'Au (2-3 nm)[1]. Les autres échantillons à base de Pt n'ayant pas été observés par MET. Néanmoins, vu le comportement observé pour l'Au, il est très probable que pour les échantillons Pt(0,8%)/TiO_2 et Pt(1,8%)/TiO_2, la taille moyenne des nanoparticules soit d'environ 2-4 nm.

Diffraction des rayon X

Des analyses par DRX des échantillons chargés à 0,8 % et 1,8 % de Pt, dont les diffractogrammes sont présentés sur la figure 3.21, sont venues confirmer les résultats déjà observés pour l'Au. L'augmentation de la teneur en métal ne modifie pas la structure cristalline du TiO_2 présentée en partie 3.1.1. La taille moyenne de cristallites de TiO_2, calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer sur le pic (101) (le plus intense), ne semble également pas être modifiée puisque l'on obtient 9,1, 9,2 et 9,0 nm pour les échantillons chargés à 0,4, 0,8 et 1,8%, respectivement et 8,9 nm pour le TiO_2 UV100 seul. On peut donc conclure, que pour Pt comme pour Au et comme attendu, le dépôt de nanoparticules jusqu'à presque 2 % ne modifie pas la structure cristalline et la taille des cristallites de TiO_2.

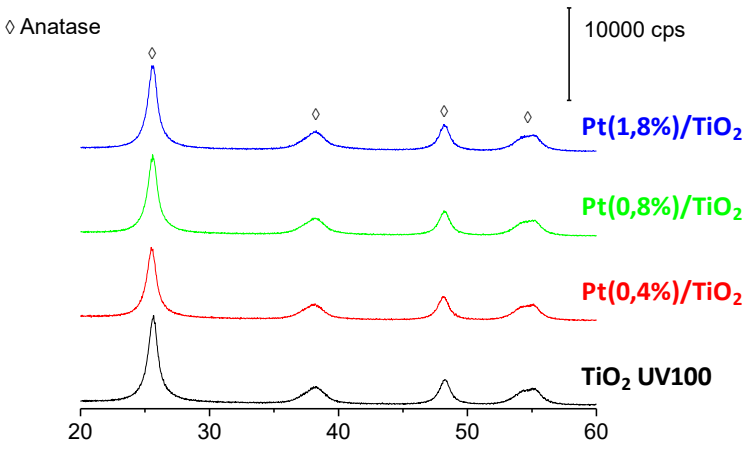


Figure 3.21 : DRX des échantillons à base de Pt(y%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul

Surface/Porosité

Concernant la surface BET, les isothermes d'adsorption-désorption du N_2 (figure 3.22) nous apprennent que tous les échantillons à base de Pt ont une surface environ égale à 300 $m^2.g^{-1}$ inférieure à celle du TiO_2 UV100 seul (380$m^2.g^{-1}$). On observe également une diminution du volume poreux dans les matériaux Pt(y%)/TiO_2, que nous supposons être due à un bouchage des pores du TiO_2. On voit également que le volume poreux diminue légèrement lorsque la teneur en Pt augmente, néanmoins, cela ne se fait pas ressentir sur la surface BET.

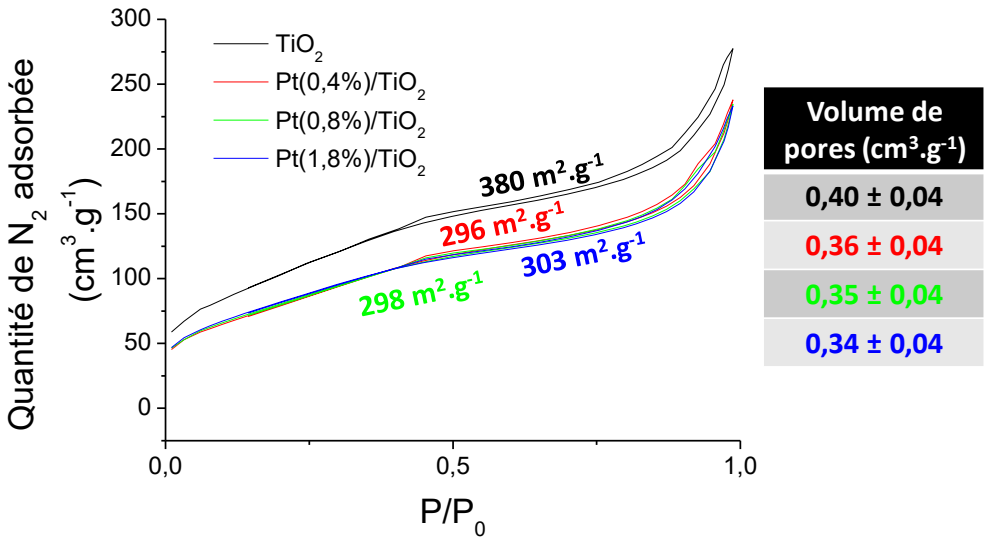


Figure 3.22 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés pour les échantillons Pt(x%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Cette tendance concernant le bouchage des pores est observable sur les distributions de pores représentées sur la figure 3.23. En effet, on voit ici que les volumes des pores de la gamme 2-4 nm du TiO_2 diminuent de plus en plus lorsque la teneur en Pt augmente. Cette tendance, différente de celle observée avec les matériaux Au/TiO_2 s'explique par la différence de synthèse utilisée pour préparer les matériaux Pt/TiO_2. En effet, la synthèse

« Imp-Red » (partie 2.1.2.2) implique une étape d'imprégnation du précurseur de Pt sur le support de TiO_2, les nanoparticules de Pt sont ensuite formées directement au contact du support. On peut donc imaginer qu'une partie du précurseur s'insère dans les pores du TiO_2 et que les nanoparticules de Pt sont formées directement dans ces pores. En augmentant la quantité de précurseur on augmente donc la proportion de précurseur présente dans les pores, on y forme plus de nanoparticules de Pt, et donc les volumes accessibles de ces pores (2-4 nm) diminuent de plus en plus. Il est également intéressant de noter, que les pores centrés autour de 3,5 nm commencent à être bouchés ou remplis à partir d'une teneur en Pt de 0,8 %, ce qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la taille des particules de Pt qui progressivement viendraient obturer les pores de plus en plus gros.

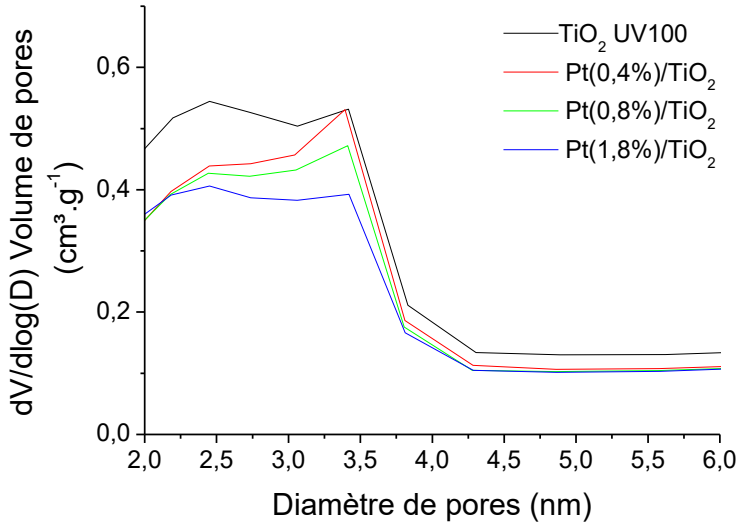


Figure 3.23 : Distributions de pores calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Pt(y%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Propriétés optiques

Les spectres d'absorbance UV-visible des échantillons à base de Pt sont présentés sur la figure 3.24, mais ne permettent pas de distinguer une quelconques évolution des absorptions des matériaux et donc de la RPSL des nanoparticules de Pt. En effet, elle se situe vers 280 nm pour le Pt seul[24] et pourrait donc être masquée par l'absorption du TiO_2. On remarque néanmoins une augmentation de l'intensité du signal résiduel lorsque la charge en Pt augmente.

Pour essayer d'identifier de potentiels effets plasmonqiues des nanoparticules de Pt dans nos échantillons Pt/TiO_2, nous avons utilisé la méthode décrite dans la partie 3.1.1.1. Cela consiste à déposer les nanoparticules de Pt sur un support Al_2O_3, dont l'absorption est moins importante que TiO_2 dans la zone que l'on veut étudier (200-400 nm). Dans le cas de l'Au, la RPSL est similaire pour les deux supports, on suppose donc que c'est également le cas pour les nanoparticules de Pt. Les spectres d'absorbance obtenus pour les matériaux Pt(0,5%)/Al_2O_3, Pt(1%)/Al_2O_3 et Pt(2%)/Al_2O_3 sont présentés sur la figure 3.25. On remarque une absorption entre 350 et 400 nm, qui n'apparait pas sur Al_2O_3 et qui devient plus intense lorsqu'on augmente la charge en Pt. Si on admet que ces absorptions

correspondent aux réponses plasmoniques des nanoparticules de Pt, on peut voir qu'il y a superposition avec l'absorption du TiO_2. On pourrait ainsi tirer profit de l'effet d'intensification du champ proche, permettant l'exacerbation de l'absorption du TiO_2[47]. D'après la littérature, l'effet plasmonique serait d'autant plus important lorsque la charge en Pt augmente[48]. Finalement, il est important de noter que l'échantillon Pt(1%)/Al_2O_3 et donc a fortiori l'échantillon Pt(0,8%)/TiO_2 semble être le meilleur compromis en terme d'intensité de RPSL et de teneur en métal.

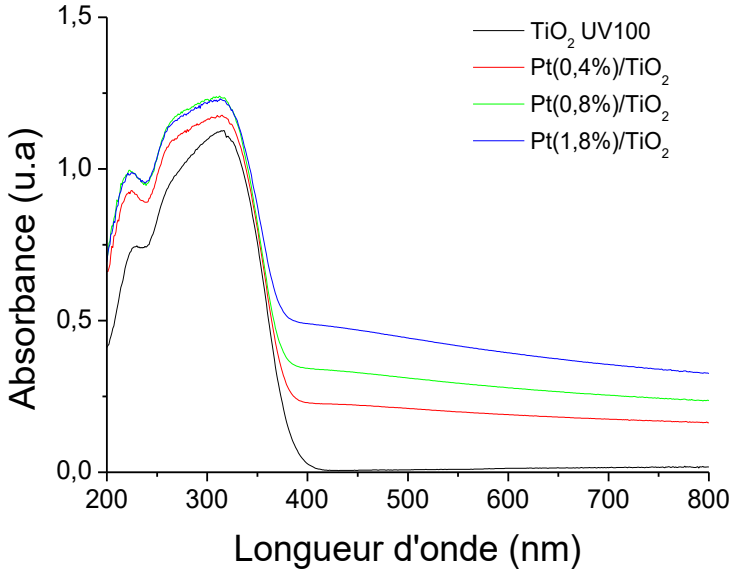


Figure 3.24 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pt(y%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

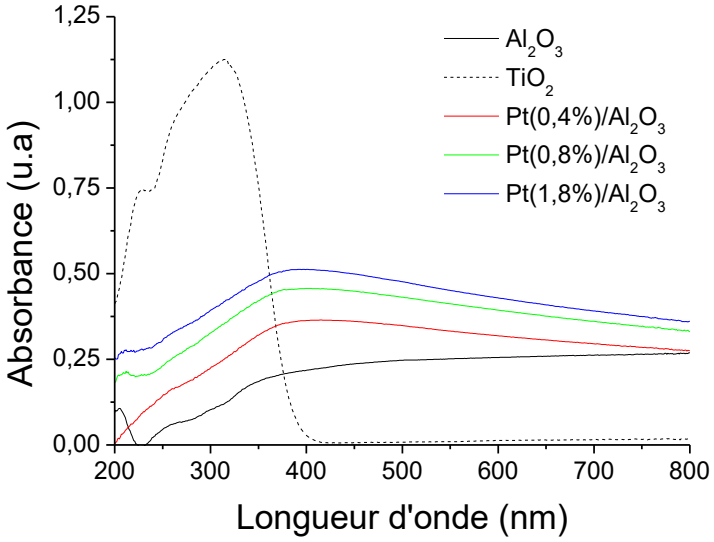


Figure 3.25 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pt(y%)/Al_2O_3, de Al_2O_3 et de TiO_2 UV100.

Pour résumer, l'augmentation de la charge en Pt ne modifie pas la structure propre du TiO_2 mais va comme dans le cas de l'Au, induire une diminution de la surface BET du matériau global. On suppose que la taille moyenne des nanoparticules de Pt n'est que très peu impactée, comme pour Au.

II. Performances photocatalytiques

Les échantillons à base de Pt ont été testés en photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation solaire (300-900 nm) selon le protocole standard décrit dans la partie 2.3. Les résultats présentés sur la figure 3.26, montrent les productions moyennes de H_2 et CH_4 sur 10h de test des matériaux Pt/TiO_2 en fonction de la teneur en Pt (et TiO_2 seul pour 0 % de Pt). Les courbes obtenues ont le même comportement entre 0 % et 0,4 % massique de Pt et diffère au-delà. La courbe de production de CH_4 continue ensuite de croître jusqu'à 0,8 % de Pt, puis elle décroit très légèrement jusqu'à 1,8 % de Pt. La courbe de production de H_2 quant à elle, est décroissante au-delà de 0,4 % de Pt et devient quasiment constante au-delà de 0,8 % de Pt. La sélectivité en CH_4 fait donc un bond lorsqu'on passe de 0,4 % à 0,8% de Pt passant de 56 à 79 %, respectivement. Elle est ensuite relativement stable, on obtient une sélectivité en CH_4 de 77 % pour l'échantillon chargé à 1,8 %. En terme de production de CH_4, la charge en Pt optimale dans notre cas est donc 0,8 % de Pt.

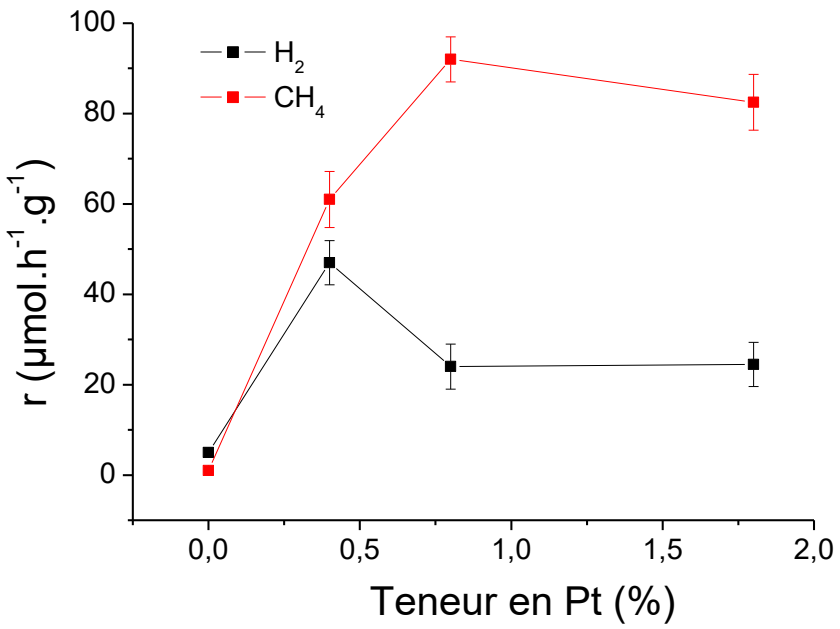


Figure 3.26 : Evolutions des productions de H_2 et CH_4 sur 10 h de test, en fonction de la teneur massique en Pt des échantillons Pt(y%)/TiO_2 . Le point à x = 0 % correspond à TiO_2 UV100 seul.

Pour confirmer que l'échantillon Pt(0,8%)/TiO_2 est bien le plus performant, il convient de calculer la production électronique (partie 2.3.2.2) de chaque échantillon, correspondant à la quantité d'électrons photo-générés ayant réagi. La figure 3.27 montre l'évolution de la production électronique et de la sélectivité électronique (partie 2.3.2.2) en fonction de la charge en Pt pour les échantillons Pt/TiO_2. On obtient des productions électroniques de 582, 784 et 709 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$ pour Pt(0,4%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2 et Pt(1,8%)/TiO_2, respectivement. On peut donc affirmer que l'échantillon chargé à 0,8 % de Pt présente la meilleure activité photocatalytique de notre série d'échantillons. Ceci est en accord avec la littérature, en effet, il a été montré dans plusieurs cas sur des matériaux Pt/TiO_2, que l'activité photocatalytique est optimale pour une teneur comprise entre 0,5 % et 2 % de Pt,

et diminue légèrement ensuite[49-51]. En trop large excès, certaines nanoparticules de Pt pourraient devenir des centres de recombinaison de charges[51]. En augmentant trop fortement la teneur en Pt, on perd donc le rôle bénéfique de séparateur de charge.

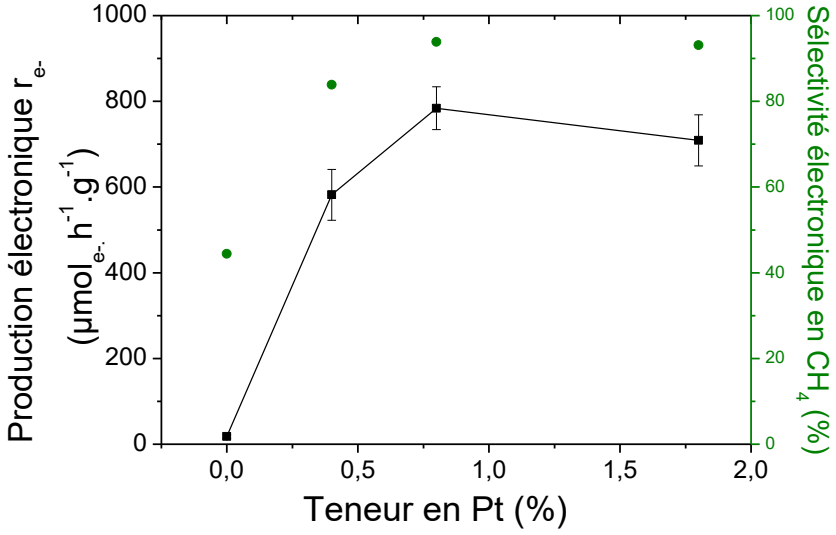


Figure 3.27 : Evolutions de de la production électronique et de la sélectivité électronique en CH_4 des échantillons Pt(y%)/TiO_2 en fonction de la teneur massique en Pt sur 10 h de test. Le point à x = 0 % correspond à TiO_2 UV100 seul.

Il est également intéressant de remarquer que ces résultats sont en accord avec notre étude des propriétés optiques des matériaux à base de Pt, si on suppose que l'effet plasmonique d'intensification du champ proche joue un rôle dans l'amélioration de l'activité[48]. En effet, elle désignait la charge à 0,8 % comme le meilleur compromis pour obtenir une RPSL intense sans pour autant trop charger en métal et risquer des effets négatifs. On obtient ainsi une RPSL la plus intense possible sans risquer de créer des centres de recombinaison de charges avec un excès de nanoparticules de Pt.

La figure 3.27 montre également que la sélectivité électronique en CH_4 est de 93 % à partir d'une teneur en Pt de 0,8 % et tout de même de 83 % pour l'échantillon chargé à 0,5 %. L'amélioration de la sélectivité en CH_4 en utilisant des nanoparticules de Pt sur TiO_2 à déjà été observée dans la littérature[52-54] et nos résultats figurent parmi les valeurs les plus hautes reportées. Néanmoins, aucune étude n'a permis de mettre en évidence la causalité de cette amélioration de la production de CH_4. D'après la littérature, Le CO_2 serait préférentiellement réduit en CH_4 plutôt qu'en CO, d'après les considérations thermodynamiques et dans le cas d'une alimentation suffisante en protons et en électrons[53]. Il est déjà suggéré que les nanoparticules métalliques et notamment le Pt joue le rôle de « trappe à électrons » aux interfaces avec TiO_2, facilitant ainsi leur trajet jusqu'à la surface et leur réaction avec le CO_2. Ce phénomène permet également de mieux séparer les trous qui vont plus efficacement pouvoir réagir avec H_2O pour assurer un bon apport en protons. Concernant la compétition entre H_2 et CH_4, on peut supposer que dans le cas où les réactions auraient lieu à proximité des interfaces Pt-TiO_2, un grand nombre de charges seraient

accumulées. Cette accumulation d'électrons, due à l'effet de « trappe à électrons », favoriserait les réactions multiélectroniques. Il est intéressant de noter que ceci permettrait de relier l'écart de sélectivité en CH_4 observée entre les matériaux Au/TiO_2 et les matériaux Pt/TiO_2 et l'hypothèse formulée dans la partie 3.1.1 d'un meilleur effet de « trappe à électrons » de nanoparticules de Pt comparées aux nanoparticules d'Au.

En conclusion, pour la photo-réduction du CO_2 dans nos conditions, Pt(0,8%)/TiO_2 étant le meilleur échantillon de notre série en terme de performances photocatalytiques et de sélectivité en CH_4. D'après notre étude, la teneur optimale représente la quantité de Pt pour laquelle l'effet de « trappe à électrons » est optimal et pour laquelle les centres de recombinaison ne sont pas assez nombreux pour limiter cette activité. Il faudrait également avoir une intensité de RPSL la plus intense possible pour obtenir un effet d'intensification du champ proche plus intense également, le cas échéant. On peut finalement supposer que dans notre configuration, la teneur optimale se situe entre 0,8 % et 1,8 % massique de Pt sur TiO_2.

3.1.2.3 Matériaux à base de nanoparticules de Pd déposées sur TiO_2

I. Préparation et propriétés des matériaux Pd(z%)/TiO_2

La synthèse par imprégnation-réduction (partie 2.1.2.2) a été particulièrement efficace dans le cas de la préparation des matériaux Pd/TiO_2, comme en témoigne le tableau 3.5. On obtient des rendements de dépôt de Pd sur TiO_2 totaux (100%) pour des teneurs visées de 0,5 % et 1 % en Pd. De plus, pour une teneur visée de 2 %, on dépose 1,9 % de Pd, soit un rendement de dépôt de 95%. On a donc une très légère baisse du rendement de dépôt lorsqu'on augmente la teneur visée en Pd au-delà de 2 %.

*Tableau 3.5 : Récapitulatif des méthodes de synthèses utilisées, des teneurs en métal visées et réellement obtenues et des rendements de dépôt calculés pour les matériaux Pd(x%)/TiO_2. *Déterminée par ICP-AES.*

	Méthode de synthèse	Teneur visée (%)	Teneur réelle* (%)	Rendement de dépôt (%)
Pd(0,5%)/TiO_2	ImpRed	0,5	0,5	100
Pd(1%)/TiO_2	ImpRed	1	1	100
Pd(1,9%)/TiO_2	ImpRed	2	1,9	95

Microscopie électronique en transmission

Cette méthode de synthèse permet également, comme supposé dans la partie (3.1.1), d'obtenir des tailles moyennes de l'ordre de celle obtenues pour les matériaux Pt/TiO_2 et Au/TiO_2. En effet, les images MET des nanoparticules métalliques (figure 3.28) de l'échantillon Pd(1,9%)/TiO_2 ont permis de construire le diagramme de distribution de taille et d'estimer la taille moyenne des nanoparticules de Pd à 3,7 ± 1,4 nm. On peut donc supposer, comme dans le cas de l'Au et du Pt, que $NaBH_4$ permet la stabilisation des nanoparticules métalliques de Pd pendant la synthèse et prévient l'agrégation de ces dernières. En prenant également en compte la tendance observée pour

l'Au, c'est-à-dire l'augmentation légère de la taille moyenne avec la teneur en Au, on peut admettre que pour les échantillons Pd(0,5%)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 la taille moyenne des nanoparticules dans l'interval 2-4 nm.

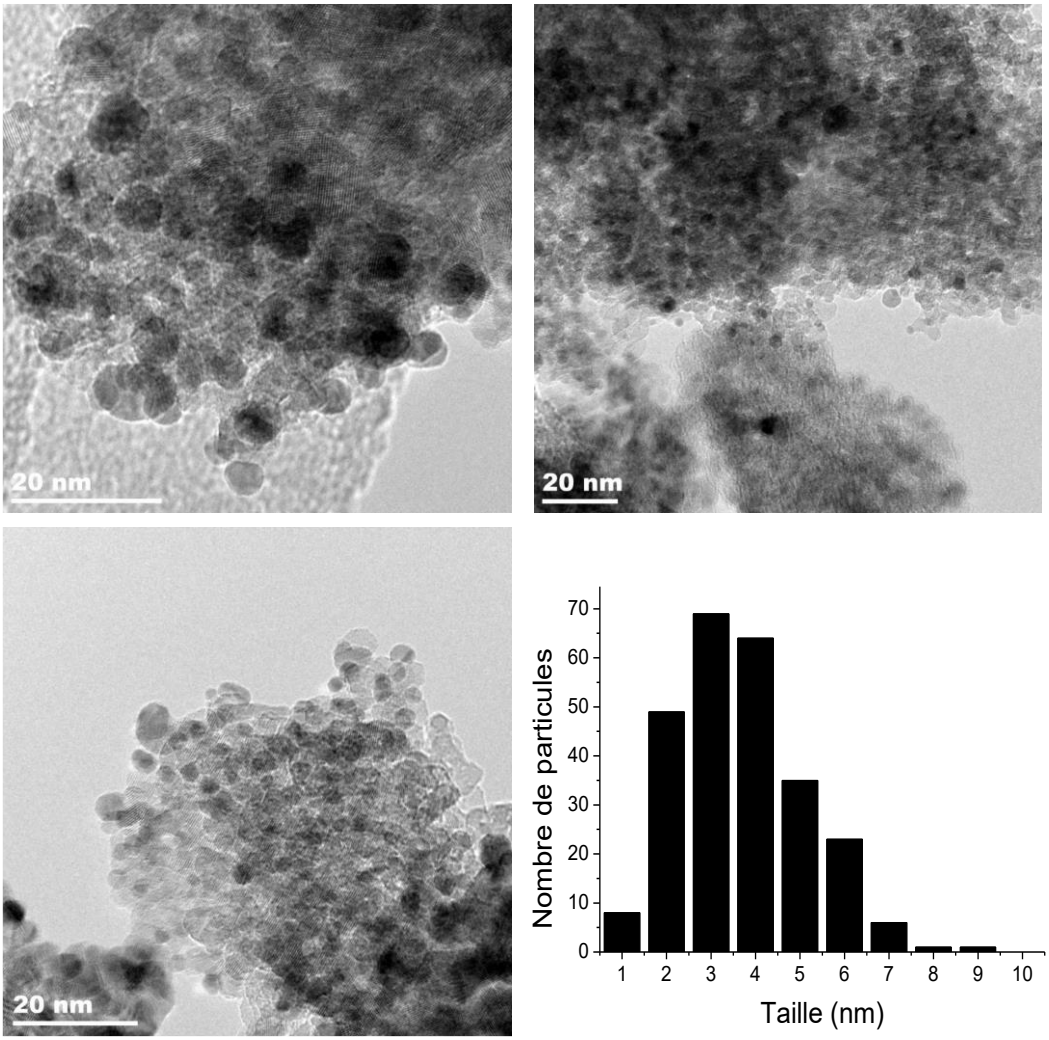


Figure 3.28 : Images MET et diagramme de distribution de taille de Pd(1,9%)/TiO_2

Diffraction des rayon X (DRX)

Des analyses de DRX des échantillons chargés à 1 % et 1,9 % de Pd, dont les diffractogrammes présentés sur la figure 3.29, sont venues confirmer les résultats déjà observés pour l'Au et le Pt. En effet, tous les diffractogrammes sont identiques à celui du TiO_2 seul, qui a déjà été présenté dans la partie 3.1.1. L'augmentation de la teneur en Pd jusqu'à 2 % ne modifie donc pas la structure cristalline du TiO_2. Les tailles moyennes de cristallites de TiO_2, calculées en utilisant la formule de Debye-Scherrer sur le pic (101) (le plus intense), obtenues pour les échantillons chargés à 0,5, 1 et 1,9 % sont 8,9 nm, 9,1 nm et 8,9 nm, respectivement. Pour rappel, la taille moyenne des cristallites déterminée pour le TiO_2 UV100 seul est 8,9 nm. L'augmentation de la teneur en Pd jusqu'à 2% n'induit donc pas non plus de changements concernant la taille des cristallites de TiO_2.

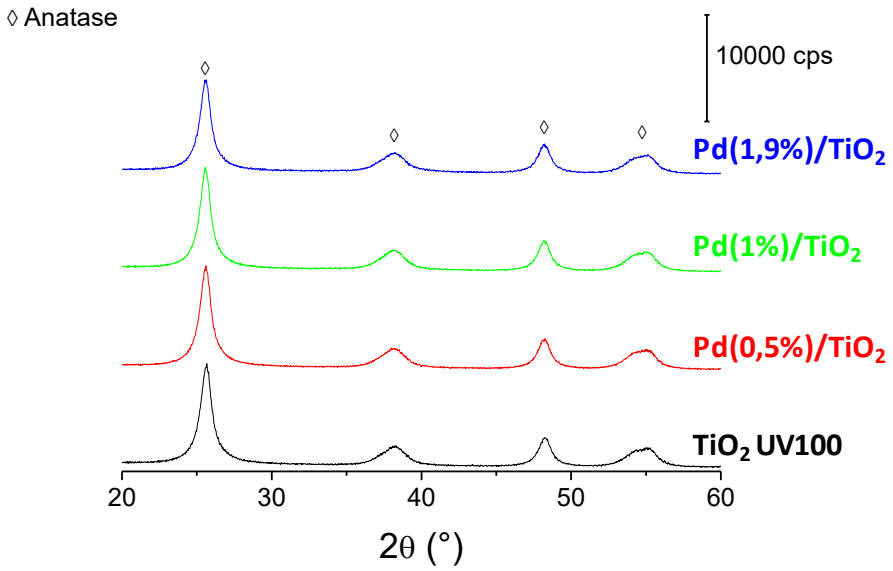
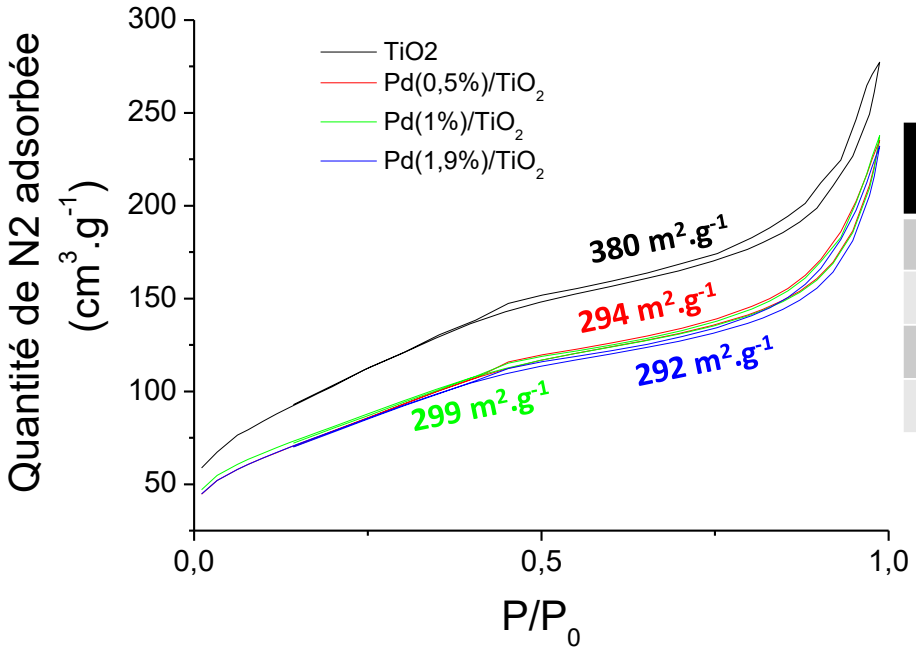


Figure 3.29 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Pd(z%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Surface/Porosité

Concernant la surface BET des matériaux Pd(z%)/TiO_2, les isothermes d'adsorption-désorption du N_2 (figure 3.30) nous apprennent que tous les échantillons ont une surface environ égale à 295 $m^2.g^{-1}$, inférieure à celle du TiO_2 UV100 seul (380$m^2.g^{-1}$). Cette baisse pourrait être due comme pour l'Au et le Pt à un remplissage/bouchage des pores du TiO_2 puisque l'on on observe une diminution du volume de pores dans les matériaux Pd(x%)/TiO_2, par rapport au TiO_2 UV100 seul.



Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
0,40 ± 0,04
0,35 ± 0,04
0,35 ± 0,04
0,34 ± 0,04

Figure 3.30 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculées et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés des échantillons Pd(z%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Pour vérifier l'hypothèse d'un remplissage ou blocage des pores du TiO_2, nous avons tracé les distributions de pores, en zoomant sur les tailles de pores des échantillons Pd(z%)/TiO_2 comprises entre 2 et 6 nm, (figure 3.31). On constate que les volumes des pores de la gamme 2-4 nm du TiO_2 diminuent lorsqu'on y dépose des nanoparticules de Pd. La synthèse utilisée pour préparer les matériaux Pd(z%)/TiO_2 est également la synthèse ImpRed (partie 2.1.2.2), constituée d'une étape d'imprégnation du précurseur métallique sur le support et d'une étape de réduction chimique par $NaBH_4$. Ces résultats confirment donc que la synthèse ImpRed induit un remplissage ou un bouchage des pores de plus en plus important lorsque la teneur en métal augmente, par opposition à la synthèse par dépôt colloïdal utilisé pour les matériaux Au(x%)/TiO_2. Il est également intéressant de noter que plus on augmente la teneur en Pd, plus les pores > 3 nm sont bouchés, ce qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la taille des particules de Pd qui progressivement viendraient obturer les pores de plus en plus gros.

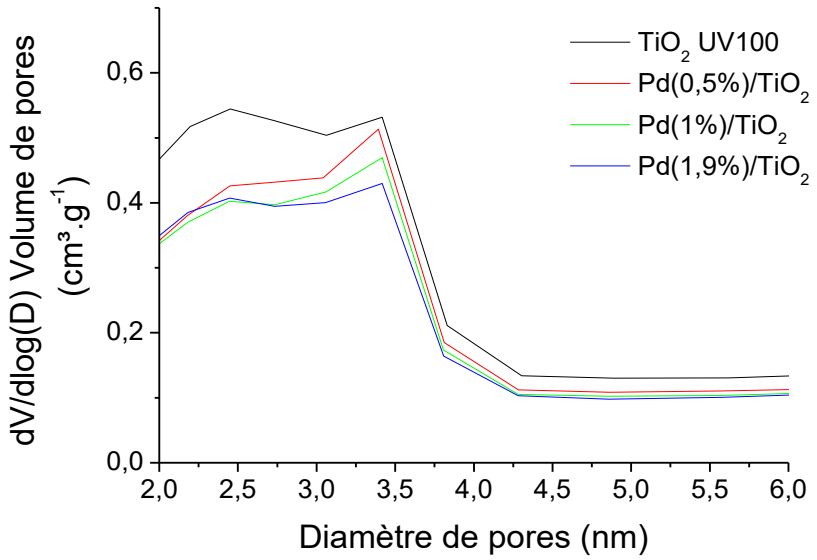


Figure 3.31 : Distributions de pores calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Pd(z%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Propriétés optiques

Les spectres d'absorbance UV-visible des échantillons Pd(z%)/TiO_2 sont présentés en figure 3.32. On ne distingue pas de propriétés plasmoniques pour les nanoparticules de Pd dans les matériaux Pd(x%)/TiO_2. En effet, comme dans le cas de Pt, la RPSL des nanoparticules de Pd seules se situe vers 260 nm[24] et pourrait donc être masquée par l'absorption du TiO_2. On remarque néanmoins une augmentation de l'intensité du signal résiduel lorsque la charge en Pd augmente.

Nous avons utilisé la même méthode que dans le cas du Pt pour identifier de potentiels RPSL des nanoparticules de Pd déposées sur TiO_2. Cette méthode, décrite dans le paragraphe sur l'effet plasmonique d'intensification du champ de la partie 3.1.1.1, consiste à déposer les nanoparticules de Pd sur Al_2O_3, dont

l'absorption est moins importante que TiO_2 dans la zone étudiée (200-400 nm), en utilisant la synthèse ImpRed (partie 2.1.2.2). Les spectres d'absorbance des matériaux Pd(z%)/Al_2O_3 sont présentés en figure 3.33.

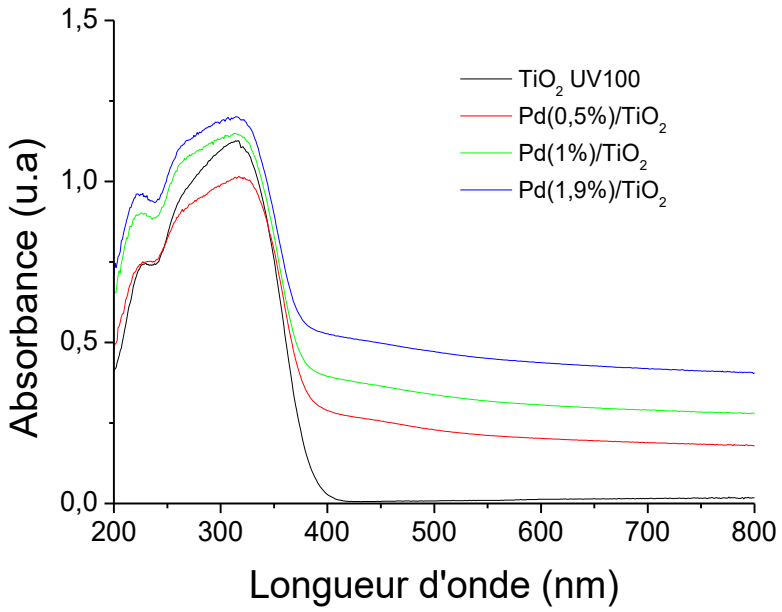


Figure 3.32 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pd(z%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

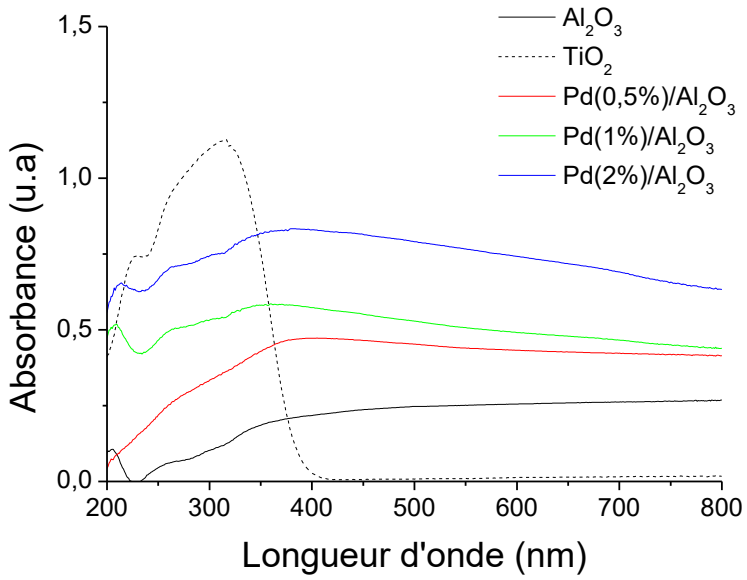


Figure 3.33 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Pd(z%)/Al_2O_3, de Al_2O_3 et de TiO_2 UV100.

On remarque une différence entre Al_2O_3 seul et les matériaux à base de Pd dans la zone 300-400 nm. En effet, on distingue un signal dans cette zone pour les matériaux Pd(z%)/TiO_2 qui pourrait correspondre à la RPSL des nanoparticules de Pd. La mauvaise définition de ce signal, s'il s'agit bien de la RPSL des nanoparticules de Pd, pourrait s'expliquer par une faible taille moyenne des nanoparticules de Pd dans nos composés. Néanmoins, ce

signal a déjà été observé dans la littérature dans le cas de nanoparticules de Pd sur Al_2O_3 et attribué à la RPSL du Pd[55]. En admettant que cela corresponde à la RPSL du Pd, il y a superposition avec l'absorption du TiO_2. On pourrait ainsi, d'après la littérature sur le Pd[55,56], tirer profit de l'effet d'intensification du champ proche permettant l'exacerbation de l'absorption de TiO_2. On remarque finalement, que l'intensité de la supposée RPSL augmente avec la teneur en Pd, ce qui laisse présager un effet plasmonique amélioré lorsque la teneur en métal augmente, comme cela a déjà été montré pour d'autres métaux[48,57].

Pour résumer, l'augmentation de la charge en Pd ne modifie pas la structure propre du TiO_2 mais va induire une diminution de la surface BET du matériau global. On suppose également que la taille moyenne des nanoparticules de Pd n'est que très peu impactée par l'augmentation de la teneur en Pd des échantillons dans la gamme 0,5-2 %, tout comme pour les métaux Au et Pt. Enfin en étudiant les propriétés optiques des matériaux à base de Pd, on a supposé la présence d'une RPSL vers 300-400 nm.

II. Performances photocatalytiques

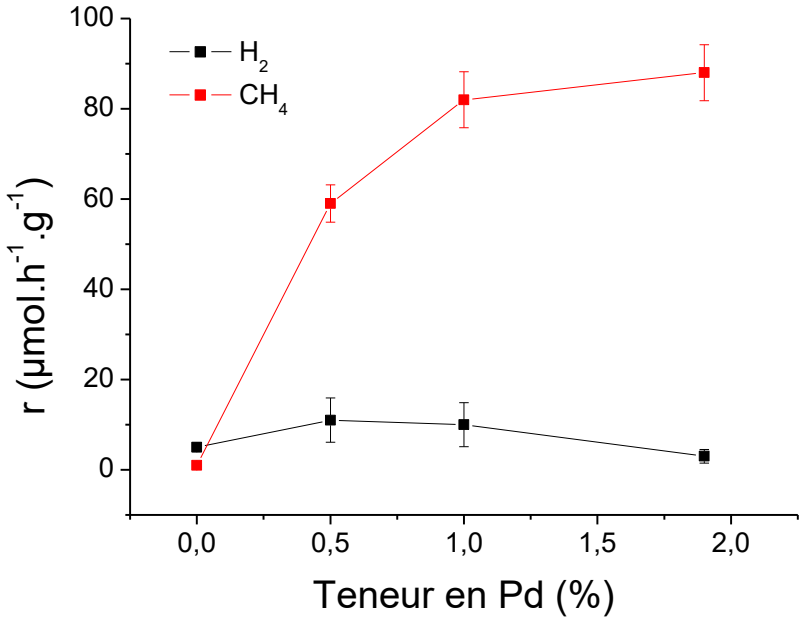


Figure 3.34 : Evolutions des productions de H_2 et CH_4 sur 10 h de test, en fonction de la teneur en Pd des échantillons Pd(x%)/TiO_2. Le point à x = 0 % correspond à TiO_2 UV100 seul.

Les échantillons Pd(z%)/TiO_2 ont été testés en photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation solaire (300-900 nm) selon le protocole standard décrit en partie 2.3. Nous avons ensuite tracé les productions moyennes de H_2 et de CH_4 en fonction de la teneur en Pd sur la figure 3.34, en prenant les résultats de TiO_2 UV100 seul pour le point à 0 % en Pd. Les courbes obtenues pour H_2 et CH_4 ont des comportements différents. La courbe

de production de H_2 est stable dans un premier temps, si on prend en compte les marges d'erreurs. Elle diminue légèrement ensuite entre 1 % et 1,9 % en Pd. Il a déjà été montré que l'optimum de teneur en Pd d'un système Pd /TiO_2, pour la formation de H_2 par photo-reformage du méthanol, est autour de 0,5 % en Pt[58,59].

La production de CH_4 quant à elle, croît fortement entre 0 % et 1 %, puis la croissance devient plus faible voire nulle entre 1 et 1,9 % si on prend en compte les marges d'erreurs. La sélectivité en CH_4 croît donc rapidement dans un premier temps puisque l'on passe de 16 % à 84 % et 89 % pour des charges de 0 %, 0,5 % et 1 %, respectivement. Elle continue ensuite d'augmenter plus modérément et atteint 96 % pour l'échantillon Pd(1,9%)/TiO_2.

Si on s'intéresse à la production électronique r_{e-} (figure 3.35), on obtient 494, 676 et 710 µmole-.h^{-1}.g^{-1} pour Pd(0,5%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et Pd(1,9%)/TiO_2, respectivement. Néanmoins, la différence observée entre la teneur de 1 % et 1,9 % n'est pas significative puisqu'elle rentre dans les barres d'erreurs calculées au chapitre 2 (partie 2.3.2.5). Ces résultats suggèrent que l'activité intrinsèque passe par un maximum puis décroît avec la teneur en Pd. En effet, comme dans le cas des matériaux Au et Pt, il est très probable que l'activité soit limitée lorsque la teneur en Pd excède une certaine valeur à cause de la création de centres de recombinaisons de charges[51]. Il a déjà été montré que cette valeur est autour de 0,5 % dans le cas de la formation de H_2 par photo-reformage du méthanol[58], mais il semblerait qu'elle soit plus élevée dans le cas de la photo-réduction du CO_2, au moins supérieure à 1 % d'après nos résultats.

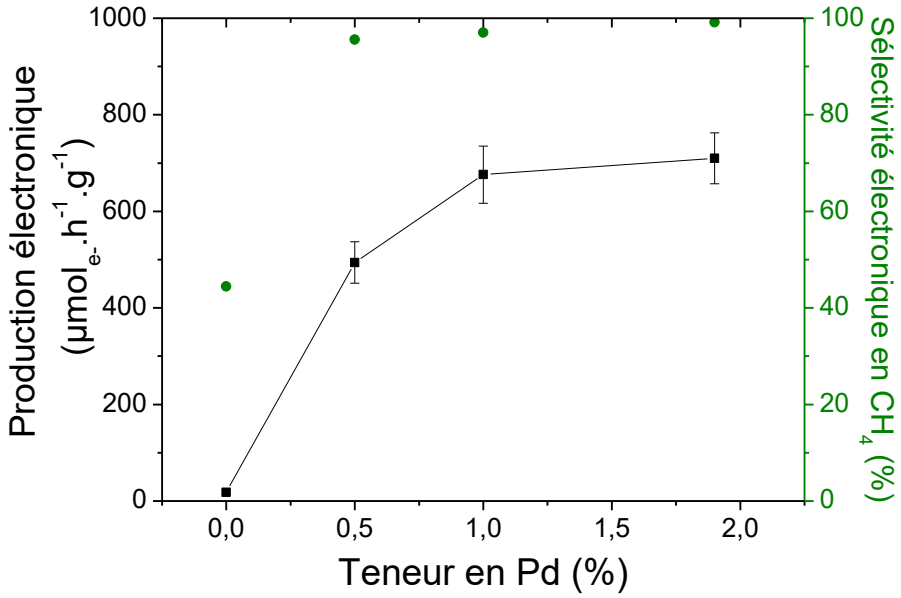


Figure 3.35 : Evolution de la production électronique et de la sélectivité électronique en CH_4 des échantillons Pd(x%)/TiO_2 en fonction de la teneur en Pd sur 10 h de test. Le point à x = 0 % correspond à TiO_2 UV100 seul.

La sélectivité électronique en CH_4 (figure 3.35) augmente drastiquement lorsqu'on ajoute Pd sur TiO_2, même en faible proportion. En effet, on obtient des sélectivités électroniques en CH_4 de 95, 97 et 99 % pour les teneurs 0,5, 1 et 1,9 %, respectivement. Dans la littérature, il a déjà été montré que la sélectivité en CH_4 *vs* CO augmente drastiquement lorsqu'on ajoute du Pd sur TiO_2, et notamment à partir de 0,5 % en Pd[60]. Dans notre cas, CO n'est jamais observé, on s'intéresse donc plus particulièrement à la compétition entre H_2 et CH_4. On a déjà vu que la production de H_2 diminue au-delà de 0,5% de Pd[58], ce qui peut expliquer l'augmentation de sélectivité en CH_4 au-delà de cette valeur. De très bonnes sélectivités électroniques en CH_4 avaient déjà été obtenues pour les échantillons Pt(x%)/TiO_2 et, nous avions supposé qu'une forte accumulation de charges due à un fort effet de « trappe à électrons », favoriserait les réactions multiélectroniques à l'interface Pt-TiO_2 et donc la formation de CH_4. Dans le cas du Pd, on a suggéré dans la partie 3.1.1.1 que l'effet de « trappe à électrons » est presque aussi fort que dans le cas du Pt. La sélectivité observée pour Pd est donc en accord avec l'hypothèse formulée, c'est-à-dire des réactions multiélectroniques favorisées. Cela pourrait également expliquer la meilleure sélectivité en CH_4 (vs CO) reportée dans la littérature[51], puisqu'il faut 8 électrons pour produire CH_4 et 2 pour CO, soit le même nombre d'électrons que pour former H_2.

En supposant qu'un effet plasmonique d'intensification du champ proche des nanoparticules de Pd pourrait aussi jouer un rôle dans l'amélioration de l'activité photocatalytique de nos matériaux[48], il est intéressant de constater que les résultats obtenus sont assez bien corrélés avec l'étude des propriétés optiques des nanoparticules de Pd. En effet, on a montré que l'intensité de l'absorbance attribuée à la RPSL du Pd augmente avec la teneur en Pd, ce qui pourrait donner lieu à des effets plasmoniques plus intenses[48,57]. Cela suggère donc une amélioration des performances photocatalytiques avec la teneur en Pd, ce qui est observé grâce au test de photo-réduction du CO_2. Cependant, la RPSL dans le cas de Pd(1,9%)/TiO_2 était bien plus intense que pour Pd(1%)/TiO_2 alors que l'activité photocatalytique des deux échantillons est comparable. Ceci peut néanmoins être contrebalancé par la création de sites de recombinaison du fait de la plus forte teneur en Pd, comme décrit précédemment.

En conclusion, pour la photo-réduction du CO_2 dans nos conditions, les performances de Pt(0,8%)/TiO_2 et Pt(1,8%)/TiO_2 sont très proches. On peut donc supposer que la teneur optimale en Pd en pour la réaction de photo-réduction du CO_2 est comprise entre 1 % et 1,9 %, et permettrait de profiter des effets des « trappe à électron » et d'intensification du champ de manière optimale en évitant la création de centres de recombinaison.

3.1.3 Etude de l'influence des paramètres structuraux des matériaux à base de nanoparticules d'Au déposées sur TiO2 vis-à-vis des performances photocatalytiques.

Cette partie a pour but de mieux comprendre l'impact des paramètres structuraux de nos matériaux sur les performances photocatalytiques en photo-réduction du CO_2 de nos matériaux monométalliques. Pour cela, nous avons dans un premier temps étudié l'influence d'une calcination post-dépôt sur la structure, les propriétés optiques et l'activité photocatalytique. Dans un second temps, nous avons suivi l'impact de la taille moyenne des nanoparticules d'Au puis celui de la structure propre du TiO_2.

3.1.3.1 Influence d'une calcination post-dépôt : Contrôle de la résonance plasmonique

I. Étude préliminaire du mûrissement des NPs d'Au

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la taille des particules d'Au sur les propriétés optiques de nos matériaux. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude de calcination des échantillons après dépôt des nanoparticules d'Au dans le but de contrôler leur taille. Nous avons mené cette étude sur l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2. Elle a débuté par une analyse par DRX in situ au cours de laquelle, les diffractogrammes de DRX ont été enregistrés régulièrement au cours du temps pendant la montée en température et à la température cible, le tout sous flux d'air, afin d'évaluer la cinétique de croissance des nanoparticules d'Au. Les acquisitions ont été réalisées entre 2θ = 36° et 2θ = 49 °C, avec un pas de 0,024 toutes les 4 secondes en utilisant le même appareil que celui décrit dans la partie 2.2.2.4. Nous avons centré l'analyse sur cette zone de car les pics les plus intenses de l'Au, *i.e* les pics des faces (111) et (200), sont attendus autour de 2θ = 38,3 ° et 44,5 °, respectivement[61]. Nous avons étudié 3 températures différentes : 450 °C, 700 °C et 900 °C pendant 10 h, 5 h et 8h, respectivement, avec toujours la même rampe (0,8 °C.s^{-1}) et le même flux d'air (50 cc.min^{-1}). Pour chaque température, une acquisition est réalisée au préalable à 30 °C. On effectue ensuite des acquisitions toutes les 30 minutes après le début de la montée en température. Compte tenu de la rampe de température, la température est déjà atteinte lors du deuxième scan. L'échantillon est ensuite refroidi et un scan est effectué lorsque la température retombe à 30 °C puis, un autre scan est effectué après stabilisation pendant 45 min à 30 °C.

Pour déterminer la taille des nanoparticules d'Au pendant ces études en température, nous avons utilisé le pic (200) de l'Au puisque le pic (111) est trop proche des pics de diffraction (103), (004) et (112) de l'anatase et donc difficilement interprétable. Il est à noter que pour le traitement à 450 °C, le pic (200) de l'Au n'a pas pu être identifié, ceci peut être dû à la taille de nanoparticules trop petite pour être détectées. Il a été choisi de présenter les diffractogrammes obtenus pour le traitement à 900 °C, zoomés sur la zone 2θ = 43 ° – 45 ° (figure 3.36). On voit clairement l'apparition du pic (200) de l'Au à partir du 2ème scan lorsque la montée en température est déjà engagée puis, l'accroissement de l'intensité et l'affinement de ce pic au fur et à mesure des acquisitions, synonyme d'une

augmentation de la taille des nanoparticules d'Au. Il est à noter que, les pics (200) des acquisitions 19 et 20, obtenus après refroidissement des échantillons effectués à 30 minutes d'intervalle, sont décalés par rapport aux autres.

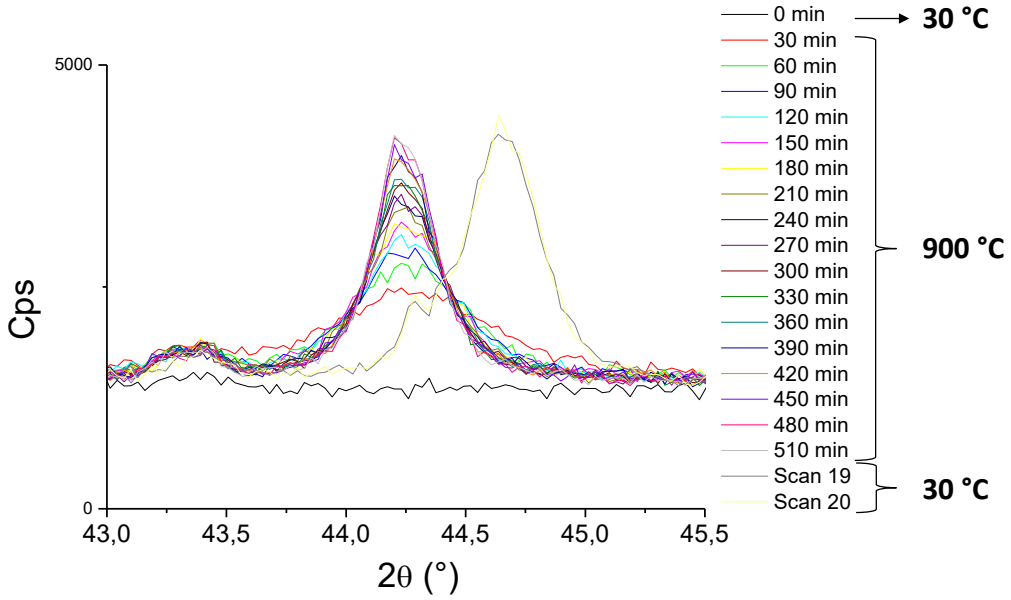


Figure 3.36 : Diffractogrammes obtenus par l'étude de DRX à 900 °C de l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2.

A partir des données obtenues grâce à la DRX en température, nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer afin d'avoir accès à la taille des cristallites d'Au pour chaque acquisition. Cela nous a permis d'étudier le mûrissement des nanoparticules d'Au, lors d'un traitement thermique sous flux d'air à 700 °C et à 900 °C, en fonction du temps (figure 3.37).

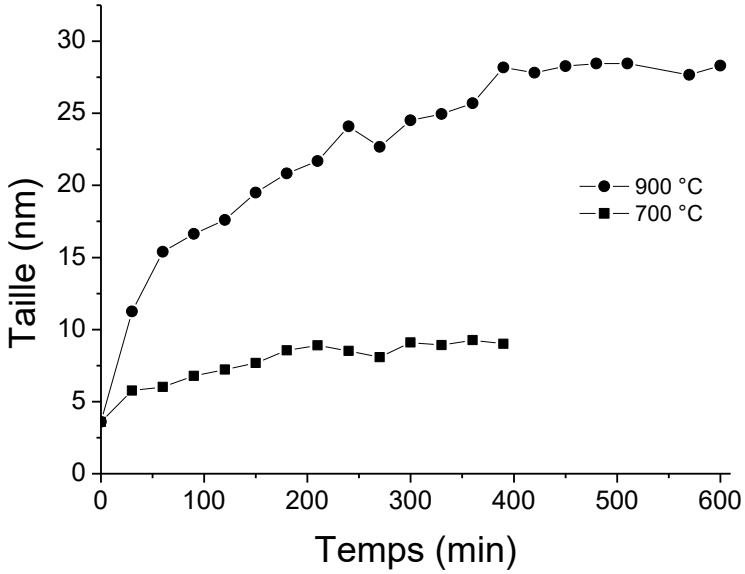


Figure 3.37 : Evolution de la taille des cristallites d'Au calculée en fonction du temps lors d'une calcination sous air (50 mL.min^{-1}) à 700 °C (carrés noirs) et 900 °C (ronds noirs) in situ dans le diffractomètre.

Dans le cas du traitement à 700 °C, la taille des cristallites d'Au augmente jusqu'à atteindre une taille égale à environ 9 nm au bout de 200 min. Pour le traitement à 900 °C, la taille des cristallites d'Au augmente jusqu'à atteindre une taille égale à environ 28 nm au bout de 400 min. Ces résultats indiquent donc qu'il est possible de faire croître les nanoparticules d'Au directement sur TiO_2 et de contrôler leur taille

II. Impact de la calcination post-synthèse sur la structure des matériaux

Compte tenu des résultats obtenus par la DRX in-situ en température, nous avons ensuite effectué des traitements thermiques ex-situ sur l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 à différentes températures : 450 °C, 700 °C et 900 °C. Les traitements sont réalisés sous flux d'air (100 mL.min^{-1}) et les températures cibles sont maintenues pendant 4 h, les détails du protocole sont présentés dans la partie 2.1.4.1. Les échantillons obtenus après calcination nommés [Au(1,2%)/TiO_2]-T, avec T la température de calcination correspondante ont ensuite été caractérisés par DRX (figure 3.38) afin d'étudier les modifications structurales[62]. On voit que la structure de l'échantillon calciné à 450 °C est identique à la structure anatase de l'échantillon non calciné. Néanmoins, l'intensité des pics est légèrement supérieure et qu'ils sont légèrement plus fins pour l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-450, indiquant que les cristallites de TiO_2 sont de plus grandes taille. Concernant l'échantillon calciné à 900 °C, on voit l'apparition de la phase rutile du TiO_2[63] en plus de la phase anatase. Cette transition de phase apparait généralement entre 400 et 1200 °C en fonction de différents paramètres[64], comme l'atmosphère de calcination. Dans le cas d'une calcination sous air, les pics des faces (110) (101) (200) (111) (210) et (211) de rutile se situent à 2θ égale à 27,7 °, 36,3 °, 39,4 °, 41,5 °, 44,3 ° et 54,6 °, respectivement. Les pics (111) et (200) de l'Au sont également identifiables à 38,4 ° et 44,7 °, respectivement[61], du fait de la plus grande taille moyenne des cristallites de TiO_2.

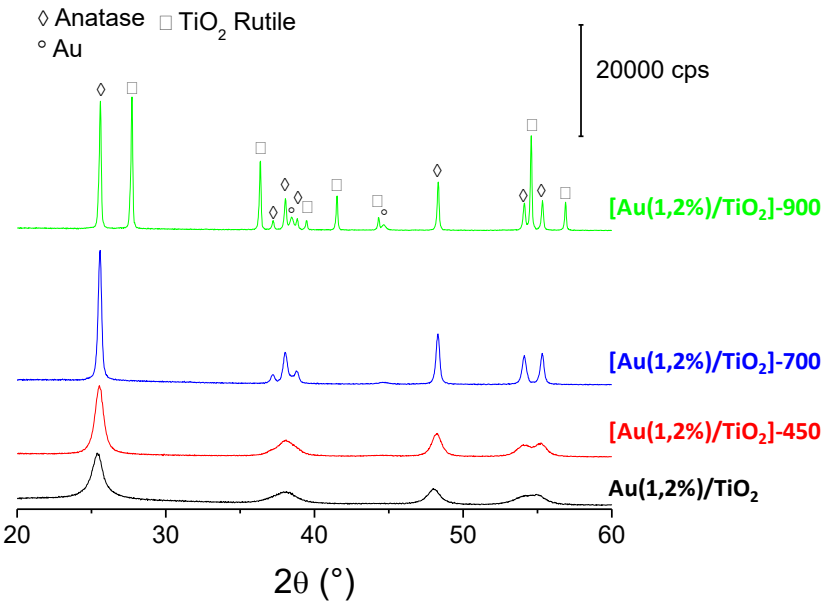


Figure 3.38 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

Les tailles de cristallites d'anatase ont été calculées à partir du pic (101) de la phase anatase du TiO_2 pour chaque échantillon, en utilisant la formule de Debye-Scherrer. On obtient des tailles de cristallites de 9,0, 11,9, 28,7 et 52,0 nm pour les échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900, respectivement, on a donc un accroissement de la taille des cristallites lorsque la température de calcination augmente.

Les échantillons ont ensuite été observés par MET afin de déterminer la taille moyenne des nanoparticules d'Au. Pour rappel, la taille moyenne des nanoparticules d'Au de l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 non calciné est égale à 3,6 ± 1,5 nm. Des images MET et la distribution de taille obtenue pour l'échantillon calciné à 450 °C, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, sont présentées sur la figure 3.39.

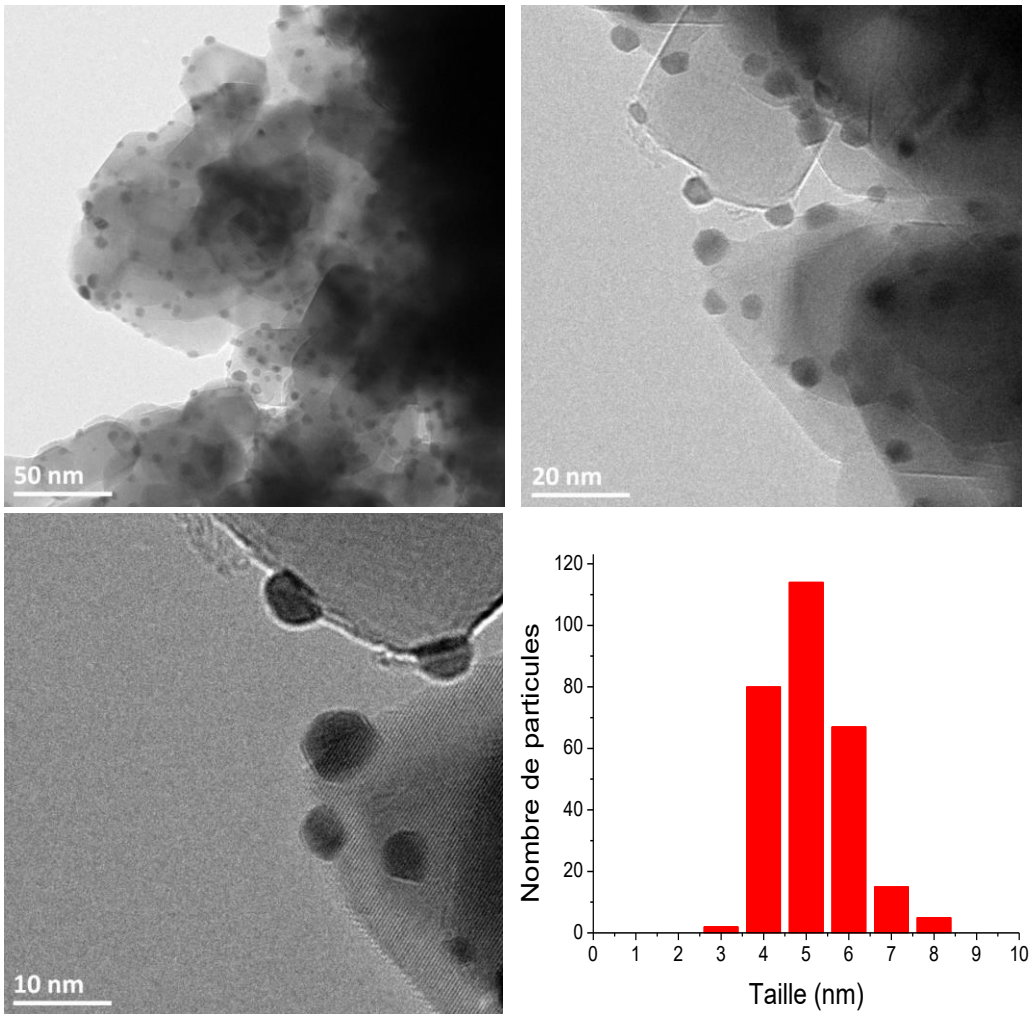


Figure 3.39 : Images MET et diagramme de distribution de tailles des nanoparticules d'Au de l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-450.

La taille moyenne déterminée par étude statistique des images MET est de 5,1 ± 1 nm, ce qui est légèrement supérieure à la taille moyenne des nanoparticules non calcinées. Il est à noter que la température de Tamman (température à partir de laquelle la mobilité des particules est favorisée) de l'Au étant de 396°C, il n'est pas

étonnant de voir augmenter la taille des particules au-delà de 450°C. Cette taille moyenne, relativement faible, tout comme la teneur en Au de l'échantillon sont les raisons pour lesquelles nous n'avons pas observé de pic de diffraction correspondant à la face (200) de l'Au lors de l'étude de DRX en température. On remarque également que la structure du TiO_2 est différente des images MET obtenues pour Au(1,2%)/TiO_2 non calciné (figure 15), les cristaux de TiO_2 semblent légèrement plus gros et les facettes semblent mieux définies et plus planes du fait de la calcination. Ceci a notamment été vérifié précédemment par DRX, la taille de cristallites étant de 11,9 nm, contre 9,0 nm pour Au(1,2%)/TiO_2.

Concernant l'échantillon calciné à 700 °C, [Au(1,2%)/TiO_2]-700, la taille moyenne des nanoparticules d'Au déterminée est de 10,0 ± 1,6 nm (figure 39). Ces résultats montrent une bonne corrélation avec l'étude de DRX en température précédente pour laquelle la taille de cristallites d'Au était évaluée à 9 nm à partir de 3 h à 700 °C. Les images MET présentées sur la figure 3.40 permettent de visualiser la modification de la structure du TiO_2 dont les cristallites passent d'une taille de 9 nm à environ 29 nm avec le traitement thermique à 700 °C.

