



HAL
open science

Matériaux à porosité contrôlé pour l'environnement et le développement durable : dégradation des COVs par photocatalyse

Fatima Douma

► **To cite this version:**

Fatima Douma. Matériaux à porosité contrôlé pour l'environnement et le développement durable : dégradation des COVs par photocatalyse. Chimie organique. Normandie Université; Université Oran 1 (Algérie), 2022. Français. NNT : 2022NORMC224 . tel-03852630

HAL Id: tel-03852630

<https://theses.hal.science/tel-03852630v1>

Submitted on 15 Nov 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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

En cotutelle internationale avec l'Université d'Oran 1 , ALGERIE

Matériaux à porosité contrôlée pour l'environnement et le développement durable : Dégradation des COVs par photocatalyse

Présentée et soutenue par
FATIMA DOUMA

Thèse soutenue le 30/05/2022
devant le jury composé de

M. VINCENT DE WAELE	Chargé de recherche, UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE	Rapporteur du jury
M. MOURAD KORICHI	Professeur des universités, Université Kasdi Merbah de Ouargla	Rapporteur du jury
MME VALÉRIE CAPS	Maître de conférences, UNIVERSITE STRASBOURG	Membre du jury
MME FATIHA DJAFRI	Professeur des universités, l'Université d'Oran 1	Membre du jury
MME MAGUY JABER	Professeur des universités, Sorbonne Université	Membre du jury
MME MAMA LAFJAH	Maître de conférences HDR, l'Université d'Oran 1	Membre du jury
M. VALENTIN VALTCHEV	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Président du jury
M. MOHAMAD EL ROZ	Chargé de recherche HDR, ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par **MOHAMAD EL ROZ (Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen))**



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Matériaux à porosité contrôlée pour l'environnement et le développement durable : Dégradation des COVs par photocatalyse

Présentée et soutenue par Fatima DOUMA

Thèse soutenue le 30/05/2022 devant le jury composé de		
Valentin VALTCHEV	Professeur, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE, FRANCE	Président du jury
Mourad KORICHI HENRIQUES	Professeur, UNIVERSITE D'OUARGLA, ALGERIE	Rapporteur du jury
Vincent De WAELE	Maître de conférences, UNIVERSITE LILLE I, FRANCE	Rapporteur du jury
Fatiha DJAFRI	Professeur, UNIVERSITE D'ORAN I, ALGERIE	Membre du jury
Magy JABER	Sorbonne Université, France SORBONNE UNIVERSITE, FRANCE	Membre du jury
Valérie CAPS	UNIVERSITE DE STRASBOURG, FRANCE	Membre du jury

Thèse dirigée par MOHAMAD EL-ROZ, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (Caen) et MAMA LAFJAH, Laboratoire de Chimie des Matériaux (Oran)

Remerciement

J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Dr. Mohamad El Roz qui a dirigé mon travail en m'accordant tout son intérêt, sa patience, sa grande disponibilité, ses conseils avisés, son soutien exceptionnel et son aide très précieuse sur tous les plans. Un grand merci pour la richesse de votre attribution conceptuelle qui m'a guidé dans le parcours de ma recherche. C'est d'ailleurs grâce à votre rigueur scientifique et votre regard perçant que nous avons pu surmonter les obstacles et concrétiser ce projet.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers mes directrices en Algérie, Dr. Mama Lafjah et Pr. Fatiha Djafri de m'avoir donnée l'occasion de travailler à ce projet et pour leur encadrement et leur conseil. Elles ont été disponibles et se sont toujours intéressées à l'avancée de mes travaux. Je les remercie tous vivement pour leur appui et leurs efforts dans l'organisation et la résolution des problèmes administratifs. Leurs relectures et corrections de cette thèse ont été très louables. Cette thèse et moi vous devons beaucoup.

J'adresse mes remerciements à Dr. Valentin Valtchev pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Dr. Vincent De Waele (rapporteur), Pr. Korichi Mourad (rapporteur), Dr. Caps Valérie (examinatrice), Pr. Fatiha Djafri (examinatrice) et Pr. Magy Jaber (examinatrice). Je leurs remercie d'avoir pris le temps et le soin de lire ce manuscrit.

Je tiens à remercier Dr. Guillaume Clet, le directeur du laboratoire Catalyse et Spectrochimie, et l'ancien directeur Dr. Christian Firnandez de m'avoir accueillie au LCS. Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du LCS.

Cette thèse s'est déroulée en collaboration avec le laboratoire de chimie des matériaux à Oran dont je tiens à remercier monsieur Mohammed Hamadouche le chef du Département de Chimie et également monsieur Boumerdienne Bounaceur l'adjoint à la Post-Graduation du département de chimie.

Que Dr. Louwanda Lakkis trouve ici l'expression de ma grande gratitude pour ses explications et son appui très précieux sur les différentes techniques et usages.

Merci à Houeida Issa Hamoud pour son aide permanente sa gentillesse et ces explications clairvoyantes et sa grande contribution dans les tests photocatalytiques.

Je tiens également à remercier sincèrement Dr. Julien Cardin pour sa disponibilité et son aide plus que précieuse quant à l'utilisation des techniques de la photoluminescence ainsi la réalisation de la partie de la modélisation et la simulation. Je tiens également à remercier Dr. Oleg Lebedev pour sa gentillesse et ses explications et sa quant à la microscopie électronique.

Je remercie mes collègues et mes amis Ghinwa Fayad, Hussein Nasrallah, Igor Teleceve, Sarah Koumaty et Moussa Zaarour pour leur aide, sympathie, gentillesse, bienveillance et humour. Merci à tous les doctorants et les docteurs que j'ai pu côtoyer, et particulièrement, Dai, Ricky, Nadine Mahmoud, Hussein Siblani et Mariam Akkouche.

Je dédie ce travail à l'âme de mon père, j'ai essayé de faire de ton rêve une réalité avec tout ce que je pouvais. J'adresse une pensée particulière à ma chère maman, mes sœurs, mon frère qui m'ont toujours soutenu et m'ont cru en moi.

Enfin, je voudrais remercier Campus France, l'université d'Oran 1, et le laboratoire LCS pour leur apport financier à la réalisation de ces travaux dans le cadre du projet PHC-Tassili.

Table des matières

Tables des matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I: Etudes bibliographique</u>	
I. Propriétés des clusters et des nanoparticules métalliques : cas de l'argent Ag	9
I.1. Configuration électronique	9
I.2. Propriétés géométriques.....	13
I.3. Origines des propriétés optiques des clusters et des nanoparticules d'Ag	15
I.3.1. Propriétés optiques des clusters d'argent	16
I.3.2. Propriétés optiques des nanoparticules d'argent : résonance plasmonique de surface localisée.....	16
I.3.3. Dynamique des électrons de plasmon	17
II. Stratégies de synthèse et de stabilisation des espèces d'argent	21
II.1. Approche physique	23
II.2. Approches chimiques	24
II.3. Stabilisation des espèces d'argent par des agents structurants organiques	27
II.4. Confinement des espèces d'argent dans un support nanoporeux : cas de la zéolithe...29	
II.4.1. Dopage des zéolithes par des espèces métalliques	31
II.4.2. Méthodes de préparation.....	31
III. Application des CLs et des NPs d'Ag en photocatalyse	35
III.1. Photocatalyse sur les clusters d'argent.....	35
III.2. Photocatalyse sur les nanoparticules d'argent (photocatalyse plasmonique).....	38
Objectifs de la thèse :	49
<u>Chapitre II: Techniques Expérimentales</u>	
I. Techniques de caractérisation des zéolithes	68
I.1. Diffraction des rayons X.....	68
I.2. Adsorption d'azote	71
I.3. Analyse thermogravimétrique.....	73
I.4. Diffusion de lumière dynamique	73

I.5. Analyse élémentaire.....	74
I.6. La microscopie électronique à transmission MET.....	75
I.7. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	76
I.8. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire à l'état solide (MAS RMN)	78
I.9. Spectroscopie UV-visible	79
I.10. Spectroscopie de Photoluminescence	80
I.11. Spectroscopie d'absorption transitoire.....	81
I.12. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	81
I.12.1. FTIR In-situ.....	82
I.12.2. FTIR Operando (Montage expérimental utilisé dans les tests photocatalytiques)	85
II. Modélisation de la réponse optique.....	88
<u>Chapitre III: Préparation du support (zéolithe dopées par des sites photoactifs</u>	
Introduction.....	92
II. Influence des sites photoactifs sur le processus de cristallisation de la zéolithe X.....	98
II.1. Synthèse de ZX-V	98
II. 2. Optimisation des paramètres de synthèse de ZX-Bi.....	98
II.2.1. Effet du temps de cristallisation.....	99
II.2.2. Effet de la concentration en bismuth	101
II.2.3. Effet du temps de murissement (vieillissement)	102
II.2.4. Effet de la quantité d'eau présente dans l'échantillon	105
III. Etude des Propriétés texturale, structurale et chimique de ZX-Bi.....	107
Conclusion	112
<u>Chapitre IV: Préparation de clusters et de quasi-nanoparticules d'argent dans la zéolithe</u>	
Introduction.....	119
I. Préparation photoassistée de Ag@ZX-Bi et Ag@ZX-V.....	121
II. Processus de réduction photoassisté de Ag ⁺ sur ZX-Bi.....	124
III. Effet de la concentration en Bi.....	129
IV. Effet de la cristallinité de la zéolithe X	132
V. Photoluminescence de Ag@ZX-Bi.....	134

VI. Modélisation des spectres UV-Visible de Ag@ZX-Bi : l'origine des propriétés optiques uniques	136
VII. Propriété structurale de Ag@ZX-Bi.....	140
VIII. Propriété plasmonique de Ag@ZX-Bi : analyse par spectroscopie IR <i>opérando</i>	142
Conclusion	146

Chapitre V: Activité photocatalytique : Photo-oxydation du Méthanol

Introduction.....	157
I. Choix des conditions opératoires.....	159
I.1. Impact du processus d'activation sur la photo-oxydation du méthanol.....	159
II.3. Impact du temps de vieillissement du photocatalyseur	162
IV. Discussion des processus intervenant dans la désactivation de l'Ag@ZX-Bi_200	167
V.I. Mécanisme réactionnel	172
Conclusion	177
Conclusion générale et perspective.....	182
Annexes.....	187

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La nanotechnologie représente la troisième révolution technologique de notre civilisation après la révolution industrielle et la révolution informatique. Elle a ouvert la voie à des nouveaux concepts et approches pour la science de matière. Elle implique l'étude, la création et la manipulation de dispositifs, de matériaux et de structures de tailles entre un et quelques centaines de nanomètres. Ceci est dû aux propriétés chimiques et physiques uniques des nanomatériaux qui diffèrent considérablement de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique, ce qui est spécifiquement le cas des particules métalliques. Par conséquent, la nanotechnologie représente, depuis ces vingt dernières années, une aire de recherche en plein développement dans l'industrie chimique. Cette dernière repose fortement sur des processus catalytiques hétérogènes pour : fabriquer des produits les plus essentiels au maintien de la vie humaine, trouver des solutions aux nombreux problèmes que pose l'augmentation de la population mondiale et relever les défis du développement durable concernant la pollution et le changement climatique. Ceci est dû au fait qu'en catalyse hétérogène, les dimensions accrues d'un catalyseur vont principalement entraîner une interaction plus intense avec le milieu réactionnel en termes d'adsorption des réactifs et d'augmentation des vitesses de transfert de charge grâce à un rapport surface/volume accru. Dans plusieurs cas, l'échelle nanométrique d'un matériau donne naissance à des caractéristiques inexistantes à l'échelle macroscopique.

Parmi les différents matériaux à base des métaux nobles, les nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) ont fait l'objet d'une grande attention grâce à leurs propriétés uniques. En raison de leur capacité à concentrer la lumière en petits volumes et leurs sections efficaces de diffusion, les NPs d'Ag trouvent de nombreuses applications comme des agents de contraste en optique pour l'amplification du signal de la spectroscopie Raman¹, la condensation de lumière pour les cellules d'énergie solaire², le transfert d'information³, et/ou l'amplification photochimique des effets non linéaires⁴. Ces NPs démontrent aussi leur potentiel considérable dans des

Introduction générale

applications : biomédicales⁵, photo-électricité⁶, antibactérien⁷, biodétection⁸. De plus, les particules d'une dizaine de nanomètres absorbent très fortement la lumière, permettant ainsi de chauffer localement leur milieu environnant. Ces propriétés sont notamment utiles pour la thérapie photothermique comme l'éradication de cellules cancéreuses.⁹

En photocatalyse, les nanoparticules métalliques plasmoniques, à forte capacité d'absorption de la lumière, ont été démontrées comme une nouvelle famille de photocatalyseurs offrant des caractéristiques nettement différentes par rapport aux photocatalyseurs à base des semi-conducteurs conventionnels. Elles sont principalement caractérisées à l'échelle macroscopique par une grande conductivité électrique due à leur constitution électronique qui est caractérisée par la présence des électrons libres. A l'échelle nanométrique, ces mêmes électrons libres vont attribuer à des propriétés plasmoniques remarquables donnant lieu au phénomène de résonances plasmonique de surface localisée.¹⁰ Dans ce contexte, les NPs d'Ag sont exploitées comme photocatalyseurs plasmoniques pour conduire des transformations chimiques.¹¹ Ces réactions se produisent à des températures ambiantes, ce qui n'est pas généralement réalisable par des catalyseurs conventionnels. Cela se produit grâce à l'effet thermique lié à la résonance plasmonique, permettant de localiser la chaleur produite uniquement à proximité des molécules réactives. Le contrôle de la sélectivité dans un système catalytique plasmonique est aussi possible en raison de la formation préférentielle des porteurs de charges "chauds" en fonction des conditions opératoires.¹²⁻¹⁵ Les résultats préliminaires passionnants dans ce domaine, nécessitent cependant une compréhension plus approfondie des mécanismes impliqués dans le couplage entre la désintégration des plasmons et les réactions chimiques.

La réduction de la taille des NPs plasmoniques au niveau sous-nanométrique peut aussi générer des propriétés opto-électroniques et catalytiques fascinantes résultantes de leur

Introduction générale

confinement quantique et de leur comportement en tant qu'espèces redox moléculaires. En effet, elles peuvent induire des changements potentiels dans les aspects photocatalytiques du support par l'introduction des nouveaux états électroniques aux semiconducteurs et/ou en participant aux réactions photocatalytiques en augmentant la concentration des électrons photoexcités. Généralement, la stabilisation de clusters métalliques sur des supports solides peut être réalisée soit par des interactions chimiques entre l'espèce métallique et le support soit par des contraintes géométriques dans un milieu de confinement comme le cas des zéolithes. Les clusters de métaux nobles confinés dans les zéolithes jouent un rôle de plus en plus important dans plusieurs processus, par exemple les applications optiques en raison de leurs caractéristiques spectrales uniques telles que le grand décalage de Stokes et le rendement quantique externe élevé.¹⁶ Ces matériaux pourraient donc être potentiellement utilisés comme luminophores pour la fabrication de lampes fluorescentes et comme convertisseurs de longueur d'onde dans les cellules solaires.

Dans le cadre de cette thèse nous sommes principalement intéressés au développement d'une nouvelle approche pour la préparation de NPs et de clusters d'argent confinés dans le réseau de la zéolithe pour des applications en photocatalyse plasmonique. Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres, dont le premier est une revue bibliographique décrit les propriétés distinctes des clusters et des nanoparticules métalliques notamment pour le cas de l'argent. Elle expose ensuite les différentes méthodologies pour la stabilisation des espèces métalliques et un état de l'art sur l'encapsulation des clusters d'argent dans des zéolithes. Finalement, elle présente les principales avancées sur l'application des espèces d'argent pour des réactions photocatalytiques et l'intérêt du plasmon en photocatalyse. Dans le deuxième chapitre, nous focaliserons sur la préparation du support et l'optimisation des paramètres de synthèse des zéolithes de type faujasite X (ZX) dopées par des sites photoactifs (bismuth ou vanadium), qui ont été introduits dans la structure poreuse de la zéolithe par la méthode *in-situ*. Par la suite,

Introduction générale

nous présentons les différentes caractérisations qui permettent une identification la plus précise possible de nos matériaux et de leurs propriétés associées. Le troisième chapitre porte essentiellement sur la procédure utilisée pour la préparation de clusters et de nanoparticules d'argent dans des zéolithes (ZX). Le quatrième et dernier chapitre est dédié à la compréhension du mode d'action des photocatalyseurs plasmoniques. La photo-oxydation du méthanol sous lumière visible a été sélectionnée comme réaction modèle. Dans ce chapitre, une étude comparative de la photo-oxydation du méthanol sur les clusters et les nanoparticules d'argent est présentée. Cette étude permet ainsi d'expliquer l'effet de l'évolution de la taille des espèces d'argent sur l'activité photocatalytique.

Introduction générale

Références :

- [1] Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., & Van Duyne, R. P. (2008). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1, 601-626.
- [2] Dusastre, V. (Ed.). (2010). *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. World Scientific.
- [3] Maier, S. A., Kik, P. G., Atwater, H. A., Meltzer, S., Harel, E., Koel, B. E., & Requicha, A. A. (2003). Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature materials*, 2(4), 229-232.
- [4] Bouhelier, A., Beversluis, M., Hartschuh, A., & Novotny, L. (2003). Near-field second-harmonic generation induced by local field enhancement. *Physical review letters*, 90(1), 013903.
- [5] Gherasim, O., Puiu, R. A., Bîrcă, A. C., Burdușel, A. C., & Grumezescu, A. M. (2020). An updated review on silver nanoparticles in biomedicine. *Nanomaterials*, 10(11), 2318.
- [6] Evanoff, D. D., & Chumanov, G. (2004). Size-controlled synthesis of nanoparticles. 1. "Silver-only" aqueous suspensions via hydrogen reduction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(37), 13948-13956.
- [7] Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 275(1), 177-182.
- [8] Ren, X., Meng, X., Chen, D., Tang, F., & Jiao, J. (2005). Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(3), 433-437.
- [9] Yesilot, S., & Aydin, C. (2019). Silver nanoparticles; a new hope in cancer therapy?. *Eastern Journal of Medicine*, 24(1), 111-116.
- [10] Schira, R. (2018). *Réponse optique d'agrégats d'argent: excitations plasmoniques et effets de l'environnement* (Doctoral dissertation, Université de Lyon).
- [11] Sarina, S., Waclawik, E. R., & Zhu, H. (2013). Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*, 15(7), 1814-1833.
- [12] Aslam, U., Rao, V. G., Chavez, S., & Linic, S. (2018). Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nature Catalysis*, 1(9), 656-665.
- [13] Linic, S., Aslam, U., Boerigter, C., & Morabito, M. (2015). Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nature materials*, 14(6), 567-576.
- [14] Gargiulo, J., Berté, R., Li, Y., Maier, S. A., & Cortés, E. (2019). From optical to chemical hot spots in plasmonics. *Accounts of chemical research*, 52(9), 2525-2535.

Introduction générale

[15] Naldoni, A., Shalaev, V. M., & Brongersma, M. L. (2017). Applying plasmonics to a sustainable future. *Science*, 356(6341), 908-909.

[16] Díez, I., & Ras, R. H. (2010). Few-atom silver clusters as fluorescent reporters. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology II* (pp. 307-332). Springer, Berlin, Heidelberg.

CHAPITRE 1 : Études bibliographiques

I. Propriétés des clusters et des nanoparticules métalliques : cas de l'argent Ag

Les caractéristiques des agrégats métalliques varient considérablement et dépendent de leur taille, forme, composition et environnement d'où chaque agrégat constitue un système unique avec ces propres propriétés. Les petits agrégats nommés *clusters* induisent des effets quantiques et présentent généralement des propriétés électroniques et optiques sensiblement différentes de celles décrites pour les poudres ultrafines nanométriques, alors pour les agrégats de plus grande taille, le rapport surface/volume est un facteur déterminant pour l'évolution de leurs caractéristiques. Dans cette section, nous présentons les propriétés électronique et structurale des clusters (CLs) et des nanoparticules (NPs) d'argent et leur effet sur les comportements optiques et photocatalytiques.

I.1. Configuration électronique

Afin de clarifier les distinctions faites entre les différents états des agrégats, de l'atome jusqu'à l'état solide massif et de décrire les caractéristiques optiques spécifique des métaux nobles, notamment l'argent, il est tout d'abord essentiel de comprendre leurs structures électroniques. Les électrons des métaux nobles (le cuivre, l'argent et l'or) se répartissent respectivement selon la configuration électronique suivante : $(n-1)d^{10}ns^1$, respectivement avec $n = 4, 5$ et 6 . Cela leur accorde des propriétés électroniques intermédiaires entre celle des métaux de transition (couche d ouverte) et celle des alcalins. Les métaux alcalins ont la spécificité d'inclure un électron de valence célèbre dans la sous-couche « s », très éloigné des autres couches, ce qui leur confère un grand volume spatial. A certain égard, les métaux nobles ont la même particularité que celle des alcalins avec une structure électronique se terminant avec la bande « s ». Cependant, les électrons de valence et les électrons de cœur sont difficilement découplés à cause de la proximité énergétique de l'orbitale $(n-1)$ « d » qui est complètement rempli.

Dans le cas de l'atome de l'argent, le métal le plus proche des alcalins,¹ son état fondamental (²S) avec une configuration électronique [Kr]4d¹⁰5s¹ et son premier état excité (²D) avec une configuration [Kr]4d⁹5s², sont bien espacés d'environ 3,75 eV. Les orbitales 4d sont beaucoup plus localisées que celles de 5s (les rayons orbitaux moyens $\langle r \rangle_{4d} = 0,72 \text{ \AA}$, $\langle r \rangle_{5s} = 1,94 \text{ \AA}$). La liaison dans les clusters d'argent est donc dominée par les électrons 5s.

Lorsque les atomes d'argent sont rassemblés, les orbitales moléculaires s'étendent, les niveaux d'énergie deviendront de plus en plus denses. La différence entre les états d'énergie des électrons sera infiniment petite avec une structure électronique approchée à une bande continue (Figure I-1).² Pour un solide d'argent d'une structure cubique à face centrée et pleine au 1/8^{ème} par les électrons délocalisés, les électrons du dernier orbital rempli $4d^{10}$ devient la bande de valence et les bandes $5s^1$ demi-rempli et $5p^0$ s'hybrident pour devenir la bande de conduction $5sp^1$. Dans cette configuration, la bande de valence est assez proche de la bande de conduction et un recouvrement des deux bandes a lieu. L'écart entre la bande de conduction et de valence (l'énergie de la bande interdite) varie beaucoup en fonction de la dimension de la nanoparticule.

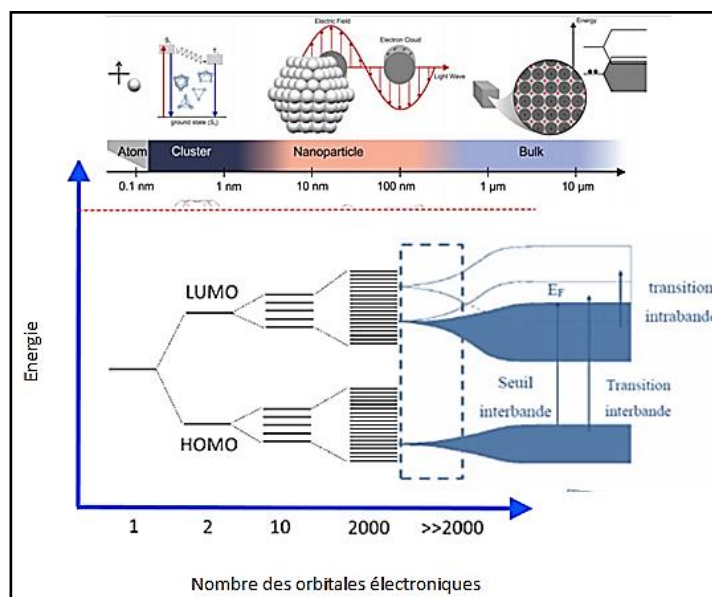


Figure I-1 : Schéma représentatif de la structure électronique caractéristique des métaux nobles en passant de l'état atomique à l'état massif.

Pour les clusters sous-nanométriques, l'énergie de la bande interdite (E_g) entre *HOMO* (l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) et *LUMO* (l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie) est relativement influencée par le niveau de chevauchement de la bande compacte *d* et les états les plus étendus *sp*, d'où les bandes *d* et *sp* sont clairement séparées. Par exemple l'énergie de séparation Δ_{sd} rapportée pour les clusters Ag_2 , Ag_5 et Ag_8 diminue respectivement de 5,20, à 1,69 et 0,1 eV et se terminant par l'hybridation des bandes *d* et *sp* pour $n \geq 9$.³ À l'échelle moléculaire de quelques atomes d'Ag, les électrons *4d* des clusters d'argent sont plus étroitement liés au noyau que les électrons *5s*, produisant ainsi un grand écart d'énergie entre les bandes *s* et *d*. Par conséquent, la bande de conduction des clusters d'argent est uniquement déterminée par les électrons de valence *5s*. Les potentiels d'ionisation et la bande interdite *HOMO-LUMO* sont donc potentiellement influencés par le caractère extensif des électrons *5s* qui élargit les bandes interdites des clusters en précisant que leur *HOMO* est localisé dans la sous-couche *s*. Néanmoins, l'augmentation de la taille des clusters est associée à un rétrécissement de la bande interdite.⁴

La structure électronique des espèces métalliques influe ainsi sur leur fonction de travail W_c (travail d'extraction : *work function*) qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide).⁵ La fonction de travail a démontré être fortement dépendante des niveaux d'agrégation des espèces métalliques. Pour les petits clusters, W_c varie sensiblement avec l'atomicité, cependant, pour un nombre accru d'atomes la fonction de travail reste presque constante et augmente légèrement avec la croissance de la taille des particules.

En effet, la coordination d'orbitales des petits clusters avec leur environnement est rigoureusement différente qu'au sein des particules denses. Les orbitales frontières des petits clusters de structure planaire sont composées de plusieurs lobes centrés autour des atomes du

métal avec un environnement de coordination insaturé. Ces orbitales frontières pleinement exposées permettent en particulier l'interaction avec les molécules du substrat par un chevauchement d'orbitales. Tandis que, lorsque l'atomicité augmente, la structure géométrique des clusters prend un caractère plus tridimensionnel 3D. Dans ce cas, l'interaction entre les orbitales frontières des atomes situés au sein de la particule et les atomes de coordination à la surface, devient plus importante. Par conséquent, le chevauchement d'orbitales avec les substrats adjacents est ainsi amoindri.

I.2. Propriétés géométriques

La structure géométrique des complexes métalliques mononucléaires est fortement liée à leur environnement de coordination. Cependant, dans le cas des clusters métalliques et des nanoparticules, la situation devient beaucoup plus compliquée en raison du recouvrement d'orbitales entre les atomes métalliques. Il a été rapporté que le facteur déterminant de la structure géométrique des clusters métalliques est la nature et le nombre des électrons de valence localisés dans les orbitales les plus externes formant les liaisons métalliques. Pour les clusters d'argent, la contribution des électrons de $4d$ et les interactions $s-d$ jouent un rôle important pour déterminer la structure géométrique finale. Les très petits clusters ont des structures planes et facilement stabilisés en formant des liaisons π par hybridation sp^2 . Avec l'augmentation du nombre d'atomes, les clusters développent une structure polyédrique. À partir d'un nombre d'atomes supérieur à 11, les clusters d'argent peuvent commencer à avoir une croissance icosaédrique. Ceci est à l'origine du fait qu'ils sont formés par les orbitales externes s . À l'inverse, les clusters des autres métaux comme Pt, Pd, Cu, forment des liaisons basées sur les orbitales d favorisant la réduction du nombre d'atome pour approcher naturellement à la structure sphérique.⁶ Dans cet ordre de grandeur, la géométrie des clusters est très flexible et peut être facilement influencée par l'environnement. Un cluster métallique

avec une atomicité bien définie peut avoir plusieurs configurations géométriques, qui dépend du support, du réactif et des conditions de réaction.⁷ La structure géométrique est également liée à la nature des charges pour les clusters ionisés (Ag_n^{m+}). A titre d'exemple, la configuration géométrique des clusters trimaires Ag_3 confinés dans des zéolithes peut passer de linéaire à triangulaire respectivement, lorsque la charge change de Ag_3^+ à Ag_3^{2+} .^{8,9}

Dans le cas des nanoparticules métalliques (> 1 nm), leur structure géométrique est relativement stable, bien que la configuration géométrique des atomes de surface (facette, coin, arête, interface métal-support, etc.) change en fonction de l'environnement. L'estimation du nombre des atomes de la surface est cruciale vu que les nanoparticules doivent la plupart de leurs propriétés aux atomes de surface, qui confèrent aux nanoparticules une grande réactivité chimique. Pour un agrégat de N atomes, de masse M_0 , formant un polyèdre d'une forme quasi-sphérique, d'un rayon R et d'un volume V , sa masse est donnée par la relation $M = V \cdot d$ où « d » est la densité du solide massif correspondant, avec $d = N \cdot M_0 / V$. M peut alors s'écrire par : $M = N \cdot M_0$. Donc, le nombre d'atomes par agrégat peut être estimé selon l'équation suivante :

$$N = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d}{M_0} \quad (\text{equ. 1})$$

Soit, pour l'or ou l'argent, approximativement :

$$N_{\text{Au ou Ag}} = 250R^3 \quad (\text{equ.2})$$

Selon le model cité auparavant, on peut aussi estimer le rapport du nombre d'atomes en surface (c'est-à-dire sur une couche d'épaisseur double du rayon de Wigner-Seitz r_s) par rapport au nombre total d'atomes par l'équation suivante :

$$\frac{N_{\text{surface}}}{N} = \frac{4\pi R^2(2r_s)}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{(6r_s)}{R} \quad (\text{equ.3})$$

où r_s (rayon de Wigner-Seitz) correspond au rayon de la sphère équivalente au volume occupé par un atome. Il est de l'ordre de $\sim 0,16$ nm pour l'or et l'argent. Pour une nanoparticule d'Au

ou d'Ag, respectivement, de 10 nm et de 2 nm de diamètre, environ 10% et 48% sont respectivement des atomes de surface.¹⁰

I.3. Origines des propriétés optiques des clusters et des nanoparticules d'Ag

Il est bien connu que les propriétés optiques des clusters et des nanoparticules de métaux nobles, en particulier d'or et d'argent, diffèrent fortement de celles des métaux à l'état macroscopiques. Plus particulièrement, pour les tailles comprises entre dix et quelques centaines de nanomètres, les nanoparticules sont dominées par les plasmons de surface. En revanche, les agrégats de quelques dizaines d'atomes se comportent comme des systèmes quantiques, ce qui induit de nouveaux comportements optiques (Figure I-2).

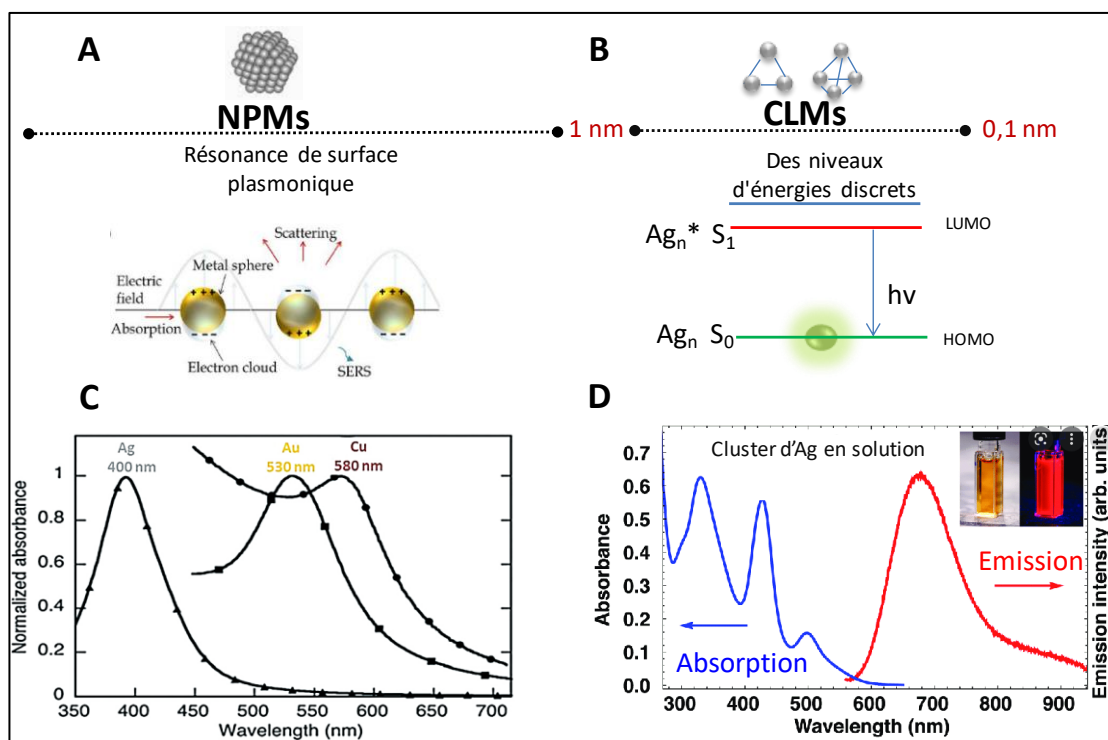


Figure I-2 : (A-B) Schéma illustratif de l'évolution des propriétés optiques des espèces métalliques en fonction de la taille des espèces métallique : (A) Résonance plasmonique de surface dans les nanoparticules métalliques ; (B) structure électronique discrète des clusters (<1 nm) avec des propriétés de type moléculaire (HOMO – LUMO). (C) comparaison entre un spectre d'absorption optique correspondant à la résonance plasmonique de surface de différentes nanoparticules de métaux noble Ag, Au et Cu : Présence d'une bande d'absorbance relativement intense dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet [11-a]. (D) Spectre d'absorption et d'émission (Longueur d'onde d'excitation =425 nm) d'Ag₂₉ en solution stabilisés par des ligands d'acide lipoïque (Figure inséré : (des photographies de la solution sous lumière normale et UV) ; Le spectre d'absorption montre trois pics distincts à 500, 425 et 330 nm, avec un épaulement à 310 nm. Le maximum d'émission est à 680 nm avec un épaulement s'étendant dans le proche infrarouge (NIR, environ 800 nm).[11-b]

I. 3.1. Propriétés optiques des clusters d'argent

Contrairement aux nanoparticules qui exhibent des réponses optiques plasmoniques, les clusters métalliques ont des propriétés analogues à des molécules et ne présentent pas de propriétés plasmoniques où en dessous de 1 nm, la surface est trop restreinte pour qu'un plasmon puisse se former. Néanmoins, les clusters métalliques peuvent toujours interagir avec la lumière via des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie, ce qui entraîne une absorption et une émission (pholuminescence) intense de lumière (Figure I-2). Les petits agrégats sont caractérisés par des raies d'un spectre d'absorption de type moléculaire distribués dans un intervalle spectral des niveaux d'énergies distincts et quantifiés. Deux voies possibles d'absorption peuvent être considérées : la première est une transition intra-bande d'un électron de la bande de conduction vers un état libre d'énergie supérieur à cette même bande. Dans le cas de l'argent, elle est essentiellement due aux transitions de la bande de conduction $s-p$. L'autre correspond à une transition inter-bande où un électron est excité d'un état d'une bande pleine vers la bande de conduction ou de la bande de conduction vers une bande vide d'énergie plus élevée. Ce mécanisme met en jeu les électrons des couches $4d^{10}$. Les électrons de la bande d contribuent de façon importante aux propriétés d'absorption de la lumière dans le domaine visible (Figure I-2).