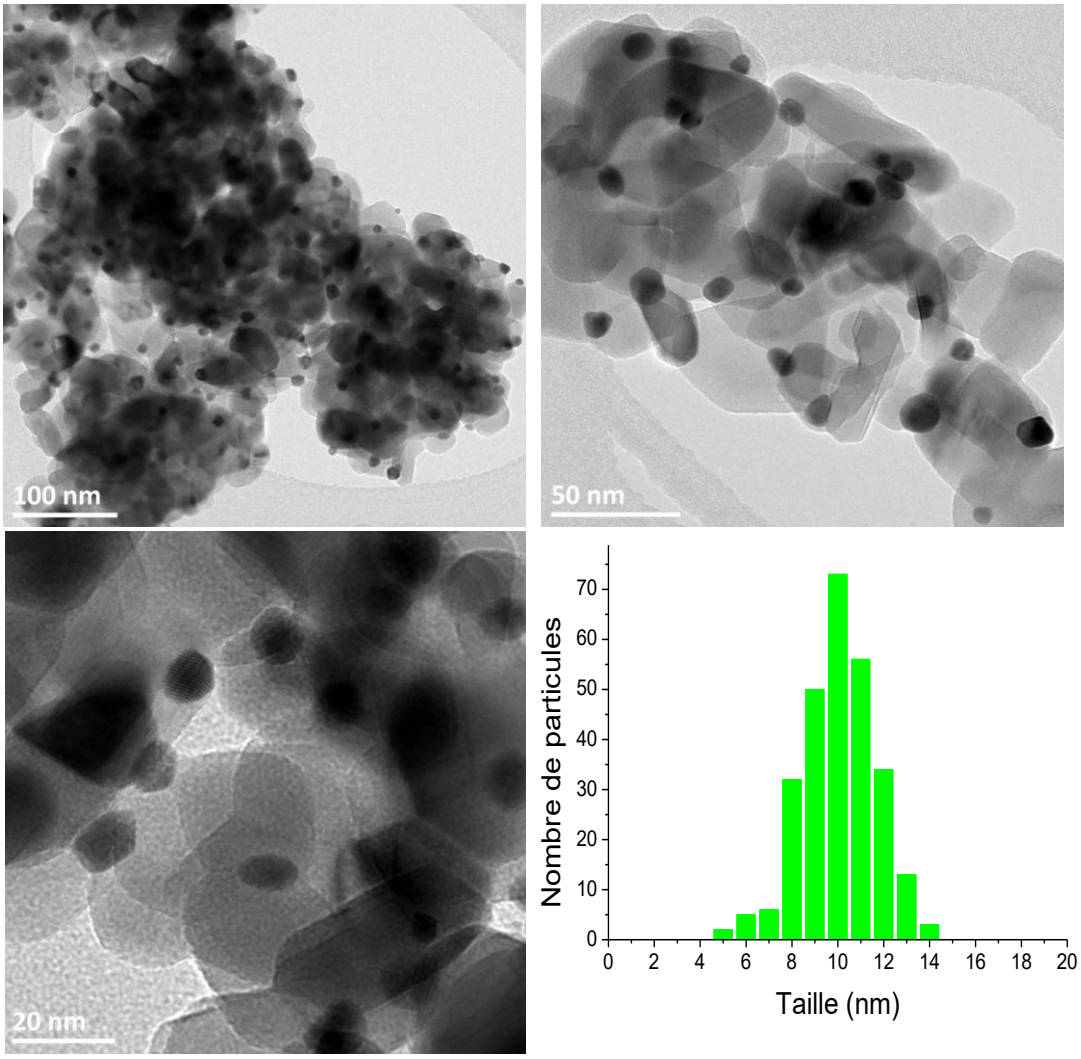


Figure 3.40 : Images MET et diagramme de distribution de tailles des nanoparticules d'Au de l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-700

La figure 3.41 montre les images MET et le diagramme de distribution de tailles des nanoparticules d'Au obtenu pour l'échantillon calciné à 900 °C : [Au(1,2%)/TiO_2]-900. La taille moyenne des nanoparticules d'Au calculée à partir des images MET est de 42,3 ± 6,0 nm, bien au-delà des tailles déterminées grâce à l'étude de DRX en température évaluée à 28 nm après 6 h à 900 °C. La différence observée peut s'expliquer par le fait qu'une nanoparticule peut être composée de plusieurs cristallites. Il semblerait donc, dans notre cas, que les nanoparticules de plus grandes tailles (42,3 ± 6,0 nm) ne soient pas monocristallines, d'où l'écart observé. Dans le cas du traitement à 700 °C (10,0 ± 1,6 nm), la corrélation observée entre la DRX et la MET indique que les nanoparticules de plus petites tailles seraient, en majorité, monocristallines. On remarque également que la distribution de taille de [Au(1,2%)/TiO_2]-900 est beaucoup plus poly-disperse que dans le cas des autres échantillons calcinés. Les image MET de la figure 40 confirme également les observations précédentes concernant la modification de la structure du TiO_2. En effet, pour un traitement à 900 °C les cristaux sont plus arrondis et beaucoup plus gros, des agrégats étant clairement visibles synonyme d'un frittage des cristallites. Ceci a été confirmé par DRX, puisque la taille des cristallites passe de 9,0 nm pour Au(1,2%)/TiO_2 à 52,0 nm pour [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

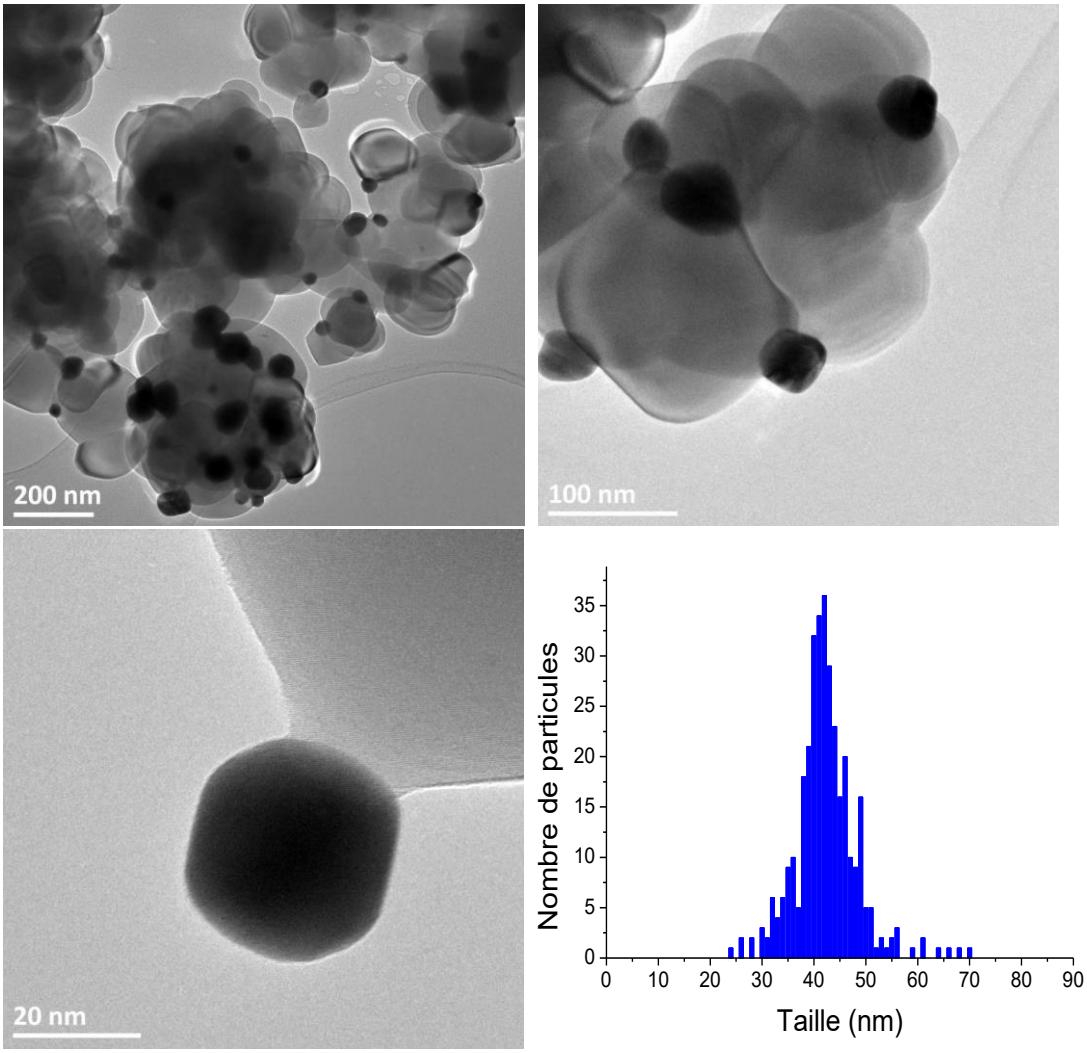


Figure 3.41 : Images MET et diagramme de distribution de tailles des nanoparticules d'Au de l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-900

En traçant les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de nos échantillons (figure 3.42), nous avons mis en évidence l'impact de l'accroissement des cristallites de TiO_2 sur la surface BET de nos matériaux : plus la température de calcination est importante, plus la surface BET diminue. Elle diminue de plus de moitié lors d'une calcination à 450 °C (135 $m^2.g^{-1}$), jusqu'à atteindre 20 $m^2.g^{-1}$ et 4 $m^2.g^{-1}$ pour les échantillons calcinés à 700 °C et 900 °C, respectivement.

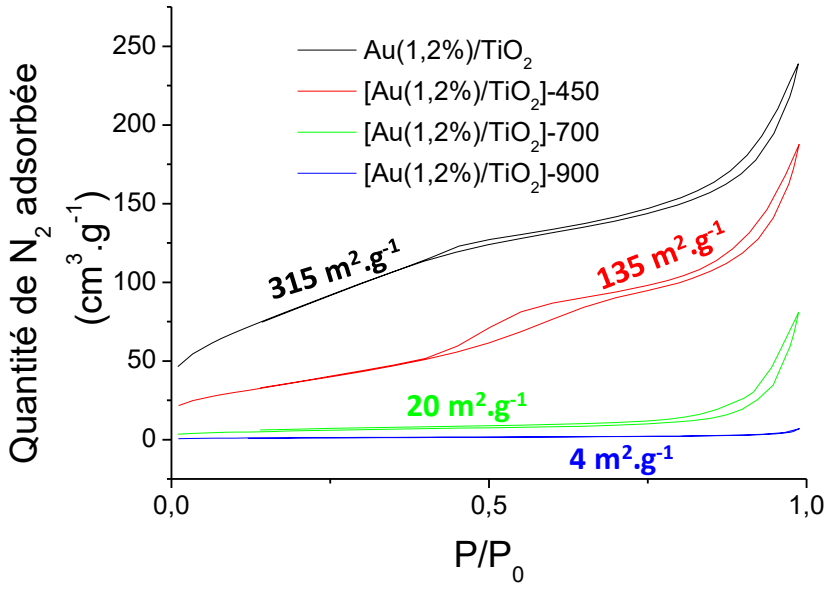


Figure 3.42 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et surface BET calculée des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

Finalement, les paramètres structuraux déterminés pour les échantillons calcinés sont regroupés dans le tableau 3.6. Globalement, la calcination entraine une hausse de la taille des nanoparticules d'Au et de la taille des cristallites de TiO_2, une baisse de la surface BET et une transition de phase cristalline (Anatase -> Rutile) pour une température de calcination de 900 °C.

Tableau 3.6 : Récapitulatif de la taille moyenne des nanoparticules d'Au (déterminée par MET) et des cristallites de TiO_2 (DRX, Debye-Scherrer), de la phase cristalline du TiO_2 ainsi que de la surface BET des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

	Taille moyenne des nanoparticules d'Au (nm)	Taille moyenne des cristallites de TiO_2 (nm)	Phase cristalline	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)
Au(1,2%)/TiO_2	3,6 ± 1,5 nm	9,0	Anatase	315
[Au(1,2%)/TiO_2]-450	5,1 ± 1 nm	11,9	Anatase	135
[Au(1,2%)/TiO_2]-700	10,0 ± 1,6 nm	28,7	Anatase	20
[Au(1,2%)/TiO_2]-900	42,3 ± 6,0 nm	52,0	Anatase/Rutile	4

III. Impact de la calcination post-synthèse sur la RPSL de l'Au

Compte tenu des modifications de structure en terme de taille de nanoparticules d'Au et de taille de cristallites de TiO_2, les propriétés optiques de nos matériaux ont donc été étudiées et les spectres d'absorbance obtenus sont présentés sur la figure 3.43. On remarque que la résonance de plasmon de surface localisé (RPSL) des nanoparticules d'Au est largement modifiée après les différents traitements thermiques. Tout d'abord, l'intensité de la RPSL augmente avec la température de calcination et donc avec la taille des nanoparticules d'Au. Ceci est cohérent avec la littérature puisque il a déjà été montré que plus la taille de la nanoparticule est grande plus l'intensité de sa RPSL est importante[65-67]. Ensuite, les RPSL des échantillons calcinés se décalent progressivement vers les longueurs d'onde plus grandes lorsque la température de traitement augmente. Ce red-shift est de l'ordre de 46 nm pour l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-450 (572 nm), de 52 nm pour [Au(1,2%)/TiO_2]-700 (578 nm) et de 96 nm pour [Au(1,2%)/TiO_2]-900 (622 nm) par rapport à l'échantillon non-calciné (526nm). Les red-shifts observés ne peuvent pas être attribués uniquement aux différences de taille moyenne de nanoparticules d'Au des échantillons, il faut également évoquer l'évolution de l'environnement de ces dernières par le biais du support de TiO_2. En effet, La calcination post-synthèse a pour effet de modifier considérablement la taille des cristallites de TiO_2 et donc l'interface Au-TiO_2, ce qui a été confirmé lors des observations en MET. On remarque également sur les images MET des échantillons calcinés à 700 et 900 °C (figure 39 et 40) que les nanoparticules d'Au sont en contact avec au moins 2 particules de TiO_2, ce qui n'est pas le cas pour Au(1,2%)/TiO_2 et [Au(1,2%)/TiO_2]-450. Les red-shifts observés pourraient également être expliqués par des interactions Au-TiO_2 de plus en plus fortes lorsque la température de calcination augmente et à l'apparition du phénomène d'interaction forte métal-support (strong metal-support interaction, SMSI) décrit dans des systèmes Au/TiO_2[68] et Pt/TiO_2[69,70]. Finalement, il est possible d'observer une absorption nouvelle pour l'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-900, du fait de l'apparition de la phase rutile qui possède une bande interdite plus faible que l'anatase[71].

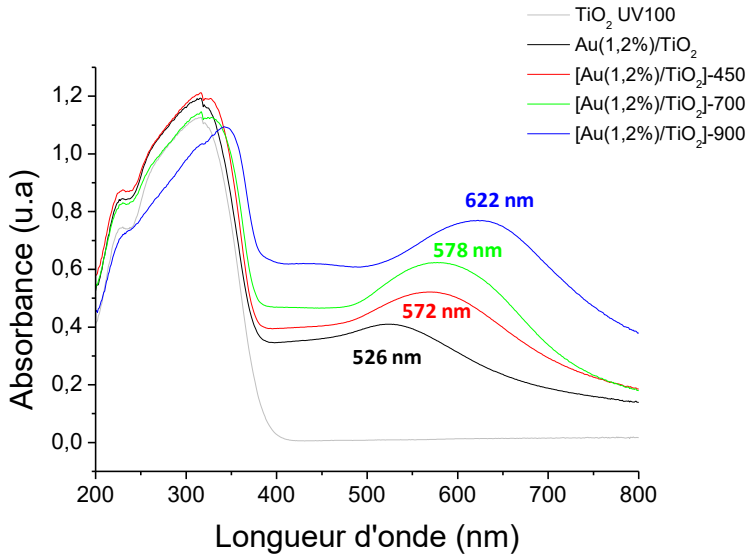


Figure 3.43 : Spectres d'absorbance UV-visible des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700 et [Au(1,2%)/TiO_2]-900.

Finalement, cette étude montre qu'il est possible de modifier la RPSL des nanoparticules d'Au de notre matériau Au(1,2%)/TiO_2 en effectuant une calcination post-synthèse. Notamment, il est possible de contrôler la RPSL de l'Au sur environ 100 nm grâce à la température de calcination.

IV. Impact de la calcination post-dépôt sur les performances photocatalytiques

Les échantillons calcinés ont été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300 – 900 nm) selon les conditions habituelles (partie 2.3) et comparés à l'échantillon non calciné et dont la température de traitement thermique maximal n'a pas excédé 100 °C (figure 3.44). Dans un premier temps, on constate que les échantillons calcinés sont moins actifs que Au(1,2%)/TiO_2. De plus, plus la température de calcination est élevée, plus les productions de CH_4 et H_2 sont faibles, jusqu'à atteindre une activité photocatalytique nulle pour l'échantillon calciné à 900 °C. L'échantillon [Au(1,2%)/TiO_2]-450 reste néanmoins plus performant (13,6 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 5,8 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$) que le TiO_2 seul (5,0 $\mu mol_{H2}.g^{-1}.h^{-1}$ et 1,0 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$) alors que [Au(1,2%)/$TiO_2$]-700 a une activité similaire (8,0 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 1,7 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$).

La baisse d'activité photocatalytique peut s'expliquer par le fait que la calcination entraine une baisse importante de la surface BET qui correspond surtout à la surface exposée du TiO_2. En effet, seulement 43 %, 6 % et 1,3% de la surface BET initiale de l'échantillon non calciné Au(1,2%)/TiO_2 reste encore présente dans les échantillons calcinés à 450 °C, 700 °C et 900 °C, respectivement.

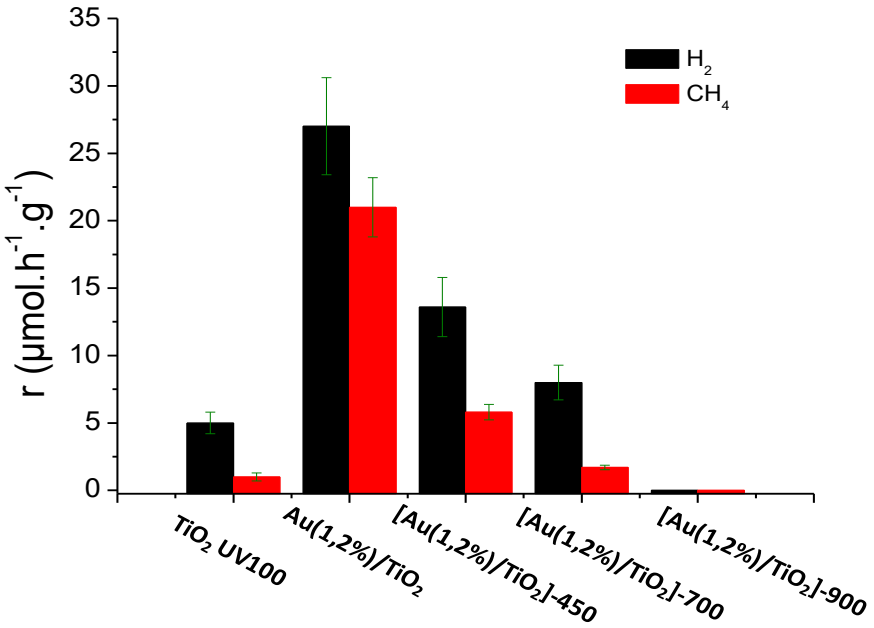


Figure 3.44 : Productions de H_2 et CH_4 des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, [Au(1,2%)/TiO_2]-450, [Au(1,2%)/TiO_2]-700, [Au(1,2%)/TiO_2]-900 et de TiO_2 UV100 seul sous irradiation solaire (300-900 nm).

La baisse d'activité pourrait également être due à l'augmentation de la taille des nanoparticules d'Au à iso-teneur en Au qui entraine donc une diminution du nombre d'interface Au-TiO_2 en plus d'une diminution de la surface métallique accessible. Cela suggèrerait donc que l'interface Au-TiO_2 joue un rôle important pour la photo-réduction du CO_2. Il est difficile de tirer des conclusions claires quant à l'influence de la taille des nanoparticules d'Au sur l'activité photocatalytiques avec cette étude, car les traitements post-synthèses ont modifié significativement la structure du TiO_2 dont les cristallites ont fritté et pour lesquelles la surface spécifique et donc la surface d'adsorption des réactifs s'est effondrée. Dès lors, il apparait indispensable, de trouver de nouveaux protocoles destinés à étudier séparément l'influence de la taille des nanoparticules d'Au et l'influence de la structure du TiO_2 sur les performances photocatalytiques. C'est ce qui a été réalisé dans les expériences détaillées dans les parties suivantes.

3.1.3.2 Influence de la taille des nanoparticules d'Au

I. Préparation et caractérisation des matériaux

Pour étudier l'impact de la taille des nanoparticules d'Au sur les performances photocatalytiques, nous avons décidé de préparer de nouveaux échantillons sur un seul et même support le TiO_2 UV 100 non calciné à l'aide de suspensions commerciales dont les tailles de particules d'Au sont parfaitement contrôlées et calibrées. Pour cette étude trois échantillons ont été préparés et utilisés : l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 (3,6 ± 1,5 nm), renommé $Au_{3,6nm}/TiO_2$ pour cette étude, ainsi que deux autres échantillons Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 préparés à partir de suspensions commerciales de nanoparticules d'Au dont les tailles moyennes sont d'environ 15 nm et 50 nm stabilisées par le PVP (partie 2.1.2.1) et pour lesquels, la teneur cible en Au était de 1,2%. Nous nous sommes ainsi assurés que la différence de taille des particules d'Au était suffisamment importante (plus d'un ordre de grandeur) pour espérer observer une influence sur l'activité photocatalytique. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le tableau 3.7. Les échantillons Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 n'ont pas pu être observés en MET, nous nous sommes donc référés aux tailles moyennes fournies par la fiche produit du fournisseur.

Tableau 3.7 : Récapitulatif des teneurs massiques en Au et de la taille moyenne de nanoparticules des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2.

Nom de l'échantillon	Teneur en Au (%)	Taille moyenne des nanoparticules d'Au (nm)
$Au_{3,6nm}/TiO_2$	1,2	3,6 ± 1,5
Au_{15nm}/TiO_2	1,1	12,6 ± 1,4
Au_{50nm}/TiO_2	1,3	50,7 ± 7,1

Les analyses DRX des échantillons (figure 3.45) montrent qu'après le dépôt des suspensions commerciales, la structure cristalline anatase du TiO_2 n'est pas modifiée. On remarque néanmoins pour l'échantillon Au_{50nm}/TiO_2, l'apparition des pics correspondant aux faces (200) (2θ = 44,7 °) et (111) de l'Au (2θ = 38,4 °), qui ne sont pas identifiables sur les autres échantillons certainement car dans ce cas, la détection est plus aisée du fait de la plus grande taille moyenne des nanoparticules d'Au. L'application de la formule de Debye-Scherrer sur le pic correspondant à la diffraction de la face (101) de l'anatase a permis de déterminer des tailles de cristallites de TiO_2 de 9,0, 9,1 et 8,9 nm pour les échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$ Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2, respectivement qui ne diffèrent donc pas de la taille des cristallites caractéristiques du TiO_2 UV100 de référence.

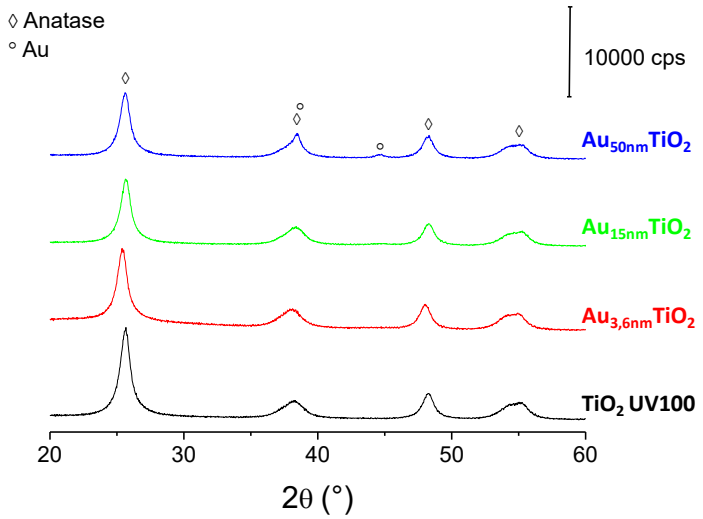
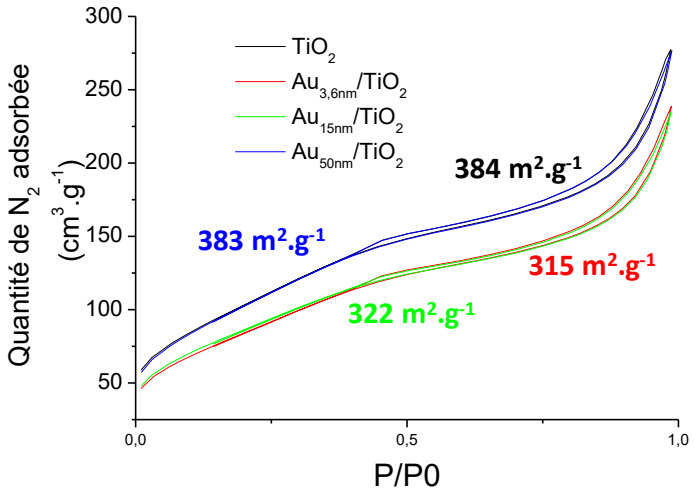


Figure 3.45 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Pour vérifier la texture du TiO_2, nous avons tracé les isothermes d'adsorption-désorption du N_2 (figure 3.46).



Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
0,40 ± 0,04
0,36 ± 0,04
0,34 ± 0,04
0,40 ± 0,04

Figure 3.46 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2, Au_{50nm}/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

L'échantillon Au_{50nm}/TiO_2 a une surface BET de 383 $m^2.g^{-1}$ et un volume de pores de 0,40 $cm^3.g^{-1}$, identiques à ceux du TiO_2 UV100 seul (384 $m^2.g^{-1}$ et 0,40 $cm^3.g^{-1}$) indiquant que, les nanoparticules d'Au de 50 nm n'ont pas bloqué les pores du TiO_2. Concernant l'échantillon Au_{15nm}/TiO_2, la surface BET de 322 $m^2.g^{-1}$ et le volume de pores de 0,34 $cm^2.g^{-1}$ sont similaires aux valeurs obtenues pour $Au_{3,6nm}/TiO_2$ (315 $m^2.g^{-1}$ et 0,36 $cm^3.g^{-1}$) : tout comme pour l'échantillon $Au_{3,6nm}/TiO_2$ (partie 3.1.2.1), une partie des particules de la suspension centrées sur une taille de 15 nm sont venues boucher les pores du TiO_2 réduisant ainsi le volume poreux et la surface BET.

Les propriétés optiques des matériaux Au_{Xnm}/TiO_2 ont été étudiées afin d'analyser la RPSL des nanoparticules d'Au de différentes tailles. Les spectres d'absorbance obtenus sur la figure 3.47 montrent que la position de la RPSL de l'Au est similaire dans tous nos matériaux. En effet, les positions des RPSL ont été déterminées à 526 nm, 530 nm et 523 nm pour les matériaux $Au_{3,6nm}/TiO_2$ Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2, respectivement. Ici, la position des RPSL est similaire car l'environnement des nanoparticules d'Au, paramètre qui contribue le plus au décalage de la RPSL, n'est pas modifié, seule la taille des nanoparticules d'Au étant différente. On constate par ailleurs un affinement du pic de la RPSL avec l'augmentation de la taille des nanoparticules d'Au[42]. Il est cependant important de noter que même dans le cas de nanoparticules d'Au de 15 nm et 50 nm, on obtient un pic relativement large du fait d'une contribution dite « inhomogène ». En effet, les échantillons sont constitués d'une multitude de particules qui ont des spectres légèrement différents. Lors des analyses de spectroscopie UV-Visible, on observe une superposition de tous les signaux qui se caractérise par un pic élargi. Enfin, on voit clairement que les RPSL de l'Au dans les matériaux Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 sont plus intenses que dans le matériau $Au_{3,6nm}/TiO_2$ du fait de la plus grande taille des nanoparticules d'Au, ce qui est cohérent avec la littérature[65-67]. Cependant, la différence d'intensité entre Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 est très faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans Au_{50nm}/TiO_2, la taille moyenne est beaucoup plus poly-disperse (50,7 ± 7,1 nm), toutes les nanoparticules ont donc des RPSL différentes et on observe une superposition des contributions plasmoniques et donc un élargissement et un aplatissement de la RPSL.

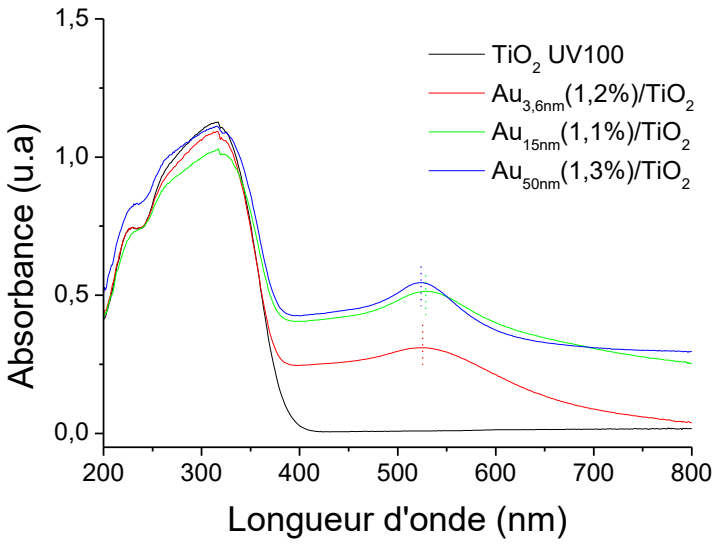


Figure 3.47 : Spectres d'absorbance UV-visible des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2, Au_{50nm}/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

II. Performances photocatalytiques

Les échantillons avec des tailles moyennes des nanoparticules d'Au de 3,6, 12,6 et 50,7 nm ont été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) dans les conditions standards (partie 2.3). La figure 3.48 représente les productions de H_2 et de CH_4 obtenues en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au. On note premièrement que les profils des courbes relatives aux productions moyennes d'H_2 et de CH_4 ont des allures très différentes.

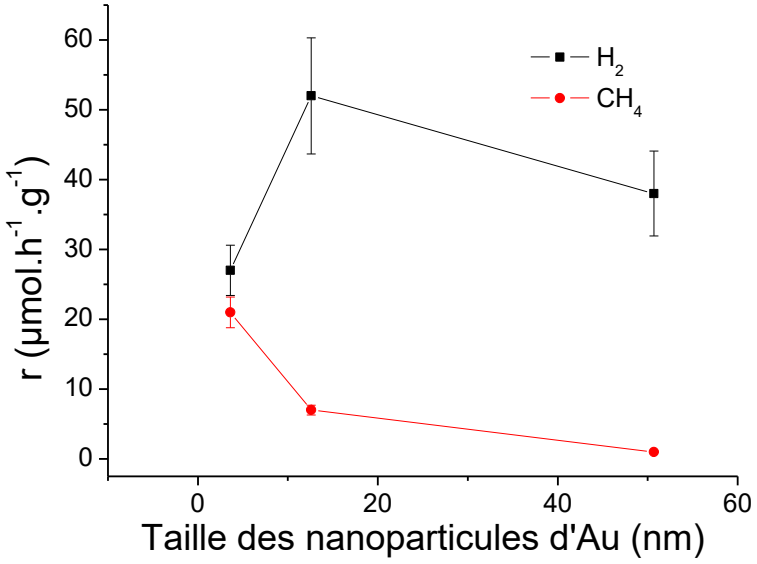


Figure 3.48 : Évolutions des productions de H_2 et CH_4 en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au sous irradiation solaire (300-900 nm).

La production de H_2 est croissante pour des tailles de nanoparticules d'Au comprises entre 3,6 nm (27 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$) et 12,6 nm (52 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$) puis, elle décroit pour de tailles de nanoparticules plus importantes, elle atteint ainsi 38 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ pour une taille moyenne de nanoparticules d'Au de 50,7 nm. Ces résultats sont cohérents avec la littérature car il a déjà été montré que la production d'H_2 par photocatalyse est optimale pour une taille de nanoparticule d'environ 12 nm[72]. D'autres études ont également montré qu'une augmentation de la taille des nanoparticules d'Au induit une meilleure production d'H_2[73,74], néanmoins la normalisation par atome d'Au montre une indépendance des vitesses de réaction pour des nanoparticules de plus de 12 nm[72].

La production de CH_4, quant à elle, diminue lorsque la taille des nanoparticules d'Au augmente, passant de 21 à 7 puis 1 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$ pour des tailles de 3,6, 12,6 et 50,7 nm, respectivement. Il est intéressant de remarquer que la production de CH_4 de l'échantillon Au_{50nm}/TiO_2 est identique à celle du TiO_2 UV100 seul. Cela est cohérent avec le fait que la densité de nanoparticules d'Au calculée est particulièrement faible pour cet échantillon (<< 0,1

NP.µm^{-2})[75]. En effet, en augmentant la taille moyenne des nanoparticules d'Au sur le même support, la diminution de la dispersion en Au est accompagnée par une diminution plus significative de la densité de nanoparticules d'Au, passant d'environ 90 NP.µm^{-2} dans l'échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$ à 1 NP.µm^{-2} et à une densité très inférieure à 0,1 NP.µm^{-2} pour Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2, respectivement. Toutes ces observations montrent que la densité de nanoparticules d'Au pourrait être un facteur influant pour la photo-réduction du CO_2.

La figure 3.49 montre l'évolution de la production électronique r_{e-} et de la sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la taille des nanoparticules d'Au. La production électronique est clairement décroissante, ce qui peut s'expliquer par la baisse de densité en nanoparticules d'Au décrite précédemment. En effet, comme chaque nanoparticule agit comme « trappe à électrons » (voir III. de la partie 3.1.1.1) en formant une barrière de Schottky[6], une densité plus faible en Au impliquerait un effet de séparation des charges moins uniformément réparti à la surface du SC et donc moins efficace sur l'ensemble du support amenant à une activité photocatalytique réduite. Concernant la sélectivité électronique en CH_4, elle diminue significativement lorsque la taille des nanoparticules augmente car, comme on l'a vu précédemment, la production augmentée en H_2 impliquant une réaction à seulement 2 électrons ne compense pas la baisse de production de CH_4 qui implique une réaction à 8 électrons. Enfin, on pourrait expliquer la baisse de la sélectivité électronique en CH_4 par une diminution de la quantité d'interfaces Au/TiO_2. En effet, à iso quantité d'Au engagé (les échantillons étant préparés à iso masse d'or), l'ensemble des particules de 50 nm présente une surface totale plus faible que l'ensemble des plus petites nanoparticules. Dès lors, on en déduit que la surface des nanoparticules d'Au mise en contact avec le TiO_2 et donc les interactions Au/TiO_2 sont également plus faibles. Ces interfaces étant des sites d'adsorption préférentielle du CO_2 et des concentrateurs d'électrons supposés, on en déduit que plus elles sont nombreuses (notamment lorsque les particules sont petites), plus on orientera les réactions vers la réduction du CO_2.

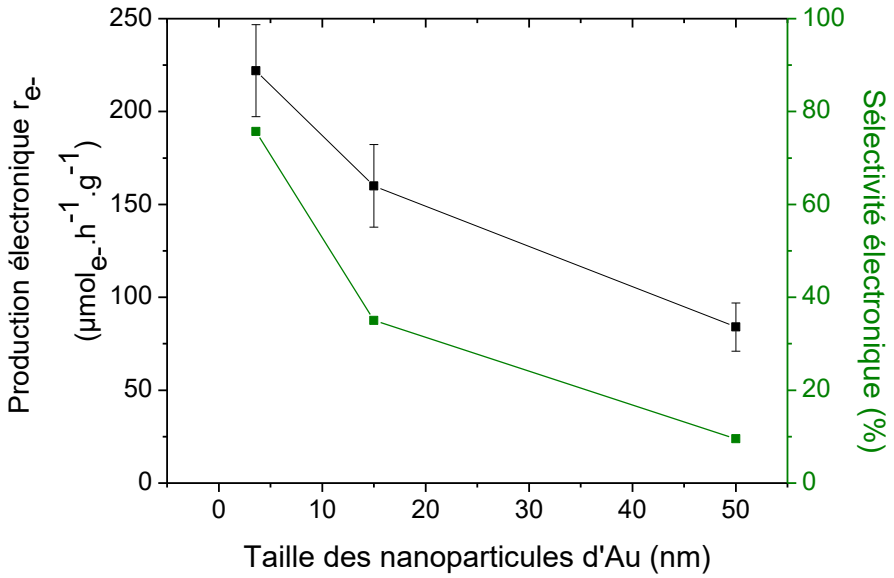


Figure 3.49 : Evolutions de la production électronique et de la sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au.

En conclusion, à iso-teneur en Au et à surface BET équivalente, l'activité photocatalytique, et notamment la production en CH_4 qui est notre produit d'intérêt, sont plus élevées lorsque la taille des nanoparticules d'Au est la plus faible possible dans la gamme 3 - 50 nm. La densité en nanoparticules d'Au semble donc jouer un rôle majeur dans la photo-réduction du CO_2, par le biais d'effet de « trappe à électrons » qui permet de mieux séparer les charges au sein du semi-conducteur. Les interfaces Au-TiO_2 pourraient également être des sites actifs pour l'adsorption et la réduction du CO_2, en raison d'une accumulation de charges photo-générées à la jonction entre l'Au et le TiO_2. Il serait intéressant d'étudier des matériaux dont la taille des nanoparticules d'Au est inférieure à 3 nm afin de déterminer un optimum de taille. Néanmoins, en diminuant la taille des nanoparticules d'Au jusqu'à l'atome isolé, il serait peut-être encore possible d'augmenter l'effet de séparation des charges, mais cela au détriment de l'intensité des propriétés plasmoniques du métal.

3.1.3.3 Influence des paramètres structuraux du support de TiO_2

Dans cette partie, nous nous sommes attachés à décrire l'influence des paramètres structuraux du TiO_2 sur les propriétés et l'activité photocatalytique du matériau global sous irradiation solaire (300-900 nm). L'enjeu ici est de modifier le TiO_2 tout en essayant de garder constant, dans la mesure du possible, la taille des nanoparticules d'Au et la teneur en Au.

I. Pré-calcination du TiO_2

Une méthode qui consiste à calciner le TiO_2 avant de venir y déposer des nanoparticules d'Au a été développée, on parle alors de pré-calcination du TiO_2. Différentes températures de pré-calcination du TiO_2 ont été étudiées : 350 °C, 450 °C, 700 °C et 900 °C, sous flux d'air (100 $mL.min^{-1}$) pendant 4 h, selon le protocole décrit en partie 2.1.4.2. Les nanoparticules d'Au ont été préparées et déposées par synthèse et dépôt colloïdal (partie 2.1.2.1), en adaptant le temps de contact entre la suspension colloïdale et le support TiO_2, afin d'obtenir des rendements de dépôts quantitatifs. En effet, il était plus difficile de déposer les nanoparticules d'Au sur des supports TiO_2 présentant une surface spécifique plus faible du fait de la calcination. Les analyses ICP-AES ont permis de déterminer des teneurs d'Au après dépôt de 1 %, 1 %, 0,7 % et 0,9 % sur les supports de TiO_2 pré-calcinés à 350 °C, 450 °C, 700 °C et 900 °C, respectivement. Il a été montré dans la partie 3.1.2.1, que la production en CH_4 est sensiblement identique pour des échantillons ayant des teneurs en Au comprises entre 0,5 % et 1,2 % donc les teneurs obtenues sont tout à fait acceptables.

La taille moyenne des nanoparticules d'Au dans les échantillons Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900] ont été déterminées par MET (figure 3.50). La taille moyenne des nanoparticules d'Au de

l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-450] (figure 3.50, haut) est de 3,7 ± 1,4 nm, comparable à celle obtenues pour Au(1,2%)/TiO_2 (3,6 ± 1,5 nm) dans lequel le TiO_2 n'est pas pré-calciné. L'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 sera renommé Au(1,2%)/[TiO_2-100] dans cette partie, afin de rendre compte du seul traitement thermique effectué sur cet échantillon : un séchage à 100 °C après synthèse. Pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-450], l'augmentation du temps de contact entre la suspension et le support qui est de 2 h au lieu d'1 h ainsi que la baisse de la surface BET du TiO_2 pré-calciné à 450 °C n'impactent pas la taille finale des nanoparticules d'Au. On en déduit que la taille moyenne des nanoparticules d'Au de l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-350], qui n'a pas été observé en MET, est similaire et se situe dans l'intervalle 2-4 nm.

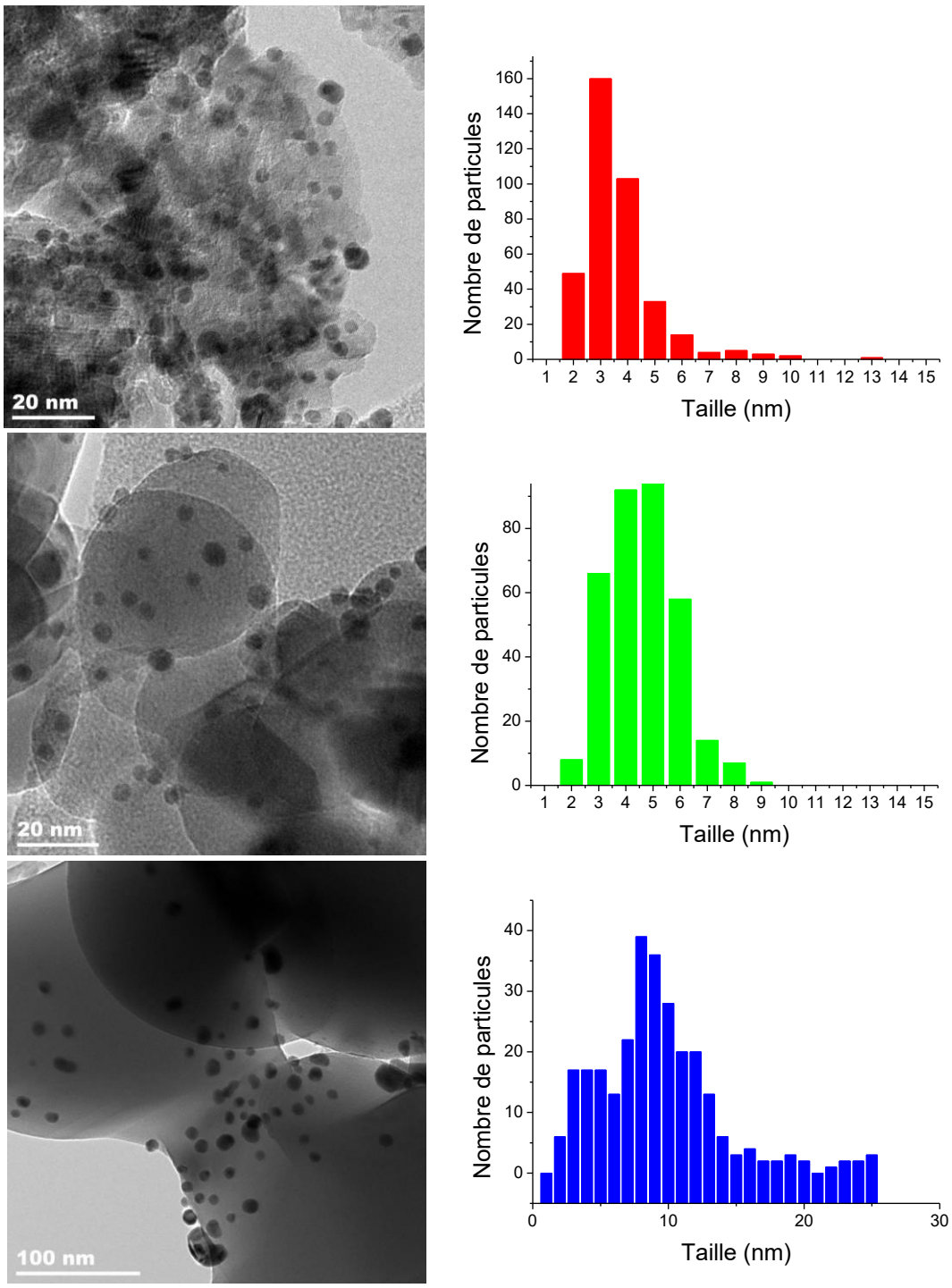


Figure 3.50 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles des échantillons Au(1,2%)/[TiO_2-450] (haut), Au(1,2%)/[TiO_2-700] (milieu) et Au(1,2%)/[TiO_2-900] (bas).

Dans le cas des échantillons dont le TiO_2 est pré-calciné à 700°C et 900 °C, le temps de contact de la suspension colloïdale d'Au avec le support pré-calciné a été augmenté à 48 h au lieu de 2 h. Ici, les tailles moyennes des nanoparticules d'Au sont plus importantes : elles sont de de 4,7 ± 1,6 nm et 9,1 ± 4,3 nm pour les échantillons Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900], respectivement. Il est très probable que la surface plus faible de TiO_2 accessible à l'Au et le temps de contact plus élevé entre la suspension et le support aient favorisé l'agrégation des nanoparticules d'Au.

Nous sommes donc en partie parvenus à préparer des matériaux Au/TiO_2 pour lesquels nous avons fait évoluer les particules de TiO_2 grâce à des pré-calcinations opérées à différentes températures tout en maintenant constantes les teneurs en Au et la taille moyenne des nanoparticules d'Au (tableau 3.8). Seul l'échantillon pour lequel le TiO_2 a été pré-calciné à 900 °C présente une taille moyenne des particules d'Au deux fois supérieure à celles des autres échantillons. Par le biais de ces matériaux, il est donc possible d'étudier l'impact de la structure propre du TiO_2 sur l'activité photocatalytique.

Tableau 3.8 : Récapitulatif des teneurs d'Au mesurées par ICP-AES et des tailles moyennes des nanoparticules d'Au des matériaux Au(x%)/[TiO_2-T].

Nom de l'échantillon	Teneur réelle en Au (%)	Taille moyenne des nanoparticule d'Au (nm)
Au(1%)/[TiO_2-350]	1	3 - 4 nm
Au(1%)/[TiO2-450]	1,05	3,7 ± 1,4
Au(0,7%)/[TiO_2-700]	0,74	4,7 ± 1,6
Au(0,9%)/[TiO_2-900]	0,91	9,1 ± 4,3

II. Paramètres structuraux du TiO_2 pré-calciné

Dans un premier temps, l'étude des composés par DRX a permis d'étudier l'influence de la température de pré-calcination sur la structure cristalline du TiO_2. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure 3.51 et montrent que plus la température de pré-calcination du TiO_2 augmente, mieux ce dernier est cristallisé. Pour les échantillons Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450] et Au(0,7%)/[TiO_2-700], on retrouve la même structure 100 % anatase que pour l'échantillon Au(1,2%)/[TiO_2-100] non calciné, avec des pics de plus en plus intenses et fins lorsque la température augmente. Concernant l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900], on remarque l'apparition des pics caractéristiques de la phase rutile du TiO_2, déjà décrite dans la partie 3.1.3.1, qui restent néanmoins moins intense que lors de la calcination en présence d'Au (figure 3.38).

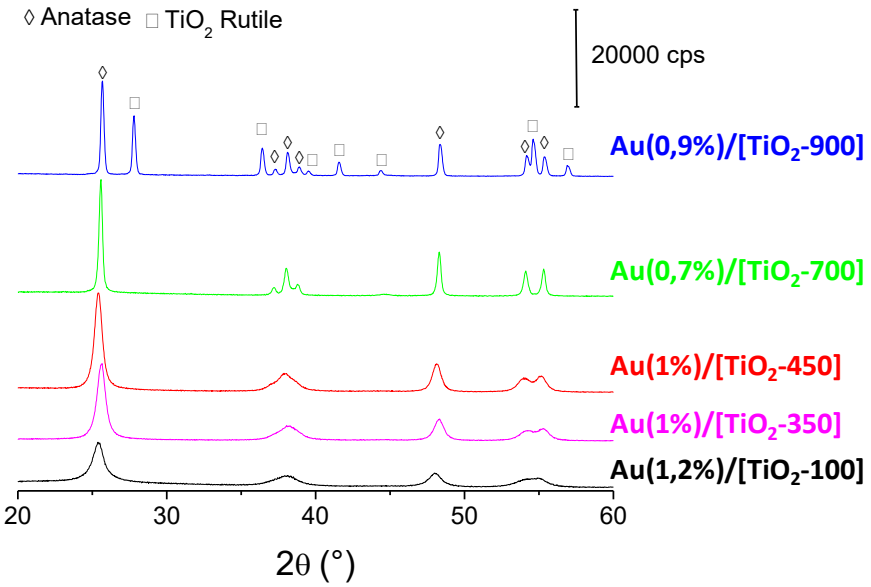
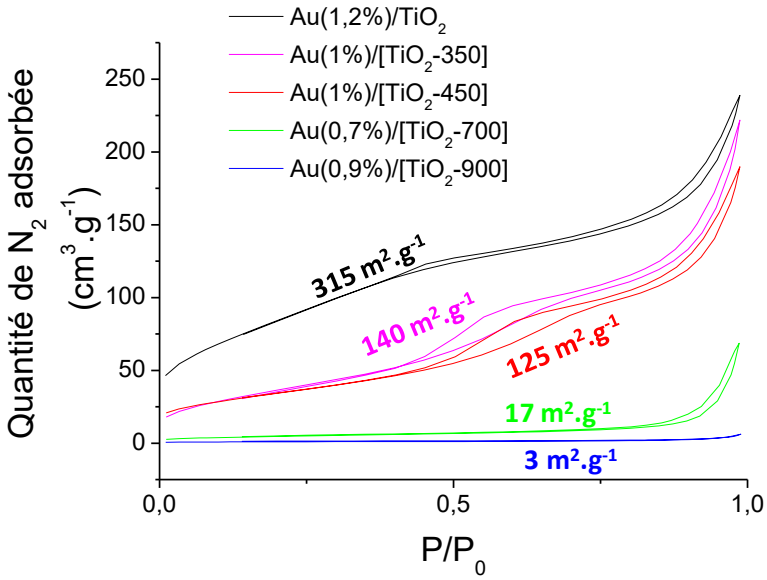


Figure 3.51 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T].

La taille des cristallites de TiO_2 dans chaque échantillon a été estimée en utilisant la formule de Debye-Scherrer appliquée au pic le plus intense de la phase anatase, soit le pic (101) à 2θ = 25,6 °. On obtient ainsi des tailles de cristallites de 9,0 nm pour l'échantillon non-calciné et 12,0, 13,3, 29,8 et 36 nm pour les échantillons Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900], respectivement. Comme attendu, la taille des cristallites croît avec la température de pré-calcination du TiO_2.

Les isothermes d'adsorption-désorption du N_2 ont ensuite été enregistrée (figure 3.52) afin de pouvoir déterminer la surface BET et les propriétés de porosité du TiO_2 de chaque échantillon.



Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
0,36 ± 0,04
0,37 ± 0,04
0,30 ± 0,04
0,10 ± 0,04
0,01 ± 0,04

Figure 3.52 : Isothermes d'adsorption-désorption de N2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculées des échantillons Au(x%)/[TiO2-T].

Les surfaces BET mesurées sont de 315, 140, 125, 17 et 3 $m^2.g^{-1}$ pour les échantillons Au(1,2%)/[TiO_2-100], Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900], respectivement. La surface BET diminue donc significativement lorsque la température de pré-calcination du TiO_2 augmente, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la taille des cristallites observée en DRX et la littérature[76]. Concernant la porosité du TiO_2, le volume poreux diminue avec la température de pré-calcination du TiO_2, c'est d'autant plus marqué au-delà de 450 °C à tel point que le volume de pores est quasiment nul pour l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] (0,01 $cm^3.g^{-1}$).

A ce stade, il parait intéressant de comparer les données obtenues par DRX et celle issues de la BET. A partir de la taille des cristallites de TiO_2 déterminée par DRX et de la modélisation de ces cristallites par des sphères dont la masse volumique a été prise égale à 3,9 $g.cm^{-3}$ c'est-à-dire la masse volumique estimée de l'anatase, nous avons calculé la surface externe du TiO_2 (tableau 3.9). A partir de la surface externe calculée et de la surface BET (que nous avons considérée comme entièrement due au TiO_2), nous avons ensuite calculé le taux d'agrégation des cristallites de TiO_2, qui est le pourcentage de surface de TiO_2 qui n'est pas accessible pour l'adsorption des réactifs (ou encore les surfaces de contact de 2 particules), selon la formule suivant :

$$Taux\ d'agrégation = \frac{surface\ externe\ calculée - surface\ BET}{surface\ externe\ calculée} \times 100$$

Tableau 3.9 : Récapitulatif des tailles moyennes de cristallites de TiO_2 (obtenues par DRX), de la surface externe calculée, des surfaces BET et des taux d'agrégation calculés des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T] et de TiO_2 UV100.

Échantillon	Taille des cristallites de TiO_2 (nm)	Surface externe calculée des particules de TiO_2 ($m^2.g^{-1}$)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Taux d'agrégation des particules de TiO_2 (%)
TiO2 UV100	8,9	173	384	-122
Au(1,2%)/TiO2	9,0	171	315	-84
Au(1%)/[TiO_2-350]	12,0	128	140	-10
Au(1%)/[TiO_2-450]	13,3	116	125	-8
Au(0,7%)/[TiO_2-700]	29,8	52	17	67
Au(0,9%)/[TiO_2-900]	36	43	3	93

Dans le haut du tableau 3.9, pour les échantillons non-calcinés, la surface BET mesurée est largement supérieure à la surface calculée, on obtient donc un taux d'agrégation négatif, indiquant qu'il n'y a pas agrégation des cristallites de TiO_2 pour ces échantillons. Pour les échantillons Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], la surface externe calculée devient similaire à la surface BET, le taux d'agrégation des cristallites de TiO_2 restant négatif. Pour des températures de pré-calcination plus élevée, soit 700 °C et 900 °C, la surface BET devient inférieure à la surface

externe calculée et le taux d'agrégation calculé augmente rapidement indiquant une forte agrégation des cristallites de TiO_2. Entre des températures de pré-calcination du TiO_2 de 0 à 450 °C on a donc un faible accroissement de la taille des cristallites de TiO_2, qui passe de 9 à 13 nm et pas d'agrégation des cristallites de TiO_2. A partir de 700 °C la taille des cristallites augmente rapidement et le taux d'agrégation également. On peut donc supposer, qu'une phase amorphe est présente dans le TiO_2 UV100 et que celle-ci cristallise jusqu'à 450°C. En effet, ceci expliquerait la diminution drastique de la surface BET alors que la taille des cristallites n'augmente que légèrement. Au-delà de cette température, il n'y a plus de phase amorphe, les cristallites continuent de croitre et elles commencent également à s'agréger, ce qui explique l'augmentation rapide de la taille des cristallites de TiO_2.

La présence de phase amorphe dans le TiO_2 non-calciné peut être vérifiée en regardant plus en détails les diffractogrammes obtenus par DRX. Le diffractogramme de gauche de la figure 3.53 de l'échantillon non-calciné montre que la ligne de base n'est pas plane, le pic (101) à 25,6 ° semble être positionné sur une « bosse », cette distorsion de ligne de base est le signe de la présence d'une phase amorphe[114]. On voit que ce n'est plus le cas pour l'échantillon dont le TiO_2 est pré-calciné à 450 °C (figure 3.53, droite), ce qui confirme la disparition de la phase amorphe.

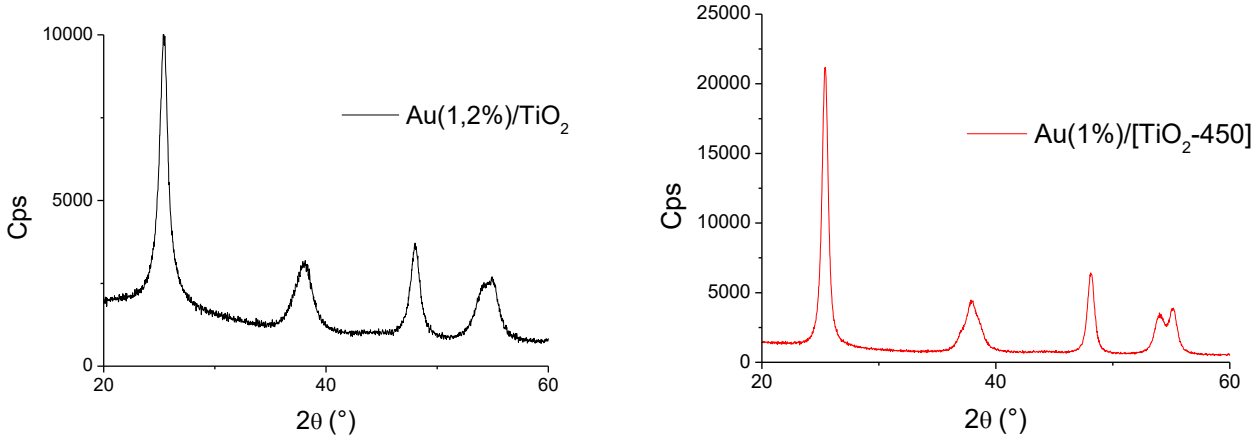


Figure 3.53 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Au(1,2%)/TiO_2 (gauche) et Au(1%)/[TiO_2-450] (droite).

Sur la distribution de pores (figure 3.54), on voit que les tailles des méso-pores sont similaires pour la gamme de température de calcination de TiO_2 100-450 °C puis, ils sont bien moins nombreux pour l'échantillon Au(0,7%)/[TiO_2-700]. Pour l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] aucune porosité n'est mesurée, comme attendu. Concernant les plus petits pores, ils ne sont présents que pour les échantillons dont le TiO_2 est calciné à des températures comprises entre 100 et 450 °C. Néanmoins, on observe un déplacement de la distribution des petits pores vers la droite lorsque la température augmente. Dans la littérature, des études théoriques menées avec une méthode de calcul quantique appelée théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT en anglais) mentionnent un changement de morphologie des cristallites des TiO_2 dont l'orientation (001) diminue au profit de l'orientation (101) avec la température de calcination, sans changement de phase[76]. Dans notre cas, la

taille des cristallites de TiO_2 n'augmente pas significativement dans la gamme de température de calcination de 100-450 °C, on peut donc supposer que dans cette gamme de température, on a un changement d'orientation des cristallites de TiO_2 plutôt qu'un accroissement. En effet, on peut imaginer que le changement de morphologie induit par le passage de l'orientation (001) à (101) des cristallites de TiO_2, entraine une modification de la distribution poreuse dans la gamme 2-8 nm du fait du réarrangement du TiO_2. Cela permettrait également d'expliquer le fait que la surface BET diminue beaucoup moins dans cette gamme de température de calcination du TiO_2.

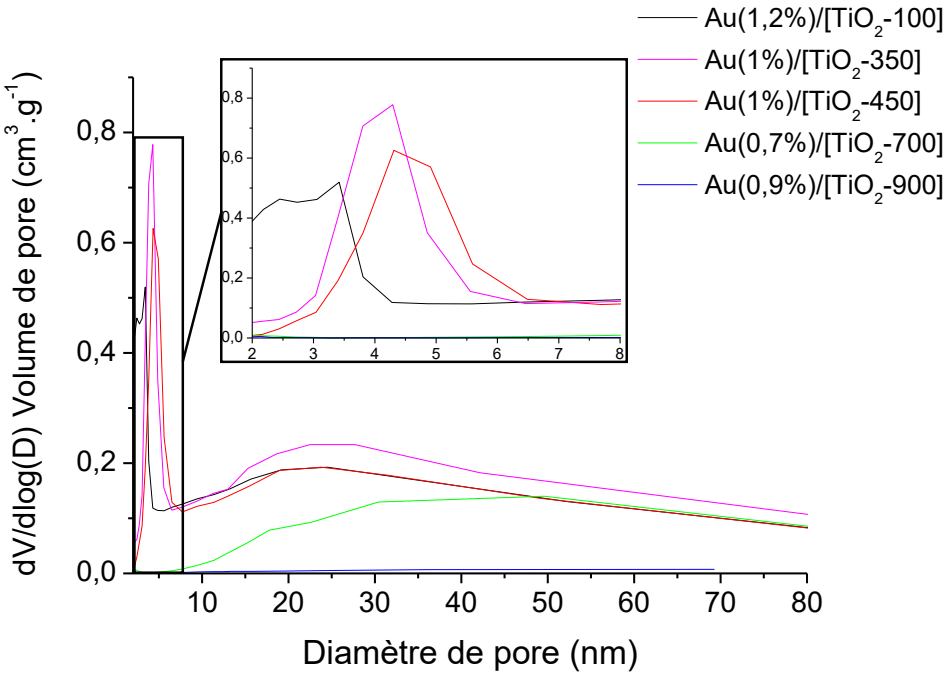


Figure 3.54 : Distributions de pores calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Au(x%)/[TiO_2-T] et de TiO_2 UV100.

En conclusion, les échantillons à base de TiO_2 pré-calciné possèdent tous la même structure 100 % anatase, excepté Au(0,9%)/[TiO_2-900] pour lequel la phase rutile apparait. On a montré que lorsque la température de pré-calcination du TiO_2 augmente, la surface BET et la porosité du TiO_2 diminue drastiquement. Néanmoins, pour des températures de calcination du TiO_2 comprises entre 100 et 450 °C, la taille des cristallites de TiO_2 n'augmente pas significativement et la surface BET diminue moins significativement. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'une phase amorphe, mis en évidence par DRX, qui serait tout d'abord impactée dans cette gamme de température, avant que les cristallites ne soient touchées à plus haute température. Cela pourrait également être expliqué par un changement d'orientation des cristallites de TiO_2 qui aurait lieu dans cette gamme de température[76]. Au-delà d'une température de calcination du TiO_2 de 450 °C, il y a ensuite croissance et agrégation des cristallites de TiO_2, la surface BET et la porosité chutant significativement.

III. Propriétés optiques

Les spectres d'absorbance obtenus sont présentés sur la figure 3.55, la RPSL des nanoparticules d'Au est à 526, 526, 551, 525 et 539 nm pour les échantillons dont le TiO_2 n'a pas été pré-calciné puis l'a été à 350 °C, 450 °C, 700°C et 900°C, respectivement. Le léger red-shift de la RPSL de l'Au dans Au(0,9%)/[TiO_2-900] peut s'expliquer par la taille moyenne des nanoparticules plus élevée (9,1 ± 4,3 nm) mais surtout par l'apparition de la phase rutile qui induit un changement d'environnement non négligeable comme indiqué dans la littérature[77]. On voit également l'impact de la phase rutile sur les propriétés d'absorption du TiO_2 qui se voient élargies dans le visible, puisque le TiO_2 rutile à un plus faible bande gap (3,0 eV)[71] que le TiO_2 anatase[78]. Cependant, le red-shift observé pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-450] est étonnant, mais pourrait s'expliquer par le changement d'orientation supposé des cristallites de TiO_2 ou par la disparition complète de la phase amorphe du TiO_2 UV100 mise en évidence précédemment.

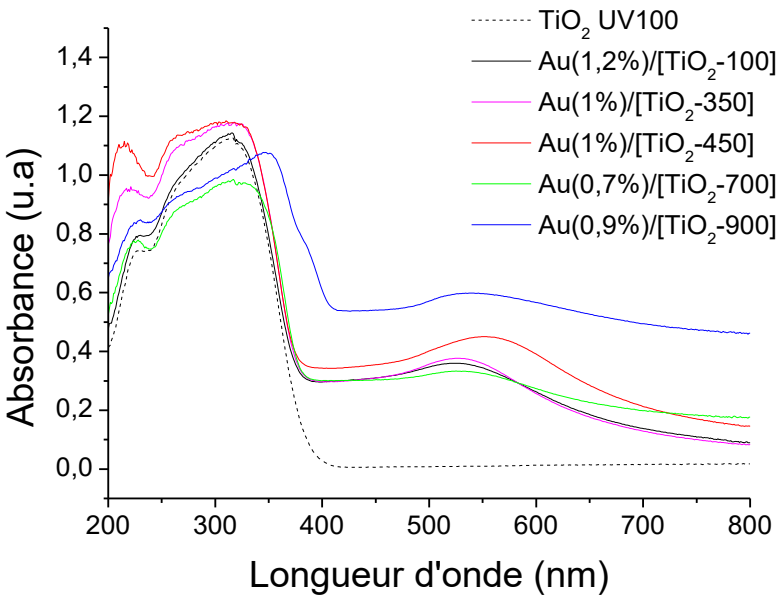


Figure 3.55 : Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Au(x%)/[TiO_2-T] et de TiO_2 UV100.

Finalement, dans le cas des matériaux préparés avec du TiO_2 pré-calciné, on a vu que les résonances du plasmon de surface localisé (RPSL) des nanoparticules d'Au ne sont pas significativement modifiées, comme attendu, par opposition aux matériaux calcinés en fin de synthèse (partie 3.1.3.1). En effet, avec ce protocole de préparation, la taille des nanoparticules métalliques est beaucoup moins modifiée et reste comprise entre 3 et 9 nm et que la calination s'effectue avant le dépôt d'Au.

IV. Performances photocatalytiques

Les échantillons préparés avec du TiO_2 UV100 pré-calciné à différentes températures ont finalement été testés sur le pilote de photo-réduction du CO_2 sous irradiation dite solaire (300-900 nm), selon les conditions décrites dans

la partie 2.3. La production électronique r_{e-} et la sélectivité électronique en CH_4 des échantillons ont été tracées sur la figure 3.56. On voit dans un premier temps qu'un palier est atteint pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-350], qui possède la meilleure production électronique des échantillons, évaluée à 248 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$. Au-delà de cette température de 350 °C la production électronique chute drastiquement, ce qui peut s'expliquer par la baisse de la surface BET des matériaux lorsque la température de pré-calcination augmente. En effet, seulement 44 %, 40 %, 5 % et 1% de la surface BET de Au(1,2%)/[TiO_2-100] est présente dans les matériaux dont le TiO_2 est pré-calciné à 350 °C, 450 °C, 700 °C, et 900 °C, respectivement. On observe le même comportement pour la sélectivité électronique en CH_4, avec notamment 90 % des électrons qui participent à la réduction du CO_2 pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-350].

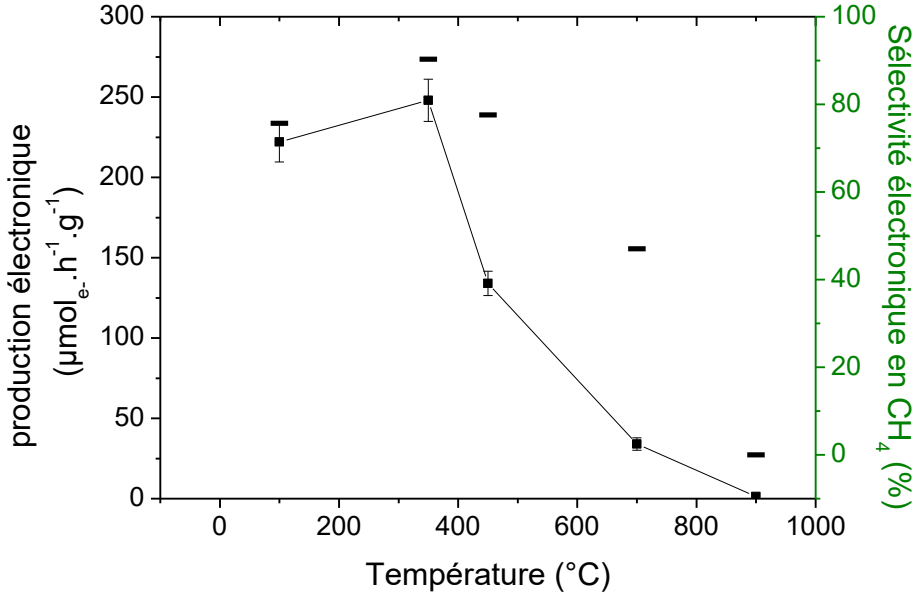


Figure 3.56 : Production électronique r_{e-} et sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la température de pré-calcination du TiO_2 des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T].

Les productions de H_2 et CH_4 ont ensuite été étudiées (figure 3.57). De manière générale, la production de H_2 diminue avec la température de pré-calcination du TiO_2. Concernant la production de CH_4, la tendance est la même sauf pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-350] (28 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$) qui produit plus que l'échantillon dont le TiO_2 n'a pas été calciné. On peut donc en conclure que la surface spécifique est un premier paramètre décisif : plus elle est élevée, meilleure est l'activité photocatalytique. Cela peut s'expliquer par une surface accessible plus importante. L'activité photocatalytiques devient même quasiment nulle pour l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] dont la surface BET est de seulement 3 $m^2.g^{-1}$. Si on s'intéresse plus précisément aux échantillons Au(1,2%)/[TiO_2-100] et Au(1%)/[TiO_2-350], on voit que c'est dans cette gamme de température de pré-calcination du TiO_2 que l'activité est la plus élevée. On voit notamment une augmentation de la production de CH_4 et une diminution de la production de H_2 pour Au(1%)/[TiO_2-350] comparé à Au(1,2%)/[TiO_2-100]. Cette augmentation de la sélectivité en CH_4 pourrait être lié au changement d'orientation des cristallites de TiO_2 dans cette gamme de température, qui passent d'une

orientation (001) à une orientation (101). En effet, il a été montré que la face cristalline (101) serait moins efficace pour adsorber et dissocier H_2O en comparaison à la face (001)[76].

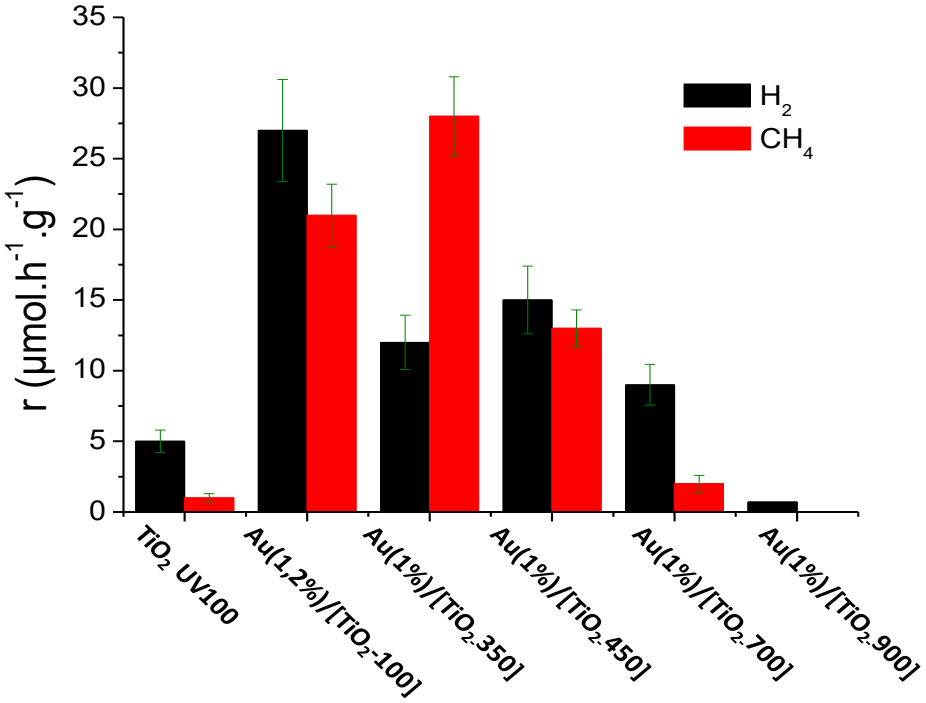


Figure 3.57 : Vitesses de production moyenne de H_2 et CH_4 sur 10 h de test des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T] et de TiO_2 UV100 sous irradiation solaire (300-900 nm).

Afin de s'affranchir de la surface spécifique des matériaux, nous avons tracé les productions en CH_4, notre produit d'intérêt, normalisées par les surfaces BET des matériaux (figure 3.58). On s'aperçoit cette fois qu'elle augmente lorsque la température de pré-calcination du TiO_2 augmente jusqu'à 700 °C, puis diminue ensuite pour l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] tout en restant supérieure aux échantillons Au(1,2%)/[TiO_2-100], Au(1%)/[TiO_2-350] et Au(1%)/[TiO_2-450]. On a vu grâce à la DRX que Au(1,2%)/[TiO_2-100] est très peu cristallisé et que, plus la température est élevée, plus les pics de diffraction sont intenses et bien définis, ce qui est synonyme d'une augmentation de la cristallinité. Cette augmentation de la cristallinité semble donc être bénéfique et apparait comme un deuxième facteur important pour la photo-réduction du CO_2 en CH_4 dans nos conditions. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un degré de cristallinité plus élevé permettrait d'augmenter le temps de vie des charges photo-générées en évitant les recombinaisons dues au défauts de surface et de volume[79].

On a identifié deux paramètres structuraux clés du TiO_2 qui semblent influencer les performances en photo-réduction du CO_2 : la surface spécifique du matériau global et le degré de cristallinité du semi-conducteur. Ces deux paramètres sont liés par la température : le degré de cristallinité augmente avec la température de calcination du TiO_2 et la surface BET à le comportement strictement inverse. Il est donc nécessaire de trouver une température de calcination permettant d'avoir un compromis entre la surface BET et le degré de cristallinité du TiO_2 pour avoir

une activité photocatalytique optimale vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2. De notre étude comparative entre les résultats de la DRX et ceux de la BET, nous avons montré l'existence d'une phase amorphe dans le TiO_2, ce qui explique que jusqu'à 450 °C, la taille des cristallites n'augmente pas trop et pourtant la surface BET diminue de plus de moitié. En effet, à ces températures et dans nos conditions, on impacterait seulement la phase amorphe du TiO_2, responsable d'une partie de la surface BET totale, qui cristalliseraient en petite cristallites réduisant ainsi la surface BET. Au-delà de 450 °C on a ensuite croissance et agrégation des cristallites de TiO_2 et une chute drastique de la surface BET. Il semblerait donc que le meilleur compromis possible entre la surface spécifique et le degré de cristallinité, en cristallisant notamment la phase amorphe qui possède beaucoup de défaut de surface, se situe dans l'intervalle 100-450 °C, ce qui a été confirmé par les test photocatalytiques.

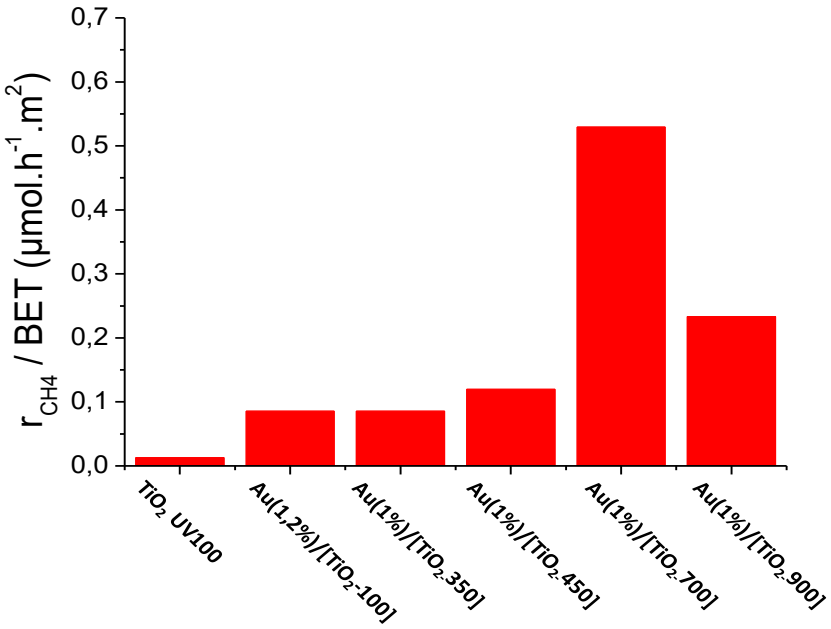


Figure 3.58 : Vitesses de production moyenne de CH_4 normalisée par la surface BET des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T] et de TiO_2 UV100 sous irradiation solaire (300-900 nm) et sur 10 h de test.

Nos résultats photocatalytiques montrent finalement que l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-350] est le meilleur compromis entre la surface spécifique et le degré de cristallinité de toute notre série d'échantillons. Il serait donc intéressant de préparer d'autres échantillons Au(1%)/[TiO_2-T], avec T inférieure à 350 °C pour voir s'il est encore possible d'optimiser l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2.

3.1.4 Étude du profil photocatalytique

L'ensemble des résultats photocatalytiques présentés dans ce manuscrit représentent des valeurs de production de H_2 et CH_4 pendant 10 h d'essai à partir du temps t_0 qui correspond à l'allumage de la lampe. Les profils de production ne sont pas constants, ces profils passent par un maximum suivi d'une décroissance, qu'on assume être une phase de désactivation. La partie 3.1.4 a pour but de faire un focus sur ce comportement et de

tenter de l'expliquer. Dans un premier temps, nous décrirons plus précisément le profil de l'activité photocatalytique en fonction du temps afin d'étudier et de comparer la dynamique de désactivation de quelques échantillons. Nous aborderons ensuite les causes de cette désactivation, et notamment les lacunes en oxygènes, en se servant de la littérature et de nos observations. Nous présenterons ensuite une courte étude sur l'influence des lacunes en oxygène vis-à-vis des performances en photo-réduction du CO_2 des matériaux à base d'Au. Finalement, nous terminerons par une étude de la régénération des matériaux monométalliques après un test photocatalytique.

3.1.4.1 Désactivation des matériaux

En s'intéressant au profil de l'activité photocatalytique en fonction du temps, une phase de désactivation du matériau est observable. Cette phase est notamment bien visible sur la figure 3.59, qui représente les productions de H_2 et de CH_4 de TiO_2 UV100, Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 en fonction du temps. Pour tous les échantillons, on voit que les productions de H_2 et de CH_4 augmentent dans un premier temps jusqu'à atteindre un maximum puis, diminuent ensuite jusqu'à atteindre une valeur plateau après 600 minutes pour les 4 échantillons.

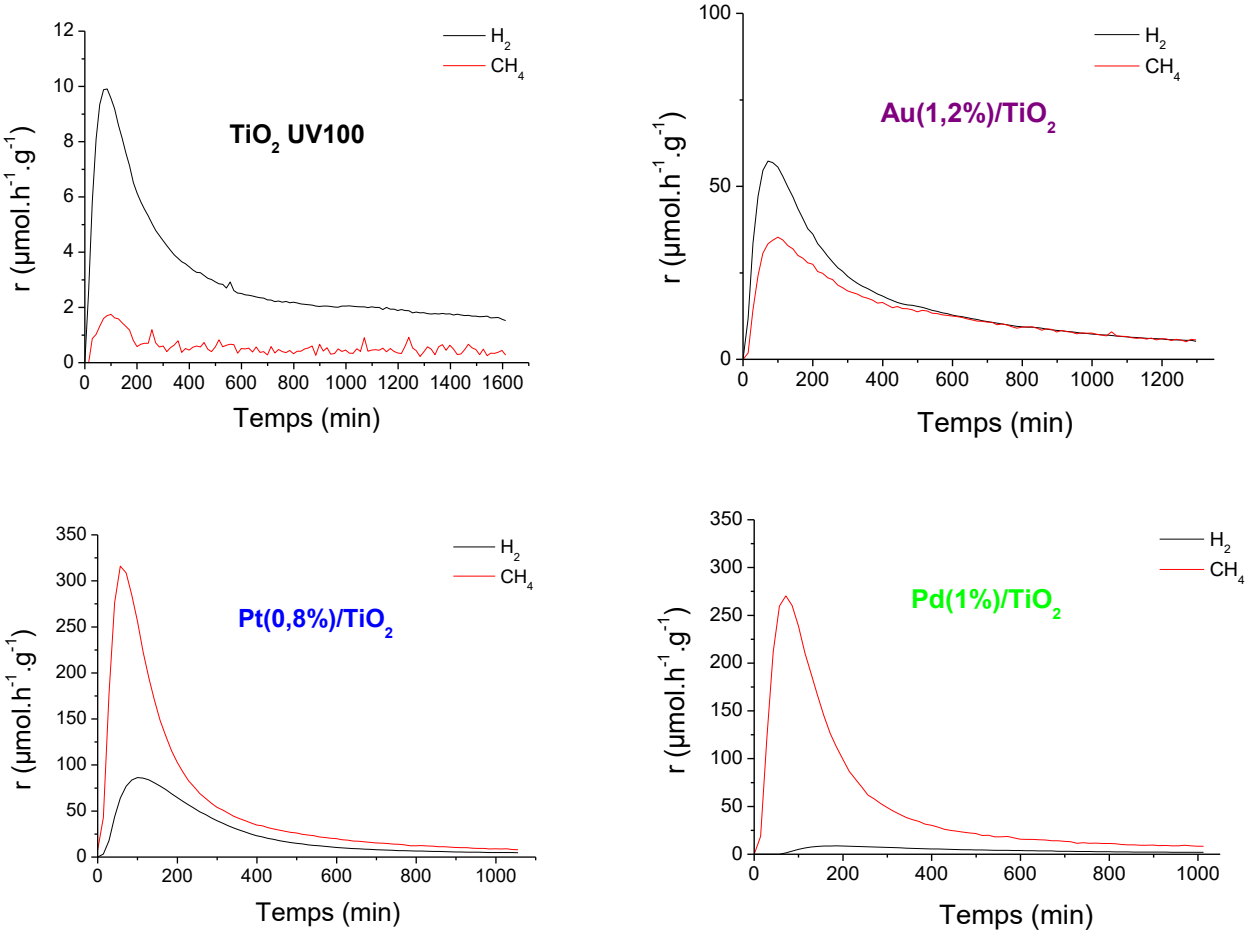


Figure 3.59 : Évolutions des vitesses de production de H_2 et de CH_4 en fonction du temps des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100.

Concernant le test TiO_2 UV100 seul, les maximums respectifs des productions de H_2 et CH_4 (9,9 $\mu mol_{H2}.g^{-1}.h^{-1}$, 1,7 $\mu mol_{CH4}.g^{-1}.h^{-1}$) sont atteints à 85 et 99 minutes, ils sont donc séparés par une seule acquisition, ce qui ne représente pas une différence notable. Après 600 minutes de tests les productions sont de 2,5 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 0,5 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$. Il n'y a également pas de différence notable en position dans le temps pour les maximums des productions de H_2 (57,0 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ à 85 minutes) et de CH_4 (35,3 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ à 99 minutes) en ce qui concerne l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2. Il est intéressant de noter que pour cet échantillon, les productions de H_2 et de CH_4 au bout de 600 minutes sont identiques (~12 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$). Pour Pt(0,8%)/TiO_2, Les maximums respectifs des productions de H_2 et CH_4 (86,4 $\mu mol_{H2}.g^{-1}.h^{-1}$, 315,9 $\mu mol_{CH4}.g^{-1}.h^{-1}$) sont atteints à 57 et 99 minutes et au bout de 600 minutes on a 10 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 20 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$. On a donc un léger décalage entre les productions de H_2 et de CH_4. Ce décalage est d'autant plus marqué entre les production de H_2 (8,8 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ à 185 minutes) et de CH_4 (270,3 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ à 71 minutes) pour l'échantillon Pd(1%)/TiO_2, avec notamment une production de H_2 qui commence à être détectée à partir de 57 minutes. Pour cet échantillon, les productions après 600 minutes de test sont de 3,8 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 15,8 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$. On a donc un décalage notable dans le temps entre la production de H_2 et de CH_4 pour les échantillons à base de Pt et de Pd, la production de H_2 débutant après et la croissance semblant moins abrupte.

Concernant les phases de désactivation, elles présentent toutes un profil de décroissance de pente très variable en fonction du produit et de l'échantillon observé. La décroissance très rapide avant la stabilisation, nous laisse penser que l'allure est semblable à une exponentielle décroissante. Des régressions exponentielles ont donc été effectuées afin de modéliser les désactivations par des courbes $Aexp^{-bx} + y_0$, avec A et b les paramètres de la fonction, Y_0 une constante. La figure 3.60, montre par exemple les modélisations obtenues pour l'échantillon Pt(0,8%)/TiO_2, on obtient une bonne corrélation.

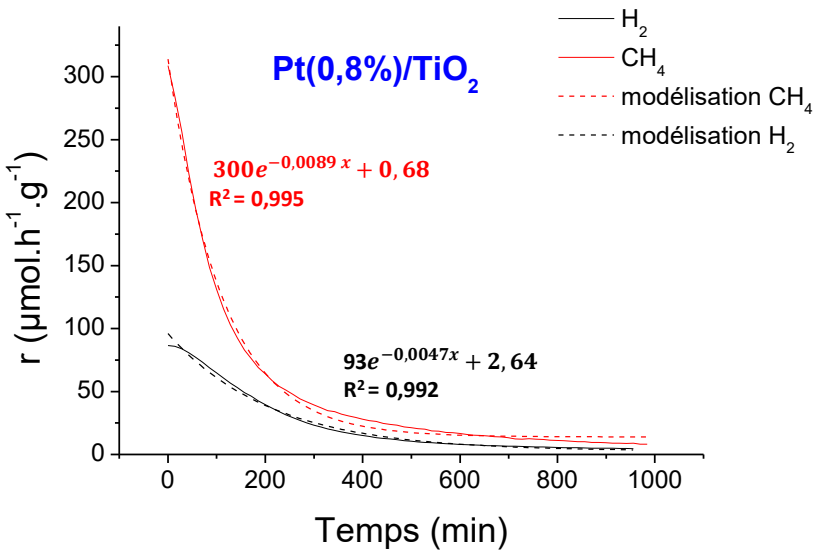


Figure 3.60 : Évolutions des vitesses de production de H_2 et de CH_4 en fonction du temps et leurs modélisations associées (exponentielle décroissante) de Pt(0,8%)/TiO_2.

Il est important de noter que pour modéliser les désactivations correctement, on a considéré le maximum de production comme étant le point x = 0, il faudra donc tenir compte de ce décalage lors des interprétations. On pourra ainsi comparer les désactivations des échantillons TiO_2 UV100, Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 dont les paramètres de modélisation sont regroupés dans le tableau 3.10. On peut dans un premier temps noter que presque tous les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs ou égaux à 0,99, ce qui assure d'une bonne corrélation avec les courbes réelles de désactivation. Seul le coefficient de corrélation de la courbe de production de CH_4 correspondant à l'échantillon TiO_2 UV100 est égale à 0,758 car le niveau d'activité est très faible et très bruité : Les valeurs obtenues ne seront donc pas prises en compte dans les comparaisons.

Tableau 3.10: récapitulatif des paramètres de modélisation des désactivations des productions de H_2 et de CH_4 et du coefficient de corrélation associé des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100.

Échantillon	**Production modélisée**	**Coefficient de corrélation R^2**	**Paramètres de la modélisation par l'équation F(x) = $Aexp^{-bx} + y_0$**		
			A	b	y_0
TiO_2 UV100	H_2	0,994	8,1	0,0052	1,8
	CH_4	0,758	1,4	0,0096	0,5
Au(1,2%)/TiO_2	H_2	0,993	53,2	0,0045	6,6
	CH_4	0,991	29,1	0,0031	5,5
Pt(0,8%)/TiO_2	H_2	0,992	93,3	0,0047	2,6
	CH_4	0,995	300,0	0,0089	0,7
Pd(1%)/TiO_2	H_2	0,987	9,2	0,0020	0,1
	CH_4	0,995	276,4	0,0084	10,4

Le paramètre A correspond à la valeur de l'ordonnée à l'origine de la courbe modélisée, il correspond à peu près au maximum de production présenté précédemment. y_0 correspond à la limite lorsque x tend vers l'infini, il représente donc la valeur à laquelle la production se stabilise après un temps infini. On peut remarquer qu'on obtient des y_0 relativement plus importants dans le cas des matériaux où l'on a déposé des nanoparticules métalliques sur TiO_2, sauf pour la production de H_2 de Pd(1%)/TiO_2. Enfin, un paramètre important est le paramètre 1/b, correspondant à la valeur de x pour laquelle F(x) ne vaut plus que 0,37 fois sa valeur initiale. En d'autres termes, comme x correspond au temps, 1/b représente la constante de temps et donc, le temps en minutes au bout duquel la production est égale à 37 % de sa valeur maximale. C'est un indicateur très intéressant car il nous renseigne sur la vitesse de décroissance de la production de H_2 et de CH_4, on pourra ainsi comparer qualitativement les désactivations de nos matériaux (tableau 3.11). Plus la constante de temps est élevée, plus la décroissance est

lente. On voit dans un premier temps que la décroissance de la production de CH_4 est plus rapide que celle de H_2 pour tous les échantillons, sauf pour Au(1,2%)/TiO_2. On remarque que la vitesse de décroissance de la production de H_2 est plus lente pour tous les échantillons monométalliques comparé à celle du TiO_2 UV100, notamment dans le cas de l'échantillon Pd(1%)/TiO_2. Concernant la décroissance de la production de CH_4, elle est similaire pour tous les échantillons sauf pour Au(1,2%)/TiO_2 où elle est 3 fois plus lente.

Tableau 3.11 : Récapitulatif des paramètres 1/b pour des modélisations effectuées sur les production de H_2 et de CH_4 des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100.

	1/b H_2 (min)	1/b CH_4 (min)
TiO_2 UV100	193	104
Au(1,2%)/TiO_2	221	318
Pt(0,8%)/TiO_2	212	112
Pd(1%)/TiO_2	510	118

3.1.4.2 Hypothèse concernant la désactivation

La désactivation des matériaux lors de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire dans nos conditions étant un paramètre restrictif non négligeable, nous avons souhaité approfondir le sujet. La désactivation de catalyseurs n'est pas un phénomène rare et, il est souvent associé à l'empoisonnement ou à la disparition des sites actifs, nous nous sommes donc intéressés, dans un premier temps, aux mécanismes de la photo-réduction du CO_2. Dans la littérature, un grand nombre de mécanismes hypothétiques ont été formulés (partie 1.1.4.5)[80,81], cependant, un point revient souvent dans tous ces mécanismes : les lacunes en oxygène V_O. Les V_O sont formées lorsqu'un atome d'oxygène est éjecté de la maille du TiO_2, cela induit un excès d'électrons qui vont alors remplir les états vides des ions Ti^{4+} pour former des espèces Ti^{3+}. Les lacunes en oxygène de surface sont intéressantes car elles peuvent constituer des sites d'adsorption préférentiels pour le CO_2 et H_2O[82-85] (partie 1.1.4.4) et représenteraient donc une grande partie des sites actifs de nos matériaux photocatalytiques. Il est ensuite intéressant de mettre ces informations en perspective avec nos résultats expérimentaux. Dans notre cas, l'apport de protons H^+ permettant de réaliser la photo-réduction du CO_2 est assuré par la présence d'eau, qui est oxydée par le semi-conducteur pour former O_2 et H^+, on forme donc logiquement une quantité d'oxygène pendant le test photocatalytique. Néanmoins, durant tous les tests de photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) dans nos conditions, aucune trace ni aucune production de O_2 n'a été détectée.

On peut donc, à la lumière de ces observations et de nos informations sur les V_O, logiquement supposer que la désactivation des matériaux est causée par le remplissage des V_O, qui constituent la majorité des sites actifs. On peut également imaginer que les V_O pourraient être comblées en grande partie, par l'oxygène formé lors de l'oxydation de l'eau, ce qui entrainerait une perte progressive des sites actifs cohérente avec la courbe en cloche

observées lors de nos tests photocatalytiques (figure 3.59). Des courbes similaires ont été obtenus obtenues dans la littérature[86,87] dans le cas de la photo-réduction du CO_2 en phase gaz et en présence d'eau sous irradiation solaire. Il a également été montré qu'aucune production de O_2 n'est observée durant les tests et les auteurs ont émis l'hypothèse que soit l'O_2 est adsorbé sur le semi-conducteur soit, l'eau n'est pas oxydée et les protons nécessaires à la réduction du CO_2 et la formation de H_2 seraient issus des groupes hydroxyles de surface du TiO_2[86]. Pour notre part, l'hypothèse la plus probable est une adsorption de l'O_2 formé par les lacunes en oxygène V_O au fur et à mesure du test car, des tests photocatalytiques effectués à l'IFPEN ont montré qu'il y a une désorption d'O_2 lorsqu'on arrête l'irradiation pendant un temps long. Au début du test photocatalytique, le CO_2 et l'H_2O, adsorbés en grande quantité sur les V_O, vont réagir et on observe alors un pic de production. Après avoir réagi les réactifs libèrent les V_O qui sont instantanément remplies par l'O_2 formé lors de l'oxydation de H_2O, qui va ensuite rester adsorbé sur la V_O durant tout le test et bloquer ainsi ces sites actifs. En effet, il semblerait que l'O_2 ne se désorbe pas des V_O du TiO_2 sous irradiation et dans nos conditions de test. Cela induit donc une baisse de l'activité photocatalytiques, caractérisée par les courbes de désactivation que nous avons observés (figure 3.59), jusqu'à atteindre une activité résiduelle. Néanmoins, nous n'avons pas effectué de tests sur des temps très long, on ne peut donc pas savoir si l'activité photocatalytique finit par tomber à 0 ou pas. Dans le cas où l'activité finirait par être nulle, les V_O apparaitraient comme les seuls sites actifs de nos matériaux, dans le cas contraire, d'autres types de sites actifs sont présents dans nos matériaux et ne sont pas bloqués lors du test.

Pour conclure, nous supposons donc que les courbes en cloches obtenues et la désactivation observée lors des tests photocatalytiques représentent une certaine mise à l'équilibre du système, et s'apparentent à une perte massive des sites d'adsorptions des réactifs : les lacunes en oxygène V_O. L'activité photocatalytique vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) semble donc majoritairement dépendante de la présence de V_O au sein du matériau et de la dynamique de remplissage/empoisonnement de ces dernières. Enfin, comme aucune trace de O_2 n'est observé alors qu'on est censé en former pendant les tests, nous pouvons logiquement penser que l'O_2 formé est responsable de la disparition des V_O et donc de « l'empoissonnement » des matériaux.

3.1.4.3 Etude de l'influence des lacunes en oxygène

Afin d'étudier l'impact des lacunes en oxygène V_O vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2, nous avons eu la chance de pouvoir collaborer avec des chercheurs de l'université de Cambridge membres du groupe de Daniel Glass. Ce groupe utilisent une technique dérivée de la spectroscopie Raman exaltée de surface (Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS), qui consiste à utiliser des nanoparticules métalliques et leurs résonances du plasmon de surface localisé (RPSL) pour amplifier les signaux obtenus en spectroscopie Raman. Ils effectuent de la SERS photo-induite, appelée PIERS (photo-induced enhanced Raman spectroscopy) afin d'étudier les propriétés de surface des semi-conducteurs. Cette technique consiste à pré-irradier un semi-conducteur afin d'exalter la

sensibilité de la spectroscopie Raman en plus de l'utilisation de nanoparticules plasmoniques afin d'étudier la dynamique des lacunes en oxygène V_O présentes à la surface du semi-conducteur. Elle est basée sur la migration des charges photo-générées par le semi-conducteur vers les nanoparticules métalliques, une représentation schématique de l'effet PIERS est donnée en figure 3.61[88].

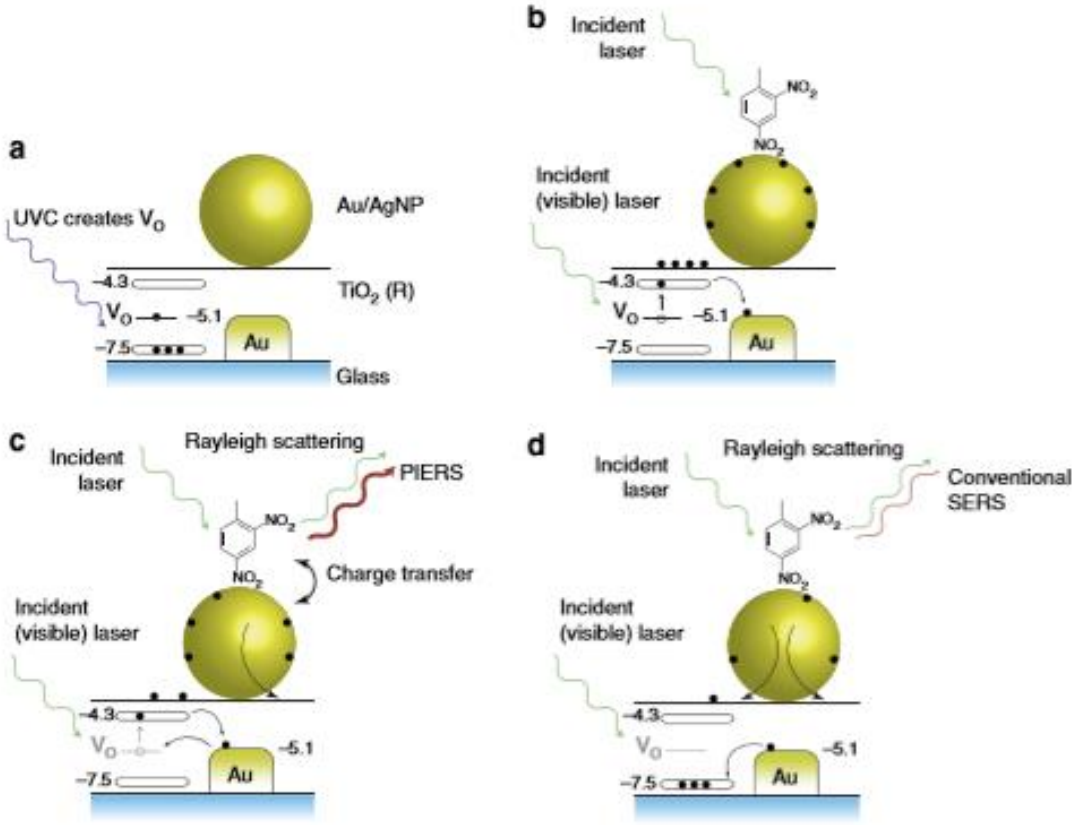


Figure 3.61 : Schéma de l'effet PIERS pour une nanoparticule d'Au/Ag[88].

Dans un premier temps, l'irradiation du semi-conducteur, par exemple TiO_2, va créer des V_O qui vont induire la création d'états donneurs situés à environ 0,7 eV en dessous de la bande de conduction du TiO_2[89] (figure 3.61-a). Lors de l'illumination Raman, les électrons vont alors pouvoir migrer des états de la V_O à la bande de conduction du TiO_2 pour être ensuite transférés aux niveaux d'énergie de l'Au (figure 3.61-b). Le processus à une durée de vie d'environ une heure et se désintègre donc lentement du fait de l'exposition du substrat à l'air, en effet, ils observent une diminution du signal PIERS dans les 30-60 premières minutes. Cette technique est utilisée en couplage avec la SERS pour étudier plus en détail les V_O. En effet, dans des conditions ambiantes, l'O_2 et l'H_2O présents peuvent venir remplir les V_O qui ont été formées lors de l'étape d'irradiation de la PIERS ce qui entraine une décroissance du signal Raman plus rapide que celle observée par la SERS. En comparants alors les signaux obtenus par SERS et PIERS, il est possible d'identifier, par différence, la présence de V_O et d'étudier leurs paramètres comme leurs vitesses de formation et leurs temps de vie.

Durant notre collaboration, nous leur avons mis à disposition nos différents matériaux à base d'Au déposé sur TiO_2. Les échantillons Au_{15nm}/TiO_2, Au_{50nm}/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900] ont ainsi été testés en SERS et PIERS afin d'étudier la dynamique de V_O au sein de ces derniers. L'acide 4-mercaptobenzoique (MBA) a été introduit au sein des échantillons pour pouvoir étudier les signaux Raman relatifs à cette molécule. Dans un premier temps, pour avoir une représentation des échantillons, ils sont analysés en SERS 15-20 fois en différents points aléatoirement choisis. Les échantillons sont ensuite irradiés pendant 45 minutes sous UV-C (254 nm) et des mesures PIERS sont effectuées. Les signaux PIERS et SERS sont ensuite comparés en moyenne, comme c'est le cas sur la figure 3.62. On peut voir sur le graphe a), une différence entre les signaux SERS et PIERS, ce qui indique la présence de V_O. Sur le graphe b), aucune différence n'est visible ce qui montre qu'il n'y a aucune production de V_O dans cet échantillon.

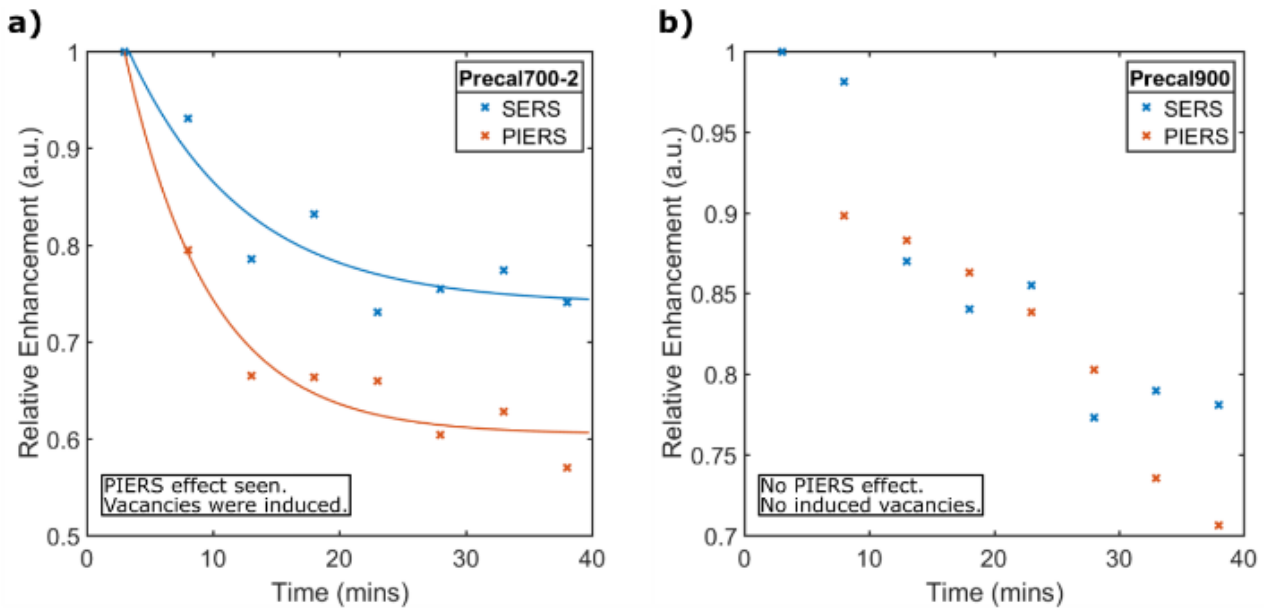


Figure 3.62 : Améliorations observées de la bande Raman SERS et PIERS de l'échantillon en fonction du temps de a) Au(0,7%)/[TiO_2-700] et b) Au(0,9%)/[TiO_2-900].

A partir de ces résultats ils sont capables de calculer le temps de vie des lacunes en oxygène au sein des matériaux de cette étude. Nous avons ainsi tracé l'évolution du temps de vie des V_O au sein des matériaux en fonction de la production électronique moyenne sur la figure 3.63. Il est intéressant de remarquer que de manière générale, lorsque la durée de vie des V_O augmente, la production électronique moyenne augmente également. On relève néanmoins deux échantillons qui sortent de la tendance : Au(1,2%)/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2. Ces résultats indiquent également que la pré-calcination du TiO_2 à 350 et 450 °C contribuerait à créer des V_O avec un temps de vie plus long.

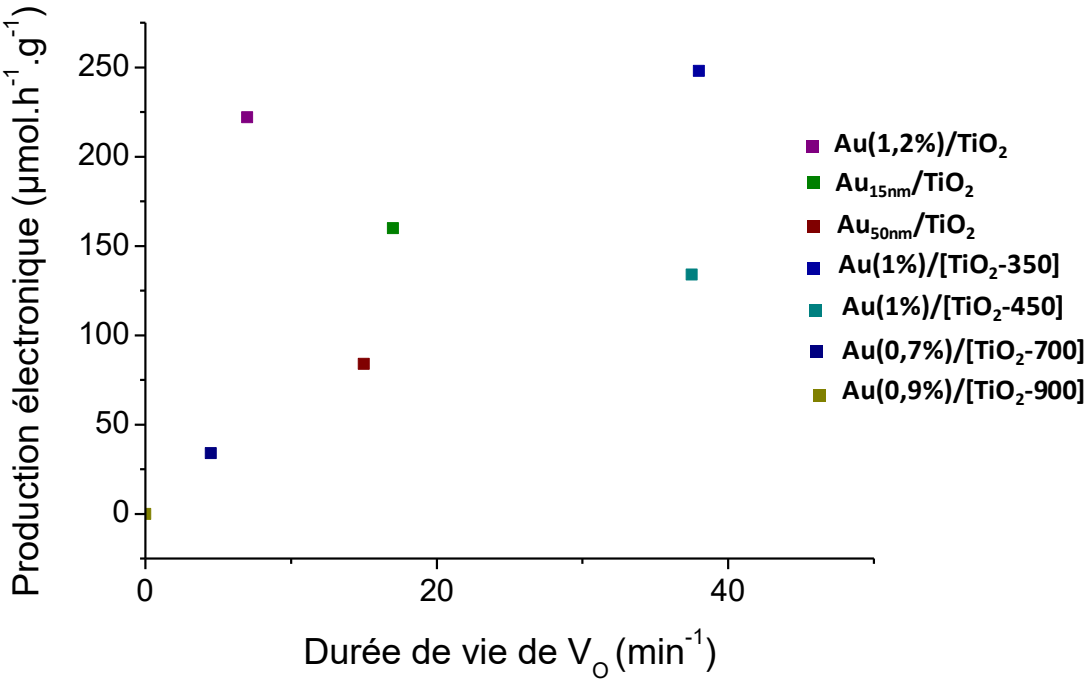


Figure 3.63 : Production électronique moyenne sur 10 h de test en fonction de la durée de vie des V_O des échantillons à base d'Au.

Intuitivement, on aurait tendance à penser que l'activité photocatalytique est plutôt liée à la quantité de V_O plutôt qu'à leur durée de vie. Il serait donc intéressant d'avoir accès à la quantité initiale de V_O pour chaque échantillon afin de la confronter aux productions électroniques respectives, par le biais d'analyse de résonance paramagnétique électronique (RPE) par exemple. Ces expériences seraient d'autant plus intéressantes pour les matériaux Pd/TiO_2 et Pt/TiO_2. En effet, ces échantillons ont des productions électroniques beaucoup plus élevées (~x4) que les échantillons à base d'Au, il serait donc utile de voir s'ils produisent beaucoup plus de V_O et/ou si la durée de vie de V_O est plus conséquente. Finalement, grâce à ce début d'étude, nous avons observé une tendance entre la production électronique et la durée de vie des V_O, ce qui confirme le rôle important des V_O vis-à-vis de la photo-réduction CO_2.

3.1.4.4 Régénération des composés

Compte tenu de la désactivation des matériaux lors de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire dans nos conditions, le processus de régénération des composés apparait comme un paramètre déterminant. Nous avons donc cherché à mettre au point un protocole de régénération. Notre hypothèse d'une désactivation des matériaux due aux remplissages des V_O par l'oxygène formé lors de la photo-oxydation de l'eau a dirigé nos recherches vers une méthode permettant de désorber l'oxygène et de reformer les V_O. Nous avons donc choisi dans un premier temps, d'utiliser un traitement thermique léger (100°C) sous atmosphère oxydante (air ambiant).

Pour réaliser notre étude, nous avons utilisé le matériau Au(1,6%)/TiO_2 composé de nanoparticules d'Au de 4,4 ± 2,3 nm et présentant une surface BET de 300 $m^2.g^{-1}$. Un premier test de photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) a été effectué puis, l'échantillon est sorti du réacteur pour être placé 10 h dans une étuve à 100 °C. L'échantillon est ensuite réintroduit directement à sa sortie de l'étuve dans le réacteur et un deuxième protocole de test est lancé. Au(1,6%)/TiO_2 est ensuite régénéré une seconde fois et testé une dernière fois, 3 tests et 2 régénérations au total ont donc été réalisés. Les productions de H_2 et de CH_4 obtenues lors des tests 1, 2 et 3 sont reportées sur la figure 3.64 et les résultats sont plutôt encourageants. Lors des test 2 et 3, on obtient une production de CH_4 supérieure et une production de H_2 supérieure ou égal à celle du test 1. Le protocole de régénération, en plus d'être efficace, permet d'améliorer de plus de 70 % la production de CH_4. Cette amélioration de l'activité photocatalytique peut s'expliquer par le fait qu'on place l'échantillon dans le réacteur directement à sa sortie de l'étuve sans le laisser refroidir alors que pour le test 1, l'échantillon est laissé à refroidir à atmosphère ambiante après dépôt sur le disque de verre. Lors du test 2, il serait alors moins probable que l'oxygène ambiant ou toutes autres molécules s'adsorbe sur une V_O. En effet, si on part du principe que notre traitement thermique permet de créer des V_O en désorbant l'oxygène bloquant, on peut supposer que le remplissage de V_O a lieu lorsque l'échantillon à un minimum refroidit. Lors des tests 2 et 3, on aurait donc plus de V_O disponibles lors du chargement dans le réacteur et de la purge au mélange CO_2:H_2O, ce qui permettrait donc d'adsorber plus de CO_2 et d'H_2O.

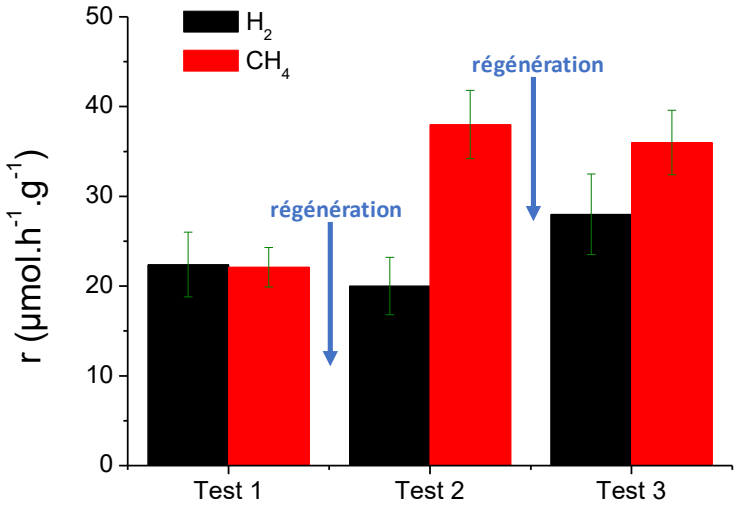


Figure 3.64 : Vitesses de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test et sous irradiation dite solaire (300-900 nm) des 3 tests réalisés sur l'échantillon Au(1,6%)/TiO_2. Une régénération est effectuée entre les tests 1-2 et 2-3.

Pour résumer nous avons mis en place un protocole de régénération des échantillons efficace, qui consiste à placer l'échantillon dans une étuve à 100 °C pendant 10 h. Ce protocole permet également d'augmenter de 70 % la production de CH_4 des échantillons. Tous ces résultats vont dans le sens d'une désactivation causée par le remplissage des lacunes en oxygène V_O. Cela n'a pas été effectué lors de cette thèse mais il serait intéressant de

répéter ce cycle de test/régénération un plus grand nombre de fois, pour vérifier si ce protocole de régénération permet de retrouver toujours la même activité et donc étudier la durabilité du phénomène. Des études préliminaires menées par IFPEN, laisse supposer qu'il serait possible de régénérer les échantillons simplement en stoppant l'irradiation pendant un temps donné, néanmoins ces résultats doivent encore être confirmés pour des tests dans nos conditions.

3.1.5 Conclusions

Le dépôt de nanoparticules métalliques s'avère être une bonne méthode pour améliorer les performances photocatalytiques d'un semi-conducteur. Ceci a été confirmé par l'étude de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) de matériaux monométalliques M/TiO_2 (M=Au, Pt, Pd, Ag, Cu), qui présentent tous une activité supérieure au TiO_2 seul, excepté dans le cas de Cu/TiO_2. Grâce à des méthodes de synthèse permettant de maintenir les paramètres structuraux constants, et notamment la taille des nanoparticules métalliques, nous avons montré que la nature du métal utilisé est déterminante vis-à-vis de l'activité photocatalytique et de la sélectivité en CH_4. Des sélectivités en CH_4 très élevées sont notamment atteintes pour les matériaux Pt/TiO_2 et Pd/TiO_2. Ceci peut s'expliquer par l'effet de trappe à électrons, qui a lieu lorsque le travail de sortie du métal est plus élevé que celle du semi-conducteur, et qui dépend donc directement de la nature et de la structure du métal. Les matériaux à base de Pt étant plus performants que ceux à base de Pd, eux-mêmes plus performants que ceux à base d'Au, il a été démontré que l'activité photocatalytique augmente de façon monotone croissante avec le travail de sortie du métal déposé sur TiO_2.

Les très bonnes performances des matériaux Pt/TiO_2 et Pd/TiO_2 comparées à Au/TiO_2 pourraient également être dues, en partie, à la contribution d'un second effet induit par les nanoparticules métalliques : l'effet plasmonique d'intensification du champ proche. En effet, par le biais d'une méthode indirecte, nous avons analysé les propriétés optiques des nanoparticules de Pt et Pd et, nous avons détecté des pics légers vers 360-380 nm. En admettant que ces pics correspondent aux RPSL des nanoparticules de Pt et Pd, elles seraient superposées à la gamme d'absorbance du TiO_2, ce qui exacerberait son absorption de photons.

Néanmoins, lorsque la quantité de nanoparticules métalliques déposées augmente, ces dernières peuvent agir comme des centres de recombinaisons de charges. Il existe donc un optimum de teneur en métal qui se situe entre 0 et 1 % pour l'Au, entre 0,8 et 1,8 % pour le Pt et entre 1 et 2 % pour le Pd, pour des tailles moyennes de nanoparticules de 2 à 4 nm. Dans le cas de l'utilisation de nanoparticules d'Au, il a été montré que cette gamme de taille de nanoparticules est adaptée. En effet, lorsque la taille des nanoparticules augmente à 15 et 50 nm à iso-teneurs en métal, l'activité photocatalytique décroît significativement. Ceci peut s'expliquer par une densité de nanoparticules métalliques qui décroît et donc un effet de trappe à électrons moins densément réparti sur le TiO_2.

En étudiant différentes calcinations des matériaux Au/TiO_2, nous avons ensuite montré que lorsque la température de calcination augmente, la surface BET diminue et l'activité photocatalytique décroît, ce qui se caractérise par une baisse de la surface accessible pour l'adsorption des réactifs. A contrario, l'activité normalisée par la surface BET augmente lorsque la température de calcination augmente, ce qui indique que la cristallinité du semi-conducteur est, au même titre que la surface BET, un paramètre crucial pour la photo-réduction du CO_2. Il faut donc trouver une température de calcination optimale, représentant le compromis idéal entre la cristallinité du TiO_2 et la surface BET, qui se situerait entre 100 et 350 °C selon nos résultats. Cette étude a également permis de montrer qu'il est possible de contrôler la RPSL des nanoparticules d'Au des matériaux Au/TiO_2 sur environ une gamme 100 nm, en fonction de la température de calcination.

Finalement nous avons détaillé les profils de l'activité photocatalytique de nos matériaux en fonction du temps, et notamment la phase de désactivation. L'hypothèse formulée est que cette désactivation est provoquée par un remplissage des lacunes en oxygène par l'O_2 formé via l'oxydation de l'eau au cours des tests. Une tendance a été observée selon laquelle, plus la durée de vie des lacunes en oxygène est longue, plus l'activité photocatalytique est élevée, dans le cas de nos matériaux à base d'Au et dans nos conditions de test. De plus, un premier protocole de régénération des matériaux, par calcination à basse température (100 °C) a été développé et validé sur un cycle de trois tests consécutifs.

3.2 Photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation de type visible (420-900 nm)

Dans cette deuxième partie de chapitre, la photo-réduction du CO_2 sous irradiation de type visible a été étudiée, c'est-à-dire en coupant toutes les longueurs d'ondes inférieures à 420 nm avec un filtre (partie 2.3). La gamme du visible représente environ 43 % du spectre solaire total, il serait donc très intéressant d'avoir des matériaux capables de tirer profits de ces photons efficacement. Dans notre cas, le semi-conducteur de référence utilisé étant le TiO_2 UV100, les matériaux M/TiO_2 (M = Au, Pt, Pd, Ag, Cu) ne devrait à première vue pas être actif dans le visible. Pourtant la présence de certains métaux présentant des propriétés plasmoniques, comme l'Au, pourrait permettre d'obtenir une activité photocatalytique par le biais d'un effet plasmonique d'injection d'électrons chauds (partie 1.2.2.2). Cet effet à déjà été décrit dans la littérature, néanmoins, il est encore sujet à débat et son mécanisme est encore hypothétique. Dans cette partie 3.2, nous allons donc dans un premier temps, tenter de mettre en évidence le phénomène d'injection d'électrons chauds, dans le cas de nos matériaux et dans nos conditions de tests. Nous étudierons, dans un second temps, l'influence de différents paramètres structuraux des matériaux, comme la taille des nanoparticules métalliques, la pré-calcination du TiO_2 ou encore la teneur en métal sur la photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible.

3.2.1 Injection d'électrons chauds

3.2.1.1 Mise en évidence d'un effet plasmonique

Les échantillons Pt(0,4%)/TiO_2 et Pd(0,5%)/TiO_2 préparés par synthèse ImpRed (partie 2.1.1.2), l'échantillon Au(0,5%)/TiO_2 préparé par dépôt colloïdal (partie 2.1.1.1) ainsi que le TiO_2 UV100 seul ont été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible (λ > 420 nm) , dans les conditions décrites en partie 2.3 . Durant toute cette étude, des problèmes techniques sur le thermostat du satutateur d'eau ont été observés : la température du bulleur est donc maintenue à 20 °C, et non 33 °C comme pour les autres parties, ce qui correspond à un taux d'humidité de 1,7 %.

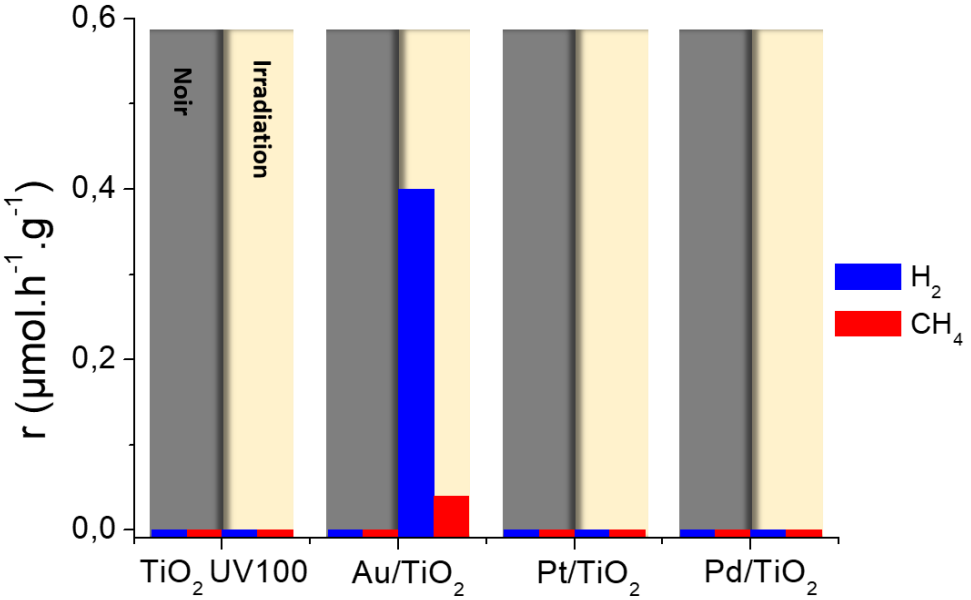


Figure 3.65 : Vitesses moyennes de production d'H_2 et de CH_4 dans le noir et sous irradiation visible (λ > 420 nm) des matériaux Au(0,5%)/TiO_2,Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 seul, sur 10 h de test.

Les productions de H_2 et de CH_4 obtenues pour ces échantillons ainsi que pour TiO_2 UV100 seul sont représentées en Figure 3.65. Comme on pouvait s'y attendre, le TiO_2 UV100 et les matériaux Pt(0,4%)/TiO_2 et Pd(0,5%)/TiO_2 ne sont pas du tout actifs sous irradiation visible, puisque le TiO_2 ne peut pas absorber les photons dans cette gamme d'irradiation. Cependant, pour le matériau Au(0,5%)/TiO_2 des productions de H_2 et de CH_4 ont pu être mesurées. L'activité de cet échantillon ne peut pas être expliquée par une activation du semi-conducteur, puisque TiO_2 UV100 et tous les matériaux à base de Pt ou Pd sont inactifs. De plus, on sait que la réaction de réduction du CO_2 n'est pas thermodynamiquement favorable (ΔG >0), et aucune activité n'est détectée dans le noir. A première vue, il ne s'agirait donc pas d'un acte catalytique. Néanmoins, lors de l'irradiation la température du réacteur monte jusqu'à 42 °C pour tous les tests à cause de la présence de rayonnements IR imposés par la lampe. En toute rigueur, il a donc été décidé d'effectuer un test dans le noir en chauffant le réacteur à 42 °C. Aucune production de H_2 ni de CH_4 n'a été détectée durant les 5 heures de test sans irradiation avec un réacteur maintenu à 45 °C.

L'activité semble donc due à l'interaction entre la lumière et les nanoparticules d'Au, soit plus précisément aux propriétés plasmoniques de ces dernières. L'étude des propriétés optiques par spectroscopie UV-visible de TiO_2 UV100 seul ainsi que des matériaux Pt(0,8%)/TiO_2 Pd(1%)/TiO_2 et Au(1,2%)/TiO_2 données sur la figure 3.66 semble confirmer cette hypothèse. En effet, les pieds d'absorption du TiO_2 sont identiques pour tous les matériaux, la gamme d'absorbance du TiO_2 reste donc inchangée. Enfin, seul le matériau à base d'Au possède une résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) dans le visible, centrée à 526 nm. Le signal résiduel que l'on voit dans le visible pour les échantillons Pt(0,8%)/TiO2 et Pd(1%)/TiO2 est dû à la présence de Pt et Pd, respectivement, mais ne correspond pas à des RPSL. On observe le même phénomène pour l'Au, même après la RPSL, le signal ne revient pas à 0.

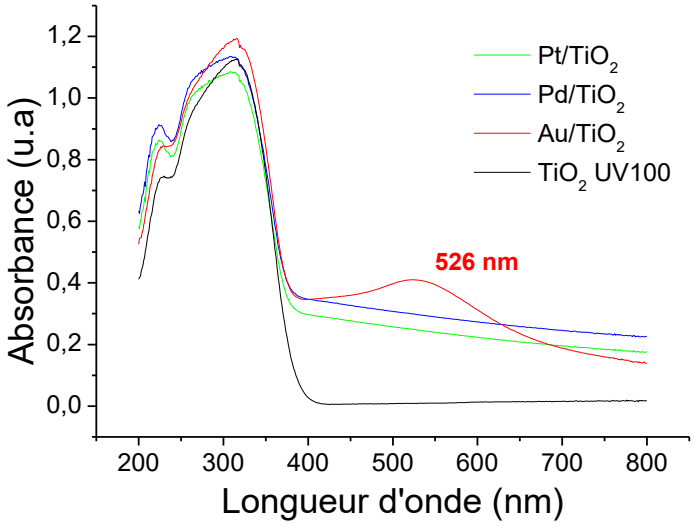


Figure 3.66 : Spectres d'absorbance des matériaux Au(0,5%)/TiO_2,Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100.

A ce stade, l'hypothèse d'une activation plasmonique pour expliquer les productions de H_2 et CH_4 semble donc la plus appropriée. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre (partie 1.3.), la RPSL peut donner lieu à deux phénomènes qui pourraient induire des réactions. Brièvement, la RPSL engendre la création de paires d'électron-trou dit « chauds » car plus énergétiques. Les électrons chauds peuvent alors être injectés soit à la bande de conduction du semi-conducteur, soit directement dans la molécule. Ils peuvent également se relaxer au sein du métal, engendrer un fort échauffement local et donc un effet thermique. Ces deux effets font l'objet d'un débat dans la communauté scientifique, entre ceux qui prônent un effet d'injection d'électrons chauds et ceux qui soutiennent qu'un effet thermique seul peut également expliquer l'activité. Il est donc impératif d'effectuer une étude précise permettant de discriminer l'un ou l'autre effet.

3.2.1.2 Effet thermique vs effet d'injection d'électrons chauds

Pour différencier les effets, il faudrait connaître l'élévation de température à la surface de la nanoparticule lors de l'irradiation (et donc de la RPSL) et effectuer un test dans le noir en chauffant le réacteur à la même température. Cependant, il est difficile de déterminer précisément cette température. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence du support sur lequel sont déposées les nanoparticules d'Au. Ainsi, en étudiant des matériaux à base de support non semi-conducteur comme SiO_2 ou Al_2O_3, on pourrait différencier un effet d'injection dans le semi-conducteur d'un effet thermique. Un échantillon Au/Al_2O_3 a été préparé via le protocole de synthèse par dépôt colloïdal (Partie 2.1.1.1) en augmentant le temps de dépôt de 30 minutes à 1 heure pour permettre l'adsorption d'une quantité similaire d'Au à la surface. L'alumine commerciale Al_2O_3 utilisée (Alfa Aesar, γ-phase, 99+%) est sous forme de nanoparticules de taille inférieure à 50 nm avec une surface BET annoncée de 100-200 $m^2.g^{-1}$. Ce protocole fut assez efficace puisque pour une charge massique visée de 1,2% en Au, les analyses ICP-AES ont confirmé une charge réelle de 1% en Au. Cet échantillon a ensuite été caractérisé pour vérifier que ces paramètres structuraux sont comparables à ceux du matériau Au(1,2%)/TiO_2.

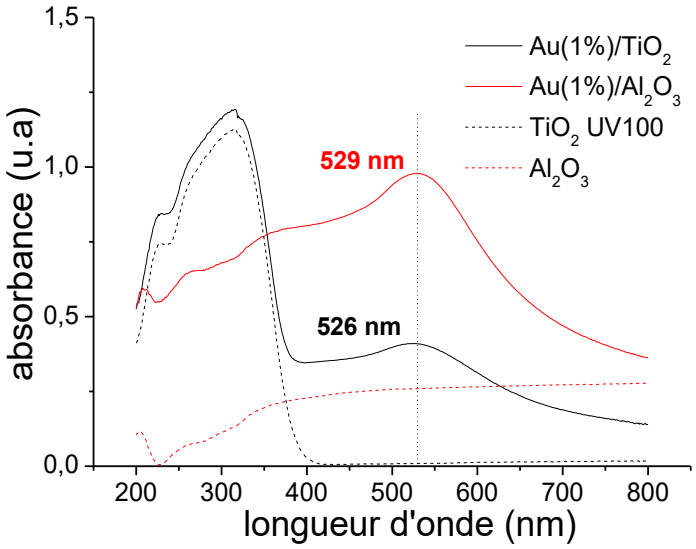


Figure 3.67 : Spectres d'absorbance des matériaux Au(1,2 %)/TiO_2, Au(1%)/TiO_2, de AL_2O_3 et de TiO_2 UV100.

Ces propriétés optiques ont été étudiées et comparées à celles de TiO_2 seul, Al_2O_3 seul et Au(1%)/TiO_2 en figure 3,67. On voit que les positions des RPSL de Au(1%)/Al_2O_3 et Au(1,2%)/TiO_2 sont similaires, positionnées à 526nm et 529nm respectivement. L'intensité de la RPSL semble plus importante pour Au(1%)/Al_2O_3. Cela est peut-être dû à la faible contribution que l'on voit sur Al_2O_3 seul dans le visible. La similarité de la position de la RPSL indique que les nanoparticules d'or sont dans un environnement similaire. Cela signifie d'une part que leur interaction avec les 2 types de support, qui présentent tout de même des constantes diélectriques très différentes, est faible dans les 2 cas. Ceci est cohérent avec la méthode de synthèse utilisée (adsorption de particules pré-

formées) et en particulier avec l'absence de traitement thermique post-synthèse généralement utilisé pour générer une interaction métal-support. D'autre part, cela signifie que les tailles, formes et répartitions des nanoparticules sur les supports sont similaires. La position du RSPL est d'ailleurs proche de celle observée sur des particules colloïdales d'Au en suspension (520 nm)[22,23] c'est-à-dire interagissant faiblement entre elles et avec la matrice environnante.

Ceci est confirmé par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 3.68), les points noirs observés à la surface de Al_2O_3 correspondent aux nanoparticules d'Au. Leur taille moyenne (déterminée statistiquement sur une population d'environ 100 particules) de 3,3 ± 0,7 nm, est très proche des 3,6 ± 1,5 nm déterminés dans le cas de Au(1,2%)/TiO_2 (figure 3.15). Par ailleurs, la distribution des nanoparticules d'or sur le support alumine est également similaire à celle observée sur le dioxyde de titane (Figure 3.15) avec peu d'agglomération et une large distance inter-particulaire.

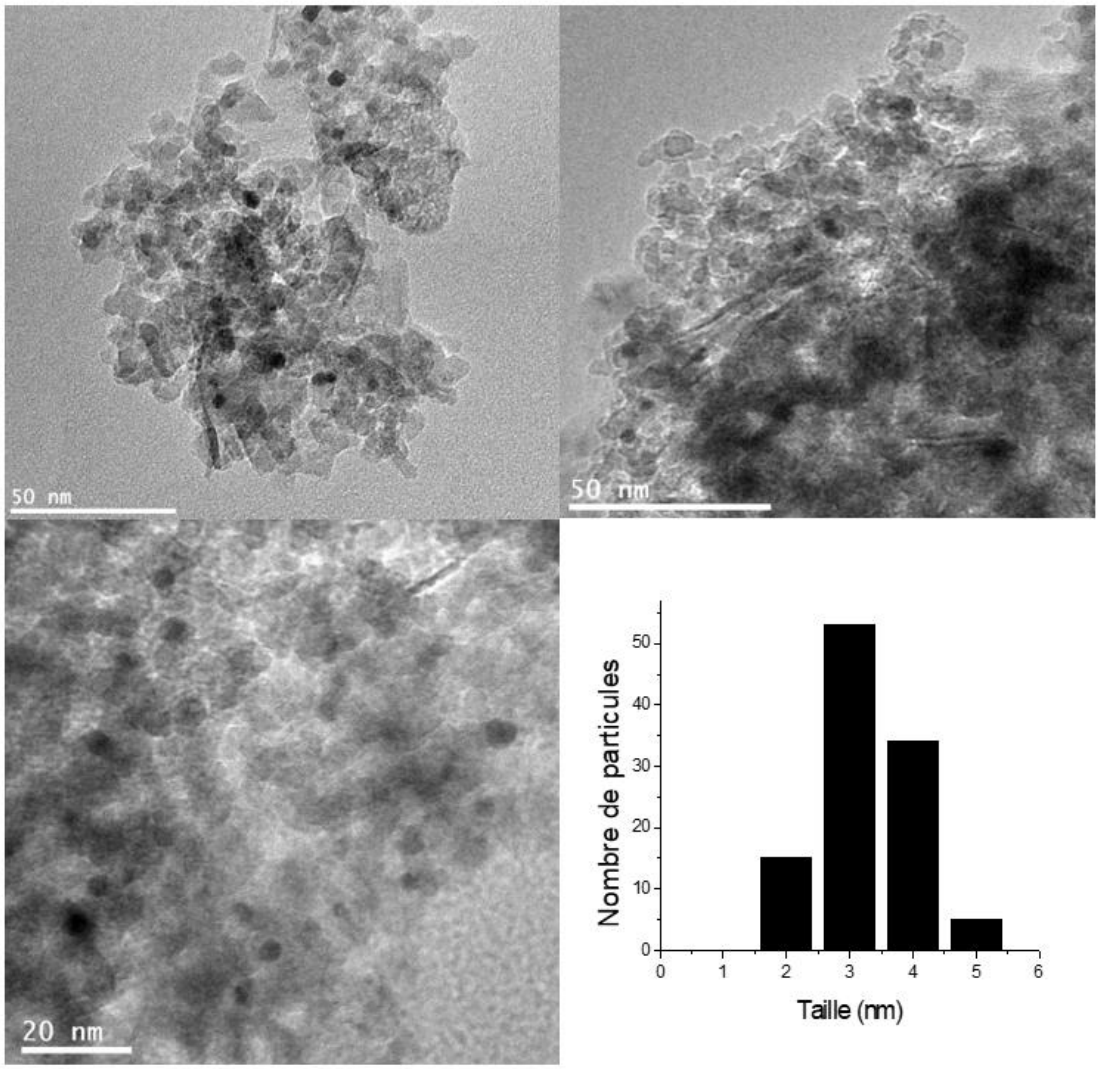


Figure 3.68 : Images MET et diagramme de distribution de tailles des nanoparticules métalliques de l'échantillon Au(1%)/Al_2O_3.

La surface BET de l'échantillon a également été déterminée grâce aux isothermes d'adsorption et de désorption du N_2 présentées en figure 3.69. La surface BET de Au(1%)/Al2O3 est légèrement supérieure à celle de Al_2O_3 seul, même si ça reste dans l'incertitude de mesure puisqu'une erreur de 10 % sur la surface BET calculée est généralement acceptée. Néanmoins, on n'observe pas le même comportement que dans le cas du TiO_2 dont la surface BET diminuait sensiblement, passant de 384 $m^2.g^{-1}$ à 315 $m^2.g^{-1}$, après dépôt d'Au. De manière générale, on a montré (partie 3.1) que le dépôt de métal sur TiO_2 induit une baisse de la surface BET du fait du remplissage et/ou blocage des pores du TiO_2 par les nanoparticules métalliques. Dans le cas de l'Al_2O_3, il n'y a clairement pas remplissage de pores, puisque le volume de pores reste similaire, et augmente même légèrement, de façon non-significative (4%) après le dépôt d'Au.

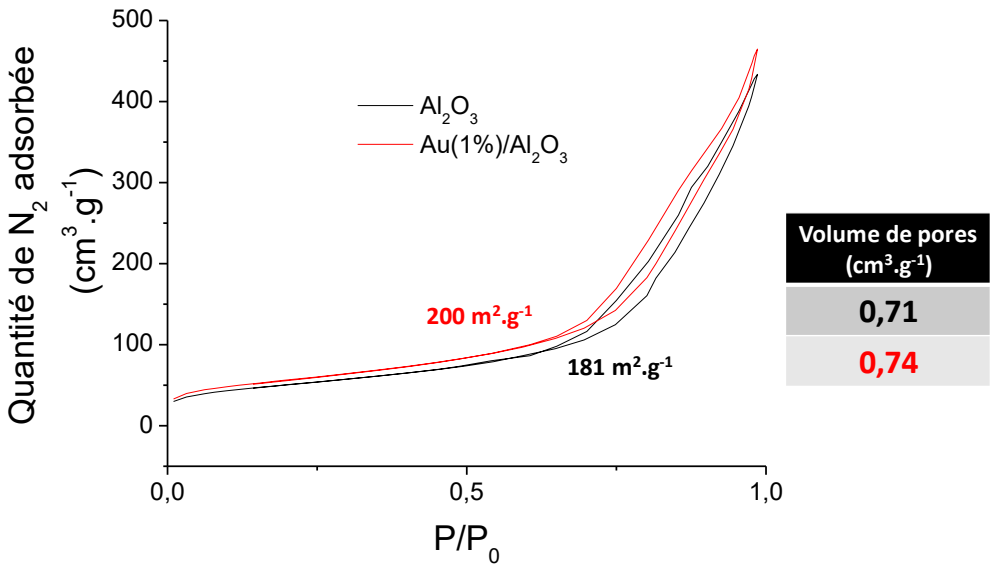


Figure 3.69 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculées de l'échantillon Au(1%)/Al_2O_3 et de Al_2O_3.

Finalement, les valeurs du tableau 3.12 montrent que les échantillons à base d'Au sur TiO_2 et Al_2O_3 ont des paramètres structuraux et des propriétés optiques dans le même ordre de grandeur, voire similaires. Il est donc raisonnable de comparer ces échantillons en photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible dans le cadre de notre étude.