I.3.2. Propriétés optiques des nanoparticules d'argent : résonance plasmonique de surface localisée

Une nanoparticule est considérée comme un système composé des électrons de conduction qui se délocalisent autour d'un réseau ionique fixe de charge positive (noyaux + électrons du fond). Lorsque les nanoparticules métalliques sont exposées à une source d'irradiation, leurs électrons de conduction se déplacent à la surface sous l'effet d'une force exercée par le champ électrique du rayonnement électromagnétique de la lumière. Ces électrons

sont soumis simultanément aux forces d'attraction coulombienne avec le réseau ionique chargé positivement. Ce dipôle génère un champ électrique à l'intérieur du NP opposé à celui de la lumière, ce qui obligera les électrons à revenir à la position d'équilibre. Ceci se traduit par une bande d'absorbance relativement intense dans le domaine du visible ou du proche ultraviolet. Ce phénomène est appelé « résonance plasmonique de surface localisée » (ou *LSPR-Localized Surface Plasmon Résonance*), représenté sur la figure I-3. Cela se produit lorsque la longueur d'onde incidente « λ » est beaucoup plus grande que la taille des particules ($\lambda \gg 2R$). Par conséquent, l'excitation LSPR produit une grande accumulation de photons (un champ électromagnétique puissant) et une forte concentration d'énergie d'électrons sur la surface des NPs. L'intensité du champ électromagnétique généré par le LSPR peut même être jusqu'à 10^3 fois supérieure à celle de la lumière incidente sur la surface d'une particule isolée. L'intensité du champ électromagnétique externes est amplifiée lorsque deux ou plusieurs particules sont rapprochées.^{12,13} Elle augmente d'une manière drastique plus de 10^6 pour deux particules séparées par ~ 1 nm, ce qui confère aux NPs une immense capacité à condenser la lumière sur de petits volumes.^{14,15} Les zones situées entre les NPs plasmoniques sont souvent appelées points chauds.

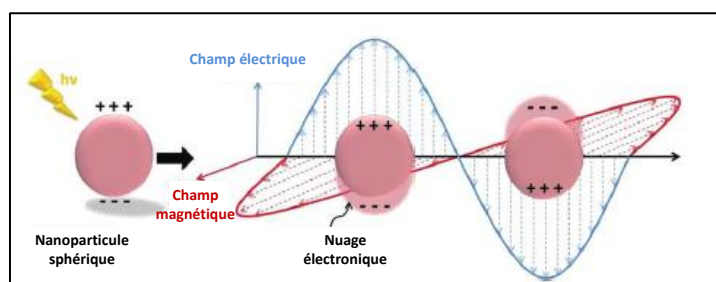


Figure I-3 : Schéma illustratif du phénomène LSPR sur les nanoparticules métalliques.

I.3.3. Dynamique des électrons de plasmon

Les électrons oscillants sur la surface des NPs stimulés via l'interaction lumière-NPs (appelés aussi électrons chauds) ont généralement une durée de vie inférieure à 10 fs.¹⁶

L'énergie de ces électrons peut être dissipée par plusieurs processus élémentaires concurrents : (1) réémission radiative élastique des photons, (2) amortissement de Landau non radiatif, (responsable de la formation des porteurs de charges énergétique (électrons-trous) dans la particule métallique sur un délai de 1–100 fs) et (3) l'interaction de la surface de plasmon excitée avec des états accepteurs d'adsorbat non peuplés, induisant l'injection directe d'électrons vers les états accepteurs d'adsorbat, appelé amortissement d'interface chimique (*Chemical Interface Damping CID*). Ces trois processus seront détaillés plus loin pour comprendre ***comment l'excitation LSPR pourrait induire de la photocatalyse ?***

L'ampleur du champ électromagnétique, la longueur d'onde de résonance et le mécanisme de relaxation associé à chaque système plasmonique dépendent de la géométrie, la structure électronique des nanoparticules et leurs environnements.¹⁷⁻¹⁹ Par exemple, l'amortissement Landau et l'amortissement des collisions d'interface, qui induisent une forte extinction par absorption, deviennent particulièrement prononcés dans le cas des petites NPs plasmoniques. Pour les particules plus grosses, l'amortissement radiatif via la diffusion photonique devient plus dominant que les mécanismes d'amortissement internes. Il a été aussi démontré que la distribution du champ électromagnétique est très condensée aux coins pointus des formes cubique et triangulaire d'Ag ce qui augmente de manière drastique le transfert de charge, tandis que les champs sont distribués plus uniformément à la surface des nanosphère et des nanotubes.^{20,21} La taille des particules influencent fortement le taux de production et les énergies des porteurs chauds. En particulier, Il a été constaté que les particules de grandes tailles entraînent des taux de production de porteurs chauds plus élevés avec des durées de vie plus courtes et des énergies plus faibles, et vice versa.²² Il a été aussi montré que l'environnement diélectrique des NPs plasmoniques influe fortement sur la fréquence de LSPR et par conséquent modifie le taux de génération des porteurs de charge (électron-trou) et les barrières interfaciales de transfert.²³

L'interaction des nanoparticules métalliques avec la lumière génère également des champs internes, ce qui se traduit optiquement par la présence d'une bande d'absorbance de plasmon dans le spectre visible.²⁴ La réponse optique et la position spectrale de la résonance plasmonique varient en fonction de la morphologie d'une nanoparticule métallique (taille et forme). La variation des dimensions et la distribution en taille des nanoparticules métalliques induisent des effets considérables sur la position de la bande de résonance de plasmon et sa largeur d'où la forme de la bande d'absorption plasmonique dépend de la symétrie de la particule, plus la poly-dispersion (différence de taille) des nanoparticules est importante, plus la bande plasmonique est large (Figure I-3). La diminution de la taille des nanoparticules (jusqu'au 2 nm) conduit à un déplacement du maximum de la bande plasmon vers la partie bleue du spectre (des longueurs d'onde plus petites). Au contraire, l'augmentation de la taille entraîne un décalage de la bande plasmonique vers des longueurs d'onde plus grande.

Dans le cas des NPs d'argent, un déplacement de la bande d'absorption du plasmon de 400 à 670 nm était observé quand la forme des particules varie des sphères aux cubes (Figure I-3).²⁵ Cela entraîne un changement de couleur de la suspension colloïdale de couleur jaune au verte. Un comportement similaire a été retrouvé pour des prismes d'Ag (Figure I-4). La transition entre une nanopastille circulaire et triangulaire s'accompagne d'un élargissement et d'un décalage de la LSPR vers les grandes longueurs avec l'apparition d'un pic de résonance quadripolaire.

Le changement de la position de la bande d'absorbance en fonction de la taille des NPs peut être expliqué par l'influence des électrons du cœur sur l'oscillation collective des électrons libres de conduction : un débordement des électrons de conduction s au-delà du rayon de particule et leur accumulation sur la surface externe conduit à un décalage vers le rouge ; à l'inverse, une réduction des interactions mutuelles $s-d$ produit un décalage vers le bleu.^{26,27} Il est important de noter que les principales bandes optiques dans le spectre d'absorption

proviennent des transitions intrabandes $sp \rightarrow sp$, correspondant à la résonance plasmonique des NPs, tandis que les transitions interbandes moins intenses $d \rightarrow sp$ contribuent à des énergies plus élevées.²⁹ Ce qui se traduit par deux types d'absorption : i) Une réponse optique inférieure à 400 nm pour les clusters métalliques composés d'un faible nombre d'atome, et ii) la présence d'une bande de plasmon de surface dans le spectre visible (>400 nm) pour les nanoparticules d'argent.

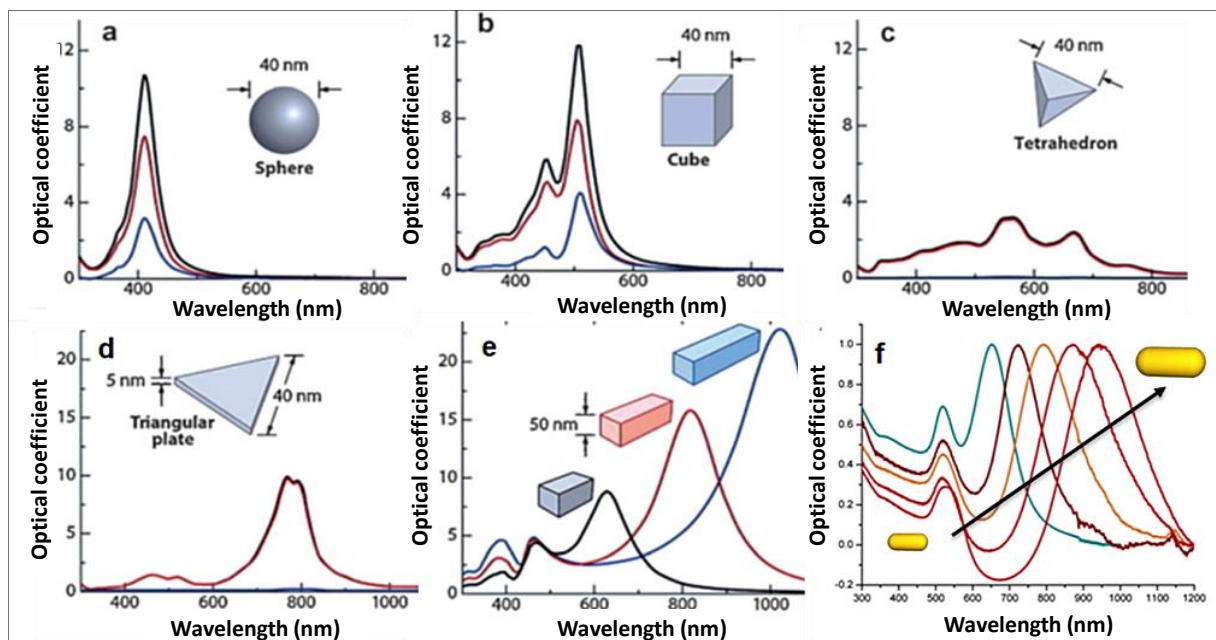


Figure I-4 : Extinction UV/Vis calculée (noir), absorption (rouge) et spectres de diffusion (bleu) de nanocristaux d'Ag illustrant l'effet de la forme des NPs sur leurs propriétés optiques : a) sphérique, b) cubique, c) tétraédrique, d) plaque triangulaire. e) bars rectangulaires et (f) Nanotiges d'or avec un rapport une taille qui varie de 2,4 à 5,5 nm.³⁰

Comme cité auparavant, la morphologie des espèces métalliques n'étant pas le seul paramètre influençant leurs propriétés optiques. Ces propriétés sont ainsi fortement influencées par leur charge et la nature de leurs environnements. Le déplacement des électrons de conduction est naturellement conditionné par l'environnement diélectrique qui entoure la particule considérée. En conséquence, la réponse optique est particulièrement sensible à la nature de la matrice qui supporte les espèces métalliques. Le fort confinement des espèces métalliques au sein d'une matrice hôte non seulement détermine leur structure géométrique et leurs propriétés optiques

mais aussi apporte une solution efficace pour les différents problèmes rencontrés lors de la manipulation et l'usage des espèces métalliques comme, par exemple leurs utilisations pour des réactions photocatalytiques. Dans la section suivante nous résumerons les techniques de synthèse adoptées pour la préparation de clusters et de nanoparticules métalliques et les avancées de leurs préparations en milieu confiné.

II. Stratégies de synthèse et de stabilisation des espèces d'argent

Les propriétés finales des espèces métalliques sont aussi régies par leur mode de préparation. De petites variations dans la procédure de synthèse peuvent conduire à la formation de grosses nanoparticules avec des propriétés non désirées. Au cours des dernières décennies, diverses méthodes ont été développées pour synthétiser de clusters et de nanoparticules métalliques. Comme pour la préparation de NPs plus grosses, les clusters de taille inférieure au nanomètre peuvent être synthétisés selon deux approches différentes, dites ascendante (*bottom-up*) et descendante (*top-down*). L'approche descendante consiste à fractionner graduellement les structures jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. Contrairement à cette dernière, l'approche ascendante, le plus fréquent, permet d'obtenir des nanoparticules par des processus d'assemblage par nucléation et croissance à partir d'atomes isolés. En général, dans l'approche ascendante on distingue deux catégories de réactions : les réactions de réduction et de décomposition, qui peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide.

La synthèse des espèces d'argent via principalement des méthodes de chimie humide et des méthodes de dépôt en phase gazeuse ont été résumées dans le tableau I-1. Les deux méthodes ont leurs propres avantages et inconvénients. Les méthodes de dépôt en phase gazeuse semblent plus efficaces pour obtenir des particules mono-dispersées avec des tailles et des compositions réglables, mais nécessitent des équipements sophistiqués ce qui complique la mise à l'échelle de ces processus. En revanche, les méthodes de chimie humide offrent une

polyvalence pour la production à grande échelle. Cependant, l'uniformité structurale des clusters métalliques peut ne pas être bien contrôlée et des agents stabilisants sont nécessaires pour la stabilisation des clusters et des NPs. Dans la mesure de possible, les méthodes de synthèse d'espèces métalliques doivent combler les inconvénients des synthèses traditionnelles. La technique devra utiliser des substances peu ou pas toxiques et moins coûteuse et assure une dispersion homogène, une uniformité et stabilité élevées des espèces métalliques.

Tableau I-1. Les principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux

Approche de synthèse	Méthodes	Principaux Avantages	Principaux inconvénients
Approches physiques	Ablation laser, décharge plasma, la voie PVD (Physical Vapor Deposition), croissance épitaxiale. Combustion microonde.	-Aucun agent réducteur chimique est nécessaire, -Fabrication en continu de poudres de toute nature et grande quantité -Contrôle très précis de la stœchiométrie du dépôt et des paramètres de synthèse, -Particules d'une pureté extrême, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération.	-Instrument coûteux, - Mise à l'échelle difficile.
Approches chimiques (essentiellement approche ascendante, bottom up)	La voie CVD (Chemical Vapor Deposition), méthode sonochimique, réduction chimique, méthode électrochimique, photochimique (photoréduction).	-Peu coûteuse, nécessite moins d'énergie, -Conditions opératoires plus souples : Pression atmosphérique, température plus basse que pour les autres procédés.	-Coût élevé des matériaux de base (agent réducteur, précurseurs métalliques, -Faible rendement -Nécessité de la purification pour limiter les résidus de carbone et d'autres composés, - Toxicité de certains précurseurs organiques. – Polydispersité de taille.
Approches biologiques	Microorganismes naturels ou des OGM (organismes génétiquement modifiés, comme le	-Faible coût et respectueuse de l'environnement, non-toxique.	- Difficulté de contrôler la composition chimique et la taille des particules obtenues.

	Pseudomonas stutzeri AG 259, Aspergillus fumigatus, Spirulina platensis, etc).		
Approches mécaniques (essentiellement approche descendante, top down)	Mécanosynthèse, Consolidation et densification, techniques de forte déformation.	- Production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, -Gain considérable sur la température ou le temps de procédé.	-Difficulté de contrôler la taille des NPs- Agglomération irréversible des particules.

En raison de la complication et du progrès rapide des méthodes de synthèse, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Nous présentons donc, ci-après, les méthodes les plus fréquemment utilisées pour la synthèse des espèces d'argent, utilisées principalement pour des applications photocatalytiques.

II.1. Approche physique

Le plasma froid est largement utilisé dans le traitement de surface des matériaux, y compris la préparation de clusters métalliques supportés. Généralement, les différents moyens pour générer du plasma froid sont le plasma micro-onde, le plasma luminescent et le plasma à décharge à barrière diélectrique.³¹ Le plasma de H₂ est largement employé pour réduire le précurseur d'argent grâce à son excellente capacité de réduction des ions métalliques en raison de la forte nature réductrice des radicaux H[•].^{32, 33} Le plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) est un moyen plus efficace pour produire un plasma froid à pression atmosphérique avec une densité d'énergie plus élevée par rapport aux techniques des micro-ondes et du plasma luminescent. Dong et al.³⁴ (2019), ont présenté une méthode de synthèse en deux étapes consistant en une réaction de précipitation suivie d'un traitement au plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) pour produire des espèces d'Ag sur la surface de TiO₂ pour la photodégradation du bleu de méthylène. Le diamètre moyen obtenu des particules d'Ag était de 3,7 nm, ce qui est inférieur à celui rapporté sur la préparation d'Ag/TiO₂ par plasma froid à basse pression (7,4 nm)³⁵. Cheng et al.³⁶ (2017) ont aussi appliqué cette méthode pour le dépôt

des espèces d'argent à la surface des nanotiges de TiO₂. La spectroscopie photoélectronique aux rayons X et les spectres d'absorption UV–vis ont révélé que les ions métalliques sont complètement réduits à l'état métallique en très peu de temps (30 s) à la surface de TiO₂. Les NPs d'Ag supportées d'un diamètre moyen de 5,8 nm ont présenté une activité élevée pour la photoréduction du CO₂ en CO et CH₄ sous lumière visible. Cette approche présente certains avantages dont elle ne nécessite pas l'utilisation des solvants ou des produits chimiques réducteurs et elle assure une distribution contrôlée des espèces métalliques sur les substrats. Néanmoins, cette méthode reste limitée à cause de la difficulté de sa mise à l'échelle, où elle implique des équipements sophistiqués et ne semblent pas économiquement rentable.

L'évaporation, la pulvérisation et l'ablation au laser font partie de la stratégie du dépôt physique pour la fabrication des espèces métalliques en phase vapeur. L'ablation au laser peut être aussi utilisée en phase liquide. Fernández-Arias et al.³⁷ (2019) ont combiné cette méthode avec la technique de dépôt électrophorétique (DE) pour déposer des nanoparticules d'argent sur la surface de Si. Santillán et al.³⁸ (2020) ont fabriqué par ablation au laser à impulsion femtoseconde (fs) des clusters d'argent stabilisés dans un milieu aqueux sans ligand organique. Ce processus produit des clusters d'argent de différents états de nucléation. L'analyse HRTEM a montré la présence des clusters d'argent de taille comprise entre 0,1 et 1,5 nm et des quasi nanoparticules d'Ag à structure cristalline mais sans morphologie définie.

II.2. Approches chimiques

Une autre approche pour la préparation des espèces d'argent est le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical vapor deposition, CVD*), thermique ou assisté par plasma. Elle permet le dépôt des espèces métalliques sur des substrats avec des géométries complexes, telles que des substrats structurés ou courbés.^{39,40} Une méthode *CVD* très intéressante est le dépôt de couche atomique (*atomic layer deposition ALD*), qui a démontré un contrôle très élevé de la

taille et de la morphologie des espèces métalliques même au niveau atomique. La formation des espèces d'Ag à l'aide de l'ALD n'a été étudiée qu'à partir de 2007.⁴¹ Dans un exemple, Wack et al.⁴² (2019) ont démontré que les NPs d'Ag polycristallines peuvent être déposées uniformément sur de grandes surfaces par l'ALD assisté par le plasma en utilisant l'H₂ comme un agent réducteur. Les espèces d'argent peuvent également être préparées en utilisant l'électrodéposition et des méthodes électrochimiques. Ces techniques ont permis le dépôt de particules d'Ag de diamètres 2 à 12 nm à la surface de particules ou de nanotubes d'oxyde de titane pour différentes applications en photocatalyse.⁴³

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. Elle consiste la réduction chimique, la photoréduction, la réduction électrochimique et la réduction sonochimique des précurseurs d'argent en solution. A titre d'exemple, des agents réducteurs puissants, généralement toxique, tels que NaBH₄, N₂H₄, NaPO₂H₂.H₂O ont été utilisés pour la synthèse de clusters et de NPs d'Ag par voie chimique.^{44,45} Sharma et al.⁴⁶ (2018) ont fabriqué une photoanode Bi₂S₃ chargée en Ag de taille moyenne de 10 nm, préparée par une réduction chimique en présence de NaBH₄ pour la décomposition photoélectrochimiques (PEC) de l'eau. Wang et al.⁴⁷ (2016) ont testé l'acide ascorbique (AA) comme agent réducteur pour déposer des NPs d'Ag sur le TiO₂. Ils ont rapporté une distribution uniforme d'Ag. Le potentiel redox plus faible de AA permet d'obtenir des NPs d'Ag monodispersées et non agglomérées.⁴⁸ La sensibilisation de TiO₂ par les nanoparticules d'Ag a considérablement amélioré sa réponse à la lumière visible. La photoélectrode Ag/TiO₂ a montré des photocourants plus élevés, et par conséquent des efficacités de décomposition photoélectrocatalytique plus élevées des colorants. Gogoi et al.⁴⁹ (2020) ont appliqué la même procédure pour synthétiser Ag/TiO₂, utilisé comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène.

Zheng et al.⁵⁰ (2019) ont obtenu des clusters d'argent ioniques Ag_n^+ d'une taille moyenne de 2,75 nm déposés sur le plan {001} de nanofeuillets de TiO_2 par photodéposition, pour la photoconversion du CO_2 . Ding et al.⁵¹ (2017) ont comparé l'efficacité de la photoréduction du CO_2 sur des NPs d'Ag non supportées avec des NPs d'Ag sphériques déposées sur des fibres de carbone et synthétisées par une imprégnation combinée à un traitement ultrasonique. Les NPs d'Ag déposées présentaient une activité photocatalytique quatre fois plus élevée que les NPs d'Ag non supportées. Cette amélioration significative de l'activité a été attribuée à la bonne dispersion et une meilleure séparation de charge des NPs d'Ag supportées. Zhao et al.⁵² (2012) ont comparé l'efficacité des échantillons de Ag/TiO_2 pour la photoconversion du CO_2 , synthétisés par différentes méthodes : méthode de pyrolyse par pulvérisation ultrasonique et méthode conventionnelle d'imprégnation humide. Il a été constaté que les échantillons préparés par la première méthode avaient une plus grande surface spécifique et une meilleure dispersion des NPs d'Ag sur le TiO_2 que ceux préparés par la méthode d'imprégnation, et par conséquent, les échantillons de la première méthode ont montré des activités photocatalytiques beaucoup plus élevées pour la production de H_2 et la réduction du CO_2 .

Plusieurs procédures ont été récemment développées pour la synthèse d'espèces d'argent à l'échelle atomique. Dehua Xia et al.⁵³ (2019) ont préparé des microsphères creuses poreuses de MnO_2 chargées en Ag atomique, par la méthode de précipitation redox, qui ont ensuite été utilisées pour la désactivation de *E. coli* sous irradiation solaire. Kai-Li Wang et al.⁵⁴ (2019) ont préparé un photocatalyseur à base des clusters d'argent ultrafins (<1 nm) déposés sur $g-C_3N_4$ par la méthode de polycondensation thermique. Le photocatalyseur a été utilisé pour la dégradation d'un colorant (RhB) et des antibiotiques. Samaï et al.⁵⁵ (2018) ont déposé des nanoclusters d'argent de taille 1,6-2,8 nm sur l'oxyde de cérium CeO_2 pour la dégradation photocatalytique de l'acridine. Les NCs d'Ag ont été synthétisés séparément en utilisant un ligand de polyéthylèneimine (PEI) puis incorporés dans le support CeO_2 par la méthode

d'imprégnation. Wang et al.⁵⁶ (2017) ont synthétisé un matériau hybride de clusters d'argent isolés dispersés dans un support de nitrure de carbone graphitique mésoporeux par un procédé de co-condensation. Ce produit a été utilisé pour la photodégradation du bisphénol. Wang et al.⁵⁷ (2013) ont dispersés des espèces d'argent à l'échelle atomique dans un support g-C₃N₄ par la méthode de co-polymérisation, qui ont été efficacement utilisées pour la dégradation de la sulfaméthazine (SMT) sous lumière visible. Récemment, le même groupe a développé un nouveau photocatalyseur ternaire composé d'argent atomique et de quantum dot de carbone dispersés dans une matrice de g-C₃N₄. Ils ont utilisé le tricyanométhanide d'argent comme comonomère réactif pour créer une hybridation entre les atomes d'argent et le C₃N₄. Le nanocomposant a été utilisé pour la dégradation du naproxène en CO₂ et H₂O.⁵⁸

II.3. Stabilisation des espèces d'argent par des agents structurants organiques

L'utilisation des agents structurants organiques (ASO) est largement employé pour stabiliser les nanoclusters métalliques en solution aqueuse. L'emploi de ce procédé peut se faire sur diverses particules organiques considérées comme des moules limitant l'expansion des clusters métalliques et imposant une morphologie bien définie. Plusieurs matrices ont été utilisées comme les polymères,^{59, 60} les polyélectrolytes,⁶¹ les protéines,⁶² les dendrimères,^{63,64} et l'ADN⁶⁵⁻⁶⁷. Crooks et ses collègues (1998) ont été parmi les premiers à utiliser cette méthode⁶⁸. Par la suite Balogh et al.⁶⁹ (1998) ont préparé des nanoclusters de cuivre en utilisant une poly(amidoamine) dendrimère comme un ASO. Après cela, cette méthode a attiré une attention considérable dans la synthèse de clusters d'argent luminescents. Dickson et ses collègues (2004) ont synthétisé des nanoclusters d'argent fluorescents composés de 3 à 8 atomes d'Ag stabilisés par des dendrimères (poly acide méthacrylique PAMAM).⁷⁰ La structure core-shell Ag-PAMAM a fourni un environnement idéal pour produire et stabiliser les nanoclusters d'argent. Le noyau interne qui contient des amines tertiaires peut former des liaisons de

coordination avec les ions métalliques et la coque externe peut empêcher les clusters synthétisés de s'agréger en grosses nanoparticules. Dans un autre rapport, Dickson et ses collègues⁶⁵ (2008) ont réussi à synthétiser des nanoclusters d'argent fluorescents. Une template d'ADN a été utilisée en raison de la grande affinité des cations d'argent pour les bases d'ADN. Dans cette approche, la solution d'ADN et les ions Ag^+ ont été d'abord refroidie à 0 °C, puis les cations d'argent ont été réduits en clusters métalliques en introduisant de petites quantités d'agent réducteur (NaBH_4) sous agitation vigoureuse. Shang et al.⁷¹ (2008) ont rapporté une nouvelle approche pour synthétiser des nanoclusters d'Ag fluorescents et solubles dans l'eau en utilisant un polyélectrolyte anionique tel que PMAA (l'acide polyméthacrylique) comme agent stabilisant. Dans cette méthode, le PMAA pourrait se coordonner aux ions Ag^+ en raison de la présence des groupes carboxyliques. Les nanoclusters d'argent composés de 2 à 8 atomes d'Ag peuvent être ensuite obtenus par photoréduction sous irradiation UV. Il a été constaté que les propriétés des NPs d'Ag sont fortement dépendantes du pH de la solution. Les clusters obtenus à un pH de 4,5 présentaient la photoluminescence la plus forte. Les nanoclusters luminescents stabilisés par des protéines naturelles présentent un intérêt particulier dans les applications de bioimagerie. Récemment, Sych et al.⁷² (2018) ont étudié les conditions de synthèse et les propriétés spectrales des clusters d'Ag fluorescents stabilisés par différents modèles de protéines. Ces templates protéiniques ont montré des capacités d'encapsulation et de stabilisation différentes où deux types de centre fluorescent ont été identifiés (Ag_2 et Ag_3^+) suite à la réduction chimique de Ag^+ par le NaBH_4 .

Pour résumer, la synthèse et la stabilisation des clusters d'argent en présence des ligands organiques est relativement facile et généralement réalisée par réduction chimique en utilisant un agent réducteur ou par photoréduction. Les ligands organiques fournissent un environnement prédéterminé pour la formation des clusters, ce qui est favorable pour produire des centres métalliques avec une taille et une forme bien contrôlées. Cette méthode s'avère particulièrement

efficace pour préparer des nanoclusters métalliques fluorescents, destinés pour des applications de bio-imagerie et de photodétection. Néanmoins, elle semble inadéquate pour d'autres types d'application comme les réactions photo-(catalytique) qui nécessitent une accessibilité des réactifs aux sites métalliques. Les études sur les réactions photocatalytiques en utilisant des clusters supportés par des ligands organiques sont peu nombreuses. Cao et al.⁷³ (2019) ont synthétisé un photocatalyseur composé des clusters d'argent Ag₁₂ chalcogénolate stabilisés par des ligands porphyriniques. Ce complexe a été utilisé pour photosensibiliser l'oxygène singulier ¹O₂ et appliqué à la photodégradation d'un polluant sulfuré. Chen et al.⁷⁴ (2012) ont préparé des NPs d'Ag de taille moyenne 1,8 nm décorées par des clusters d'argent (Ag₈) et stabilisées avec de l'acide dihydrolipoïque (DHLA). La réduction des ions Ag⁺ a été effectuée à l'aide d'un agent réducteur (NaBH₄). Ils ont réussi à élucider la dynamique de transfert d'électrons interfaciale des nanoclusters d'Ag pour la réduction photocatalytique du méthyl viologène. Zhang et al.⁷⁵ (2019) ont décrit un système colloïdal comprenant un complexe formé d'un monoxyde de carbone déshydrogénase (CODH) et des clusters d'argent stabilisés par un ligand organique d'acide polyméthacrylique (AgNCs-PMAA) et supportés sur des nanoparticules de TiO₂. Ce système a montré une efficacité remarquable pour la photoréduction du CO₂ en CO sous lumière visible. Cependant, les ligands organiques peuvent empêcher le contact d'interface des particules métalliques avec le support conduisant à un faible transfert des charges photo-induites. De plus, l'élimination des ligands lors d'une étape d'activation thermique peut aboutir à l'agrégation irréversible des clusters et la formation des particules polydispersées.

II.4. Confinement des espèces d'argent dans un support nanoporeux : cas de la zéolithe

Les clusters métalliques supportés par des oxydes métalliques^{76,77} ou des matériaux à base de carbone⁷⁸ sont généralement stabilisés par une forte liaison support-métal (liaison covalente ou liaison ionique). Cependant, la réduction de la taille des particules entraîne une

augmentation de l'énergie libre de surface des espèces métalliques rendant difficile de maintenir leur bonne dispersion à cause de leur tendance à s'agglomérer. Un autre problème est lié à leur frittage (*sintering*) qui se manifeste par la migration et l'agglomération des espèces métalliques à la surface du support. Ce phénomène est fréquemment rencontré lors des réactions catalytiques à haute température. Ceci entraîne une diminution de la surface active et donc une perte irréversible de leurs propriétés. Dans ce contexte, pour préserver les propriétés uniques des clusters et des nanoparticules d'argent et prolonger leur performance, des supports poreux comme les zéolithes ont été utilisés pour contrôler leur taille et leur dispersion grâce à un système des cavités interconnectées tout en maîtrisant la méthode de leur préparation comme nous le verrons dans ce manuscrit. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés constitués de tétraèdres SiO_4^{4-} , et AlO_4^{5-} reliés entre eux par deux ponts oxo (Figure I-5). La substitution de Si (IV) dans par Al (III) produit un excédé de charge négative dans le réseau, contrebalancé par la présence d'un ion de contrebalance positive (par exemple : Na^+ ou H^+). Le rapport Si/Al influence de façon significative la structure et les propriétés de la zéolithe, et peut varier de 1 à l' ∞ .^{79, 80} Les zéolithes, avec des micropores caractéristiques, des structures de cage régulier et des sites acido-basique ajustés, semblent être les matériaux hôtes prometteurs pour confiner les petites particules métalliques, en particulier avec une taille < 2 nm.

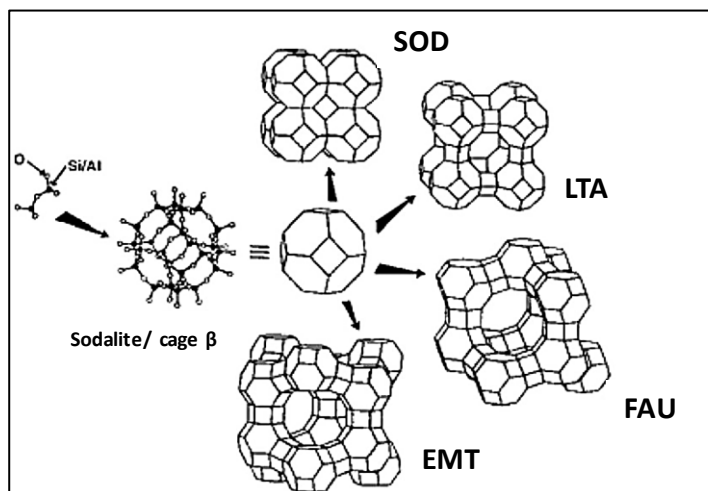


Figure I-5: Principe de construction des structures de zéolithes.⁸¹

II.4.1. Dopage des zéolithes par des espèces métalliques

Les espèces métalliques peuvent être incorporées dans les zéolithes selon trois configurations : (a) Métal-Zéolithe : elles sont incorporées dans la charpente zéolitique en remplacement des atomes d'aluminium ou de silice, cette méthode est difficile mais permet de minimiser le risque de *leaching*,⁸² (b) métal/zéolithes : les espèces métalliques sont déposées sur la surface externe de la zéolite, elles sont préparées généralement par simple imprégnation ou obtenues pendant les processus de calcination et de réduction.⁸³ (c) Métal@Zéolithe: les espèces métalliques de différents diamètres pourraient se former à l'intérieur des canaux ou des cavités des zéolithes, y compris des sites métalliques isolés, des nanoclusters et des nanoparticules. Ces espèces métalliques sont efficacement protégées par les charpentes zéolitiques.

II.4.2. Méthodes de préparation

Différentes méthodes ont été développées pour déposer des nanoparticules de taille contrôlées sur/dans les zéolithes. Le contrôle des conditions expérimentales est très important afin d'obtenir une bonne dispersion en particulier dans la synthèse directe (*in-situ*), où la procédure de synthèse est extrêmement sensible au changement du mélange réactionnel.

Deux stratégies directe et indirecte peuvent être principalement reconnues: *La méthode directe* consiste à l'ajout des précurseurs métalliques inorganique ou organique dans le gel de silice-alumine durant la synthèse.⁸⁴ Il convient de souligner que la synthèse en une seule étape metal@zéolithes à partir de précurseurs de métaux nobles inorganiques est très difficile principalement en raison de la formation des oxydes de métaux noble et leur précipitation rapide dans les conditions alcalines de la synthèse des zéolithes. Pour résoudre ces problèmes, des précurseurs de métaux nobles fonctionnalisés par des ligands organiques ont été explorés, en tant que stratégie pour stabiliser les cations métalliques sous la forme de complexes

organométalliques dans le but de réduire l'énergie libre de surface des espèces métalliques et les stabiliser dans des conditions de cristallisation.⁸⁵⁻⁸⁷ Néanmoins, les conditions alcalines ($\text{pH} > 12$) requises pour la cristallisation hydrothermale des zéolites provoquent la précipitation de certains précurseurs organiques sous forme d'hydroxydes métalliques colloïdaux d'une taille plus grande que les pores des zéolites empêchant leur encapsulation. L'encapsulation en plusieurs étapes a été aussi rapportée, dans laquelle les précurseurs métalliques peuvent être ajoutés dans une structure de zéolite parente. Cette dernière peut ensuite être recristallisée par voie hydrothermale pour avoir la zéolithe ciblée d'où les nanoparticules de métaux nobles peuvent être confinées à l'intérieur de la structure.⁸⁸ Cependant, le taux d'encapsulation des particules métalliques et des espèces sous-nanométriques dans les canaux ou les cavités de zéolite est relativement faible par rapport aux voies de synthèse directes.

L'approche indirecte est la plus simple et fréquemment appliquée pour obtenir des espèces métalliques bien dispersées dans la zéolithe. Dans cet approche, l'encapsulation est effectuée par un échange ionique suivi d'une réduction chimique, photochimique ou thermique. L'échange ionique est historiquement l'un des premiers moyens utilisés pour introduire des sites métalliques dans les zéolithes.^{89,90} Il est réalisé en milieu aqueux en cycles successifs en excès de cations ciblés. Cependant, cette méthode ne fonctionne pas pour les cations avec un état de valence relativement élevé (par exemple, M^{3+}).

La préparation de clusters d'argent dans des zéolithes par échange ionique a été largement rapportée. Eulenberger et al.⁹¹ se sont intéressés à la position des Ag^+ dans la zéolithe Y après un échange ionique. Ils ont découvert que les ions Ag^+ occupaient sélectivement les sites I et I' (figure I-6) dans Ag-Y déshydraté sous vide. Environ un tiers des positions du site I (en face de S6R et à l'intérieur de la cavité de sodalite) étaient également occupées par des cations Ag^+ . Les interactions entre les ions d'argent dans la cavité de sodalite étaient éloignées et faibles. La

distance, $\text{Ag(I)}-\text{Ag(I')} = 3,24 \text{ \AA}$, était nettement plus longue que la distance $\text{Ag}-\text{Ag}$ en métal ou en Ag dans une zéolite A. Tsutsumi et Takahashio⁹² ont découvert que les ions Ag^+ dans $\text{Ag}-\text{Y}$ pouvaient facilement être réduits en clusters d'argent massifs (15-30 nm sur la surface externe des zéolites) par traitement avec des alkylbenzènes et des alcools. Gellens et al.⁹³ a constaté que le nombre maximum d'ions Ag^+ dans une cavité de sodalite des zéolithes Y et X déshydratées sous vide était 4. Il a été montré aussi qu'en diminuant le rapport Si/Al , l'occupation des ions Ag^+ dans les unités de sodalite (à I' et II') augmente. Kevan et al.⁹⁴ ont suggéré que la présence d'eau facilitait la diffusion d'espèces d'argent. Les clusters Ag_0 , Ag_2^+ et Ag_3^+ étaient détectés dans l' $\text{Ag}-\text{Y}$ hydratée et déshydratée qui avaient été soumises aux irradiations γ . Le cluster Ag_4^{3+} est apparu à 77 K dans de l' $\text{Ag}/\text{Na}-\text{Y}$ hydratée et irradiée, mais il s'est disparu en se réchauffant à la température ambiante. Les trimères d'argent Ag_3^+ sont trouvés sous forme linéaire dans les cages sodalites⁹⁵, ces espèces ne sont pas observées dans le mécanisme de formation des clusters en solution aqueuse. Il a été proposé que ces clusters soient formés selon le mécanisme suivant⁹⁶ :

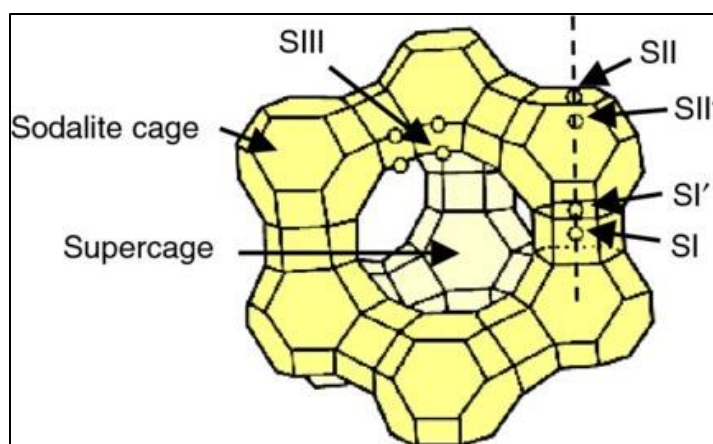
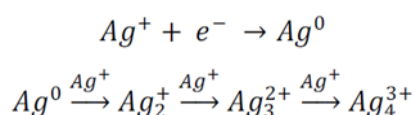


Figure I-6 : Structure de la faujasite constituée d'un arrangement de cages sodalite de diamètre interne de l'ordre de 6,6 Å, reliées entre elles par des doubles prismes hexagonaux (*Double 6 ring*), en formant la supercage d'un diamètre interne de 13 Å, avec une ouverture de pore de 7,4 Å. Les sites I (SI) se situent dans les prismes hexagonaux qui relient les cages sodalites. Les sites I' (SI')

sont situés à l'intérieur des cages sodalites et font face aux sites I. Les sites II (SII) se trouvent devant les 6 anneaux situés à l'intérieur des supercages. Les sites III (SIII) se trouvent également dans les supercages.

Les zéolithes de type LTA ou FAU échangées avec des ions d'argent deviennent fluorescentes après calcination, en raison de la formation de petits clusters, tels que : Ag_3^{n+} et Ag_6^{m+} , dans les cages de zéolithe via un processus d'auto-réduction⁹⁷. FAU et LTA totalement ou partiellement échangées ont été obtenus en ajustant la quantité de précurseurs d'Ag. Les électrons nécessaires pour le processus d'autoréduction provenant de l'expulsion des atomes d'oxygène et/ou de l'oxydation de l'eau d'hydratation en oxygène.⁹⁸ Les clusters d'Ag confinés sont généralement de petite taille, contenant moins de dix atomes, et pouvaient être chargés positivement.⁹⁹ Leur réponse optique dépend fortement de différents paramètres tels que la topologie de la zéolithe, la charge de Ag, les cations de balance et le degré d'hydratation. Aghakhani et al.¹⁰⁰ (2018) a indiqué que la variation de l'état d'hydratation entraînait un changement important de la couleur d'émission du blanc au rouge (entièrement hydraté : blanc ; partiellement déshydraté : jaune; et hautement déshydraté: rouge brique). Decui et al.¹⁰¹ (2020) ont étudié les propriétés optiques des zéolithes SOD échangées à Ag^+ . L'émission réglée du bleu, du jaune, de l'orange au blanc a été obtenue en contrôlant les cations de contrebalance, la température du traitement thermique et la charge des clusters d'Ag. Yao et al.¹⁰² (2013) ont rapporté la formation de Ag_2^+ et Ag_3^{n+} dans la zéolithe FAUY calcinée à différentes températures ; ces espèces sont responsables du changement de la couleur d'émission du vert au cyan et au blanc. Altantzis et al.¹⁰³ (2016) ont démontré que les émissions vertes et jaunes des clusters d'argent dans les zéolithes de type FAU sont associées à la formation d' Ag_3^{n+} et d' Ag_4^{n+} , respectivement. Néanmoins, la compréhension exacte des propriétés optiques des clusters d'argent confinés dans des zéolithes et de leur mécanisme de luminescence correspondant reste limitée, en particulier pour les plus grands clusters, qui sont caractérisés expérimentalement par la présence des bandes d'absorption dans

la région spectrale visible. Le développement des nouvelles approches qui permettent de contrôler la localisation, la géométrie, la taille et la charge des clusters métalliques restent un centre d'intérêt potentiel.

III. Application des CLs et des NPs d'Ag en photocatalyse

III.1. Photocatalyse sur les clusters d'argent

Les clusters, d'une manière générale, peuvent avoir des propriétés catalytiques inhabituelles. Vu que les réactions chimiques sont des réactions de surface, en diminuant la taille des particules, le pourcentage d'atomes à la surface augmente. Le rapport élevé d'atomes de surface dans les clusters facilite à la fois l'activation des réactifs et la désorption du produit augmentant la cinétique des réactions chimiques¹⁰⁴. D'autre part, la structure électronique unique des clusters métalliques, peut leur conférer une réactivité et une sélectivité élevées en catalyse.

Comme nous avons expliqué précédemment, la chimisorption entre les adsorbats et les espèces métalliques est généralement causée par les interactions entre les orbitales moléculaires de l'adsorbat et les bandes *s* et *d* du métal¹⁰⁵. Par conséquent, les plus petits agrégats métalliques ont des fonctions de travail plus faibles par rapport aux plus grandes NPs métalliques. Ce qui peut faciliter le transfert d'électrons du métal vers les orbitales anti-adhérentes des adsorbats, conduisant à l'activation des réactifs sur les surfaces. Cependant, la réaction catalysée par des clusters métalliques est contrôlée non seulement par la cinétique, mais également par la thermodynamique de leurs propriétés d'oxydo-réduction. En fait, lorsqu'un processus réactionnel de transfert d'électrons entre un donneur D et un accepteur A est catalysé par des clusters métallique (M_n), ces derniers ont la capacité de jouer le rôle de relais électronique intermédiaire en raison de leurs propriétés redox : dans un cycle répétitif, M_n agit en tant que donneur et M_n^+ en tant qu'accepteur. De très petites quantités de M_n^+/M_n sont ainsi capables de

transformer de grandes concentrations de D/A en D^+/A^- . Ces réactions se déroulent à condition que $E^0(D^+/D) < E^0(M_n^+/M_n) < E^0(A/A^-)$. Néanmoins, pour les clusters de grandes tailles (avec $E^0(A/A^-) < E^0(M_n^+/M_n)$), un transfert des électrons à A est rendu impossible, et pour des trop petites tailles (avec $E^0(M_n^+/M_n) < E^0(D^+/D)$), les clusters vont être dévastés, d'une manière irréversible, par un transfert d'électrons à A sans recevoir les électrons de D. De plus, le rapport atomique surface/volume élevé du cluster est très avantageux pour réaliser certaines réactions redox qui nécessitent un transfert d'électrons multiples comme la réduction photocatalytique du CO_2 et la décomposition de l'eau. A titre exemple, Zheng et al.⁵⁰ (2019) ont montré que les clusters d'argent ioniques Ag_n^+ avec une taille moyenne de 2,75 nm immobilisés sur le plan d'oxydation {001} des nanofeuillets de TiO_2 , présentaient les meilleures performances de photoconversion du CO_2 par rapport à celles du TiO_2 pur, ce qui est attribué aux clusters Ag_n^+ qui agissent comme des puits et accélèrent le transfert des charges photogénérées. Yuhua Chi et al.¹⁰⁶ (2015) ont étudié l'influence de la structures géométrique et électronique des clusters Ag_n ($n = 2-6$) sur l'activité photocatalytique de réduction du CO_2 sur $AgBr(110)$, l'interaction entre Ag_n et $AgBr(110)$ a entraîné une modification de la bande interdite. Les bandes de conduction BC sont formées par les états d'hybridation sp des clusters métalliques, tandis que les bandes de valences BV sont principalement constituées par les états $4p$ de la surface Br et les états $4d$ des clusters d'Ag. Ils ont démontré que l' Ag_n possédait une réponse d'absorption dans tout le domaine Visible-NIR. L'énergie d'adsorption du CO_2 sur les surfaces $Ag_n/AgBr(110)$ ($n = 2-6$) a révélé que les petits clusters Ag_n déposés sur l' $AgBr(110)$ pouvaient susciter des réactions redox pour la conversion du CO_2 en méthanol. Cependant, leur capacité à absorber la lumière infrarouge-visible est réduite, contrairement aux plus gros clusters qui renforcent considérablement l'absorption de la lumière visible et infrarouge. Zhang et de ses collaborateurs⁷⁵ (2018) ont synthétisé par voie colloïdale un complexe pseudo-ternaire formé entre le monoxyde de carbone déshydrogénase (CODH), les nanoclusters d'argent stabilisés par

l'acide polyméthacrylique (AgNCs-PMAA) et les nanoparticules de TiO₂. Ce complexe a montré une efficacité pour la réduction du CO₂ en CO sous lumière visible. Basant sur les résultats du taux de production de CO et les valeurs des *TOF* (*Turnover frequency*), ils ont conclu que dans ce système, les nanoclusters d'Ag n'agissent pas directement comme des catalyseurs de réduction mais comme des photosensibilisateurs. Cela suggère que les électrons pourraient plutôt se transférer directement des clusters d'Ag photoexcités au CODH pour réduire le CO₂. Ils ont expliqué le transfert d'électrons des NCs d'Ag au TiO₂ par l'énergie LUMO plus élevée (~0,26 eV) des NCs d'Ag par rapport à BC du TiO₂.¹⁰⁷

Wang et al.⁵⁷ (2013) ont synthétisé des clusters d'argent ultrafins (< 1 nm) déposés sur g-C₃N₄ dopé aux ions sodium. Le photocatalyseur a présenté une bonne activité photocatalytique dans la dégradation du colorant coloré RhB et des antibiotiques incolores TC-HCl. Ils ont attribué ces résultats à l'effet de synergie entre les ions sodium et les particules ultrafines d'Ag, ainsi qu'à la forte interaction du g-C₃N₄ avec l'Ag atomique qui induit un fort effet d'hétérojonction Schottky et favorise ainsi le transport des porteuses photogénérées. Samaï et al.⁵⁵ (2018) ont révélé que les clusters d'Ag supportés par le CeO₂ présentaient une dégradation photocatalytique de l'acridine de 80 % plus élevée que celle des NPs de CeO₂. Récemment, Santillán et al.³⁸ (2020) ont montré que les petits clusters d'Ag avec un nombre d'atomes compris entre 2 et 180 présentaient une activité de photodégradation du bleu de méthylène plus élevée que celle des NPs d'Ag contenant 250-300 d'atomes en raison du rapport surface/volume élevé des clusters d'argent. Néanmoins, l'activité des CLs d'Ag non supportés (ou supportés sur un support inactif) est rarement évaluée en photocatalyse. Ceci est due à leur complexité de synthèse, d'isolation et de purification.

III.2. Photocatalyse sur les nanoparticules d'argent (photocatalyse plasmonique)

La résonance plasmonique de surface peut conduire la photocatalyse selon deux principales voies :

1- indirecte : les nanostructures plasmoniques captent la lumière tandis qu'un semi-conducteur adjacent catalyse la réaction par l'énergie de photon transférée par l'excitation LSPR. L'ancrage des NPs plasmoniques sur les semi-conducteurs est largement utilisé pour améliorer l'activité et/ou la sélectivité des réactions photocatalytiques. Le rôle des NPs d'Ag est principalement lié au type de semi-conducteur et à la lumière d'irradiation. Par exemple, les NPs d'Ag peuvent agir comme **photo-sensibilisateur** sous irradiation UV ou comme **co-catalyseur** sous exposition à la lumière visible.¹⁰⁸

2- directe : les nanoparticules métalliques agissent à la fois comme absorbeur de lumière et comme des sites actifs pour la photocatalyse. Ici, le mode d'action des NPs plasmoniques isolées ou confinées dans des supports photochimiquement inerte comme *les zéolites* est complètement différent de celui des NPs supportées sur des semi-conducteurs.

Dans cette partie, nous discutons principalement le principe réactionnel des transformations chimiques qui se produisent à la surface des métaux plasmoniques (l'argent) par voie directe. Une caractéristique distincte de ce système est que la lumière incidente est concentrée et amplifiée sur la petite surface des NPs plasmoniques et focalisée efficacement, sous différente forme d'énergie, pour activer les réactifs adsorbés sur cette surface. Le transfert d'énergie de plasmon vers les adsorbats peut entraîner des réactions photocatalytiques par trois voies :

a. Dissipation radiative :

La relaxation des électrons chauds générés lors de la désintégration du LSPR produit une émission photonique avec une longueur d'onde plus élevée de la source excitée. Ce

processus radiatif permet l'excitation intramoléculaire de la molécule adsorbée dont l'écart d'énergie HOMO-LUMO correspond à l'énergie des photons émissifs des matériaux plasmoniques (Figure I-7). Lorsque les molécules sont adsorbées sur la surface d'une nanostructure plasmonique, elles modifient son énergie interne de transition électronique.¹⁰⁹ Ensuite, cette émission peut être absorbée par les molécules chimisorbées à la surface des NPs et initiée alors une réaction chimique. Généralement, ce phénomène nécessite des particules de grande taille (> 40 nm) et une irradiation UV pour réaliser l'excitation de la transition électronique interne du substrat adsorbé. Il convient de mentionner que ce mécanisme est analogue au mécanisme de renforcement électromagnétique bien connu de la spectroscopie Raman à surface améliorée (SERS). Bien que, dans le SERS, l'augmentation de l'intensité du signal Raman pour les adsorbats sur des surfaces particulières se produit en raison d'une amélioration du champ électrique fourni par l'énergie radiative de la surface plasmonique.¹¹⁰

Un autre mécanisme d'excitation est le transfert de charge de la surface métallique plasmonique vers l'adsorbat par deux voies : indirecte (l'amortissement Landau) et directe (CDI) :

b. Amortissement Landau ou processus indirecte

Le plasmon se désintègre par l'amortissement de Landau où l'énergie des photons est convertie en excitations de paires électron/trou, qui se produisent quelques fs après l'excitation initiale du plasmon.¹¹¹ Les électrons et les trous créés dans les métaux ne sont pas intrinsèquement corrélés comme dans le cas des semi-conducteurs et, par conséquent, la relaxation d'énergie via la recombinaison de paires électron/trou est donc négligeable. Au cours des premières centaines de fs, la distribution des énergies électroniques est considérée comme « non-thermique », car elle ne suit pas la distribution thermique de Fermi-Dirac (Figure I-7, b). La distribution initiale évolue très rapidement en raison des collisions e^-e^- . L'énergie des électrons excités se propage par un processus en cascade d'où les électrons excités interagissent avec d'autres électrons par

collisions inélastiques ce qui entraîne une augmentation rapide de leur température locale.^{112,113} L'énergie typique de ces porteurs est d'environ ± 1 eV autour du niveau de Fermi, ce qui correspond à une température des électrons autour 1000 K. Si cette énergie n'est pas suffisante pour atteindre les états inoccupés de l'adsorbat, les porteurs excités se relâchent via une diffusion électron-phonon dans un temps de 1 à 10 picoseconde (ps),^{114,115} conduisant à un échauffement du réseau. La température des électrons chauds diminue après la relaxation des phonons dans une échelle de temps de 10 à 100 ps.¹¹⁶ Après la thermalisation rapide vers le niveau Fermi–Dirac, les électrons avec une énergie plus élevée peuvent être transférés vers *LUMO* des adsorbats pour conduire des réactions chimiques¹¹⁷. Cela peut être se produire si l'énergie des porteurs chauds est suffisante. Cependant, ce transfert électronique doit être suffisamment rapide pour concurrencer les collisions électron-électron et la diffusion électron-phonon.

Il doit être souligné que l'énergie des électrons chauds non impliqués dans le transfert de charge, dissipée en chaleur peut servir pour conduire des réactions chimiques ce qu'on appelle l'effet photothermique. En effet, l'implication de la propriété photothermique des nanostructures plasmoniques est fréquemment adoptée dans le domaine biomédical (la thérapie photothermique)¹¹⁸ ou utilisée pour augmenter l'auto-croissance des NPs plasmoniques.¹¹⁹ La température global de certain système plasmonique peuvent excéder 573K sous irradiation visible.¹²⁰

c. Processus de transfert de charge direct

Il est également connu sous le nom amortissement d'interface chimique (*chemical interface damping CID*). Les électrons chauds sont directement injectés dans le *LUMO* des substrats faiblement adsorbés, laissant derrière des trous chauds au niveau de la surface du métal.¹²¹ Lorsque le réactif est fortement chimisorbé sur le métal, les orbitales de la molécule s'hybrident pour former un état de liaison liant et anti-liant avec les orbitales métalliques (Figure I-7, a). Le

nouvel état hybride métal/molécule peut être activé par une photoexcitation directe provoquant une transition électronique entre les états de liaison hybrides et d'anti-liaison.¹²² Le transfert direct nécessite une forte interaction entre la nanostructure plasmonique et les adsorbats, ce qui n'est pas toujours le cas.^{123,124} Ce processus a été rapporté pour des composites plasmoniques/semi-conducteurs, tels que les nanotiges de CdSe fonctionnalisées avec des NPs d' Au.¹²⁵

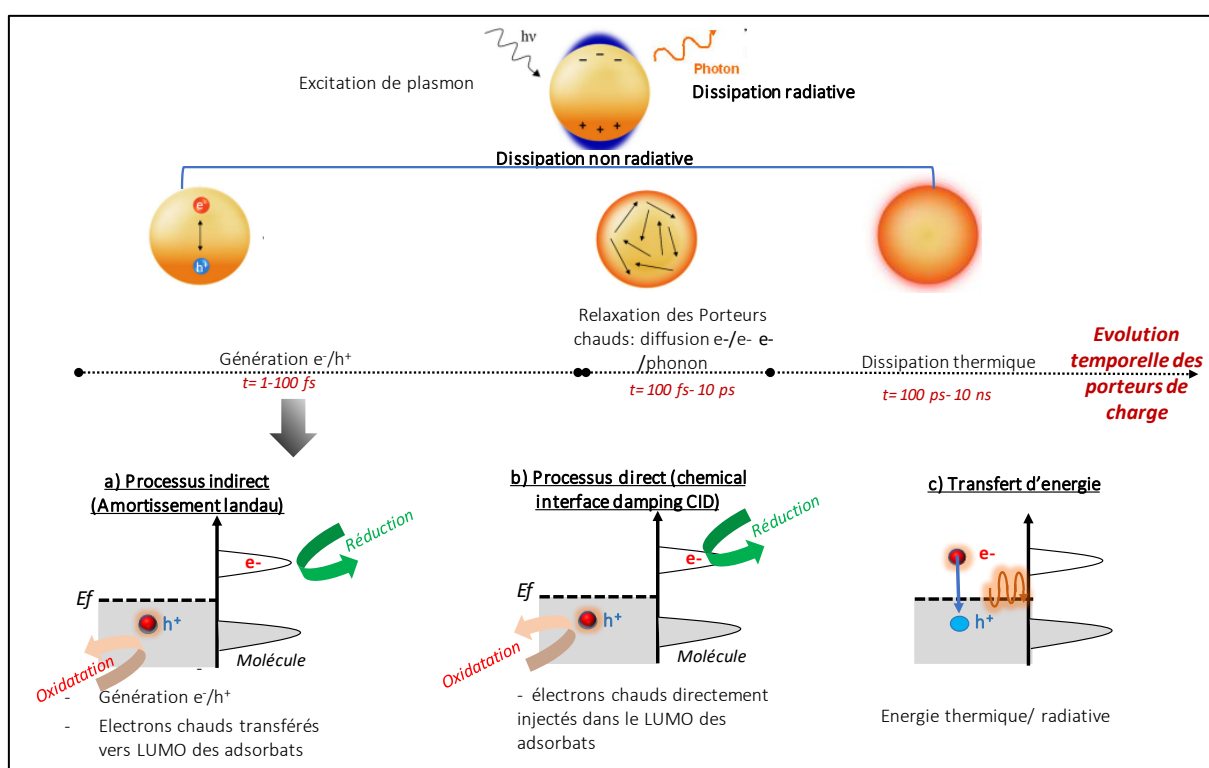


Figure I-7 : différents possibles modes d'action d'une nanoparticule plasmonique en photocatalyse : Mécanismes de transfert de charge (a) indirect, (b) directe et de transfert d'énergie (c).

La désintégration non radiative de LSPR a été proposée pour expliquer plusieurs réactions chimiques. Dans cette section nous apportons quelques exemples illustratifs sur la catalyse plasmonique et les transformations catalytiques médiatisées par LSPR qui sont focalisés sur la démonstration de ce phénomène et l'étude des mécanismes de renforcement plasmonique pour une variété de transformations (oxydation, réduction, dégradation ...).

La dissociation plasmon-assisté de l'oxygène sur les NPs d'Ag a été reportée pour diverses réactions : comme l'oxydation de NH_3 ¹²⁶ et l'époxydation de l'éthylène¹²⁷. Dans ce type de réactions les électrons énergétiques de NPs d'Ag générés par la désintégration du LSPR se délocalisent aux orbitales inoccupées de l' O_2 pour favoriser sa dissociation électronique puis la formation de l'ion négatif O_2^- .

Généralement, l'argent n'est pas le bon candidat, par rapport à d'autres métaux (Pt), pour des réactions de réduction d'oxygène (ORR) à cause de la surtension relativement élevée de l'ORR sur la surface de Ag et la faible adsorption d' O_2 . Cependant pour booster la réduction de l'oxygène Shi et al.²⁰ (2019) ont utilisé le graphène pour favoriser la production des électrons chauds par l'amortissement Landau du LSPR et minimiser l'effet thermique. Trois nanostructures d'Ag (nanotube, nanosphère et nanotriangles) ont été utilisées pour étudier l'effet de la morphologie sur l'ORR. Parmi les trois photocatalyseurs les nanotriangles présentaient de grandes sections efficaces d'absorption et une distribution améliorée du champ électromagnétique confinés aux extrémités du triangle indiquant que la grande section capte plus de photons pour générer les électrons chauds. L'ORR peut procéder de manière incomplète par une voie à deux électrons en deux étapes dans laquelle l' O_2 est réduit en H_2O_2 . En plus de l'amélioration de l'activité, le LSPR peut également être utilisé pour contrôler la voie de réaction de l'ORR en éliminant la réduction incomplète de l' O_2 . Lin et al.¹²⁸ (2017) ont démontré que l'efficacité du complexe bimétallique Ag-Pt est fortement liée à l'effet plasmonique localisé sur l'Ag. Les électrons chauds générés sur la surface de l'Ag lors de la désintégration non radiative du plasmon sont injectés sur l'orbitale $5d$ du Pt. Ces électrons chauds peuvent être injectés dans l'orbitale anti-bande d' O_2 et affaiblir la liaison O-O, conduisant à la formation de H_2O . Dans cette étude, la contribution photocatalytique des deux processus non radiatifs par l'amortissement Landau et l'effet thermique ont été bien différenciés, montrant que le transfert des électrons chauds est le seul processus responsable de la voie directe de la

réaction. Par contre, l'effet photothermique, qui s'est reproduit uniquement sur la surface externe des nanocage AgPt, favorise la réaction compétitive et la formation des indésirables intermédiaires.

Les métaux plasmonique ont été aussi utilisés pour activer l'H₂ afin de favoriser les réactions d'hydrogénation. Néanmoins, l'argent métallique à l'état massif, n'est pas très actif et nécessite une forte pression de H₂ notamment en raison de sa bande *d* remplie.^{129,130} Cependant, Landry et al.²¹ (2017) ont constaté que les nanocubes d'Ag présentent une grande capacité d'activation de H₂ pour l'hydrogénation des carbonyles (C=O) dans des conditions modérées (80°C et 1 atm H₂). Cette activité a été expliquée par l'amélioration du LSPR et le rendement élevé de la génération des électrons chauds au niveau des arêtes pointues des cubes. Ils ont montré que ces électrons chauds sont directement responsables de la dissociation d'H₂.

L'effet plasmonique sur la surface d'Ag avait démontré également sa capacité à activer le CO₂ pour des réactions de photoréduction.¹³¹ Kumari et al.¹³² (2018) ont rapporté que la génération de l'intermédiaire d'hydrocarboxyle sur la surface des nanoparticules d'Ag, représente la première étape du processus plasmonique pour produire sélectivement le CO ou l'acide formique à partir du CO₂. L'excitation de l'Ag a provoqué un surchauffage du milieu réactionnel de 17K et une élévation de la température sur la surface d'Ag de 313K. Cette augmentation n'était pas suffisante pour activer le CO₂ physisorbé qui nécessite un apport énergétique de 2,4 eV, d'où le mécanisme photothermique a été exclu. Deux processus non-radiatifs de transfert électronique ont été proposés pour expliquer cette réaction : i) la relaxation du LSPR peut provoquer des transitions intrabandes, l'électron excité (chaud) est transféré vers *LUMO* du CO₂ et les trous ont été captés par d'autre adsorbat pour reproduire des protons. ii) une hybridation entre les niveaux énergétiques d'Ag et ceux du CO₂ et un transfert d'électron par le processus d'amortissement d'interface. Une excitation directe des orbitales d'énergie (*HOMO-LUMO*) du complexe CO₂/Ag peut déclencher la réaction. Il a été démontré que la

voie de cette réaction et la sélectivité des produits peuvent être contrôlées par la variation de l'excitation plasmonique.¹³³

Un autre mécanisme de transfert de charges a été proposé par Chen et al.¹³⁴ (2010) dans la dégradation du phénol sur la surface d'Ag sous irradiation UV-visible. Avant l'irradiation, les électrons d'argent ont obéi à la distribution de Fermi–Dirac. Lorsque les NPs d'argent absorbe la lumière bleue, les électrons de la bande $4d$ peuvent être excités jusqu'à la bande de $5sp$. La perte de l'énergie du plasmon et les collisions électron-électron ont provoqué un réchauffement rapide du gaz électronique jusqu'à une température élevée (environ 400 à 2 000 K) dans une échelle de temps de l'ordre de 100 fs. Cette énergie thermique est par la suite évacuée dans tout le réseau des NPs d'argent par des collisions électron-phonon. Il est donc possible que les électrons ayant suffisamment d'énergie pour être capturés par les molécules d'oxygène. Ainsi, les trous créés dans la bande d permettent de dégrader le phénol adsorbé en acceptant ses électrons.

Il a été établi que la taille des nanoparticules plasmoniques influence fortement leur activité photo-catalytique.^{135,136} La variation de la taille influe sur la quantité de lumière absorbée et diffusée par la particule, ainsi que sur l'intensité et la répartition du champ électromagnétique résultant de la surface de plasmon.^{137,138} L'effet de la taille devient encore plus évident lorsqu'il s'agit du mode de désintégration du LSPR. Par exemple, Il a été démontré que le processus non-radiatif et l'amortissement des collisions d'interface, qui induisent une forte extinction par absorption, deviennent particulièrement prononcés dans le cas des petites NPs plasmoniques. A l'inverse, Pour les particules de grandes tailles ($Ag \geq 50nm$), l'amortissement radiatif via la diffusion photonique devient plus dominant que les mécanismes d'amortissement internes. En particulier, il a été constaté que le taux de production des porteurs chauds est plus élevé pour les particules de grandes tailles mais avec des énergies plus faibles et des durées de vie plus courtes. Par conséquent, la structure des NPs plasmoniques doit être

conçue non seulement pour maximiser la densité du champ électromagnétique à l'interface, mais également pour optimiser la section efficace d'absorption pour minimiser la diffusion des photons. Kun Li et al.¹³⁹ (2017) ont constaté que les grosses particules d'Ag (100 nm) ont de grandes sections efficaces de diffusion, ce qui implique qu'une grande fraction des photons incidents est susceptible à être dispersée minimisant donc l'activité de la photooxydation du CO. Pour les particules d'Ag d'une taille inférieure à 12 nm, l'amélioration du champ local est atténuée ce qui influe négativement sur l'activité. Rafael et al.¹⁴⁰ (2018) ont trouvé que la photooxydation de p-aminothiophénol en p,p'-dimercaptoazobenzène en utilisant différentes tailles d'Ag dépendaient des trois facteurs : l'intensité du champ local, l'absorption et la diffusion, bien qu'il existait un intervalle de taille optimale pour de bonnes performances de la photodissociation de l'O₂.

Il a été aussi montré qu'il est possible de conduire différentes réactions chimiques sur les NPs d'Ag en changeant seulement la source d'irradiation (UV/Visible). Chen et al.¹³⁴ (2010) ont rapporté que sous irradiation UV, les NPs d'Ag ont la capacité d'oxyder des composés difficiles à transformer sous la lumière visible, comme la dégradation phénol et l'oxydation sélective de l'alcool benzylique en benzaldéhyde. Par conséquent, les NPs d'Ag peuvent être utilisées pour contrôler sélectivement les réactions photocatalytiques selon le régime d'irradiation. Cela a été expliqué par le fait que l'absorption interbande (UV) par les NPs d'Ag entraîne un transfert d'électrons/trous aux réactifs plus élevé que l'absorption intrabande (visible). Ils ont rapporté que la lumière visible ne fournit pas une énergie suffisante pour qu'un grand nombre d'électrons puissent être transféré à des niveaux suffisamment énergétiques. La plupart des électrons sont excités à des niveaux d'énergies inférieurs *sp* et ne peuvent donc pas être capturés par les molécules réactives. Par contre, sous irradiation UV, un grand nombre d'électrons des NPs d'Ag reçoivent une énergie suffisante pour s'arracher de la couche *4d* et se porter à des niveaux d'énergie supérieure de *5sp*, laissant derrière un grand nombre de trous.

Les trous générés dans la bande intérieure d agissent comme une charge positive avec une grande tendance à attirer les électrons des molécules organiques que ceux de la bande la plus externe sp .

Un phénomène particulier lié à la reconstruction dynamique de la surface des nanoparticules d'argent a été souvent constaté lors de leurs utilisations dans des réactions photocatalytiques. Les nanoparticules métalliques subissent souvent des changements significatifs dans la morphologie, la structure de surface et l'état d'oxydation durant le processus (photo)catalytiques. Il est bien connu que les nanoparticules et les clusters métalliques sont très sensibles aux excitations très intenses qui provoquent l'expulsion des espèces métalliques supportées et leurs migrations vers la surface externe et dans certains cas subissent des transformations de forme dramatiques. Ces changements se produisent en raison du réchauffement local sur la surface de la NP, à cause de la désintégration non radiative des LSPR en chaleur. Comme c'est déjà évoqué, les NPs plasmonique peuvent atteindre des températures aussi élevées que leurs points de fusion sous irradiation très intense comme les lasers à haute puissance^{141,142} ou pulsé¹⁴³. Il a été montré que même sous un effet photothermique modéré, les atomes de surface modifient également leurs positions d'équilibre afin de minimiser les contraintes du réseau et l'énergie de surface¹⁴⁴, ce qui influe d'une manière dramatique sur l'activité photocatalytique¹⁴⁵⁻¹⁴⁷. A titre d'exemple, Kumari et al.¹³⁵(2018) ont rapporté que les nanodisques d'argent employés comme photocatalyseur pour la photoréduction du CO₂ ont soumis à une reconfiguration de surface sous l'effet de la chaleur localement dissipée à la suite de l'excitation plasmonique conduisant à la formation de clusters d'argent sur la surface externe des nanodisques. Cet assemblage augmente évidemment le nombre des sites sous coordonnés qui sont accessibles stériquement et électroniquement et peuvent donc être des sites photocatalytiques privilégiés. Kazuma et al.¹⁴⁸ (2011) ont déposé des nanotiges en alignement le long les axes {001} et {010} de TiO₂. Ils ont montré que le substrat TiO₂ peut

extraire efficacement les électrons chauds excités des nanotiges en formant la jonction Schottky, ce qui entraîne une dissolution oxydative des particules d'Ag en ions Ag^+ dans la couche d'eau adsorbée. Ensuite, les ions Ag^+ se recombinent avec les électrons photoexcités de TiO_2 conduisant à un re-déposition des petites particules d'argent autour du nanotige mère.

Donc, la photocatalyse plasmonique présente de nombreuses caractéristiques distinctives différentes de celle de la photocatalyse sur les semi-conducteurs en raison de l'effet LSPR. Contrairement aux semi-conducteurs conventionnels tels que TiO_2 , l'efficacité quantique des réactions photocatalytiques sur des NPs plasmonique dépend positivement du flux photonique (l'intensité de la lumière et la température opératoire). A des températures élevées les réactifs nécessiteront moins d'énergie, transférée par des électrons de conduction des NPs plasmoniques, pour surmonter la barrière énergétique de l'activation. Cela est dû à une occupation plus élevée des états vibrationnels excités des molécules adsorbées.¹⁴⁹

En ce qui concerne l'excitation lumineuse des NPs, quatre profils d'irradiation sont à distinguer : sublinéaire, linéaire, super-linéaire et exponentiel. Ces dépendances ont été rapportées pour décrire la photocatalyse directe par plasmon, à l'exception de la relation sous-linéaire qui n'est observée que pour les réactions photocatalytiques utilisant des semi-conducteurs comme photocatalyseurs. D'une manière générale, les réactions photocatalytiques à base des semi-conducteurs présentent un taux et une efficacité quantique plus faibles à des températures et intensité lumineuse très élevées.

Par exemple, Christopher et al.¹²⁷ (2011) ont prouvé par des études cinétiques et isotopiques la dépendance super-linéaire entre la vitesse de la réaction photocatalytique d'époxydation d'éthylène utilisant des NPs d'Ag et l'intensité de la lumière incidente. Cette convergence a été démontrée même à des intensités relativement faibles (moins de $\sim 300 \text{mW/cm}^2$). Ils ont proposé que lorsque l'intensité lumineuse appliquée dépasse un certain seuil ($\sim 300 \text{mW/cm}^2$) un transfert multi-électron entre les NPs d'Ag et l' O_2 est favorisé conduisant à une convergence

super-linéaire de la vitesse de la réaction en fonction de l'intensité. Cette dépendance a été observée pour d'autres types de réactions telles que : la réaction de photo-Fenton sur des nanoparticules d'Au,¹⁵⁰ et la formation de H-D à partir de la dissociation H₂ et D₂ sur des nanoparticules d'Au.¹⁵¹

Contrairement à l'exemple précédent, les réactions photocatalytiques sur des plasmons induites par un processus thermique présentent une relation exponentielle entre les taux de transformations chimiques et l'intensité de l'éclairage¹⁵². Des études ont rapporté qu'une relation linéaire existe entre le changement de la température de surface plasmonique par effet thermique et l'intensité d'irradiation.¹⁵⁷ Le couplage de cette relation linéaire avec l'expression d'Arrhenius, qui décrit l'évolution d'une vitesse de réaction chimique avec la température, montre qu'une relation exceptionnelle peut être établie pour décrire la variation de la réaction photocatalytique sur des plasmons en fonction de l'intensité d'irradiation. A titre d'exemple, une étude sur la photoconversion du CO₂ sur Au/ZnO présentée par Wang et al.¹⁵³ (2013) a montré une dépendance exponentielle entre le taux de production de CO et l'intensité du laser, qui correspondait alors à un effet thermique du plasmon¹⁵⁴.

Objectifs de la thèse :

Malgré les nombreuses études amenées ces dernières années sur les clusters et les nanoparticules d'argent, l'étude de leurs propriétés et leurs applications dans différents domaines sont souvent confrontées au grand défi de la synthèse et le contrôle de leurs tailles. L'utilisation des zéolithes comme support, pourrait bien représenter une solution efficace pour la stabilisation des clusters et des nanoparticules métalliques. Néanmoins, il est toujours difficile de contrôler la quantité et de maintenir une dispersion élevée, homogène et localement sélective des clusters métalliques dans les cavités des zéolithes.