Tableau 3.12 : Tableau récapitulatif de la surface BET, de la taille des nanoparticules métalliques et de la position de la RPSL des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/Al_2O_3, Al_2O_3 et TiO_2 UV100.

	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Taille des nanoparticules d'Au (nm)	Position de la RPSL (nm)
TiO_2 UV100	380	/	/
Al_2O_3	181	/	/
Au(1,2%)/TiO_2	315	3,3 ± 0,7	526

Au(1%)/Al_2O_3	200	3,6 ± 1,5	529

La figure 3.70 montre l'évolution des vitesses de production de H_2 et CH_4 obtenues dans les conditions de test standard (partie 2.3) en fonction du temps de Al_2O_3 seul, Au(1%)/Al_2O_3 et Au(1,2%)/TiO_2. Dans un premier temps, l'échantillon est laissé dans le noir puis, il est irradié dans la gamme du visible (λ > 420 nm). Aucune production dans le noir n'est observée pour tous les échantillons. Sous irradiation, l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 produit bien H_2 et CH_4 alors que Au(1%)/Al_2O_3 ne produit rien. Il a également été vérifié que Al_2O_3 seul est complétement inactif (tout comme TiO_2 UV100) sous irradiation dite visible (λ > 420 nm).

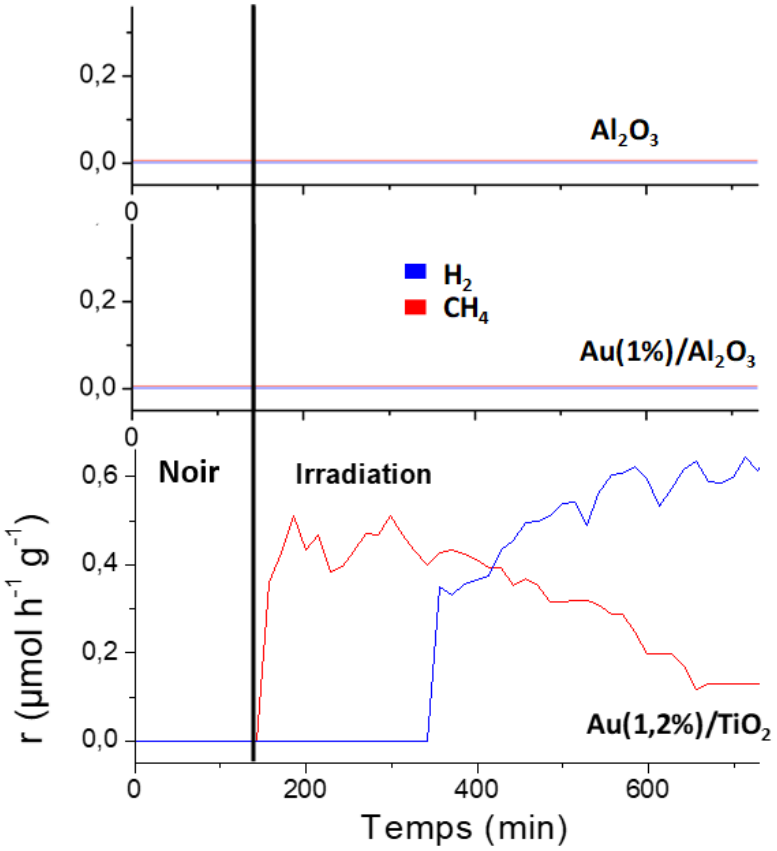


Figure 3.70 : Évolutions des vitesses de production de H_2 et de CH_4 en fonction du temps des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/Al_2O_3 et de Al_2O_3.

L'ajout de nanoparticules d'Au de 3-4 nm sur un support semi-conducteur (TiO_2 UV100) induit une activité photocatalytique dans le visible, alors que ces mêmes nanoparticules déposées sur un support non semi-conducteur (Al_2O_3) n'induisent pas d'activité. Ces résultats nous apportent d'importantes informations pour discriminer des effets électroniques plutôt que thermiques dans le cas de la photo-réduction du CO_2 par activation plasmonique. En effet, les nanoparticules d'Au entrent en résonance dans les deux composés. Un effet thermique de même ampleur serait donc présent dans les deux cas, puisque, en l'absence d'interactions fortes avec le support, celui-ci dépend essentiellement de la taille des nanoparticules et des distances inter-particulaires[90,91] qui sont similaires pour les 2 échantillons. Or, comme Au(1%)/Al_2O_3 n'est pas actif, cela suppose que la potentielle élévation

locale de température n'est pas suffisante pour atteindre une enthalpie libre négative ($\Delta G < 0$) et ainsi favoriser les réactions d'un point de vue thermodynamique. Par conséquent, on peut en conclure que l'activité détectée pour Au(1,2%)/TiO_2 n'est pas due à des effets thermiques mais plutôt au phénomène plasmonique d'injection d'électrons chauds. En effet, l'alumine présente une barrière de schottky très différentes du TiO_2, d'environ 9 eV[92]. L'inactivité de l'alumine pourrait donc être attribuée à sa très haute barrière de Schottky et à l'impossibilité des électrons chauds générés sur les particules d'or de passer cette barrière et d'être stabilisés par l'alumine. Ainsi, dans nos conditions de photo-réduction du CO_2, les électrons chauds ne seraient pas directement injectés dans les molécules de CO_2, comme cela est parfois revendiqué pour des réactions réalisées par activation plasmonique[93]. On peut supposer que les électrons et les trous chauds sont injectés respectivement dans les bandes de conduction et de valence du TiO_2, puis utilisés pour réagir avec l'eau, les protons et le CO_2 afin de former H_2 et CH_4 comme cela a déjà été suggéré dans la littérature[94-97,46]. Il est également possible que seuls les électrons ou les trous soient injectés dans le SC, avec un composé qui réagit avec le SC et l'autre directement avec les nanoparticules d'Au.

3.2.2 Paramètres influençant l'activité plasmonique

3.2.2.1 Influence de la charge en métal

I. Matériaux utilisés

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la teneur en métal vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible ($\lambda > 420$ nm) par activation plasmonique. Pour cela, nous avons utilisé les échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2 préparés avec la synthèse par dépôt colloïdal (partie 2.1.2.1) et déjà étudiés dans la partie 3.1. Les paramètres structuraux de ces composés sont résumés dans le tableau 3.13. On voit qu'en augmentant la teneur en Au, la phase cristalline, la taille des cristallites de TiO_2 et la surface BET des matériaux restent identiques.

Tableau 3.13 : Récapitulatif des paramètres d'intérêt des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2.

	Teneur en Au (%)	Taille moyenne des nanoparticules d'Au (nm)	Phase cristalline TiO_2	Taille moyenne des cristallites TiO_2 (nm)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)
Au(0,5%)/TiO_2	0,5	3,2 ± 1,1	100% Anatase	9,1	315
Au(1,2%)/TiO_2	1,2	3,6 ± 1,5	100% Anatase	9,0	311
Au(1,6%)/TiO_2	1,6	4,4 ± 2,3	100% Anatase	9,0	306

La taille moyenne des nanoparticules d'Au, quant à elle, augmente avec la teneur en Au et la distribution de taille devient de plus en plus large comme en témoigne les écarts-types croissants. Les études MET présentées

en partie 3.1.2.1 avaient montré que l'échantillon le plus chargé en or présentait un recouvrement plus dense du support en nanoparticules d'or et notamment la présence d'agrégats que l'on n'observait sur aucun des 2 autres échantillons (Figure 3.15). C'est à la présence de ces agrégats d'Au sur un support identique à celui utilisé pour Au(0,5%)/TiO_2 qu'est attribué le red-shift significatif de la RPSL des nanoparticules d'Au dans cet échantillon (545 nm) par rapport aux échantillons Au(0,5%)/TiO_2 (523 nm) et Au(1,2%)/TiO_2 (526 nm) (figure 3.71). Le spectre d'absorbance de la figure 3.71 montre également une augmentation de l'intensité de la RPSL avec la teneur en Au, ce qui est cohérent. En effet, plus la teneur en Au est importante, plus la contribution plasmonique est intense. On pourrait alors s'attendre à un effet d'injection d'électrons chauds plus intense dans le cas d'échantillons très chargés en Au.

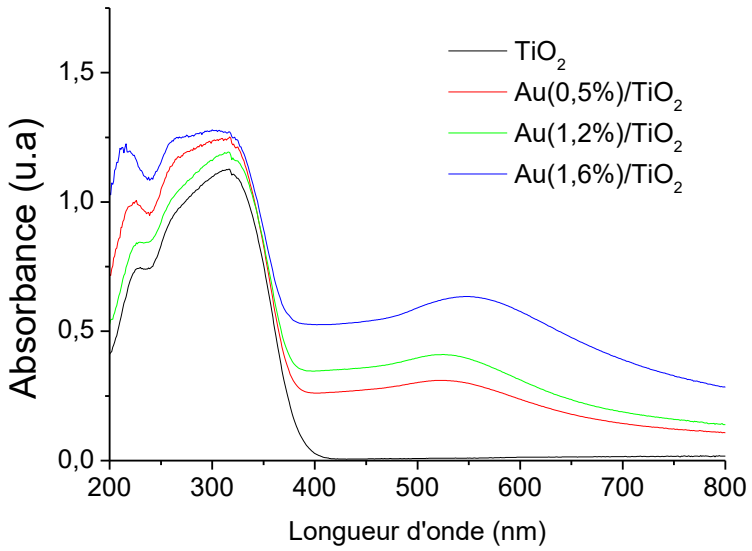


Figure 3.71 : Spectres d'absorbance des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100.

II. Test photocatalytiques

Les résultats obtenus en photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible (λ > 420 nm) (par activation plasmonique) sur les échantillons de cette étude sont présentés sur la figure 3.72. Au(0,5%)/TiO_2 produit beaucoup plus d'H_2 (1,0 µmol.h^{-1}.g^{-1}) que Au(1,2%)/TiO_2 (0,2 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et que Au(1,6%)/TiO_2 qui n'en produit pas du tout. La production d'H_2 diminue donc drastiquement lorsque la teneur en Au augmente. C'est le comportement inverse pour la production de CH4, en effet, on obtient des productions de CH_4 de 0,10, 0,31 et 0,47 µmol.h-1.g-1 pour Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2, respectivement. L'activité photocatalytique et la sélectivité, dans le cas d'une activation plasmonique, semblent donc être fortement liées à la teneur en Au et donc à la densité de nanoparticules d'Au ou encore au nombre d'interfaces Au-TiO_2.

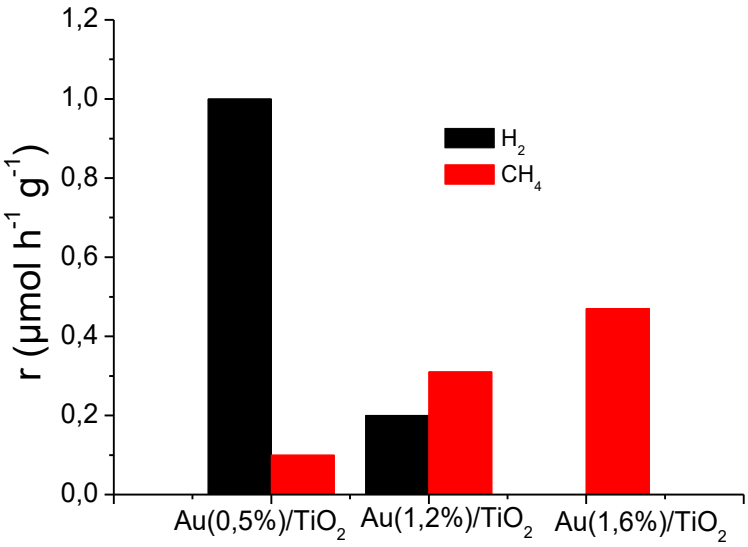


Figure 3.72 : Productions de H_2 et de CH_4 sous irradiation visible (λ > 420 nm) des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2.

Pour étudier plus en détails ce comportement, nous avons calculé la teneur d'Au de surface en % massique à partir de la dispersion métallique (estimée sur la base de calculs géométriques) et de la teneur en Au (mesurée par ICP). On obtient ainsi des teneurs d'Au de surface de 0,21, 0,44 et 0,50 % pour Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2, respectivement. Nous avons ensuite tracé la production électronique r_{e-}, correspondant au nombre total de mole d'électrons mis en œuvre dans l'ensemble du processus, en fonction de la teneur d'Au de surface (figure 3.73). On voit dans un premier temps que la production électronique est constante (2,8 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) entre 0,21 et 0,44 %, ce qui s'explique par le fait que l'augmentation de la production de CH_4 est pratiquement exactement compensée par la baisse de production de H_2. Lorsque la surface d'Au accessible atteint 0,5 %, on observe une augmentation de la production électronique d'environ 25 %.

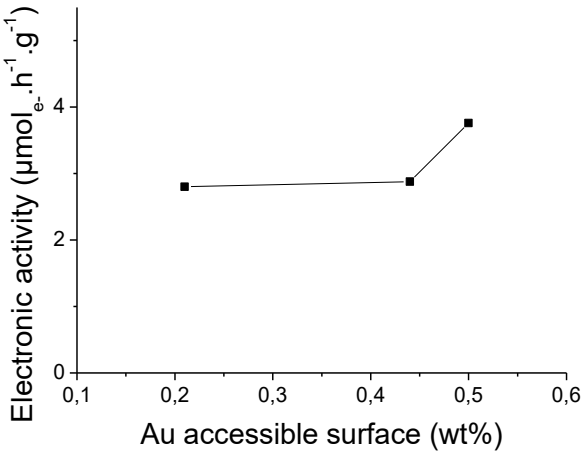


Figure 3.73 : Evolution de la production électronique en fonction de la surface d'Au accessible des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2.

Cette amélioration notable de l'activité électronique est attribuée à la présence des agrégats de particules d'Au mis en évidence par spectroscopie UV-visible et MET dans l'échantillon Au(1,6%)/TiO_2. Elle pourrait s'expliquer par le couplage plasmonique, qui intervient entre 2 nanoparticules d'Au très proches l'une de l'autre, donnant lieu à la création de « hot spots ». Ces « hot spots » sont des zones dans lesquelles on observe une intensification du champ électrique, qui dépend de la distance entre les deux nanoparticules métalliques[98,99]. Ces zones de champ intense suggèrent donc des propriétés plasmoniques locales accrues et peuvent permettre d'accroître l'adsorption des réactifs[100-102]. Govorov *et al* ont notamment montré la présence de « hot spots » présentant un accroissement d'un facteur 4 du champ électrique, dans le cas de deux nanoparticules d'Ag de 30 nm séparées par une distance de 38 nm[103]. De plus, il a été montré que l'intensification du champ électrique devient particulièrement intéressante dans le cas de l'Au, quand la distance entre 2 nanoparticules est inférieure à 5 nm[104].

Pour vérifier la possibilité de créer des « hot spots » dans Au(1,6%)/TiO_2, nous avons étudié plus en détail les images MET de cet échantillon. La figure 3.74 montre qu'on trouve facilement, et en nombre, des agrégats de nanoparticules d'Au, c'est-à-dire des régions constituées de plusieurs nanoparticules d'Au séparées par des distances inférieures ou égales à 5 nm (en projection 2D). On relève des distances inter-particules allant de 0,7 à 5,2 nm indiquant qu'il est très probable de générer des « hot spots » dans cet échantillon. De plus, on voit sur les images MET (figure 3.74) que, dans certains cas, plusieurs nanoparticules d'Au sont très proches les unes des autres et peuvent ainsi former des systèmes de couplage mettant en jeu plus de deux particules. Dans ce type de couplage multiple, on peut imaginer que l'intensification du champ va être encore plus efficace que dans le cas d'un système de 2 nanoparticules d'Au. Finalement, on peut donc supposer que l'augmentation de l'activité photocatalytique observée pour Au(1,6%)/TiO_2 est induite par la création de « hot spots » dans cet échantillon.

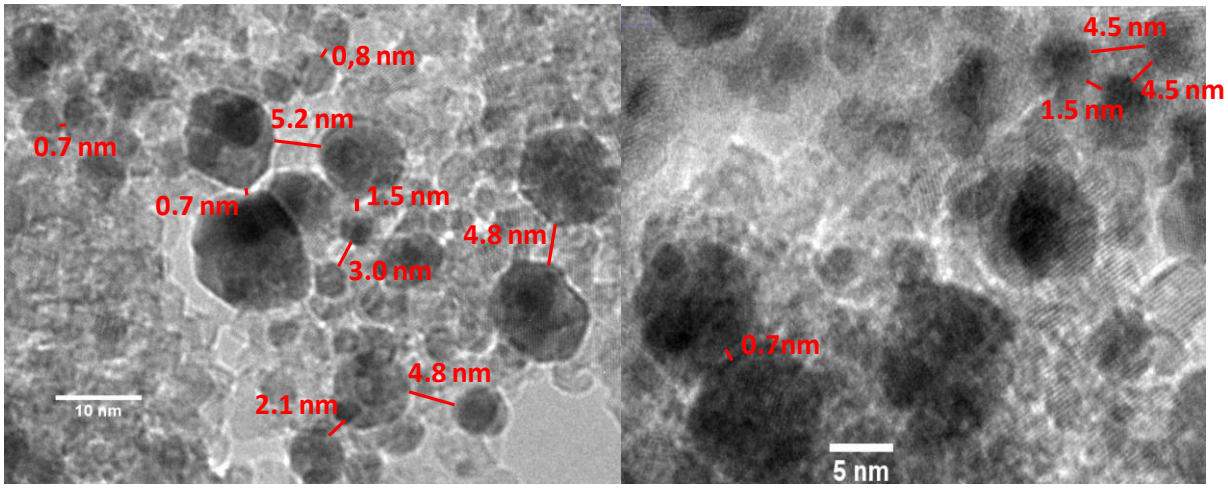


Figure 3.74 : Images MET de l'échantillon Au(1,6%)/TiO_2.

Il est ensuite intéressant d'étudier l'évolution de la sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la teneur en Au de surface (figure 3.75). Elle augmente lorsque la surface d'Au augmente, pour atteindre 100 % à 0,5% d'Au

surfacique. Son augmentation ne se fait pas de façon linéaire et 2 zones peuvent être définies : une première augmentation de 0,21 à 0,44 % d'or surfacique et une deuxième augmentation, plus forte, de 0,44 à 0,5% d'or surfacique. Elles correspondent respectivement à la stagnation et à une augmentation de l'activité électronique globale (Figure 3.73). La première, qui est accompagnée d'une stagnation de l'activité électronique globale (Figure 3.73), peut être liée à l'augmentation de la densité moyenne des nanoparticules d'or à la surface du TiO_2. Ainsi, plus la concentration en nanoparticules à la surface de TiO_2, et donc d'interface Au-TiO_2, est élevée, plus la production CH_4 est favorisée vis-à-vis de la production de H_2 (à iso-activité). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que quand la teneur d'Au surfacique est accompagnée d'une augmentation de la densité de nanoparticules, la probabilité que les réactions aient lieu proche du périmètre inter-facial Au-TiO_2 augmente. La photo-oxydation de l'eau en particulier, qui produit les protons nécessaires à la réduction du CO_2 et qui est facilitée par la production de lacunes en oxygène dans le TiO_2 sous UV, est plus probablement localisée sur le périmètre inter-facial Au/TiO_2 en l'absence de rayonnement UV. Or le périmètre Au/TiO_2 contient aussi *a priori* les sites d'adsorption du CO_2[105]. Ainsi la recombinaison/réduction des protons en H_2 serait limitée par la consommation du proton par le CO_2 se trouvant à proximité immédiate. La chute de la production de H_2 peut également être due à un phénomène de dissociation du H_2 à la surface de l'Au mis en évidence par Halas *et al.*[46]. Le groupe de Halas a en effet étudié des systèmes Au/TiO_2 composés de nanoparticules d'Au de 5 à 9 nm pour la dissociation de H_2 à la surface de l'Au, par injection d'électrons chauds directement dans la molécule. En effet, ils ont montré que les électrons chauds formés ont assez d'énergie pour être transférés dans l'état anti-liant de H_2, créant ainsi un ion négatif transitif $H_2^{\delta-}$ qui va se dissocier lors de son retour à l'état fondamental. Ainsi l'hydrogène, issu de la recombinaison/réduction des protons provenant de la photo-oxydation de l'eau, pourraient être immédiatement re-dissocié, la nanoparticule d'Au formant alors un réservoir à protons qui pourraient par la suite être utilisés pour réagir avec le CO_2.

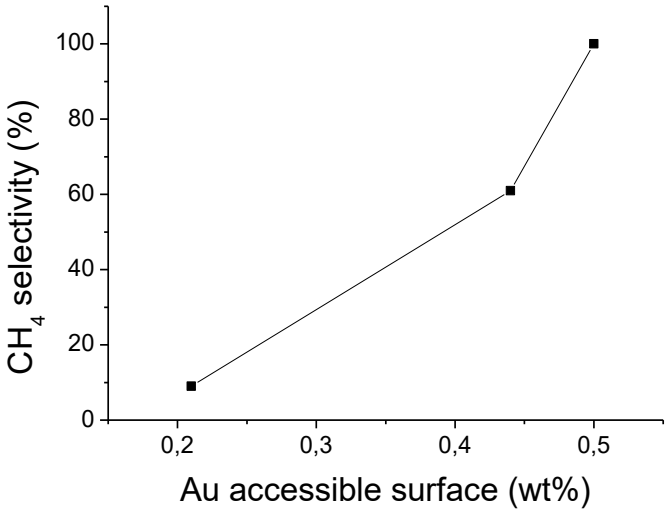


Figure 3.75: Evolution de la sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la surface d'Au accessible des échantillons des échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1,6%)/TiO_2.

Les matériaux utilisés dans notre cas, sont similaires aux systèmes utilisé par Halas *et al*, notamment du point de vue de la taille moyenne des nanoparticules d'Au. On peut donc supposer que ce phénomène de dissociation de H_2 puisse avoir lieu également pour nos matériaux, ce qui pourrait contribuer à expliquer la forte baisse de la production de H_2. En augmentant la teneur en Au, on augmente forcément la probabilité que les molécules de H_2 soient formées ou migrent vers la surface des nanoparticules d'Au, et qu'elle soit dissociées par ces dernières par injection d'électrons chauds directe dans la molécule de H_2. On peut donc supposer que ce phénomène existe dans tous nos échantillons, mais qu'il devient de plus en plus important lorsque on augmente la teneur en Au et plus généralement lorsque la probabilité que les réactions aient lieu proche d'une interface Au-TiO_2 augmente.

Le fait que l'activité électronique globale reste parfaitement inchangée avec l'augmentation de la surface métallique dans cette zone indique que le rôle premier de l'or n'est pas catalytique, c'est-à-dire que les espèces actives ne proviennent pas de l'activation des réactifs à la surface de l'or. C'est une indication de plus de l'intervention du plasmon de l'or. Celui-ci n'est en effet pas lié de façon linéaire aux dimensions de la particule, mais de façon plus complexe au volume des particules, à leur concentration et à leur organisation dans l'espace.

La deuxième augmentation de sélectivité, qui permet d'atteindre la sélectivité totale en CH_4 (Figure 3.75), est accompagnée d'une augmentation de l'activité électronique globale (Figure 3.73) et d'une baisse de la densité moyenne (par rapport à Au(1,2%)/TiO_2) de nanoparticules d'or à la surface du TiO_2. Elle est liée à l'apparition localisée d'agrégats de nanoparticules d'or, comme discuté précédemment. Elle souligne l'importance des phénomènes locaux sur les performances photocatalytiques du matériau, en cohérence avec l'hypothèse d'activation plasmonique, phénomène localisé. Elle montre que la présence d'agrégats de particules d'or compense largement la baisse de la densité moyenne des nanoparticules (qui reste quand même dans le même ordre de grandeur, intermédiaire à celles des 2 autres matériaux). Elle montre que l'intensification du champ à l'intérieur des agrégats de particules est favorable non seulement à la quantité d'électrons chauds actifs et utilisés dans la réaction, mais également à leur efficacité pour la photosynthèse artificielle. En effet, sur Au(1,6%)/TiO_2, la formation de H_2 est totalement inhibée, ce qui suggère que tous les électrons chauds impliqués, ainsi que les protons issus de la photo-oxydation de l'eau, sont intégralement utilisés dans la réduction du CO_2 en CH_4. Cette efficacité peut être liée à la combinaison de 2 facteurs. Premièrement, la génération de plus d'espèces actives (électrons chauds) dans les zones de couplage plasmonique. Deuxièmement, une concentration locale accrue de l'un ou l'autre des 2 réactifs dans ces zones, comme observé précédemment dans une autre réaction plasmonique[105]. Ceci pourrait favoriser l'adsorption des molécules à la surface du photocatalyseur, et plus particulièrement l'adsorption du CO_2, fortement majoritaire dans le mélange initial (CO_2/H_2O = 24), ce qui augmenterait les probabilités de réaction de surface CO_2/H vs. H/H. La photoréduction du CO_2 pâtit en général beaucoup de la très forte différence d'affinité de l'eau et du CO_2 pour les surfaces hydrophiles, qui est largement

favorable à l'eau et qui conduit à des concentrations de surface en CO_2 extrêmement faibles, même pour des mélanges CO_2/H_2O très fortement majoritaires en CO_2. Il semble que le processus plasmonique soit nettement plus favorable au CO_2 et que ces gradients de concentrations récemment mis à jour jouent un rôle important dans le processus. C'est ainsi que, dans le processus plasmonique, la production de méthane augmente de façon parfaitement parabolique avec la teneur en or de l'échantillon (sur la gamme étudiée) au lieu de la relation au mieux linéaire attendue à iso-dispersion de la phase métallique en catalyse métallique.

A partir de tous ces résultats, on peut proposer deux mécanismes différents en fonction de la densité en nanoparticule d'Au. Dans l'échantillon à faible densité d'Au, les électrons et le trous chauds sont injectés dans le semi-conducteur[106] qui effectue ensuite les réactions pour former H_2 et CH_4. Dans cette configuration, une très faible proportion seulement des molécules de H_2 migrent à la surface des nanoparticules d'Au et sont donc dissociées, qui peuvent ensuite être réutilisé pour réduire le CO_2. Dans le cas de matériaux à haute densité de nanoparticules d'Au, les électrons et les trous chauds sont également injectés dans le semi-conducteur qui effectue ensuite l'oxydation de l'eau, la réduction du CO_2 et la réduction des protons. Cependant, dans ce cas, les molécules de H_2 ont une très grande probabilité d'être formée proche d'une nanoparticule d'Au et de diffuser à sa surface, la totalité des molécules de H_2 formées seraient donc re-dissociée en $H^{\bullet}$ ce qui expliquerait la sélectivité totale en CH_4.

3.2.2.2 Influence de la taille des nanoparticules

I. Matériaux utilisés

Pour étudier l'influence de la taille des nanoparticules sur l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photo-réduction sous irradiation visible effectuée par activation plasmonique, nous avons utilisé les échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2. Ces échantillons ont été préparés grâce à la synthèse par dépôt colloïdal (partie 2.1.2.1) en utilisant des suspensions commerciales de nanoparticules d'Au 15 et 50 nm. Ils ont déjà été étudiés dans la partie 3.1, leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.14.

Les teneurs en Au sont similaires pour tous les échantillons, tout comme la structure cristalline du TiO_2 et la taille des cristallites de TiO_2. L'échantillon Au_{50nm}/TiO_2 possède une surface BET identique à celle du TiO_2 seul et supérieure à celle des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$ et Au_{15nm}/TiO_2. Cela vient du fait que pour cet échantillon, contrairement aux autres, les nanoparticules d'Au ne viennent pas remplir et/ou bloquer les pores du TiO_2. En effet, aucune réduction du volume de pores n'a pu être observée, pour Au_{50nm}/TiO_2 par rapport au TiO_2 alors qu'une légère diminution du volume de pores a pu être observée dans le cas des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$ Au_{15nm}/TiO_2.

Tableau 3.14 : Teneur en Au, taille moyenne des nanoparticules d'Au, surface BET, densité particulaire, phase cristalline et taille moyenne des cristallites de TiO_2 des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2

	Teneur en Au (%)	Taille moyenne des nanoparticules d'Au (nm)	Phase cristalline du TiO_2	Taille des cristallites de TiO_2 (nm)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Densité particulaire moyenne d'Au estimée ($NP/\mu m^2$)
$Au_{3,6nm}TiO_2$	1,2	3,6 ± 1,5	100% Anatase	9,0	315	87
Au_{15nm}/TiO_2	1,1	12,6 ± 1,4	100% Anatase	9,1	322	1
Au_{50nm}/TiO_2	1,3	50,7 ± 2,3	100% Anatase	8,9	383	0,1

En s'intéressant aux propriétés optiques des matériaux (figure 3.76), on voit que les RPSL de l'Au sont plus intenses et plus fins (plus petite FWHM) dans les matériaux Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 du fait de la plus grande taille moyenne de nanoparticules, ce qui est cohérent avec la littérature[42]. Cependant, la différence d'intensité entre Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 est très faible, ce qui peut s'expliquer par la plus petite population de nanoparticules d'Au présentes dans Au_{50nm}/TiO_2, du fait de la plus grande taille de nanoparticules associée à une charge totale en Au similaire. Par ailleurs, la plus large FWHM peut être attribué à la plus grande poly-dispersité (50,7 ± 7,1 nm vs 12,6 ± 1,4). Néanmoins, on s'attend à des propriétés plasmoniques accrues dans les composés Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2.

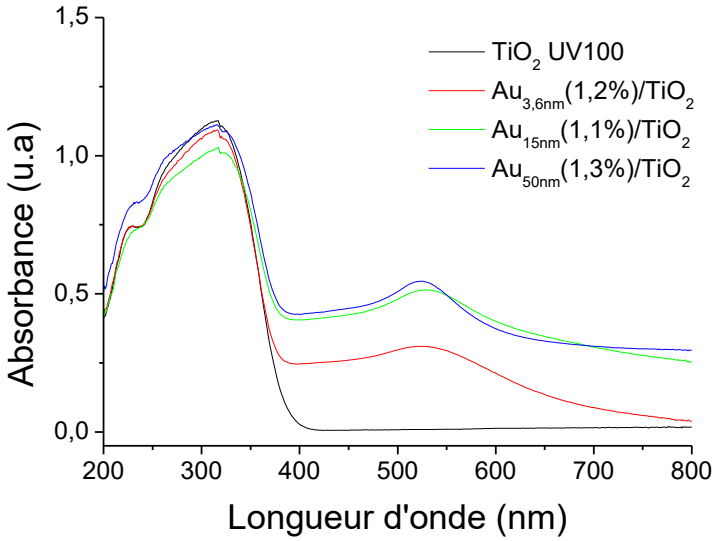


Figure 3.76: Spectres d'absorbance des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2, Au_{50nm}/TiO_2 et de TiO2 UV100.

II. Tests photocatalytiques

Les résultats des tests photocatalytiques sous irradiation visible (λ > 420 nm) de nos échantillons sont présentés sur la figure 3.77. On voit que les productions de H_2 et de CH_4 augmentent lorsque la taille de nanoparticules d'Au augmente, et notamment lorsque la taille passe de 3,6 à 12,6 nm. On voit que la production de H_2 augmente nettement lorsque la taille passe de 3,6 nm (0,2 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) à 12,6 nm (2 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) puis, augmente ensuite plus légèrement lorsque la taille passe à 50,7 nm (2,4 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$). Dans le cas du TiO_2, la tendance est plus atténuée mais la pente, lorsque la taille passe de 3,6 nm (0,31 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) à 12,6 nm (0,52 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$), reste plus importante que lorsque la taille passe de 12,6 nm à 50,7 nm (0,86 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$). L'activité photocatalytique semble donc largement influencée par la taille des nanoparticules d'Au, surtout dans la gamme 3-15 nm.

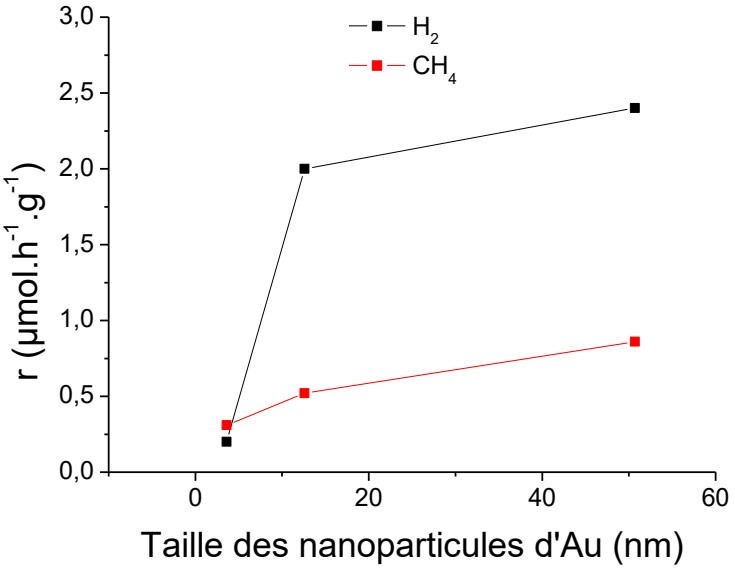


Figure 3.77 : Evolutions des productions d'H_2 et de CH_4 en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2.

Pour confirmer ces résultats, nous avons tracé la production électronique r_{e-} et la sélectivité en CH_4 en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au sur la figure 3.78. On voit que la production électronique est presque trois fois plus importante lorsque la taille passe de 3,6 nm (2,8 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) à 12,6 nm (8,16 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) puis augmente plus légèrement pour une taille de 50 nm (9,88 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$).

Ces résultats sont assez cohérents avec les intensités relatives des RPSL des nanoparticules d'Au de différentes tailles qui constituent nos différents échantillons. En effet, les RPSL sont d'autant plus intenses que la taille des nanoparticules est importante dans la gamme 3-15 nm, ce qui permet de bénéficier d'un phénomène d'injection d'électrons chauds plus intense, comme cela a déjà été montré dans la littérature[107-109, 115]. Il est

néanmoins intéressant que l'activité photocatalytique augmente malgré la diminution du nombre de sites plasmoniques. En effet, les échantillons étudiés ont une teneur en Au similaire, il est donc évident que lorsque la taille augmente, le nombre de nanoparticules d'Au par unité de masse de l'échantillon (et donc le nombres d'interface Au-TiO_2) diminue drastiquement. Or, ces sites sont à l'origine de la production des porteurs de charge chauds. Si le nombre de ces sites diminue, l'activité devrait baisser. En fait, la quantité de porteurs de charges générée augmente avec la taille de la nanoparticule et l'intensité du plasmon. La plus forte activité de Au_{15nm}/TiO_2 montre que ce phénomène compense largement la diminution du nombre de sites plasmoniques dans ces échantillons où les nanoparticules d'or sont parfaitement dispersées et en faible interaction entre elles. Par ailleurs, il a été montré que l'interface Au-TiO_2 joue un rôle important puisque les électrons chauds injectés qui ont les temps de vie les plus longs resteraient trappés à proximité de cette interface dans des états d-p du Ti[110]. Ces sites Ti deviendraient alors des sites additionnels permettant l'adsorption de molécule et la réaction avec les électrons chauds photo-générés. Le plus faible nombre d'interfaces Au-TiO_2 dans l'échantillon Au_{15nm}/TiO_2 devrait donc causer une diminution de son activité. En fait, la taille du champ local créé autour de la particule plasmonique augmente avec la taille de la particule. La plus forte activité de Au_{15nm}/TiO_2 montre que la surface « activée » (somme des régions périphériques aux particules plasmoniques) est plus importante que dans l'échantillon Au_{3nm}/TiO_2 qui présente un plus grand nombre de régions périphériques plus limitées. L'activité photocatalytique obtenue par activation plasmonique augmente plus légèrement lorsque la taille augmente à 50,7 nm, ce qui est cohérent avec la similitude des propriétés optiques de Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2 (Figure 3.76). A nouveau, la baisse de la quantité de nanoparticules d'or (sites plasmoniques) peut être compensée par l'augmentation de la taille (volume) de la particule qui engendrerait un phénomène plasmonique plus intense. Dans le cas de Au_{50nm}/TiO_2, la légèrement plus grande largeur de plasmon (Figure 3.76), qui pourrait traduire la présence d'agrégats de nanoparticules plasmoniques et donc de hots spots, peut également contribuer à cette légère augmentation d'activité.

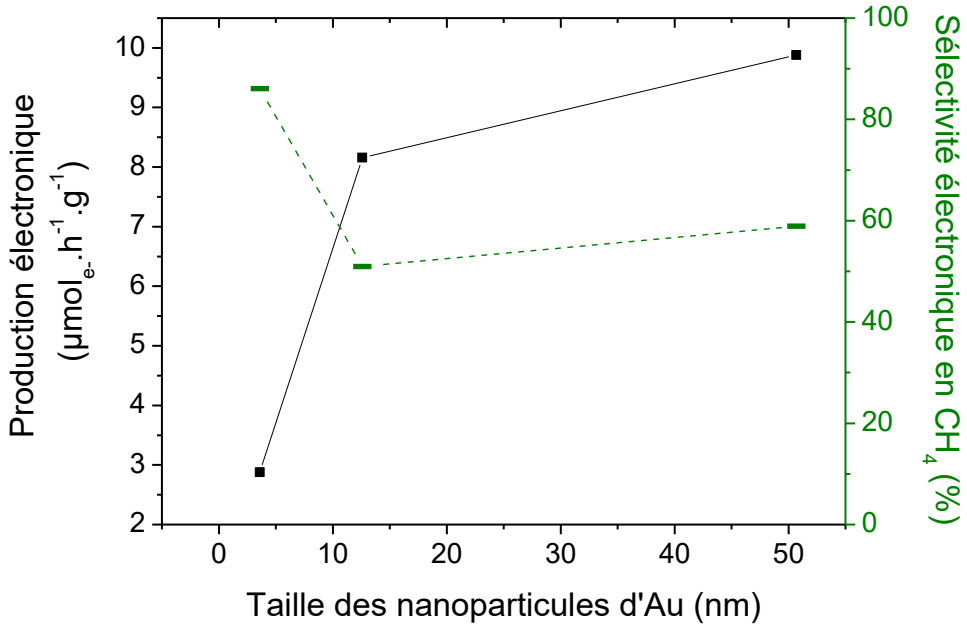


Figure 3.78 : Evolutions de la production électronique et de la sélectivité électronique en CH4 en fonction de la taille moyenne des nanoparticules d'Au des échantillons $Au_{3,6nm}/TiO_2$, Au_{15nm}/TiO_2 et Au_{50nm}/TiO_2.

Si on s'intéresse maintenant à la sélectivité électronique en CH_4 (figure 3.78), on remarque qu'elle diminue nettement lorsqu'on augmente la taille des nanoparticules et passe de 86 % pour des nanoparticules de 3,6 nm à 50 % pour des nanoparticules de 12,6 nm. Cela confirme que la sélectivité est fortement liée à la densité des particules plasmoniques à la surface du TiO_2, une forte densité de particules d'or étant favorable à la production de méthane. On produit donc de plus en plus d'H_2 pour des tailles d'Au plus grande à iso-teneur en Au. Ceci est cohérent avec l'hypothèse d'une dissociation de H_2 en $H^{\bullet}$ à la surface des nanoparticules d'Au par injection d'électrons chauds directement dans la molécule. En effet, la densité de nanoparticules d'Au chute drastiquement lorsque la taille moyenne augmente à iso-teneur, il y a donc moins de sites susceptibles de dissocier H_2. En d'autres termes, plus la densité de nanoparticules est faible, plus les molécules sont susceptibles d'être formées suffisamment loin des nanoparticules d'Au pour ne pas diffuser à leur surface et être dissociées. On a donc une dissociation de H_2 qui diminue plutôt qu'une amélioration de la production de H_2, mais le résultat reste le même c'est-à-dire une augmentation de la quantité de H_2 détectée en sortie de réacteur. Par ailleurs, les protons issus de la photo-oxydation de l'eau étant statistiquement formés plus loin de la nanoparticule d'or et de l'interface Au-TiO_2 (sites d'adsorption du CO_2), ils sont moins susceptibles de réagir avec le CO_2 pour former le méthane.

On remarque également que la sélectivité électronique en CH_4 ré-augmente légèrement (58 %) lorsque la taille de nanoparticules d'Au est de 50,7 nm et donc lorsque la densité est encore plus faible, bien inférieure aux échantillons à haute densité. Ce comportement est intéressant car il montre que même en continuant de diminuer la densité de nanoparticule d'Au drastiquement, on ne favorise pas la production de H_2. Cela peut s'expliquer par l'hypothèse que les réactions sont principalement réalisées à proximité des interfaces Au-TiO_2 car les électrons et

les trous chauds ne peuvent pas voyager sur des distances trop importantes. On a donc un phénomène de dissociation de H_2 qui serait similaire dans le cas des nanoparticules de 12,6 nm et de 50,7 nm même si la densité est largement différente. On peut donc supposer qu'en-deçà d'une certaine valeur de densité d'Au, cela n'a plus d'impact sur la dissociation de H_2 puisque les réactions ne pourraient, dans tous les cas, pas avoir lieux au-delà d'une distance maximale de l'interface Au-TiO_2 .

Finalement, il a été montré que l'activité photocatalytique des matériaux pour la réduction du CO_2 par activation plasmonique et les vitesses de production de CH_4 s'améliore avec la taille et l'intensité de la RPSL croissantes des nanoparticules d'Au à iso-teneur en Au, c'est-à-dire malgré la diminution du nombre de nanoparticules d'Au à la surface de l'échantillon. En revanche, la densité de nanoparticules métalliques reste un paramètre clef pour la sélectivité de la réaction : la baisse du nombre de régions périphériques Au-TiO_2 est néfaste à la sélectivité en CH_4, du fait du rôle de site actif de l'interface Au-TiO_2 vis-à-vis de l'adsorption des réactifs. Il faut donc trouver un bon compromis entre la teneur en Au et la taille des nanoparticules d'Au afin de bénéficier d'une bonne densité d'interfaces Au-TiO_2 et d'une RPSL la plus intense possible.

3.2.2.3 Influence de la structure du TiO_2.

III. **Matériaux utilisés**

Nous avons par la suite voulu étudier l'influence de la structure du TiO_2 sur les performances de la photo-réduction du CO_2 par activation plasmonique. Pour cela nous avons utilisé les échantillons préparés avec du TiO_2 UV100 pré-calciné à différentes températures sur lequel sont déposées de nanoparticule d'Au par dépôt colloïdal (partie 2.1.2.1) : Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(1%)/[TiO_2-700] et Au(1%)/[TiO_2-900]. Ces matériaux ont déjà été étudiés dans la partie 3.1 et leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.15.

Tous les échantillons ont une teneur en Au se rapprochant le plus possible de 1 % et, le fait de calciner le TiO_2 séparément de l'Au en amont de la synthèse, permet de maintenir une taille de nanoparticules d'Au comprise entre 3 et 9 nm. Du fait de la calcination du TiO_2, la surface BET du TiO_2 diminue drastiquement et la taille des cristallites de TiO_2 augmente. Les résultats de l'étude de ces composés indiquaient également l'existence d'une phase amorphe qui serait dans un premier temps impactée (entre 0 et 450 °C), ce qui expliquerait la baisse de la surface BET par la cristallisation de cette phase amorphe. Cela expliquerait le fait que la taille moyenne des cristallites de TiO_2 n'augmente que très légèrement jusqu'à 450 °C. Au-delà de 450 °C, on a croissance et agrégation des cristallites de TiO_2 qui provoquent une chute de la surface BET.

Tableau 3.15 : Teneur en Au, Taille moyenne des nanoparticules d'Au, surface BET, phase cristalline et taille moyenne des cristallites de TiO_2 des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

	Teneur en Au (%)	Taille moyenne des nanoparticules d'Au (nm)	Phase cristalline TiO_2	Taille des cristallites de TiO_2 (nm)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)
Au(1,2%)/TiO2	1,2	3,6 ± 1,5	100% Anatase	9,0	315
Au(1%)/[TiO_2-350]	1,0	4,6 ± 1,5	100% Anatase	12,0	140
Au(1%)/[TiO_2-450]	1,05	3,7 ± 1,4	100% Anatase	13,3	125
Au(0,7%)/[TiO_2-700]	0,74	4,7 ± 1,6	100% Anatase	29,8	17
Au(0,9%)/[TiO_2-900]	0,91	9,1 ± 4,3	Anatase / Rutile	36,0	3

Le tableau 3.15 indique également que pour l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] on a l'apparition d'une phase rutile, dont la bande-interdite est plus faible (3,0 eV)[71], qui va donc forcément modifier les propriétés d'absorption du TiO_2 dans ce matériau. Ceci est largement visible sur la figure 3.79 présentant les spectres d'absorbance de tous nos matériaux. On voit clairement que l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] absorbe plus loin dans le visible que tous les autres échantillons composés de TiO_2 (UV100) 100% anatase. On remarque également un léger red-shift de la RPSL (539 nm) par rapport aux autres échantillons ce qui peut s'expliquer par la taille moyenne de nanoparticules et l'écart-type plus élevés (9,1 ± 4,3 nm) mais également par l'apparition de la phase rutile qui induit un changement d'environnement non négligeable[77]. On relève des positions et intensités de RPSL similaires pour les échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350] et Au(0,7%)/[TiO_2-700] (526, 526, 525 nm, respectivement). Cependant, le red-shift observé pour l'échantillon Au(1%)/[TiO_2-450] est assez étrange, mais pourrait s'expliquer la présence d'agrégats de nanoparticules d'Au, il semble en effet que la RPSL soit élargie mais ceci n'est pas reflété par la distribution de tailles (écart-type identique aux autres).

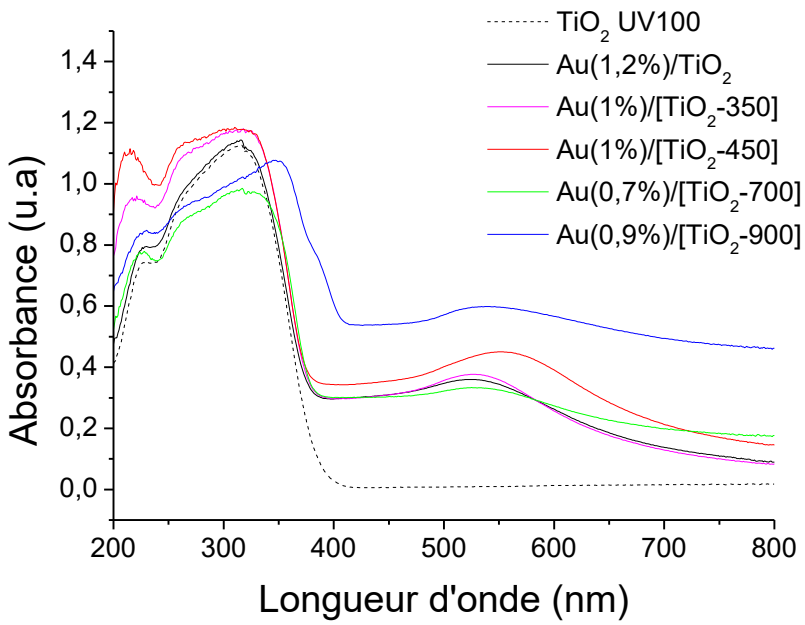


Figure 3.79 : Spectres d'absorbance des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

II. Tests photocatalytiques

Les résultats des tests photocatalytiques sous irradiation visible (λ > 420 nm) de nos échantillons sont présentés sur la figure 3.80. On voit que la production de CH_4 est similaire pour les échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350] et Au(1%)/[TiO_2-450], malgré la différence de surface spécifique. Elle diminue ensuite pour les échantillons dont les températures de pré-calcination du TiO_2 sont de 700 °C et 900 °C, ce qui montre que la surface spécifique, qui est considérablement réduite dans ces échantillons, semble être également un paramètre important pour la photo-réduction de CO_2 par activation plasmonique. En effet, une surface spécifique plus importante peut permettre d'adsorber plus de réactifs[111]. Il faut également se rappeler que l'échantillon Au(0,9%)/[TiO_2-900] possède une phase rutile, il est donc très probable qu'il absorbe quelques photons au-delà de 420 nm et que ces photons soient responsables de l'activité détectée. Enfin, il est intéressant de remarquer qu'aucune production de H_2 n'est détectée pour les échantillons préparés à partir de TiO_2 pré-calciné. Cet aspect sera développé par la suite.

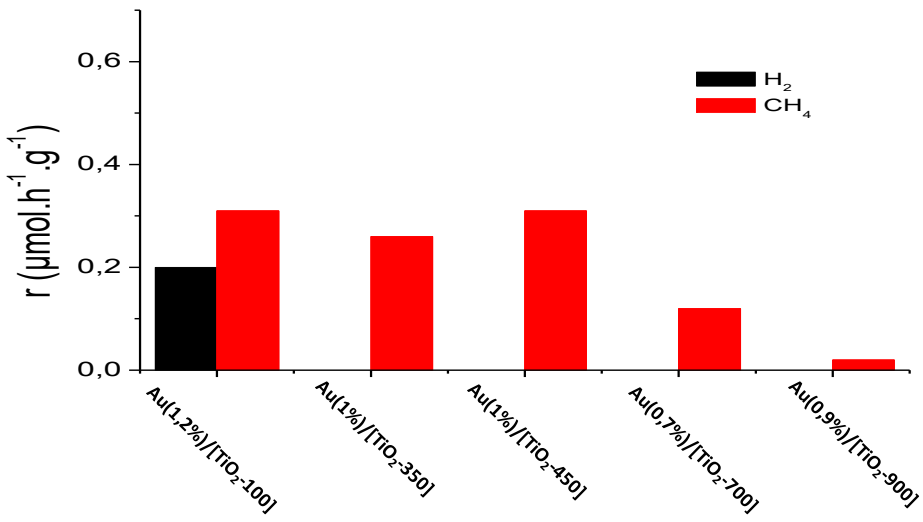


Figure 3.80 : Productions de H_2 et de CH_4 sous irradiation visible (λ > 420 nm) des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

Comme le degré de cristallinité était également déjà un paramètre décisif pour la photo-réduction du CO_2 par activation du semi-conducteur (irradiation solaire), nous avons étudié son impact sur la photo-réduction du CO_2 par activation plasmonique, puisqu'il peut influer sur l'adsorption des réactifs et sur la mobilité des espèces adsorbées. Nous avons donc normalisé la production de CH_4 par la surface BET des matériaux. Les résultats présentés en figure 3.81 montrent clairement que cette production normalisée augmente lorsque la température de pré-calcination du TiO_2 augmente, et donc lorsque le degré de cristallinité du TiO_2 augmente. Ceci, même sans prendre en compte les résultats de Au(0,9%)/[TiO_2-900] qui pourraient être liés à la phase rutile présente dans ce matériau. On en déduit donc que le degré de cristallinité est un paramètre décisif pour la photo-réduction du CO_2 par activation plasmonique.

Il faut alors trouver, ici aussi, un compromis entre la surface spécifique du matériau et le degré de cristallinité du TiO_2 et donc trouver la température de pré-calcination du TiO_2 optimale. En effet, plus le nombre de défauts de surface est important plus la surface spécifique sera grande et il a été montré que les défauts de surface sont des sites d'adsorption préférentiels pour le CO_2 et l'eau[112]. Or, l'augmentation du degré de cristallinité induit une diminution du nombre de défauts de surface du TiO_2. Nous avons donc tracé la production électronique r_{e-} ainsi que la sélectivité électronique en fonction de la température de pré-calcination du TiO_2 sur la figure 3.82. On voit que la production électronique diminue légèrement entre 0 et 450 °C puis chute au-delà d'une température de pré-calcination du TiO_2 de 450 °C. La sélectivité électronique en CH_4, quant à elle, est totale pour tous les échantillons à base de TiO_2 pré-calciné. En prenant en compte la production électronique r_{e-} ainsi que la sélectivité en CH_4, notre produit d'intérêt, on peut conclure que la température de pré-calcination du TiO_2 optimale est égale à 450 °C dans le cas de la photo-réduction du CO_2 par activation plasmonique dans nos conditions. Néanmoins, la meilleure

efficacité de ce matériau vis-à-vis-de la production de CH_4 (qui constitue une anomalie sur la Figure 3.80) peut provenir de l'anomalie observée sur le spectre UV-visible (Figure 3.79), à savoir un red-shift associé à une plus grande largeur de plasmon, qui pourrait traduire la présence locale d'agrégats de nanoparticules et donc de hot spots qui favoriseraient l'activité, masquant ainsi le réel effet de la cristallinité du support.

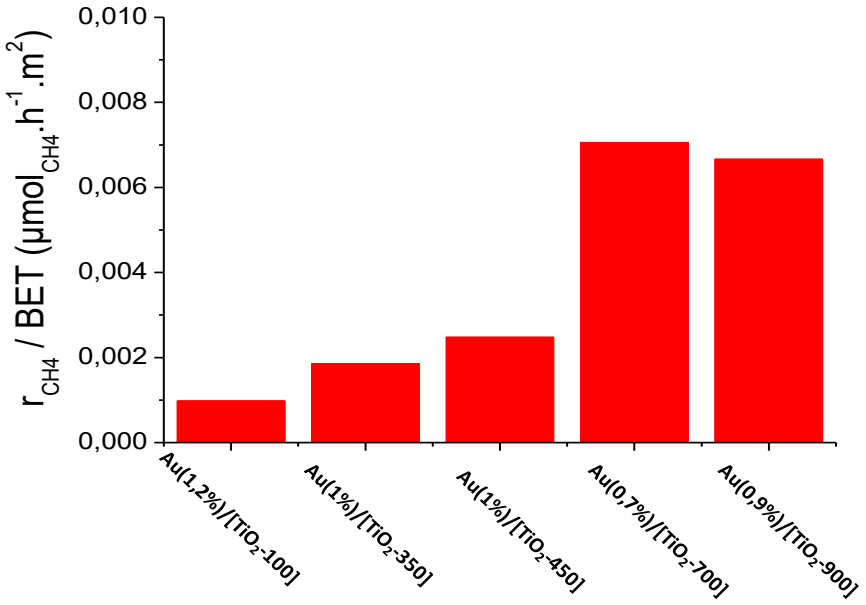


Figure 3.81 : Production de CH4 sous irradiation visible (λ > 420 nm) normalisée par la surface BET des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

L'effet de la calcination sur la sélectivité en CH_4 peut être expliqué par une dissociation complète du H_2 formé due aux changements de la morphologie du TiO_2 qui induisent une modification des propriétés d'adsorption du matériau globale. En effet, en traitant thermiquement le TiO_2, on réduit considérablement le nombre de défauts de surface et donc la quantité de sites d'adsorption pour le CO_2 et l'eau. D'autre part, il a été montré qu'en présence de nanoparticules métalliques, l'interface M-TiO_2 devient un site d'adsorption préférentiel pour CO_2 et H_2O[112]. La présence de nanoparticules plasmoniques accentuerait d'autant plus cet effet grâce au champ électromagnétique intense créé autour de la nanoparticule. Dans les échantillons où le TiO_2 est calciné, il semblerait donc que la majorité des sites actifs se situent à proximité de l'interface. On peut donc naturellement imaginer que, pour ces échantillons, la totalité du H_2 soit formée assez proche des nanoparticules d'Au, permettant ainsi sa diffusion, son adsorption et sa dissociation en $H^{\bullet}$ à la surface de Au décrite précédemment.

Dans un deuxième temps, en se basant sur des étude DFT[113], on peut supposer que dans notre cas, le traitement thermique du TiO_2 induit un changement dans l'exposition des faces du TiO_2 avec une diminution des faces cristallines (001) au profit des faces cristallines (101) qui ont des interactions différentes avec H_2O. En effet,

d'après la littérature, la face (101) dissocierait beaucoup moins bien H_2O que la face (001)[113]. Ainsi l'adsorption de l'eau serait limitée aux interfaces Au-TiO_2. La formation des protons issus de la photo-oxydation de l'eau aurait donc lieu à proximité directe du CO_2 adsorbé, ce favoriserait les réactions CO_2/H vs. H/H, vu le large excès en CO_2. Cela pourrait également expliquer, en plus de la dissociation de H_2 à la surface d'Au, l'absence de production de H_2 dans le cas des échantillons Au(x%)/[TiO_2-T] ainsi que la baisse générale d'activité (figure 3.82).

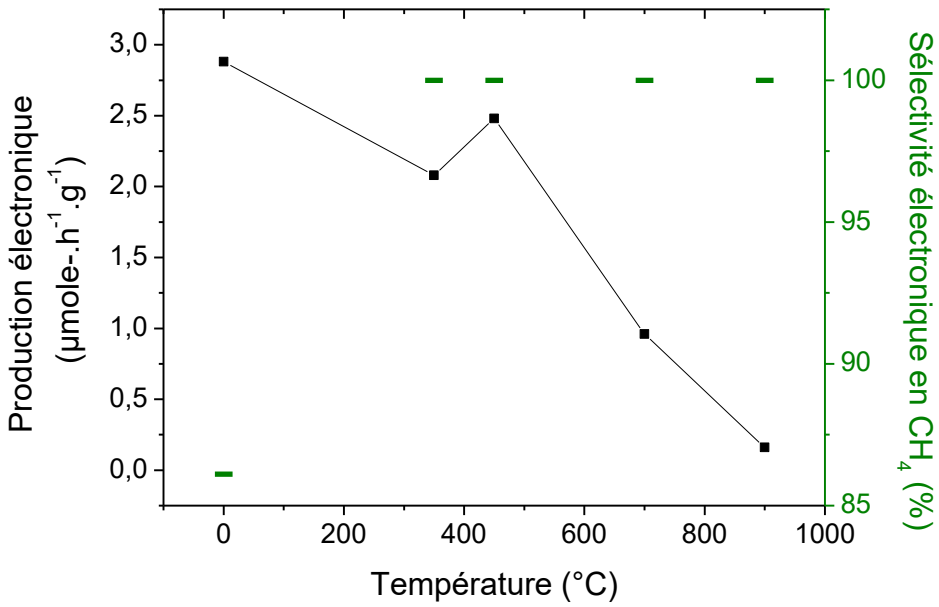


Figure 3.82 : Evolutions de la production électronique et de la sélectivité électronique en CH_4 en fonction de la température de pré-calcination du TiO_2 des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, Au(1%)/[TiO_2-350], Au(1%)/[TiO_2-450], Au(0,7%)/[TiO_2-700] et Au(0,9%)/[TiO_2-900].

Pour résumer, on a montré que l'environnement des nanoparticules d'Au, et en particulier la surface BET et le degré de cristallinité du support TiO_2, jouent également un rôle non négligeable pour la photo-réduction du CO_2 sous activation plasmonique. La température optimale permettant d'obtenir le meilleur compromis entre la surface et la cristallinité est de 450 °C dans nos conditions. Il apparaît également que la calcination du TiO_2 induit une sélectivité totale en CH_4 qui pourrait s'expliquer par une relocalisation des sites d'adsorption de l'eau à proximité de l'interface Au-TiO_2 (et donc à proximité des sites d'adsorption du CO_2), du fait de la modification des orientations cristallines du TiO_2 lors du traitement thermique, qui est défavorable à l'adsorption de l'eau. Un effet de dissociation du H_2 plus important puisque les principaux sites actifs des matériaux Au(x%)/[TiO_2-T] se situeraient à proximité immédiate des interfaces Au-TiO_2, peut également contribuer à cette sélectivité totale.

3.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que seuls les échantillons Au/TiO_2 sont actifs en photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible (λ > 420 nm), et que cette activité non nulle est directement liée aux propriétés plasmoniques des nanoparticules d'Au dans le visible (530 nm). En effet, on a montré, en étudiant différents

supports semi-conducteurs et non semi-conducteurs, que l'activité des échantillons n'est pas due à un effet thermique provoqué par la RPSL des nanoparticules d'Au. Elle serait plutôt due à la création de paires d'électron-trou chauds lors de la résonance des nanoparticules d'Au, qui ont alors un surplus d'énergie et peuvent être ainsi transférées par le métal, on parle alors d'injection d'électrons chauds. De plus, l'injection d'électrons chauds se ferait, dans notre cas, dans la bande de conduction du semi-conducteur et non directement dans les molécules adsorbées.

L'étude des performances des matériaux Au/TiO_2 vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 réalisée par activation plasmonique (λ > 420 nm) en fonction de différents paramètres structuraux, a permis de montrer que, dans le cas d'une irradiation visible, les tendances sont différentes du cas d'une irradiation solaire et donc d'une activation du TiO_2. Premièrement, on a vu que lorsque la teneur en Au augmente dans les composés Au/TiO_2, l'activité photocatalytique serait donc fortement dépendante de la surface d'Au accessible. Nous avons également montré, pour les échantillons à forte teneur en Au (1,6 %), qu'il existe des zones appelées « hot spot » où la distance entre deux nanoparticules d'Au est inférieure à 5 nm, ce qui permettrait un couplage permettant d'améliorer l'efficacité des effets plasmoniques au sein des matériaux. Nous avons également montré que la sélectivité en CH_4 augmente avec la teneur en Au et, qu'elle devient totale pour une teneur en Au de 1,6 %. Les interfaces Au-TiO_2 étant a priori des sites actifs, en augmentant la teneur en Au, on augmente la probabilité que les réactions photocatalytiques aient lieu proches des interfaces. Or, les nanoparticules d'Au sont capables de dissocier les molécules de H_2 par injection d'électrons chauds directement dans la molécule, ce qui expliquerait la baisse de la production de H_2 qui devient nulle au-delà d'une certaine teneur.

Nous avons ensuite démontré qu'en augmentant la taille moyenne des nanoparticules d'Au de 3 à 50 nm, l'activité photocatalytique obtenue par activation plasmonique augmente également. Ceci peut s'expliquer par un effet d'injection d'électrons chauds qui serait amélioré lorsque la taille des nanoparticules d'Au augmente, en effet, on a montré que l'intensité de la RPSL croît avec la taille des nanoparticules d'Au. Cependant, en augmentant la taille (à iso-teneur), on diminue la densité de nanoparticules et donc la probabilité de dissocier l'H_2 à la surface de l'Au, ce qui a pour conséquence de réduire la sélectivité en CH_4. Dans le cas d'un activation plasmonique, il est donc intéressant de travailler avec des tailles et des teneurs de nanoparticules d'Au importantes.

Finalement, la surface BET et la cristallinité du TiO_2 jouent également un rôle crucial dans la photo-réduction du CO_2 sous irradiation visible (λ > 420 nm), réalisée par activation plasmonique. La température optimale, permettant d'obtenir le meilleur compromis entre les deux, a été déterminée à 450 °C dans nos conditions. De plus, quand on calcine le TiO_2 à partir d'une température de 350 °C, on obtient systématiquement une sélectivité en CH_4 totale. Deux explications sont mises en avant dans cette partie, la première repose sur la dissociation du H_2, qui serait formé principalement proche des interfaces Au-TiO_2 du fait de la calcination, à la surface des nanoparticules d'Au.

Cela pourrait également être expliqué par un changement d'orientation des facettes du TiO_2 dans cette gamme de température de calcination, qui induirait l'apparition de faces exposées qui permettent de moins bien dissocier l'eau.

3.3 Conclusion

L'étude des matériaux monométalliques M/TiO_2 (M = Au, Pt, Pd, Ag, Cu) présentée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence différents effets bénéfiques induits par le dépôt de nanoparticules métalliques sur TiO_2. Le développement de méthodes de synthèses visant à maintenir les paramètres structuraux constants a permis de montrer que l'activité photocatalytique sous irradiation dite solaire (300-900 nm) est d'autant plus importante que le travail de sortie du métal déposé sur TiO_2 est élevé. Ce résultat suggère que, plus le travail de sortie du métal est élevé par rapport à celui du semi-conducteur, plus l'effet de trappe à électrons est fort, ce qui permet une séparation et une utilisation des charges photo-générées plus efficaces. Dans le cas des métaux (Pt, Pd) dont le travail de sortie est supérieur d'au moins 1 eV à celui du TiO_2, la sélectivité en CH_4 est particulièrement élevée.

L'étude de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation dite visible (420-900 nm) des matériaux M/TiO_2 a, quant à elle, permis de mettre en évidence l'effet plasmonique d'injection d'électrons chauds. Cet effet induit par la RPSL des nanoparticules d'Au (≈530 nm) est supposé être responsable de l'activité photocatalytique des échantillons Au/TiO_2. Cette activité obtenue par activation plasmonique de l'Au est largement plus faible ; elle correspond à environ 1 % de l'activité photocatalytique des échantillons Au/TiO_2 par activation du TiO_2 (irradiation 300-900 nm).

En faisant varier différents paramètres structuraux des matériaux M/TiO_2 indépendamment, il a été possible de déterminer leur impact respectif sur l'activité photocatalytique et la sélectivité en CH_4. Il apparaît alors de nombreuses différences de dépendance entre l'activité obtenue par activation du TiO_2 (irradiation 300-900 nm) et l'activité obtenue par activation plasmonique (420-900 nm), comme le montre le tableau 3.16. Premièrement, l'activité obtenue par activation plasmonique de l'Au est favorisée lorsque la taille des nanoparticules d'Au augmente, du fait d'une RPSL plus intense. A l'inverse, l'activité obtenue par activation du TiO_2 est favorisée par une faible taille et donc une forte densité de nanoparticules métalliques, ce qui peut s'expliquer par la nécessité de répartir uniformément les trappes à électrons pour tirer profit de leur effet et séparer efficacement les charges photogénérées. De plus, lorsqu'on augmente la teneur en Au (augmentation du degré d'agrégation locale des particules), l'activité plasmonique augmente (du fait de possibles phénomènes de hot spots), alors qu'une trop forte teneur en Au peut être néfaste à l'activité photocatalytiques dans le cas d'une activation du TiO_2, les trappes à électrons devenant des centres de recombinaisons. Néanmoins, il y a quelques similitudes entre ces deux cas : l'activité photocatalytique est d'autant plus importante que la surface BET et le degré de cristallinité du TiO_2 sont élevés.

Concernant la sélectivité en CH_4 (tableau 3.16), elle est largement améliorée lorsque la teneur en Au est augmentée ou lorsque le TiO_2 est calciné, dans le cas d'une activation plasmonique. Cet effet de la calcination du TiO_2 sur la sélectivité en CH_4 est également vrai dans le cas d'une activation du TiO_2. Dans les deux cas, cela peut s'expliquer par un changement d'orientation des cristallites de TiO_2 dans la gamme de température étudiée, qui rendraient les cristallites moins efficaces pour adsorber et dissocier H_2O. Enfin, la sélectivité en CH_4 chute lorsque la taille des nanoparticules d'Au augmente dans le cas d'une activation du TiO_2, ce qui est attribué à la chute de densité de nanoparticules puisque la teneur en Au est maintenue constante. En effet, le nombre d'interface M-TiO_2, qui sont des zones d'accumulations de charges et des sites actifs pour la réduction du CO_2, chute.

Tableau 3.16 : Paramètres structuraux influençant l'activité photocatalytique et la sélectivité en CH_4 obtenues en photo-réduction du CO_2 sous irradiation dite solaire (300-900 nm, activation du TiO_2) et sous irradiation dite visible (420-900 nm, activation plasmonique de l'Au).