Dans ce travail, nous présenterons une nouvelle approche permettant la génération contrôlée de clusters et de nanoparticules d'argent dans les pores de la zéolite X. Cette approche se repose sur une photoréduction localisée des ions Ag^+ dans des zéolithes de type faujasite X dopées par des espèces photoactifs (le bismuth et le vanadium) qui sert comme substrat pour initier ou favoriser la formation des clusters isolés ou connectés (quasiparticules). L'assemblage des agrégats s'effectue de façon précise et contrôlée permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. Cette méthode permet d'aboutir à un rendement important des CLs et des NPs d'Ag dans un temps très court, ainsi, d'obtenir une répartition homogène des clusters d'argent avec une grande stabilité. La procédure de synthèse ainsi que les propriétés chimiques et photochimiques des matériaux élaborés seront détaillées. Leur capacité photocatalytique sera aussi évaluée. Dans ce but, nous visons la mise en œuvre de nos matériaux pour la conversion photocatalytique du méthanol afin de parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes de transformations chimiques induites par la désintégration du plasmon. Une étude systématique et exhaustive sur la stabilité des clusters et nanoparticules d'argent et l'influence de leurs tailles sur les performances

photocatalytiques ainsi le mécanisme de réaction seront également évoqués. A la fin, une conclusion générale ainsi que les perspectives de ce travail seront présentées.

Références :

- [1] Ider, M. (2017). *Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux nobles* (Doctoral dissertation, Université du Maine).
- [2] Yamin, Y. (2013). *Elaboration de photocatalyseurs à base de nanotubes de TiO₂ modifiés par WO₃ et ZnO: applications à l'élimination de méthyléthylcétone et de l'H₂S sous illumination UV-A et solaire* (Doctoral dissertation, Strasbourg)
- [3] Zhao, J., Luo, Y., & Wang, G. (2001). Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 14(3), 309-316.
- [4] Rekha, T. N., & Rajkumar, B. J. (2015). Density functional theory study on silver clusters using dimers, trimers, and tetramers as building units. *Canadian Journal of Physics*, 93(3), 318-325.
- [5] Khan, M. R., Chuan, T. W., Yousuf, A., Chowdhury, M. N. K., & Cheng, C. K. (2015). Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 2522-2531.
- [6] Tsuneda, T. (2019). Theoretical investigations on geometrical and electronic structures of silver clusters. *Journal of computational chemistry*, 40(1), 206-211.
- [7] Liu, L., & Corma, A. (2020). Evolution of isolated atoms and clusters in catalysis. *Trends in Chemistry*, 2(4), 383-400.
- [8] der Pol, A., & Boer, E. (1992). New silver clusters in hydrated Ag-NaA zeolite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1), 29-30.
- [9] De Cremer, G., Coutiño-Gonzalez, E., Roeffaers, M. B., Moens, B., Ollevier, J., Van der Auweraer, M., ... & Vosch, T. (2009). Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8), 3049-3056.
- [10] Billaud, P. (2006). *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I) ; García, M. A. (2011). Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28), 283001.

- [11] a) Peiris, S., McMurtrie, J., & Zhu, H. Y. (2016). Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 6(2), 320-338. b) van der Linden, M., Barendregt, A., van Bunningen, A. J., Chin, P. T., Thies-Weesie, D., de Groot, F. M., & Meijerink, A. (2016). Characterisation, degradation and regeneration of luminescent Ag 29 clusters in solution. *Nanoscale*, 8(47), 19901-19909
- [12] Hao, E., & Schatz, G. C. (2004). Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *The Journal of chemical physics*, 120(1), 357-366.
- [13] (b) De Heer, W. A. (1993). The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, 65(3), 611.
- [14] Jiang, J., Bosnick, K., Maillard, M., & Brus, L. (2003). Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals.
- [15] Gunnarsson, L., Rindzevicius, T., Prikulis, J., Kasemo, B., Käll, M., Zou, S., & Schatz, G. C. (2005). Confined plasmons in nanofabricated single silver particle pairs: experimental observations of strong interparticle interactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(3), 1079-1087.
- [16] Hartland, G. V. (2011). Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical reviews*, 111(6), 3858-3887.
- [17] Román Castellanos, L., Hess, O., & Lischner, J. (2021). Dielectric Engineering of Hot-Carrier Generation by Quantized Plasmons in Embedded Silver Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(5), 3081-3087.
- [18] Müller, H. (1996). Optical properties of metal clusters. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 194(2), 278-279.
- [19] Link, S., & El-Sayed, M. A. (2000). Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International reviews in physical chemistry*, 19(3), 409-453.
- [20] Shi, F., He, J., Zhang, B., Peng, J., Ma, Y., Chen, W., ... & Wu, J. (2019). Plasmonic-enhanced oxygen reduction reaction of silver/graphene electrocatalysts. *Nano letters*, 19(2), 1371-1378.

- [21] Landry, M. J., Gellé, A., Meng, B. Y., Barrett, C. J., & Moores, A. (2017). Surface-plasmon-mediated hydrogenation of carbonyls catalyzed by silver nanocubes under visible light. *Acs Catalysis*, 7(9), 6128-6133.
- [22] Hartland, G. V., Besteiro, L. V., Johns, P., & Govorov, A. O. (2017). What's so hot about electrons in metal nanoparticles?. *ACS Energy Letters*, 2(7), 1641-1653.
- [23] Lermé, J. (2011). Size evolution of the surface plasmon resonance damping in silver nanoparticles: Confinement and dielectric effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(29), 14098-14110.
- [24] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment.
- [25] Linic, S., Christopher, P., & Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature materials*, 10(12), 911-921.
- [26] Walt A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65:611–676, Jul 1993.
- [27] Brack, M. (1993). The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of modern physics*, 65(3), 677.
- [28] El-Sayed, M. A. (2001). Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of chemical research*, 34(4), 257-264.
- [29] Aikens, C. M., Li, S., & Schatz, G. C. (2008). From discrete electronic states to plasmons: TDDFT optical absorption properties of Ag n ($n= 10, 20, 35, 56, 84, 120$) tetrahedral clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30), 11272-11279.
- [30] a) Yu, H., Peng, Y., Yang, Y., & Li, Z. Y. (2019). Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications. *npj Computational Materials*, 5(1), 1-14. b) Gangadharan, D. T., Xu, Z., Liu, Y., Izquierdo, R., & Ma, D. (2017). Recent advancements in plasmon-enhanced promising third-generation solar cells. *Nanophotonics*, 6(1), 153-175.
- [31] Liu, C. J., Vissokov, G. P., & Jang, B. W. L. (2002). Catalyst preparation using plasma technologies. *Catalysis Today*, 72(3-4), 173-184.

- [32] Kim, S. S., Lee, H., Na, B. K., & Song, H. K. (2004). Plasma-assisted reduction of supported metal catalyst using atmospheric dielectric-barrier discharge. *Catalysis Today*, 89(1-2), 193-200.
- [33] He, J., Ichinose, I., Kunitake, T., & Nakao, A. (2002). In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂- gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes. *Langmuir*, 18(25), 10005-10010.
- [34] Dong, P., Yang, F., Cheng, X., Huang, Z., Nie, X., Xiao, Y., & Zhang, X. (2019). Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO₂ nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment. *Materials Science and Engineering: C*, 96, 197-204.
- [35] Di, L., Xu, Z., & Zhang, X. (2013). Atmospheric-pressure cold plasma for synthesizing Ag modified Degussa P25 with visible light activity using dielectric barrier discharge. *Catalysis today*, 211, 143-146.
- [36] Cheng, X., Dong, P., Huang, Z., Zhang, Y., Chen, Y., Nie, X., & Zhang, X. (2017). Green synthesis of plasmonic Ag nanoparticles anchored TiO₂ nanorod arrays using cold plasma for visible-light-driven photocatalytic reduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 200-207.
- [37] Fernández-Arias, M., Zimbone, M., Boutinguiza, M., Del Val, J., Riveiro, A., Privitera, V., ... & Pou, J. (2019). Synthesis and deposition of Ag nanoparticles by combining laser ablation and electrophoretic deposition techniques. *Coatings*, 9(9), 571.
- [38] Santillán, J. M., Arboleda, D. M., Muraca, D., Schinca, D. C., & Scaffardi, L. B. (2020). Highly fluorescent few atoms silver nanoclusters with strong photocatalytic activity synthesized by ultrashort light pulses. *Scientific reports*, 10(1), 1-13.
- [39] Gao, L., Härter, P., Linsmeier, C., Gstöttner, J., Emling, R., & Schmitt-Landsiedel, D. (2004). Metalorganic chemical vapor deposition of silver thin films for future interconnects by direct liquid injection system. *Materials science in semiconductor processing*, 7(4-6), 331-335.
- [40] Bahlawane, N., Premkumar, P. A., Brechling, A., Reiss, G., & Kohse-Hoeninghaus, K. (2007). Alcohol-Assisted CVD of Silver Using Commercially Available Precursors. *Chemical Vapor Deposition*, 13(8), 401-407.

- [41] Niskanen, A., Hatanpaeae, T., Arstila, K., Leskelä, M., & Ritala, M. (2007). Radical-enhanced atomic layer deposition of silver thin films using phosphine-adducted silver carboxylates. *Chemical Vapor Deposition*, 13(8), 408-413.
- [42] Wack, S., Lunca Popa, P., Adjeroud, N., Guillot, J., Pistillo, B. R., & Leturcq, R. (2019). Large-scale deposition and growth mechanism of silver nanoparticles by plasma-enhanced atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(44), 27196-27206.
- [43] a) Liu, X., Liu, Z., Lu, J., Wu, X., Xu, B., & Chu, W. (2014). Electrodeposition preparation of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance. *Applied surface science*, 288, 513-517. b) Hou, X., Ma, H., Liu, F., Deng, J., Ai, Y., Zhao, X., ... & Liao, B. (2015). Synthesis of Ag ion-implanted TiO₂ thin films for antibacterial application and photocatalytic performance. *Journal of hazardous materials*, 299, 59-66. c) Lv, X., Gao, F., Yang, Y., & Wang, T. (2016). A facile electrochemical approach to form TiO₂/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(1), 107-115.
- [44] Wang, M., Tan, G., Ren, H., Xia, A., & Liu, Y. (2019). Direct double Z-scheme O_g-C₃N₄/Zn₂SnO₄N/ZnO ternary heterojunction photocatalyst with enhanced visible photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 492, 690-702.
- [45] Patil, S. S., Mali, M. G., Tamboli, M. S., Patil, D. R., Kulkarni, M. V., Yoon, H., ... & Kale, B. B. (2016). Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO and their photocatalytic performance under sunlight. *Catalysis Today*, 260, 126-134.
- [46] Sharma, S., Kumar, D., & Khare, N. (2019). Plasmonic Ag nanoparticles decorated Bi₂S₃ nanorods and nanoflowers: their comparative assessment for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3538-3552.
- [47] Wang, Q. Y., Zhong, J. S., Zhang, M., Chen, D. Q., & Ji, Z. G. (2016). In situ fabrication of TiO₂ nanotube arrays sensitized by Ag nanoparticles for enhanced photoelectrochemical performance. *Materials Letters*, 182, 163-167.
- [48] Songping, W., & Shuyuan, M. (2005). Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI. *Materials Chemistry and Physics*, 89(2-3), 423-427.

- [49] Gogoi, D., Namdeo, A., Golder, A. K., & Peela, N. R. (2020). Ag-doped TiO₂ photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(4), 2729-2744.
- [50] Zheng, H., Jiang, Z., Zhai, H., Zheng, Z., Wang, P., Wang, Z., ... & Huang, B. (2019). Agⁿ⁺ quantum dots obtained via in situ photodeposition method as photocatalytic CO₂ reduction cocatalyst: Borrowing redox conversion between Ag⁺ and Ag⁰. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 381-385.
- [51] Ding, J., Bu, Y., Ou, M., Yu, Y., Zhong, Q., & Fan, M. (2017). Facile decoration of carbon fibers with Ag nanoparticles for adsorption and photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 314-325.
- [52] Zhao, C., Krall, A., Zhao, H., Zhang, Q., & Li, Y. (2012). Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 9967-9976.
- [53] Xia, D., Liu, H., Xu, B., Wang, Y., Liao, Y., Huang, Y., ... & Qiu, R. (2019). Single Ag atom engineered 3D-MnO₂ porous hollow microspheres for rapid photothermocatalytic inactivation of E. coli under solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 177-189.
- [54] Wang, K. L., Li, Y., Sun, T., Mao, F., Wu, J. K., & Xue, B. (2019). Ultrafine silver nanoparticles deposited on sodium-doped graphitic carbon nitride towards enhanced photocatalytic degradation of dyes and antibiotics under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 476, 741-748.
- [55] Samai, B., Chall, S., Mati, S. S., & Bhattacharya, S. C. (2018). Role of silver nanoclusters in the enhanced photocatalytic activity of cerium oxide nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(27), 3224-3231.
- [56] Wang, Y., Zhao, X., Cao, D., Wang, Y., & Zhu, Y. (2017). Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 79-88.
- [57] Wang, F., Wang, Y., Li, Y., Cui, X., Zhang, Q., Xie, Z., ... & Liu, G. (2018). The facile synthesis of a single atom-dispersed silver-modified ultrathin gC₃N₄ hybrid for the enhanced visible-light

photocatalytic degradation of sulfamethazine with peroxymonosulfate. *Dalton Transactions*, 47(20), 6924-6933.

[58] Wang, F., Wang, Y., Feng, Y., Zeng, Y., Xie, Z., Zhang, Q., ... & Liu, G. (2018). Novel ternary photocatalyst of single atom-dispersed silver and carbon quantum dots co-loaded with ultrathin g-C₃N₄ for broad spectrum photocatalytic degradation of naproxen. *Applied catalysis B: environmental*, 221, 510-520.

[59] Yang, X., Gan, L., Zhu, C., Lou, B., Han, L., Wang, J., & Wang, E. (2014). A dramatic platform for oxygen reduction reaction based on silver nanoclusters. *Chemical Communications*, 50(2), 234-236.

[60] Shen, Z., Duan, H., & Frey, H. (2007). Water-soluble fluorescent Ag nanoclusters obtained from multiarm star poly (acrylic acid) as “molecular hydrogel” templates. *Advanced Materials*, 19(3), 349-352.

[61] Radziuk, D., Skirtach, A., Sukhorukov, G., Shchukin, D., & Möhwald, H. (2007). Stabilization of silver nanoparticles by polyelectrolytes and poly (ethylene glycol). *Macromolecular rapid communications*, 28(7), 848-855.

[62] Xie, J., Zheng, Y., & Ying, J. Y. (2009). Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 131(3), 888-889.

[63] Zheng, J., Petty, J. T., & Dickson, R. M. (2003). High quantum yield blue emission from water-soluble Au₈ nanodots. *Journal of the American Chemical Society*, 125(26), 7780-7781.

[64] Zheng, J., & Dickson, R. M. (2002). Individual water-soluble dendrimer-encapsulated silver nanodot fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 124(47), 13982-13983.

[65] Richards, C. I., Choi, S., Hsiang, J. C., Antoku, Y., Vosch, T., Bongiorno, A., ... & Dickson, R. M. (2008). Oligonucleotide-stabilized Ag nanocluster fluorophores. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5038-5039.

[66] Guo, W., Yuan, J., Dong, Q., & Wang, E. (2010). Highly sequence-dependent formation of fluorescent silver nanoclusters in hybridized DNA duplexes for single nucleotide mutation identification. *Journal of the American Chemical Society*, 132(3), 932-934.

- [67] Yeh, H. C., Sharma, J., Han, J. J., Martinez, J. S., & Werner, J. H. (2010). A DNA– silver nanocluster probe that fluoresces upon hybridization. *Nano letters*, *10*(8), 3106-3110.
- [68] Zhao, M., Sun, L., & Crooks, R. M. (1998). *Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates*. TEXAS A AND M UNIV COLLEGE STATION DEPT OF CHEMISTRY.
- [69] Balogh, L., & Tomalia, D. A. (1998). Poly (amidoamine) dendrimer-templated nanocomposites. 1. Synthesis of zerovalent copper nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, *120*(29), 7355-7356.
- [70] Petty, J. T., Zheng, J., Hud, N. V., & Dickson, R. M. (2004). DNA-templated Ag nanocluster formation. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(16), 5207-5212.
- [71] Shang, L., & Dong, S. (2008). Facile preparation of water-soluble fluorescent silver nanoclusters using a polyelectrolyte template. *Chemical Communications*, (9), 1088-1090.
- [72] Sych, T. S., Reveguk, Z. V., Pomogaev, V. A., Buglak, A. A., Reveguk, A. A., Ramazanov, R. R., ... & Kononov, A. I. (2018). Fluorescent silver clusters on protein templates: understanding their structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, *122*(51), 29549-29558.
- [73] Cao, M., Pang, R., Wang, Q. Y., Han, Z., Wang, Z. Y., Dong, X. Y., ... & Mak, T. C. (2019). Porphyrinic silver cluster assembled material for simultaneous capture and photocatalysis of mustard-gas simulant. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(37), 14505-14509.
- [74] Chen, W. T., Hsu, Y. J., & Kamat, P. V. (2012). Realizing visible photoactivity of metal nanoparticles: excited-state behavior and electron-transfer properties of silver (Ag₈) clusters. *The journal of physical chemistry letters*, *3*(17), 2493-2499.
- [75] Zhang, L., Can, M., Ragsdale, S. W., & Armstrong, F. A. (2018). Fast and selective photoreduction of CO₂ to CO catalyzed by a complex of carbon monoxide dehydrogenase, TiO₂, and Ag nanoclusters. *ACS catalysis*, *8*(4), 2789-2795.
- [76] Hansen, T. W., DeLaRiva, A. T., Challa, S. R., & Datye, A. K. (2013). Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening?. *Accounts of chemical research*, *46*(8), 1720-1730.

- [77] Challa, S. R., Delariva, A. T., Hansen, T. W., Helveg, S., Sehested, J., Hansen, P. L., ... & Datye, A. K. (2011). Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during Ostwald ripening. *Journal of the American Chemical Society*, 133(51), 20672-20675.
- [78] Harada, T., Ikeda, S., Ng, Y. H., Sakata, T., Mori, H., Torimoto, T., & Matsumura, M. (2008). Rhodium nanoparticle encapsulated in a porous carbon shell as an active heterogeneous catalyst for aromatic hydrogenation. *Advanced Functional Materials*, 18(15), 2190-2196.
- [79] Sun, T., & Seff, K. (1994). Silver clusters and chemistry in zeolites. *Chemical reviews*, 94(4), 857-870.
- [80] Mve Mfoumou, C. (2012). *Piégeage du dioxyde de carbone sur solides à base de zéolithe faujasite X: adsorption seul, en mélange binaire et/ou en présence d'eau; étude en thermodésorption* (Doctoral dissertation, Poitiers).
- [81] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- [82] Gellens, L. R., Mortier, W. J., Lissillour, R., & Le Beuze, A. (1982). Electronic structure of the silver clusters in zeolites of type A and the faujasite type by molecular orbital calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(13), 2509-2516.
- [83] Fodor, D., Ishikawa, T., Krumeich, F., & van Bokhoven, J. A. (2015). Synthesis of single crystal nanoreactor materials with multiple catalytic functions by incipient wetness impregnation and ion exchange. *Advanced Materials*, 27(11), 1919-1923.
- [84] Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical reviews*, 103(3), 663-702.
- [85] Choi, M., Wu, Z., & Iglesia, E. (2010). Mercaptosilane-assisted synthesis of metal clusters within zeolites and catalytic consequences of encapsulation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26), 9129-9137.
- [86] Wu, Z., Goel, S., Choi, M., & Iglesia, E. (2014). Hydrothermal synthesis of LTA-encapsulated metal clusters and consequences for catalyst stability, reactivity, and selectivity. *Journal of Catalysis*, 311, 458-468.

- [87] Goel, S., Wu, Z., Zones, S. I., & Iglesia, E. (2012). Synthesis and catalytic properties of metal clusters encapsulated within small-pore (SOD, GIS, ANA) zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(42), 17688-17695.
- [88] Goel, S., Zones, S. I., & Iglesia, E. (2014). Encapsulation of metal clusters within MFI via interzeolite transformations and direct hydrothermal syntheses and catalytic consequences of their confinement. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(43), 15280-15290.
- [89] Li, Y. J., Battavio, P. J., & Armor, J. N. (1993). Effect of water vapor on the selective reduction of NO by methane over cobalt-exchanged ZSM-5. *Journal of Catalysis*, *142*(2), 561-571.
- [90] Zhao, Z., Yu, R., Zhao, R., Shi, C., Gies, H., Xiao, F. S., ... & Zhang, W. (2017). Cu-exchanged Al-rich SSZ-13 zeolite from organotemplate-free synthesis as NH₃-SCR catalyst: Effects of Na⁺ ions on the activity and hydrothermal stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, *217*, 421-428.
- [91] Eulenberger, G. R., Shoemaker, D. P., & Keil, J. G. (1967). Crystal structures of hydrated and dehydrated synthetic zeolites with faujasite aluminosilicate frameworks. I. The dehydrated sodium, potassium, and silver forms. *The Journal of Physical Chemistry*, *71*(6), 1812-1819.
- [92] Tsutsumi, K., & Takahashi, H. (1972). The formation of metallic silver in silver-form zeolites. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, *45*(8), 2332-2337.
- [93] Gellens, L. R.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. (1981) *Zeolites*, 1,845.
- [94] Brown, D. R., & Kevan, L. (1986). Comparative electron spin resonance and optical absorption studies of silver-exchanged sodium Y zeolites: silver centers formed on dehydration, oxidation, and subsequent. gamma.-irradiation. *The Journal of Physical Chemistry*, *90*(6), 1129-1133.
- [95] Jacobs, P. A., Declerck, L. J., Vandamme, L. J., & Uytterhoeven, J. B. (1975). Active sites in zeolites. Part 4-n-Butene isomerization over deammoniated and partly hydrolysed NH₄ Y zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, *71*, 1545-1556.
- [100] Aghakhani, S., Grandjean, D., Baekelant, W., Coutiño-Gonzalez, E., Fron, E., Kvashnina, K., ... & Lievens, P. (2018). Atomic scale reversible opto-structural switching of few atom luminescent silver clusters confined in LTA zeolites. *Nanoscale*, *10*(24), 11467-11476.

- [101] Yao, D., Wang, Y., Li, P., & Li, H. (2020). Luminescent Ag⁺ exchanged SOD zeolites with their potential applications in white LEDs. *Dalton Transactions*, 49(24), 8179-8185.
- [102] Yao, D., Xu, S., Wang, Y., & Li, H. (2019). White-emitting phosphors with high color-rendering index based on silver cluster-loaded zeolites and their application to near-UV LED-based white LEDs. *Materials Chemistry Frontiers*, 3(6), 1080-1084.
- [103] Altantzis, T., Coutino-Gonzalez, E., Baekelant, W., Martinez, G. T., Abakumov, A. M., Tendeloo, G. V., ... & Hofkens, J. (2016). Direct observation of luminescent silver clusters confined in faujasite zeolites. *ACS nano*, 10(8), 7604-7611.
- [104] Belloni, J. (2006). Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis. *Catalysis Today*, 113(3-4), 141-156.
- [105] Nørskov, J. K., Abild-Pedersen, F., Studt, F., & Bligaard, T. (2011). Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(3), 937-943.
- [106] Chi, Y., Zhao, L., Lu, X., An, C., Guo, W., Liu, Y., & Wu, C. M. L. (2015). Effects of subnanometer silver clusters on the AgBr (110) photocatalyst surface: a theoretical investigation. *Catalysis Science & Technology*, 5(10), 4821-4829.
- [107] Chen, H., Wang, Q., Lyu, M., Zhang, Z., & Wang, L. (2015). Wavelength-switchable photocurrent in a hybrid TiO₂-Ag nanocluster photoelectrode. *Chemical Communications*, 51(60), 12072-12075.
- [108] Reddy, N. L., Rao, V. N., Vijayakumar, M., Santhosh, R., Anandan, S., Karthik, M., ... & Aminabhavi, T. M. (2019). A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10453-10472.
- [109] Ho, W. (1996). Reactions at metal surfaces induced by femtosecond lasers, tunneling electrons, and heating. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13050-13060.
- [110] Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* 1985, 57, 783-826.
- [111] Molina, R. A., Weinmann, D., & Jalabert, R. A. (2002). Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles. *Physical Review B*, 65(15), 155427.
- [112] Saavedra, J. R. M., Asenjo-Garcia, A., & García de Abajo, F. J. (2016). Hot-electron dynamics and thermalization in small metallic nanoparticles. *Acs Photonics*, 3(9), 1637-1646.

- [113] Marchuk, K., & Willets, K. A. (2014). Localized surface plasmons and hot electrons. *Chemical Physics*, *445*, 95-104.
- [114] Link, S., & Wang, Z. L. (1999). E1 — Sayed M AJ *Phys. Chem. B*, *103*, 3529.
- [115] Ferrera, M., Della Valle, G., Sygletou, M., Magnozzi, M., Catone, D., O’Keeffe, P., ... & Bisio, F. (2020). Thermometric calibration of the ultrafast relaxation dynamics in plasmonic Au nanoparticles. *ACS Photonics*, *7*(4), 959-966.
- [116] Voisin, C., Del Fatti, N., Christofilos, D., & Vallée, F. (2001). Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(12), 2264-2280.
- [117] Brongersma, M. L., Halas, N. J., & Nordlander, P. (2015). Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature nanotechnology*, *10*(1), 25-34.
- [118] Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A., Sershen, S. R., Rivera, B., Price, R. E., ... & West, J. L. (2003). Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *100*(23), 13549-13554.
- [119] Cao, L., Barsic, D. N., Guichard, A. R., & Brongersma, M. L. (2007). Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes. *Nano letters*, *7*(11), 3523-3527.
- [120] Ju, Y., Zhang, H., Yu, J., Tong, S., Tian, N., Wang, Z., ... & Hou, Y. (2017). Monodisperse Au-Fe₂C Janus nanoparticles: An attractive multifunctional material for triple-modal imaging-guided tumor photothermal therapy. *ACS nano*, *11*(9), 9239-9248.
- [121] Foerster, B., Joplin, A., Kaefer, K., Celiksoy, S., Link, S., & Sönnichsen, C. (2017). Chemical interface damping depends on electrons reaching the surface. *ACS nano*, *11*(3), 2886-2893.
- [¹²³] Kale, M. J., Avanesian, T., Xin, H., Yan, J., & Christopher, P. (2014). Controlling catalytic selectivity on metal nanoparticles by direct photoexcitation of adsorbate-metal bonds. *Nano letters*, *14*(9), 5405-5412.
- [124] Douglas-Gallardo, O. A., Berdakin, M., & Sánchez, C. G. (2016). Atomistic insights into chemical interface damping of surface plasmon excitations in silver nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120*(42), 24389-24399.

- [125] Wu, K., Chen, J., McBride, J. R., & Lian, T. (2015). Molecular interfaces for plasmonic hot electron photovoltaics. Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition. *Science*, *349*, 632-635.
- [126] Brus, L. (2008). Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy. *Accounts of chemical research*, *41*(12), 1742-1749..
- [127] Christopher, P., Xin, H., & Linic, S. (2011). Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature chemistry*, *3*(6), 467-472.
- [128] Lin, S. C., Hsu, C. S., Chiu, S. Y., Liao, T. Y., & Chen, H. M. (2017). Edgeless Ag–Pt bimetallic nanocages: in situ monitor plasmon -induced suppression of hydrogen peroxide formation. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(6), 2224-2233.
- [129] Andoni, A., & Van Santen, R. A. (2013, October). Propenal hydrogenation on silver surface: A theoretical approach. In *SDEWES 7th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems: 1-7 July 2012, Ohrid, Republic of Macedonia* (pp. 19-24). Italian Association of Chemical Engineering-AIDIC.
- [130] Sun, J., Yu, J., Ma, Q., Meng, F., Wei, X., Sun, Y., & Tsubaki, N. (2018). Freezing copper as a noble metal–like catalyst for preliminary hydrogenation. *Science advances*, *4*(12), eaau3275.
- [131] Yu, S., Wilson, A. J., Kumari, G., Zhang, X., & Jain, P. K. (2017). Opportunities and challenges of solar-energy-driven carbon dioxide to fuel conversion with plasmonic catalysts. *ACS Energy Letters*, *2*(9), 2058-2070.
- [132] Kumari, G., Zhang, X., Devasia, D., Heo, J., & Jain, P. K. (2018). Watching visible light-driven CO₂ reduction on a plasmonic nanoparticle catalyst. *ACS nano*, *12*(8), 8330-8340.
- [133] Yu, S., Wilson, A. J., Heo, J., & Jain, P. K. (2018). Plasmonic control of multi-electron transfer and C–C coupling in visible-light-driven CO₂ reduction on Au nanoparticles. *Nano letters*, *18*(4), 2189-2194.
- [134] Chen, X., Zheng, Z., Ke, X., Jaatinen, E., Xie, T., Wang, D., ... & Zhu, H. (2010). Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry*, *12*(3), 414-419.

- [135] Maeda, K., An, D., Ranasinghe, C. S. K., Uchiyama, T., Kuriki, R., Kanazawa, T., ... & Ishitani, O. (2018). Visible-light CO₂ reduction over a ruthenium (ii)-complex/C₃N₄ hybrid photocatalyst: the promotional effect of silver species. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(20), 9708-9715.
- [136] Shao, K., Wang, Y., Iqbal, M., Lin, L., Wang, K., Zhang, X., ... & He, T. (2018). Modification of Ag nanoparticles on the surface of SrTiO₃ particles and resultant influence on photoreduction of CO₂. *Applied Surface Science*, 434, 717-724.
- [137] Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The journal of physical chemistry B*, 110(14), 7238-7248.
- [138] Lee, K. S., & El-Sayed, M. A. (2006). Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39), 19220-19225.
- [139] Li, K., Hogan, N. J., Kale, M. J., Halas, N. J., Nordlander, P., & Christopher, P. (2017). Balancing near-field enhancement, absorption, and scattering for effective antenna–reactor plasmonic photocatalysis. *nano letters*, 17(6), 3710-3717.
- [140] Geonmonond, R. S., da Silva, A. G., Rodrigues, T. S., de Freitas, I. C., Ando, R. A., Alves, T. V., & Camargo, P. H. (2018). Addressing the effects of size-dependent absorption, scattering, and near-field enhancements in plasmonic catalysis. *ChemCatChem*, 10(16), 3447-3452.
- [141] Wang, S., & Ding, T. (2018). Photothermal-assisted optical stretching of gold nanoparticles. *ACS nano*, 13(1), 32-37.
- [142] Zijlstra, P., Chon, J. W., & Gu, M. (2009). White light scattering spectroscopy and electron microscopy of laser induced melting in single gold nanorods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(28), 5915-5921.
- [143] Olsen, T., Gavnholt, J., & Schiøtz, J. (2009). Hot-electron-mediated desorption rates calculated from excited-state potential energy surfaces. *Physical Review B*, 79(3), 035403.
- [144] Baumberg, J. J. (2019). Hot electron science in plasmonics and catalysis: what we argue about. *Faraday discussions*, 214, 501-511.

- [145] Marimuthu, A., Zhang, J., & Linic, S. (2013). Tuning selectivity in propylene epoxidation by plasmon mediated photo-switching of Cu oxidation state. *Science*, 339(6127), 1590-1593.
- [146] Linic, S.; Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A. Catalytic and Photocatalytic Transformations on Metal Nanoparticles with Targeted Geometric and Plasmonic Properties. *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1890–1899.
- [147] Kumari, G., Kamarudheen, R., Zoethout, E., & Baldi, A. (2021). Photocatalytic Surface Restructuring in Individual Silver Nanoparticles. *ACS catalysis*, 11(6), 3478-3486.
- [148] Kazuma, E., Sakai, N., & Tatsuma, T. (2011). Nanoimaging of localized plasmon-induced charge separation. *Chemical Communications*, 47(20), 5777-5779.
- [149] Christopher, P., Xin, H., Marimuthu, A., & Linic, S. (2012). Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nature materials*, 11(12), 1044-1050.
- [150] Christopher, P. N. (2011). *Design of Nanostructured Ag Catalysts for Selective Heterogeneous Catalytic and Photocatalytic Oxidation Reactions* (Doctoral dissertation).
- [151] Navalon, S., de Miguel, M., Martin, R., Alvaro, M., & Garcia, H. (2011). Enhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles for the Fenton reaction by light. *Journal of the American Chemical Society*, 133(7), 2218-2226.
- [152] Mukherjee, S., Libisch, F., Large, N., Neumann, O., Brown, L. V., Cheng, J., ... & Halas, N. J. (2013). Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H₂ on Au. *Nano letters*, 13(1), 240-247.
- [153] Govorov, A. O., & Richardson, H. H. (2007). Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today*, 2(1), 30-38.
- [154] Wang, C., Ranasingha, O., Natesakhawat, S., Ohodnicki, P. R., Andio, M., Lewis, J. P., & Matranga, C. (2013). Visible light plasmonic heating of Au–ZnO for the catalytic reduction of CO₂. *Nanoscale*, 5(15), 6968-6974.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

I. Techniques de caractérisation des zéolithes

I.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique la plus fréquemment utilisée pour l'étude de la structure et la pureté de phase des zéolithes. Leur structure unique, en termes de positions des atomes et de cellule unitaire, se reflète dans les positions caractéristiques et les intensités relatives des pics pour chaque phase. Par conséquent, le diagramme de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale d'arrangements atomiques périodiques dans la zéolithe. Les motifs de diffraction peuvent être vérifiés par rapport à de grandes bibliothèques de zéolithes connus afin d'identifier/quantifier les phases présentes dans un échantillon.

Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique en contact avec l'échantillon sous un angle (θ) lors d'interactions avec les plans d'atomes du matériau. Pour déterminer la distance d_{hkl} entre les différents plans de la structure cristalline, la loi de Bragg est appliquée selon l'équation ci-dessous :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

Avec n un entier positif, λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident et d_{hkl} la distance interplanaire (Figure II-1).¹

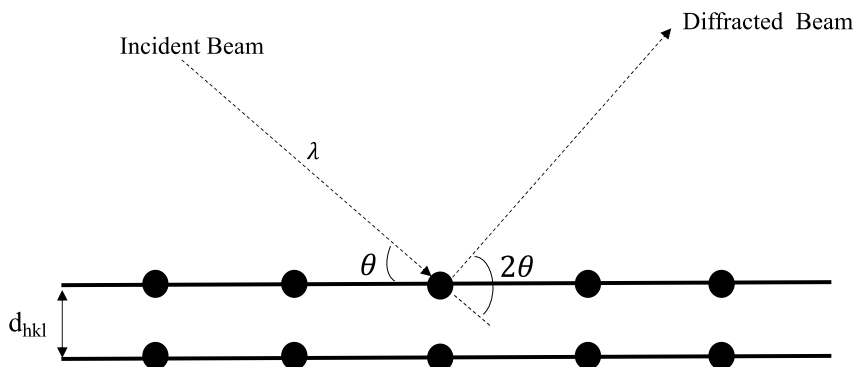


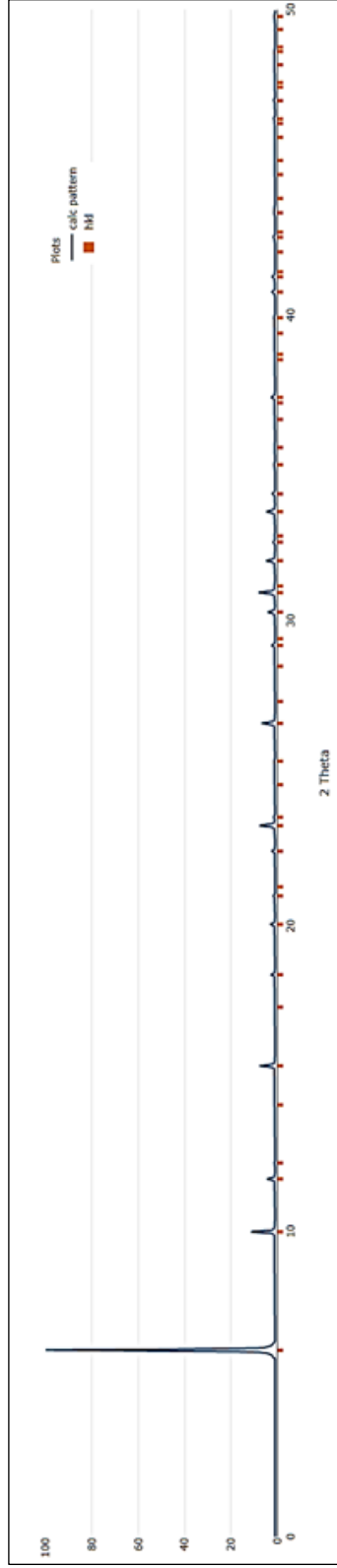
Figure II-1 : Représentation d'un réseau cristallin 2D montrant la diffraction de Bragg

Les données suivantes peuvent être extraites d'un diagramme de diffraction de poudre : la structure topologique et à longue distance d'un matériau, la taille approximative des cristaux du matériau, la déformation ou la contrainte dans le matériau, l'étendue approximative de la substitution d'hétéroatomes, la cristallinité ou la présence du trouble d'empilement.²

Il est important de noter que la concentration et l'emplacement des cations aux positions d'échange dans la zéolithe peuvent entraîner des réflexions supplémentaires ou des intensités différentes des pics de diffraction, alors que la taille nanométrique des cristallites, les défauts d'empilement, les microdéformations, peut provoquer l'élargissement du pic de diffraction. De plus, les changements dans la taille de la cellule unitaire résultant de différences dans la composition de la charpente influencent les positions et l'intensité des pics DRX.

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre X'pert Pro (PANalytical) à fentes fixes avec une longueur d'échantillon éclairée constante de 6 mm, en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,15443$ nm). Les mesures ont été effectuées sur un montage en mode Bragg Brentano dans un domaine angulaire 2θ variant de 5 à 50 degrés, avec un pas de 0,02 degrés et avec un temps de comptage de 1,81 secondes par pas. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec des diffractogrammes calculés de la base de données de Commission de structure de l'Association internationale de la zéolithe (IZA-SC). La figure II-2 représente les diffractogrammes de référence de la phase faujasite et la phase de sodalite qui peuvent être exploités dans les interprétations citées dans le chapitre III. Les indices de Miller la distance intercalaire et les angles de diffraction θ enregistrés pour la faujasite de type Na-X sont représentés dans l'annexe 1.

A) Diffractogramme XRD calculé pour la faujasite de type Na-X



B) Diffractogramme XRD mesuré pour l'hydroxy-sodalite (SOD)

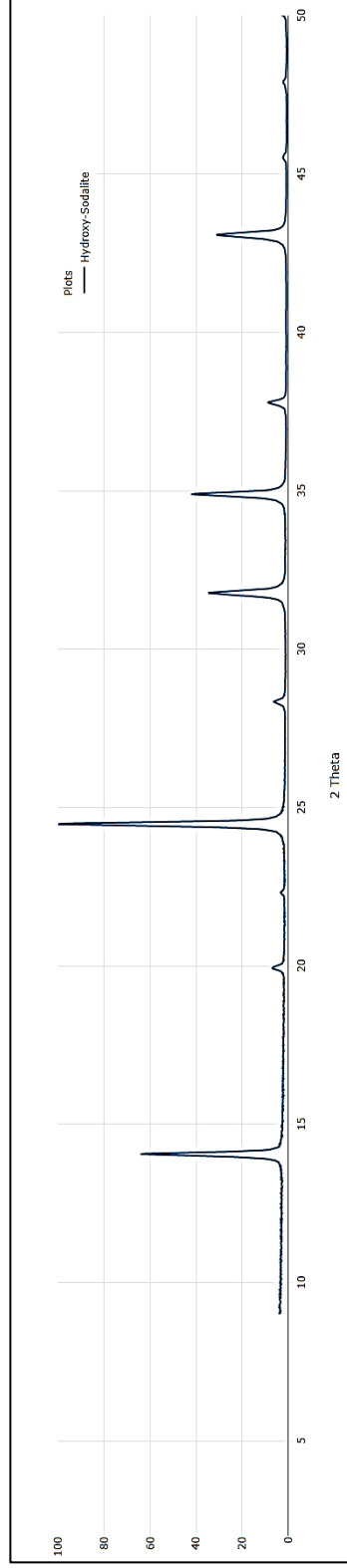


Figure II-2 : Diffractogrammes XRD: A) calculés de la phase Faujasite et B) mesuré de sodalite utilisés comme références (IZA-SC)

I.2. Adsorption d'azote

L'utilisation de gaz inertes tels que Ar et N₂ pour mesurer les isothermes de sorption à leur température de condensation permet d'estimer la distribution de taille, la forme et le volume total des pores.³ L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la porosité de l'adsorbant lorsque les interactions adsorbat/adsorbant sont dues à des phénomènes physiques. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes sont réparties selon six types principaux (Figure II-3).

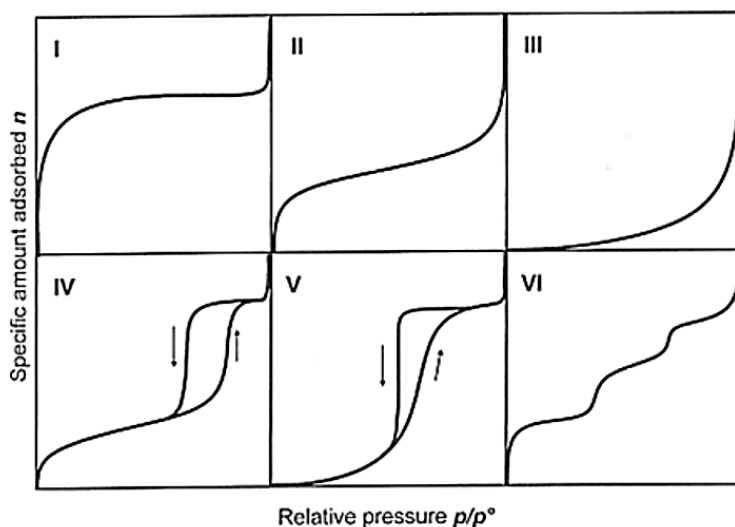


Figure II-3 : Classification IUPAC des isothermes de sorption

Le diamètre des micropores va de 0,3 à 2 nm, des mésopores de 2 à 50 nm et des macropores de 50 nm à 100 μ m. Les solides microporeux tels que les zéolithes sont généralement caractérisés par des isothermes de type I, où l'adsorption à basse pression correspond au remplissage du volume microporeux. Pour les solides non poreux, on entend les isothermes de type II, solides non poreux et non mouillants (Type III), mésoporeux solides (Type IV), solides mésoporeux non mouillants (Type V), et systèmes non poreux extrêmement bien ordonnés tels que les systèmes de graphite où l'adsorption se produit couche par couche (Type VI). Les

boucles d'hystérésis observées pour les isothermes de type IV et de type V correspondent à un phénomène de condensation capillaire associé à la mésoposité.^{4,5} Les caractéristiques des différents types d'isothermes sont résumées dans le tableau II-1

Tableau II-1 : Type et caractéristiques des isothermes de sorption

Type d'isotherme	Caractéristiques
I	Adsorption dans les micropores
II	Adsorption multicouche sur une surface plane
III	Interactions gaz-solide faibles
IV	Adsorption multicouche et condensation des pores
V	Interactions gaz-solide faibles
VI	Adsorbant non poreux

Dans la présente étude, les propriétés de surface et de texture des matériaux ont été mesurées par absorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un Analyseur d'adsorption volumétrique Micrométries ASAP 2020. Les échantillons ont été dégazés à 200 °C sous vide pendant une nuit avant la mesure. La surface extérieure (S_{ext} / m^2) et volume microporeux ($V_{mic} / cm^3 g^{-1}$) ont été estimés par la méthode t-plot basée sur Harkins-Jura équation utilisant la silice-1000 ($22,1 m^2 g^{-1}$ supposé) comme référence. Les volumes des micropores et des mésopores et les distributions de taille des échantillons ont été estimées par la Théorie fonctionnelle de la densité non locale (NLDFT) et la branche désorption par l'algorithme de Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivement.

I.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique des solides fournit des informations importantes sur les propriétés dépendantes de la température (capacité calorifique, stabilité thermique) des matériaux et des processus thermiquement induits (déshydratation, déshydroxylation, désammoniation, transitions de phase, effondrement cristallin, oxydation ou réduction des constituants du réseau). La thermogravimétrie (TG) permet d'enregistrer l'évolution du poids d'un échantillon en fonction de la température ou du temps dans le cas de mesures isothermes. Les mesures peuvent être effectuées sous gaz inertes ou réactifs ou sous vide et dans une large plage de température avec une vitesse de chauffage constante ou en utilisant différents programmes de température non linéaires. La thermogravimétrie dérivée (DTG) indique le taux de perte de masse (dm/dt). L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de la différence de température, ΔT , entre l'échantillon et un matériau inerte (référence) au cours d'un programme de température. En combinaison avec d'autres techniques, TG et DTA peuvent être utilisés pour obtenir des informations sur (i) la formation de coke au cours des processus catalytiques ; (ii) le comportement de décomposition des molécules hôtes organiques introduites par adsorption et des molécules matrices occluses lors de la synthèse dans le système de canaux des zéolithes ; (iii) le comportement de déshydratation.

La mesure TGA/DTA typique a été effectuée comme suit : 10 à 30 mg d'échantillon ont été introduit dans un creuset en alumine chargé dans la chambre d'analyse d'un SETSYS 1750 CS instrument d'évolution (SETARAM). L'échantillon a été chauffé de 30°C à 600°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min sous air (débit : 40 mL/min).

I.4. Diffusion de lumière dynamique

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), également connue sous le nom de spectroscopie de corrélation de photons, est la méthode qui utilise le mouvement brownien pour mesurer la

taille des particules. La vitesse des particules dispersées est liée aux fluctuations de l'intensité totale de la lumière diffusée causées par leur mouvement brownien, puisque les plus petites particules se déplacent plus rapidement que les grosses.

Dans les expériences suivantes, la distribution granulométrique a été déterminée à l'aide d'un instrument Malvern Zetasizer Nano (angle de diffusion de 173° , longueur d'onde laser de 632,8 nm, puissance de sortie de 3 mW). Avant la mesure de l'échantillon, les échantillons ont été dilués à plusieurs reprises avec de l'eau bidistillée et soniqués avant les mesures.

I.5. Analyse élémentaire

En général, la spectroscopie d'émission atomique, ou spectroscopie d'émission optique (OES), implique une analyse élémentaire, basée sur l'enregistrement du rayonnement émis par leurs atomes présents dans un état excité après ionisation. Pour convertir un échantillon en atomes libres, excités ou ionisés, différentes procédures sont employées à base de plasmas gazeux, d'étincelles, de lasers ou de décharges luminescentes. Les instruments les plus courants pour l'OES contiennent une torche à plasma (plasma à couplage inductif - ICP) qui peut atteindre des températures allant jusqu'à 8000 K. L'ICP-OES est la technique la plus largement utilisée pour la détermination de la composition élémentaire des zéolithes en raison de la possibilité de détermination simultanée, avec une bonne sensibilité et précision, de la plupart des éléments de composition de la matrice d'intérêt, par exemple le silicium, l'aluminium, le phosphore, le titane et bien d'autres.

Dans l'ICP-OES, la vapeur atomique est générée à partir d'un échantillon aqueux par le plasma comme source d'atomisation et d'excitation. Chacun des éléments émet de la lumière aux longueurs d'onde caractéristiques dans la région ultraviolette ou visible. La concentration d'un élément spécifique est proportionnelle aux intensités d'émission dans l'échantillon analysé et peut être trouvée par comparaison avec la courbe d'étalonnage.⁶

Pour toutes les mesures de cette étude, la concentration des éléments (par exemple Al, Si, Na, V, Bi, etc.) en solution aqueuse a été réalisée par spectroscopie d'émission plasma-optique à couplage inductif à l'aide d'un instrument OPTIMA 4300 DV (Perkin – Elmer). Les solutions ont été préparées selon la procédure suivante : (i) 50 mg de poudre ont été dissous dans 3 ml d'acide fluorhydrique (HF) (Sigma Aldrich 40-45 %), puis (ii) 0,5 ml de mélange (HNO_3 : $\text{HCl} \equiv 1: 3$ v/v) a été ajouté et chauffé à 100 °C pendant 1 h dans une bouteille en polytétrafluoroéthylène (PTFE), et (iii) enfin 10 ml d'eau déminéralisée et 2,8 g d'acide borique (H_3BO_3) ont été ajoutés. La solution résultante a été transférée dans une fiole jaugée en PTFE (100 ml) et diluée avec de l'eau doublement désionisée à 100 ml, et secouée jusqu'à dissolution complète de l'échantillon.

I.6. La microscopie électronique à transmission MET

Cette technique permet l'acquisition de monographies d'échantillons à fort grossissement avec une haute résolution à l'aide d'une analyse structurale approfondie. Il donne des données supplémentaires sur la porosité du matériau, les arrangements atomiques et les défauts structuraux. Les images de microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) sont liées au potentiel électrostatique projeté du matériau. Les électrons peuvent être focalisés par des lentilles magnétiques. L'amplitude et les informations de phase de la structure cristalline peuvent être extraites à partir des images HRTEM.⁷

Les images sont formées soit avec les électrons transmis non diffusés, soit avec les électrons diffusés, ce qui donne respectivement des images en fond clair et en fond noir. La résolution point à point dépend principalement de la taille de la sonde électronique ; les MET peuvent être équipés de détecteurs annulaires qui permettent la collecte efficace d'électrons diffusés à des angles élevés, permettant ainsi l'imagerie en champ noir annulaire à angle élevé (HAADF). Il est important de savoir, que les matériaux poreux sont souvent très sensibles aux faisceaux

d'électrons. C'est pourquoi de faibles doses d'électrons sont utilisées pour minimiser les dommages causés par les radiations ; ainsi, le rapport signal sur bruit et la résolution des images HRTEM obtenues sont généralement très faibles.

Des études TEM à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à double aberration corrigée FEG froid JEOL ARM200F fonctionnant à 200 kV et équipé d'un grand détecteur centurio EDX à angle solide et d'un spectromètre Quantum EELS. L'échantillon a été préparé en dispersant la poudre dans de l'éthanol sur un film de carbone troué et recouvert de cuivre.

I.7. Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est l'un des outils d'analyse de surface des zéolithes les plus largement utilisés.^{8,9} La spectroscopie photoélectronique à rayons X est une technique par laquelle un faisceau de photons X monoénergétiques interagit avec les atomes d'un solide. En plus des électrons de valence, chaque atome présent à la surface (sauf H₂ et He) possède des électrons de cœur non directement impliqués dans la liaison. L'énergie de liaison de chaque électron central est caractéristique de l'atome individuel auquel il est lié. Dans l'expérience XPS, la surface de l'échantillon est irradiée par une source de rayons X de faible énergie sous ultra-vide. La photoionisation a alors lieu à la surface de l'échantillon (profondeur d'analyse entre 1,5 et 6 nm).^{8,9} Les photoélectrons résultants ont une énergie cinétique (E_k) comprise entre 20 et 2000 eV.^{8,9} Si l'atome en collision se trouve trop profondément sous la surface, tous les photoélectrons émis subiront des collisions inélastiques avec d'autres atomes avant de pouvoir sortir du solide. En revanche si l'atome est situé à une faible distance de la surface, les photoélectrons extraits ont une probabilité non nulle de quitter le solide sans avoir subi de collision.⁸

Le côté gauche de la figure II-4 présente un photon X incident absorbé et un photoélectron émis. La mesure de son énergie cinétique permet de calculer l'énergie de liaison du photoélectron. L'atome reste derrière comme un ion instable avec un trou dans l'un des niveaux de base. À droite, l'ion excité se détend en remplissant le trou central avec un électron d'une couche supérieure. L'énergie libérée par cette transition est absorbée par un autre électron, l'électron Auger, qui laisse les échantillons avec une énergie cinétique spécifique à l'élément.⁹

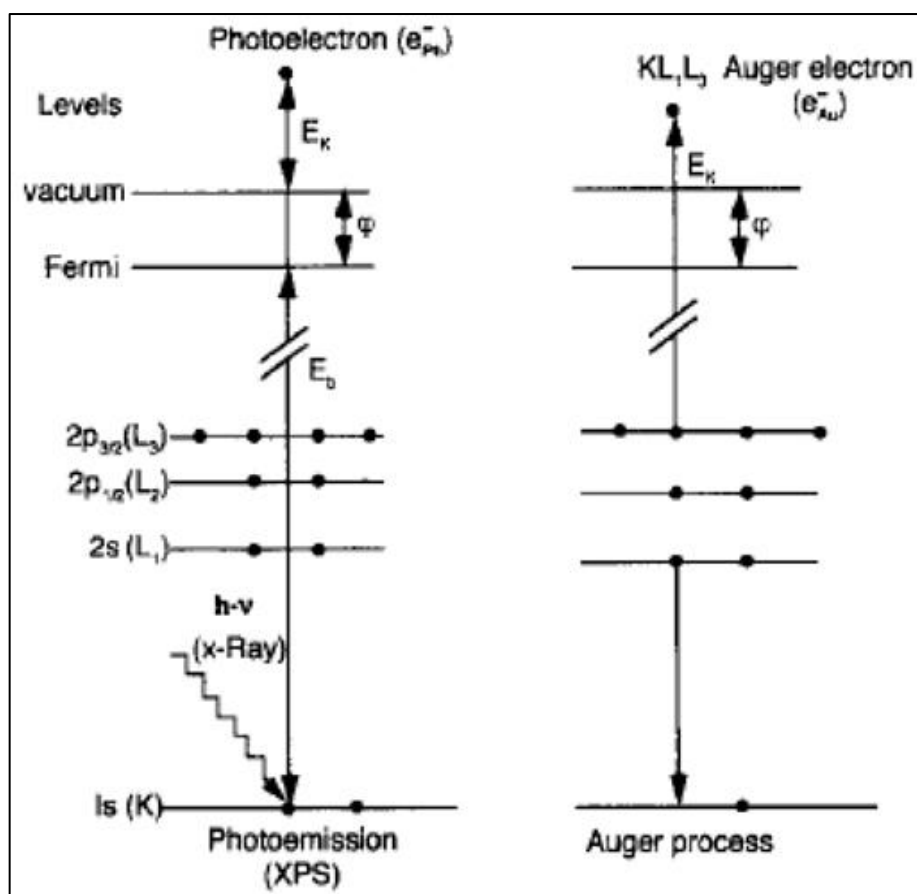


Figure II-4 : Photoémission (XPS) et procédé Auger¹⁰

Des mesures XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'électrons AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd) avec un vide de base dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10^{-8} Pa. Les échantillons ont été irradiés avec un rayonnement Al Ka monochromatisé avec un photon énergie de 1486,6 eV. Les électrons photoémis ont été séparés, selon leur énergie cinétique, un

analyseur hémisphérique avec une résolution instrumentale totale de 0,6 eV (mesurée par la FWHM de la ligne Ag 3d_{5/2}) à une énergie de passage de 20 eV. En raison de l'effet de charge, une résolution de B 1.0 eV a été mesurée sur les échantillons sélectionnés. L'étalonnage énergétique a été effectué en normalisant la raie C 1s des hydrocarbures adsorbés accidentellement sur le folio d'argent 284,6 eV. Le diamètre de la zone d'analyse était de 700 x 300 mm².

I.8. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire à l'état solide (MAS RMN)

La RMN à l'état solide est une technique complémentaire à la DRX, puisque la DRX fournit des informations sur l'ordre et les périodicités à longue portée, tandis que la RMN permet des investigations sur l'ordre et la structure à courte portée. Au cours des dernières années, plusieurs techniques ont été développées pour calculer la moyenne de l'anisotropie par déplacement chimique (CSA), les interactions dipolaires et quadripolaires qui conduisent à un élargissement excessif des raies à zéro, ou les réduisent aux valeurs isotropes, permettant l'enregistrement des spectres RMN à haute résolution de solides, comme le blindage chimique anisotrope et les interactions dipolaires. Les isotopes de spin nucléaire $I > 1/2$ sont en outre caractérisés par un moment quadripolaire électrique. Ces noyaux sont impliqués dans des interactions quadripolaires et nécessitent souvent des techniques RMN à l'état solide plus sophistiquées, telles que la RMN MAS à haut champ, la rotation double orientée (DOR) et la spectroscopie RMN MAS quantique multiple (MQMAS). Tous les noyaux basiques pertinents contribuant à la charpente des zéolithes AlPO₄ peuvent être détectés en RMN par leurs isotopes naturels : ²⁹Si, ²⁷Al, ³¹P et ¹⁷O. Les spectres de ²⁷Al sont facilement détectés dans un délai raisonnable,

cependant, ^{27}Al a un moment quadripolaire qui peut provoquer un élargissement de la raie en raison de l'interaction avec le gradient de champ électrique.

Les investigations de la RMN ^{17}O peuvent être faites en utilisant du matériel enrichi, puisque l'abondance naturelle est faible. Le déplacement chimique du ^{29}Si est sensible au nombre et au type d'atomes de coordination tétraédrique connecté à une unité SiO_4 donnée Si (n Al), avec n = 0, 1, 2, 3 ou 4, où n indique le nombre d'atomes Al partageant des oxygènes avec le tétraèdre SiO_4 . La différence de déplacements chimiques entre Si (n Al) et Si (n+1 Al) sont d'environ 5 à 6 ppm. De plus, les spectres RMN ^{29}Si MAS peuvent être utilisés pour calculer le rapport Si / Al à partir des intensités du signal RMN. Les spectres RMN ^{27}Al révèlent l'existence d'Al extra-cadre (environ 0 ppm) en plus de l'aluminium du réseau (Al de coordination tétraédrique à environ 40-65 ppm).

Des expériences de RMN MAS de l'aluminium ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE III 500 MHz fonctionnant à 130,32 MHz pour ^{27}Al et équipé d'une tête de sonde à double résonance de 4 mm.

I.9. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis est l'une des principales méthodes pour vérifier la substitution de la charpente des cations de métaux de transition dans les zéolites.

La valence et la coordination des métaux de transition introduits dans les zéolithes par échange d'ions peuvent également être évaluées en UV-vis. En règle générale, des changements dans la coordination, par exemple, par l'hydratation et la déshydratation, peuvent être observés. De plus, grâce à l'adsorption de molécules appropriées, la localisation et la mobilité des ions peuvent être sondées. Dans cette étude, la cinétique de croissance des espèces d'argent a été suivie par spectroscopie UV-Vis in situ. Les spectres d'absorption électronique des suspensions diluées ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cary 4000 UV-Vis-NIR. Les mesures

ont été effectuées en mode absorbance. De plus, les spectres UV-vis des échantillons poudres ont été enregistrés en mode de réflectance diffuse.

I.10. Spectroscopie de Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence permet l'étude de la structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée, spectralement, spatialement et temporellement. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission. La photoluminescence consiste à irradier le matériau avec des photons ensuite collecter sa réponse. Elle se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence.

Dans notre travail, les mesures de photoluminescence (PL) en onde continue (CW) ont été réalisées à température ambiante à l'aide de deux lasers d'excitation : un Crylas FQCW266 émettant à 266 nm avec une puissance moyenne de 27 mW, et un laser argon cohérent Innova 90C avec une puissance moyenne de 150 mW à 488 nm. L'excitation était à un angle d'incidence de 45° sur une taille de spot de faisceau d'environ 1 mm² et hachée à 3 Hz pour les échantillons. Les photons émis ont été collectés au moyen d'un jeu de lentilles utilisant un monochromateur Horiba Jobin-Yvon Triax 180. A la sortie de ce monochromateur, un tube photomultiplicateur Hamamatsu R5108 assurait la détection des photons. Ce signal détecté a été amplifié au moyen d'un amplificateur d'impédance trans Femto DLPCA-200 et envoyé à un amplificateur à verrouillage SR830 référencé à la fréquence de l'hacheur laser d'excitation. Différentes coupes de filtre passe-haut à 500 nm ou 700 nm ont été utilisées, respectivement, pour empêcher la collecte de la ligne d'excitation par le système de détection et pour empêcher d'éventuelles

contributions de second ordre. Les spectres PL ont été mesurés sur un échantillon de poudre empilé entre deux lames de verre quartz Suprasil (TM) de Hellma Analytics.

I.11. Spectroscopie d'absorption transitoire

La spectroscopie transitoire englobe un ensemble de techniques pour sonder et caractériser les propriétés électroniques et structurales des états excités de courte durée (états transitoires) de molécules photochimiquement ou photophysiquement pertinentes. Ces états sont accessibles lors de l'absorption de photons et représentent essentiellement des formes d'énergie plus élevée de la molécule, différant de l'état fondamental d'énergie la plus basse dans la distribution des électrons et/ou la géométrie nucléaire.

La spectroscopie d'absorption transitoire aide à étudier les détails mécanistiques et cinétiques des processus chimiques se produisant sur des échelles de temps de quelques picosecondes à femtosecondes. Ces événements chimiques sont initiés par une impulsion laser ultra-rapide et sont en outre sondés par une impulsion de sonde. À l'aide des mesures TA, on peut examiner la relaxation non radiative des états électroniques supérieurs (~ femtosecondes), les relaxations vibrationnelles (~ picosecondes) et la relaxation radiative de l'état singulet excité (se produit généralement à l'échelle des nanosecondes).

Les spectres d'absorption transitoires et la décroissance cinétique des échantillons ont été enregistrés sur un instrument de photolyse flash laser LP980 (Édimbourg, Royaume-Uni) équipé d'un laser Nd-YAG pulsé de 5 à 10 ns (266, 355, 532 et 1064 nm) (Q- intelligente 450 10Hz 2W3W4W).

I.12. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques,

d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Une fois le faisceau émis, il traverse deux miroirs formant l'interféromètre, puis dans un compartiment échantillon pour atteindre un détecteur. Lors de son irradiation, le matériau adsorbe le rayonnement infrarouge, qui est de même fréquence que sa fréquence propre de vibration. Ainsi, les molécules subiront une transition vibrationnelle d'un état de basse énergie à un état d'énergie plus élevée et vibreront avec une amplitude accrue. Les vibrations de la molécule sont visualisées selon deux modes différents : étirement et flexion. Les modes de vibration d'étirement sont caractérisés par le changement de la longueur de liaison entre les atomes, tandis que les modes de vibration de flexion modifient l'angle entre deux liaisons.¹¹

Comme d'autres techniques spectroscopiques, la spectroscopie FTIR nous permet d'étudier les propriétés physico-chimiques du matériau et fournit des informations sur sa composition chimique. Remarquablement, la spectroscopie FTIR permet des analyses quantitatives et qualitatives à partir de données spectrales. Une analyse quantitative est possible en liant les changements spectraux aux quantités adsorbées mesurées d'un adsorbat. L'analyse qualitative peut être menée en surveillant les modifications mineures du spectre du matériau pour comprendre son comportement chimique ou physique. Plusieurs techniques FTIR ont été développées, telles que FTIR in situ et Operando FTIR.

I.12.1. FTIR In-situ

La spectroscopie FTIR in-situ permet de mesurer les propriétés de surface de la zéolithe comme la basicité, l'acidité de la zéolithe, la diffusion et l'accessibilité à travers leurs pores. Ces propriétés peuvent être déterminées qualitativement et quantitativement par l'adsorption de molécules sondes telles que la pyridine, le CO, le CO₂, les alcools, et bien d'autres. Les molécules sondes peuvent interagir avec les sites d'adsorption à la surface de la zéolithe pour déterminer la force et la densité du site d'adsorption.

Le système FTIR in-situ utilisé dans ce travail est formé de trois compartiments représentés sur la figure II-5 : la cellule IR, le système d'évacuation et le spectromètre.¹²

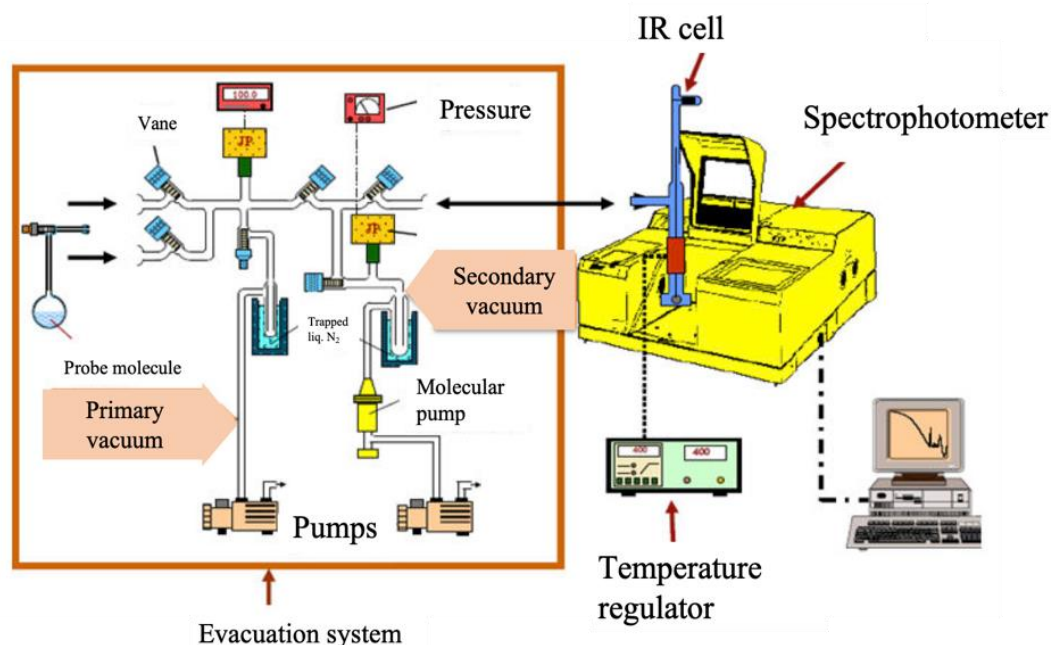


Figure II-5 : Schéma du système FTIR in situ.

La cellule IR est conçue pour permettre l'activation in situ de l'échantillon. Elle est formée de deux parties : la partie inférieure avec deux fenêtres en KBr et la partie supérieure en Pyrex avec les connexions au système d'évacuation et les connexions pour l'entrée d'une dose spécifique de la molécule sonde. L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon mobile en quartz qui traverse la cellule. Un aimant est placé sur ses deux côtés pour assurer sa mobilité. Cette caractéristique mobile nous permet de placer l'échantillon au même niveau que le four équipé sur la cellule IR. Cette cellule est reliée au système d'évacuation à l'aide d'une grande ailette pour garantir une évacuation rapide. A côté de cette aube, deux petites autres reliées à la cellule délimitent un petit volume connu. Ce volume permet d'introduire une quantité connue de molécules sondes (Figure II-6).

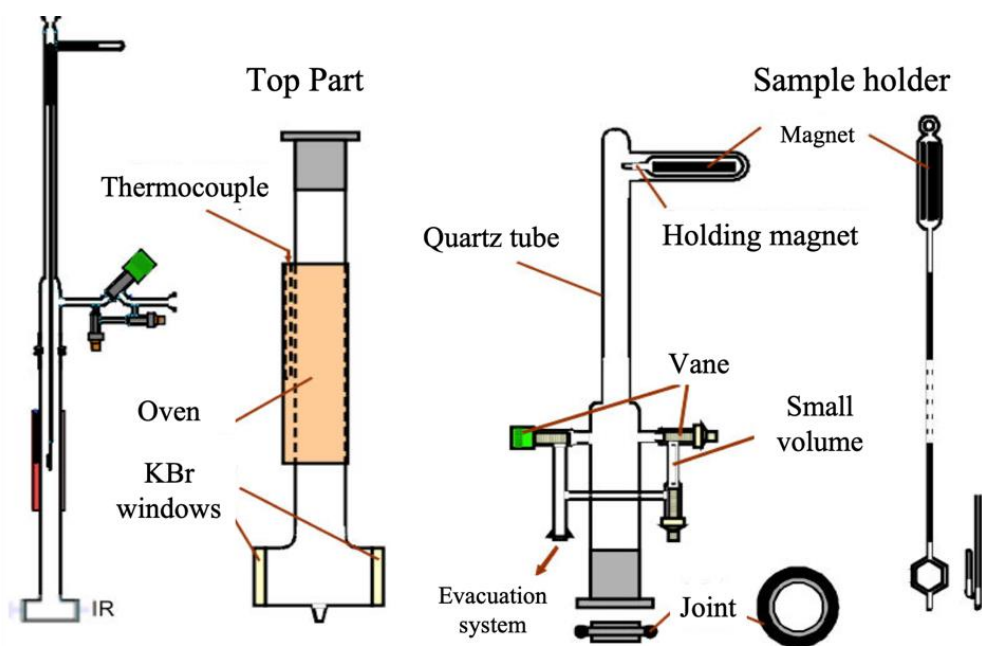


Figure II-6 : Schéma de la cellule IR in-situ.

Le système d'évacuation assure un vide dans la cellule IR inférieur à 10^3 Pa. Il permet également l'introduction de molécules sondes dans la cellule IR et leur évacuation via sa connexion à un système de pompe. Deux systèmes de vide sont établis à l'aide de deux pompes différentes : le vide primaire via une pompe primaire diminuant la pression en dessous de 1 Pa et le vide secondaire, établi après diminution de la pression à 10^{-5} Pa. Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre IR Nicolet 6700 équipé d'un détecteur DTGS et ont été collectés dans la région entre 400 et 5500 cm^{-1} par 128 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} . Avant toute mesure FTIR in situ, les matériaux solides ont été broyés et pressés en fines pastilles. Dans cette étude toutes les pastilles sont de 20 mg pour qu'elle reste transparente aux IR, et ne doit être pressée que très doucement, afin que ni la diffusion du gaz ni la structure du solide ne soient perturbées. Les échantillons sont soumis à une activation in situ pour éliminer l'eau adsorbée et les autres impuretés. L'activation des zéolithes a été conduite à 400°C pendant 5 heures ($0,8\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) ; cependant, notre matériaux les zéolithes contenant les espèces d'argent ont été activés à $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 1 heure sous vide (environ 10^{-5} Torr). Après

activation, l'échantillon a été refroidi à température ambiante sous vide et son spectre IR a été enregistré. Cette étape a été suivie par l'introduction de la molécule sonde à petites doses à travers le volume calibré et calculé.

La cellule était équipée de deux orifices pour l'introduction de molécules sondes et d'un petit volume calibré entre deux valves, permettant l'introduction de quantités connues de molécules sondes. La cellule était également équipée du manomètre pour mesurer les résidus de gaz dans la cellule après adsorption sur la surface avant introduction de chaque nouvelle dose de gaz. Le logiciel OMNIC 8 a été utilisé pour le traitement des données.

Dans cette étude, l'adsorption de monoxyde de carbone suivie par une spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier les complexes carbonyles formés avec les espèces d'argent confinées dans la zéolithe. L'échantillon activé, a d'abord été refroidi à $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide. Ensuite, de petites doses de $0,5$ à $10\text{ }\mu\text{mol}$ de CO ont été introduites dans la cellule. Les spectres IR ont été enregistrés après chaque dose. Au final, la pression d'équilibre du gaz a été introduite dans la cellule pour collecter le spectre, puis la désorption sous vide à 77 K et à TA a été effectuée.