	Activation du TiO_2 *(irradiation 300-900 nm)*		**Activation plasmonique de l'Au** *(irradiation 420-900 nm)*
Paramètres structuraux favorisant l'activité photocatalytique	**Faible taille des NPs métalliques** *(≤ 4 nm)*		**Taille des NPs d'Au élevée** *(> 15 nm)*
	Teneur en métal comprise entre 0,1 et 2 %pds pour des tailles de NPs métalliques de 2-4 nm		**Augmentation de la teneur/surface accessible en Au**
	Augmentation de la surface BET	=	**Augmentation de la surface BET**
	Augmentation de la cristallinité du TiO_2	=	**Augmentation de la cristallinité du TiO_2**
Paramètres favorisant la sélectivité en CH_4	**Faible taille et répartition homogène des NPS métalliques sur TiO_2** *(≤ 4 nm)*		**Augmentation de la teneur/densité en NPs d'Au** (sélectivité totale pour 1,6% pds)
	Calcination du TiO_2 à $100 \leq T \leq 350$ °C	=	**Calcination du TiO_2** (sélectivité totale pour T ≥ 350 °C)

Outre la large différence d'ordre de grandeur d'activité photocatalytique obtenue entre les deux types d'irradiation (activation du TiO_2 >> activation plasmonique de l'Au), la différence majeure réside dans le profil de l'activité. Elle augmente avant de chuter pour atteindre un plateau dans le cas d'une activation du TiO_2 (irradiation 300-900 nm). Cette désactivation des matériaux est attribuée à un remplissage des lacunes en oxygène du TiO_2, qui constituent des sites d'adsorption préférentiels pour H_2O et CO_2, par l'O_2 formé au cours des tests. Néanmoins, un protocole de régénération a été mis au point et permet de régénérer totalement les matériaux étudiés dans cette thèse. L'activité photocatalytique est, quant à elle, relativement stable au cours du temps dans le cas d'une

activation plasmonique ce qui est attribué au fait que les électrons chauds formés ne peuvent se déplacer que sur de courtes distances et que, les principaux sites actifs pour la photo-réduction du CO_2 sont donc situés aux interfaces M-TiO_2.

Finalement, les objectifs de l'étude des matériaux monométalliques fixés sont raisonnablement atteints puisque la RPSL des nanoparticules d'Au dans le visible (≈ 530 nm) a pu être observée et contrôlée, des paramètres structuraux influençant la sélectivité et le rendement de la photo-réduction du CO_2 ont été détaillés et l'hypothèse d'une implication des lacunes en oxygène dans le mécanisme de la réaction a été formulée. Un objectif supplémentaire a également été atteint, celui de l'étude des effets plasmoniques, par le biais de la rationalisation de l'effet d'injection d'électrons chauds. Néanmoins, l'effet plasmonique d'intensification du champ proche, qui nécessite la superposition entre la RPSL et l'absorption du semi-conducteur et qui constitue un objectif clé de cette thèse, sera investigué dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

[1] C Deraedt, L Salmon, S Gatard, R Ciganda, R Hernandez, J Ruiza and D Astruc. Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. Chemical Communications. 2014, 50:14194.

[2] A Orendorz, A Brodyanski, J Lösch, L.H Bai, Z.H Chen, Y.K Le, C Ziegler, H.Gnaser. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO_2 films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Surface Science. 2007, 601:4390-4394.

[3] R.A Spurr, H Myers. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. Analytical Chemistry. 1957, 29:760–762.

[4] P.P.C Udani, M Rønning. Comparative Study on The Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol over Cu-, Pd-, Co- and Au-Loaded TiO_2. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, Institut Français du Pétrole. 2015, 70:791-902.

[5] A Šuligoj, I Arčon, M Mazaj, G Dražić, D Arčon, P Cool, U.L Štangar, N.N Tušar. Surface modified titanium dioxide using transition metals: nickel as a winning transition metal for solar light photocatalysis. Journal of Materials Chemistry A. 2018, 6:9882-9892.

[6] T Ioannides, X.E Verykios. Charge Transfer in Metal Catalysts Supported on Doped TiO2: A Theoretical Approach Based on Metal–Semiconductor Contact Theory. Journal of Catalysis. 1996, 161:560-569.

[7] J Pan, C Zhao, B Wang, Z Dong, Z Jiang, J Wang, C Song, Y Zheng, C Li. The transparent device of CdS quantum dots modified Cu_2O/ZnO orderly nano array p-n junction towards the enhanced photovoltaic conversion. Journal of Alloys and Compounds. 2020, 827:154267.

[8] Z.H.N Al-Azri, W-T Chen, A Chan, V Jovic, T Ina, H Idriss, G.I.N Waterhouse. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO_2 photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. Journal of Catalysis. 2015, 329:355-367.

[9] D Wrana, K Cieślik, W Belza, C Rodenbücher, K Szot, F Krok. Kelvin probe force microscopy work function characterization of transition metal oxide crystals under ongoing reduction and oxidation. Beilstein Journal of Nanotechnology. 2019, 10:1596–1607.

[10] C Xu, B Zhang, A Chi Wang, W Cai, Y Zi, P Feng, Z.L Wang. Effects of Metal Work Function and Contact Potential Difference on Electron Thermionic Emission in Contact Electrification. Adavnced functional materials. 2019, 29:1903142.

[11] T Schultz, N.C Frey, K Hantanasirisakul, S Park, S.J May, V.B Shenoy, Y Gogotsi, N Koch. Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of $Ti_3C_2T_x$ MXene. Chemical Materials. 2019, 31:176590.

[12] S Kimura, H Yoshida, S Uchida, A Ogino. Surface Electronic Properties of Si-Doped AlGaN and Thermionic Emission Characteristics with Adsorption of Alkali Metal Atoms. Physica Status Solidi A. 2020, 217:1900719.

[13] S Gutmann, M.A Wolak, M Conrad, M.M Beerbom, R Schlaf. Effect of ultraviolet and x-ray radiation on the work function of TiO_2 surfaces. Journal of Applied Physics. 2010, 10:103705.

[14] S Kashiwaya, J Morasch, V Streibel, T Toupance, W Jaegermann, A Klein. The work function of TiO_2. Surfaces. 2018, 1:73-79.

[15] R Tran, X-G Li, J.H Montoya, D Winston, K.A Persson, S.P Ong. Anisotropic work function of elemental crystals. Surface Science. 2019, 687:48-55.

[16] Y Zhang, O Pluchery, L Caillard, A-F Lamic-Humblo, S Casale, Y.J Chabal, M Salmeron. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements. Nano Letters. 2015, 15:51-55.

[17] H Grönbeck, C Barth. Revealing Carbon Phenomena at Palladium Nanoparticles by Analyzing the Work Function. Journal of Physical Chemistry C. 2019, 123:4360-4370.

[18] N.T Khoa, S.W Kim, D-H Yoo, E.J Kim, S.H Hahn. Size-dependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets. Applied Catalysis A: General. 2014, 469:159-164.

[19] H.B Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. Journal of applied Physics. 1977, 48:4729.

[20] O Pluchery, Y Zhang, R Benbalagh, L Caillard, J. J Gallet, F Bournel, A.-F Lamic-Humblot, M Salmeron, Y. J Chabale, F Rochet. Static and dynamic electronic characterization of organic monolayers grafted on a silicon surface. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016, 18:3675-3684.

[21] H Zheng, Y Zhou, S Gangopadhyay. Size-dependent work function and single electron memory behavior of pentacene non-volatile memory with embedded sub-nanometer platinum nanoparticles. Journal of Applied Physics. 2014, 117:2.
[22] Y Zhuang, L Liu, X Wu, Y Tian, X Zhou, S Xu, Z Xie, Y Ma. Size and Shape Effect of Gold Nanoparticles in "Far-Field" Surface Plasmon Resonance. Particle & Particle Systems Characterization. 2019, 36:1800077.
[23] S Link, M.A El-sayed. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. Journal of Physical Chemistry B. 1999, 103:4212-4217.
[24] Zdansky, K. Graphite/InP and graphite/GaN Schottky Barriers with Electrophoretically Deposited Pd or Pt Nanoparticles for Hydrogen Detection. Nanoscale research letters. 2012, 7:415.
[25] M Kracker, C Worsch, C, Rüssel. Optical properties of palladium nanoparticles under exposure of hydrogen and inert gas prepared by dewetting synthesis of thin-sputtered layers. Journal of Nanoparticle Research. 2013, 15:1594.
[26] N Zhang, C Han, Y Xu, et al. Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. Nature Photonics. 2016, 10 :473–482.
[27] M Kociak, O Stéphan. Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope. Chemical Society Review. 2014, 43:3865-3883.
[28] B Rodríguez-González, F Attouchi, M Fernanda Cardinal, V Myroshnychenko, O Stéphan, F Javier García de Abajo, L.M Liz-Marzán, M Kociak. Surface Plasmon Mapping of Dumbbell-Shaped Gold Nanorods: The Effect of Silver Coating. Langmuir. 2012, 28:9063–9070.
[29] S Sadrieyeh, R Malekfar. Photocatalytic performance of plasmonic Au/Ag-TiO2 aerogel nanocomposites. Journal of non-crystalline solids. 2018, 489:33-39.
[30] Mogensen, K. B.; Kneipp, K. Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects. Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118:28075–28083.
[31] P Liu, H Wang, X Li, M Rui, H Zeng. Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media. RSC Advances. 2015, 5:79738-79745.
[32] M Singh, I Sinha, M Premkumar, A.K Singh, R.K Mandal. Structural and Surface Plasmon Behavior of Cu Nanoparticles Using Different Stabilizers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010, 359:88–94.
[33] G.J Oostingh, E Casals, P Italiani, J Ponti. Problems and challenges in the development and validation of human cell-based assays to determine nanoparticle-induced immunomodulatory effects. Particle and Fibre Toxicology. 2011, 8:8.
[34] S.P Prakoso, A Taufik, R Saleh. One-step microwave-assisted colloidal synthesis of hybrid silver oxide/silver nanoparticles: characterization and catalytic study. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017, 188:012021.
[35] A.L Luna, M.A Valenzuela, C Colbeau-Justin, P Vázquez, J.L Rodriguez, J.R Avendaño, S Alfaro, S Tirado, A Garduño, J.M De la Rosa. Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO_2 composites under UV/Vis LEDs irradiation. Applied Catalysis A: General. 2016, 521:140-148.
[36] V.V Pham, D.P Bui, H.H Tran, M.T Cao, T.K Nguyen, Y.S Kim, V.H Le. Photoreduction route for Cu_2O/TiO_2 nanotubes junction for enhanced photocatalytic activity. RCS Advances. 2018, 8:12420-12427.
[37] A Schmidt-Ott, P Schurtenberger, H.C Siegmann. Enormous yield of photoelectrons from small particles. Physical Review Letters. 1980, 45:1284.
[38] L Zhou, M.R Zachariah. Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres. Chemical Physics Letters. 2012, 525-526:77-81.
[39] P Wang, D Tanaka, S Ryuzaki, S Araki, K Okamoto, K Tamada. Silver nanoparticles with tunable work functions. Applied Physics Letters. 2015, 107:151601.
[40] J-D Grunwaldt, M Maciejewski, O.S Becker, P Fabrizioli, A Baiker. Comparative Study of Au/TiO2 and Au/ZrO2 Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. Journal of catalysis. 1999, 186:458-469.
[41] M Abdulla-Al-Mamun, Y Kusumoto, A Mihata, M.S Islam, B Ahmmad. Plasmon-induced photothermal cell-killing effect of gold colloidal nanoparticles on epithelial carcinoma cells. Photochemical and Photobiological Sciences. 2009, 8:1125–1129.
[42] M.A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics. 2011, 44:389501.
[43] S Ghosh. Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications. John Wiley & Sons. 2018.
[44] R Kaur, B Pal. Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO_2 for optimum reactivity of Au–TiO_2 photocatalysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2012, 355:39-43.

[45] V Jovic, W.T Chen, D Sun-Waterhouse, M.G Blackford, H Idriss, G.I.N Waterhouse. Effect of gold loading and TiO_2 support composition on the activity of Au/TiO_2 photocatalysts for H_2 production from ethanol–water mixtures. Journal of Catalysis. 2013, 305:307-317.
[46] Halas, J.N. et al. Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H_2 on Au. Nano Letters. 2013, 13:240.
[47] K Li, N.J Hogan, M.J Kale, N.J Halas, P Nordlander, P Christopher. Balancing Near-Field Enhancement, Absorption, and Scattering for Effective Antenna–Reactor Plasmonic Photocatalysis. Nano Letters. 2017, 17: 3710–3717.
[48] L Qin, G Wang, Y Tan. Plasmonic Pt nanoparticles—TiO_2 hierarchical nano-architecture as a visible light photocatalyst for water splitting. Scientific Reports. 2018, 8:16198.
[49] P Wei, J Liu, Z Li. Effect of Pt loading and calcination temperature on the photocatalytic hydrogen production activity of TiO2 microspheres. Ceramics International. 2013, 39:5387-5391.
[50] Y Li, G Lu, S Li. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO_2. Applied Catalysis A: General. 2001, 214:179-185.
[51] X.L Fu, J.L Long, X.X Wang, D.Y.C Leung, Z.X Ding, L Wu, Z.Z Zhang, Z.H Li, X.Z Fu. Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. International Journal of Hydrogen Energy. 2008, 33:6484-6491.
[52] Z Xiong, Z Lei, X Chen, B Gong, Y Zhao, J Zhang, C Zheng, J.C.S Wu. CO_2 photocatalytic reduction over Pt deposited TiO2 nanocrystals with coexposed {101} and {001} facets: effect of deposition method and Pt precursors. Catalysis Communications. 2017, 96:1-5.
[53] Z Xiong, H Wang, N Xu, H Li, B Fang, Y Zhao, J Zhang, C. Zheng. Photocatalytic reduction of CO_2 on Pt^{2+} Pt^0/TiO_2 nanoparticles under UV/Vis light irradiation: a combination of Pt2+ doping and Pt nanoparticles deposition. International Journal of Hydrogen Energy. 2015, 40:10049-10062.
[54] Y Wang, Q Lai, F Zhang, X Shen, M Fan, Y He, S Ren. High efficiency photocatalytic conversion of CO_2 with H_2O over Pt/TiO_2 nanoparticles. RSC Advances. 2014, 4:44442-44451.
[55] D.F Swearer, H Zhao, L Zhou, C Zhang, H Robatjazi, J.M.P Martirez, C.M Krauter, S Yazdi, M.J McClain, E Ringe, E.A Carter, P Nordlander, N.J Halas. Heterometallic antenna−reactor complexes for photocatalysis. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2016, 113:8916-8920.
[56] N Fukuoka, K Tanabe. Lightning-RodEffectofPlasmonicFieldEnhancement on Hydrogen-Absorbing Transition Metal. Nanomaterials. 2019, 9:1235.
[57] S Sun, L Wu, C.E Png, P Bai. Nanoparticle loading effects on the broadband absorption for plasmonic-metal@semiconductor-microsphere photocatalyst. Catalysis Today. 2016, 278:312-318.
[58] M Browker, D James, P Stone, R Bennett, N Perkins, L Millard, J Greaves, A Dickinson. Catalysis at the metal-support interface: exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO2. Journal of Catalysis. 2003, 217:427-433.
[59] N Abdullah, H Bahruji, S.M Rogers, P.P Wells, C.R.A Catlow, M Bowker. Pd local structure and size correlations to the activity of Pd/TiO_2 for photocatalytic reforming of methanol. Physical Chemistry Chemical Physics. 2019, 21:16154-16160.
[60] T Yui, A Kan, C Saitoh, K Koike, T Ibusuki, O Ishitani. Photochemical Reduction of CO_2 Using TiO_2: Effects of Organic Adsorbates on TiO_2 and Deposition of Pd onto TiO_2. ACS Applied Materials & Interfaces. 2011, 3:2594-2600.
[61] JCPDS card of No. 4-0784: Swanson, H. E.; Tatge, E. JC Fel. Rep. NBS 1950.
[62] O Khatim, M Amamra, K Chhor, A.M.T Bell, D Vrel, A Kanaev. Amorphous–anatase phase transition in single immobilized TiO2 nanoparticles. Chemical Physics Letters. 2013, 558:53-56.
[63] JCPDS card of No. 21-1276.
[64] D Hanaor, C Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials Science. 2011, 46:855-874.
[65] A Kheirandish, N.S Javan, H Mohammadzadeh. Modified Drude model for small gold nanoparticles surface plasmon resonance based on the role of classical confinement. Scientific Reports. 2020, 10:6517.
[66] S Peng, J.M MacMahon, G.C Schatz, S.K Gray, Y Sun. Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2010, 1077:14530-14534.
[67] A George, H.K Choudhary, B Satpati, S Mandal. Synthesis, characterization and optical properties of ligand-protected indium nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015, 17:7109-7113.
[68] W Gao, S Sivaramakrishnan, J Wen, J.M Zuo. Direct observation of interfacial Au atoms on TiO_2 in three dimensions. Nano Letters. 2015, 15:2548.
[69] M Zhang, Z Jin, Z Zhang, H Dang. Study of strong interaction between Pt and TiO2 under oxidizing atmosphere. Applied Surface Science. 2005, 250:29.

[70] Q Li, K Wang, S Zhang, M Zhang, J Yang Z Jin. Effect of photocatalytic activity of CO oxidation on Pt/TiO_2 by strong interaction between Pt and TiO_2 under oxidizing atmosphere. Journal of Molecular Catalysis A. 2006, 258:83.
[71] O Diwald, T.L Thompson, T Zubkov, S.C Walck, J.T Yates. Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO_2(110) in Visible Light. Journal of Physical Chemistry B. 2004, 108:6004–6008.
[72] M Murdoch, G Waterhouse, M Nadeem et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO_2 nanoparticles. Nature Chemistry. 2011, 3:489–492.
[73] C Marchal, M Behr, F Vigneron, V Caps, V keller. Au/TiO_2 photocatalysts prepared by solid grinding for artificial solar-light water splitting. New Journal of Chemistry. 2016, 40:4428-4435.
[74] C Marchal, A Piquet, M Behr, T Cottineau, V Papaefthimiou, V Keller, V Caps. Activation of solid grinding-derived Au/TiO_2 photocatalysts for solar H_2 production from water-methanol mixtures with low alcohol content. Journal of Catalysis. 2017, 352:22-34.
[75] S Bardey, A Bonduelle-Skrzypczak, A Fécant, Z Cui, C Colbeau-Justin, V Caps, V Keller. Plasmonic photocatalysis applied to solar fuels. Faraday Discussion. 2019, 214:417-439.
[76] S Dzwigaj, C Arrouvel, M Breysse, C Geantet, S Inoue, H Toulhoat, P Raybaud. DFT makes the morphologies of anatase-TiO2 nanoparticles visible to IR spectroscopy. Journal of Catalysis. 2005, 236:245–250.
[77] K Qian et al. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. Journal of American Chemical Society. 2014, 136:9842–9845.
[78] C Dette et al. TiO_2 Anatase with a Bandgap in the Visible Region. Nano Letters. 2014, 14:6533–6538.
[79] M Pelaez et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. Applied Catalysis B: Environmental. 2012, 125:331– 349.
[80] L Liu, H Zhao, J.M Andino, Y Li. Photocatalytic CO_2 Reduction with H_2O on TiO_2 Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. ACS Catalysis. 2012, 2:1817-1828.
[81] I.A Shkrob, N.M Dimitrijevic, T.W Marin, H He, and P Zapol. Heteroatom-Transfer Coupled Photoreduction and Carbon Dioxide Fixation on Metal Oxides. Journal of Physical Chemistry C. 2012, 116:9461−9471.
[82] U Byrghaus. Surface science perspective of carbon dioxide chemistry—Adsorption kinetics and dynamics of CO2 on selected model surfaces. Catalysis today. 2009, 148:212-220.
[83] H He, P Zapol, L.A Curtiss. A Theoretical Study of CO_2 Anions on Anatase (101) Surface. Journal of Physical Chemistry C. 2010, 114:21474-21481.
[84] R.L Kurtz, R Stock-Bauer, T.E Msdey, E Román, J.L. De Segovia. Synchrotron radiation studies of H_2O adsorption on TiO_2(110). Surface Science. 1989, 218:178-200.
[85] P lindan, N Harrison, M Gillan. Mixed dissociative and molecular adsorption of water on rutile (110) surface. Physical Review Letters. 1998, 80:762-5.
[86] M Dilla, A Jakubowski, S Ristig, J Strunk, R Schlögl. The fate of O_2 in photocatalytic CO_2 reduction on TiO_2 under conditions of highest purity. Physical Chemistry Chemical Physics. 2019, 21:15949-15957.
[87] M Dilla, A Mateblowski, S Ristig, J Strunk. Photocatalytic CO_2 Reduction under Continuous Flow High-Purity Conditions: Influence of Light Intensity and H_2O Concentration. ChemCatChem. 2017, 9:4345-4352.
[88] S Ben-Jaber, W.J Peveler, R Quesada-Cabrera, E Cortés, C Sotelo-Vazquez, N Abdul-Karim, S.A Maier, I.P Parkin. Photo-induced enhanced Raman spectroscopy for universal ultra-trace detection of explosives, pollutants and biomolecules. Nature communications. 2016, 7:12189.
[89] D Glass, E Cortés, S Ben-Jaber, T Brick, W.J Peveler, C.S Blackman, C.R Howle, R Quesada-Cabrera, I.P Parkin, S.A Maier. Dynamics of Photo-Induced Surface Oxygen Vacancies in Metal-Oxide Semiconductors Studied Under Ambient Conditions. Advanced Science. 2019, 6:1901841.
[90] G Baffou, F Cichos, R Quidant. Applications and challenges of thermoplasmonics. Nature materials. 2020, 19:946-958.
[91] G Baffou, I Bordacchini, A Baldi, R Quidant. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics. Light: Science & Applications. 2020, 9:108.
[92] N Szydlo, R Poirier. Internal Photoemission Measurements in a Metal-Al_2O_3–Si System. Journal of applied physics. 1971, 42:4880.
[93] Y Zhang, S He, W Guo, Y Hu, J Huang, J.R Mulcahy, W.D Wei. Chemical Reviews. 2018, 118:2927.
[94] C Clavero. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic devices. Nature Photonics. 2014, 8:95.

[95] M.L Brongersma, N.J Halas, P Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. Nature Nanotechnology. 2015, 10:25.
[96] D.C Ratchford, A.D Dunkelberger, I Vurgaftman, J.C Owrutsky, P.E Pehrsson. Quantification of Efficient Plasmonic Hot-Electron Injection in Gold Nanoparticle–TiO_2 Films. Nano Letters. 2017, 17:6047.
[97] M.W Knight, Y Wang, A.S Urban, A Sobhani, B.Y Zheng, P Nordlander, N.J Halas. Embedding plasmonic nanostructure diodes enhances hot electron emission. Nano letters. 2013, 13:1687.
[98] O Stéphan et al. Experimental evidence of nanometer-scale confinement of plasmonic eigenmodes responsible for hot spots in random metallic films. Physical Review B. 2013, 88:115427.
[99] J Gargiulo, R Berté, Y Li, S.A Maier, E Cortés. From Optical to Chemical Hot Spots in Plasmonic. Accounts of Chemical Research. 2019, 52:2525−2535.
[100] P Pavaskar, J Theiss, S.B Cronin. Plasmonic hot spots: nanogap enhancement vs. focusing effects from surrounding nanoparticle. Optics express. 2012, 20:14656-14662.
[101] T Lee, S Jung, S Kwon, W Kim, J Park, H Lim, J Lee. Formation of Interstitial Hot-Spots Using the Reduced Gap-Size between Plasmonic Microbeads Pattern for Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis. Sensors. 2019, 19::1046.
[102] M Cuscunà et al. Tailoring Electromagnetic Hot Spots toward Visible Frequencies in Ultra-Narrow Gap Al/Al_2O_3 Bowtie Nanoantennas. ACS Photonics. 2018, 5:3399-3407.
[103] E Roller et al. Hotspot-mediated non-dissipative and ultrafast plasmon passage. Nature Physics. 2017, 13:761–765.
[104] J-M Wu et al. Ultrahigh density plasmonic hot spots with ultrahigh electromagnetic field for improved photocatalytic activities. Applied Catalysis B: Environmental. 2016, 181:612-624.
[105] E Peiris, S Sarina, E.R Waclawik, G.A., Ayoko, P Han, J Jia, H-Y Zhu. Plasmonic Switching of the reaction pathway: visible-light irradiation varies the reactant concentration at the solid-solution interface of a gold-cobalt catalyst. Angewandte Chemie International Edition. 2019, 58:12032.
[106] N Wu et al. Tunable Nonthermal Distribution of Hot Electrons in a Semiconductor Injected from a Plasmonic Gold Nanostructure. ACS Nano. 2018, 12:7117−712.
[107] A Manjavacas, J.G Liu, P Nordlander, K Vikram. Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles. ACS Nano. 2014, 8:7630–7638.
[108] A.M Brown, R Sundararaman, P Narang, W.A Goddard III, H.A Atwater. Non-radiative plasmon decay and hot carrier dynamics: effects of phonons, surfaces and geometry. ACS Nano. 2015, 10:957–966.
[109] W.D Wei et al. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. Journal of the American Chemical Society. 2014, 136:9842−9845.
[110] L Amidani, A Naldoni, M Malvestuto, M Marelli, P Glatzel, V Dal Santo, F Boscherini. Probing Long-Lived Plasmonic-Generated Charges in TiO_2/Au by High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy. Angewandte Chemie International Edition. 2015, 54:5413-5416.
[111] F Jiang, S Zheng, L An, H Chen. Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO_2 nanotubes. Applied Surface Science. 2012, 258:7188.
[112] C-T Yang, B.C Wood, V.R Bhethanabotla, B Joseph. CO_2 adsorption on anatase (101) surface in the presence of subnanometer Ag/Pt clusters: implications for CO_2 photoreduction. Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118:26236.
[113] S Dzwigaj, C Arrouvel, M Breysse, C Geantet, S Inoue, H Toulhoat, P Raybaud. DFT makes the morphologies of anatase-TiO2 nanoparticles visible to IR spectroscopy. Journal of Catalysis. 2005, 236 :245–250.
[114] W Wang, H Masumoto, Y Someno, T Hirai. Microstructure and optical properties of amorphous TiO_2-SiO_2 composite films synthesized by helicon plasma sputtering. Thin solid Films. 1999, 338:105-109.
[115] Z Wei, L Rosa, K Wang, M Endo, S Juodkazis, B Ohtani, E Kowalska. Size-controlled gold nanoparticles on octahedral anatase particles as efficient plasmonic photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 2017, 206:393-405.

Chapitre 4 : Étude des matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 (M_1, M_2 = Au, Pt, Pd, Ag, Cu)

Sommaire

4.1 MATERIAUX BIMETALLIQUES M_1M_2/TiO_2 PREPARES PAR IMPREGNATION-REDUCTION SIMULTANEE.....263

4.1.1 Associations de métaux étudiées..... 264

4.1.1.1 Présentation de couples de métaux ..... **Erreur ! Signet non défini.**264

4.1.1.2 Structures hypothétiques 264

4.1.2 Etude des quatre couples à base d'Au 266

4.1.2.1 Descriptif des échantillons préparés..... 266

4.1.2.2 Couple AuPt 269

4.1.2.3 Couple AuPd 273

4.1.2.4 Couples AuAg et AuCu 278

4.1.3 Les couples ne faisant pas intervenir l'Au 283

4.1.4 Conclusion..... 285

4.2 MATERIAUX BIMETALLIQUES M_1M_2/TiO_2 PREPARES PAR SYNTHESE DE TURKEVICH SUIVIE D'UN PHOTO-DEPOT 285

4.2.1 Préparation d'un système plasmonique optimal 285

4.2.1.1 Suspensions Au_xAg_{1-x}..... 285

4.2.1.2 Elaboration d'un mélange optimal..... 291

4.2.2 Etude du système bimétallique plasmonique (SBP) déposé sur TiO_2 P25 293

4.2.2.1 Préparation et propriétés des matériaux SBP/P25 et $Au_xAg_{(1-x)}$/P25 293

4.2.2.2 Performance photocatalytiques du système SBP/P25 297

4.2.3 Etude du système photocatalytique global constitué du système plasmonique déposé sur TiO_2 UV100. 300

4.2.3.1 TiO_2 P25 vs TiO_2 UV100..... 300

4.2.3.2 Préparation et propriétés du système global SBP/UV100 302

4.2.3.3 Performances photocatalytiques de SBP/UV100(H_2)..... 303

4.2.4 Conclusion..... 306

4.3 CONCLUSIONS 307

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 309

Après avoir étudié la photo-réduction du CO_2, dans nos conditions, en utilisant des matériaux monométalliques M_1/TiO_2, nous nous sommes intéressés aux matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2, composés de deux métaux déposés sur TiO_2. L'association de deux métaux pourrait permettre de préparer des nanoparticules bimétalliques, qui peuvent être source de nouvelles propriétés optique, électronique, catalytique ou encore photocatalytique[1]. En effet, ces structures, qui peuvent se présenter sous forme d'alliages ou de structures en cœur-coquille, ne profitent pas seulement des propriétés de chaque métal mais également de propriétés nouvelles issues de l'interaction entre les deux métaux. Les matériaux bimétalliques ont donc été étudiés afin de rechercher des associations de métaux qui présentent des synergies utiles pour la photo-réduction du CO_2 dans nos conditions. C'est-à-dire des associations de métaux qui présentent des propriétés de trappe à électrons exacerbées qui permettront de décupler la réponse photocatalytique, mais également, des propriétés plasmoniques permettant de tirer profit de l'exaltation du champ électromagnétique proche. Pour cela, il est nécessaire de contrôler et d'ajuster par couplage plasmonique la RPSL des nanoparticules (bi)métalliques en terme de largeur, d'intensité et de superposition avec la gamme d'absorbance du semi-conducteur support. Dans notre cas, le semi-conducteur utilisé est le TiO_2 qui absorbe dans l'UV, l'objectif est donc de construire un matériau possédant une RPSL qui soit la plus large possible et positionnée dans la gamme 400-500 nm pour tenter de tirer profit d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1). Dans cette partie, deux approches seront donc présentées : 1) une voie de préparation consistant à imprégner et réduire les précurseurs simultanément sur TiO_2 et 2) une voie de préparation consistant à construire le système bimétallique avec une RPSL optimisée puis à le déposer sur le semi-conducteur. Dans les 2 cas, les matériaux résultants sont caractérisés et leurs performances en photoréduction du CO_2 évaluées.

4.1 Matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 préparés par imprégnation-réduction simultanée

Dans un premier temps, nous avons décidé d'utiliser le même type de synthèse que pour la préparation des matériaux monométalliques M_1/TiO_2. La synthèse par imprégnation-réduction (Imp-red, partie 2.1.2.2), permet d'obtenir de bons rendements de dépôt pour la quasi-totalité des métaux, ce qui n'est pas le cas de la synthèse par dépôt colloïdal (partie 2.1.2.1). Il a donc été décidé d'adapter la méthode Imp-Red à la préparation de matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2. Au lieu d'ajouter un seul précurseur, les deux précurseurs sont ajoutés et sont alors imprégnés sur le TiO_2 puis réduits par $NaBH_4$, simultanément. On parle alors de synthèse par imprégnation-réduction simultanée, par opposition aux synthèses mettant en jeu des réductions successives de précurseurs. A l'aide de cette méthode de synthèse, nous avons préparé, caractérisé et testé en photocatalyse, différentes associations de métaux dans le but de rechercher des synergies entre les métaux et des propriétés optiques intéressantes. Les résultats de cette étude sont exposés dans cette partie, en commençant par une présentation

des couples étudiés et de leurs structures probables. Les résultats obtenus pour les couples à base d'Au seront ensuite présentés. Finalement, on abordera les matériaux bimétalliques constitués d'autres associations de métaux pour finir par un bilan de cette étude des matériaux M_1M_2/TiO_2 préparés par imprégnation-réduction simultanée (partie 2.1.2.1).

4.1.1 Associations de métaux étudiées

4.1.1.1 Présentation de couples de métaux

Nous avons choisi de réaliser des matériaux M_1M_2/TiO2 pour lesquels M_1 et M_2 sont choisis parmi les 5 éléments étudiés au cours du chapitre 3 : Au, Ag, Pt, Pd et Cu. Les 10 couples possibles ont été préparés avec une teneur totale en métal de 1%pds, chacun avec deux teneurs en M_1 et M_2 fixées à 0,2 et 0,8 %. Ces deux teneurs extrêmes ont été choisies afin d'avoir un aperçu plus détaillé des propriétés de chaque couple. Au final, ce sont donc 20 matériaux différents qui ont été préparés et étudiés : ils sont détaillés dans le tableau 4.1. Il a été volontairement choisi de ne présenter que les matériaux les plus intéressants en termes de propriétés optiques et photocatalytiques.

Tableau 4.1 : Résumé des 20 matériaux préparés et de leurs teneurs massiques respectives.

% pds	0,2 % Au	0,2 % Pt	0,2 % Pd	0,2 % Ag	0,2 % Cu
0,8 % Au					
0,8 % Pt					
0,8 % Pd					
0,8 % Ag					
0,8 % Cu					

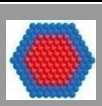
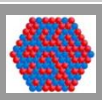
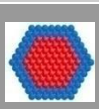
4.1.1.2 Structures hypothétiques

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, en fonction du type de synthèse utilisé et des métaux mis en jeu il est possible d'obtenir différentes structures en alliages, en cœur-coquilles, ou encore des nanoparticules M_1 et M_2 distinctes. Même s'il reste difficile de prévoir exactement la structure bimétallique de chaque composé, on peut se servir des considérations théoriques décrites au chapitre 1 (partie 1.3.1.3). Il est notamment possible de se servir de 3 caractéristiques intrinsèques à chaque métal[2]:

- La densité surfacique d'énergie. Le métal ayant la plus faible densité surfacique d'énergie aurait tendance à migrer à la surface.
- Le rayon atomique. Le métal ayant le rayon atomique le plus faible aurait tendance à occuper le cœur de la structure.
- Les forces de liaisons des métaux (A-A, B-B et A-B). Les structures en alliages sont en général favorisées si la liaison A-B est plus forte que les liaisons A-A et B-B. Dans le cas contraire, on observerait plutôt une ségrégation des métaux avec un cœur constitué du métal ayant la liaison homonucléaire la plus forte.

Les structures hypothétiques déduite de l'interprétation de ces 3 paramètres, en s'affranchissant des conditions de synthèse et de l'atmosphère à laquelle ils sont exposés, sont présentées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Structures hypothétiques des nanoparticules bimétalliques pour les couples de métaux AuPt, AuPd, AuAg, AuCu, PtPd, PtAg, PtCu, PdAg, PdCu et AgCu.

Couples	Structure hypothétique	Justifications
AuPt	**Cœur-coquille :** Au Pt 	• La densité surfacique d'énergie de l'Au est plus faible que celle du Pt. • Le rayon atomique de Pt est plus faible.
AuPd		• Pas d'arguments convergents
AuAg	**Alliage** 	• Les liaisons homo-nucléaires d'Ag sont plus faibles que les liaisons Au-Ag. • les rayons atomiques sont identiques.
AuCu	**Cœur-coquille :** Au Cu	• La densité surfacique d'énergie de l'Au est plus faible que celle du Cu. • Le rayon atomique de Cu est plus faible.
PtPd	Alliage	• Les rayons atomiques sont identiques • Les liaisons Pd-Pd sont plus faibles que les liaisons Pt-Pd.
PtAg	**Cœur-coquille :** Ag Pt	• La densité surfacique d'énergie de l'Ag est plus faible que celle du Pt. • Le rayon atomique de Pt est plus faible. • Les liaisons Pt-Pt sont plus fortes que les liaisons Ag-Ag.
PtCu		• Pas d'arguments convergents
PdAg	**Cœur-coquille :** Ag Pd	• La densité surfacique d'énergie de l'Ag est plus faible que celle du Pd. • Le rayon atomique de Pd est plus faible.
PdCu	**Cœur-coquille :** Pd Cu 	• Le rayon atomique de Cu est plus faible. • Les liaisons Cu-Cu sont plus fortes que les liaisons Pd-Pd.
AgCu	**Cœur-coquille :** Ag Cu	• Le rayon atomique de Cu est plus faible. • Les liaisons Cu-Cu sont plus fortes que les liaisons Ag-Ag. • La densité surface d'énergie de l'Ag est la plus faible.

D'après ces analyses, il y aurait donc une majorité de structures en cœur-coquilles, cependant, le structure finale est déterminée par les paramètres de synthèse. En effet, la co-réduction des précurseurs métalliques que nous utilisons ici a tendance à favoriser les structures en alliages[1,3,4]. Les structures bimétalliques peuvent être déterminées à l'aide d'observations par microscopie électronique en transmission à haute résolution et de micro-analyse de spectroscopie de rayons X à énergie dispersive, néanmoins, ces analyses n'ont été effectuées que dans le cas du couple AuAg.

4.1.2 Etude des quatre couples à base d'Au

Les propriétés plasmoniques de l'Au démontrées dans le chapitre 3 semblent idéales pour envisager de l'associer avec un second métal. En effet, un tel appariement pourrait permettre de contrôler la RPSL du nouveau matériau par couplage plasmonique des métaux. On peut imaginer que le fait d'associer l'Au avec d'autres métaux pourrait permettre de contrôler la RPSL sur une plus large gamme qu'actuellement (526 - 622 nm) par couplage plasmonique des métaux. L'objectif est ainsi d'élargir ou de décaler cette gamme vers les longueurs d'onde plus faibles pour permettre un recouvrement entre la RPSL des nanoparticules (bi)métalliques et l'absorption du TiO_2.

4.1.2.1 Descriptif des échantillons préparés

I. Analyses élémentaires et formulations à disposition

Tableau 4.3 : Récapitulatif des teneurs massiques visées et mesurées ainsi que des teneurs molaires réelles des échantillons bimétalliques AuM_2/TiO_2 (M_2 = Pt, Pd, Ag ou Cu).

Nom de l'échantillon	Teneur en Au visée (%pds)	Teneur en M_2 visée (%pds)	Teneur réelle en Au (%pds)	Teneur réelle en M_2 (%pds)	Teneur réelle en Au (µmol)	Teneur (réelle) en M_2 (µmol)
Au(1)Pt(0,2)/TiO_2	0,80	0,20	0,96	0,19	48,7	9,7
Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2	0,20	0,80	0,27	0,74	13,7	37,9
Au(1)Pd(0,2)/TiO_2	0,80	0,20	1,05	0,20	53,3	18,8
Au(0,5)Pd(0,5)/TiO_2	0,50	0,50	0,55	0,49	27,9	46,1
Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2	0,20	0,80	0,21	0,78	10,7	73,3
Au(1)Ag(0,2)/TiO_2	0,80	0,20	0,99	0,19	50,3	17,6
Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2	0,20	0,80	0,24	0,78	12,2	72,3
Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2	0,80	0,20	0,90	0,17	45,7	26,7
Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2	0,20	0,80	0,25	0,58	12,7	91,3

Les caractéristiques de composition des matériaux AuM_2/TiO_2 (M_2 = Pt, Pd, Ag ou Cu) préparés par imprégnation-réduction simultanée sont résumées dans le tableau 4.3. Les rendements de dépôt des métaux Au et

M_2 sur TiO_2 UV100 sont tous supérieurs à 70 %. Dans le cas de l'Au, des rendements de dépôts supérieurs à 100 % sont obtenus du fait d'un surdosage de la solution de précurseur d'Au utilisée. Dans le cadre de l'étude du couple AuPd, un échantillon supplémentaire Au(0,5)Pd(0,5)/TiO2 a été ajouté à la liste de préparation initialement programmée à cause des performances prometteuses de cette série. Les teneurs réelles molaires ont également été calculées, ce qui permet de remarquer que le nombre total d'atomes métalliques varie du simple au triple entre les différents couples.

II. Structure du TiO_2

Les diffractogrammes des RX obtenus sur les matériaux AuPt/TiO_2 et AuPd/TiO_2 ont été enregistrés et sont présentés sur la figure 4.1. Comme attendu et sans surprise, ils révèlent un TiO_2 sous forme d'anatase, dont la structure a été décrite dans la partie 3.1.1.1, et les cristallites de TiO_2 présentent une taille moyenne (obtenue par application de la formule de Debye Scherrer sur le pic (101)) d'environ 9 nm, conformément au TiO_2 UV 100 avant dépôt. En effet, aucun traitement thermique conséquent n'est appliqué, excepté le séchage des matériaux à 100 °C ; une transition de phase cristalline ou une croissance/agrégation des cristallites ne sont donc pas envisageable. Les diffractogrammes des matériaux AuAg/TiO_2 et AuCu/TiO_2, et plus généralement de tous les autres couples de métaux, n'ont pas été systématiquement enregistrés et présentés mais, on fait l'hypothèse raisonnable que les caractéristiques obtenues sont les mêmes que pour les échantillons à base de Pt et Pd en ce qui concerne le TiO_2. En ce qui concerne les phases métalliques, on note l'absence de raies de diffraction attribuables aux métaux ou aux alliages et donc l'absence de gros agrégats métalliques, ce qui suggère que les phases bimétalliques sont fortement dispersées à la surface du TiO_2.

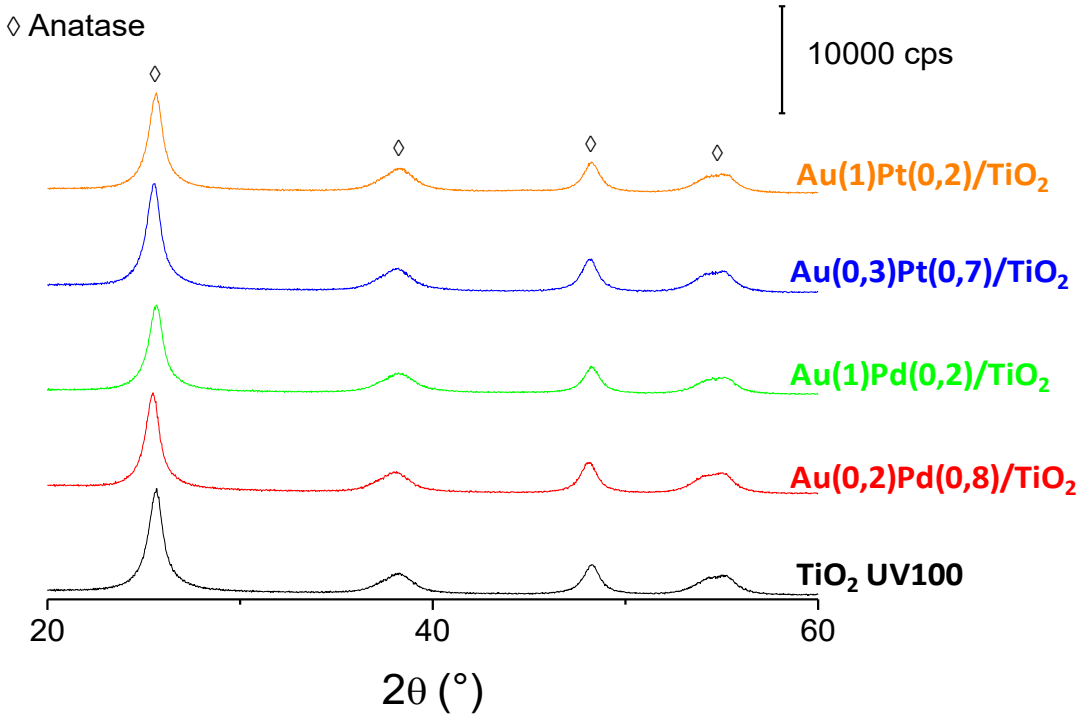
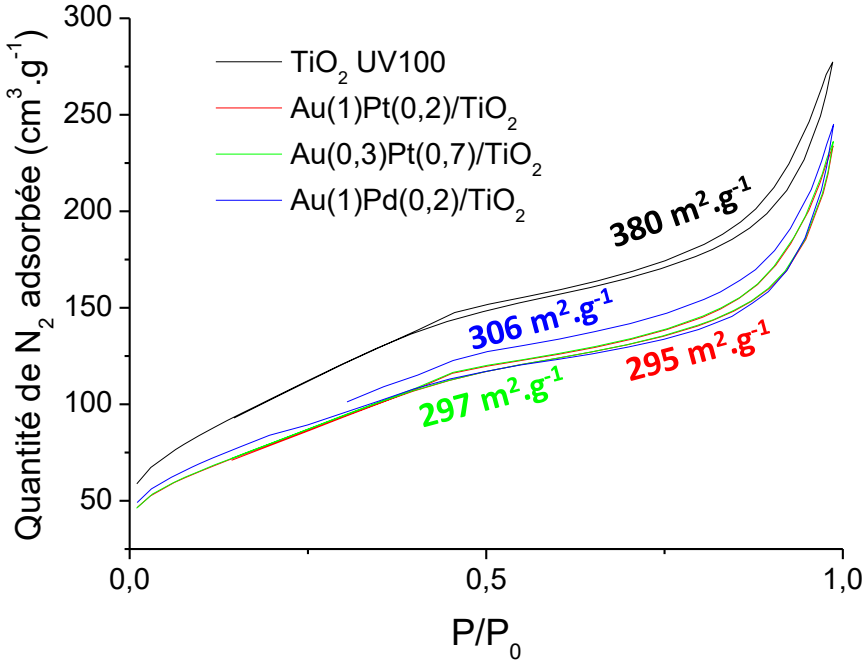


Figure 4.1 : Diffractogrammes obtenus par DRX des échantillons Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2, Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, et Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 ainsi que du TiO_2 UV100 seul.

III. Analyses texturales

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des matériaux Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 et Au(1)Pd(0,2)/TiO_2 ont été enregistrés et sont présentés sur la figure 4.2. Tout comme dans le cas des matériaux monométalliques, la surface spécifique chute d'environ 80 $m^2.g^{-1}$ par rapport au TiO_2 UV100 pour atteindre environ 300 $m^2.g^{-1}$ et le volume poreux passe de 0,40 à 0,35 $cm^3.g^{-1}$ après dépôt des métaux.



Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
0,40 ± 0,04
0,35 ± 0,04
0,35 ± 0,04
0,35 ± 0,04

Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés pour les échantillons Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 et Au(1)Pd(0,2)/TiO_2 ainsi que du TiO_2 UV100 seul.

Dans le cas des matériaux monométalliques, la baisse de la surface BET et du volume poreux avait été attribuée au remplissage de la porosité, et plus particulièrement des petits pores (2-4 nm) du TiO_2, par les nanoparticules métalliques. Cette explication reste valable dans le cas des matériaux bimétalliques, vu la décroissance du pic lié aux petits pores dans les distributions poreuses (BJH désorption) des échantillons Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 et Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 (figure 4.3). Le remplissage de ces petits pores confirme également la gamme de taille des nanoparticules formées (<4 nm) et les fortes dispersions métalliques suggérées par DRX, au moins pour les bimétalliques Au-Pt.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 n'ont pas été systématiquement enregistrées pour tous les matériaux bimétalliques. Néanmoins, la similitude entre les résultats des couples AuPt et AuPd et ceux de tous les matériaux monométalliques nous permet de faire l'hypothèse raisonnable que tous les matériaux bimétalliques

M_1M_2/TiO_2 synthétisés par Imp-Red et étudiés dans la partie 4.1 ont des propriétés texturales similaires à celles déterminées pour les couples AuPt et AuPd (300 $m^2.g^{-1}$).

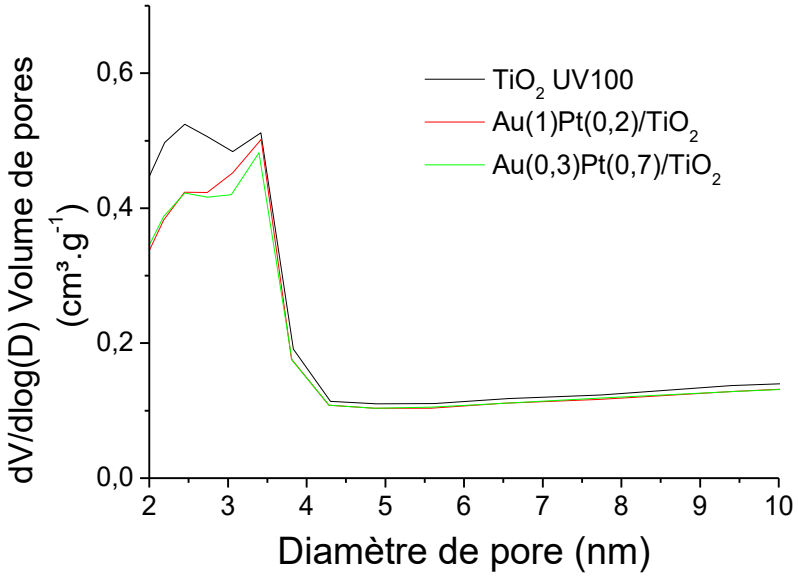


Figure 4.3 : Distributions poreuses calculées grâce aux isothermes de désorption de N_2 des matériaux Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul (zoom sur la gamma de diamètres de pores 2-10 nm).

4.1.2.2 Couple AuPt

I. Propriétés structurales

Le matériau Au(1)/Pt(0,2)/TiO_2 a été observé en microscopie électronique en transmission (MET) afin de déterminer la taille des nanoparticules métalliques déposées. Trois images MET sélectionnées pour leur représentativité ainsi que le diagramme de distribution de tailles des nanoparticules sont représentés sur la figure 4.4. L'observation MET n'a pas été suffisante pour conclure sur le type de structure bimétallique formée : en effet, il n'est pas possible de distinguer l'Au du Pt car les rayons atomiques et les masses molaires (et donc leurs contrastes respectifs) sont sensiblement identiques. De plus, aucune micro-analyse de spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie n'a été effectuée sur des particules isolées, il n'est donc pas non plus possible de conclure sur l'aspect bimétalliques des nanoparticules déposées.

Le diagramme de distribution de tailles révèle que la majorité des particules (+75%) ont une taille inférieure ou égale à 3 nm. La taille moyenne obtenue pour Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 est de 3,0 ± 1,1 nm, similaire à celles obtenues pour les matériaux monométalliques. Il semblerait donc que ce type de synthèse Imp-Red, mettant en jeux deux précurseurs imprégnés et réduits simultanément, permette de contrôler efficacement la taille des nanoparticules. On peut supposer, comme dans le chapitre précédent, que cela est dû à l'effet stabilisateur de $NaBH_4$ par le biais des ions BH_4^- et Na^+ limitant la croissance des nanoparticules métalliques. En effet, cet effet a déjà été mis en

lumière pour les matériaux Au/TiO_2[5] et, nous avons également supposé qu'il était responsable du contrôle de la taille moyenne des nanoparticules de Pt et Pd dans les matériaux Pt/TiO_2 et Pd/TiO_2.

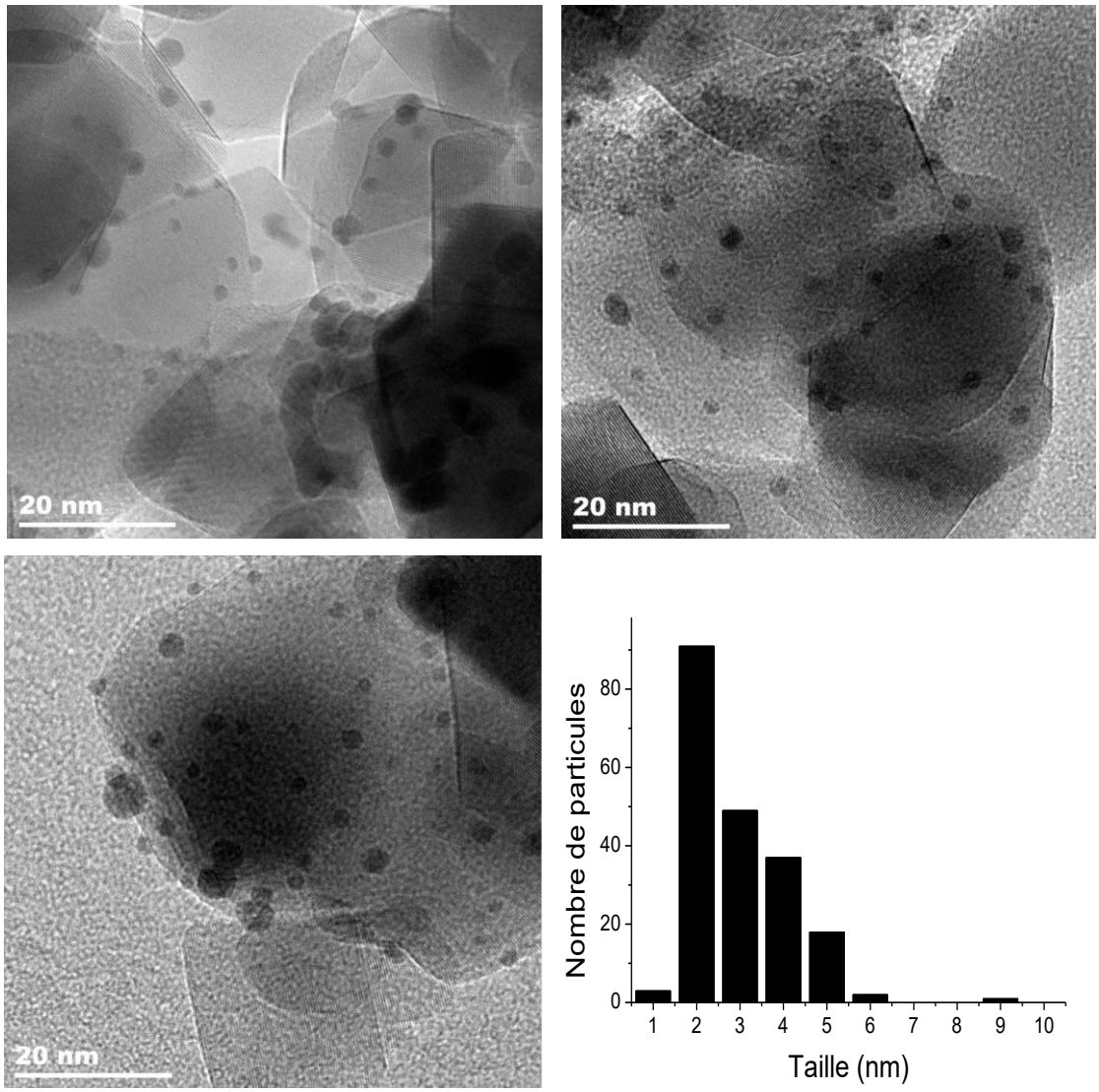


Figure 4.4 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles de Au(1)Pt(0,2)/TiO_2.

II. Propriétés optiques

Sur les spectres d'absorbance présentés sur la figure 4.5, on voit tout d'abord que l'ajout de nanoparticules (bi)métalliques ne modifie pas la gamme d'absorbance du TiO_2. Concernant les propriétés plasmoniques, aucune RPSL n'est discernable pour le matériau Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, ce qui pourrait être dû à la faible quantité d'Au. Il est également difficile de distinguer la RPSL pour l'échantillon Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, qui apparaît très mal définie et centrée sur 540 nm. Il est possible que le signal résiduel du Pt, observé pour Pt(0,8%)/TiO_2, masque le signal de la RPSL de l'Au. Dans le cas où on formerait des nanoparticules bimétalliques d'AuPt, il est également probable que la RPSL soit masquée du fait de la structure obtenue. En effet, dans le cas d'une structure en cœur-coquille avec l'Au en cœur, la RPSL pourrait être écrantée par la couche de Pt[6]. Dans le cas du matériau monométallique Au(1,2%)/TiO_2,

une RPSL centrée à 526 nm a été observée, on a donc un léger décalage vers les longueurs d'ondes plus grandes pour Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 du fait de la présence de Pt. Finalement, nous ne sommes pas parvenus à obtenir des propriétés optiques intéressantes avec les matériaux AuPt/TiO_2.

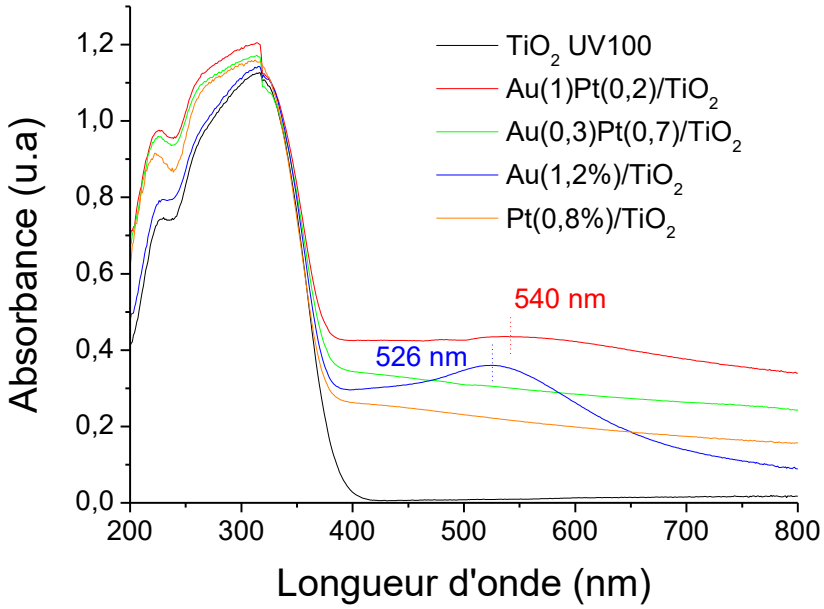


Figure 4.5: Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2, et de TiO_2 UV100 seul.

III. Performances photocatalytiques

Les matériaux AuPt/TiO_2 ont ensuite été testés en photo-réduction du CO_2 en présence d'eau sous irradiation solaire (300-900 nm), selon les conditions décrites dans la partie 2.3.2. Dans la partie 3.1.2, il a été montré que les nanoparticules métalliques peuvent agir comme des centres de recombinaisons de charges au-delà d'une certaine quantité, et ainsi affecter l'activité photocatalytique. Il convient donc de faire des comparaisons à teneurs en métal total similaires. Les performances photocatalytiques des matériaux AuPt/TiO_2 ont par conséquent été comparées à celles du TiO_2 UV100, ainsi qu'aux matériaux monométalliques Au(1,2%)/TiO_2 et Pt(0,8%)/TiO_2.

La production électronique et la sélectivité électronique en CH_4 des échantillons sont représentées sur la figure 4.6. Premièrement, les productions électroniques des matériaux Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 et Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 sont bien supérieures à celles du TiO_2 UV100 seul, comme attendu du fait de la présence des particules métalliques qui agissent comme trappes à électron, augmentant la séparation et la durée de vie des charges photo-générées. Ensuite, les productions électroniques des échantillons Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 (258 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$) et Au(1,2%)/$TiO_2$ (222 $\mu mol_{e^-}.h^{-1}.g^{-1}$) sont similaires, si on tient compte des marges d'erreurs. Néanmoins, on note une augmentation de la sélectivité électronique en CH_4 non négligeable de Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 (86 %) par rapport à celle de Au(1,2%)/TiO_2

(75 %). La production électronique de Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 (656 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) est, quant à elle, inférieure à celle de Pt(0,8%)/TiO_2 (784 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) et la sélectivité électronique en CH_4 est très élevée (97 %).

L'association d'Au et Pt dans des matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 ne présente donc pas de synergie particulière en terme d'activité photocatalytique, les productions présentées en figure 4.6 suggérant plutôt une additivité des activités respectives de chacun des métaux. Néanmoins on a montré qu'en associant une petite quantité de Pt à l'Au, on a une amélioration intéressante de la sélectivité en CH_4. Cette favorisation des réactions multiélectroniques, pourrait s'expliquer par le plus grand travail de sortie du Pt, qui permettrait une plus grande accumulation de charges (partie 3.1.1.1-III) à l'interface M-TiO_2. En fait, les systèmes contenant du Pt sont tous plus sélectifs que la référence Au/TiO_2 et nous avons pu mettre en évidence une composition Au/Pt (0,3/0,7 w/w) pour laquelle la sélectivité du matériau (97%) dépasse de façon significative celle de Pt/TiO_2. Ainsi, la méthode d'Imp-Red a bien permis de créer une synergie entre Au et Pt permettant d'atteindre une sélectivité électronique en CH_4 inégalée. En outre, cette sélectivité est proche de la sélectivité totale, c'est-à-dire de l'utilisation efficace des protons et électrons pour la valorisation du CO_2 uniquement (au lieu de leur consommation dans la réaction parasite de recombinaison/réduction des protons en H_2).

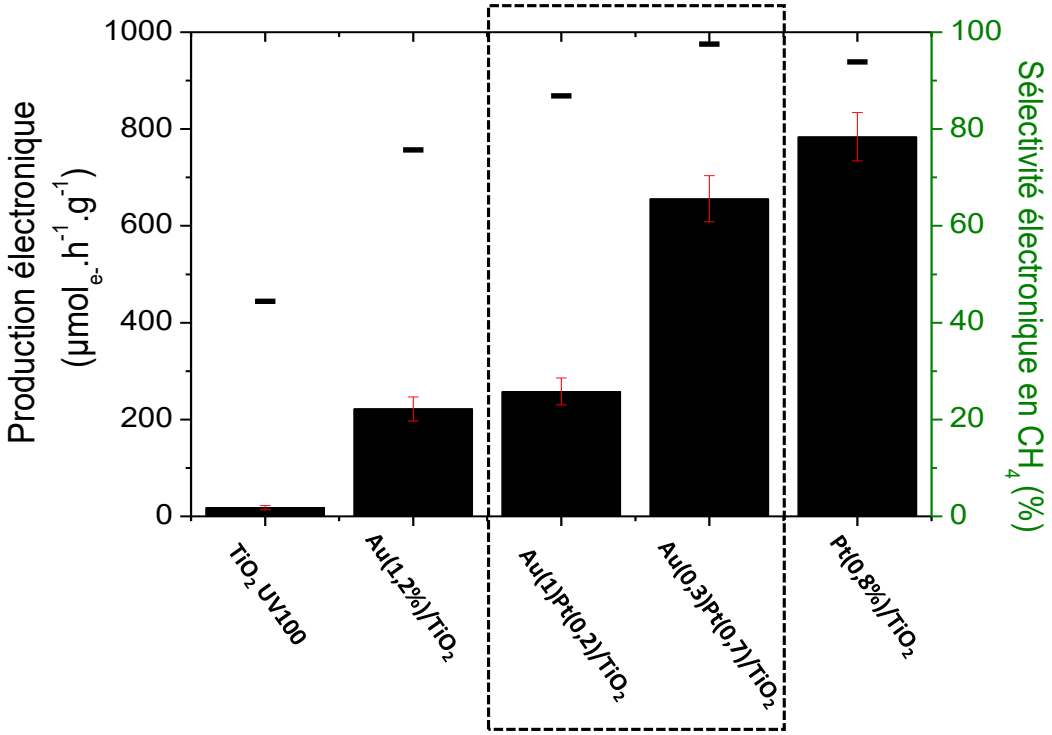


Figure 4.6 : Production électronique moyenne et sélectivité électronique moyenne en CH_4 sur 10 h de test des échantillons Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Cette amélioration de la sélectivité en CH_4 est également visible sur les vitesses de production moyennes de CH_4 et de H_2 présentées sur la figure 4.7. L'échantillon Au(1)Pt(0,2)/TiO_2 produit plus de CH_4 (28 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) et moins de H_2 (17 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) que Au(1,2%)/TiO_2 (21 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$ et 27 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$). L'échantillon

Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2 produit quant à lui, moins de H_2 et de CH_4 que l'échantillons Pt(0,8%)/TiO_2.. Ainsi, la présence de platine dans le matériau permet de minimiser les vitesses de production d'H_2 qui sont toutes inférieures à celle obtenue sur Au/TiO_2.

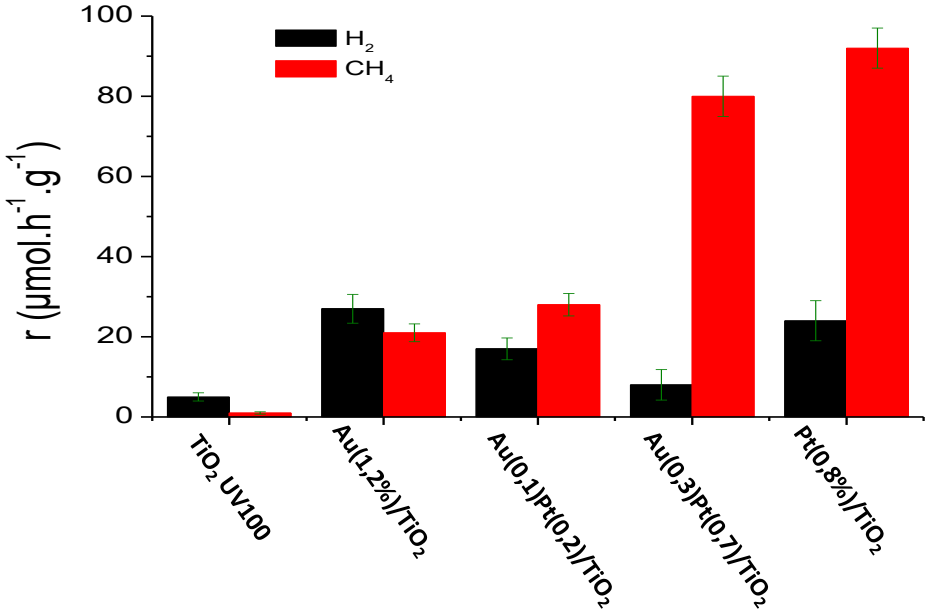


Figure 4.7 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons Au(1)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pt(0,8%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

4.1.2.3 Couple AuPd

Dans le cas du couple AuPd comme pour le couple AuPt et tous les autres couples de métaux, la synthèse par imprégnation-réduction (Imp-Red) simultanée permet de préparer des matériaux bimétalliques sans modifier la structure cristalline ou la taille des cristallites de TiO_2. La surface accessible diminue après le dépôt des métaux vraisemblablement du fait du blocage de certains pores du TiO_2 par les petites nanoparticules métalliques. La taille moyenne des nanoparticules déposée n'a pas été déterminée par des observations par MET. Néanmoins, les similitudes observées entre les synthèses par imprégnation-réduction dans le cas des matériaux monométalliques et bimétalliques suggèrent que cette taille est comprise entre 2 et 4 nm. Le plus intéressant reste la caractérisation des propriétés optiques et photocatalytiques obtenues.

I. Propriétés optiques

Les spectres d'absorbance, représentés sur la figure 4.8, montrent qu'aucune RPSL n'est discernable pour le matériau Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2, comme c'était le cas pour le matériau Au(0,3)Pt(0,7)/TiO_2, ce qui est attribué à la faible quantité d'Au et au fait que le signal résiduel du Pd observé sur l'échantillon Pd(1%)/TiO_2 peut masquer la RPSL résultante. On distingue un signal très mal défini, centré vers 550 nm, sur le spectre d'absorbance de

Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, qui pourrait correspondre à une RPSL des nanoparticules d'Au masquée par le signal résiduel du Pd. Comme pour le couple AuPt, l'étude des propriétés optiques des matériaux AuPd/TiO_2 n'est pas concluante.

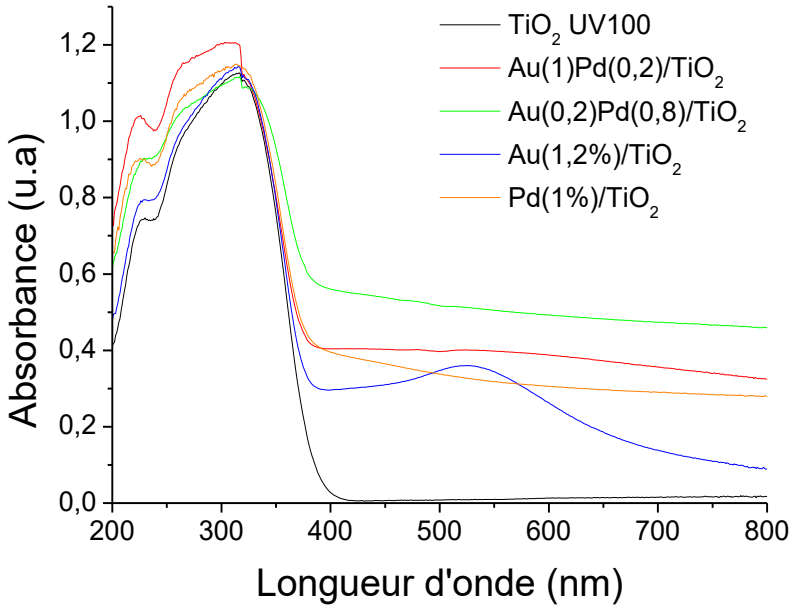


Figure 4.8: Spectres d'absorbance UV-visible des matériaux Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2, et de TiO_2 UV100 seul.