I.12.2. FTIR Operando (Montage expérimental utilisé dans les tests photocatalytiques)

L'oxydation photocatalytique du méthanol a été suivie par spectroscopie IR operando présenté sur la figure I-7. La poudre du catalyseur est pressée sous forme de pastille ($\varnothing = 16\text{ mm}$, $\sim 20\text{ mg}$). Les spectres IR ont été collectés avec un spectromètre Nicolet 5700 FT-IR (64 scans/spectre, résolution 4 cm^{-1}) équipé d'un détecteur MCT. La composition du gaz de sortie de la cellule du réacteur IR a été analysée aussi par spectrométrie de masse (Quadrupole Pfeiffer Omnistar GSD 301). Le système operando était connecté à une configuration de flux. Les gaz ont été introduits dans les lignes (chauffées à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) par des régulateurs de débit massique. Les deux mélanges gazeux, dits « d'activation » et flux « réactionnels », ont été préparés et envoyés indépendamment à la cellule de réacteur. La cellule de réacteur d'une forme « sandwich », est

constituée d'un cylindre avec un porte-échantillon en acier inoxydable. L'étanchéité a été obtenue par joints toriques Kalrez, et le volume mort (généralement défini comme l'espace résiduel entre chaque face de l'échantillon et les fenêtres du réacteur) a été réduit à environ 0,4 ml en occupant l'espace vide par des fenêtres en KBr, transparente à l'IR et au UV-Visible. Ceci permettra donc une analyse de la surface au cours de la réaction simultanément avec une analyse quantitative de la phase gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur, grâce à sa connexion avec une cellule IR gaz et un spectromètre de masse (Schéma 1a). La conversion du MeOH a été déterminée à l'état d'équilibre de la réaction, lorsque plus aucun changement dans les signaux MS et les spectres IR n'a été observé. Une courbe d'étalonnage a été tracée pour établir la relation linéaire entre la concentration de méthanol et la surface de la bande IR (à 1038-1026 cm^{-1}) et le signal MS ($m/z = 29$). Les catalyseurs ont été activés d'abord à température ambiante sous Ar et irradiation visible à l'aide d'une lampe Xe (LC8 Hamamatsu, 71 mW/cm^2 d'irradiance) équipée par un filtre passe haut (coupe UV) à $\lambda \geq 390$ nm, suivi ou non d'une activation thermique à 120°C ou 200 °C pendant 1h avec une vitesse de chauffe de 2 °C.min⁻¹. Ensuite, la réaction a été étudiée à température ambiante ($T = 25$ °C) en présence de méthanol (2100 (0.2%) ou 10350 ppm (1%)) et 20% d'O₂ sous Ar avec un débit total de 25 cc.min⁻¹. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois avec une erreur estimée inférieure à 10 % pour les échantillons à base d'argent et à 5 % pour le TiO₂ P25 utilisé comme référence et testé dans des conditions de réaction similaires. Au cours de la photooxydation de MeOH sur le TiO₂ P25 sous irradiation visible à température ambiante, différents produits ont été détectés dans la réaction en phase gazeuse à l'état d'équilibre tels que le CO₂, le formaldéhyde (FA) et le formiate de méthyle (FM). Les quantités de formaldéhyde (FA) et de formiate de méthyle (FM) ont été déterminées à l'état d'équilibre, après soustraction proportionnelle de (b) l'eau, (c) l'eau et le formaldéhyde, (d) les bandes de vibration de l'eau et du formiate de méthyle, respectivement.

La sélectivité a été déterminée en utilisant les zones de bande IR à 1750-1758 et 1757-1750 cm^{-1} pour FA et MF, respectivement. La concentration de méthanol dans la phase gaz a été calculée en utilisant la surface de la bande IR à 1038-1026 cm^{-1} et le signal MS du méthanol ($m/z = 29$). La sélectivité pour la production de CO_2 a été déterminée en utilisant la zone de bande IR à 2395-2182 cm^{-1} et le signal MS à $m/z = 44$

La conversion du méthanol (exprimée en % ou en mmol par g de photocatalyseur par surface irradiée) et la sélectivité (%) ont été calculées à l'équilibre à partir des équations 1-3, en utilisant la courbe d'étalonnage pour différents produits de la réaction. Il convient de noter que la surface irradiée de la pastille est d'environ 1,6 cm^2 . La conversion du méthanol et le taux de conversion sont calculés comme suit :

$$\text{Conversion MeOH (\%)} = \frac{[\text{MeOH}]_0 (\text{ppm}) - [\text{MeOH}]_t (\text{ppm})}{[\text{MeOH}]_0 (\text{ppm})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Taux de conversion (mmol. g}^{-1}. \text{cm}^{-2}) = \frac{\text{débit total (mL.min}^{-1}) \times 10^{-3} \times [\text{MeOH}]_0 (\text{ppm}) \times 10^6 \times \frac{\text{Conversion\%}}{100} \times t (\text{min})}{M_v (\text{mol.L}^{-1}) \times \frac{1}{d} (\text{L.g}^{-1}) \times m_{\text{Cata}} (\text{g}) \times S_{\text{Irradiée}} (\text{cm}^2)} \times 1000 \quad (2)$$

M_v : correspond à la molarité du méthanol

$$\text{Selectivité (\%)} = \frac{\text{Concentration du produit (ppm)}}{\text{Concentration du méthanol converti (ppm)}} \times 100 \quad (3)$$

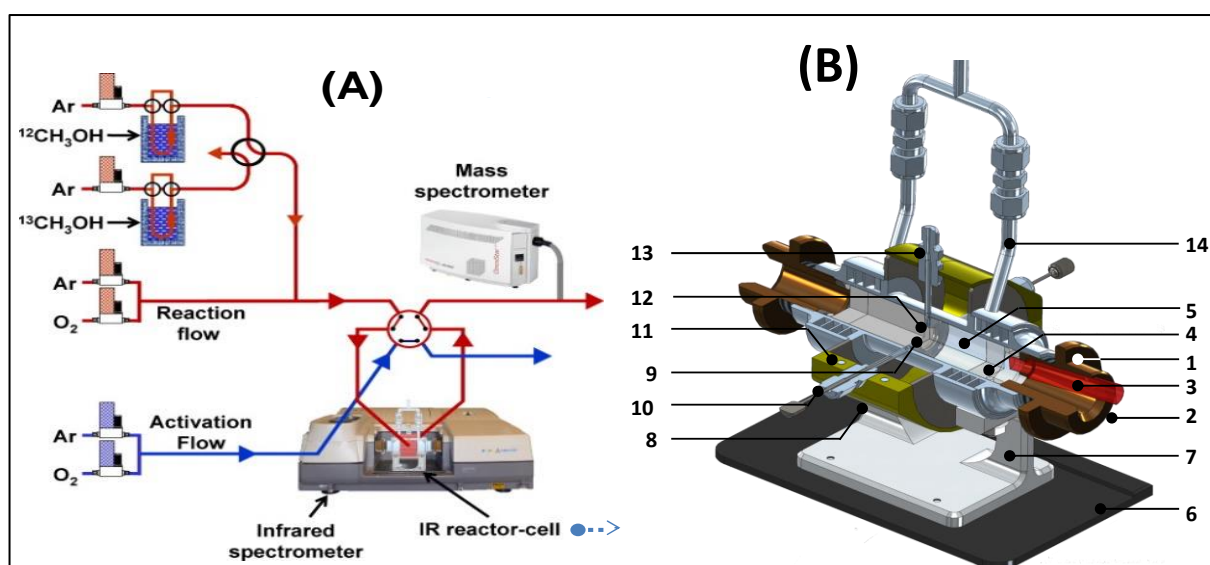


Figure II-7 : Configuration Operando (A) et cellule infrarouge ‘Sandwich Reactor’ (B) pour photocatalyse: (1) Écrou de réglage pour l'étanchéité à l'air (modifié pour la position du guide optique); (2) Faisceau IR; (3) fibre

optique; (4) O-join Kalrez; (5) Fenêtres en KBr; (6) plateau de base pour spectromètre; (7) Support cellule - IR; (8) Locale pour four; (9) position de l'échantillon; (10) entrée du gaz; (11) coquille extérieur ; (12) support inox pour l'échantillon en pastille; (13) position du thermocouple; (14) sortie de l'air de refroidissement; (15) sortie du gaz de la réaction; (16) entrée de l'air de refroidissement.

II. Modélisation de la réponse optique

Des calculs de modélisation par la méthode MNPBEM (MNPBEM est une boîte à outils Matlab pour la simulation de nanoparticules métalliques (MNP), en utilisant une approche par la méthode des éléments de frontière (BEM))¹³ ont été effectués pour mieux comprendre le comportement optique des espèces d'argent encapsulées dans la structure de la faujasite.

La configuration spatiale et les amplitudes des champs magnétiques diffèrent selon la distance existante entre la particule plasmonique et le point d'observation. Pour cela nous avons pris en considération deux zones distinctes : la zone des champs proches (zone de Fresnel) et la zone des champs lointains (zone de Fraunhofer). Nous avons modélisé la réponse du champ lointain en termes de spectre d'absorption, d'extinction et de section efficace de diffusion ; les réponses du champ proche en termes de répartition spatiale.

L'origine de différentes bandes a été étudiée en simulant la réponse plasmonique de blocs de construction élémentaires, considérés comme des quasi-nanoparticules. Chaque bloc élémentaire est constitué d'un anneau de base de la faujasite, formé de six tiges et une structure supérieure conique formée de trois tiges orientées à $\theta=120^\circ$. Chaque tige est formée par deux grandes et une petite particule (verticales et orientées à $19,47^\circ$ / plan xOy).

Référence:

- [1] Perego, G. (1998). Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. *Catalysis Today*, 41(1-3), 251-259.
- [2] Chester A. W. and Derouane E. G. (2010) Zeolite characterization and catalysis: A tutorial, 2010.
- [3] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.

-
- [4] Bekkum, H. V., Jansen, J. C., & Flanigen, E. M. (1991). Introduction to zeolite science and practice. [5] Che, M., & Védrine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts: From structure to surface reactivity*. John Wiley & Sons.
- [6] Rouessac, F., & Rouessac, A. (2013). *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. John Wiley & Sons.
- [7] Wan, W., Xiao, C., & Zou, X. (2015). Structural Characterization of Zeolites and Mesoporous Zeolite Materials by Electron Microscopy. *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications*.
- [8] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., & Roy, C. (2003). Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 217(1-4), 181-193..
- [9] Stöcker, M. (1996). X-ray photoelectron spectroscopy on zeolites and related materials. *Microporous Materials*, 6(5-6), 235-257.
- [10] Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press.
- [11] Griffiths, P. R., & James, A. (2007). De Haseth. Fourier transform infrared spectrometry. Vol. 171.
- [12] Le Guillouzer, C. (2017). *Etude spectroscopique de membranes à matrice mixte polymère/MOF pour la séparation CO₂/N₂* (Doctoral dissertation, Normandie). [13] a) De Abajo, F. G., & Howie, A. (2002). Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B*, 65(11), 115418. b) Hohenester, U., & Trügler, A. (2012). MNPBEM—A Matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183(2), 370-381.

CHAPITRE III : Préparation du support : zéolithes X
dopées par des sites photoactifs (ZX-V et ZX-Bi)

Introduction

Les travaux consacrés à la préparation d'agrégats métalliques se sont largement amplifiés ces dernières années et plus particulièrement ceux dédiés à l'argent. La taille et la morphologie des clusters d'argent sont les critères clés pour déterminer leurs propriétés physiques et chimiques. En effet, une quête à la recherche continue pour développer des méthodes efficaces pour la synthèse et le contrôle de la taille des agrégats d'argent. Le système complexe de canaux et de cavités des zéolithes peut offrir l'environnement idéal pour contrôler et régler la forme et les dimensions des clusters. La génération des nanoclusters d'argent dans les zéolithes peut être réalisée selon plusieurs voies. Les ions d'argent sont d'abord insérés dans les zéolithes via un échange ionique partiel ou total remplaçant les contres ions de balance présents initialement dans la zéolithe. Les ions d'argent peuvent ensuite être réduits, soit par un réducteur chimique (borohydrure de sodium, hypophosphite de sodium, etc.), par voie photochimique (photoréduction par des espèces actives générées sous lumière visible ou ultraviolette), par radiolyse de l'eau (sous rayonnement γ) ou par un traitement hydrothermal. Cependant, ces méthodes sont limitées en raison de la polydispersion irrégulière des particules ainsi la formation inévitable de grosses particules d'argent à la surface externe de la zéolithe.

Dans ce contexte, nous avons développé un protocole de synthèse bien adapté afin de contourner ces limitations et pour encapsuler sélectivement des espèces d'argent d'une taille ajustable dans les canaux de la zéolithe. Ce travail, initié par notre groupe, a mis en évidence la synthèse des faujasites X dopées par des sites photoactifs de vanadium.¹ Les faujasites X (ZX) ont été utilisées comme un environnement de confinement des clusters d'argent en raison de leurs cages et canaux bien définis, de leur taille nanométrique stable en suspension et de leur grande capacité d'échange ionique avec les ions de précurseurs métalliques. Le metavanadate de sodium a été sélectionné comme précurseur des sites photoactifs en raison de l'efficacité des sites de vanadate pour la réduction photocatalytique des ions d'argent en présence de l'éthanol

comme donneur d'électron. Les propriétés de ce précurseur sont parfaitement compatibles avec la synthèse de la zéolithe nanométrique ZX (les mêmes contre-ions, faible polymérisation à pH élevé, etc.). Néanmoins, la quantité de vanadium présente était relativement faible et limitée à 0,02% massique dans la structure zéolitique. Une augmentation de cette quantité (par un ajout plus important de précurseur de vanadium) alterne malheureusement la cristallinité de la zéolithe. Cependant, le contrôle de la quantité des sites photoactifs permettra de mieux contrôler la procédure de la réduction des cations Ag^+ ainsi la dispersion des CLs d'Ag dans le réseau zéolitique. Il a été intéressant donc d'élargir cette étude pour d'autres types de sites photoactifs. Dans ce travail, nous avons choisi le bismuth pour étudier l'effet de la nature et la quantité des sites photoactifs sur la génération des clusters d'argent. Le bismuth, avec une configuration électronique de $(\text{Xe}) 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, est l'un des éléments principaux et les plus étudiés du groupe V. Le choix du Bi est pris basant sur trois caractéristiques marquantes : (i) il présente une variété d'états d'oxydation tels que 0, +1, +2, +3, +5, caractérisés par plusieurs types de structures électroniques où les électrons des orbitales 6p, 6s ou 5d sont plutôt sensibles à leurs environnements de coordination ; (ii) Les cations Bi^{n+} peuvent jouer le rôle du cation de contrebalance dans certaines zéolithes ; (iii) il montre un fort effet de couplage spin-orbite, ceci leur confère des propriétés catalytiques et optique spécifique.

Plusieurs travaux ont montré que des espèces de bismuth (spécifiquement les polycations Bi_n^{n+}), luminescentes, peuvent être assemblées dans la structure de la zéolithe.²⁻⁴ elles peuvent être préparées par un échange ionique en utilisant un sel de bismuth pentahydraté dissout dans une solution acide très concentrée ($\text{pH} \leq 2$), suivi par une activation thermique à haute température ou un traitement dans des conditions de vide élevé.

Vu que la cristallisation des zéolithes est un processus qui dépend sensiblement de la composition chimique et les conditions thermodynamiques du milieu réactionnel, la modification de ce milieu par l'ajout d'un nouvel élément (comme le bismuth ou le vanadium)

nécessitera une optimisation et adaptation des autres paramètres réactionnels afin d'obtenir une structure de zéolithe X bien cristallisée et pure.

Donc, dans ce chapitre, on s'intéresse à introduire par la méthode in-situ le bismuth dans le milieu réactionnel durant la synthèse de nanoparticules de zéolithe X (ZX) afin d'assurer sa bonne dispersion. Nous allons chercher en premier lieu à optimiser les paramètres de synthèse et à comprendre les effets de bismuth sur le processus de cristallisation. Une fois la synthèse de ZX dopées par des sites de bismuth (ZX-Bi) est optimisée, le matériau sera ensuite utilisé pour la préparation des clusters et des nanoparticules d'argent (Chapitre IV).

I. Partie expérimentale

Matériaux

Pour la synthèse de nos matériaux, Les produits suivants ont été utilisés sans aucune purification : Al poudre (325 mesh, 99.5 %, Alfa Aesar), NaOH (97 %, Sigma-Aldrich), SiO₂ (Ludox-AS 30, 30 wt. % SiO₂, pH = 9.8, Aldrich), NaO₃V (99.9 %, Sigma Aldrich), Bi(NO₃)₃.5H₂O (99.9 %, Sigma Aldrich), AgNO₃ (99.9 %, Alfa Aesar), C₂H₅OH (99.9 %, Alfa Aesar).

Synthèse des zéolithes dopées par des sites photoactifs

Les échantillons étudiés sont des nanocomposites à base des nanocristeaux de zéolite qui contiennent ou non (cas de ZX) des espèces photoactifs. Ces composite, notés ZX-X-x, en fonction du type de précurseur employé (x corresponds au pourcentage massique initialement utilisé du précurseur par rapport à (Si+Al)).

Cas de ZX :

Les nanocristaux de zéolithe de type faujasite X ont été préparés sans agent structurant par la méthode sol-gel développée par Awala et al.⁵: deux solutions d'aluminate de sodium et de silicate de sodium ont été préparées séparément (solutions notées respectivement A et B) :

Solution A : l'aluminate de sodium a été préparé en dissolvant environ 2,5 g d'hydroxyde de sodium NaOH dans 3 g d'eau distillée. Ensuite, la poudre d'aluminium a été lentement rajoutée et mélangée sous agitation vigoureuse jusqu'à sa dissolution complète et l'obtention d'une solution transparente.

Solution B : cette solution a été préparée simultanément en mettant 10 g de suspension de silice colloïdale (Ludox-AS) dans une bouteille contenant 1g de NaOH dissout dans 1g de l'eau distillée. Le sol obtenu est translucide à la température ambiante, la solution a été chauffée

pendant 7 min à 90 °C afin de réduire la viscosité (la taille de l'agrégation des particules) jusqu'à devenir complètement transparente.

Ensuite, la solution A a été ajoutée goutte à goutte à la solution B sous agitation permanente après l'avoir placée dans un bain de glace afin d'éviter le surchauffement de la réaction. Une suspension est formée avec la composition molaire suivante : 10 SiO₂ : 1,1 Al₂O₃ : 9 Na₂O : 122 H₂O. La suspension a été ensuite soumise à un mûrissement à la température ambiante (≈25 °C) pendant 24 heures sous agitation continue. La teneur en eau a été ajustée en utilisant un lyophilisateur (déshydratation de 6 g d'eau), afin d'éviter l'agrégation et de conserver l'intégrité de la structure. La suspension est ensuite transférée dans une étuve et maintenue à une température de 50°C pendant un temps de 24h pour former un produit cristallisé qui a été lavé et purifié plusieurs fois à l'eau tiède distillée jusqu'à atteindre un PH=8.

Cas de ZX-V (nommé également ZX-V-3) :

Les échantillons ZX-V-3 a été synthétisé à partir d'une suspension d'une composition molaire : 10 SiO₂: 1,1 Al₂O₃: 0,15 V₂O₅: 9 Na₂O: 122 H₂O . Le vanadate de sodium a été choisi comme précurseur des sites photoactifs en raison de l'efficacité des sites de vanadate pour la réduction des ions argent favorisée par rapport à l'oxydation de l'eau (la formation de radicaux OH et d'espèces oxydantes est limitée). L'échantillon ZX-V-x (x : représente le pourcentage massique qui vaut 3%, par rapport à la masse de l'alumine et de la silice) a été synthétisé comme déjà indiqué pour la ZX en ajoutant toutefois le précurseur (sodium metavanadate) dans la solution A avant l'ajout de l'aluminium. L'échantillon a été cristallisé à 50°C pendant 37h. Plus de détail sur la préparation de ZX-V utilisé pour la comparaison, sont accessible à la référence [1].

Cas de ZX-Bi

Les échantillons ZX-Bi ont été synthétisés selon le même protocole cité auparavant à partir d'un gel clair d'une composition molaire : 10 SiO₂: 1,1 Al₂O₃: x Bi: 9 Na₂O: 122 H₂O.

Les échantillons ZX-Bi-x (x : représente le pourcentage massique qui varie entre 0,5 et 10%, par rapport à la masse de l'alumine et de la silice). Les nitrates de bismuth pentahydratés ont été introduites dans la solution A après l'ajout de l'aluminium, l'échantillon a ensuite mis dans un bain ultrasonique pendant 1h. La cristallinité de la zéolithe X a été sensiblement affecté par l'ajout du précurseur Bi (contrairement au cas de vanadate). Une longue étude d'optimisation de différents paramètres de synthèse a été donc nécessaire et sera présentée dans la première partie de ce travail.

II. Influence des sites photoactifs sur le processus de cristallisation de la zéolithe X

La première partie de cette section concerne l'optimisation de la synthèse d'une zéolithe de type faujasite X (ZX) en présence des précurseurs à base de vanadium (ZX-V), utilisée comme référence, et de bismuth (ZX-Bi) afin d'obtenir des composites de zéolithe X bien cristallisés, contenant des sites photoactifs (V et Bi) hautement dispersés. Pour cela, nous avons étudié l'influence des précurseurs et des différents paramètres de synthèse comprenant le temps de cristallisation, la quantité de précurseurs, la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel et de la durée de vieillissement, sur la pureté et le taux de cristallisation.

II.1. Synthèse de ZX-V

La synthèse de ZX-V a été déjà optimisée par El Roz et al.¹ Dans cette partie nous présentons brièvement les résultats obtenus vu que cet échantillon servira comme référence pour montrer l'effet du précurseur sur le processus de cristallisation. La période de mûrissement est effectuée à température ambiante pendant 24 heures et le chauffage est réalisé à 50 °C pendant 37 heures. La quantité de vanadium a été variée en choisissant 1, 2, 3, et 5 % en masse de vanadium par rapport à la quantité totale d'alumine et de silice utilisée. L'échantillon optimisé a servi à effectuer la photo-réduction des ions d'argent pour la formation des clusters d'argent, comme nous allons le détailler dans le chapitre suivant.

Basant sur l'étude réalisée par El roz et al.^{Erreur ! Signet non défini.}, l'augmentation de la quantité de précurseur de vanadate au-dessus de 3 % massique nécessite l'augmentation de la température et le temps de synthèse (de plusieurs jours) pour favoriser la cristallisation de la faujasite X (ZX). Cette augmentation n'influence pas la concentration des sites vanadates qui reste limitée à 0,025% mais favorise par contre la formation des NPs de vanadate formées dans l'extra réseau. Donc afin d'améliorer encore la cristallinité et la pureté de ZX-V, nous avons procédé à une étude cinétique en fixant la quantité de précurseur à 3% massique. La figure III-1 nous apporte des informations sur l'évolution de la structure cristalline des échantillons préparés à

différents temps de cristallisation (préalablement préparés après une étape de mûrissement à température ambiante pendant 24 heures suivie d'une cristallisation à 50°C). Les raies de diffraction propres à la FAUX sont clairement identifiées dans toutes les zéolithes considérées. Des échantillons ZX-V hautement cristallisés ont été obtenus après 34h de cristallisation à une température de 50°C. Dans ces conditions la présence de vanadium n'altère pas la métastabilité et ne modifie pas la sélectivité pour la formation d'un autre type de zéolithe.

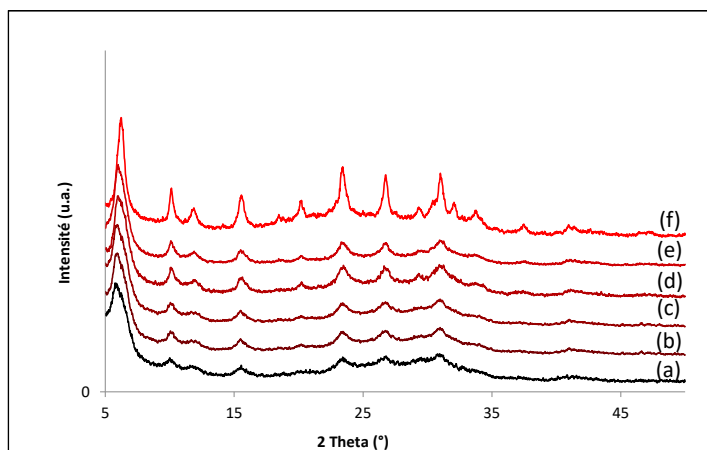


Figure III-1 : Diffractogramme des rayons X de l'échantillon ZX-V après cristallisation à 50°C pendant : (a) 1h, (b) 3h, (c) 5h, (d) 7h, (e) 10h et (f) 24h, Durée de cristallisation optimale : 24h-34h.

II. 2. Optimisation des paramètres de synthèse de ZX-Bi

Les matériaux ZX-Bi ont été synthétisés selon le protocole détaillé dans la partie expérimentale. Contrairement au précurseur du vanadium, la cristallinité de la zéolithe X a été sensiblement affectée par l'ajout du précurseur Bi. Plusieurs paramètres de synthèse, tels que la durée de cristallisation, la concentration en bismuth, la quantité d'eau déshydratée (avant l'étape de la cristallisation) et la durée totale de mûrissement à température ambiante ont été variés afin d'obtenir des phases pures et bien cristallisées de ZX-Bi. Les résultats sont présentés et discutés ci-dessous.

II.2.1. Effet du temps de cristallisation

Une série de synthèses a été réalisée avec un temps de vieillissement de 24 h, suivie d'une cristallisation à 50°C pendant 1, 3, 5, 7, 12, et 24 h. Dans un premier temps, la quantité

de précurseur Bi a été fixée à 3% en masse par rapport à la quantité totale d'alumine et de silice utilisée, avec une quantité d'eau déshydratée de 50% par rapport à la quantité totale d'eau ajoutée au gel initial et une durée de mûrissement à température ambiante de 24 heures. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes obtenues sont présentés sur la Figure III-2.

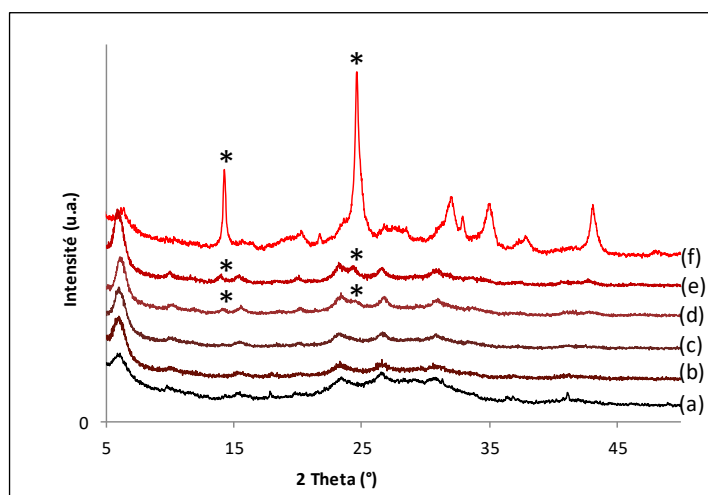


Figure III-2. Diffractogrammes des rayons X des échantillons ZX préparés en présence de 3% massique de Bi après 24h de vieillissement puis cristallisation à 50°C pendant : (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 10 et (f) 24 h. (*) représente les pics correspondants à la phase Sodalite.

On constate que pour tous les échantillons, aucun pic de diffraction correspondant aux espèces de bismuth n'est détecté, y compris les oxydes de bismuth et le bismuth élémentaire (Bi). La cristallinité des échantillons ZX-Bi-3 est considérablement affectée en augmentant le temps de cristallisation. Jusqu'à 5 heures de cristallisation, les échantillons conservent les pics de diffraction caractéristique de la structure faujasite X avec une présence considérable d'une partie amorphe. Une amélioration significative de la cristallinité a été observée à partir de 7h de cristallisation, associée à la formation de la phase sodalite. Les pics relativement larges indiquent la nature nanométrique des cristaux. Une transition de phase complète est observée après un temps de cristallisation supérieur à 24 heures. La présence de bismuth est en relation directe avec l'apparition aussitôt de la phase sodalite qui n'a pas été observée pour les échantillons ZX et ZX-V préparés dans les mêmes conditions. Basant sur cette étude, un temps optimal de cristallisation de 8 heures a été fixé.

II.2.2. Effet de la concentration en bismuth

L'étude de l'effet de la quantité utilisée en bismuth sur la cristallinité a été faite en maintenant les mêmes conditions de synthèse avec un vieillissement de 24 heures suivi d'une cristallisation de 8 heures à 50°C et en faisant varier les pourcentages massiques du précurseur : 0,5 ; 3 ; 5 ; et 10% en masse par rapport à la quantité de Al+Si initialement introduite. Les résultats des analyses DRX de ces échantillons sont présentés sur la figure III-3.

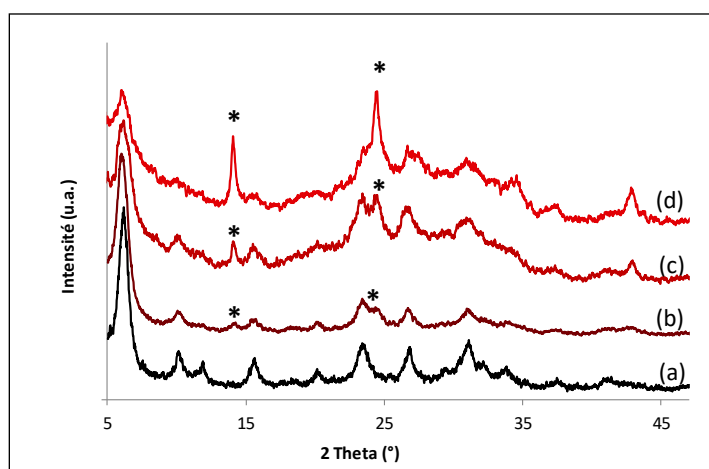


Figure III-3. Diffractogrammes des rayons X des échantillons ZX préparés avec des différentes concentrations massiques en bismuth : (a) 0.5%, (b) 3%, (c) 5 et (d) 10%. Échantillons cristallisés après 24h de vieillissement à 50°C pendant 8 h. Les pourcentages massiques de Bismuth correspondent aux quantités initiales ajoutées et calculées en tenant compte de la quantité d'Al et de Si.

Pour des quantités de 0,5% de Bi, l'échantillon présente une structure de la faujasite X pure avec une bonne cristallinité. Néanmoins, une durée de cristallisation plus poussée jusqu'à 24 h de l'échantillon ZX-Bi-0,5 favorise davantage la transformation de la phase faujasite en sodalite (Figure III-4). L'augmentation de la concentration en bismuth à 3% conduit à une légère diminution de la cristallinité et aussi à l'apparition de la phase sodalite. L'apparition de cette dernière est plus marquée pour des concentrations plus élevées en bismuth (5 et 10%) avec une forte perte de cristallinité. Basant sur cette étude, la quantité du précurseur Bi ne doit pas dépasser le 3 % massique. On peut conclure que pour un temps de cristallisation plus long et

une concentration de bismuth plus élevée, la cristallisation de la faujasite n'est pas favorable et la sodalite apparaît comme une phase majeure.

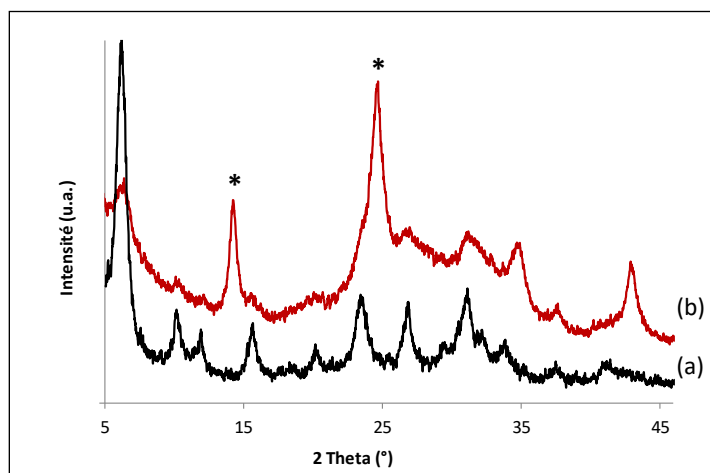


Figure III-3 : Effet du temps de cristallisation sur la cristallinité de l'échantillon ZX-Bi-0.5. (a) et (b) correspondent aux DRX des échantillons ZX-Bi-0.5 cristallisés après 24h de temps de vieillissement et respectivement pendant 8 et 24h à 50°C.

II.2.3. Effet du temps de mûrissement (vieillessement)

Cette fois nous avons varié uniquement la durée de mûrissement du gel préparé exactement dans les mêmes conditions précédentes, tout en diminuant le temps de mûrissement de 24 à 14 h. Le temps de mûrissement consiste à laisser mûrir le gel à une température inférieure à celle de la cristallisation de la zéolithe. Dans notre cas le mûrissement s'est effectué sous agitation à une température ambiante (autour de 25°C). Ceci a pour conséquent non seulement d'homogénéiser le milieu réactionnel et de stabiliser les germes, mais aussi sur la nature de la phase formée. Pour une même composition du mélange réactionnel, la modification du temps de mûrissement permet, d'une part, d'orienter la réaction de nucléation vers la formation d'un type particulier de germe et de modifier, d'autre part, le nombre de germes et par conséquent d'influencer l'étape de cristallisation.

Nous avons étudié la cinétique de cristallisation à 50°C après un temps de mûrissement de 14h comme présenté sur la figure II-4-A. L'analyse par diffraction de rayons X montre que

le gel initial est totalement amorphe. Après 2 heures de cristallisation, le solide obtenu correspond à un mélange de FAUX et d'amorphe. Une évolution de cristallisation rapide a été observée entre 5 et 8 heures. Après 8 heures, le diagramme de diffraction des rayons X montre des pics de FAUX bien résolus. Cependant, l'extension du temps de cristallisation (du 14 à 24 heures) conduit à l'apparition de la phase sodalite (SOD) indésirable.

Le pourcentage de la cristallinité est calculé en faisant le rapport de la somme des aires des pics caractéristiques de l'échantillon ZX-Bi : 2 θ 20,1 ; 23,3 et 26,6 ° à celle des aires des pics correspondants à la zéolite pure (100% cristallin) analysée dans les mêmes conditions que les échantillons synthétisés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-1. Pour les premières 5 heures, la cristallinité augmente avec le temps de cristallisation. Après 8h, la cristallinité augmente significativement pour atteindre un plateau de 98%. Après 24 heures, la cristallinité est surestimée du fait de la présence de la phase sodalite. Il est à noter que le temps optimal est de 8 heures. Passé ce temps de cristallisation, la cristallinité de la faujasite n'est pas améliorée comme il est montré sur la figure III-4-A où un temps de cristallisation lent conduit à la formation d'une phase sodalite thermodynamiquement stable mais non désirée.

La comparaison des diffractogrammes de rayon X des échantillons ZX-Bi-3 synthétisés dans les mêmes conditions mais à différent temps de mûrissement montrent une amélioration significative de la cristallinité de ZX-Bi-3 tout en diminuant le temps de mûrissement de 24 à 14 h, comme présenté sur la figure III-4-B. Ces résultats nous prouvent bien que le changement du temps de vieillissement de 24 à 14h en présence de bismuth modifie le domaine de coexistence des phases cristallines (FAU/SOD).

L'obtention d'une zéolite ZX-Bi pure et bien cristallisée en seulement 8 heures de cristallisation et après un temps réduit de mûrissement 14h nous permet de conclure que la

présence de bismuth peut accélérer la cristallisation. Il semble donc que le bismuth a un effet significatif sur le processus de nucléation et de croissance de la faujasite X.

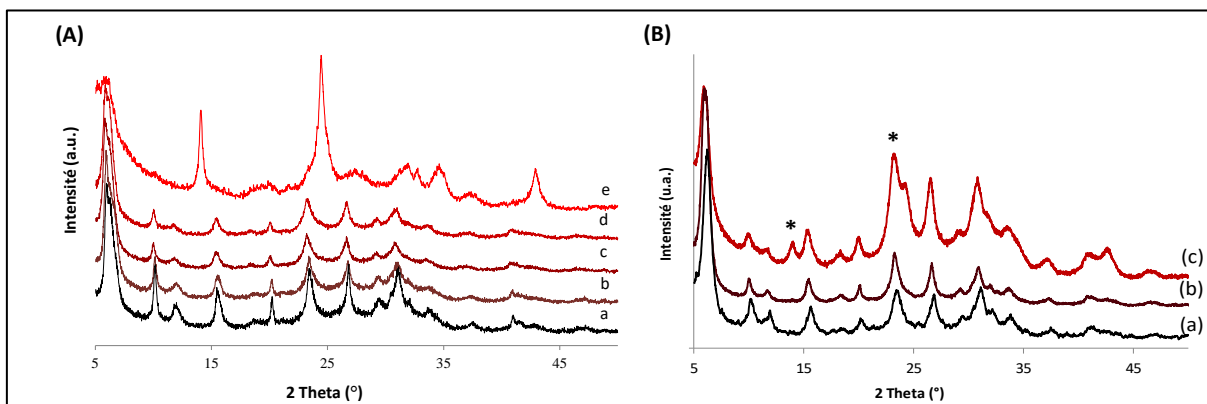


Figure III-4. A) Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon ZX-Bi-3 après 24h de vieillissement puis cristallisation à 50°C pendant : (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 8, (f) 10 et (g) 24 h. * représente la phase Sodalite. B) Diffractogrammes des rayons X des échantillons (a) ZX pure (voir les conditions de synthèse dans la partie expérimentale), et ZX-Bi-3 cristallisées pendant 8h à 50°C après : (b) 14 et (c) 24 h de vieillissement.

Tableau III-1 : Taux de cristallinité des échantillons préparés après 14h de vieillissement et différents temps de cristallisation à 50°C et en présence de 3% massique de Bi.

Temps de cristallisation	Cristallinité%	FAU:SOD %:%
0h	0%	/
2h	25.85%	>99% FAU
5h	35.26%	>99% FAU
8h	98%	>99% FAU
14h	56%	68% FAU 32 SOD
24h	62%	65% FAU 35% SOD
48h	/	43.5% FAU 56.5% SOD

II.2.4. Effet de la quantité d'eau présente dans l'échantillon

Il est bien connu que la cristallisation de la zéolite peut également être affectée par la concentration de l'eau présente dans le gel d'aluminosilicate.⁶ Durant la synthèse de ZX-Bi la quantité d'eau éliminée par déshydratation sous vide s'avère très critique pour avoir la phase zéolitique désirée. Cette quantité correspond à la quantité d'eau éliminée par lyophilisation par rapport à la quantité totale d'eau ajoutée au gel initial. Nous avons donc synthétisé trois échantillons dans les mêmes conditions en variant la teneur en eau du mélange (une période de mûrissement totale à température ambiante de 14 heures, et une étape de cristallisation à 50 °C pendant 8 heures) et en présence de 3% massique en Bi.

Les résultats montrent qu'une déshydratation élevée (> 50%) favorise la formation de la sodalite et conduit à une perte significative de la cristallinité. Alors que, l'élimination d'une quantité d'eau inférieure à 30% ne permet pas d'obtenir un matériau entièrement cristallisé (Figure III-5). Un tel effet n'a été pas observé pour les FAUX synthétisées en absence de bismuth ou encore pour l'échantillon ZX-V qui s'avère moins sensible à la quantité de l'eau éliminée.

Ces résultats confirment que la présence de bismuth modifie la zone de cristallisation de la zéolithe X. Celui-ci peut probablement s'expliquer par les fortes interactions des molécules d'eau avec les cations de bismuth par rapport aux ions de sodium Na⁺ vu la plus haute électronégativité du Bi. Cela implique une modification significative de l'arrangement des molécules d'eau autour les cations. Les molécules d'eau qui entourent les cations constituent un élément clé de l'étape de nucléation, elles peuvent être partiellement remplacées par des espèces silicates et aluminates pour former des zones de micro-organisations formées par des tétraèdres TO₄ (T=Si, Al) constituant les cages de la zéolithe. En effet, la modification de l'arrangement des molécules d'eau à cause de la présence de bismuth peut altérer les centres de nucléation et par conséquent affecter la cristallisation de la zéolithe X.^{7,8} Il est aussi important de mentionner que les cations de bismuth, en raison de leurs rayons ioniques très

élevés, ne peuvent pas remplacer les atomes de l'aluminium de la charpente.⁹ Il joue plutôt un rôle important dans l'orientation de la croissance cristalline de la zéolite en l'absence d'agents structurants organiques. Tandis que les ions sodium favorisent préférentiellement la formation de la zéolithe FAU et contrôlent toujours la nucléation, la croissance cristalline est modifiée en présence des cations de bismuth. Ces modifications proviennent probablement des effets électrostatiques liés à la charge de surface. En fait, la diminution de la cristallinité en présence de bismuth pourrait être due à la grande taille des cations de bismuth hydratés. D'un point de vue énergétique, la faujasite est une phase métastable à haute énergie libre et pourrait être transformée en phase sodalite plus stable thermodynamiquement. Cette conversion est souvent observée dans des conditions hydrothermales excessives ; généralement des températures de synthèse élevées ou une forte alcalinité conduisent à la formation des phases plus denses comme la sodalite.⁸ Dans notre cas, il paraît que le réarrangement des espèces d'aluminosilicate formant la faujasite devient instable en présence d'une concentration élevée de bismuth et une nucléation autocatalytique de la sodalite pourrait se produire à l'interface cristal-solution. La phase de sodalite est probablement favorisée via un processus de maturation d'Ostwald. Au cours de ce mûrissement, les plus petits cristaux disparaissent au profit des plus gros pour atteindre l'état thermodynamique le plus stable.¹⁰

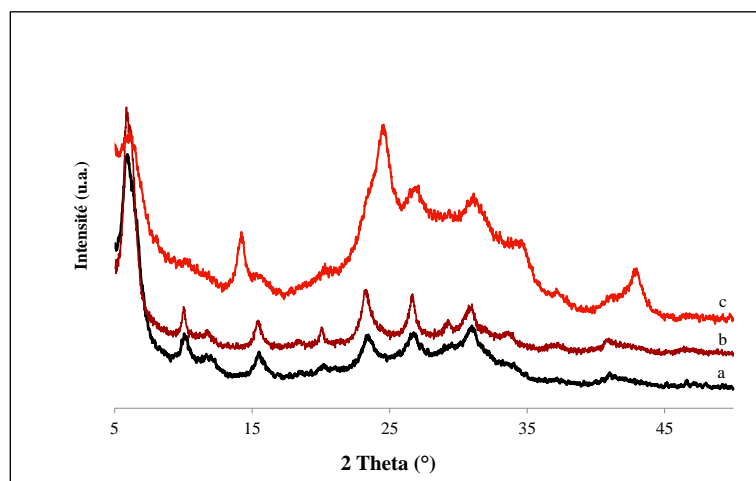


Figure III-5 : Effet de la quantité d'eau déshydratée (avant cristallisation) sur la cristallinité de l'échantillon ZX-Bi-3 : (a), (b) et (c) correspondent aux DRX des échantillons de ZX-Bi-3 préparés après

un temps de vieillissement de 14h suivi d'une déshydratation par lyophilisation avec un rapport d'eau déshydratée : 30,40 et 50 %, respectivement. Tous les échantillons sont cristallisés pendant 8 h à 50 °C.

Pour conclure, en présence de bismuth, une faujasite X bien cristallisée est obtenue après 14h de murissement et une cristallisation à 50°C pendant 8h avec la composition chimique suivante $10\text{SiO}_2 : 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Bi} : 9\text{Na}_2\text{O} : 122\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,008, 0,024$ et $0,049$) pour ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 et ZX-Bi-3, respectivement)

III. Etude des Propriétés texturale, structurale et chimique de ZX-Bi

Les résultats de distribution de la taille des particules donnés par la DLS sont représentés sur la Figure III-6-A. L'estimation du diamètre moyen des particules/agrégats pour ZX (a) est estimée à 36 nm. Les échantillons ZX-Bi et ZX-V montrent une distribution étroite et une taille inférieure à 50 nm. Cette taille nanométrique des cristaux est indispensable pour avoir une suspension stable des particules de zéolithe, un critère primordial pour la préparation des clusters d'Ag.

Les mesures ICP montrent que les quantités de bismuth dans les échantillons ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 et ZX-Bi-3 sont respectivement de 0,38, 1,15 et 2,3 % massique (équivalent à 0,18, 0,33 et 0,74 % atomique). Le rapport Si/Al est trouvé autour de 1,4 dans tous les échantillons ce qui est caractéristique des faujasites X. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'analyse EDX (Tableau III-2). La perte de Bi lors de la synthèse est relativement faible (environ 25%) par rapport à celle observée pour le cas de vanadium (environ 90%). Cela est probablement dû aux interactions électrostatiques entre les cations de bismuth et la charge négative du réseau zéolitique.

Tableau III-2 : Composition chimique élémentaire obtenue par Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) et EDX des échantillons ZX, ZX-V, ZX-Bi-0.5 et ZX-Bi-3.

Echantillon	Si/Al	Bi (%)	Na (%)
ZX	1,43	<0,01	27,81
ZX-V	1,4	0,03	27,8
ZX-Bi-0.5	1,38	0,16	27
ZX-Bi-3	1,5 *(1.35)	0,77 *(0.48)	27,08 *(28.8)

(*) Résultat obtenu par Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

Les courbes TG/DTG sont présentées sur la Figure III-6-B. Les trois échantillons ZX, ZX-V-3 et ZX-Bi-3 montrent une seule perte de masse respectivement de 27, 23 et 22 % entre 25 et 350 °C. Pour les échantillons ZX et ZX-V, deux étapes de déshydratation sont observées : les pics endothermiques observés entre 25 et 62°C correspondent à la déshydratation de l'eau physisorbée et les pics observés entre 100 et 162 °C indiquent la déshydratation de l'eau structurale. Il convient de noter que l'élimination de l'eau dans l'échantillon ZX-Bi-3 s'est effectuée à plus grande température, cela peut être expliqué par une forte coordination des molécules d'eau avec les cations de bismuth.

Les caractéristiques texturales des échantillons ZX et ZX-Bi sont regroupées dans la Figure III-6-C. Les valeurs des volumes poreux déduites des isothermes d'absorption-désorption confirment la bonne cristallinité des échantillons, cependant, le volume microporeux apparaît peu affecté par la présence de bismuth. Il est fort probable que le faible écart des volumes microporeux entre le ZX et le ZX-Bi soit bien lié aux taux proches de cristallinité (95% par rapport au ZX pure). Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote (Figure III-6-C) sont

principalement de type I et IV. Aux pressions relatives (P/P_0) supérieure à 0.7, la présence d'une hystérèse de type H1 illustre la présence d'une mésoporosité intergranulaire ¹¹.

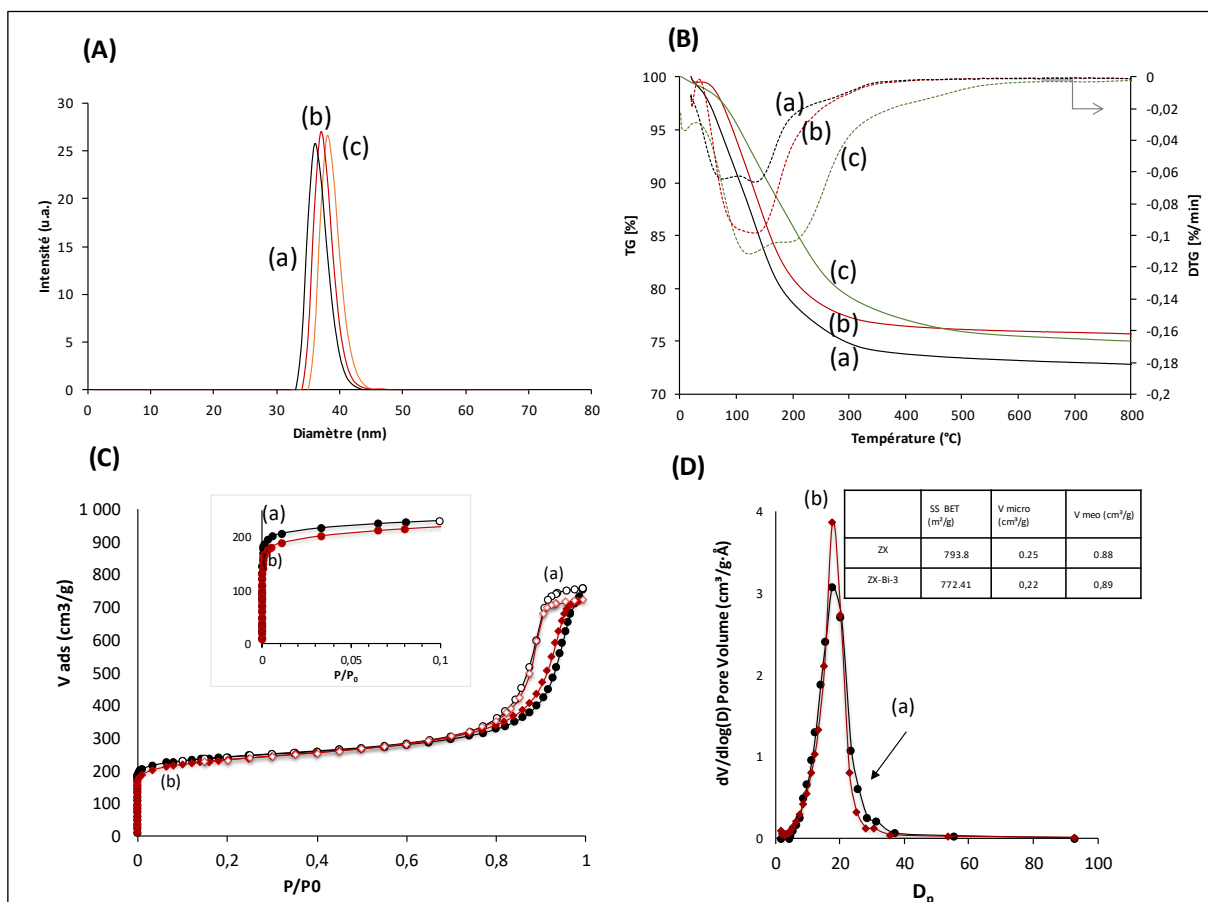


Figure III-6 : (A) analyse DLS de distribution de la taille des particules des échantillons. (B) Analyse thermogravimétrie des échantillons (a) ZX, (b) ZX-V et (c) ZX-Bi-3. (C) Isotherme de sorption et désorption des échantillons (a) ZX et (b) ZX-Bi et (D) distribution du volume microporeux.

Les spectre ²⁷Al enregistrés par la technique RMN des échantillons ZX et ZX-Bi (figure III-7) révèlent la présence d'un signal unique à environ 60 ppm. Ceci confirme que l'ensemble des atomes d'aluminium sont localisés dans les sites tétraédriques du réseau. Toutefois, les deux échantillons ne présentent aucun signal relatif à l'aluminium octaédrique (extra-réseau).

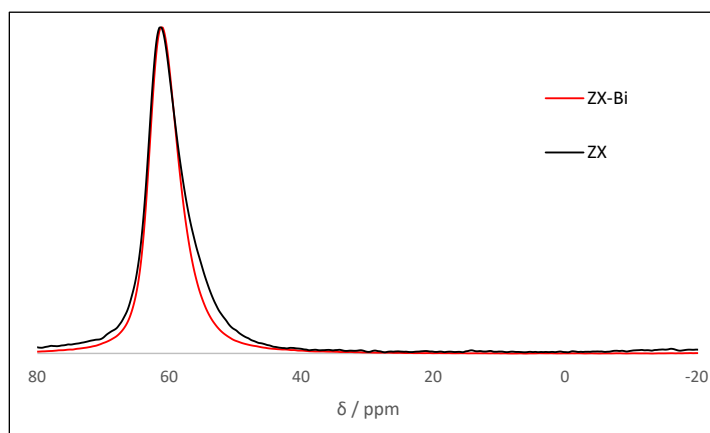


Figure III-7 : Spectres RMN Al MAS des échantillons hydratés ZX et ZX-Bi.

Les échantillons ZX-Bi ont été également caractérisés par la technique XPS. Les spectres XPS présentés sur la figure III-8 montre la présence du pic d'ionisation spécifique du silicium (Si 2s). Les pics de cœurs présentent deux composantes bien définies issue du couplage spin-orbite ($J=5/2$ and $7/2$). Le doublet enregistré à 165 et 159.5 eV est attribué aux pics du Bi^{3+} .¹² Cependant le doublet à 163 et 157.3 eV révèle la coexistence de Bi^{2+} .^{13,14} Les pics de Bi^{3+} et Bi^{2+} présentent un écart énergétique inter-composante de 5,5 et 5,7 eV qui se différencie clairement de celui du Bi métallique (5,31 eV).¹⁵ La composition chimique obtenue par XPS est très proche de celle mesurée par l'analyse ICP et EDX (tableau III-2) ce qui indique que le bismuth est incorporé d'une manière homogène dans toute la structure zéolitique.

La présence de Bi^{2+} suggère donc une évidente réduction du précurseur Bi^{3+} initialement utilisé. La réduction de Bi^{3+} échangé dans des zéolites se produit généralement après un traitement thermique à une température relativement élevée en absence d'oxygène.¹⁶ La synthèse de ZX-Bi à basse température (50 °C) exclut la possibilité d'une réduction thermique. Les ions Bi^{2+} peuvent être formés selon une réaction d'oxydoréduction qui peut entraîner un transfert d'électrons entre l'aluminium métallique ajouté durant la synthèse et les ions Bi^{3+} . En effet, l'aluminium métallique, qui est caractérisé par un potentiel standard très faible (-1,67 V SHE, pour Al^{3+}/Al à 25 °C), peut réduire les cations Bi^{3+} (Bi^{3+}/Bi (+ 0.317V SHE à 25 °C) pour former Bi^{2+} .

Ces résultats suggèrent que Bi^{2+} et Bi^{3+} peuvent occuper deux sites distinctifs comme contre-cation pour compenser les charges $(\text{AlO}_4\text{Si})^-$. Sun et al.² ont démontré par une analyse DRX synchrotron à haute résolution de zéolite déshydratée que Bi^+ avec un rayon ionique de 1,45 Å occupe un site unique I', situé dans la cage de sodalite de la FAU, où il est coordonné avec trois d'atomes d'oxygène du prisme 6MR. Cependant, les rayons ioniques caractéristiques de Bi^{2+} et Bi^{3+} sont respectivement de 1,16 et 0,96 Å (vs 1,0 Å pour Na^+)¹⁰. Considérant les rayons ioniques, il est raisonnable de supposer que les ions Bi^{2+} et Bi^{3+} peuvent occuper la cage de sodalite et le prisme hexagonal du ZX.

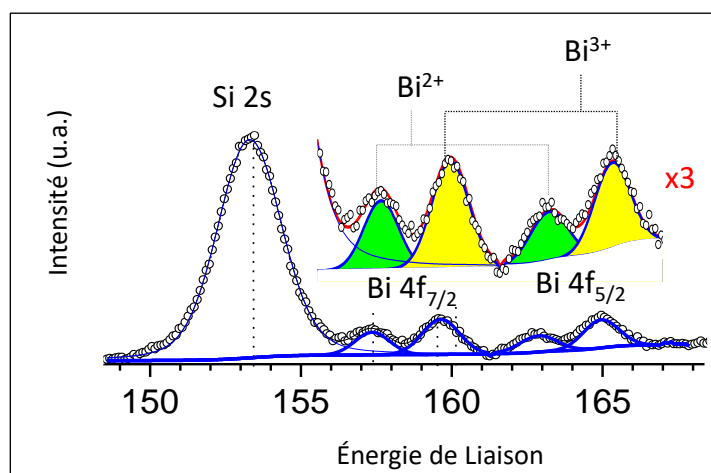


Figure III-8 : Déconvolutions gaussiennes des spectres XPS d'échantillons ZX-Bi-3 dans la zone de détection de bismuth.

L'examen en microscopie électronique a confirmé la bonne dispersion de Bi dans la zéolithe. Il est difficile de localiser la particule Bi avec précision dans la structure de la zéolithe basant sur l'analyse par Microscopie électronique en transmission (MET ou *STEM*), en raison de leur grande mobilité sous le faisceau d'électrons et leur faible concentration. Par ailleurs, le *HAADF-STEM* (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) est considéré comme une technique plus appropriée grâce à la sensibilité du contraste à la chimie des objets étudiés. L'intensité *STEM-HAADF* dépend du numéro atomique ($\sim Z^2$) des espèces ainsi que leurs densités volumiques et par conséquent il est possible d'extraire des informations morphologique et chimique de la zone analysée même à l'échelle atomique. Les images

HAADF-STM (Figure III-9) révèlent la présence de Bi ordonné le long du plan [112], et principalement situé dans la cage de sodalite et du prisme hexagonal (6MR).

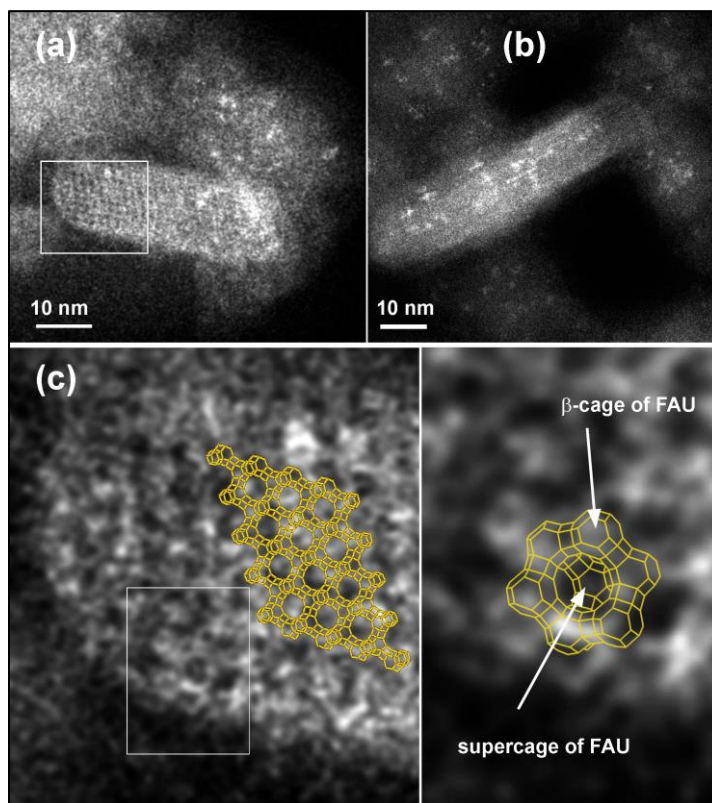


Figure III-9 : Images HAADF-STEM à faible grossissement de différentes nanoparticules ZX-Bi vues le long de deux directions : (a) [112] FAU et (b) [011] axe de zone FAU. (c) et (d) correspondent à l'agrandissement des points lumineux (Blanc). Les zones sélectionnées sur les figures (b) et (c), respectivement. Les images révèlent la présence de Bi (contraste blanc) principalement dans les cages de sodalite et de prisme (contraste sombre).

Conclusion

Nous avons pu synthétiser des ZX-Bi avec différentes teneurs en bismuth (allant de 0.5 à 3% massique) avec une bonne pureté et cristallinité. Contrairement à la synthèse de ZX et ZX-V, la synthèse de zéolithe en présence de bismuth s'est avérée difficile à contrôler, la structure cristalline des échantillons dépend de plusieurs paramètres de synthèse tels que le temps de mûrissement et de cristallisation, la composition chimique du gel précurseur et la concentration en bismuth. Ce dernier illustre un réel effet sur la cristallisation et la métastabilité de la faujasite X, modifiant la zone de cristallisation de la zéolithe X. Une ZX-Bi bien cristallisée a été obtenue après 14h de mûrissement et une cristallisation à 50°C pendant 8h et une composition

chimique : $10\text{SiO}_2 : 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Bi} : 9\text{Na}_2\text{O} : 122\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,008, 0,024$ et $0,049$) pour ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 et ZX-Bi-3, respectivement). Les différents résultats de caractérisation nous ont révélé que le Bi est incorporé au sein de la structure zéolitique sous forme ionique. La spectroscopie de photon X nous a permis de déterminer la composition chimique de surface en bismuth ainsi son état électronique. Deux états d'oxydation Bi^{2+} et Bi^{3+} ont été détectés. Les clichés de MET montrent la localisation des espèces de Bi principalement dans les prismes hexagonaux et les cages de sodalite de la zéolithe X. Les échantillons ZX-Bi optimisés sont utilisés pour la préparation des clusters d'Ag, la procédure de synthèse et leurs caractéristiques seront détaillées dans le chapitre IV.

Références:

- [1] El-Roz, M., Telegeiev, I., Mordvinova, N. E., Lebedev, O. I., Barrier, N., Behilil, A., ... & Valtchev, V. (2018). Uniform generation of sub-nanometer silver clusters in zeolite cages exhibiting high photocatalytic activity under visible light. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(34), 28702-28708.
- [2] Sun, H. T., Matsushita, Y., Sakka, Y., Shirahata, N., Tanaka, M., Katsuya, Y., ... & Kobayashi, K. (2012). Synchrotron X-ray, photoluminescence, and quantum chemistry studies of bismuth-embedded dehydrated zeolite Y. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(6), 2918-2921.
- [3] Sun, H. T., Hosokawa, A., Miwa, Y., Shimaoka, F., Fujii, M., Mizuhata, M., ... & Deki, S. (2009). Strong Ultra-Broadband Near-Infrared Photoluminescence from Bismuth-Embedded Zeolites and Their Derivatives. *Advanced Materials*, *21*(36), 3694-3698.
- [4] Sun, H. T., Miwa, Y., Shimaoka, F., Fujii, M., Hosokawa, A., Mizuhata, M., ... & Deki, S. (2009). Superbroadband near-IR nano-optical source based on bismuth-doped high-silica nanocrystalline zeolites. *Optics letters*, *34*(8), 1219-1221.
- [5] Awala, H., Gilson, J. P., Retoux, R., Boullay, P., Goupil, J. M., Valtchev, V., & Mintova, S. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. *Nature materials*, 2015, *14*(4), 447-451
- [5] Grand, J., Awala, H., & Mintova, S. (2016). Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. *CrystEngComm*, *18*(5), 650-664.
- [6] Hölderich, W., Karge, H. G., Weitkamp, J., & Pfeifer, H. (Eds.). (1994). Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994.
- [7] Gilson, J. P. (1992). Organic and inorganic agents in the synthesis of molecular sieves in Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, C. Naccache (Ed.), NATO ASI Series C, Math. Phys. Sci. 352.
- [8] Bonetto, L., Cambor, M. A., Corma, A., & Pérez-Pariente, J. (1992). Optimization of zeolite- β in cracking catalysts influence of crystallite size. *Applied Catalysis A: General*, *82*(1), 37-50.
- [9] Guan, L., Wang, Z., & Lu, D. (2019). Evolution of Zeolite Crystals in Self-Supporting Faujasite Blocks: Effects of Hydrothermal Conditions. *Materials*, *12*(12), 1965.
- [10] Borel, M., Dodin, M., Daou, T. J., Bats, N., Harbuzaru, B., & Patarin, J. (2017). SDA-free hydrothermal synthesis of high-silica ultra-nanosized zeolite Y. *Crystal Growth & Design*, *17*(3), 1173-1179.
- [12] Qin, X., Li, Y., Wu, D., Wu, Y., Chen, R., Ma, Z., ... & Qiu, J. (2015). A novel NIR long phosphorescent phosphor: SrSnO₃: Bi²⁺. *RSC advances*, *5*(123), 101347-101352.
- [13] Yousif, A., Jafer, R. M., Som, S., Duvenhage, M. M., Coetsee, E., & Swart, H. C. (2015). Ultra-broadband luminescent from a Bi doped CaO matrix. *RSC Advances*, *5*(67), 54115-54122.

- [14] Li, H., Yang, Z., Zhang, J., Huang, Y., Ji, H., & Tong, Y. (2017). Indium doped BiOI nanosheets: preparation, characterization and photocatalytic degradation activity. *Applied Surface Science*, 423, 1188-1197.
- [16] Moulder J.F. Stickle W.F. Sobol P.E, K.D. Bomben, (1992). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN.
- [16] Majerová, M., Klement, R., Prnová, A., Kraxner, J., Bruneel, E., & Galusek, D. (2018). Crystallization and visible–near-infrared luminescence of Bi-doped gehlenite glass. *Royal Society open science*, 5(12), 181667.

CHAPITRE IV : Préparation de clusters et de
quasi-nanoparticules d'argent dans la zéolithe X :

Ag@ZX-Bi

Introduction

La réduction de la dimension des particules métalliques aux niveaux nanométrique, sou-nanométrique ou encore quasi-atomique peut promouvoir de nouvelles propriétés structurales, électroniques et optiques. La conséquence de la réduction de la taille des clusters d'argent à moins de la longueur d'onde de Fermi donne lieu à des comportements de type moléculaire, associés à une discrétisation des niveaux énergétiques électroniques et accompagnés d'une augmentation du gap énergétique.^{1,2} Cela a un effet direct sur les propriétés optiques et électroniques du matériau. Par exemple, les clusters métalliques sont généralement photoluminescents et leur gamme de fluorescence dépend de leur taille et de leur environnement. Ceci les rend potentiellement utiles pour diverses applications comme : les cellules solaires³, l'imagerie⁴, la biomédecine⁵ et la (bio)détection⁶. En revanche, l'interaction entre la lumière incidente et les nanoparticules métalliques pourrait induire des oscillations collectives des électrons de conduction, produisant une résonance plasmonique de surface locale (LSPR) sans avoir des propriétés de photoluminescence directes.

Le contrôle des propriétés optiques nécessite la préparation des nanoparticules et des clusters métalliques avec une morphologie bien ordonnée (taille, morphologie, charge). La clé déterminante pour atteindre cet objectif est de contrôler les processus de nucléation et d'auto-assemblage des atomes métalliques. Cependant, en raison de l'énergie de surface élevée des clusters métalliques, il est toujours difficile de maintenir une bonne dispersion en raison de leur tendance de s'agglomérer. En effet, la zéolithe peut fournir un environnement de confinement unique pour les espèces métalliques. Les propriétés optiques des clusters métalliques confinés dans la zéolithe dépendent fortement de la topologie de la charpente, la densité de charge de la zéolithe, de cations de contrebalance, du degré d'échange d'ions et de leur état d'hydratation.^{7,8}

Les NPs d'Ag sont généralement préparées soit par réduction thermique,⁹ réduction par micro-ondes¹⁰, réduction sonochimique¹¹, réduction chimique¹², ou photoréduction de cations

d'argent (Ag^+) en solution (voir le chapitre I pour plus de détails).¹³⁻¹⁵ Une autre méthode efficace pour la préparation de NPs d'Ag, bien que moins pratiquée est la synthèse photoassistée (photoréduction). Elle permet la préparation de nanoparticules d'Ag par irradiation d'un mélange réactionnel avec une source lumineuse (laser ou lampe) en présence d'un agent photoréducteur sans avoir besoin d'introduire des stabilisants ou des tensioactifs. Parmi les activités de notre équipe de recherche, durant les dernières années, est le développement de nouvelles méthodes pour la stabilisation et l'amélioration de la dispersion des particules d'argent sur un support zéolitique. Zaarour et al.¹⁶ ont décrit une méthode photochimique facile et rapide pour préparer des nanoparticules d'argent supportées dans une suspension de nanocristaux de zéolithe de type faujasite (FAU). Les cations d'argent sont introduits par un échange ionique dans la zéolithe et ensuite irradiés avec une lampe Xe-Hg (200 W) en présence d'un agent réducteur photoactif (2-hydroxy-2-méthylpropiophénone). L'inconvénient de cette méthode est la déposition non sélective des NPs d'Ag où les NPs peuvent se former à la surface externe de la zéolithe. Pour contourner ce problème, El Roz et al.¹⁷ ont récemment démontré que des CLs d'Ag peuvent être préparés dans des conditions d'irradiation douce à température ambiante. Il a été montré qu'une irradiation UV d'une suspension de faujasite X (FAUX) dopée par des agrégats d'oxyde de vanadium (ZX-V), favorise une réduction locale du nitrate d'argent en CLs d'Ag, via un processus photocatalytique (Schéma IV-1) en présence d'éthanol comme donneur d'électrons (l'échantillon Ag@ZX-V pouvant être considéré ici comme référence). Comme on a pu voir dans le chapitre précédent, la quantité des agrégats d'oxyde de vanadium reste limitée à 0,025% ce qui limite les sites de réduction de Ag^+ ainsi leurs dispersions.

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le rôle joué par les sites photoactifs sur le processus de formation des clusters d'argent dans la zéolithe X. Pour ce faire, nous avons synthétisé des clusters d'argent dans la faujasite X en utilisant le bismuth comme site photoactif. L'influence de la nature des sites photo-actifs (bismuth et vanadium) a été élucidée en comparant les propriétés optiques et structurales de Ag@ZX-V et Ag@ZX-Bi. L'étude

détaillée de l'influence de la quantité de bismuth et de la structure de la zéolithe seront aussi présentées. Nous présentons ainsi les travaux antérieurs relatifs aux mécanismes de formation et les caractérisations des clusters d'argent dans la faujasite X en présence de bismuth. Par ailleurs et également dans le cadre de ce travail, une méthode analytique de description de la réponse optique des quasi-nanoparticules a été développée. Cette méthode permet de prédire et d'interpréter leur comportement plasmonique. En complément, des calculs de modélisation par la méthode MNPBEM seront également présentés.

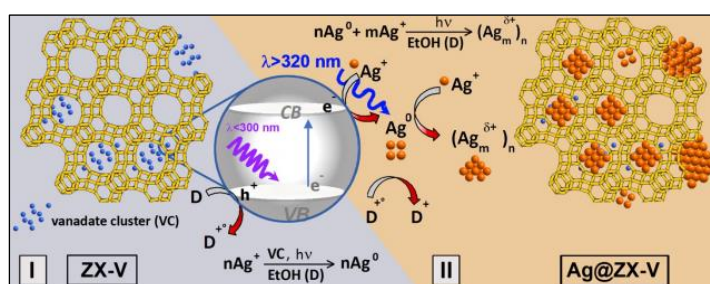


Schéma IV-1 : Illustration du processus conduisant à la formation de clusters d'argent sur ZX-V: (I) photoréduction de l'argent par excitation des espèces de vanadate (VC) avec $\lambda < 300 \text{ nm}$; (II) étape d'auto-photoréduction par excitation de clusters d'argent ($\lambda > 320 \text{ nm}$) et la formation de Ag@ZX-V.

I. Préparation photoassistée de Ag@ZX-Bi et Ag@ZX-V

Les échantillons Ag@ZX-Bi-3 et Ag@ZX-V ont été préparés par l'irradiation UV des suspensions aqueuses et stables de ZX-Bi-3 et ZX-V-3 d'une concentration 2,4 g/l, en présence de nitrate d'Ag (AgNO_3) à 10^{-2} M en présence (ou non (cas de ZX-Bi)) d'éthanol (eau/éthanol :3/1 vol/vol). La solution a été homogénéisée sous agitation pendant 15 min. La suspension résultante a été soumise à une source d'irradiation UV (lampe Hg-Xe, 200 W) à différents temps d'exposition de l'ordre de quelques minutes (0 à 15 min). Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau déminéralisée trois fois afin d'éliminer les nitrates d'argent qui n'ont pas réagi (Schéma IV-2).

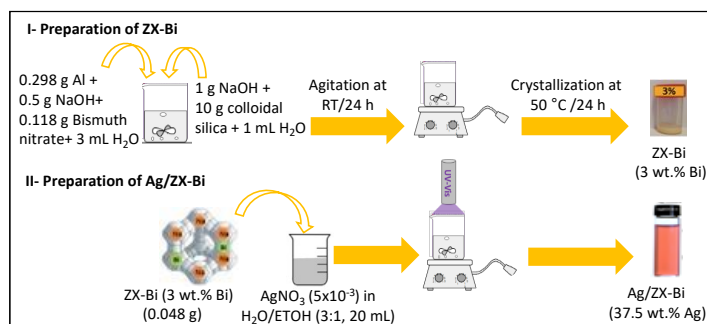


Schéma IV.2 : Représentation schématique de la procédure de synthèse de ZX-Bi et Ag/ZX-Bi.

Ensuite, les suspensions obtenues (après 15 min d'irradiation) sont centrifugées (20000 tr/min ; 20 min) et lavée afin d'éliminer l'excès du précurseur suivi d'un séchage à 50°C sous condition atmosphérique.

Le processus de photoréduction a été suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres d'adsorption enregistrés pour différentes conditions expérimentales sont reportés sur la figure IV-1. Afin de corriger la ligne de base suite au phénomène de la diffraction de la lumière par la suspension zéolitique, les spectres d'absorbance UV-visible sont soustraits du spectre de la zéolithe pure qui est pris comme référence (ce spectre ne présente aucune bande d'absorption).

Après quelques secondes d'irradiation UV de la suspension ZX-Bi-3/Ag⁺ une coloration rose apparaît immédiatement. Cette coloration s'intensifie au cours du temps pour prendre après quelques minutes une couleur rose foncée. Ce changement de couleur nous permet donc de confirmer la réduction des ions d'argent et la formation de nouvelles espèces d'Ag dans la zéolithe. Le spectre UV-Visible présente des bandes d'absorption dans la gamme UV-Visible (spectre a). Des résultats similaires ont été enregistrés après 20 jours dans l'obscurité (sans irradiation). Leur spectre correspondant (c) montre une intensité d'absorbance des particules d'argent plus faible par rapport à celui de (a). Nous observons ainsi le même comportement dans le cas de l'absence d'un donneur d'électron (spectre b), contrairement à ce qui était obtenu en utilisant le vanadium comme photoréducteur comme nous le montrons plus loin (figure IV-4), dont la formation de clusters d'argent est conditionnée par la présence de l'éthanol et

l'irradiation UV. Notons que l'irradiation de ZX-Bi en absence de nitrate d'argent ne donne aucune bande d'absorption dans la gamme UV-visible, ce qui confirme que l'ensemble des bandes observées sont bien liées aux espèces d'argent formées après la photoréduction en présence de bismuth. Ces résultats indiquent que la formation de clusters d'argent peut être initiée spontanément lors de la mise en contact des zéolithes dopées par des espèces de bismuth avec les ions d'argent sans besoin d'une source d'irradiation.