II. Performances photocatalytiques

Les échantillons bimétalliques AuPd/TiO_2 ont été testés en photo-réduction du CO_2 en présence d'eau sous irradiation solaire (300-900 nm) selon le protocole standard (partie 2.3). Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux du TiO_2 UV100 mais aussi aux matériaux monométalliques Au/TiO_2 et Pd/TiO_2, qui présentent des teneurs métalliques similaires, afin d'identifier d'éventuelles synergies. Les productions électroniques ainsi que les sélectivités électroniques en CH_4 des matériaux sont représentés sur la figure 4.9. Les échantillons Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 ont des productions électroniques et des sélectivités électroniques en CH_4 similaires. Cependant, l'échantillon Au(1)Pd(0,2)/TiO_2 a une production électronique et une sélectivité électronique en CH_4 (97 %) plus importante que Au(1,2%)/TiO_2, ce qui va dans le sens d'une forme de synergie entre les métaux Au et Pd. La production électronique augmente avec le remplacement des atomes d'Au par des atomes de Pd dans l'échantillon mais il est plus intéressant de noter que la présence de Pd influence fortement la sélectivité électronique en CH_4 dès les plus faibles teneurs (Au/Pd = 1/0,2 w/w) qui frôle la sélectivité totale.

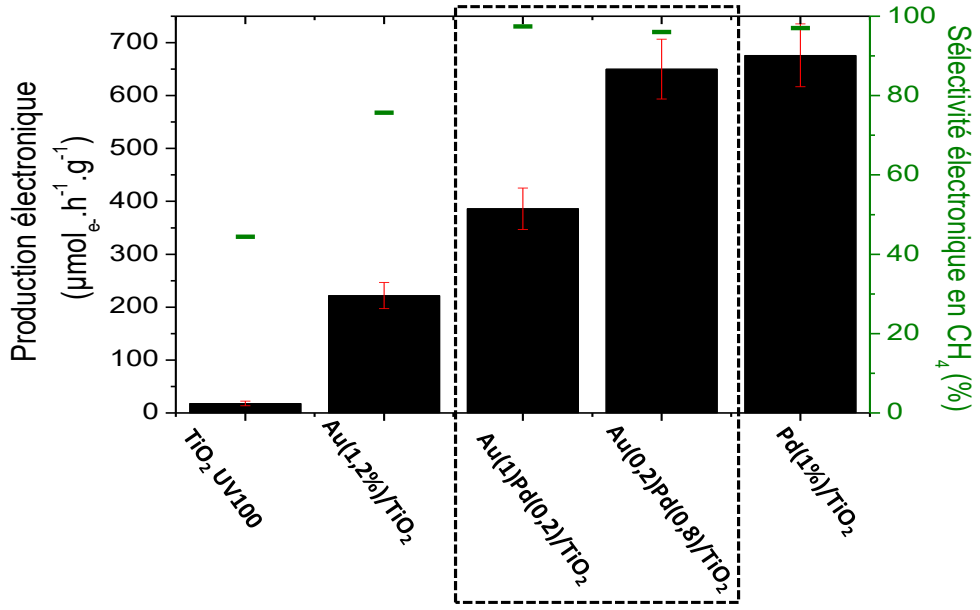


Figure 4.9 : Production électronique moyenne et de la sélectivité électronique moyenne en CH_4 sur 10 h de test des échantillons Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Ces résultats sont d'autant plus mis en exergue avec la figure 4.10 qui présente les vitesses moyennes de productions en H_2 et CH_4 sur 10 h de test photocatalytique. Les échantillons Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 ont des productions de H_2 et de CH_4 similaires, notamment si on tient compte des marges d'erreurs. Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, quant à lui, produit 5 fois moins de H_2 (5 µmol.h^{-1}.g^{-1}) que l'échantillon Au(1,2%)/TiO_2 (27 µmol.h^{-1}.g^{-1}). Autrement dit, dès que les formulations contiennent une faible quantité de Pd, CH_4 est produit majoritairement (le ratio CH_4/H_2 est proche de 8), alors que lorsque l'échantillon ne contient que de l'Au, le produit majoritaire est H_2 (le ratio CH_4/H_2 est inférieur à 1).

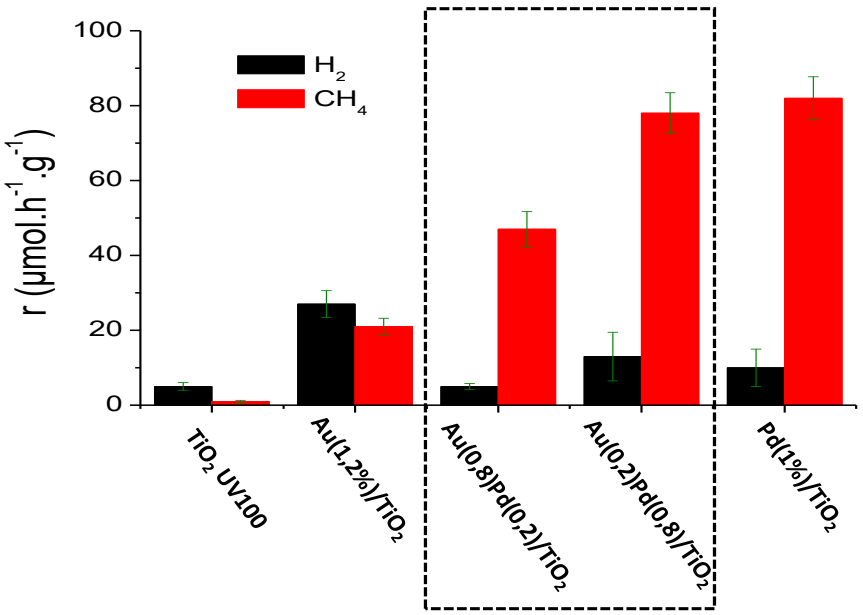


Figure 4.10 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons Au(1)Pd(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Pd(0,8)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Pd(1%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Ce résultat est particulièrement intéressant car le CH_4 est notre produit d'intérêt. C'est la raison pour laquelle, nous avons souhaité confirmer ces observations en préparant une nouvelle formulation comprenant 0,5% de Au et 0,5% de Pd. Ces échantillons ont été comparés à leurs références monométalliques comprenant environ 1 % de Au et de Pd. Comme attendu pour ce nouvel échantillon, la sélectivité électronique en CH_4 est particulièrement élevée (96 %). La production électronique est également particulièrement élevée (990 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$), elle est d'ailleurs supérieure à la somme des productions électroniques des échantillons Au(0,5%)/TiO_2 (222 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) et Pd(0,5%)/$TiO_2$ (676 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$). Il est donc clair qu'on a un effet de synergie lors de l'association AuPd dans les matériaux bimétalliques, l'activité photocatalytique est exacerbée et notamment la production de CH_4.

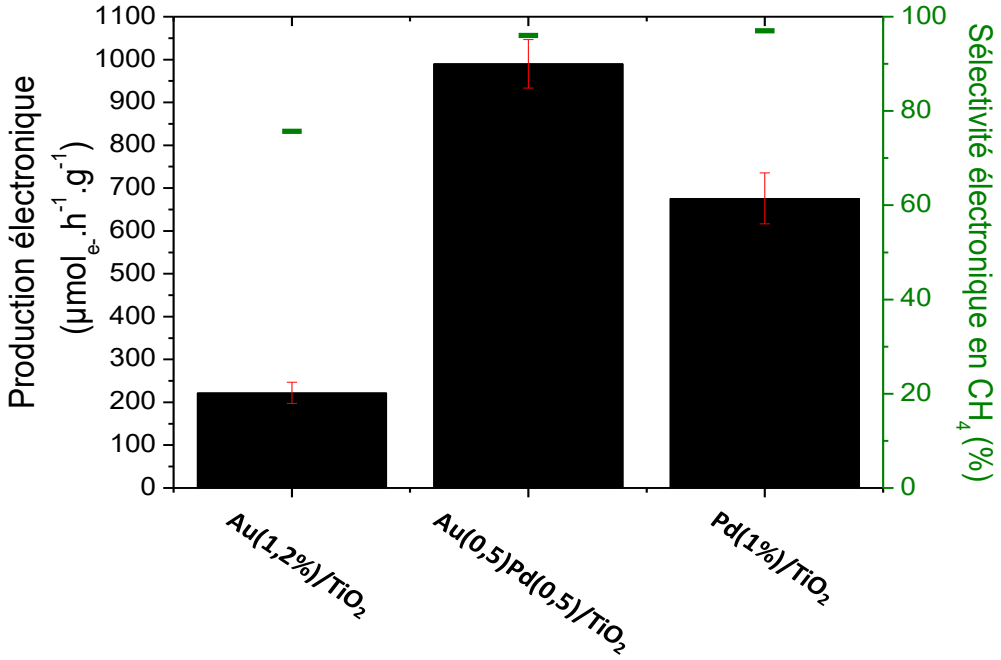


Figure 4.11 : Production électronique moyenne et de la sélectivité électronique moyenne en CH_4 sur 10 h de test des échantillons Au(0,5)Pd(0,5)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et de Pd(1%)/TiO_2.

Le fait que la présence de Pd, au moins à hauteur de 0,2% suffit à orienter de manière drastique la sélectivité vers CH_4, pourrait nous laisser penser que la structuration des nanoparticules masque l'influence de l'Au et donc que le Pd viendrait se déposer sur Au. L'Au serait donc au cœur de la particule et le Pd en surface. Ceci pourrait d'ailleurs expliquer le fait qu'aucune RPSL n'est clairement identifiable sur les spectres d'absorption, le Pd écrantant l'absorption de Au. Une caractérisation par une micro-analyse de spectroscopie de rayons X à énergie dispersive (EDS) pourrait être opportune pour valider cette hypothèse.

4.1.2.4 Couples AuAg et AuCu

Pour rappel, lors de l'étude des matériaux monométalliques Ag/TiO_2 et Cu/TiO_2, les nanoparticules d'Ag et de Cu étaient oxydées en fin de synthèse. Il apparaît donc intéressant de coupler l'Ag et le Cu avec un métal noble comme l'Au dans le but d'essayer de stabiliser la forme métallique.

I. Propriétés structurales

La microscopie électronique en transmission (MET) ainsi que des micro-analyses EDS ont été utilisées afin de caractériser les matériaux bimétalliques AuAg/TiO_2. L'étude de la taille moyenne des nanoparticules (bi)métalliques a été réalisée sur l'échantillon Au(1)Ag(0,2)/TiO_2.

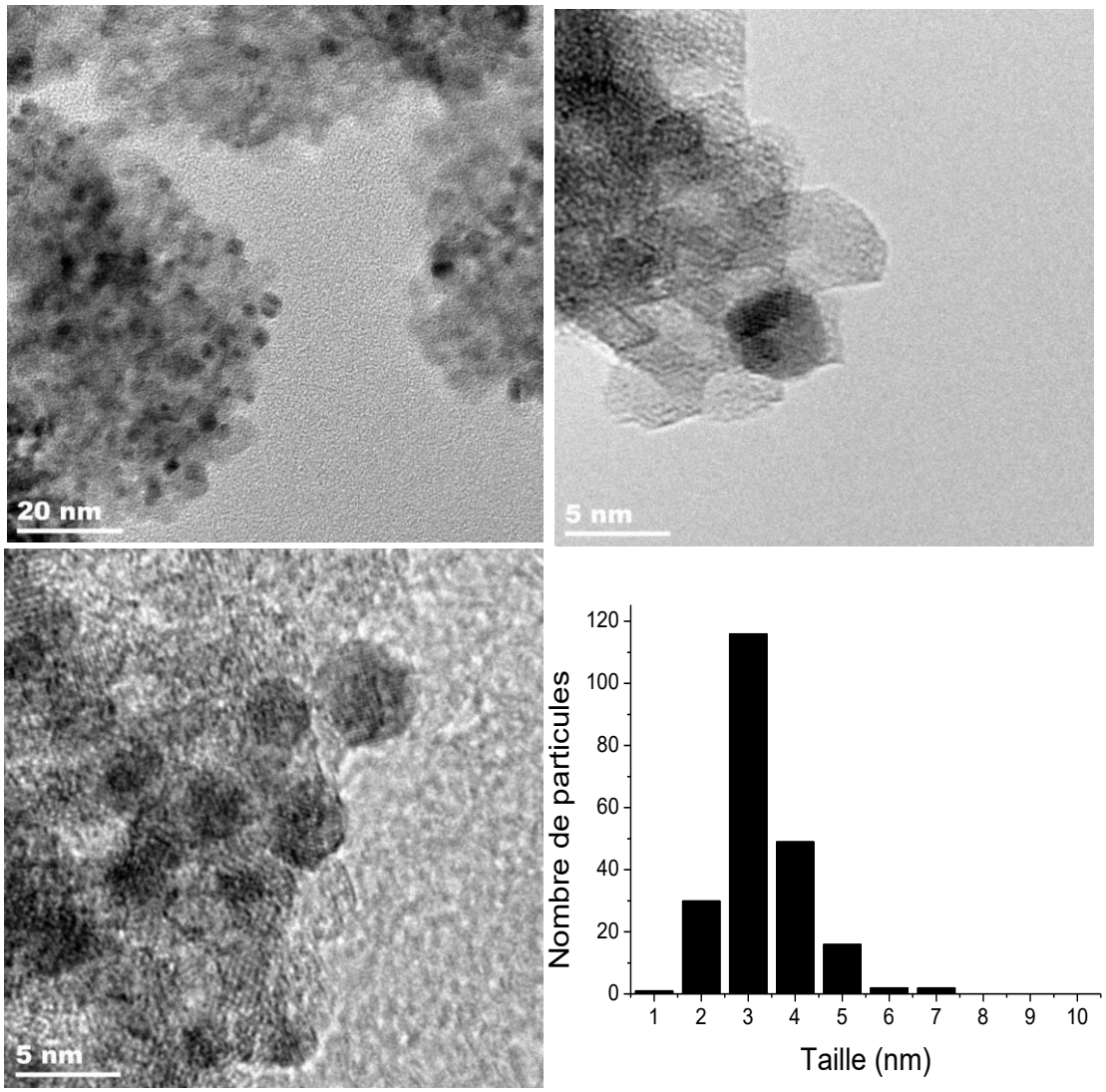


Figure 4.12 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles de Au(1)Ag(0,2)/TiO_2.

Trois images MET ainsi que le diagramme de distribution de tailles sont présentés sur la figure 4.12. Des nanoparticules métalliques sont clairement identifiables grâce à la différence de contraste entre ces dernières (plus sombres) et les particules de TiO_2 (plus claires). Il est cependant impossible de conclure sur le caractère bimétallique

de ces nanoparticules car il est impossible de distinguer les atomes d'Ag des atomes d'Au avec cette résolution. La taille moyenne des nanoparticules (bi)métalliques de 3,3 ± 0,9 nm. Elle se situe donc bien dans la gamme 2-4 nm, comme pour le couple AuPt et comme attendu. Il est donc raisonnable, à ce stade, de supposer que la taille moyenne des nanoparticules obtenues dans le cas du couple AuCu et des tous les autres couples M_1M_2 est comprise dans l'intervalle 2-4 nm.

L'échantillon Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2 a également été observé en MET et les images sont sensiblement similaires aux images de la figure 4.11, mais cette fois, nous nous sommes consacrés à l'étude de la structure des nanoparticules. La figure 4.13 présente 2 images MET de deux nanoparticules d'un peu plus de 10 nm, obtenues à fort grossissement, en périphérie d'un amas de TiO_2 pour avoir la meilleure définition possible.

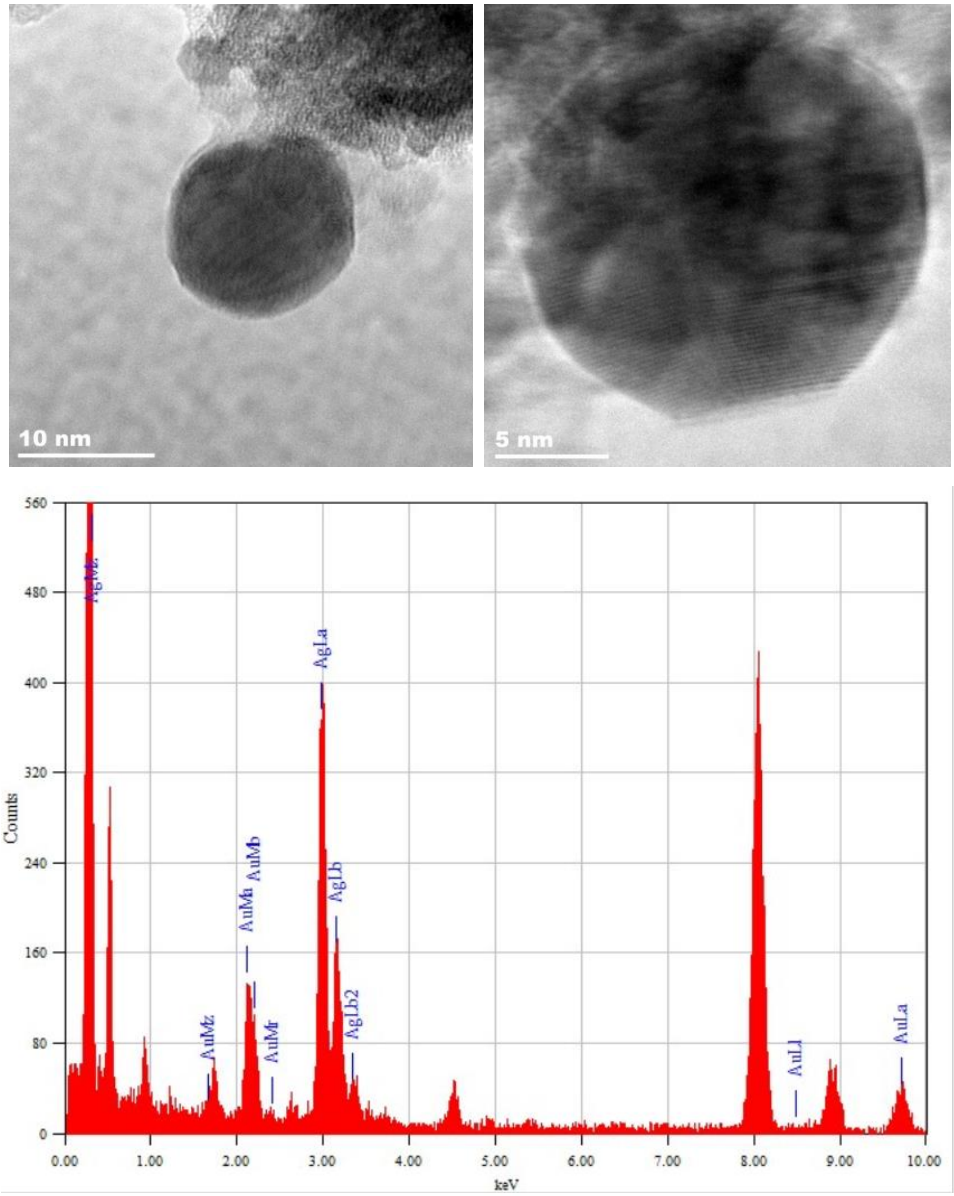


Figure 4.13 : Images MET (haut) et spectre obtenu par micro-analyse de spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie réalisée sur un spot de 10 nm (bas) sur l'échantillon Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2.

Sur l'image de droite, il est possible de remarquer la présence de zones plus sombres et d'autres plus claires sur la nanoparticule qui pourraient correspondre à la présence d'Au et d'Ag, respectivement. Une micro-analyse de spectroscopie de rayons X à énergie dispersive dont la taille du spot coïncide exactement (10 nm) avec la nanoparticule (bi)métallique de l'image de gauche de la figure 4.13 a été effectuée. Sur les spectres obtenus, présentés en bas de la figure 4.13, on voit la présence de pics d'Ag en grande proportion mais également de quelques pics d'Au, ce qui confirme le caractère bimétallique des nanoparticules d'AuAg formées. La proportion Au:Ag déterminée par cette analyse est de 22:77, ce qui est cohérent avec la teneur en Au et en Ag visée. Si on se fie aux différences de contraste observées dans les deux nanoparticules présentées, il semblerait qu'on ne soit pas en présence d'une structure en cœur-coquille mais plutôt d'un alliage. Ces résultats sont cohérents avec la structure envisagée dans la partie 4.1.1.2 à partir de considérations théoriques.

Le caractère bimétallique des nanoparticules d'AuAg sous forme d'alliages préparés par la synthèse par imprégnation-réduction simultanée (partie 2.1.3.1) a donc été confirmé, tout comme leur taille moyenne, comprise dans l'intervalle 2-4 nm. D'après les résultats obtenus, la taille moyenne des nanoparticules dans le cas du couple AuCu est également estimée à 2-4 nm. Pour rappel, il est également considéré que pour les matériaux M_1M_2/TiO_2 : la surface BET vaut environ 300 $m^2.g^{-1}$, la seule phase cristalline identifiée est l'anatase, et la taille des cristallites d'anatase est identique à celle du TiO_2 UV100 pur (~9 nm).

II. Propriétés optiques

Sur les spectres d'absorbance des échantillons $AuAg/TiO_2$ et $AuCu/TiO_2$, représentés sur la figure 4.14, des RPSL de l'Au sont identifiables à 556, 540, 549 et 554 nm pour $Au(1)Ag(0,2)/TiO_2$, $Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2$, $Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2$ et $Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2$, respectivement. Les RPSL sont donc toutes décalées vers des longueurs d'onde plus grandes en comparaison de la RPSL des nanoparticules d'Au dans le matériau $Au(1,2\%)/TiO_2$ (526 nm), ce qui peut s'expliquer par la présence d'Ag ou de Cu. Néanmoins, dans le cas du couple AuAg, un décalage vers les longueurs d'onde plus faibles aurait été plus plausible lors du couplage de l'Au avec l'Ag car la RPSL des nanoparticules d'Ag seule est vers 420 nm[7]. Il est donc possible que l'Ag, dont la présence dans les échantillons $AuAg/TiO_2$ a été prouvée, ne soit pas uniquement sous forme métallique mais peut-être également sous forme d'oxyde ou alors qu'il ne soit pas intimement lié à l'Au. Concernant le matériau $Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2$, la RPSL des nanoparticules d'AuAg est très large et assez mal définie, elle semble s'étaler sur la gamme de longueur d'onde 400-650 nm et pourrait bien être le fruit d'un couplage de l'Au (530 nm)[8] avec l'Ag (420 nm)[7]. Concernant le couple AuCu, la quantité de Cu influence la position de la RPSL : plus elle est importante, plus la RPSL est décalée vers la droite. Cela peut s'expliquer par le fait que les nanoparticules de Cu seules ont une RPSL vers 620 nm[9], le couplage avec l'Au (530 nm) donne donc lieu à une RPSL située entre 530 et 620 nm qui va ensuite se déplacer vers 620 nm lorsqu'on augmente la quantité de Cu. Néanmoins le décalage observé reste relativement faible, il est donc possible qu'une partie du Cu soit oxydé dans l'échantillon $Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2$.

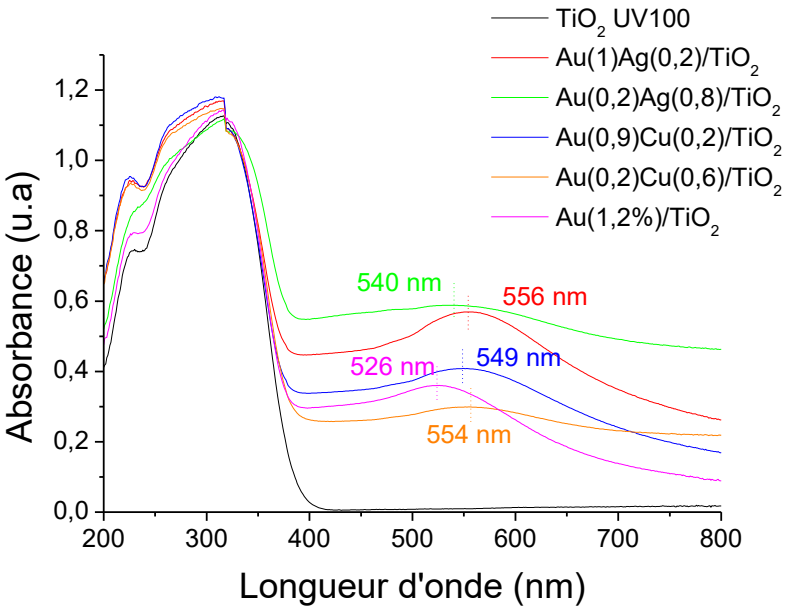


Figure 4.14 : Spectres d'absorbance UV-Visible des échantillons Au(1)Ag(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2, Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2 et des TiO_2 UV100 seul.

L'association de Cu ou de Ag avec Au permet donc de modifier la position de la RPSL sur quelques dizaines de nanomètres par rapport à la RPSL des nanoparticules d'Au des matériaux Au/TiO_2. Cependant, il n'a pas été possible d'élargir la RPSL tout en la déplaçant vers les longueurs d'onde plus basses (400-500 nm) pour profiter d'un éventuel effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1).

III. Performances photocatalytiques

Les matériaux AuCu/TiO_2 et AuAg/TiO_2 ont été testés en photo-réduction du CO_2, en présence d'eau, sous irradiation solaire (300-900 nm) selon le protocole standard (partie 2.3). Les résultats obtenus pour le couple AuAg sont présentés sur la figure 4.15. L'échantillon Au(1)Ag(0,2)/TiO_2 produit autant de CH_4 que Au(1,2%)/TiO_2 (21 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) et moins de H_2, ce qui fait qu'il est légèrement plus sélectif. Mais Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2 produit 3 à 4 fois moins de CH_4 et 2 fois plus de H_2 que Au(1,2%)/TiO_2, c'est-à-dire qu'il est nettement moins actif et sélectif que Au(1,2%)/TiO_2 et également moins sélectif que Ag(0,6%)/TiO_2. Ainsi, aucun des échantillons bimétalliques ne permet de surpasser de façon significative les performances de Au/TiO_2, en terme de production de CH_4. La combinaison des 2 métaux est plutôt néfaste (dans les compositions étudiées ici). Néanmoins, l'association d'une petite quantité d'Au (0,2 %pds) avec l'Ag, permet d'orienter la sélectivité vers le H_2.

Les résultats des matériaux AuCu/TiO_2 sont présentés sur la figure 4.16 et, comparés aux résultats de TiO_2 seul, Au(1,2%)/TiO_2 et Cu(0,5%)/TiO_2 car aucun échantillon Cu/TiO_2 avec une teneur plus élevée n'a été préparé. L'échantillon Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2 produit 5 fois moins de CH_4, notre produit d'intérêt, et légèrement moins de H_2 que la référence Au(1,2%)/TiO_2. Dans le cas de Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2, la production de H_2 semble favorisée car elle est 12 fois supérieure à celle de Cu(0,5%)/TiO_2 et 2 fois supérieure à Au(1,2%)/TiO_2. La production de CH_4 quant à

elle, est la même que pour Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2, ce qui reste très faible. Aucune synergie en faveur de la photo-réduction de CO_2 n'est observée, dans nos conditions, lors de l'association d'Au et de Cu dans des matériaux bimétalliques AuCu/TiO_2.

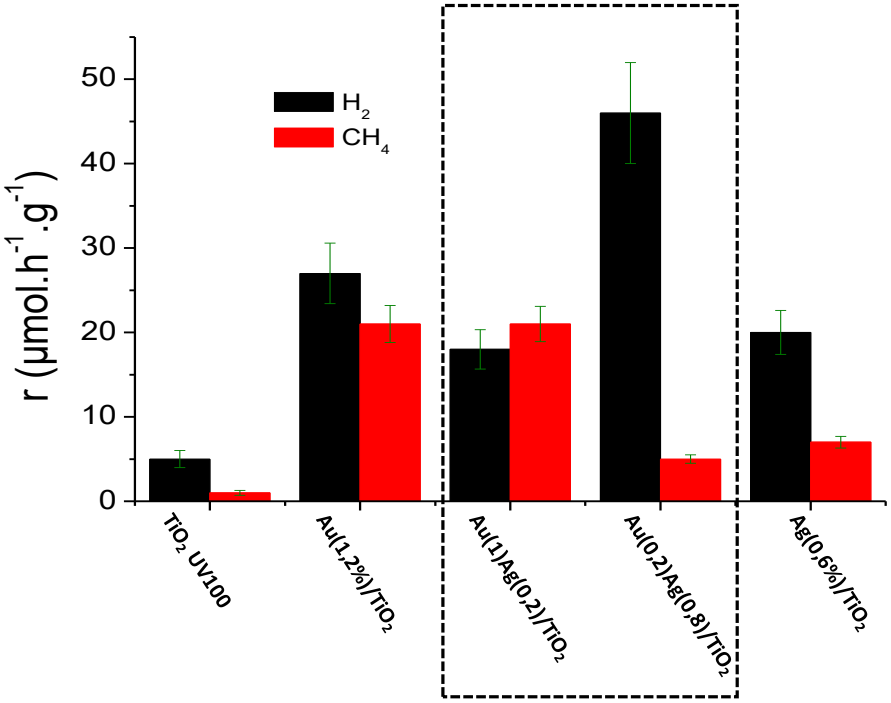


Figure 4.15 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons Au(1)Ag(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Ag(0,8)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Ag(0,6%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

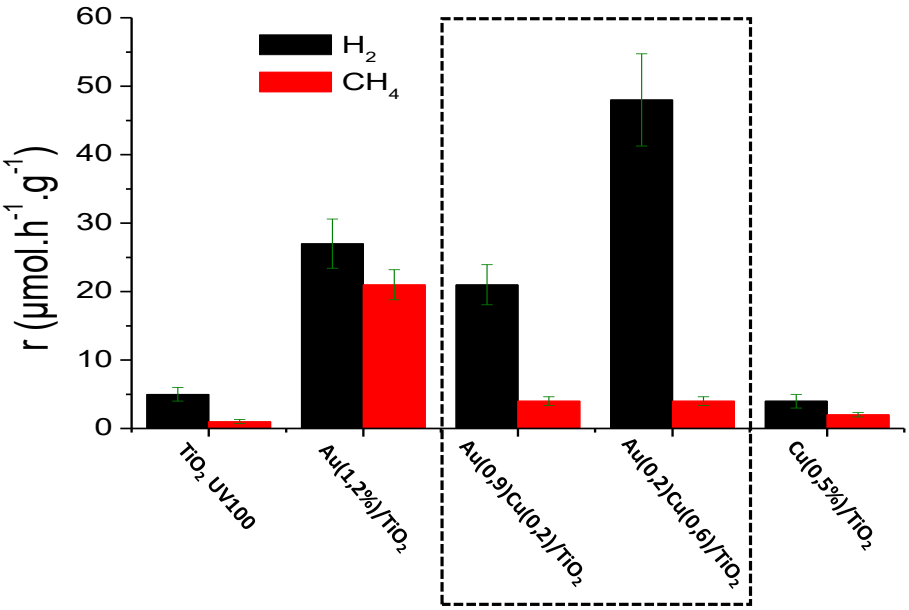


Figure 4.16 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons Au(0,9)Cu(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Cu(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Finalement, aucune synergie bénéfique à la photo-réduction du CO_2 n'a été mise en évidence pour les matériaux AuAg/TiO_2 et AuCu/TiO_2, dans nos conditions. Cependant, dans le cas des associations AuCu et AuAg avec une quantité d'Au plus faible, une nette augmentation de la production de H_2 (et de la sélectivité en H_2) a été observée. Ces associations semblent donc plus prometteuses pour des systèmes de production d'H_2 par craquage de l'eau.

4.1.3 Les couples ne faisant pas intervenir l'Au

Les propriétés optiques et les performances photocatalytiques sous irradiation solaire (300-900 nm) des matériaux M_1M_2/TiO_2 des 6 autres couples de métaux ne faisant pas intervenir Au (PtAg, PtCu, PdPt, PdCu, PdAg, AgCu), ont également été systématiquement étudiées. Dans le cas de l'association AgCu, aucune RPSL n'a été observée. De plus, aucune synergie n'a été observée vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 dans nos conditions. Les conclusions sont les mêmes pour tous les autres couples contenant Cu (PtCu et PdCu) et du couple PdPt.

Dans le cas du couple AgPd, le spectre d'absorbance des matériaux AgPd/TiO_2 ne présentaient aucune RPSL discernable. De plus, aucune amélioration de l'activité photocatalytique n'a été observée lors de la comparaison avec leurs analogues monométalliques (Ag(0,6%)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2) mis à part une augmentation de la sélectivité en CH_4 lorsque Pd est présent, même en petite quantité.

Concernant l'association AgPt, les spectres d'absorbance obtenus ne montrent pas de présence de RPSL non plus. Néanmoins, des résultats intéressants en photo-réduction du CO_2 ont été obtenus pour l'échantillon Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2, dont les teneurs en métal mesurées par ICP-AES sont 0,18 % massique de Pt et 0,51 % d'Ag. Comme on le voit sur la figure 4.17, Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 produit 6 fois plus de CH_4 que Ag(0,6%)/TiO_2. De plus, bien que Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 produise deux fois moins de CH_4 que Pt(0,8%)/TiO_2, sa production de CH_4 reste comparable à celle obtenue avec Pt(0,4%)/TiO_2 alors que la teneur en Pt est deux fois moins importante. De plus, cette vitesse de production remarquable au vu de la teneur en platine et des performances de Ag/TiO_2 est associée à une sélectivité électronique en CH_4 élevée (97 %), supérieure à celles obtenues sur les monométalliques correspondants. Il y a donc clairement une synergie entre l'Ag et le Pt vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2. A la fin du test de Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2, nous avons relevé un léger changement de couleur par rapport au début du test que nous avons attribué à la réduction de l'Ag. Il semblerait donc, comme dans le cas des monométalliques Ag/TiO_2 (partie 3.1.1.2), que l'Ag présent dans les bimétalliques AgPt soit réduit durant le test de photo-réduction du CO_2

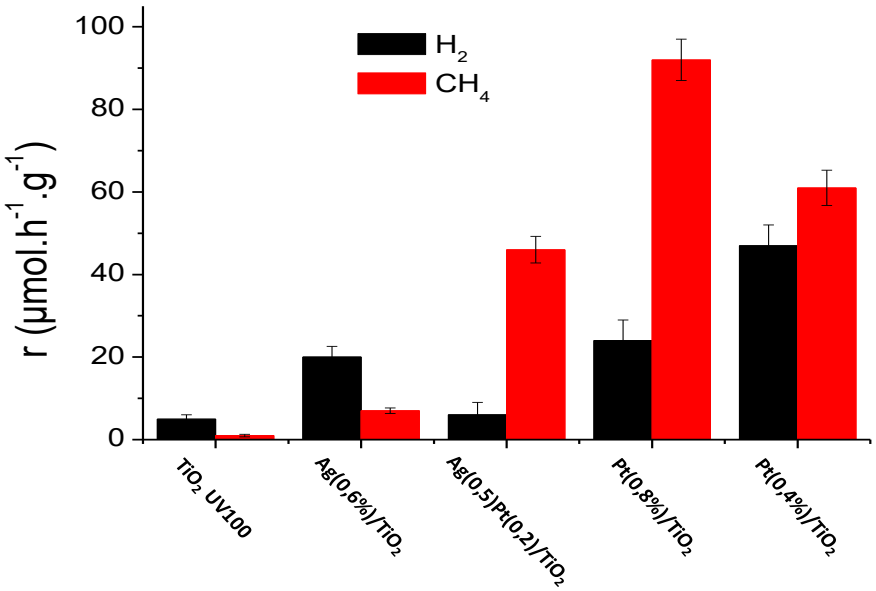


Figure 4.17 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2, Au(0,2)Cu(0,6)/TiO_2, Au(1,2%)/TiO_2, Cu(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

Cela est confirmé par l'étude des propriétés optiques de Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 après test (figure 4.18) qui montre l'apparition d'une RPSL plutôt large, centrée sur 444 nm et vraisemblablement due à l'Ag. Il est alors possible qu'il y ait superposition d'une partie de la RPSL avec le pied d'absorbance du TiO_2, ce qui pourrait induire un effet d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1) et exacerber l'absorption du semi-conducteur[10,11]. L'effet plasmonique viendrait donc renforcer le nombre de charges efficaces et donc contribuer à l'amélioration de l'activité photocatalytique observée.

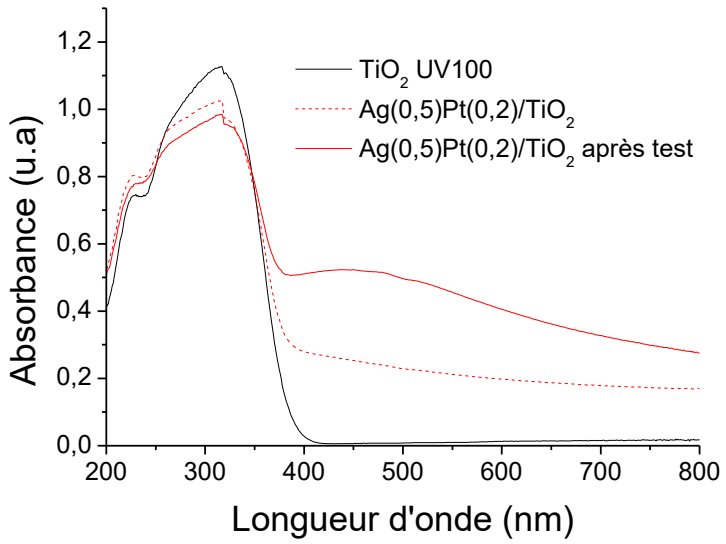


Figure 4.17 : Spectres d'absorbance UV-Visible des échantillons Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2, Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 après test et de TiO_2 UV100 seul.

4.1.4 **Conclusion**

Dans cette partie, nous avons montré que la synthèse par imprégnation-réduction simultanée, permet de préparer des matériaux M_1M_2/TiO_2 (M= Au, Pt, Pd, Cu, Ag) avec de bons rendements de dépôts (> 70 %) des couples de métaux sur TiO_2. L'étude des matériaux bimétalliques a permis de se rendre compte que les matériaux M_1M_2/TiO_2 ont beaucoup de paramètres en commun avec les matériaux monométalliques M/TiO_2 :

- La structure cristalline et la taille moyenne de cristallite du TiO_2 sont similaires pour les matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 : 100 % Anatase et des cristallites d'environ 9 nm.
- La surface BET est d'environ 300 $m^2.g^{-1}$, inférieure au 380 $m^2.g^{-1}$ du TiO_2 UV100 seul, du fait d'un blocage des pores par les nanoparticules (bi)métalliques.
- La taille moyenne des nanoparticules (bi)métalliques se situe dans la gamme 2-4 nm du fait de l'effet stabilisateur supposé de $NaBH_4$ via les ions BH_4^- et Na^+.

Concernant les propriétés optiques, des RPSL ont été mises en évidence presque exclusivement dans les couples à base d'Au mais, avec un contrôle de la position et de l'élargissement très limité. Ces résultats ne répondent donc clairement pas aux objectifs fixés sur la construction d'une RPSL large entre 400 et 500 nm. Néanmoins une RPSL prometteuse a été identifiée après le test photocatalytique du matériau Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 centrée à 444 nm. L'utilisation d'Ag semble donc être un bon moyen pour construire une RPSL répondant à nos objectifs.

Un seul type d'association semble présenter une synergie forte entre les métaux, il s'agit de l'association AuPd. Nous avons montré qu'un échantillon Au(0,5)Pd(0,5)/TiO_2 est plus performant vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 que Au(1,2%)/TiO_2 et Pd(1%)/TiO_2 ainsi que de la somme de leurs performances. Nous supposons également la présence d'une synergie dans le cas du matériau Ag(0,8)Pt(0,2)/TiO_2 qui pourrait être due à un effet plasmonique d'intensification du champ proche induit par la résonance des nanoparticules d'Ag. Finalement, cette étude des matériaux M_1M_2/TiO_2 a permis de montrer que l'association d'une petite quantité de Pt ou Pd avec un des 3 autres métaux permet de considérablement augmenter la sélectivité en CH_4. La sélectivité atteint la valeur maximale observée (> 97 %) pour les compositions Au(1)Pd(0,2) et Au(0,3)Pt(0,7).

4.2 Matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 préparés par synthèse de Turkevich suivie d'un photo-dépôt

La première approche utilisée pour la préparation de matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 n'ayant pas permis d'obtenir les propriétés optiques attendues, notamment en terme de position de la RPSL, nous avons utilisé une autre approche plus spécifique, en deux étapes. La première étape consiste à préparer un système plasmonique optimal, c'est-à-dire constitué de nanoparticules (bi)métalliques, dont la RPSL est la plus large possible dans la gamme 400-500 nm qui permettrait de couvrir une partie du pied d'absorption du TiO_2. Pour cela, l'Au et l'Ag ont été choisis car leurs RPSL sont centrées sur 530 nm[8] et 420 nm[7], respectivement. De plus, un autre type de synthèse, une synthèse de type Turkevich, a été utilisée pour tenter de mieux contrôler la structure des nanoparticules formées sur des tailles plus grandes, plus adaptées à la plasmonique. Notre stratégie repose donc sur l'association de ces deux métaux en faisant varier leurs ratios respectifs, afin d'obtenir un panel de RPSL ayant des positions variables comprises entre 420 et 530 nm. Le but est ensuite de trouver un moyen d'associer toutes les contributions des RPSL obtenues pour créer le système plasmonique optimal avec une RPSL la plus large possible. La deuxième étape de cette approche consiste à développer une technique permettant de déposer le système plasmonique optimal sur TiO_2. Dans cette partie, la synthèse des nanoparticules (bi)métalliques d'AuAg et la **construction du système plasmonique optimal appelé « système bimétallique plasmonique »** (SBP) seront tout d'abord décrites. Les matériaux SBP/P25 et SBP/UV100, composé du SBP déposé sur TiO_2 P25 ou TiO_2 UV100 seront ensuite étudiés et comparés.

4.2.1 Préparation d'un système plasmonique optimal

4.2.1.1 Suspensions Au_xAg_{1-x}

I. Préparation et propriétés optiques

Nous avons utilisé une synthèse inspirée de la synthèse de Turkevich (partie 2.1.3), afin de préparer des suspensions métalliques $Au_xAg_{(1-x)}$ de formulations variables (x représentant la fraction molaire d'Au dans le mélange Au+Ag). Dans cette synthèse, l'agent réducteur est le citrate de sodium, qui joue aussi le rôle d'agent stabilisant. De plus, une augmentation de la température est nécessaire pour réaliser la réduction car il s'agit d'un réducteur doux. La synthèse utilisée est légèrement différente de la synthèse originale de Turkevich car deux précurseurs sont utilisés (Au et Ag) et sont mélangés en même temps. Pour cette étude, il a été choisi de faire varier x (x = 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8) et ainsi de préparer **4 suspensions colloïdales : $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$.** Elles présentent une gradation de la coloration avec l'évolution des formulations comme le montre la figure 4.18, allant du jaune pour $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ au rouge pour $Au_{0,8}Ag_{0,2}$.

Figure 4.18 : Photo des suspensions $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,2}Ag_{0,8}$.

Cette différence de couleur observée est cohérente avec les fractions molaires de chaque métal présentes dans les différents composés. En effet, la résonance de plasmon de surface localisé (RPSL) de l'Ag seul se situe à 420 nm[7] et celle de l'Au seul à 530 nm[8], les nanoparticules d'Ag seules apparaissent jaunes et les nanoparticules d'Au rouges. Plus on enrichit la formulation bimétallique en Au, plus la couleur va passer du jaune au rouge.

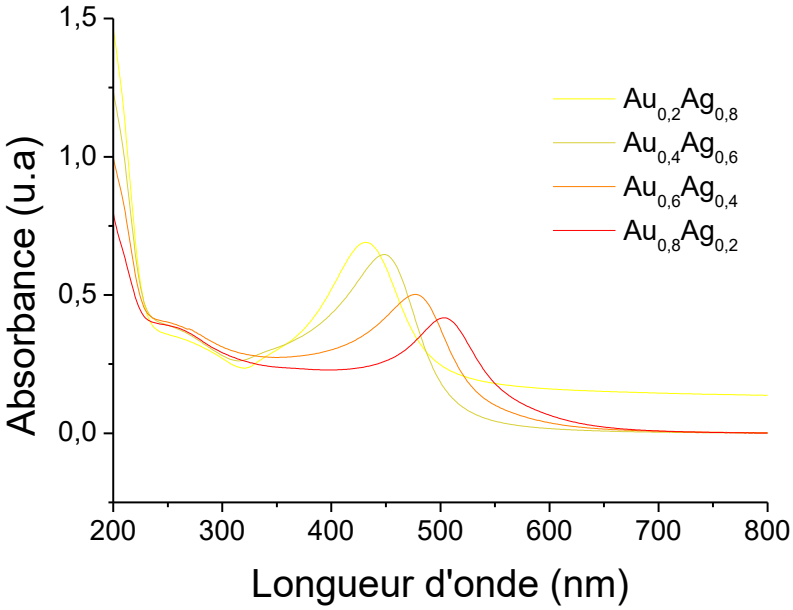


Figure 4.19 : Spectres d'absorbance UV-Visible des suspensions $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$.

La figure 4.19 représente les spectres d'absorbance UV-Visible des suspensions colloïdales bimétalliques préparées. Comme espéré, les RPSL sont centrées à 431, 449, 477, 503 nm pour $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$, respectivement, permettant de disposer d'une répartition des RPSL des suspensions bimétalliques dans la gamme 400-500 nm. Il est intéressant de constater que l'intensité des RPSL est différente pour chacune des suspensions. Elle augmente lorsque la fraction molaire en Ag augmente jusqu'à atteindre une intensité maximale

pour $Au_{0,4}Ag_{0,6}$. Cette différence d'intensité pourrait s'expliquer soit par une différence de taille des nanoparticules (bi)métalliques (plus la taille moyenne est importante, plus l'intensité de la RPSL devrait être importante[10]), soit par une intensité intrinsèque de la RPSL plus importante pour les atomes de Ag que pour ceux d'Au[11-13].

II. Propriétés structurales

Pour la préparation des suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$, les précurseurs métalliques d'Au et d'Ag sont ajoutés en même temps et sont réduits en même temps, on est donc dans le cas d'une co-réduction (ou réduction simultanée). Il a été montré que ce type de préparation favorisait les structures en alliages[1,14,15] plutôt que des structures en cœur-coquilles. Pour vérifier la structure et la taille des nanoparticules formées, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission (MET).

Trois images MET ainsi que le diagramme de distribution de tailles de la suspension $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ sont représentés sur la figure 4.20. Des micro-analyses de spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie (non présentées ici) ont été effectuées et suggèrent le caractère bimétallique des nanoparticules formées. Ces analyses indiquent une proportion Au:Ag atomique moyenne de 20:80, ce qui est en accord avec la fraction molaire visée pour cette suspension $Au_{0,2}Ag_{0,8}$. En observant les variations de contraste au seins même des nanoparticules, il semblerait que les structures sous forme d'alliages soient privilégiées. Néanmoins, des caractérisations complémentaires auraient été nécessaire afin de pouvoir l'affirmer sans ambiguïté. Sur l'image en bas à gauche, l'Ag semble avoir migré vers l'extérieur de la nanoparticule, ce qui pourrait s'expliquer par la plus faible densité surfacique d'énergie de l'Ag (1,250 $J.m^{-2}$) par rapport à l'Au (1,500 $J.m^{-2}$) (partie 1.3.1.3). Enfin, sur la dernière image MET (en bas à gauche de la figure 4.20), une couche plus claire et bien moins contrastée d'environ 5 nm d'épaisseur entourant la nanoparticule est distinguable ; elle correspond sans doute à une couche protectrice de citrate de sodium.

Concernant la taille des nanoparticules métalliques, une taille moyenne de nanoparticules bimétalliques de 47,9 ± 11,1 nm est obtenue, ce qui est cohérent avec les préparations obtenues par cette méthode pour les particules d'Au et d'Ag, avec des diamètres moyens de l'ordre 20 nm[16] et 60 nm[17] à 100 nm[18], respectivement. Cette différence de taille des nanoparticules d'Au et d'Ag préparées par la méthode de Turkevich peut être due à la différence de point de fusion, celui de l'Ag (961,8 °C)[19] étant plus bas que celui de l'Au (1064,0 °C)[19]**.** La proportion d'Ag étant prépondérante dans la formulation utilisée ici, il semble logique d'obtenir des particules d'un diamètre proche de 50 nm.

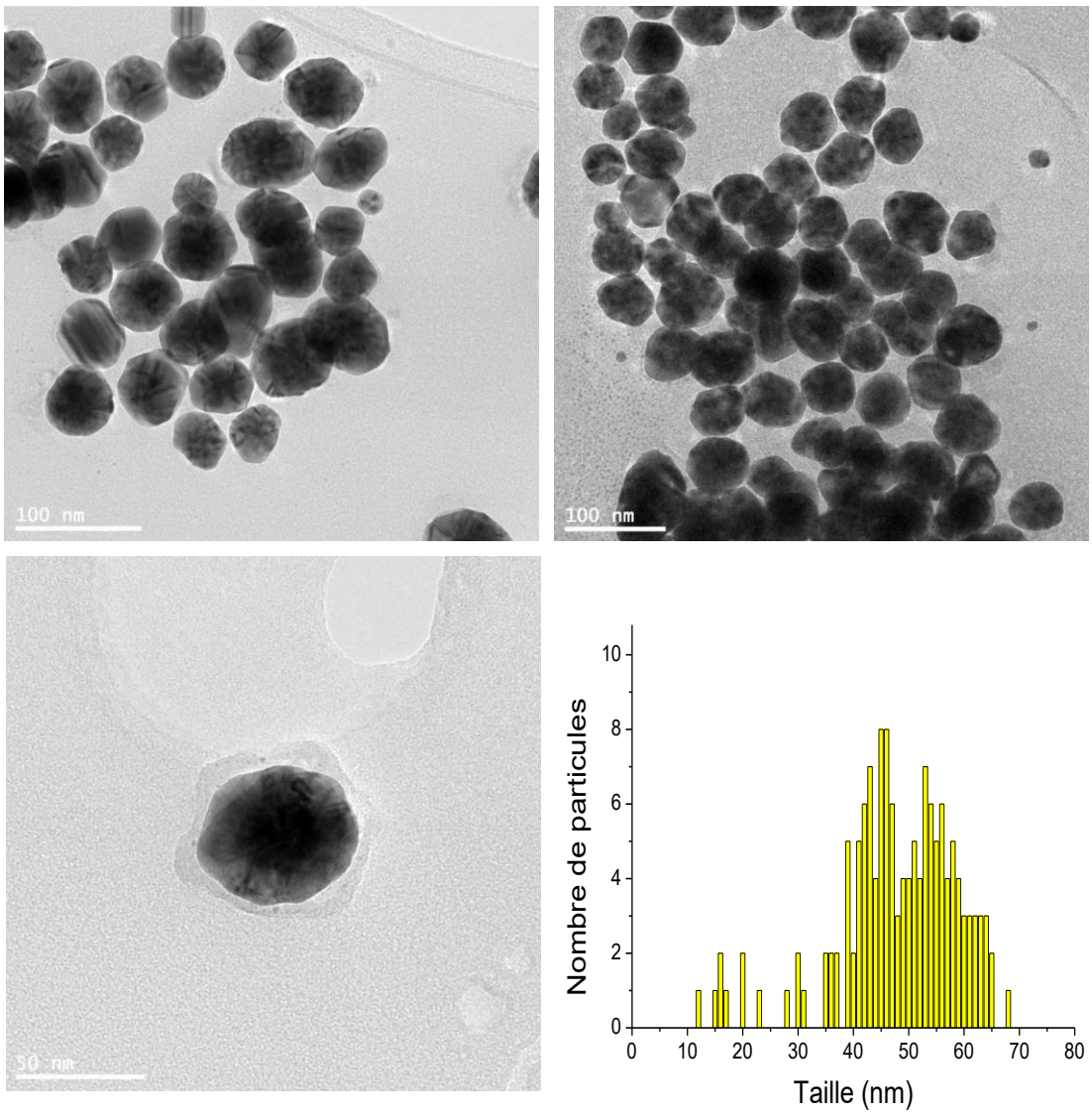


Figure 4.20 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles de nanoparticules de la suspensions $Au_{0,2}Ag_{0,8}$.

Sur les images MET de la suspension $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ présentés sur la figure 4.21, les structures bimétalliques semblent être sous forme d'alliages, sensiblement identiques à celles de l'échantillon $Au_{0,2}Ag_{0,8}$. Des micro-analyses EDS (non présentées ici) effectuées sur des nanoparticules isolées ont permis de déterminer une proportion Au:Ag atomique moyenne de 37:63 cohérente avec la fraction molaire visée pour cette suspension $Au_{0,4}Ag_{0,6}$. Concernant la taille des nanoparticules AuAg, le diagramme obtenu montre une distribution monomodale centrée sur 23 nm. La taille moyenne de nanoparticules (22,9 ± 5,0 nm) se rapproche des valeurs de la littérature (~20 nm)[16], qui s'explique par l'augmentation de la proportion en Au. La taille moyenne des nanoparticules bimétalliques de la suspension $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ reste néanmoins légèrement plus élevée que 20 nm du fait de la contribution de l'Ag qui donne lieu à des tailles moyennes plus élevées[17]. Enfin de la même façon que précédemment, l'image en haut à droit révèle une fine couche de quelques nanomètres d'épaisseur entourant les nanoparticules : elle est attribuée au citrate de sodium.

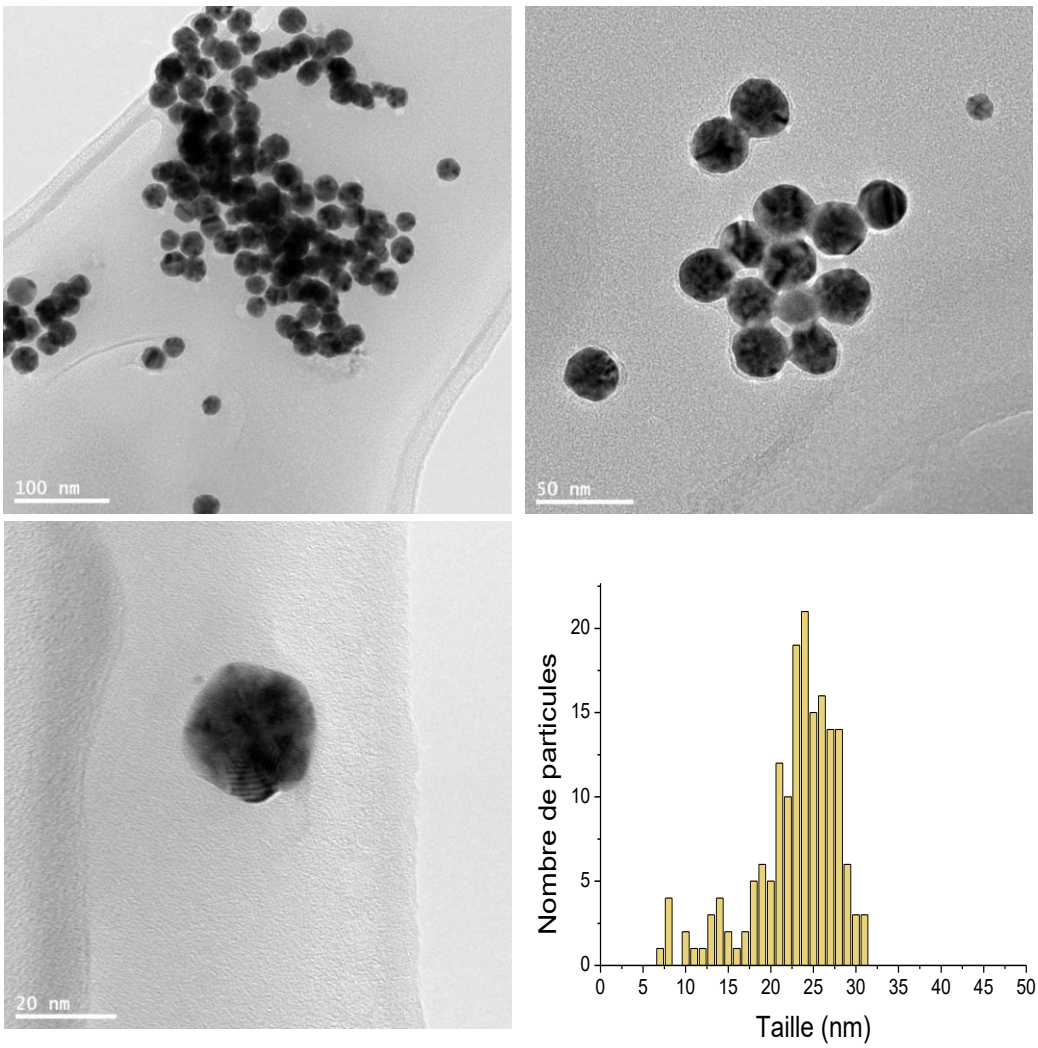


Figure 4.21 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles de nanoparticules de la suspensions $Au_{0,4}Ag_{0,6}$.

Sur les images MET de la suspension $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ présentées sur la figure 4.22, il est plus difficile de discerner la structure bimétallique des nanoparticules. Cependant, des micro-analyses de spectroscopie de rayon X à énergie dispersive (non présentées ici) sur quelques particules isolées suggèrent le caractère bimétallique des nanoparticules préparées. Néanmoins, le ratio Au:Ag atomique moyen déterminé est de de 80:20, il est donc légèrement différent de la fraction molaire visée pour la suspension $Au_{0,6}Ag_{0,4}$. Enfin, il est intéressant de remarquer, notamment sur l'image en bas à gauche de la figure 4.22 et de la même façon que pour les autres suspensions colloïdales, la couche protectrice de citrate de sodium qui entoure les nanoparticules bimétalliques. La figure 4.22 présente également le diagramme de distribution de tailles obtenu pour la suspension $Au_{0,6}Ag_{0,4}$. La distribution est plus étroite que pour les deux autres suspensions $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ et $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ et la taille moyenne de 19,3 ± 3,5 nm est également plus faible. La proportion importante d'Au dans la suspension oriente donc vraisemblablement la taille des nanoparticules.

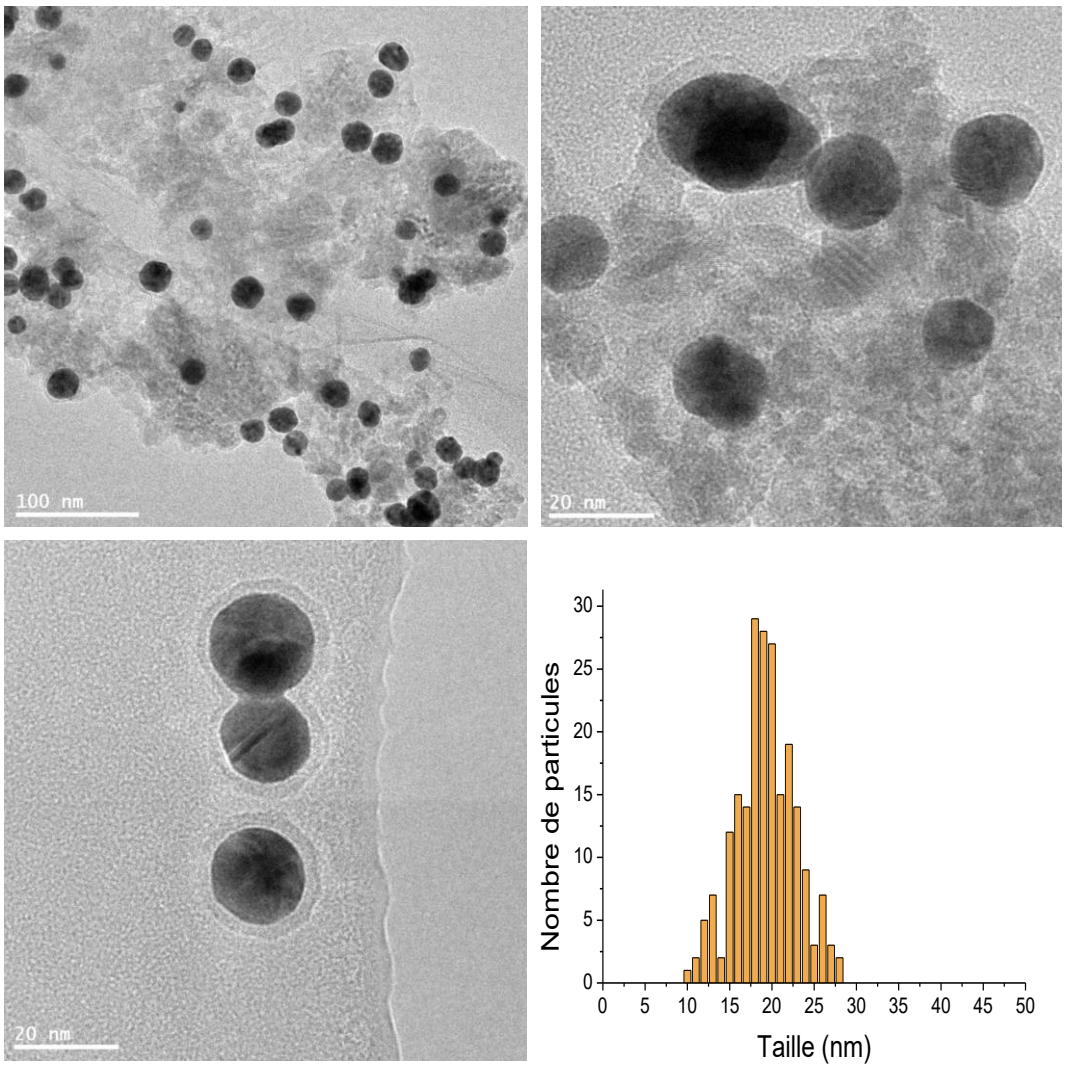


Figure 4.22 : Images MET et diagrammes de distribution de tailles de nanoparticules de la suspension $Au_{0,6}Ag_{0,4}$.

Pour conclure, le caractère bimétallique des nanoparticules d'AuAg formées et la présence majoritaire de structures en alliages, ce qui est en accord avec les considérations théoriques présentées dans la partie 4.1.1.2. Concernant la taille des nanoparticules bimétalliques, elle dépend fortement du ratio molaire Au:Ag engagé lors de la synthèse de Turkevich. Plus la fraction molaire en Au est importante, plus la taille des nanoparticules est faible et plus la distribution de tailles est étroite, comme le montre la figure 4.23 sur laquelle les barres d'erreurs (en rouge) correspondent à l'écart type de la taille des nanoparticules bimétalliques et rendent donc compte de la largeur de la distribution de taille. La taille moyenne de nanoparticules d'AuAg diminue drastiquement lorsqu'on augmente la fraction molaire en Au de 0 à 0,4 avant d'atteindre un plateau (20 nm) à partir de x = 0,6.

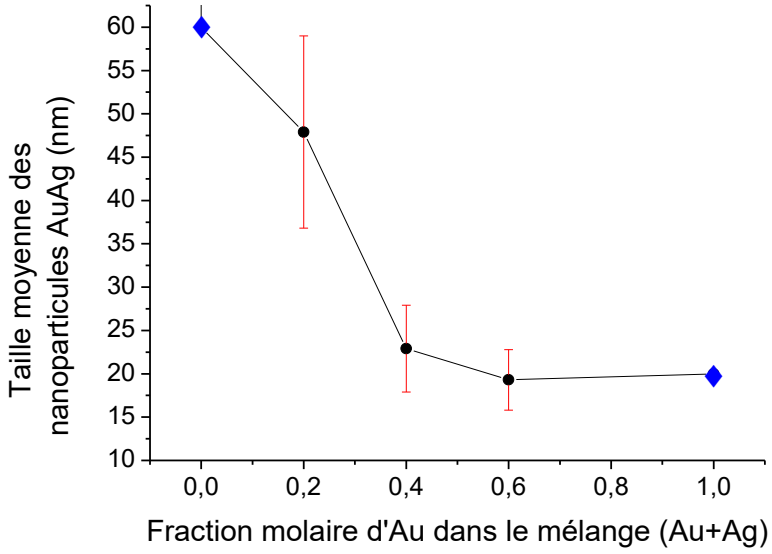


Figure 4.23 : Evolution de la taille moyenne des nanoparticules bimétalliques d'AuAg en fonction de la fraction molaire dans le mélange Au+Ag. Les symboles en bleu à x=0 et x=1 correspondent au valeurs des références [C17] et [C16], respectivement.

4.2.1.2 Elaboration d'un mélange optimal

Après avoir préparé les suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$, nous avons cherché à trouver un mélange optimal permettant de tirer profit des contributions plasmoniques de toutes les suspensions, afin d'obtenir un système final avec une RPSL la plus large et intense possible. Un premier mélange, appelé « mélange 1 », est constitué d'un équivalent volumique de chaque suspension $Au_xAg_{(1-x)}$, les proportions utilisées pour ce mélange ainsi que pour les mélange 2 et 3 sont résumées dans le tableau x. Les mélanges 1, 2 et 3 ont été réalisés en mélangeant à l'aide d'un agitateur magnétique (1000 RPM) les différentes proportions des 4 suspensions préparées, pendant 15 minutes à température ambiante et pression atmosphérique.

Tableau 4.4 : Détail des compositions en suspensions $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$ des mélanges 1, 2 et 3.

	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
$Au_{0,2}Ag_{0,8}$	1 eq *(10 mL)*	0,5 eq *(5 mL)*	0,75 eq *(7,5 mL)*
$Au_{0,4}Ag_{0,6}$	1 eq *(10 mL)*	0,5 eq *(5 mL)*	0,75 eq *(7,5 mL)*
$Au_{0,6}Ag_{0,4}$	1 eq *(10 mL)*	1,5 eq *(15 mL)*	1,25 eq *(12,5 mL)*
$Au_{0,8}Ag_{0,2}$	1 eq *(10 mL)*	1,5 eq *(15 mL)*	1,25 eq *(12,5 mL)*

Les mélanges 1, 2 et 3 présentent tous la même couleur orangée, nous avons donc analysé leurs propriétés optiques pour étudier plus en détails leurs RPSL respectives. Les spectres d'absorbance obtenus sont représentés sur la figure 4.24 et montrent des signaux similaires. On voit une RPSL large, située entre 400 et 500 nm pour les 3 mélanges, ce qui correspond à l'objectif fixé. Une partie de la contribution de la RPSL est superposée au pied d'absorption du

TiO_2, il est donc théoriquement possible de profiter d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche autour des nanoparticules bimétalliques qui pourrait exacerber l'absorption du TiO_2.

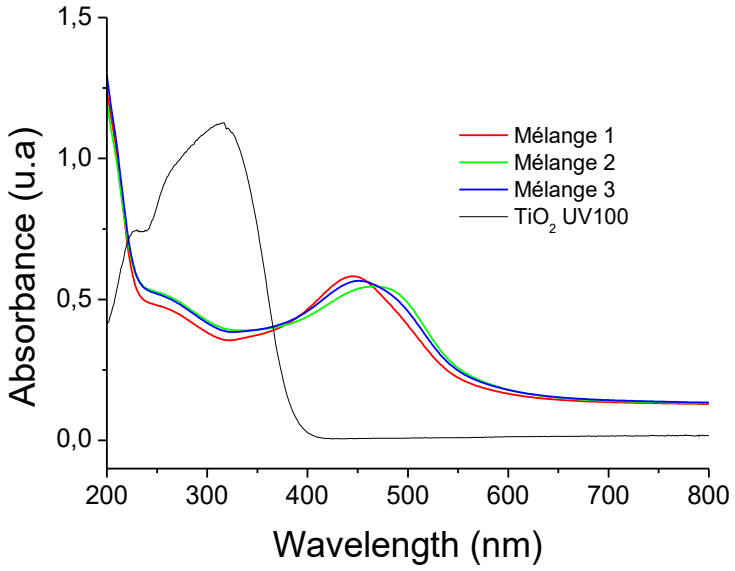


Figure 4.24 : Spectres d'absorbance UV-Visible des mélange 1, 2, 3 et de TiO_2 UV100.

Afin de sélectionner le mélange optimal, nous avons étudié plus finement les spectres d'absorbance obtenus grâce à quelques paramètres calculés sur les courbes (tableau 4.5). Tout d'abord, les RPSL sont centrées à 449, 477 et 452 nm pour les mélanges 1, 2 et 3 respectivement. Comme notre objectif est d'avoir une RPSL centrée entre 400 et 500 nm, les mélanges 1 et 3 sont les plus intéressants, le mélange 2 est trop décalé vers les grandes longueurs d'ondes. Nous nous sommes ensuite intéressés aux aires sous les courbes des RPSL des différents mélanges et, encore une fois, les mélanges 1 et 3 sont les plus intéressants avec des aires de 36,2 et 35,3, respectivement, contre 32,7 pour le mélange 2. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est un paramètre qui a également été étudié, plus elle est importante plus la RPSL du mélange est susceptible de couvrir le pied d'absorbance du TiO_2. Cela nous a permis de discriminer les mélanges 1 et 3 puisque le mélange 3 qui possède une FWHM (115,6 nm) plus importante que le mélange 2 (107,8 nm). Enfin le dernier paramètre étudié est la gamme de longueurs d'ondes sur laquelle s'étend la RPSL, on obtient des gammes de 247, 255 et 256 nm pour les mélanges 1, 2 et 3, respectivement, ce qui confirme les bonnes propriétés optiques du mélange 3.

Tableau 4.5 : Position du maximum, aire sous la courbe, largeur à mi-gautre (FWHM) et gamme d'application de la RPSL des mélanges 1, 2 et 3.

Paramètres de la RPSL	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
Maximum (nm)	**449**	477	**452**
Aire (u.a)	**36,2**	32,7	**35,3**
FWHM (nm)	107,8	112,9	**115,6**
Gamme (nm)	324-571	328-583	**323-579**

Le mélange 3 a donc été sélectionné comme étant le mélange optimal en termes de propriétés optiques, et notamment plasmonique. Sur la figure 4.25 sont résumés, les spectres d'absorbance des suspensions bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$, du mélange 3 et du TiO_2 UV100 seul. Il est intéressant de remarquer **que le mélange 3 qu'on appellera maintenant système bimétallique plasmonique (SBP)**, à une RPSL plus large que les RPSL des suspensions seules. Néanmoins, on n'obtient pas exactement la superposition pondérée par les équivalents engagés de toutes les RPSL des suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$ à l'origine du système bimétallique plasmonique.

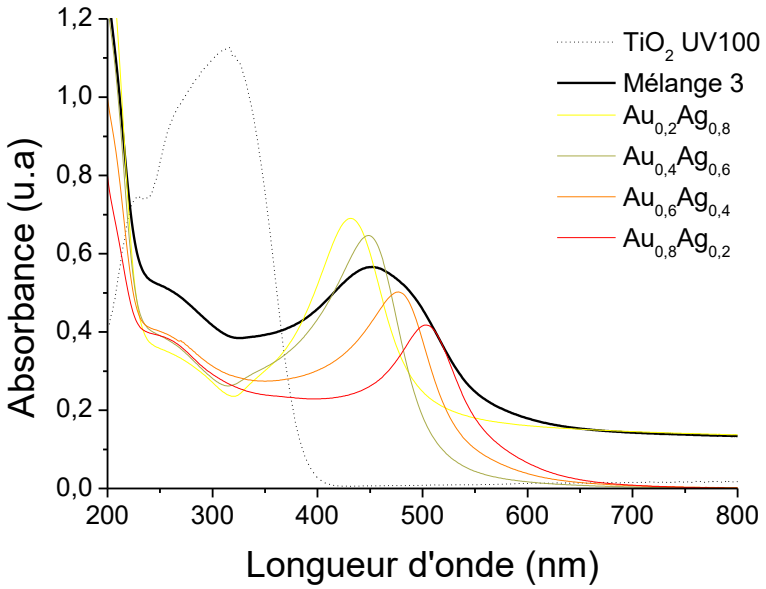


Figure 4.25 : Spectres d'absorbance UV-Visible du mélange 3, des suspensions $Au_{0,2}Ag_{0,8}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$, $Au_{0,8}Ag_{0,2}$ et de TiO_2 UV100.

Finalement, un système bimétallique plasmonique (SBP) a été mis au point avec une RPSL centrée sur 452 nm qui a été élargie au maximum en combinant différentes suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$ ayant différentes contributions plasmoniques. Un premier objetif est donc atteint, il convient maintenant d'étudier le dépôt du SBP sur TiO_2.

4.2.2 Etude du système bimétallique plasmonique (SBP) déposé sur TiO_2 P25

4.2.2.1 Préparation et propriétés des matériaux SBP/P25 et $Au_xAg_{(1-x)}$/P25

Différentes techniques ont été envisagées pour déposer le système bimétallique plasmonique SBP sur un support de TiO_2 comme le dépôt colloïdal ou encore l'imprégnation humide, mais les résultats n'ont pas été concluants. Nous avons donc élaboré un protocole de photo-dépôt (voir partie 2.1.3.2) qui a permis de déposer le SBP sur du TiO_2 P25 (Evonik, 80/20 anatase/rutile), dans un premier temps. Ce protocole n'a pas permis de déposer le SBP sur le TiO_2 UV100 utilisé durant tout ce projet de thèse, c'est la raison pour laquelle nous avons tout d'abord mené l'étude sur le TiO_2 P25. Ainsi, dans un premier temps, les propriétés optiques et structurales du matériau

SBP/P25 constitué du système bimétallique plasmonique SBP déposé sur TiO_2 P25 ont été étudiées. Le rendement de dépôt de SBP sur le TiO_2 P25 est de 85 % : pour une teneur massique en métal visée de 2 %, les analyse ICP-AES indiquent une teneur réelle de 1,7 %. Les 2 % visés étant normalement composés de 1,39 % d'Au et 0,61 % d'Ag (d'après la composition molaire), on a donc un meilleur rendement de dépôt de l'Au (93 %) que de l'Ag (65 %) qui pourrait se traduire par un moins bon dépôt des nanoparticules du SBP contenant le plus d'Ag, c'est-à-dire $Au_{0,2}Ag_{0,8}$.

Cette hypothèse a été confortée par une étude de MET (figure 4.26), et notamment par la détermination de la taille moyenne des nanoparticules dans le matériau SBP/P25. En effet, la taille moyenne obtenue est de 22,1 ± 5,0 nm et aucune nanoparticule supérieure à 34 nm n'a été observée. Or, la taille moyenne des nanoparticules pour la suspension $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ était de 47,9 ± 11,1 nm (figure 4.20), on ne retrouve donc pas de nanoparticules bimétalliques issues de cette suspension dans le matériau SBP/P25, ou peut être seulement les plus petites nanoparticules (< 34 nm). Il semblerait donc que lorsque la teneur en Ag et la taille des nanoparticules bimétalliques augmentent, le dépôt sur TiO_2 P25 par notre protocole de photo-dépôt soit moins efficace. Compte tenu de cela, on obtient une taille moyenne de nanoparticule pour SBP/P25 qui est similaire à celles obtenues pour les suspensions $Au_{0,4}Ag_{0,6}$ et $Au_{0,6}Ag_{0,4}$, ce qui indique que notre protocole de photo-dépôt n'induit pas de modification de la taille des nanoparticules d'AuAg.

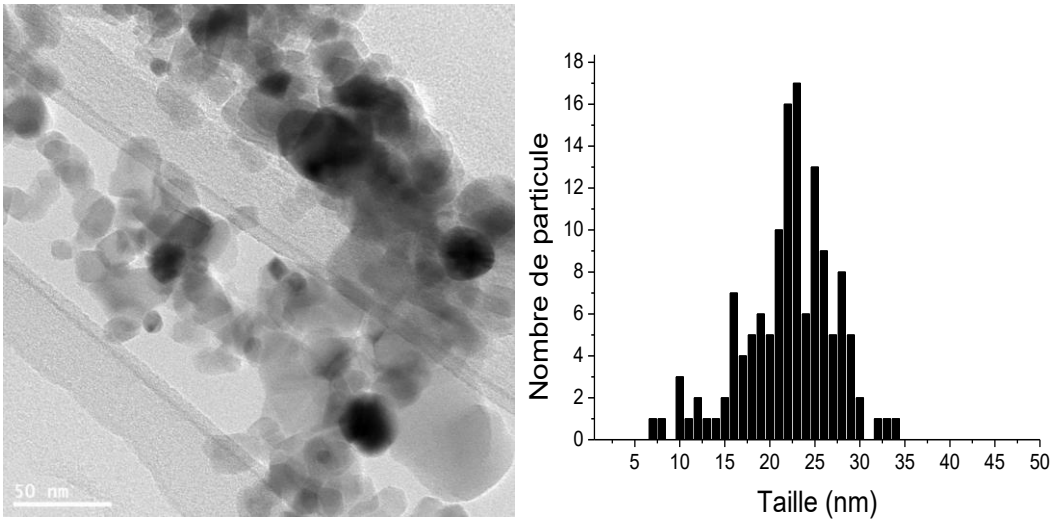


Figure 4.26 : Image MET et diagramme de distribution de tailles de nanoparticules d'AuAg de l'échantillon SBP/P25.

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 représentées sur la figure 4.27, ont permis de calculer la surface BET et le volume poreux de SBP/P25. On voit que le photo-dépôt du système bimétallique plasmonique ne modifie pas la surface BET puisqu'on détermine des surfaces BET de 52 et 55 $m^2.g^{-1}$ pour SBP/P25 et TiO_2 P25, respectivement. Cependant, on note une augmentation considérable du volume poreux pour SBP/P25 (0,51 $cm^3.g^{-1}$), qui est difficile à interpréter.

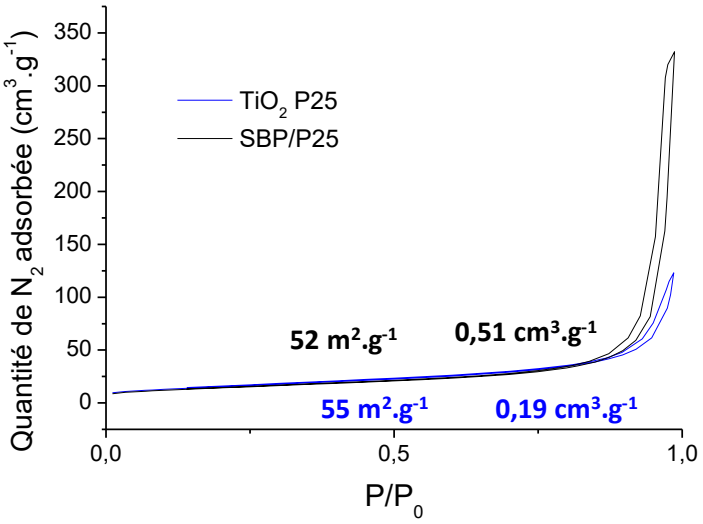


Figure 4.27 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET et volumes poreux de l'échantillons SBP/P25 et de TiO_2 P25 seul.

Les propriétés optiques ont ensuite été étudiées, le spectre d'absorbance de SBP/P25, de SBP seul et de TiO_2 P25 seul sont représentés sur la figure 4.28. La RPSL des nanoparticules bimétalliques dans le matériau SBP/P25 est visiblement décalée d'environ 60 nm vers les longueurs d'ondes plus grandes (red-shift) par rapport à la RPSL de SBP seul. La RPSL obtenue pour SBP/P25 est donc centrée sur 516 nm. Ceci s'explique par le dépôt sur TiO_2 P25 qui induit un changement drastique d'environnement pour les nanoparticules bimétalliques. On observe également l'apparition d'une contribution entre 600 et 800 nm qui pourrait être due à une oxydation partielle de l'Ag et la formation d'oxyde d'Ag ou, à une contribution des nanoparticules d'Ag anisotrope ou supérieure à 50 nm[20]. Finalement, les propriétés optiques du matériau SBP/P25 répondent aux attentes, malgré une RPSL décalée à 516 nm, la contribution plasmonique reste très large (400-600 nm) et apparait particulièrement intense.

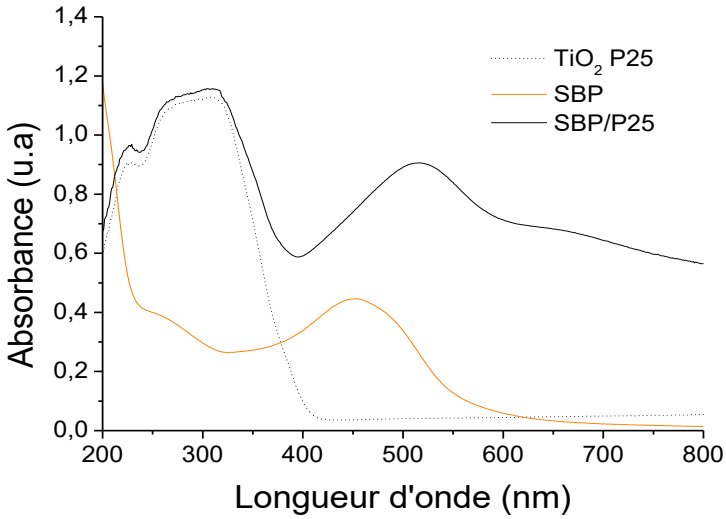


Figure 4.28 : Spectres d'absorbance UV-Visible du SBP, de SBP/P25 et de TiO_2 P25 seul.

Dans le but d'étudier l'impact du mélange optimal SBP sur l'activité photocatalytique du matériau global SBP/P25, nous avons procédé au photo-dépôt de chaque suspension AuxAg(1-x) sur TiO_2 P25 afin de préparer les matériaux $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25. Dans le cas du matériau $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25, le temps de photo-dépôt a été augmenté à 5 h au lieu de 3 h afin d'obtenir un dépôt plus efficace. Le tableau 4.6 résume les teneurs en métaux obtenues, les teneurs visées étant de 2 %. Les rendements de dépôt obtenus sont quantitatifs sur TiO_2 P25 (≥ 60 %) pour toutes les suspensions utilisées. Il est intéressant de noter que même en augmentant le temps de photo-dépôt, le rendement de dépôt de $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ sur TiO_2 P25 est le plus faible. Ceci est cohérent avec notre observation précédente concernant le dépôt moins efficace des nanoparticules bimétallique à forte teneur en Ag. Enfin, le meilleur rendement de dépôt obtenu sur TiO_2 reste le cas du dépôt du SBP, le mélange optimal, très légèrement supérieur à ceux des suspensions $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ $Au_{0,6}Ag_{0,4}$.

Tableau 4.6 : Récapitulatifs des teneurs réelles en Au et Ag, des teneurs réelles en métaux et des rendements de dépôt des échantillons $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25, $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25 et SBP/P25.

Echantillon	Teneur réelle en Au (%pds)	Teneur réelle en Ag (%pds)	Teneur réelle en métaux (%pds)	Rendement de dépôt total (%)
$Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25	0,42	0,93	1,35	67
$Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25	0,91	0,74	1,65	82
$Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25	1,24	0,43	1,67	83
$Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25	1,25	0,17	1,42	71
SBP/P25	1,28	0,40	1,68	84

Les propriétés optiques des composés $Au_xAg_{(1-x)}$/P25 préparés ont été étudiées, les spectres d'absorbance obtenus sont représentés sur la figure 4.29. Toutes les RPSL sont décalées vers des longueurs d'ondes plus grandes (red-shift) si l'on compare aux RPSL des suspensions seules. En effet, la RPSL de $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 est centrée sur 488 nm alors que la RPSL de la suspension $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ seule était centrée à 431 nm. On observe donc un décalage de 57 nm de la RPSL après dépôt sur TiO_2 P25. Pour $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25 les RPSL sont centrées à 505, 529 et 543 nm, respectivement, alors que pour les suspensions $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$ et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$ les RPSL étaient à 449, 477 et 503 nm, respectivement. On observe des décalages de 56, 52 et 40 nm pour $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25, respectivement. Il semblerait donc que plus la RPSL de la suspension initiale soit située dans les grandes longueurs d'onde, moins son décalage lors du dépôt sur TiO_2 P25 est important, comme dans le cas de SBP/P25 où un décalage de la RPSL d'environ 60 nm avait déjà été observé. Les décalages observés ici sont dus au changement drastique d'environnement des nanoparticules bimétalliques lors de leur mise en contact avec TiO_2 P25.

Il est intéressant de remarquer que la RPSL de SBP/P25, est plus large et plus intense que les RPSL des matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25. Cela contribue à accentuer la différence de largeur entre les RPSL, celle du matériau SBP/P25 semble englober toutes celles des matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25. Il est également intéressant de remarquer que l'absorbance au-delà de 600 nm qui avait été observée pour SBP/P25 est également observable dans les cas des échantillons $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 et $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25, c'est-à-dire pour les échantillons contenant le plus d'Ag. Il semblerait donc bien que ce signal soit dû à l'Ag et pourrait correspondre, soit à une oxydation partielle de l'Ag dans ces composés, soit à une contribution plasmonique anisotropique[20]. On a donc finalement réussi à construire un matériau avec une RPSL élargie, fruit du mélange de différentes suspensions de nanoparticules bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$, s'exprimant entre 400 et 600 nm, centrée à 516 nm et relativement intense.

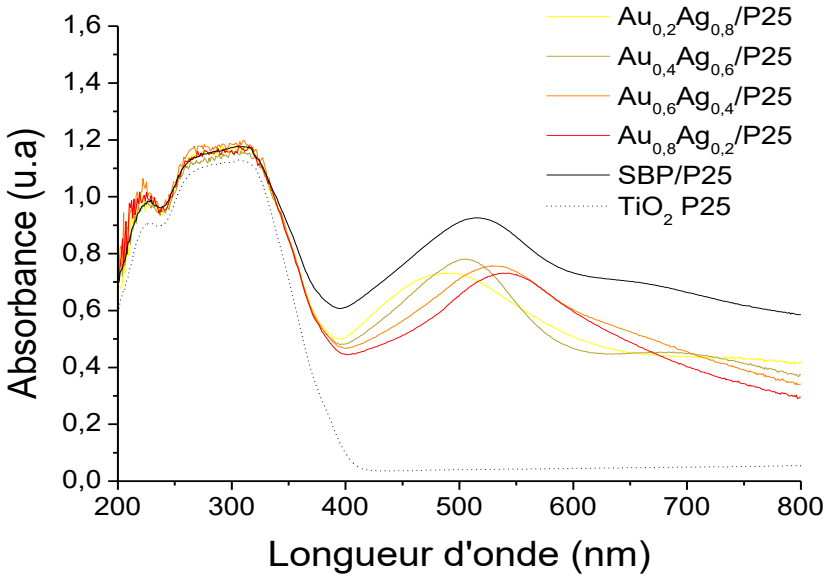


Figure 4.29 : Spectres d'absorbance UV-Visible des échantillons $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25, $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25, SBP/P25 et de TiO_2 P25 seul.

4.2.2.2 Performance photocatalytiques du système SBP/P25

Le matériau SBP/P25 ainsi que les autres matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25 préparés dans cette étude ont été testés en photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation solaire, selon les conditions décrites dans la partie 2.3.2. La production électronique ($\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$) et la sélectivité électronique en CH_4 des échantillons étudiés ont tout d'abord été évalués et représentés sur la figure 4.30. Comme attendu, tous les matériaux contenant des métaux génèrent plus d'électrons utiles à la catalyse que le TiO_2 P25 seul. L'échantillon SBP/P25 révèle, quant à lui, une production électronique de 155 $\mu mol_{e-}.h^{-1}.g^{-1}$, au moins 4 fois supérieure à tous les autres échantillons étudiés, ce qui peut s'expliquer par une RPSL plus large et plus intense. En effet, il y a superposition entre la RPSL du SBP construit et l'absorbance du TiO_2 P25, il est donc possible de bénéficier d'un effet d'intensification du champ proche lors de la résonance des nanoparticules bimétalliques qui exacerbent l'absorption du TiO_2[21,22]. De plus la RPSL étant plus intense que les RPSL des composés $Au_xAg_{(1-x)}$, cet effet serait d'autant plus important. Le SBP/P25 présente également une sélectivité électronique en CH_4 très élevée (96%) par rapport aux autres échantillons de la série. On

peut supposer que l'exacerbation de l'absorption du TiO_2 permet de créer beaucoup plus de charges disponibles pour réaliser la réduction du CO_2 nécessitant 8 électrons, soit 4 fois plus que la formation de H_2. En d'autres termes, l'effet plasmonique d'intensification du champ proche favoriserait les réactions multiélectroniques.

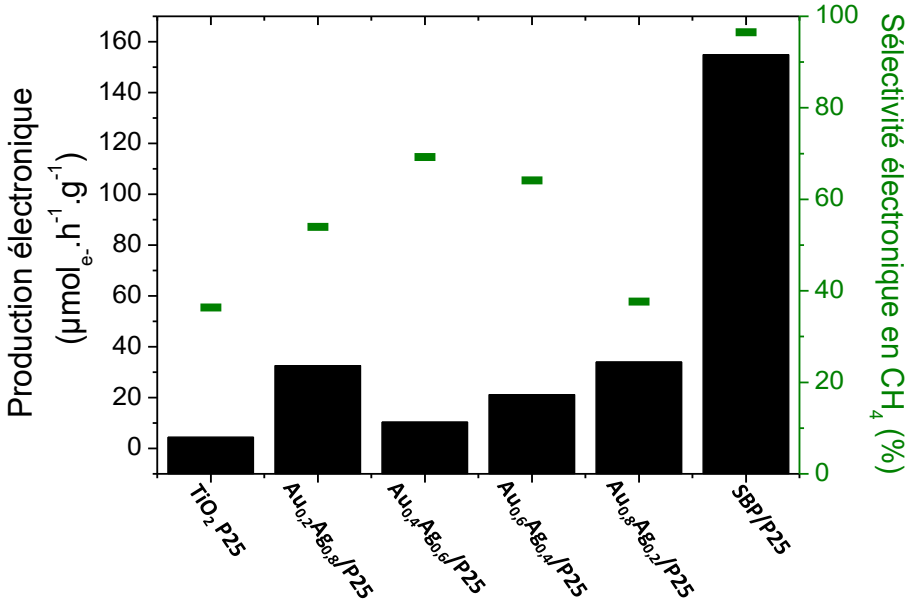


Figure 4.30 : Production électronique moyenne et de la sélectivité électronique moyenne en CH_4 sur 10 h de test des échantillons $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25, $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25, SBP/P25 et de TiO_2 P25 seul.

Pour les matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25, on remarque que la production électronique diminue avec la fraction molaire en Au dans un premier temps, puis augmente à nouveau. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour l'échantillon $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25, on pourrait avoir un effet plasmonique d'intensification du champ proche qui est cependant moins important que pour SBP/P25. La baisse de production pour $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 peut ensuite s'expliquer par le déplacement de la RPSL vers les longueurs d'ondes plus grandes, ce qui implique un recouvrement moindre avec l'absorbance du TiO_2 P25 et donc un effet plasmonique limité. La ré-augmentation de la production électronique pour les échantillons $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25 n'est probablement pas due à un effet plasmonique puisque la RPSL est encore plus déplacée, mais cela peut s'expliquer par le fait que l'Au devient prépondérant. En effet, l'Au possède un travail de sortie supérieur à celui de l'Ag, ce qui induit un meilleur effet de « trappe à électrons » et donc une meilleure séparation des charges au sein du semi-conducteur. Pour la sélectivité électronique en CH_4, on observe le comportement inverse, elle augmente avec la fraction molaire dans un premier temps, puis diminue ensuite jusqu'à atteindre une sélectivité électronique similaire au TiO_2 P25 pour l'échantillon $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25. La présence d'Ag, et l'éventuel effet plasmonique d'intensification du champ proche semble donc favoriser la production de CH_4 dans une certaine mesure, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour SBP/P25.

Les vitesses de production moyenne de CH_4 et de H_2 obtenues sont présentées sur la figure 4.31. Les deux meilleures productions de H_2 sont enregistrées pour les matériaux $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25 (10,6 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 (7,5 µmol.h^{-1}.g^{-1}), soit les deux extrêmes de notre série de matériaux. Elle est ensuite plus faible, pour les matériaux $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 (1,6 µmol.h^{-1}.g^{-1}), $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 (3,8 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et SBP/P25 (3,6 µmol.h^{-1}.g^{-1}). Il semblerait donc que les nanoparticules bimétalliques composées d'un ratio Au:Ag se rapprochant de l'équilibre forment moins de H_2 que les nanoparticules bimétalliques composées en majorité d'Au ou d'Ag. Concernant la production de CH_4, les matériaux $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 (2,2 µmol.h-1.g-1), $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25 (1,7 µmol.h-1.g-1) et $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25 (1,6 µmol.h^{-1}.g^{-1}) sont environ 10 fois plus performants que le TiO_2 P25 seul. Néanmoins, c'est l'échantillon SBP/P25 qui enregistre la plus forte production moyenne de CH_4, soit 18,7 µmol.h^{-1}.g^{-1}, ce qui représente plus de 90 fois la production enregistrée pour TiO_2 P25 seul. Il semblerait donc qu'une plus large RPSL conduise à une amélioration de la production en CH_4. Ceci semble être confirmé avec l'échantillon, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 qui produit 0,9 µmol.h^{-1}.g^{-1} de CH_4, soit environ 2 fois moins que les autres composés $Au_xAg_{(1-x)}$/P25. Si l'on regarde attentivement les spectres d'absorbance (figure 4.29), on remarque que cet échantillon possède la RPSL la moins large de notre série. Il est donc clair que les caractéristiques de la RPSL jouent un rôle sur les performances photocatalytiques et la sélectivité de nos matériaux vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 en présence d'H_2O sous irradiation solaire (300-900 nm).

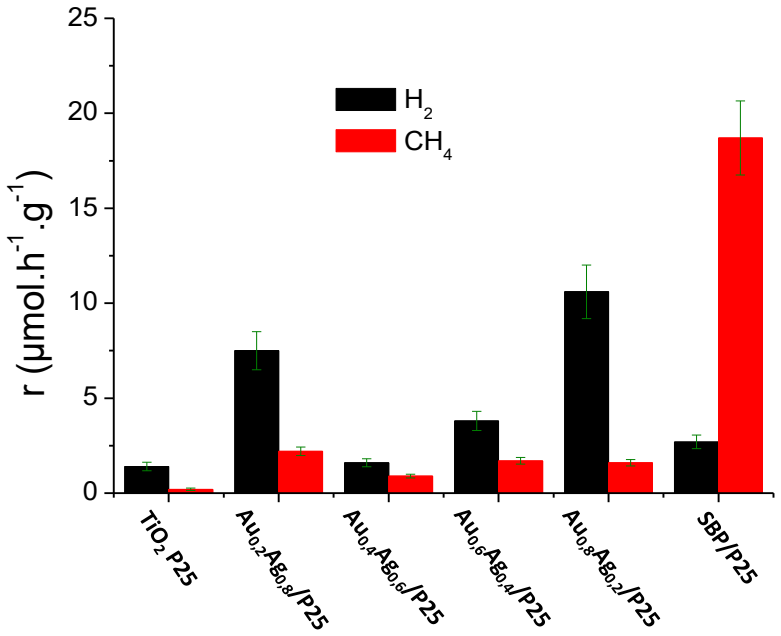


Figure 4.31 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons $Au_{0,2}Ag_{0,8}$/P25 $Au_{0,4}Ag_{0,6}$/P25 $Au_{0,6}Ag_{0,4}$/P25, $Au_{0,8}Ag_{0,2}$/P25, SBP/P25 et de TiO_2 P25 seul.

Finalement, les résultats montrent que le matériau SBP/P25, dont la RPSL a été élargie en utilisant la contribution de nanoparticules bimétalliques AuAg avec différentes compositions, est bien plus performant et sélectif en CH_4 que le TiO_2 P25 seul ou les matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25 dont les RPSL sont moins larges. La RPSL de

SBP/P25 a été construite de manière à ce qu'elle soit, en partie au moins, superposée à l'absorbance du TiO_2 P25. A ce stade, on peut donc supposer que la très bonne activité de SBP/P25 soit due à un effet plasmonique d'intensification qui permettrait d'exacerber l'absorption du TiO_2[21,22,27]. Néanmoins, pour vérifier cette hypothèse il faudrait réaliser un spectre d'action de SBP/P25, c'est-à-dire étudier son activité photocatalytique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. En effet, si l'activité augmente dans la gamme de longueurs d'ondes de recouvrement entre la RPSL de SBP/P25 et l'absorbance du TiO_2, l'hypothèse sera alors validée.

4.2.3 Etude du système photocatalytique global constitué du système plasmonique déposé sur TiO_2 UV100

Après avoir réussi à déposer le système plasmonique bimétallique (SBP) sur le TiO_2 P25, qui n'est pas le semi-conducteur de référence utilisé pour ce projet de thèse, nous avons voulu le déposer sur le TiO_2 UV100. Dans cette partie, on abordera en premier lieu l'intérêt de déposer le SBP sur TiO_2 UV100 par rapport au TiO_2 P25 dans le cadre de la photo-réduction du CO_2. On s'attachera ensuite à résumer brièvement la préparation et présenter les propriétés du matériau SBP/UV100, composé du SBP photo-déposé sur TiO_2 UV100. Enfin, on étudiera ensuite ses propriétés photocatalytiques.

4.2.3.1 TiO_2 P25 vs TiO_2 UV100

Malgré les difficultés auxquelles nous avons fait face pour déposer le SBP sur le TiO_2 UV100, nous avons persisté pour développer un protocole de dépôt convenable. En effet, outre le fait que le TiO_2 UV100 est notre semi-conducteur de référence pour ce projet de thèse, il est également plus performant que le TiO_2 P25 vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300 – 900 nm) (figure 4.32). Le TiO_2 UV100 produit 5,0 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ de H_2 et 1,0 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ de CH_4, soit 5 fois plus que le TiO_2 P25 (1,4 $\mu mol_{H2}.h^{-1}.g^{-1}$ et 0,2 $\mu mol_{CH4}.h^{-1}.g^{-1}$).

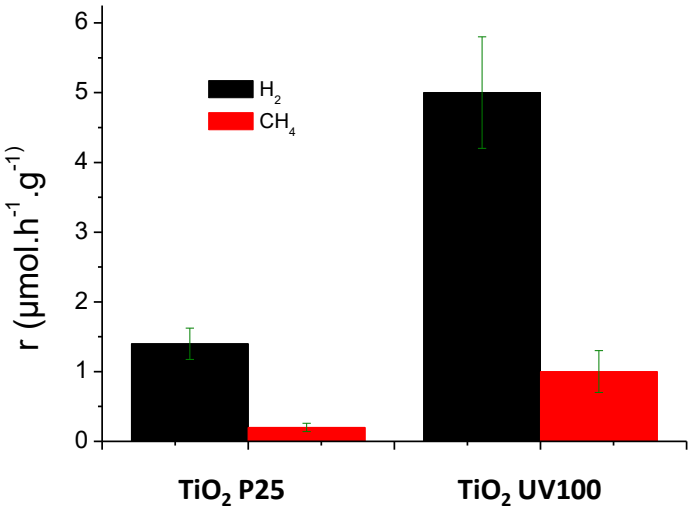


Figure 4.32 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test de TiO_2 UV100 et de TiO_2 P25.

Pour expliquer cette différence d'activité photocatalytique, il convient d'étudier plus en détails les caractéristiques de chacun des deux types de TiO_2. En s'intéressant aux propriétés optiques, on voit sur les spectres d'absorbance tracés sur la figure 4.33, une première différence entre le TiO_2 UV100 et le TiO_2 P25. En effet, le pied d'absorption du TiO_2 UV100 va jusqu'à 410 nm alors que celui du TiO_2 P25 va jusqu'à 425 nm. Ceci s'explique par la différence de composition cristalline : le TiO_2 UV100 est composé uniquement de phase cristalline anatase alors que le TiO_2 P25 est composé de 80% de phase anatase et de 20% de phase rutile. La phase rutile présentant une bande interdite plus faible, le TiO_2 P25 à une bande interdite de 3,0 eV[23] alors que celle du TiO_2 UV100 est de 3,2 eV[23], et absorbe donc une gamme de longueurs d'onde plus avancée dans le visible. Néanmoins, même si sa gamme d'absorption est légèrement plus faible que celle du TiO_2 P25, le TiO_2 UV100 reste plus performant. La différence de gamme d'absorption ne semble donc pas être le paramètre déterminant ici pour expliquer l'écart d'activité.

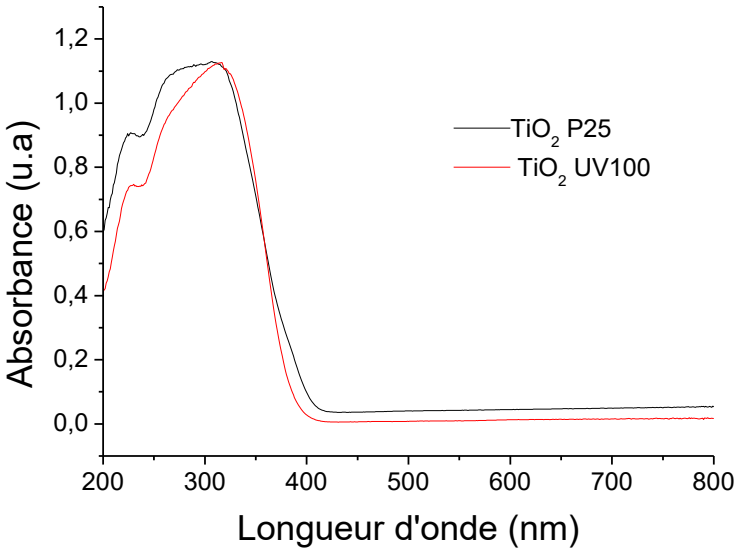


Figure 4.33 : Spectres d'absorbance UV-Visible de TiO_2 UV100 et de TiO_2 P25.

Nous nous sommes donc intéressés aux paramètres structuraux et nous avons tracé les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 du TiO_2 P25 que nous avons comparé à celles obtenues pour le TiO_2 UV100 (figure 4.34). Les surfaces BET ainsi que les volumes poreux ont été calculés via ces isothermes et, montrent des différences non négligeables entre le deux TiO_2 étudiés. En effet, la surface BET du TiO_2 UV100 (380 $m^2.g^{-1}$) est presque 7 fois plus importante que celle du TiO_2 P25 (55 $m^2.g^{-1}$). Il possède également un volume poreux (0,40 $cm^3.g^{-1}$) deux fois plus important que le TiO_2 P25 (0,19 $cm^3.g^{-1}$). Le TiO_2 UV100 a donc une surface accessible beaucoup plus importante et donc une capacité d'adsorption de molécules nettement supérieure au TiO_2 P25. Une meilleure capacité d'adsorption permet d'adsorber plus efficacement les molécules d'H_2O et de CO_2 lors de la photo-réduction du CO_2. Avec plus de molécules adsorbées et dans le cas d'un apport en charge suffisant, le TiO_2 UV100 pourrait ainsi réaliser plus de réactions dans la gamme des longueurs d'onde d'irradiation, ce qui expliquerait donc que son activité photocatalytique puisse être 5 fois supérieure à celle du TiO_2 P25.

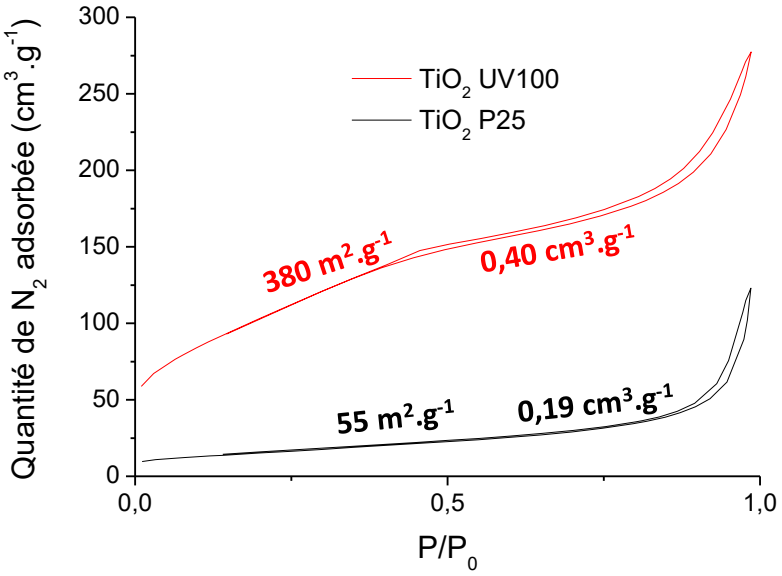


Figure 4.34 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET et volumes poreux TiO_2 UV100 et de TiO_2 P25.

4.2.3.2 Préparation et propriétés du système global SBP/UV100

Le protocole de photo-dépôt utilisé pour préparer SBP/P25 n'était pas du tout efficace dans le cas du TiO_2 UV100, les rendements de dépôts obtenus sont pratiquement nuls. Nous avons donc optimisé le protocole de photo-dépôt, en augmentant le temps d'irradiation à 15 h 30 et en ajoutant MeOH comme agent sacrificiel, les détails du protocole sont résumés dans la partie 2.1.3.2 (II). Les teneurs en Ag et Au mesurées par ICP-AES ainsi que les rendements de dépôts obtenus grâce à ce protocole sont résumés dans le tableau 4.7. Des rendements de dépôt de 50 % pour l'Au et de 44 % pour l'Ag ont été obtenus, ce qui donne un rendement total en métal de 48 %. Pour une teneur de 2 % massique visée, on dépose donc 0,69 % d'Au et 0,27 % d'Ag. Ce protocole de photo-dépôt utilisé pour préparer SBP/UV100 n'est donc pas encore optimal puisqu'il ne permet de déposer que la moitié de la teneur visée, cependant, ces travaux ayant été effectués en fin de thèse, il n'a pas été possible d'y consacrer plus de temps.

Tableau 4.7 : Récapitulatifs des teneurs réelles en Au et Ag, des teneurs totales en métaux et des rendements de dépôt détaillés de l'échantillons SBP/UV100.

	Teneur réelle en Au (%pds)	Teneur réelle en Ag (%pds)	Teneur totale en métaux (%pds)	Rendement de dépôt (%)		
				Au	Ag	Total
SBP/UV100	0,69	0,27	0,96	50	44	48

Les propriétés optiques du matériau SBP/UV100 ont ensuite été étudiées afin de les comparer avec celles obtenues pour SBP/P25. Le spectre d'absorbance de SBP/UV100 est représenté par la courbe en pointillé bleu sur la figure 4.35, on voit la présence d'une RPSL peu intense et pas très large, centrée à 474 nm. Le très faible signal

obtenu nous a laissé penser que le temps de photo-dépôt pourrait avoir contribué à l'oxydation partielle de l'Ag dans les nanoparticules bimétalliques AuAg donnant lieu à un écrantage de la RPSL. Nous avons donc décidé d'effectuer un traitement thermique réducteur (sous H_2) sur SBP/UV100 selon le protocole décrit dans la partie 2.1.4.3. Le matériau obtenu après traitement thermique sous H_2 est nommé SBP/UV100(H_2). Sur le spectre d'absorbance de SBP/UV100(H_2), on distingue une RPSL 2 fois plus intense, plus large et centrée à 493 nm. On observe donc un décalage d'environ 20 nm de la RPSL vers des longueurs d'ondes plus grandes entre SBP/UV100 et SBP/UV100(H_2). En comparant les propriétés optiques de SBP/P25 et SBP/UV100(H_2), on remarque tout d'abord que la RPSL de SBP/UV100(H_2) est aussi large mais beaucoup moins intense que celle de SBP/P25, ce qui est surement due à la différence de teneur en métaux. De plus la RPSL de SBP/UV100(H_2) est centrée sur une longueur d'onde plus faible (474 nm) que pour SBP/P25 (516 nm), ce qui est un point positif car nous avions pour objectif de construire une RPSL large centrée entre 400 et 500 nm.

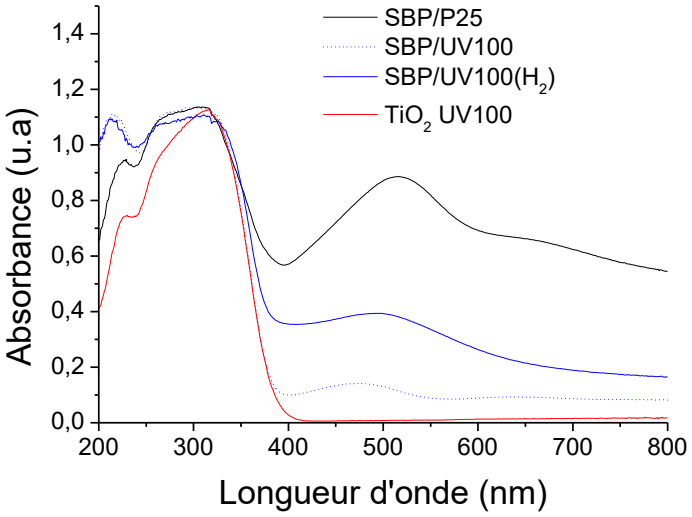


Figure 4.35 : Spectres d'absorbance UV-Visible de SBP/P25, SBP/UV100, SBP/UV100(H_2) et de TiO_2 UV100.

Finalement, nous avons réussi à déposer le système plasmonique bimétallique SBP sur le TiO_2 UV100 et à préparer le matériau final SBP/UV100(H2) qui possède une RPSL large centrée à 474 nm mais qui reste néanmoins plus de deux fois moins intense que celle obtenue pour SBP/P25. Ces résultats sont arrivés en toute fin de thèse : c'est la raison pour laquelle, il n'a pas été possible de réaliser des caractérisations physico-chimiques plus détaillées de ce système.

4.2.3.3 Performances photocatalytiques de SBP/UV100(H_2)

L'échantillon SBP/UV10(H_2) a ensuite été testé en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) et en présence d'eau, selon le protocole décrit dans la 2.3.2, et ses performances photocatalytiques ont été comparées à celles de SBP/P25 et TiO_2 UV100. La production électronique ainsi que la sélectivité électronique en CH_4 sont représentées sur la figure 4.36. La production électronique de SBP/UV100(H_2) est clairement supérieure à

celle du TiO_2 UV100 (x10) du fait de sa production de CH_4 beaucoup plus importante, il possède donc également une sélectivité électronique en CH_4 de 94 %, 2 fois supérieure à celle du TiO_2 UV100 (44 %). Il est donc évident que l'ajout du système bimétallique plasmonique SBP sur TiO_2 UV100 induise une amélioration de l'activité photocatalytique et notamment de la photo-réduction du CO_2.

Cette amélioration est due aux effets pouvant être induits par les nanoparticules bimétalliques AuAg comme l'effet de trappe à électrons, de co-catalyse ou des effets plasmoniques. Néanmoins, nous avons montré dans l'étude des matériaux monométalliques Au/TiO_2 que lorsque la taille des nanoparticules d'Au augmente de 3 à 15 nm à iso-teneur en Au, la production de CH_4 est divisée par deux (partie 3.1.3.2). Nous avons conclu de cette étude que cette baisse de l'activité photocatalytique était due à la diminution de la densité de nanoparticules d'Au à la surface du TiO_2, ce qui entrainerait une diminution de l'effet de « trappe à électrons ». En effet, moins il y a de nanoparticules métalliques en surface, moins il y a d'interfaces de contact M-TiO_2 et donc de barrières de Schottky crées. Dans le cas de SBP/UV100(H_2), la taille moyenne des nanoparticules bimétalliques AuAg étant supérieure ou égale à 22 nm, l'effet de « trappe à électrons » n'est pas optimal et ne peut pas justifier à lui seul l'amélioration de l'activité photocatalytique. Etant donné que la RPSL du matériau SBP/UV100(H_2) coïncide, en partie, avec l'absorption du TiO_2, nous pouvons logiquement supposer la présence d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche qui permettrait d'exacerber l'absorption de photons du semi-conducteur[21,22, 26] (partie 1.2.2.1). D'autant plus que, dans la littérature, il est reporté que plus la taille des nanoparticules métalliques est importante, plus les effets plasmoniques sont intenses[24]. Il semblerait donc que les très bonnes performances de SBP/UV100(H_2) en photo-réduction du CO_2 soient, au moins en partie, dues à un effet plasmonique d'intensification du champ. Pour expliquer la très bonne sélectivité en CH_4, on peut supposer que la RPSL des nanoparticules bimétalliques AuAg induisent une meilleure adsorption du CO_2, comme cela a déjà été montré pour d'autres réactions[25] ou, que l'exacerbation des performances du TiO_2 favorise les réactions multiélectroniques.

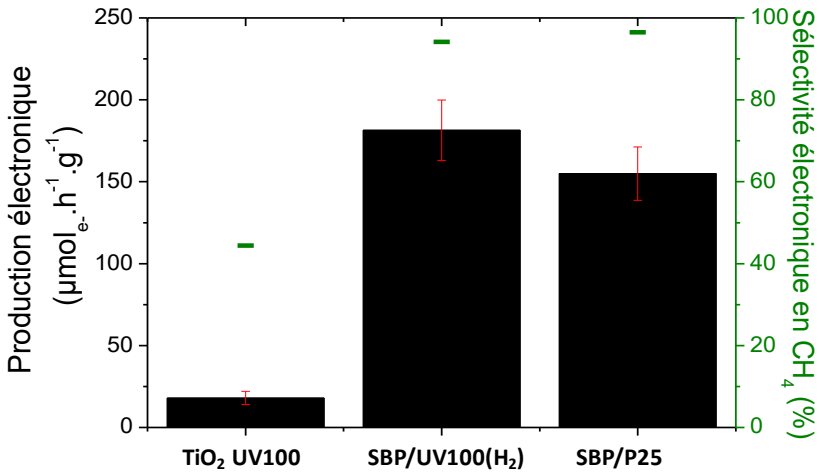


Figure 4.36 : Production électronique moyenne et sélectivité électronique moyenne en CH_4 sur 10 h de test des échantillons SBP/P25, SBP/UV100(H_2) et de TiO_2 UV100.

Si l'on compare maintenant les échantillons SBP/UV100(H_2) et SBP/P25, on voit dans un premier temps que les sélectivités électroniques en CH_4 sont similaires. Aucune sélectivité aussi élevée n'a été relevée dans le cas des matériaux monométalliques Au/TiO_2 pour lesquels un effet plasmonique d'intensification du champ proche n'est pas possible du fait des caractéristiques de la RPSL. Cela sous-entend que le même effet, favorisant la production de CH_4, est mis en jeu dans les matériaux SBP/UV100(H_2) et SBP/P25 et, qu'il pourrait s'agir d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche. Nous pouvons également remarquer que les productions électroniques de SBP/UV100(H_2) et SBP/P25 sont similaires. Ceci est intéressant dans le sens où les teneurs en métaux sont vraiment différentes dans les deux matériaux. En effet, comme le rappel le tableau 4.8, la teneur en métal total est de 0,96 % massique pour SBP/UV100(H_2) et de 1,68 % pour SBP/P25, soit presque un facteur 2 de différence. Malgré sa RPSL moins intense et sa teneur en métaux moins importante, SBP/UV100(H_2) possède les mêmes performances que SBP/P25 en photo-réduction du CO_2. Ceci peut s'expliquer par le fait que les performances du TiO_2 UV100 sont initialement 5 fois supérieures à celle de TiO_2 P25 du fait d'une plus grande surface BET ou par un optimum de teneur comme cela a été observé pour les monométalliques.

Tableau 4.8 : Récapitulatifs des teneurs réelles en Au et Ag et de leurs sommes, pour les échantillons SBP/UV100(H_2) et SBP/P25.

	Teneur en Au mesurée (%)	Teneur en Ag mesurée (%)	Teneur en métal totale (%)
SBP/P25	1,28	0,40	1,68
SBP/UV100(H_2)	0,69	0,27	0,96

Les productions de H_2 et de CH_4, présentées sur la figure 4.37, montrent que les productions de H_2 pour SBP/UV100(H2) (5,9 µmol.h^{-1}.g^{-1}) et pour TiO_2 UV100 (5,0 µmol.h^{-1}.g^{-1}) sont comparables. Cependant, SBP/UV100 montre une production moyenne de CH_4 sur 10 h de test de 21,2 µmol.h^{-1}.h^{-1}, c'est donc plus de 20 fois supérieur à celle du TiO_2 UV100 (1,0 µmol.h^{-1}.g^{-1}). Si l'on compare SBP/UV100(H_2) à SBP/P25, on voit que les résultats obtenus concernant les productions de CH_4 sont comparables, notamment en tenant compte de la marge d'erreur. De plus, la production de H_2 (2,7 µmol.h^{-1}.g^{-1}) de SBP/P25 est légèrement plus faible que celle de SBP/UV100(H_2).

Finalement, cette étude montre que le matériau SBP/UV100(H_2) possède une RPSL élargie dans la gamme de longueur d'onde désirée (400-500 nm) avec le système bimétallique plasmonique SBP. Grâce à l'étude de ses performances en photo-réduction du CO_2 dans nos conditions, on peut donc supposer que la très bonne activité obtenue soit, comme dans le cas de SBP/P25, due à un effet plasmonique d'intensification qui permettrait d'exacerber l'absorption du TiO_2[21,22] (partie 1.2.2.1). Néanmoins pour vérifier cette hypothèse il faudrait réaliser un spectre d'action de SBP/UV100(H_2), c'est-à-dire étudier son activité photocatalytique en fonction de la longueur d'onde d'irradiation, ce qui n'a pas pu être réalisé lors de cette thèse. On a également montré que les performances photocatalytiques de SBP/UV100(H_2) proche de celles de SBP/P25 alors que sa teneur en métal est deux fois moins

importante. Ce matériau semble donc plus prometteur que SBP/P25, en déposant une quantité plus importante de nanoparticules bimétalliques AuAg, il pourrait être possible d'améliorer l'activité photocatalytique. Une caractérisation complète du matériau avant et après traitement thermique est également nécessaire pour mieux interpréter les résultats obtenus en photo-réduction du CO_2.

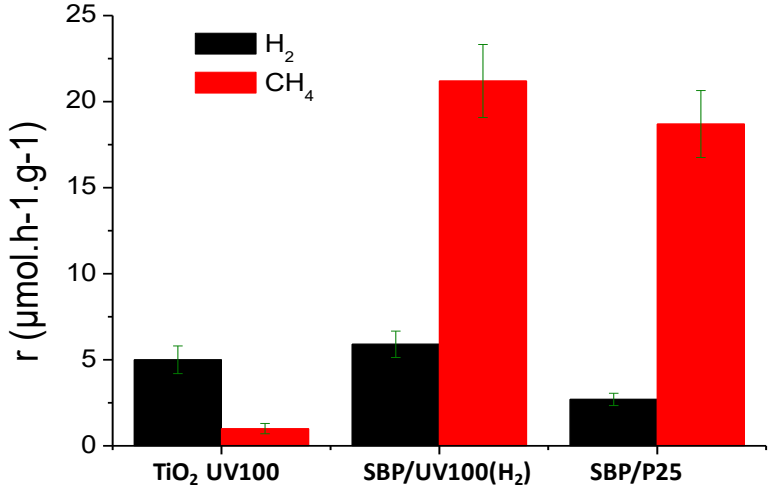


Figure 4.37 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test de SBP/P25, SBP/UV100(H_2) et de TiO_2 UV100.

4.2.4 Conclusion

Dans cette partie, différentes suspensions $Au_xAg_{(1-x)}$, composées de nanoparticules d'AuAg présentant des ratio Au:Ag, des tailles moyennes allant de 50 à 19 nm et des RPSL différentes ont été préparées. En faisant varier la fraction molaire d'Au dans le mélange (Au+Ag), la position de la RPSL a ainsi pu être contrôlée entre 430 nm et 503 nm. Par la suite, le mélange optimisé de ces suspensions a permis de remplir notre objectif et de construire un système bimétallique plasmonique (SBP) possédant une RPSL centrée sur 452 nm, particulièrement large (323-579 nm) et intense.

Des protocoles de photo-dépôts ont été développés afin de déposer le SBP sur différents supports de TiO_2. Le matériaux SBP/P25 (55 $m^2.g^{-1}$), dont la taille moyenne des nanoparticules a été évaluée à 22 nm, possède une RPSL centrée sur 516 nm qui est décalée de 60 nm par rapport au SBP seul du fait du dépôt sur TiO_2 P25. Le recouvrement entre la RPSL des nanoparticules d'AuAg du matériaux SBP/P25 et l'absorption du TiO_2 P25 est donc partiellement réduit. Néanmoins, il a été montré que l'échantillons SBP/P25 est largement plus performant vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 que le TiO_2 P25 seul et que les matériaux $Au_xAg_{(1-x)}$/P25 (donc les RPSL sont moins larges). Il est donc largement envisageable que la superposition entre la RPSL et l'adsorption du TiO_2 soit telle que le champ électromagnétique intense créé autour des nanoparticules d'AuAg en résonance puisse être, au moins en partie,

absorbé par le TiO_2 et donc, que l'amélioration de l'activité photocatalytique soit due à un effet plasmonique d'intensification du champ proche.

Finalement, il a été montré que le SBP/UV100(H_2) possède une RPSL centrée sur 474 nm, décalée de 20 nm par rapport au SBP seul. Le recouvrement entre la RPSL des nanoparticules d'AuAg du matériaux SBP/P25 et l'absorption du TiO_2 est donc beaucoup plus important que dans le cas de SBP/P25. L'activité de SBP/UV100(H_2) est supérieure à celle du TiO_2 UV100 seul, cette amélioration pourrait être due à un effet plasmonique d'intensification du champ proche. Il a également été montré que SBP/UV100(H_2) est plus prometteur que SBP/P25, néanmoins, cela pourrait être lié à la différence d'activité entre le TiO_2 UV100 et le TiO_2 P25 seul.

4.3 Conclusions

La première approche de l'étude des matériaux bimétalliques présentée dans ce chapitre a permis de mettre en lumière une synergie entre les métaux Au et Pd (dans des nanoparticules d'environ 3 nm) vis-à-vis des performances en photo-réduction du CO_2 sous irradiation de type solaire (300-900 nm). De plus, il a été montré que l'association d'une petite quantité de Pt ou de Pd avec Au, Ag ou Cu, permet d'améliorer significativement la sélectivité en CH_4 CH_4 jusqu'à des valeurs records de 97%, soulignant ainsi le potentiel des associations bimétalliques dans l'utilisation optimale/efficace des électrons photogénérés. Concernant les propriétés optiques des matériaux M_1M_2/TiO_2 préparés dans le cadre de cette première approche, des RPSL ont été détectées exclusivement pour les couples contenant de l'Au et la gamme de positions obtenue est très limitée. Néanmoins, l'échantillon Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 représente une exception puisqu'une RPSL prometteuse des nanoparticules d'Ag, centrée à 444 nm, a été observée lors de l'analyse de la poudre en sortie du test de photo-réduction du CO_2. Le point intéressant est que cet échantillon est très performant comparé à ses analogues monométalliques, ce qui pourrait s'expliquer par un effet plasmonique induit par les nanoparticules d'Ag.

Compte tenu des propriétés prometteuse de l'Ag, une deuxième approche a été développée. Elle consiste à utiliser une autre méthode de synthèse, une synthèse de type Turkevich, pour associer l'Ag à l'Au dans des particules de taille plus importante (20 nm) et obtenir les propriétés plasmoniques répondant aux objectifs fixés. Par association de 4 suspensions bimétalliques $Au_xAg_{(1-x)}$ composées de nanoparticules d'AuAg ayant des RPSL différentes (entre 430 et 503 nm), un système bimétallique plasmonique (SBP) possédant une RPSL large (323-579 nm), centrée sur 452 nm a été construit. Ce SBP possède donc une RPSL dont une partie de la gamme de longueur d'onde effective est superposée à l'absorption du TiO_2. Il constitue donc un candidat adéquat pour étudier l'effet plasmonique d'intensification du champ proche. Grâce à l'élaboration d'un protocole de photo-dépôt, le SBP a été déposé sur TiO_2 P25 et les très bonnes performances du matériau SBP/P25 ont été attribuées à un effet d'intensification du champ proche des nanoparticules d'AuAg du SBP qui exacerbe l'absorption du TiO_2 P25.

En optimisant le protocole de photo-dépôt, il a également été possible de déposer le SBP sur le TiO_2 UV100. Il s'avère que SBP/UV100(H_2) possède une activité photocatalytique proche de SBP/P25 alors que sa teneur en métal est deux fois moins importante, ce qui peut en partie être dû au fait que le TiO_2 UV100 seul est légèrement plus performant que le TiO_2 P25. Cela peut également être causé par un effet plasmonique d'intensification du champ proche plus efficace. En effet, le recouvrement entre la RPSL des nanoparticules d'AuAg et l'absorption du TiO_2 au sein du matériau SBP/UV100(H_2) est plus important que dans le cas de SBP/P25.

En comparant SBP/UV100(H_2) aux échantillons à base d'Au les plus performants des chapitres 3 et 4 (figure 4.38), les performances de SBP/UV100(H_2) sont d'autant plus mises en exergue. En effet, il a été montré dans le chapitre 3, que l'activité photocatalytique chute de 30 % et de 60 % lorsque la taille des nanoparticules métallique passe de 4 à 13 nm et de 4 à 50 nm, respectivement. Or, l'activité photocatalytique de SBP/UV100(H_2) est comparable à celles obtenues pour Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1)Ag(0,2)/TiO_2, alors qu'il présente une taille moyenne de nanoparticules métalliques beaucoup plus importante (≥ 20 nm vs. 2-4 nm) et que sa teneur en métal est légèrement plus faible. Ces observations confortent l'hypothèse de la présence d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche, puisque les RPSL nanoparticules métalliques des échantillons Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1)Ag(0,2)/TiO_2 ne sont pas superposées à l'absorption du TiO_2.

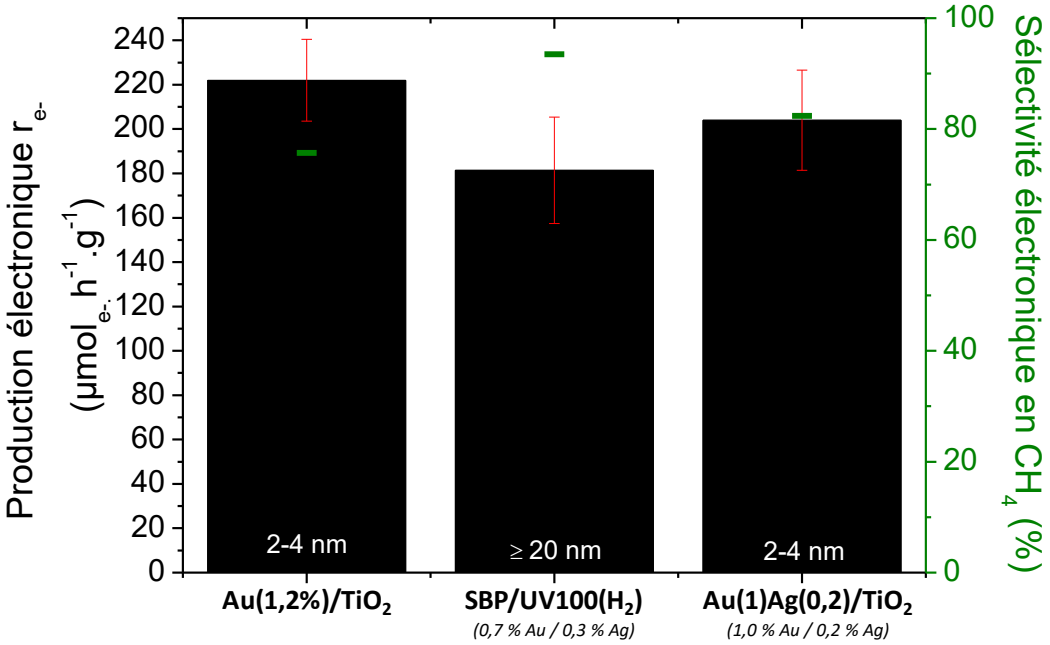


Figure 4.38 : Productions électroniques moyennes et sélectivités électroniques moyennes en CH_4 sur 10 h de test et sous irradiation dite solaire (300-900 nm), des échantillons Au(1,2%)/TiO_2, SBP/UV100(H2) et Au(1)Ag(0,2)/TiO_2. Les indications en blanc sur l'histogramme représentent les tailles moyennes respectives des nanoparticules métalliques des échantillons.

Références bibliographiques

[1] A Zaleska-Medynska, M Marchelek, M Diak, E Grabowska. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. Advances in Colloid and Interface Science. 2016, 22:80-107.

[2] R Ferrando, J Jellinek, R.L Johnston. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. Chemical Reviews. 2008, 108:845-910.

[3] L Kabir, A Mandal, S Mandal. Polymer stabilized Ni–Ag and Ni–Fe alloy nanoclusters: Structural and magnetic properties. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010, 322:934-939.

[4] G Zhang, Z-G Shao, W Lu, F Xie, X Qin, B Yi. Electrochemical preparation and characterization of PdPt nanocages with improved electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction. Electrochimica Acta. 2013, 103:66-76.

[5] C Deraedt, L Salmon, S Gatard, R Ciganda, R Hernandez, J Ruiza, D Astruc. Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. Chemical Communications. 2014, 50:14194.

[6] C Engelbrekt, K.T Crampton, D.A Fishman, M Law, V.A Apkarian. Efficient Plasmon-Mediated Energy Funneling to the Surface of Au@Pt Core–Shell Nanocrystals. ACS Nano. 2020, 14:5061-5074.

[7] K.B Mogensen, K Kneipp. Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects. The Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118:28075–28083.

[8] V Amendola, R Pilot, M Frasconi, O.M Maragò, M.A Iatì. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. Journal of Physics: Condensed Matter. 2017, 29:203002.

[9] M Singh, I Sinha, M Premkumar, A.K Singh, R.K Mandal. Structural and Surface Plasmon Behavior of Cu Nanoparticles Using Different Stabilizers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010, 359:88–94.

[10] M.A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics. 2011, 44:283001.

[11] Q Han, C Zhang, W Gao, Z Han, T Liu, C Li, Z Wang, E He, H Zheng. Ag-Au alloy nanoparticles: synthesis and in situ monitoring SERS of plasmonic catalysis. Sensors and Actuators B: Chemical. 2016, 231:609-614.

[12] J Hu, P Liu, L Chen. Comparison of surface plasmon resonance responses to dry/wet air for Ag, Cu and Au/SiO_2. Applied Optics. 2012, 51:1357-1360.

[13] R Kuladeep, L Jyothi, K.S Alee, K.L.N Deepak, D.N Rao. Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency. Optical materials Express. 2012, 2:161-172.

[14] W Hong, J Wang, E Wang. Synthesis of porous PdAg nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity. Electrochemistry Communications. 2014, 40:63-66.

[15] N.V Long, T.D Hien, T Asaka, M Ohtaki, M Nogami. Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures. International Journal of Hydrogen Energy. 2011, 36:8478-8491.

[16] J Turkevich, P.C Stevenson, J Hillier. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discussions of Faraday Society. 1951, 11:55–75.

[17] A Mazzonello, V.V Valdramidis, C Farrugia, J.N Grima, R Gatt. Synthesis and characterization of silver nanoparticles. International Journal of Multidisciplinary Educational Research. 2017, 7:41.

[18] A.W Orbaek, M.M McHale, A.R Barron. Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles for an Undergraduate Laboratory. Journal of Chemical Education. 2015, 92:339-344.

[19] S Holman, R Lawrence, L Barr. Melting points of Aluminium, Silver, Gold, Copper and platinum. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 1895, 31:218-2133.

[20] O.A.D Gallardo, R Moiraghi, M.A Macchione, J.A Godboy, M.A pérez, E.A Coronado, V.A Macagno. Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature. RSC Advances. 2012, 2:2923-2929.

[21] Li, K.; Hogan, N. J.; Kale, M. J.; Halas, N. J.; Nordlander, P.; Christopher, P. Balancing Near-Field Enhancement, Absorption, and Scattering for Effective Antenna–Reactor Plasmonic Photocatalysis. Nano Letters 2017, 17 (6), 3710–3717.

[22] Carretero-Palacios, S., Jimenez-Solano, A. & Miguez, H. Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: a user's guide. ACS Energy Lett. 1, 323 (2016).

[23] Grätzel, M.; Rotzinger, F.P. The Influence of the Crystal Lattice Structure on the Conduction Band Energy of Oxides of Titanium(IV). Chem. Phys. Lett. 1985, 118, 474–477.
[24] Oleg A. Yeshchenko, Igor M. Dmitruk, Alexandr A. Alexeenko, Mykhaylo Yu. Losytskyy, Andriy V. Kotko, and Anatoliy O. Pinchuk. Size-dependent surface-plasmon-enhanced photoluminescence from silver nanoparticles embedded in silica. Phys. Rev. B. 2009, 79:235438.
[25] E Peiris, S Sarine, E.R Waclawik, G.A Ayoko, P Han, J Jia, H-Y Zhu. Plasmonic Switching of the Reaction Pathway: Visible-Light Irradiation Varies the Reactant Concentration at the Solid–Solution Interface of a Gold–Cobalt Catalyst. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58:12032-12036.
[26] E Kowalska, K Yoshiiri, Z Wei, S Zheng, E Kastl, H Remita, B Ohtani, S Rau. Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds. Applied Catalysis B: Environmental. 2015, 178:133-143.
[27] A Zielińska-Jurek, E Kowalska, J.W Sobczak, W Lisowski, B Ohtani, A Zaleska. Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light. Applied Catalysis B: Environmental. 2011, 101:504-514.

Chapitre 5 : Étude des semi-conducteurs du visible

Sommaire

5.1 CHOIX DES SEMI-CONDUCTEURS 317

5.1.1 Conditions sur la position des bandes 317

5.1.2 Propriétés des semi-conducteurs seuls 318

5.1.2.1 Propriétés optiques 318

5.1.2.2 Surface/Porosité 319

5.1.2.3 Performances photocatalytiques 320

5.2 ETUDE DE SBP/G-C_3N_4 320

5.2.1 Préparation et propriétés optiques de SBP/g-C_3N_4 321

5.2.2 Préparation et propriétés de M/g-C_3N_4 (M=Au, Pt) 322

5.2.3 Performances photocatalytiques 324

5.3 CONCLUSION 326

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 328

Dans ce court chapitre exploratoire, nous nous sommes attachés à étudier des semi-conducteurs à plus faible bande interdite, qui absorbent les photons du visible afin de profiter de manière optimale de la superposition de l'absorption du SC et de l'absorption des nanoparticules métalliques à l'origine des effets de résonnance de plasmon. Notre objectif est donc d'essayer d'améliorer les performances d'un semi-conducteur du visible à l'aide des effets induits par les nanoparticules (bi)métalliques et notamment l'effet plasmonique d'intensification du champ proche. Les semi-conducteurs de ce type sont souvent moins stables et possède des taux de recombinaisons de charges photo-générées plus élevés que le TiO_2[1-4]. En effet, même s'ils absorbent plus de photons, et notamment ceux dans le visible, ils présentent généralement un rendement quantique plus faible.

Pour cela, nous avons préparé et étudié les propriétés de matériaux SBP/$SC_{visible}$ constitués du système bimétallique plasmonique (SBP) déposé sur des semi-conducteurs absorbant dans le visible. Le but de cette partie est de travailler avec des semi-conducteurs dont la gamme d'absorption coïncide sur une gamme la plus large possible avec la résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) du SBP qui a été construit au chapitre 4 (partie 4.2.1). En effet, plus la partie de la RPSL superposée à l'absorbance du semiconducteur est grande, plus on a de chance de tirer profit d'un effet d'intensification du champ proche efficace. La première des deux parties qui constitue ce chapitre, traitera donc du choix des semi-conducteurs en fonction des conditions nécessaires à la photo-réduction du CO_2, de leurs propriétés optiques comparées à celles du SBP, et d'autres propriétés comme la surface BET ou les performances photocatalytiques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons le matériau SBP/g-C_3N_4 composé du SBP déposé sur g-C_3N_4, en commençant par présenter sa préparation et ses propriétés optiques. On discutera ensuite de la préparation et des propriétés optiques de deux matériaux monométalliques Au/g-C_3N_4 et Pt/g-C_3N_4 qui seront comparés à SBP/g-C_3N_4. Finalement, cette deuxième partie sera conclue par l'étude des performances des matériaux préparés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire, ainsi que par une discussion autour des effets qui peuvent être mis en jeu.

5.1 Choix des semi-conducteurs

5.1.1 Conditions sur la position des bandes

Le premier critère de choix porte sur les positions des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur. Elles doivent permettre la photo-réduction du CO_2, mais également l'oxydation de l'eau (source de

protons) : la bande de conduction doit donc être plus haute en énergie que le potentiel de réduction de CO_2 et la bande de valence doit être plus basse en énergie que le potentiel d'oxydation de l'eau (partie 1.1.4). Les positions des bandes de conduction et de valence d'un panel de semi-conducteurs fréquemment utilisés[5], ainsi que les potentiels de réduction du CO_2 et d'oxydation de H_2O sont représentés sur la figure 5.1. Plusieurs semi-conducteurs répondent aux conditions de bandes, néanmoins, un semi-conducteur à faible bande interdite permettant une absorption des photons du visible est recherché. La liste des potentiels candidats est alors restreinte à g-C_3N_4, CdS et WO_3 ; Ces 3 semi-conducteurs qui ont des bandes interdites de 2,7, 2,4 et 2,8 eV, respectivement[6], ont donc été selectionnés.

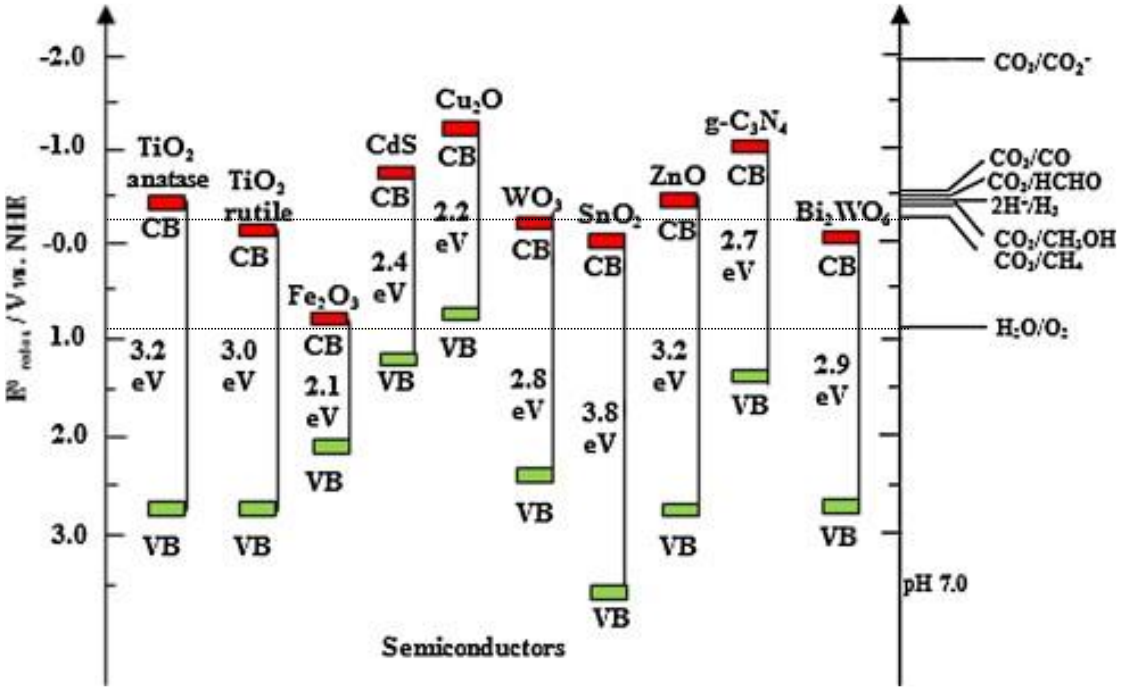


Figure 5.1 : Représentation de la bande interdite de quelques semi-conducteurs par rapport aux potentiels de réduction du CO_2, d'oxydation de l'eau et de réduction des protons à pH = 7[6].

5.1.2 Propriétés des semi-conducteurs seuls

5.1.2.1 Propriétés optiques

Les semi-conducteurs g-C_3N_4, WO_3 et CdS ont dans un premier temps été caractérisés par spectroscopie UV-Visible. Sur les spectres d'absorbance représentés sur la figure 5.2, les 3 semi-conducteurs ont une gamme d'absorbance plus large que celle du TiO_2 UV100. CdS et g-C_3N_4 possède les gammes d'absorbances les plus élevées, qui s'étendent dans le visible jusqu'à plus de 600 nm. Concernant WO_3, l'absorbance tombe à 0 un peu avant 500 nm avant de remonter légèrement après 500 nm.

Le spectre d'absorbance de SBP seul a été ajouté à la figure 5.2 afin d'étudier la superposition de sa RPSL avec l'absorbance des semi-conducteurs étudiés. La position de la RPSL du SBP est optimale dans le cas de CdS et

g-C_3N_4, cependant, la zone de couverture est plus faible dans le cas de WO_3. Néanmoins, il faut garder en tête que le photo-dépôt de SBP sur ces semi-conducteurs induira forcément un décalage de la RPSL, du fait du changement d'environnement des nanoparticules bimétalliques d'AuAg. Si on prend comme exemple les résultats obtenus avec TiO_2, le décalage était d'environ 50-60 nm vers les longueurs d'onde plus grandes. Dans le cas où on aurait un décalage similaire avec ces semi-conducteurs, il y aurait quand même un bon recouvrement de la RPSL avec l'absorbance de g-C_3N_4 et CdS, ce qui n'est pas le cas pour WO_3. Un effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1) est donc envisageable dans le cas de l'association du SBP avec ces semi-conducteurs, notamment dans le cas de CdS et g-C_3N_4.

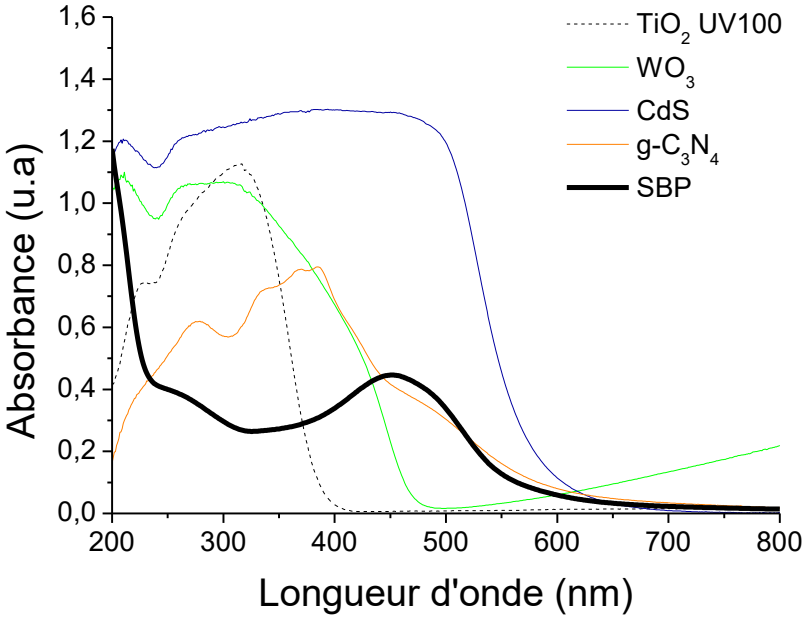


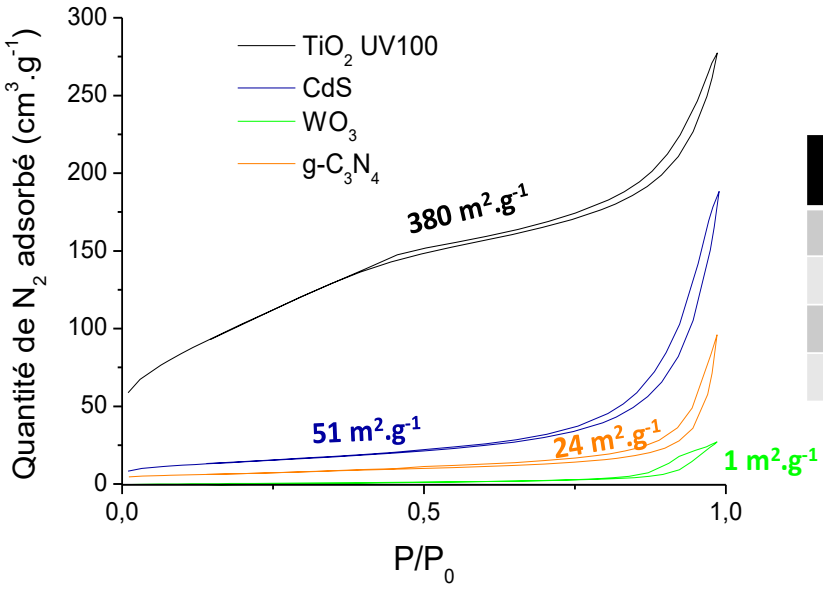
Figure 5.2 : Spectres d'absorbance UV-Visible de WO_3, de CdS, de g-C_3N_4, du SBP seul et de TiO_2 UV100.

5.1.2.2 Surface/Porosité

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de g-C_3N_4, CdS et WO_3 ont été tracées sur la figure 5.3 et ont permis d'étudier la surface BET ainsi que la porosité des semi-conducteurs. Les surfaces BET sont toutes les trois biens inférieures au TiO_2 UV100, on obtient 51, 24 et 1 $m^2.g^{-1}$ pour CdS, g-C_3N_4 et WO_3. D'après les résultats obtenus dans cette thèse, la surface BET est un paramètre important ; plus elle est grande et plus l'activité en photo-réduction du CO_2 est élevée (partie 3.1.3.3), ce qui peut s'expliquer par une plus grande surface accessible pour l'adsorption des réactifs. On peut donc s'attendre à ce que l'adsorption des réactifs soit moins importante sur les 3 semi-conducteurs étudiés, ce qui pourrait impacter l'activité photocatalytique et notamment dans le cas de WO_3 qui a une surface très faible.

Il est à noter que les semi-conducteurs étudiés présentent des volumes poreux de 0,29, 0,15 et 0,05 $cm^3.g^{-1}$ pour CdS, g-C_3N_4 et WO_3 respectivement, inférieurs au volume poreux du TiO_2 UV100 (0,40 $cm^3.g^{-1}$). En comparant

CdS, et WO_3 et g-C_3N_4 entre eux, on remarque que plus le volume poreux est petit, plus la surface BET résultante est faible. Il est intéressant de remarquer qu'entre CdS et g-C_3N_4, il y a un facteur deux entre les volumes de pores (0,29 vs 0,15 $cm^3.g^{-1}$) qui se retrouve sur la surface BET (51 vs 24 $m^2.g^{-1}$).



Diamètre moyen de pores (nm)	Volume de pores ($cm^3.g^{-1}$)
5 ± 0,12	0,40 ± 0,04
20 ± 0,12	0,29 ± 0,04
21 ± 0,12	0,15 ± 0,04
20 ± 0,12	0,05 ± 0,04

Figure 5.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2, surface BET calculée et tableau récapitulatif des volumes de pores calculés pour les échantillons Au(0,5%)/TiO_2, Pt(0,4%)/TiO_2, Pd(0,5%)/TiO_2 et de TiO_2 UV100 seul.

5.1.2.3 Performances photocatalytiques

Les semi-conducteurs g-C_3N_4, CdS et WO_3 ont été testés, seuls dans un premier temps, en photo-réduction du CO_2 en présence d'eau et sous irradiation solaire (300-900 nm), selon les conditions de tests décrites dans la partie 2.3. Durant les tests, nous n'avons pas observé de production de H_2 ou de CH_4. Il est possible que ces semi-conducteurs ne permettent pas de réaliser la photo-réduction du CO_2 ou l'oxydation de l'eau car ils n'adsorbent pas efficacement les réactifs. En effet, on a déterminé des surfaces BET beaucoup plus faibles que pour le TiO_2 UV100, notamment pour WO_3. Il est également possible que les semi-conducteurs seuls n'aient pas une activité suffisante pour qu'elle soit détectée, ce qui pourrait s'expliquer par une recombinaison de charges photo-générées très importante dans ce type de semi-conducteurs, plus importante que pour le TiO_2. Il apparaît donc d'autant plus intéressant d'ajouter des métaux, et notamment le système bimétallique plasmonique, sur g-C_3N_4, CdS et WO_3 pour tenter d'améliorer la production et la séparation des charges grâce aux différents effets induits par les nanoparticules (bi)métalliques.

5.2 Etude de SBP/g-C_3N_4

Nous avons étudié le photo-dépôt du système bimétallique plasmonique (SBP) sur les 3 semi-conducteurs choisis : CdS, WO_3 et g-C_3N_4. Dans le cas de CdS et de WO_3, le protocole de photo-dépôt développé n'a permis

d'obtenir des rendements de dépôt de nanoparticules bimétalliques que de 20 % et 52 % respectivement. Nous n'avons pu, dans le temps imparti de cette thèse, continuer à optimiser le photo-dépôt, nous nous sommes donc concentrés sur SBP/g-C_3N_4. En effet, nous avons obtenu un rendement de dépôt supérieur et les propriétés du semi-conducteur seul nous sont apparues plus prometteuses.

5.2.1 Préparation et propriétés optiques de SBP/g-C_3N_4

Le matériau SBP/g-C_3N_4 a été préparé par photo-dépôt en irradiant pendant 15h30 sous air le mélange de g-C_3N_4 avec la solution du SBP selon le protocole détaillé dans la partie 2.1.3.2 (II). Les teneurs en Ag et en Au visées et mesurées sont présentées dans le tableau 5.1. Un rendement de dépôt total de 73,5 % est obtenu : 75 % pour Au et 72 % pour Ag.

Tableau 5.1 : Récapitulatifs des teneurs visées et des teneurs réelles en Au et Ag de l'échantillon SBP/g-C_3N_4.

	Teneurs visées (%pds)		Teneur réelle (%pds)	
	Au	Ag	Au	Ag
SBP/g-C_3N_4	1,39	0,61	1,04	0,43

Le matériau SBP/g-C_3N_4 a été analysé en spectroscopie UV-visible, le spectre d'absorbance obtenu est représenté sur la figure 5.4 et comparé aux spectres du SBP et de g-C_3N_4 seuls.

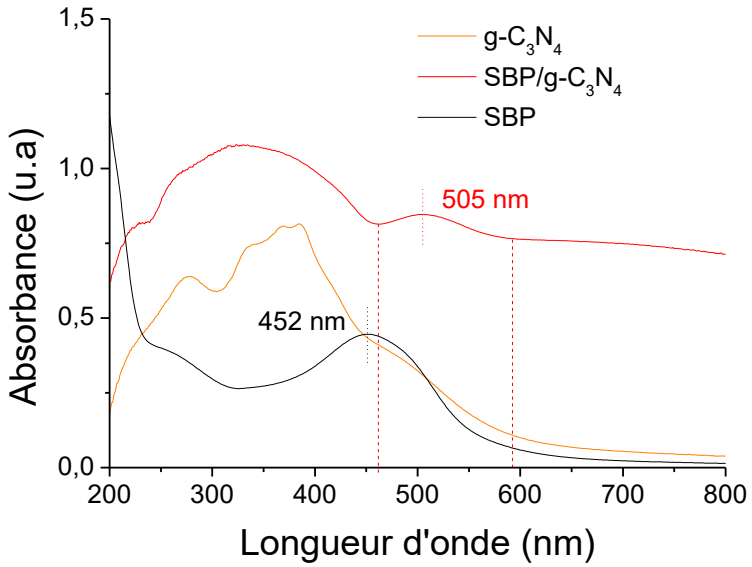


Figure 5.4 : Spectres d'absorbance UV-Visible de SBP/g-C_3N_4, SBP seul et g-C_3N_4 seul.

Sur le spectre de SBP/g-C_3N_4, une résonance du plasmon de surface localisé (RPSL) centrée sur 505 nm est visible. Il y a donc un décalage de la RPSL d'environ 50 nm vers les longueurs d'ondes plus grandes par rapport à la RPSL du SBP seul. Malgré ce décalage, la RPSL obtenue pour SBP/g-C_3N_4 reste superposée à la gamme d'absorbance du g-C_3N_4 ; il serait donc possible de tirer profit d'un éventuel effet plasmonique d'intensification du champ proche

(partie 1.2.2.1). En s'intéressant à l'absorbance du semi-conducteur g-C_3N_4, on remarque un profil d'absorbance différent dans le composé SBP/g-C_3N_4, c'est-à-dire après le dépôt des nanoparticules bimétalliques. En effet, on ne distingue pas, ou mal, les pics observés pour g-C_3N_4 seul dans la gamme 200-400 nm mais il semble évident que ceci soit dû au photo-dépôt de SBP sur g-C_3N_4. Cette déformation du signal peut être due aux transitions électroniques non plasmoniques de l'Au et de l'Ag des nanoparticules bimétalliques. En effet, un phénomène similaire avait déjà été observé dans le cas du dépôt d'Au sur TiO_2[7] (partie 3.1.2.1). Ici, les transitions inter-bandes du SBP seul avant 300 nm sont bien visibles sur la courbe noire. A l'image du décalage de la RPSL lors du photo-dépôt, il est envisageable que les transitions inter-bandes soient décalées aussi et qu'elles contribuent ainsi à déformer le signal d'absorbance du g-C_3N_4. Il est également possible que cette déformation soit due à une modification du g-C_3N_4 suite au protocole de photo-dépôt ou à une interaction particulière entre les nanoparticules bimétalliques et le g-C_3N_4, cependant, rien n'a été trouvé dans la littérature sur ce phénomène.

Cet échantillon n'a pas été observé en microscopie électronique en transmission ; nous n'avons donc pas pu déterminer la taille moyenne des nanoparticules bimétalliques d'AuAg déposées sur g-C_3N_4. Pour l'échantillon SBP/P25, nous avions déterminé une taille moyenne de nanoparticules d'AuAg de 22,1 ± 5,0 nm (partie 4.2.2.1). Néanmoins, le protocole de photo-dépôt utilisé était différent. En effet, pour préparer SBP/g-C_3N_4 le temps d'irradiation est beaucoup plus long (x15), il est donc possible que les tailles des nanoparticules d'AuAg soient encore plus grandes sur g-C_3N_4. Nous n'avons pas non plus tracé les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de SBP/g-C_3N_4 qui auraient permis d'avoir accès à la surface BET et au volume poreux. Néanmoins, d'après les résultats obtenus sur SBP/P25 (partie 4.2.2.1), il semblerait que le photo-dépôt de SBP n'induise pas de changement drastique de la surface BET mais seulement une légère diminution. On peut donc présupposer que la surface BET du matériau SBP/g-C_3N_4 est similaire à la surface BET de g-C_3N_4 seul, c'est-à-dire de l'ordre de d'une vingtaine de $m^2.g^{-1}$.

5.2.2 Préparation et propriétés de M/g-C_3N_4 (M=Au, Pt)

Dans le but d'étudier l'impact du mélange optimal SBP sur l'activité photocatalytique du matériau SBP/g-C3N4 et d'essayer de différencier les effets pouvant être induits par les nanoparticules bimétalliques, comme l'effet de « trappe à électrons » ou les effets plasmoniques, des matériaux monométalliques Au/g-C_3N_4 et Pt/g-C_3N_4 ont été étudiés. Ces matériaux ont été préparés en utilisant la méthode de synthèse par imprégnation-réduction (partie 2.1.2.2). Cette synthèse a permis d'obtenir un bon rendement de dépôt des nanoparticules d'Au sur g-C_3N_4. En effet, sur les 2 % visés, on dépose 1,5 % d'Au en masse. Cependant, cette synthèse n'a pas été aussi efficace dans le cas des nanoparticules de Pt puisqu'un rendement de dépôt de 6 % avec seulement 0,12 % de Pt déposé sur g-C_3N_4 est obtenu.

Tableau 5.2 : Récapitulatifs des teneurs en métal visées et réelles des échantillons Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4.

	Teneur en métal visée (%pds)	Teneur en métal mesurée (%pds)	Rendement de dépôt (%)
Au(1,5%)/g-C_3N_4	2,00	1,50	75
Pt(0,1%)/g-C_3N_4	2,00	0,12	6

Les propriétés optiques des échantillons Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4 ont ensuite été étudiées et sont présentées sur la figure 5.5. La courbe verte représente le spectre d'absorption obtenu pour Pt(0,1%)/g-C_3N_4. Aucun signal particulier n'est visible, excepté le signal résiduel des nanoparticules de Pt déjà observé, qui ne correspond pas à une RPSL. Sur la courbe bleue de Au(1,5%)/g-C_3N_4, on voit une RPSL centrée sur 630 nm qui est attribuée à la présence des nanoparticules d'Au. Cette RPSL est particulièrement large et semble aplatie. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'une distribution de tailles très large, c'est-à-dire d'une très grande hétérogénéité de tailles qui conduit à une multitude de positions de RPSL différentes dont la superposition conduit à un seul signal élargi et aplati. Cela pourrait également être dû à la présence de nanoparticules d'Au de très petites tailles, qui induisent un élargissement des RPSL qui apparaissent moins intenses que celles des plus grosses nanoparticules[8]. Ceci est attribué au fait qu'en raison d'un rapport surface/volume accru, les électrons en oscillations collectives ont une plus grande probabilité d'être diffusés à la surface des particules, ce qui réduit la durée de vie des oscillations et augmente donc la largeur spectrale de la RPSL[8,9].

La RPSL de Au(1,5%)/g-C_3N_4 est centrée à 630 nm et donc, à des longueurs d'ondes beaucoup plus grandes que celle de SBP/g-C_3N_4 qui est centrée à 505 nm. Il est donc évident que sa superposition avec l'absorption du g-C_3N_4 est beaucoup plus limitée ; seule une petite partie du début de la RPSL est superposée avec l'absorption du g-C_3N_4. Pour l'échantillon Au(1,5%)/g-C_3N_4, on s'attend donc à un effet plasmonique d'intensification du champ proche, s'il a lieu, beaucoup moins intense que pour SBP/g-C_3N_4.

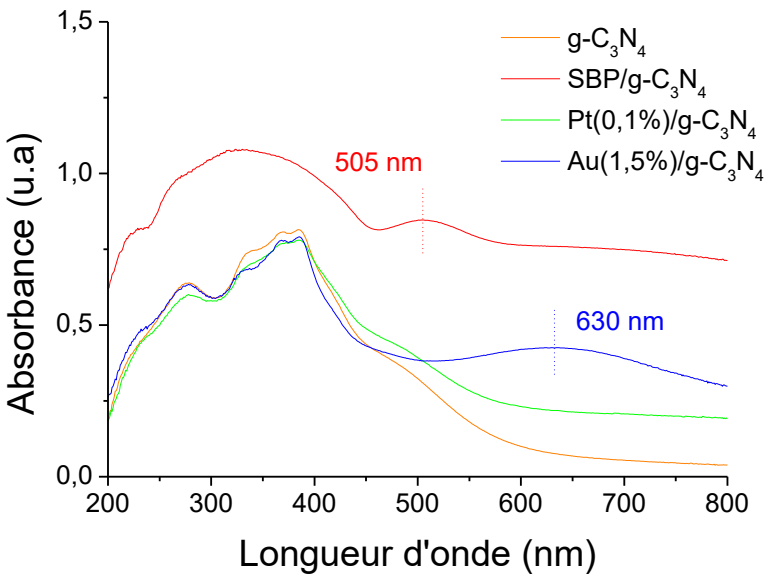


Figure 5.5 : Spectres d'absorbance UV-Visible de SBP/g-C_3N_4, Au(1,5%)/g-C_3N_4, Pt(0,1%)/g-C_3N_4 et de g-C_3N_4 seul.

Aucune autre caractérisation n'a pu être effectuée sur Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4, nous n'avons donc pas accès à la surface BET, au volume poreux ou encore à la taille des nanoparticules métalliques de Pt ou Au. Même si toutes les tailles moyennes des nanoparticules métalliques supportées préparées au cours de cette thèse par la synthèse « Imp-red » sont comprises dans l'intervalle 2-4 nm, il est difficile de spéculer sur la taille moyenne des nanoparticules métalliques dans le cas de Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4 du fait de la chimie de surface très différente du nitrure de carbone. Concernant la surface spécifique, en se référant aux résultats obtenus pour SBP/P25 (partie 4.2.2.1), on peut supposer que la surface BET des matériaux Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4 est similaire à celle de g-C_3N_4 (24 $m^2.g^{-1}$).

5.2.3 Performances photocatalytiques

Les échantillons SBP/g-C_3N_4, Au(1,5%)/g-C_3N_4, et Pt(0,1%)/g-C_3N_4 ont finalement été testés en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) en présence d'eau, selon les conditions de tests décrites dans la partie 2.3.2. Sur les résultats présentés en figure 5.6, on voit que seul l'échantillon SBP/g-C_3N_4 produit du H_2 (0,05 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$) et du CH_4 (0,71 $\mu mol.h^{-1}.g^{-1}$). Même si la sélectivité en CH_4 est particulièrement élevée (98 %), les productions obtenues restent relativement faibles : la production de CH_4 est comparable à celle du TiO_2 UV100 seul sous irradiation solaire et représente 1,5 fois la production de CH_4 de Au(1,6%)/TiO_2 sous irradiation visible uniquement (420-900 nm). Aucune activité photocatalytique n'a été détectée pour Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4, comme c'était déjà le cas pour g-C_3N_4 seul. Le dépôt du SBP, composé de différents alliages d'AuAg permet donc « d'activer » le g-C_3N_4. Cela peut s'expliquer par les effets de « trappe à électrons », dans le cas où les valeurs du travail de sortie le permettent, (partie 1.1.2.1 et partie 3.1.1.1-III) et/ou par un effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1) puisque la RPSL de SBP est positionnée dans la gamme d'absorbance de g-C_3N_4. Il n'est pas possible de se servir des résultats obtenus avec Pt(0,1%)/g-C_3N_4, pour tenter de discriminer l'un ou l'autre de ces effets, car la quantité de métal déposé est trop faible. Néanmoins, en se servant de l'inactivité de Au(1,5%)/g-C_3N_4, il est possible d'émettre quelques hypothèses.

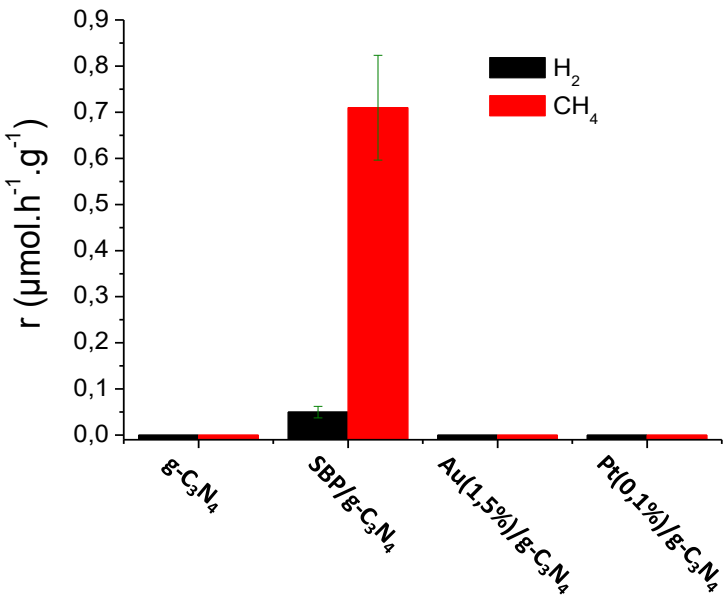


Figure 5.6 : Vitesse de production moyenne de H_2 et de CH_4 sur 10 h de test, des échantillons SBP/g-C_3N_4, Au(1,5%)/g-C_3N_4, Pt(0,1%)/g-C_3N_4 et de g-C_3N_4 seul.

Le semi-conducteur g-C_3N_4 a beaucoup été utilisé et reporté dans la littérature dans le cadre de différentes réactions photocatalytiques[10] , notamment pour sa capacité à absorber des longueurs d'onde dans le visible. Son travail de sortie, qui dépend de la morphologie du g-C_3N_4, a donc également été étudié par de nombreux groupes. Dans la littérature, nous avons trouvé des valeurs de travail de sortie égales à 4,21 eV[11] 4,30 eV[12], 4,39 eV[13] pour g-C_3N_4 et 4,65 eV[14] pour une monocouche de g-C_3N_4. Dans notre cas, il a été considéré que le travail de sortie de g-C_3N_4 est de 4,30 ± 0,09 eV, pour mener notre étude. Nous nous sommes ensuite intéressés aux nanoparticules bimétalliques AuAg sous forme d'alliages pour vérifier si les valeurs de travail de sortie permettent d'induire un effet de « trappe à électrons ». Dans la littérature, des alliages AuAg ont été utilisés afin d'étudier la corrélation entre le travail de sortie et les performances en réduction du CO_2 par électro-catalyse[15]. Les auteurs ont préparé différents alliages en faisant varier le ratio molaire Au:Ag, comme dans notre cas, et ainsi déterminé les valeurs de travail de sortie par spectrométrie photo-électronique UV à pression ambiante. Les valeurs du travail de sortie déterminées pour les équivalents à nos matériaux $Au_{0,8}Ag_{0,2}$, $Au_{0,6}Ag_{0,4}$, $Au_{0,4}Ag_{0,6}$, et $Au_{0,2}Ag_{0,8}$ sont de 4,69, 4,59, 4,51 et 4,49, respectivement[15] ; ils diminuent lorsque la fraction d'Ag augmente.

Dans notre cas, le système bimétallique plasmonique SBP est constitué d'un mélange de toutes ces nanoparticules d'alliages AuAg ; on considère donc que son travail de sortie se situe dans l'intervalle 4,5-4,7 eV. Les nanoparticules bimétalliques d'AuAg qui composent le SBP ont donc un travail de sortie supérieur à celui du g-C_3N_4 seul. Lors du contact et, de la création de la barrière de Schottky, les nanoparticules d'AuAg vont donc bien induire un effet de « trappe à électrons » (partie 1.1.2.1 et partie 3.1.1.1-III) permettant d'améliorer la séparation des charges au sein de g-C_3N_4. Néanmoins, la valeur du travail de sortie de l'Au que l'on a utilisé dans ce manuscrit (partie 3.1.1.1) est de 5,0 ± 0,3 eV[16]. Elle est également supérieure à celle de g-C_3N_4 et les nanoparticules d'Au de

Au(1,5%)/g-C_3N_4 peuvent donc également induire un effet de « trappe à électrons ». Le travail de sortie de l'Au étant même légèrement supérieur à celui du SBP, on s'attend à un meilleur effet de trappe à électrons pour Au(1,5%)/g-C_3N_4 que pour SBP/g-C_3N_4. Néanmoins, aucune production de H_2 et de CH_4 pour Au(1,5%)/g-C_3N_4 n'est observée. L'effet de « trappe à électrons » n'est donc pas suffisant pour permettre de détecter une activité photocatalytique dans nos conditions.

Par suite, on peut supposer que l'effet de « trappe à électrons » n'est donc pas non plus responsable de l'activité détectée dans le cas de SBP/g-C_3N_4, ce qui suggère que l'activité photocatalytique de SBP/g-C_3N_4 serait plutôt due à un effet plasmonique d'intensification du champ proche (partie 1.2.2.1). Dans le cas de Au(1,5%)/g-C_3N_4, seule une très faible partie du début de la RPSL de l'Au (630 nm) coïncide avec la gamme d'absorbance de g-C_3N_4, ce qui ne suffit pas pour avoir un effet plasmonique d'intensification du champ proche conséquent dans nos conditions d'irradiation. Par ailleurs, on a vu que la RPSL du SBP est située entièrement dans la gamme d'absorption du g-C_3N_4 ; l'intensification du champ électromagnétique proche des nanoparticules en résonance peut donc être entièrement absorbée par le semi-conducteur dont l'absorption est alors exacerbée[17-19]. Finalement, on peut donc supposer que c'est un effet plasmonique d'intensification du champ proche présent dans SBP/g-C_3N_4 qui, grâce à l'exacerbation de l'absorption du semi-conducteur[17-19], permet de passer de productions de H_2 et de CH_4 nulles pour g-C_3N_4 seul à des productions non nulles.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre exploratoire, 3 semi-conducteurs absorbant dans le visible ont été sélectionnés et étudiés : CdS, g-C_3N_4 et WO_3. Leurs propriétés optiques ont été mesurées et montrent des gammes d'absorbance allant jusqu'à 600 nm pour g-C_3N_4 et CdS et jusqu'à 500 nm pour WO_3. Il y a superposition entre la RPSL du SBP seul et l'absorbance des semi-conducteurs, et particulièrement dans le cas de g-C_3N_4 et CdS, pour lesquels même un red-shift de 50-60 nm de la RPSL du SBP causé par le dépôt permet de garder une superposition totale. Les surfaces BET de CdS, g-C_3N_4 et WO_3 sont de l'ordre de 51 $m^2.g^{-1}$, 24 $m^2.g^{-1}$ et 1 $m^2.g^{-1}$, respectivement, la surface accessible pour l'adsorption des réactifs est donc largement inférieure à celle du TiO_2 UV100 (380 $m^2.g^{-1}$). Aucune activité n'a été détectée en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm) pour ces 3 semi-conducteurs seuls. Il a donc été envisagé de déposer le système bimétallique plasmonique (SBP) sur ces semi-conducteurs dans le but de tirer profit des effets des nanoparticules pour améliorer l'activité photocatalytique.

Un protocole de photo-dépôt de SBP sur g-C_3N_4 a été mis au point et a permis d'obtenir un dépôt efficace (73 %). L'étude des propriétés optiques de SBP/g-C_3N_4 a permis de démontrer la présence d'une RPSL centrée sur 505 nm, qui est donc clairement incluse dans la gamme d'absorbance du g-C_3N_4. Cette superposition constituait le principal objectif de ces travaux, qui visent à étudier l'éventuel effet plasmonique d'intensification du champ proche

sur les performances d'un semi-conducteur absorbant dans le visible. Des productions de H_2 et de CH_4 faibles mais non-négligeables ont été obtenues sous irradiation solaire (300-900 nm), alors qu'aucun des échantillons de référence (g-C_3N_4 seul, Au(1,5%)/g-C_3N_4 et Pt(0,1%)/g-C_3N_4) n'a montré une quelconque activité dans ces conditions. En considérant que le travail de sortie de l'Au est supérieur à celui des alliages AuAg et donc du SBP et que la RPSL de l'Au dans Au(1,5%)/g-C_3N_4 centrée sur 630 nm coïncide moins que la RPSL du SBP avec la gamme d'absorbance du g-C_3N_4, les résultats suggèrent que l'activité photocatalytique de SBP(1,47 %)/g-C_3N_4 est bien due à l'effet escompté d'intensification du champ proche et non à un effet de trappe à électrons. Par la suite, il serait également intéressant d'optimiser le protocole de dépôt de Pt sur g-C_3N_4. En effet, les nanoparticules de Pt ayant un travail de sortie largement supérieur aux nanoparticules d'Au ou d'AuAg, l'effet de « trappe à électrons » résultant devrait être plus intense/efficace.

Finalement, en utilisant le système bimétallique plasmonique dont la RPSL a été élargie et positionnée dans la gamme d'absorbance du g-C_3N_4, il a été possible d'améliorer les performances photocatalytiques de g-C_3N_4. De plus, il a été montré que ceci est très certainement dû à un effet plasmonique d'intensification du champ proche induit par les nanoparticules métalliques. Ces résultats préliminaires semblent donc valider le concept initial de la thèse visant à améliorer l'activité d'un semi-conducteur du visible grâce à des effets plasmoniques.

Références bibliographiques

[1] D Sudha, P Sivakumar. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2015, 97:112-133.

[2] S.A Ansari, M.H Cho. Highly Visible Light Responsive, Narrow Band gap TiO2 Nanoparticles Modified by Elemental Red Phosphorus for Photocatalysis and Photoelectrochemical Applications. Scientific reports. 2016, 6:25405.

[3] K Boldt, O.T Bruns, N Gaponik, A Eychmüller. Comparative Examination of the Stability of Semiconductor Quantum Dots in Various Biochemical Buffers. Journal of Physical Chemistry B. 2006, 110:1959–1963.

[4] J Zhu, M Zäch. Nanostructured Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2009, 14:260–269.

[5] S.N Habisreutinger, L Schmidt-Mende, J.K Stolarczyk. Photocatalytic Reduction of CO_2 on TiO_2 and Other Semiconductors. Angewandte Chemie International Edition 2013, 52:7372–7408.

[6] O ola, M.M Maroto-Valer. Review of material design and reactor engineering on TiO2 photocatalysis for CO2 reduction. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2015, 24:16-42.

[7] M.A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. Journal of Physics D: Applied Physics. 2011, 44:283001.

[8] U Kreibig, M Gartz, A Hilger, H Hövel, M Quinten, D Wagner, H Ditlbacher. A short survey of optical properties of metal nanostructures. Functionnal properties of nanostructured materials. Nato sciences series. 2006, 223:75-110

[9] U Kreibig, L Genzel. Optical absorption of small metallic particles. Surface Science. 1985, 156:678-700.

[10] J Wen, J Xie, X Chen, X Li. A review on g-C_3N_4-based photocatalysts. Applied surface Science. 2017, 391:72-123.

[11] B Zhu, S Wageh, A.A Al-Ghamdi, S Yang, Z Tian, J Yu. Adsorption of CO_2, O_2, NO and CO on s-triazine-based g-C_3N_4 surface. Catalysis Today. 2019, 335:117-127.

[12] Q Lang, Y Yang, Y Zhu, W Hu, W Jiang, S Zhong, P Gong, B Teng, L Zhao, S Bai. High-index facet engineering of PtCu cocatalysts for superior photocatalytic reduction of CO_2 to CH_4. Journal of Material Chemistry A. 2017, 5:6686-6694.

[13] F Opoku, K.K Govender, C.G.C.E Van Sittert, P.P Govender. Insights into the photocatalytic mechanism of mediator-free direct Z-scheme g-C_3N_4/Bi_2MoO_6(0_{10}) and g-C_3N_4/Bi_2WO_6(0_{10}) heterostructures: A hybrid density functional theory study. Applied surface science. 2018, 427:487-498.

[14] B Zhu, J Zhang, C Jiang, B Cheng, J Yu. First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C3N4 photocatalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 2017, 207:27-34.

[15] A.M Ismail, E Csapó, C Janáky. Correlation between the work function of Au–Ag nanoalloys and their electrocatalytic activity in carbon dioxide reduction. Electrochimica Acta. 2019, 313:171-178.

[16] H.B Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. Journal of Applied Physics. 1977, 48:4729.

[17] A Aubry, D.Y Lei, A.I Fernandez-Dominguez, Y Sonnefraud, S.A Maier, J.B Pendry. Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum. Nano Letters. 2010, 10:2574.

[18] S Carretero-Palacios, A Jimenez-Solano, H Miguez. Plasmonic nanoparticles as light-harvesting enhancers in perovskite solar cells: a user's guide. ACS Energy Letter. 2016, 1:323.

[19] I Zada, W Zhang, W Zheng, Y Zhu, Z Zhang, J Zhang, M Imtiaz, W Abbas, D Zhang. The highly efficient photocatalytic and light harvesting property of Ag-TiO_2 with negative nano-holes structure inspired from cicada wings. Scientific reports. 2017, 7:172.

Conclusion générale et perspectives

Lors des premières sédentarisations des groupes humains, la terre et les océans regorgeaient de vie et, ces écosystèmes d'une immense richesse ont favorisé le développement de notre civilisation. Aujourd'hui, pour la première fois de l'histoire de l'humanité, nous constatons qu'il a fallu moins d'un siècle pour bouleverser ces écosystèmes et remettre en cause leur stabilité. Dans un contexte où les émissions de CO_2 dues à l'utilisation intensive des ressources fossiles ne cessent d'augmenter et entrainent un dérèglement du climat, il devient urgent de développer des sources d'énergies alternatives moins carbonées et de réduire drastiquement les émissions de CO_2. Un concept attrayant serait d'utiliser et de valoriser le CO_2 émis en composés d'intérêts par le biais de procédés durables. Un procédé particulièrement intéressant consiste à développer des matériaux capables de réaliser la réduction du CO_2 en utilisant l'énergie photonique apportée par le soleil ; on parle alors de photo-réduction du CO_2. Ces matériaux pourraient permettre de transformer, de manière propre, le CO_2 en composés valorisables appelées « carburants solaires » tel que le CH_4. Il serait ainsi possible de mettre au point un cycle de production d'énergie alimenté par le CO_2, qui consisterait en une transformation photocatalytique du CO_2 suivie d'une combustion des carburants produits, le CO_2 résultant de cette combustion étant ensuite réintroduit dans la boucle. Néanmoins, la limitation actuelle majeure de cette technologie provient des systèmes photocatalytiques actuels qui ne présentent pas des rendements assez élevés, notamment dans le cas de la photo-réduction du CO_2 qui nécessite un apport en électrons conséquent. Cette thèse vise donc à étudier et proposer des voies d'optimisation des systèmes photocatalytiques de photo-réduction du CO_2 en termes de sélectivité et de rendement.

L'étude bibliographique effectuée dans le premier chapitre a permis de mettre en contexte ces travaux, en décrivant dans un premier temps le principe de la photocatalyse et ses principales limitations : la recombinaison des charges photo-générées et l'adéquation entre les gammes d'absorption des semi-conducteurs (SC) et le spectre solaire. Différents moyens permettant d'améliorer la séparation des charges ont été abordés et l'utilisation des nanoparticules métalliques, déposées à la surface du semi-conducteur, apparait comme une technique particulièrement intéressante. En effet, différents effets bénéfiques peuvent être induits par les nanoparticules métalliques en fonction de leurs propriétés, comme l'effet de « trappe à électrons » ou encore des effets plasmoniques. Les effets plasmoniques ont été décrits dans ce chapitre, on en distingue deux pouvant être bénéfiques pour la photocatalyse : l'effet d'intensification du champ proche qui permet d'exacerber l'absorption du semi-conducteur et l'effet d'injection d'électrons chauds qui permet la création de charges excitées au sein du métal et leur transfert vers le semi-conducteur ou directement dans les molécules. Dans cette thèse, il a donc été question d'étudier ces effets et notamment de comprendre et rationaliser les effets plasmoniques pour étudier leur impact sur la photo-réduction du CO_2. Le but étant de réussir à faire travailler un semi-conducteur du visible en exacerbant son absorption grâce à l'ajout de nanoparticules plasmoniques.

L'utilisation de nanoparticules métalliques étant le moyen choisi pour tenter d'utiliser plus efficacement les charges en photo-réduction du CO_2, la synthèse et le dépôt de nanoparticules (bi)métalliques sur des supports semi-

conducteurs ont fait l'objet d'une partie détaillée. Dans le chapitre 2 ont été présentées les synthèses permettant de préparer des matériaux monométalliques M/TiO_2 et bimétalliques M_1M_2/TiO_2 ainsi que les analyses utilisées pour les caractériser. Le semi-conducteur de référence qui a été utilisé est le TiO_2 UV100, il apparait alors une limitation : la gamme d'absorption du TiO_2, qui se limite à l'UV. L'élaboration du pilote de photo-réduction du CO_2 en phase gaz en présence d'eau et l'optimisation des conditions opératoires ont ensuite été décrites.

Dans le chapitre 3, l'étude s'est focalisée sur les matériaux monométalliques M/TiO_2 (M= Au, Pt, Pd, Ag, Cu) vis-à-vis de la photo-réduction du CO_2 sous deux types d'irradiation : une irradiation dite solaire (300-900 nm) et une irradiation de type visible (420-900 nm) obtenue à l'aide d'un filtre. Dans le cas d'une irradiation de type solaire et grâce à des méthodes de synthèse permettant de faire varier la nature du métal en gardant les autres paramètres structuraux constants, et notamment la taille des nanoparticules métalliques (2-4 nm), l'effet de « trappe à électrons » a pu être étudié en détail. Cet effet peut être observé lorsqu'un métal est mis en contact avec un semi-conducteur possédant un travail de sortie plus faible et permet d'améliorer la séparation des charges photo-générées. Il a ainsi été montré que l'activité photocatalytique est d'autant plus importante que le travail de sortie du métal utilisé est grand comparé à celui du TiO_2, ce qui suggère que l'effet de séparation des charges est bien plus important. De plus, dans le cas de Pt et Pd, dont le travail de sortie est largement supérieur à celui du TiO_2, les sélectivités électroniques en CH_4 très élevées obtenues sont attribuées à l'accumulation beaucoup plus importante de charges à l'interface $M\text{-}TiO_2$, favorisant la cinétique de la formation de CH_4.

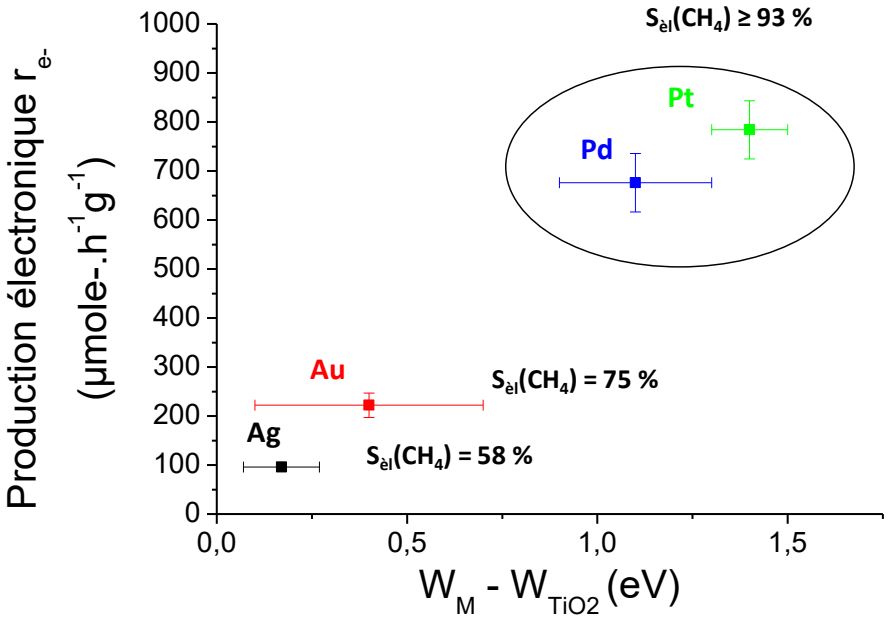


Figure 1 : Production électronique moyenne sur 10h de test en fonction de la différence (W_M-W_{TiO2}) entre le travail de sortie W_M du métal et le travail de sortie W_{TiO2} de TiO_2. Le carré noir correspond à Ag(0,6%)/TiO_2, le rouge correspond à Au(1,2%)/TiO_2, le bleu à Pd(1%)/TiO_2 et le vert à Pt(0,8%)/TiO_2.

Le cas d'une irradiation dite visible (420-900 nm) a permis d'étudier l'activité des matériaux en coupant les photons absorbables par le TiO_2 et ainsi de mettre en évidence un effet plasmonique dans le cas de matériaux à base d'Au : l'injection d'électrons chauds. La RPSL des nanoparticules d'Au étant située dans le visible (530 nm), elles entrent en résonance et permettent de créer des charges ayant des énergies supérieures à la normale, qui sont ensuite injectées dans le semi-conducteur. L'activité obtenue ne représente cependant qu'environ 1 % de l'activité obtenue sous irradiation dite solaire (300-900 nm).

L'influence de différents paramètres structuraux sur l'activité photocatalytique et la sélectivité en CH_4 a été étudiée pour les deux gammes d'irradiation. Il s'avère que dans les deux cas, la surface BET semble être un paramètre déterminant, néanmoins, il s'agit des seules similitudes observées. En effet, dans le cas d'une activation du TiO_2 (irradiation 300-900 nm), l'activité photocatalytique est améliorée lorsque la taille des nanoparticules est faible et il existe un optimum de teneur en métal qui est inférieur ou égal à 2 %pds pour les métaux étudiés. A l'inverse, l'activité obtenue par activation plasmonique de l'Au (irradiation 420-900 nm) est d'autant plus importante que la taille moyenne des nanoparticules d'Au est grande et que la teneur en Au est élevée. Ceci s'explique par la différence des effets mis en jeu ; d'un côté l'effet de trappe à électrons, qui est limité par la création de centres de recombinaison des charges photo-générées par le semi-conducteur lorsque la densité en nanoparticules est trop importante, et de l'autre un effet plasmonique qui n'est pas limité par le semi-conducteur. Dans le cas d'une activation plasmonique de l'Au, il a été possible d'obtenir une sélectivité totale en CH_4, en calcinant légèrement le support ou encore en augmentant la teneur en Au au-delà de 1,5 %pds. Dans le cas d'une activation du TiO_2 (irradiation 300-900 nm) il est impossible d'atteindre une sélectivité totale en CH_4, néanmoins, il est possible d'atteindre une sélectivité électronique en CH_4 autour de 90 % en calcinant le TiO_2 à 350 °C.

Une autre différence entre les deux types d'irradiation est le profil d'activité obtenu en fonction du temps. Dans le cas d'une activation du TiO_2 une phase de désactivation est observée, ce qui n'est pas le cas pour une activation plasmonique. Elle est attribuée à une disparition massive des lacunes en oxygène, qui représentent des sites d'adsorption préférentiels du CO_2 et de H_2O, et qui sont probablement remplies par l'oxygène issu de l'oxydation de l'eau. Néanmoins, un protocole de régénération a été mis au point et permet de régénérer totalement les matériaux étudiés dans cette thèse.

Le chapitre 4 regroupe ensuite les études des matériaux bimétalliques M_1M_2/TiO_2 (M_1, M_2 = Au, Pt, Pd, Ag ou Cu). Une première approche consistant à utiliser une synthèse par imprégnation-réduction a permis de mettre en lumière une synergie entre les métaux Au et Pd pour la photo-réduction du CO_2 sous irradiation de type solaire (300-900 nm). Il a également été montré que la présence de Pt ou Pd, même en faible quantité, associé à un autre métal, permet d'orienter significativement la sélectivité vers le CH_4. Concernant les propriétés optiques des matériaux M_1M_2/TiO_2 préparés dans le cadre de cette première approche, les propriétés optiques obtenues n'ont

pas été à la hauteur des attentes, en effet, des RPSL ont été détectées exclusivement pour les couples contenant de l'Au et la gamme de positions obtenue est très étroite. Néanmoins, l'échantillon Ag(0,5)Pt(0,2)/TiO_2 présente une RPSL des nanoparticules d'Ag prometteuse, centrée à 444 nm, qui a été observée lors de l'analyse de la poudre en sortie du test de photo-réduction du CO_2. Cet échantillon est plus performant que ces analogues monométalliques, ce qui porte à croire à un effet plasmonique induit par les nanoparticules d'Ag qui se réduisent à l'état d'oxydation 0 lors du test photocatalytique.

En partant de ce constat, une deuxième approche consistant à utiliser une méthode de synthèse de type Turkevich a été utilisée afin d'associer l'Ag à l'Au et d'obtenir des propriétés plasmoniques intéressantes. Différentes suspensions bimétalliques d'AuAg ont été préparées avec différentes fractions molaires en métaux, ce qui a permis d'obtenir un éventail de RPSL positionnées entre 431 et 503 nm. Il a ensuite été possible d'associer toutes ces contributions et de construire un système bimétallique plasmonique (SBP) possédant une RPSL très large (323-579 nm), centrée sur 452 nm et répondant aux objectifs fixés. Grâce à l'élaboration d'un protocole de photo-dépôt, le SBP a été déposé sur TiO_2 P25 et le matériau SBP/P25 obtenu s'est avéré très performant en photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire (300-900 nm). Ses performances sont très probablement dues à un effet plasmonique d'intensification du champ proche : les nanoparticules d'AuAg du SBP en résonance créent un champ électromagnétique localisé très intense qui peut, en partie, être absorbé par le TiO_2 ; on parle alors d'exacerbation de l'absorption du semi-conducteur. Le protocole a été optimisé, afin de déposer le SBP sur le TiO_2 UV100 qui représente notre semi-conducteur de référence. Il s'avère que SBP/UV100(H_2), qui a subi un traitement thermique léger sous H_2, possède une activité photocatalytique similaire au système SBP/P25 alors que sa teneur en métal est deux fois moins importante. Ceci est en partie dû au fait que le TiO_2 UV100 seul est légèrement plus performant que le TiO_2 P25. Il se peut également que l'effet plasmonique d'intensification du champ proche soit plus efficace dans le cas de SBP/UV100, car le recouvrement entre la RPSL des nanoparticules d'AuAg et l'absorption du TiO_2 au sein du matériau SBP/UV100(H_2), est plus important que dans le cas de SBP/P25. En comparant SBP/UV100(H_2) aux autres échantillons à base d'Au préparés dans le chapitre 3 et dans la première approche du chapitre 4, d'autres arguments penchent en faveur d'un effet plasmonique d'intensification du champ proche. SBP/UV100(H_2) possède une activité similaire à Au(1,2%)/TiO_2 et Au(1)Ag(0,2)/TiO_2 alors qu'il possède une taille moyenne de nanoparticules beaucoup plus élevée (≥ 20 nm vs 2-4 nm). Or, il a été montré dans le chapitre 3, que l'activité photocatalytique chute de 30 % et de 60 % lorsque la taille des nanoparticules métalliques passe de 4 à 13 nm et de 4 à 50 nm, respectivement. Pour vérifier et quantifier l'effet plasmonique d'intensification du champ proche supposé, il conviendrait d'effectuer un spectre d'action de nos matériaux qui n'a pas pu être effectué lors cette thèse.

Dans le chapitre 5, en associant le SBP avec g-C_3N_4, un semi-conducteur à plus faible bande interdite (absorbant dans le visible), il a été possible de rendre actif le g-C_3N_4 qui, seul, ne présentait aucune activité. Malgré le fait que l'activité obtenue est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par activation plasmonique et donc très

faible par rapport à une activation du TiO_2, cette étude a permis de suggérer un effet plasmonique d'intensification du champ proche. Cet effet induit par les nanoparticules métalliques en résonance, pourrait être déterminant dans l'amélioration du rendement et de la sélectivité en CH_4 des semi-conducteurs pour la photo-réduction du CO_2 dans nos conditions. Dans un second temps, la faible activité de l'échantillon SBP/g-C_3N_4 peut s'expliquer par une surface accessible plus de 10 fois moins importante par rapport aux échantillons à base de TiO_2. De plus, à la différence du TiO_2, g-C_3N_4 ne possède pas de lacunes en oxygènes, qui représentent des sites d'adsorptions préférentiels pour le CO_2 et H_2O. Une des limitations majeures des performances du semi-conducteur g-C_3N_4 en photo-réduction du CO_2 semble donc être son adsorption très réduite des réactifs.

Cette thèse a donc permis de mettre en lumière l'intérêt des nanoparticules métalliques plasmoniques pour la photo-réduction du CO_2 et d'étudier leurs effets. Le fruit de ces travaux est la construction d'un système bimétallique plasmonique possédant une gamme de RPSL très large regroupée dans un seul matériau. L'association de ce système avec TiO_2 a permis de profiter de l'effet plasmonique d'intensification du champ proche qui, selon nos résultats, permet d'améliorer efficacement les performances photocatalytiques. Il a notamment été possible de faire travailler un semi-conducteur du visible grâce à ce système plasmonique : g-C_3N_4. Même si l'activité obtenue reste relativement faible cela laisse place à des perspectives intéressantes quant à la création de systèmes photocatalytiques optimisés impliquant des semi-conducteur g-C_3N_4 possédant des surfaces spécifiques plus importantes.

De tous les matériaux étudiés, Pt(0,8%)/TiO_2 est celui dont les performances en photo-réduction du CO_2 sont les plus élevées, avec notamment une sélectivité électronique en CH_4 supérieure à 90 %. Cela semble être lié au fait que l'effet de trappe à électron des nanoparticules de Pt est le plus intense. Cependant, l'hypothèse de la présence d'un effet plasmonique a également été formulée, même si cela n'a pu être formellement démontré. Il serait donc pertinent de déterminer par méthode directe la position de la RPSL des nanoparticules de Pt déposées sur TiO_2 pour vérifier si elle se situe bien dans la gamme 300-400 nm, ce qui pourrait permettre l'apparition d'un effet d'intensification du champ proche. Cela pourrait, par exemple, être effectué par microscopie électronique en transmission à haute résolution couplée à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, également appelée cartographie de plasmon (plasmon mapping en Anglais). Néanmoins, pour pouvoir confirmer l'hypothèse d'un effet plasmonique d'intensification du champ dans le cas de Pt/TiO_2 et des matériaux constitués du système plasmonique optimisé (SBP), il serait intéressant de concevoir/utiliser un pilote permettant de mesurer l'activité photocatalytique en fonction de la longueur d'onde. Sur les spectres d'action, la présence d'un pic d'activité dans la gamme de RPSL des nanoparticules (bi)métalliques viendrait confirmer l'existence d'un phénomène plasmonique. En comparant l'activité résiduelle obtenue en dehors de la gamme de la RPSL avec celle obtenue avec TiO_2 seul, il serait alors possible de quantifier les bénéfices de l'effet de trappe à électrons et, par suite, de l'effet

plasmonique d'intensification du champ proche des composés préparés. Ces approches seront envisagées à court terme sur la nouvelle platerforme photocatalytique de l'ICPEES.

Durant la thèse, il a également été montré que lorsque la taille des nanoparticules métalliques augmente, l'activité chute. Ceci est supposé être lié à la chute de la densité de nanoparticules métalliques et donc d'interfaces M-TiO_2 induisant un effet de trappe à électrons. Il serait donc intéressant d'effectuer une étude de l'influence de la taille des nanoparticules métalliques sur l'activité photocatalytique à densité de nanoparticules constante, afin de déterminer la relation entre l'effet de trappe à électrons et la taille des nanoparticules métalliques. Cette étude est d'autant plus pertinente que plus la taille des nanoparticules métalliques est grande, plus l'intensité de la RPSL est élevée et plus les effets qui en découlent sont intenses. En effet, il serait possible de déterminer la taille optimale de nanoparticules métalliques permettant d'obtenir le meilleur compromis entre effet de trappe à électrons, effet plasmonique et viabilité de synthèse.

Pour comparer les résultats obtenus et l'application visée, en utilisant la capture du CO_2, des cellules photovoltaïques alimentant un électrolyseur d'eau et un réacteur de catalyse thermique, il est théoriquement possible de produire du CH_4 à partir de CO_2 de manière propre avec un rendement total de 14 % (produit des rendements des différentes étapes). Le rendement quantique apparent (partie 2.3.2.2 pour le calcul) de Pt(0,8%)/TiO_2 est de 6,5 %, ce qui est inférieur aux 14 %. Néanmoins, dans le cas de la photo-réduction du CO_2 les matériaux subissent une désactivation et, même si la production de CH_4 maximale dépasse les 300 µmol.h^{-1}.g^{-1}, la production moyenne est de 92 µmol.h^{-1}.g^{-1} (figure 2). Afin d'atteindre les 14 % de rendement quantique apparent et devenir compétitif, il faudrait limiter la désactivation pour atteindre une production moyenne de CH_4 de 199 µmol.h^{-1}.g^{-1}. Enfin, dans le cas idéal où il serait possible de limiter complétement la désactivation des matériaux et de maintenir une production de CH_4 maximale, le rendement quantique apparent serait égal à 21,2 % et la photo-réduction du CO_2 en phase gaz deviendrait très intéressante.

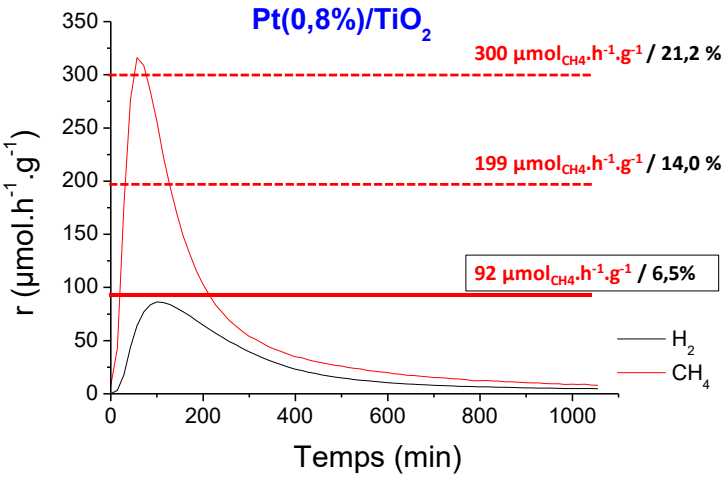


Figure 2 : Evolution de la production de CH_4 en fonction du temps de l'échantillon Pt(0,8%)/TiO_2 sous irradiation de type solaire (300-900 nm).

Dans la continuité de ces travaux, l'étude détaillée de la désactivation et la mise au point de méthode permettant de la limiter au maximum et/ou de régénérer très rapidement les matériaux sont donc des axes de recherche pertinents. Il serait judicieux d'effectuer des analyses de FT-IR in situ afin d'étudier plus en détail les mécanismes mis en jeu lors de la photo-réduction du CO_2 en phase gaz. Ceci pourrait ensuite permettre de mettre au point des protocoles de régénération optimisés, qui pourraient être des traitements thermiques (similaires au protocole de régénération présenté dans cette thèse) ou un autre changement d'environnement du semi-conducteur tel qu'un arrêt ponctuel de l'irradiation. Des résultats préliminaires obtenus à l'IFPEN suggèrent qu'il serait possible de régénérer les matériaux en stoppant l'irradiation et en laissant le réacteur sous flux de CO_2/H_2O. Si ces résultats se confirment, il est envisageable de concevoir un protocole de test alternant des périodes d'irradiation et de noir permettant de rester dans une gamme d'activité maximale lors des irradiations et d'obtenir une activité moyenne améliorée. En partant des résultats de cette thèse suggérant l'implication des lacunes en oxygène (V_O), il conviendrait également de quantifier les V_O dans nos matériaux par PIERS (photo-induced enhanced Raman spectroscopy). Si l'activité est d'autant plus importante que le nombre de V_O est élevé, cela confirmera le rôle crucial des V_O et donnera accès à de précieuses informations sur les moyens de maximiser le nombre de V_O. Il serait alors envisageable d'essayer de mettre au point un composé couplé à nos matériaux, qui serait stable dans le milieu réactionnel et permettrait d'adsorber l'oxygène formé lors des tests, pour éviter qu'il ne remplisse les lacunes en oxygène et participe à la désactivation des matériaux.

Toutes ces informations supplémentaires pourraient ensuite permettre d'imaginer des systèmes photocatalytiques optimisés, c'est à dire en tentant d'optimiser les bénéfices des effets induits par les nanoparticules métalliques et le nombre de sites actifs. Il est par exemple possible d'imaginer un matériau constitué d'une hétérojonction de semi-conducteurs, sur lequelle sont déposés des nanoparticules métalliques. En créant une hétérojonction entre TiO_2 et g-C_3N_4, il serait possible de profiter des propriétés d'adsorption des réactifs du TiO_2 (via les V_O) et des propriétés d'absorption des photons du visible du g-C_3N_4. Pour maximiser la surface accessible du matériau il conviendrait de mettre au point un g-C_3N_4 à forte surface spécifique, ce qui est en étude à l'ICPEES par le biais d'une synthèse à base d'urée.

Concernant les effets plasmoniques, il est envisageable de continuer à élargir la RPSL du système bimétallique plasmonique en y ajoutant d'autres contributions plasmoniques issues de nanostructures métalliques différentes, dans le but d'avoir un recouvrement optimal avec l'absorption du TiO_2 et du g-C_3N_4. Un début serait déjà d'y ajouter les contributions des nanoparticules d'Au et d'Ag seules préparées par la méthode de Turkevich utilisée dans cette thèse. Cela améliorerait l'efficacité de l'effet d'intensification du champ proche avec ces deux semi-conducteurs. Il s'agirait finalement d'y ajouter également des nanoparticules de Pt (2-4 nm), qui possèdent un travail de sortie très élevé et permettront de bénéficier d'un effet de trappe à électrons intense. Ce type de matériaux imaginés, couplés à des composés limitant la désactivation en adsorbant l'O_2 formé et, testés via des

protocoles de tests optimisés permettant de régénérer les matériaux in situ, permettrait sans doute d'obtenir des rendements quantiques très élevés et de rendre la photo-réduction du CO_2 très attractive.

Enfin, comme l'activité photocatalytique varie fortement d'un banc de test à un autre, des perspectives d'optimisation du pilote sont également envisageables. Dans le cas du banc de test utilisé lors de cette thèse, une modification intéressante serait d'augmenter le nombre d'entrées et de sorties du réacteur de 1 à 6, afin de permettre une meilleure distribution du mélange gazeux dans le réacteur et de maximiser le contact avec le matériau. Il convient également de travailler avec un réacteur en lit léchant, qui d'après les résultats obtenus lors de cette thèse, permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'en lit traversant. Enfin, il serait pertinent de réaliser une étude de l'influence de l'irradiance sur l'activité afin de déterminer, dans le cas du pilote conçu, l'apport en photons optimal.

Steven BARDEY

Photocatalyse bimétallique appliquée aux carburants solaires

Résumé

Le CO_2, qui jadis a joué un rôle important dans l'apparition de l'oxygène et donc de la vie sur terre, atteint aujourd'hui des concentrations atmosphériques si élevées qu'il provoque un changement climatique qui bouleverse l'équilibre des écosystèmes et pourrait mettre en péril la vie sur terre. Il est donc urgent d'inverser la tendance des émissions de CO_2 anthropogéniques et de développer des sources d'énergie propres. Ce projet s'inscrit dans cette double problématique, il vise à utiliser l'énergie solaire pour valoriser le CO_2 en « carburants solaires », par photocatalyse. La préparation de photocatalyseurs M/TiO_2 et M_1M_2/TiO_2 a permis de montrer que le dépôt de nanoparticules métalliques (Au, Pt, Pd, Ag, Cu) est une voie d'optimisation efficace pour la photo-réduction du CO_2. Ceci est dû à différents effets bénéfiques induits par les métaux et leur association, qui ont été étudiés et correlés à l'activité photocatalytique quand cela fut possible. La construction d'un système plasmonique possédant une résonnance élargie, et son association avec TiO_2 ou avec g-C_3N_4, a notamment permis de mettre en évidence un effet plasmonique d'intensification du champ proche. Cet effet permet d'éxacerber l'absorption du semi-conducteur et est très certainement responsable de l'amélioration de l'activité photocatalytique et de l'orientation de la sélectivité observées.

Mots clés : CO_2 - photo-réduction - carburants solaires - TiO_2 – Effet Plasmonique - Nanomatériaux

Résumé en anglais

CO_2, which once played an important role in the creation of oxygen and then life on earth, reaches now high atmospheric concentrations that causes climate change and upsets the balance of ecosystems and could endanger life on earth. It is therefore urgent to reverse the anthropogenic CO_2 emissions trend and develop clean energy sources. This project is part of this dual problem, it aims to use solar energy to upgrade CO_2 into "solar fuels", by photocatalysis. The preparation of M/TiO_2 and M_1M_2 / TiO_2 photocatalysts has shown that the deposition of metallic nanoparticles (Au, Pt, Pd, Ag, Cu) is an efficient optimization route for CO_2 photo-reduction. This is due to various beneficial effects induced by metals and their association, which have been studied and correlated with activity when possible. A plasmonic system with an enlarged resonance has been built and associated with TiO_2 and g-C_3N_4 semiconductors in order to highlight a plasmonic effect of near field enhancement. This effect would exacerbate the semiconductor absorption semiconductor and is believed to be responsible for the photocatalytic activity improvement and the observed selectivity shifting.

Keywords : CO_2 – Photoreduction – Solar fuels – TiO_2 – Plasmonic effect - Nanomaterials