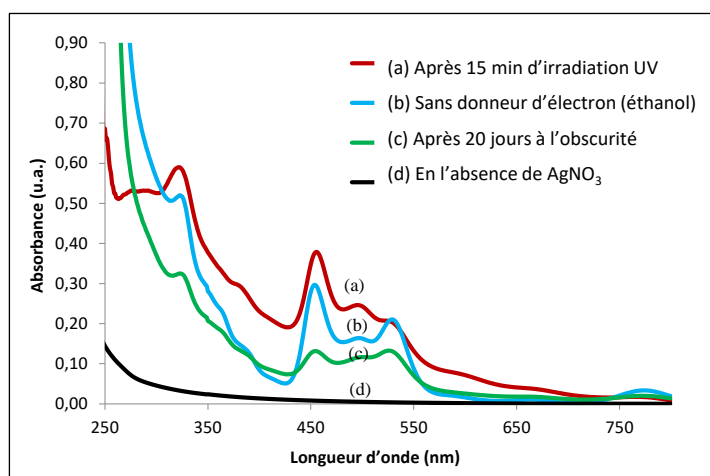


Figure IV-1 : Evolution du spectre d'absorbance UV-visible de (a) ZX-Bi irradié pendant 15 minutes, (b) ZX-Bi suspension irradiée pendant 15 min en présence du précurseur AgNO_3 sans ajout d'éthanol (c) ZX-Bi dans eau/éthanol (3/1) en présence d' AgNO_3 après un mois sans exposition à la lumière visible et sans irradiation UV, (d) ZX-Bi irradié en absence d' AgNO_3 . Conditions : lampe Hg-Xe ; irradiance polychromatique = 200 mW/cm^2 ; filtre coupe l'infrarouge ; volume total = 5 ml; $[\text{AgNO}_3] = 10^{-2}$; $[\text{ZX-Bi-3}] = 2,4 \text{ g/l}$.

Les échantillons ZX-Bi-3 et Ag@ZX-Bi-3 ont été analysés par la technique XPS dans le but de déterminer l'évolution de l'état d'oxydation de bismuth après la photo-déposition de l'argent. Les spectres XPS de ZX-Bi sont présentés et commentés au chapitre II. Rappelons que les spectres révèlent la coexistence de Bi^{2+} et Bi^{3+} avec un rapport $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{2+}$ de 2,3. Cependant, les résultats XPS de Ag@ZX-Bi (figure IV-2) montrent deux composantes bien définies à des énergies de liaisons de 160,2 et 166,8 eV, significatives de l'état ionique Bi^{5+} .^{18,19} Par conséquent, un processus redox photo-assisté entre ($\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$) et Ag^+ est l'explication la plus crédible, soutenue par la détection de Bi^{5+} dans les échantillons Ag@ZX-Bi.

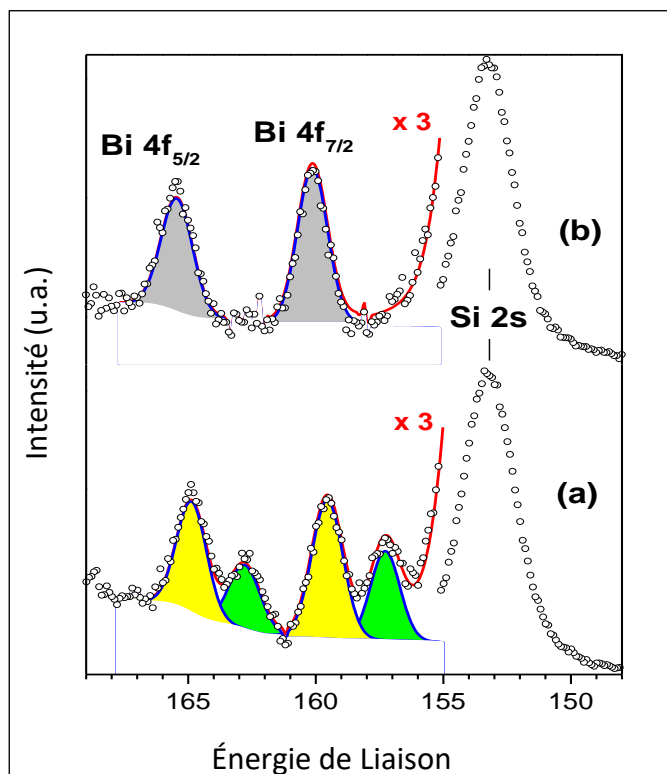


Figure IV-2 : Déconvolutions gaussiennes des spectres XPS des échantillons ZX-Bi-3 (a) et Ag @ ZX-Bi-3 (b). Les lignes rouges correspondent à la somme des intensités des différentes contributions des pics.

II. Processus de réduction photoassistée de Ag^+ sur ZX-Bi

Les spectres d'absorption enregistrés à divers temps d'irradiation pour la suspension Ag@ZX-Bi-3 sont reportés sur la figure IV-3. Des nouvelles bandes dans la région UV apparaissent seulement après 30 secondes d'irradiation, ce qui indique la formation des espèces d'argent positivement chargées et/ou neutres (Ag_n^{m+} ou Ag_n^0) avec différentes nucléarités. L'intensité de ces bandes augmente au cours du temps d'irradiation. D'autres bandes fines et intenses entre 400 et 800 nm apparaissent également de manière concomitante. Il convient de noter que les intensités des bandes ne reflètent pas l'abondance des différentes espèces Ag_n^{m+} (avec $n > m$), qui peuvent avoir des coefficients d'extinction différents, mais plutôt leur existence. L'absorbance s'étend de 266 à 310 nm est attribuée aux transitions électroniques de petits clusters ioniques $\text{Ag}_n^{\delta+}$ contenant quelques atomes d'argent, par exemple. Ag_3^+ , Ag_4^{2+} , $\text{Ag}_8^{\delta+}$.²⁰

Pour les plus petit Ag_n , les spectres optiques sont principalement associés aux électrons s , et les transition intrabandes $sp \rightarrow sp$ sont beaucoup plus prononcées que les transitions interbandes $d \rightarrow sp$ car la bande d est située à plus de 3 eV en dessous du niveau de Fermi E_f .²¹

La contribution des électrons $4d$ augmente avec la taille des clusters et devient plus forte pour les grosses clusters d'où les électrons $4d$ affaiblissent les forces d'oscillations des électrons $5s$ et participent partiellement aux excitations.^{22,23}

Les deux épaulements à environ 295 et 355 nm sont caractéristiques de la présence des clusters isolés hydratés Ag_4^{2+} .²⁴ Le modèle de *l'orbital de superatomes* suggère que la transition électronique autorisée correspondante à Ag_4^{2+} résulte principalement de la contribution des orbitales $5s$, donnant lieu à des transitions S-P : des transitions d'une orbitale occupée doublement symétrique (orbitale S) à une orbitale inoccupée avec un nœud (orbitale P).²⁵

Il a été révélé que les ligands d'eau peuvent dégénérer les niveaux d'énergies d' Ag_4^{2+} , un tel effet pourrait expliquer l'aspect large du pic à 353 nm.²⁶ La division des spectres d'absorption d' Ag_4^{2+} à 295 et 355 nm peut s'expliquer par la symétrie déformée des tétramères d'Ag due à leur interaction avec les molécules d'eau. Des observations similaires ont été reportées pour les clusters d'argent incorporés dans la zéolite ZSM-5.^{25,27} Les bandes d'absorbance observées pour Ag_4^{2+} sont en effet cohérentes avec les réponses d'absorption simulées par des calculs basant sur la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Le pic bien défini à 320 nm est généralement attribué à la présence des clusters atomiques Ag_8^0 dans les cavités de sodalite.²⁸ Chacun des huit atomes d'argent est orienté vers les arêtes du prisme hexagonal formant ainsi un cube déformé à l'intérieur des cages de sodalite. La bande à 380 nm est proche de celle observée pour les espèces contenant environ sept noyaux incorporés dans la zéolite Y.^{29,30} L'absorption à 411 nm est liée à la formation des clusters ioniques relativement plus larges.³¹ Le spectre d'absorption UV-visible montre également l'émergence de nouvelles bandes dans la région visible à 460, 502, 535, 600, 675 et 700 nm. L'apparition de ces bandes explique la couleur saumon de l'échantillon Ag@ZX-Bi qui devient plus foncée en augmentant

le temps d'irradiation ce qui suggère la formation de particules plus larges et/ou une forte interaction entre les clusters isolés ainsi leurs interactions avec la zéolithe. Il convient de noter que la couleur rose a été observée pour la zéolithe FAU dopée par Bi. Cette couleur provient des ions Bi^+ qui sont responsable de l'apparition de deux bandes d'absorption significatives à 500, 700 nm.³² Cependant, l'ion Bi^+ n'est pas détecté dans Ag@ZX-Bi comme le révèle la caractérisation XPS de l'échantillon (Figure IV-2).

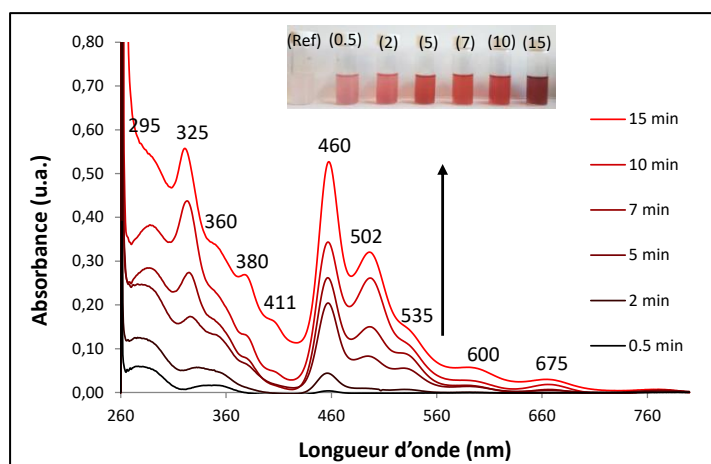


Figure IV-3 : Evolution temporelle des spectres d'absorption UV-vis des suspensions ZX-Bi après (a) 0,5, (b) 2, (c) 5 (d) 7, (e) 10 et (f) 15 min d'irradiation UV en présence de 10^{-2} M d' AgNO_3 . (Ref) correspondante à l'échantillon avant irradiation. Conditions : lampe Hg-Xe ; polychrome = 200 mW/cm² ; filtre coupe l'infrarouge ; volume total = 5 ml; [ZX-Bi] = 2,4 g/l. images insérées des suspensions correspondantes.

Nous proposons que l'apparition des bandes centrées à 460, 502 et 535 nm résulte de la forte interaction du ligand zéolitique et des clusters d'argent par un transfert de charge transitoire (LMCT) entre des paires libres de l'oxygène (O_F) de la charpente de zéolithe aux orbitales 5s d'Ag. Des caractéristiques optiques similaires ont été observées pour les échantillons rouge brique préparés lors de la déshydratation de la zéolithe A échangée avec l' Ag^+ ,³³⁻³⁵ ainsi dans les complexes contenant des agrégats d'Ag. Ces propriétés optiques ont été expliquées par un rétrécissement de la liaison Ag-O accompagnée d'une augmentation du chevauchement orbitale Ag-O et une diminution de leur liaison covalente³⁶. Cependant, nos échantillons sont dans leur état hydraté et n'ont subi aucune activation thermique. L'apparition de ces nouvelles bandes et

en lien direct avec la présence de bismuth car ces pics n'apparaissent pas dans le spectre de Ag@ZX-V (figure IV-4).

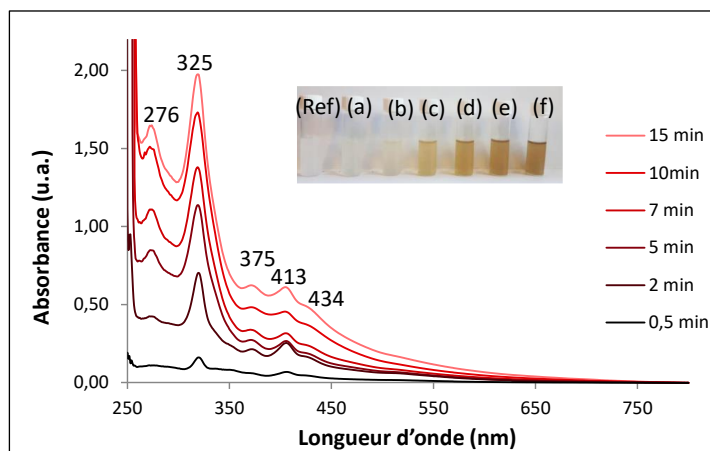


Figure IV-4 : Evolution en fonction de temps d'irradiation des spectres d'absorption UV-Vis des suspensions ZX-Bi-3 après (a) 0,5, (b) 2, (c) 5 (d) 7, (e) 10 et (f) 15 min d'irradiation UV en présence de 10^{-2} M d'AgNO₃. Images insérées : des suspensions correspondantes et (Ref) correspond à l'échantillon avant irradiation. Conditions : lampe Hg-Xe ; 200 mW/cm² ; filtre coupe l'infrarouge ; volume total = 5 ml ; [ZX-Bi-3] = 2,4 g/l.

La présence et l'état d'oxydation des espèces d'argent sont confirmés et déterminés au moyen de plusieurs techniques : la spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), la spectroscopie électronique Auger et l'étude de l'adsorption de CO par la spectroscopie IR.

Les spectres Auger et les résultats des essais sur Ag@ZX-Bi-3, présentés sur la figure IV-5, nous ont renseignés sur l'environnement chimique des espèces d'argent présentes au niveau de la surface. Nous avons observé que l'énergie de liaison de Ag3d_{5/2} et Ag3d_{3/2} à 368,6 et 374,8 eV est supérieure à celle de l'argent métallique. Les changements mesurés dans les énergies de liaison des particules d'argent par rapport à l'Ag métallique peuvent être attribués principalement à l'effet de taille dû au changement de la structure électronique, qui est associé à la formation des agrégats d'argent.³¹ Les spectres Auger montrent deux bandes larges avec des énergies cinétiques proches de 349 et 354 nm et un décalage de ~2 eV par rapport à l'argent métallique suggérant la présence de petits clusters d'argent ioniques.^{39,40}

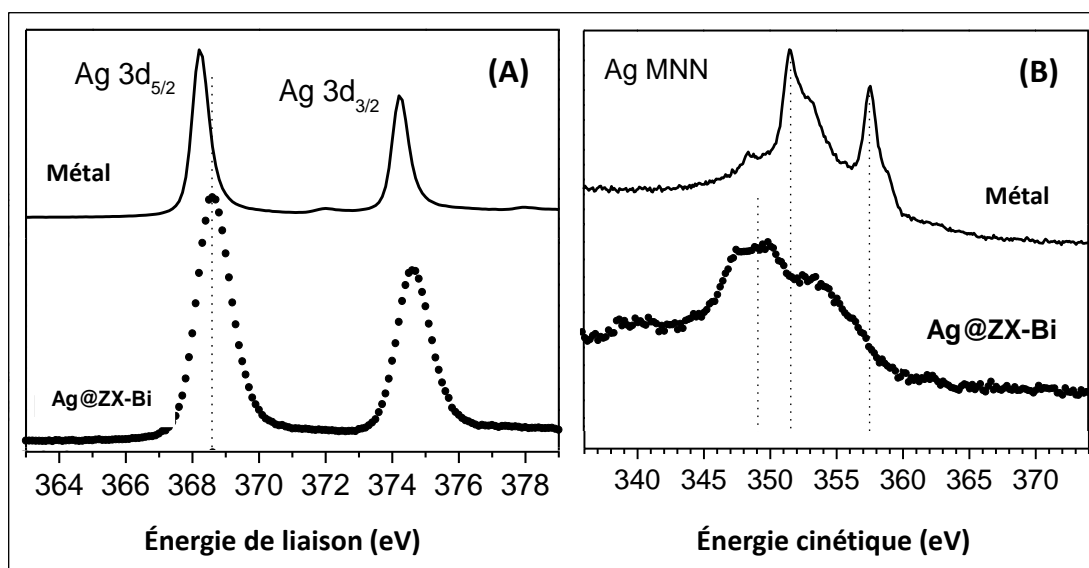


Figure IV-5 : Spectres Ag 3d et (C) Ag MNN Auger de l'échantillon Ag@ZX-Bi-3, comparés à l'étalon Ag métallique (spectre supérieur).

La fréquence de vibration carbonyle dépend de manière très sensible à la coordination des sites cationiques. Pour cela, l'adsorption de monoxyde de carbone suivie par une spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier les complexes carbonyles formés avec les espèces d'argent chargées présentes dans l'échantillon Ag@ZX-Bi-3 (figure IV-6). Des petites doses calibrées de CO (0.5-10 μmol) ont été introduites dans la cellule IR jusqu'à atteindre l'équilibre avec une dose de CO de 7 μmol . Le système a ensuite été évacué à 77 K pour étudier la stabilité des espèces formées. Pour ZX pure et ZX-Bi-3, les bandes typiques des groupes carbonyles ne sont pas détectées, tandis qu'une bande intense est observée après adsorption de CO sur Ag@ZX-Bi-3. L'épaule à 2185 et le pic intense à 2173 cm^{-1} sont attribués au monocarbonyle $\text{Ag}^+(\text{CO})$ en raison de la présence de différents sites accepteurs d'électrons d' Ag^+ à l'intérieur de la structure de la zéolithe. Cependant, les bandes à 2152 et 2121 cm^{-1} sont caractéristiques de la formation de complexes $\text{Ag}_n^0\text{-CO}$.⁴¹⁻⁴³

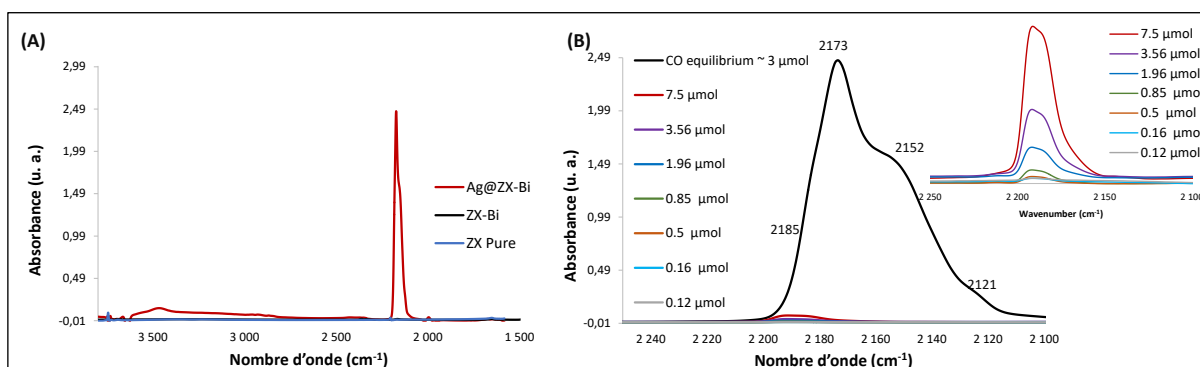
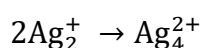
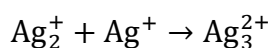
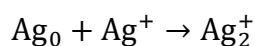
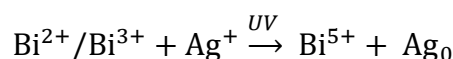
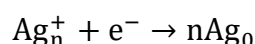


Figure IV-6 : (A) Spectres IR de ZX, ZX-Bi et Ag@ZX-Bi après l'introduction de 20 torr de CO à l'équilibre. Les spectres sont soustraits des spectres des échantillons activés sous vide (avant l'adsorption de CO). (B) Evolution des intensités de bandes de CO adsorbé sur Ag@ ZX-Bi à 77 K (l'échantillon a été activé à 200°C sous vide pendant 12h), image insérée : agrandissement des spectres IR pour les petites doses de CO.

Pour conclure, l'ensemble des résultats nous confirme que les espèces de bismuth s'en servent comme des espèces réductrices photoactives qui favorisent la réduction locale d'argent par un processus redox photo-assisté. La quantité maximale de l'argent réduit peut être estimée à partir des pourcentages atomiques de Bi^{2+} et Bi^{3+} : $\text{Ag}^0_{\text{max}} (\% \text{ atm}) = (3\text{Bi}^{2+} + 2\text{Bi}^{3+})\% \text{ atm}$. Nous suggérons que la première étape de ce processus est la formation de l'atome d'argent Ag_0 , qui représente la première espèce intermédiaire. Il a été reporté que sa durée de vie est de plusieurs μs avant de s'agréger avec un autre cation Ag^+ pour former des clusters de nucléarité supérieure dans la matrice zéolitique.⁴⁴ Ce processus est accéléré par l'irradiation UV pour prendre quelques minutes au lieu de quelques jours. Nous proposons alors le mécanisme suivant :



...



III. Effet de la concentration en Bi

Afin de préciser le rôle de bismuth dans le processus d'agrégation, nous avons étudié différentes suspensions contenant ZX, ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 et ZX-Bi-3 et qui ont été exposées

à des conditions similaires à celles citées auparavant pour la préparation de Ag@ZX-Bi-3. Les spectres d'absorption UV-Vis des suspensions Ag@ZX-Bi contenant différentes concentrations de bismuth sont représentés sur la figure IV-7 (a, b, c). La faujasite pure (0% Bi) échangée aux ions d'argent a montré une absorption négligeable dans la gamme UV-Visible et l'apparition de deux bandes d'absorption à 320 et 410 nm de très faibles intensités liées à la formation d'un nombre limité de quelques clusters par le procédé de photolyse dont la réduction des ions d'argent est stimulée par rayonnement UV.⁴⁵

Les trois autres échantillons, distincts les uns des autres par leur teneur en bismuth, montrent qualitativement la même évolution des bandes UV en dessous de 390 nm. Bien que l'évolution des spectres indique des bandes identiques en termes de position, l'intensité de ces bandes dépend néanmoins de manière significative du teneur en bismuth. Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, cette zone présente de nombreuses contributions et il est ainsi délicat d'isoler avec certitude les bandes de chaque espèce. Le nombre des espèces isolées diminue nettement lorsque la teneur de bismuth augmente comme témoigne la diminution de l'intensité des bandes dans la région UV. Les bandes relatives aux clusters isolés sont plus intenses pour Ag@ZX-Bi-0.5 que pour Ag@ZX-Bi-1.5 dans le même ordre, un petit décalage vers les grandes longueurs d'onde a été également observé. Cela pourrait s'expliquer par le nombre différent des clusters d'argent isolés dans les trois échantillons ce qui induit de légers changements dans le niveau d'interaction d'Ag avec les paires de l'O_F isolées d'oxygène des zéolites ZX.

Ces résultats montrent clairement que la formation de clusters isolés est plus importante quand la teneur en bismuth est faible.

Lorsque la teneur de bismuth augmente, on note simultanément l'émergence de nouvelles bandes dans le visible, responsables de la couleur saumon caractéristique de l'échantillon Ag@ZX-Bi-3. Cette étude nous a permis de démontrer que le bismuth contrôle le processus

d'agrégation et influence fortement la nucléarité des clusters. A ce stade, nous supposons que l'insertion homogène des espèces de bismuth dans les cages de sodalite et les prismes hexagonaux permet de régénérer les premiers clusters et ainsi d'enchaîner plusieurs clusters les uns aux autres d'une manière consécutive jusqu'à leur interconnexion, ce qui n'est pas le cas dans le processus de formations des clusters d'argents en présence de faible teneur des sites actifs d'où les clusters isolés sont généralement les espèces majoritaires. Basant sur ces résultats, nous suggérons que plus la teneur en bismuth est importante plus les clusters formés sont plus larges et plus interconnectés promouvant ainsi la création des quasi-nanoparticules très encombrées dans la structure zéolitique. En effet, lorsque la quantité de bismuth est assez grande le confinement des clusters d'argent devient plus fort ce qui favorise les interactions entre l'Ag et le doublet non liant de l'oxygène de la structure, induisant probablement un raccourcissement de la coordination Ag-O. Le changement de couleur du jaune au rouge brique et au saumon des trois échantillons lorsque la quantité de bismuth augmente, tend également à confirmer cette hypothèse. Remarquons que le spectre de Ag@ZX-Bi-0.5 est analogue à celui de Ag@ZX-V (figure IV-4), Il semble donc que le processus d'agrégation reste le même quelle que soit la nature du site phoactif. En revanche, la concentration finale de l'espèce photoréducteur (bismuth/Vanadium) influence la taille des clusters obtenus.

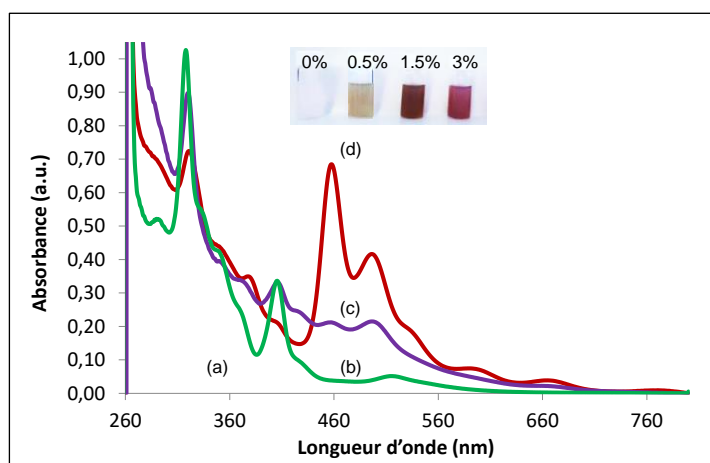


Figure IV-7 : Evolution du spectre d'absorbance UV-visible des suspensions (a) ZX, (b) ZX-Bi-0.5, (c) ZX-Bi-1.5, (d) ZX-Bi-3 après 15 min d'irradiation sous UV en présence de nitrate d'argent (10^{-2} M). Conditions : lampe Hg-Xe ; irradiance polychromatique = 200 mW / cm^2 ; filtre coupe l'infrarouge ; volume total = 5 ml; [ZX-Bi] = 2,4 g/l..

Il est important de noter que la position des bandes n'est pas changée quelle que soit la nature de l'échantillon en poudre ou en suspension (figure IV-8). Cependant, l'intensité relative des bandes est considérablement modifiée, montrant un effet solvatochrome de l'eau. Il faut également mentionner que les échantillons Ag@ZX-Bi et Ag@ZX-V sont très stable, allant jusqu'à plusieurs mois. Nous avons suivi régulièrement les caractéristiques de nos échantillons préparés en poudre ou en suspension, après huit mois de synthèse, et aucune modification des spectres UV-visible n'est observée en termes de position. L'analyse DRX montre également que la cristallinité de la poudre est préservée et aucun pic relatif à l'argent métallique n'est mis en évidence. La migration inter-cristallines des clusters d'argent vers la surface externe est donc exclu dans des conditions ambiantes de stockage. Le fort confinement des clusters piégés dans le volume poreux limite la tendance de ces clusters à se migrer ou à s'agglomérer.

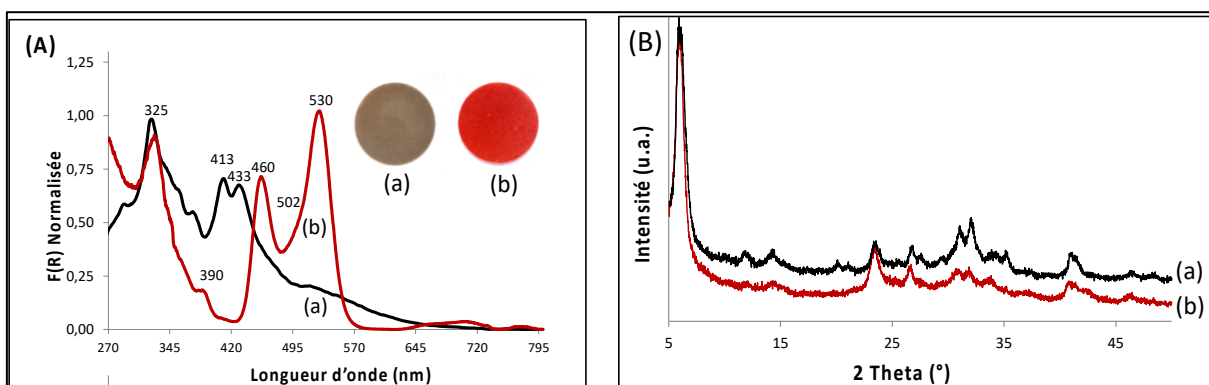


Figure III-8 : (A) Spectres DR-UV-visible et (B) diffractogrammes des rayons X des poudres Ag@ZX-V (a) et Ag@ZX-Bi (b). Image insérée : pastilles de (a) Ag@ZX-V et (b) Ag@ZX-Bi (diamètres : 2 cm², épaisseur : 65 μm).

IV. Effet de la cristallinité de la zéolithe X

Afin de confirmer notre hypothèse sur l'interconnexion des clusters d'argent dans les canaux de ZX-Bi et d'étudier l'effet de confinement sur le processus d'agrégation, nous avons réalisé plusieurs expériences selon le même protocole avec des échantillons ZX-Bi-3 qui ne se différencient que par leurs taux de cristallinité. Toutes les suspensions sont préparées selon un protocole identique mais seulement leurs gels de départ sont cristallisés à des temps différents.

Il convient de noter que la quantité de bismuth détectée par ICP ainsi le ratio Si/Al sont très similaires pour ces échantillons (tableau IV-1).

Tableau IV-1. Résultats ICP des échantillons ZX-Bi, cristallisés à des temps différents.

Temps de cristallisation	Si/Al	Bi (% massique)	Cristallinité (X%FAUX/X%SOD)
1h	1.37	2.17	13.26 % (>99% FAU:<1% SOD)
2h	1.27	2.3	25% (>99% FAU:<1% SOD)
5h	1.24	2.3	35 (>99% FAU:<1% SOD)
8h	1.55	2.4	>95% (99%FAUX/1%SOD)
48h	1.47	2.3	>95%(48%FAUX/51%SOD)

L'examen des spectres d'absorption UV-visible (figure IV-9) montre nettement que les caractéristiques optiques sont très sensibles au temps de cristallisation et par conséquent à la topologie de la zéolithe. Notons que l'ensemble des échantillons présentent les mêmes bandes d'absorption dans la partie UV. En revanche, l'intensité des bandes dans le domaine visible tend à diminuer lorsque la pureté et la cristallinité de la phase faujasite des échantillons sont affectées. L'absorbance dans le visible est entièrement disparue pour l'échantillon cristallisé à un temps de 48h qui correspond à la formation de la morphologie sodalite. La présence des bandes dans la région UV dans cet échantillon (cristallisé à 48h) traduit la formation de petits clusters dans les cavités de sodalite et la faible probabilité de leur interconnexion même si la quantité globale de sites de bismuth est relativement similaire (tableau IV-1).

Dans la zéolithe X les ions Ag^+ ont une forte affinité pour les sites I et I' qui sont situés sur les faces du prisme hexagonal entre les unités de sodalite. Ces prismes constituent donc un endroit privilégié pour la formation de clusters d'argent. Par exemple, il a été reporté que le cluster linéaire Ag_3^+ est formé préférentiellement dans les prismes. De plus, la taille des prismes assez grande permet la stabilisation des sites de bismuth comme déjà évoqué dans le chapitre précédent et assurent probablement l'interconnexion entre les clusters d'argent formés dans les

cages de sodalite. Cette interconnexion n'est pas confirmée dans la structure de la sodalite en raison de l'absence des unités des prismes hexagonaux comme en témoigne l'absence des bandes dans le visible.

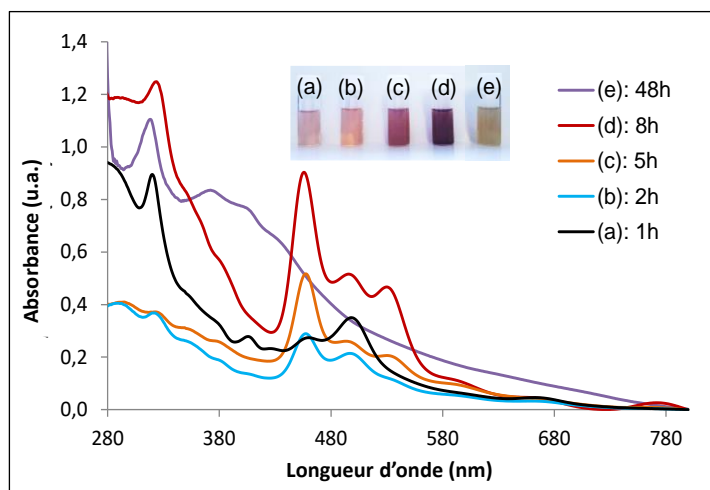


Figure IV-9 : Spectres UV-Visible des suspensions de matériaux après 15 d'UV irradiés en présence de nitrate d'argent et de zéolithes matériaux préparés après 14h de temps de vieillissement suivi d'une cristallisation à 50 °C pendant : (a) 2h, (b) 5h, (c) 7h, (j) 14h, (e) 48h. Les analyses ICP sont rapportées dans le tableau III-1. Image insérée des suspensions correspondantes.

V. Photoluminescence de Ag@ZX-Bi

Afin de caractériser plus précisément les espèces d'argent formées dans les échantillons Ag@ZX-Bi-x ($x = 0.5, 1.5$ and 3), des mesures de photoluminescence (PL) en onde continue (CW, *continued wave*) ont été réalisées à température ambiante en utilisant deux excitations à 260 et 488 nm. Ceci permet d'exciter sélectivement les espèces d'argent qui absorbent dans ces positions spectrales. Les spectres enregistrés sont présentés sur la figure IV-10A. L'excitation des trois échantillons avec un rayonnement UV à 266 nm conduit à une émission intense, dotée de trois épaulements et s'étend largement dans la région 400-800 nm. La déconvolution de cette bande montre des contributions à 2,06 eV (600 nm), 2,22 eV (558 nm) et 2,35 eV (527nm). Nous attribuons ces bandes à des clusters d'argent isolés situés dans les cages de sodalite. Les bandes d'émission à 527 et 558 nm sont très proches à celles observées pour les espèces d'argent trinucéaire et tétranucéaire dans la zéolithe Y. Une autre explication plus récente, relie la

photoluminescence des clusters d'argent isolés aux états d'excitations dégénérés. Cette dégénérescence est levée lors de l'interaction des orbitales moléculaires des CLs d'Ag et les orbitales des molécules d'eau. Par exemple, il a été montré que les propriétés optiques des zéolithes K-LTA partiellement échangées à l'argent proviennent d'un système quantique formé par l'hybridation des orbitales Ag et les atomes O d'eau délocalisées sur le cluster induisant la formation des états triplets multiples. La photoexcitation entraîne le déplacement de l'électron de l'orbitale moléculaire *s* la plus occupée vers les orbitales moléculaires *p* inoccupées, et se relaxe principalement par une conversion inter-système via les états triplets.⁴⁹ En plus des bandes précédentes, l'excitation à 488 nm produit une nouvelle émission centrée à 1,39 eV (892 nm) pour les deux échantillons Ag@ZX-Bi-3 et Ag@ZX-Bi-1.5. En revanche, aucune bande supplémentaire n'est détectée pour Ag@ZX-Bi-0.5 et Ag@ZX-V. Le fait que les excitations de 266 et 488 nm induisent les mêmes spectres d'émission dans la région 400-800 nm suggère que cela est lié à des transitions vers différents états excités des mêmes clusters. L'émission à 1,39 eV (892 nm) sous $\lambda_{exc} = 488$ nm peut être expliquée par la transition du métal-métal ou liée aux émetteurs des oligomères d'Ag de forte nucléarité.

Sous excitation UV 266 nm, l'émission semble indépendante du type de centre actif ou de sa concentration. Le spectre obtenu pour Ag@ZX-V (figure IV-10B) est en fait analogue à ceux enregistrés pour les échantillons contenant de faible teneur en bismuth (Ag@ZX-Bi-0.5). Ces observations sont en parfait accord avec les résultats d'absorption UV-Visible, qui ont mis en évidence la présence des clusters isolés dans tous les échantillons, caractérisés par une absorption dans l'UV.

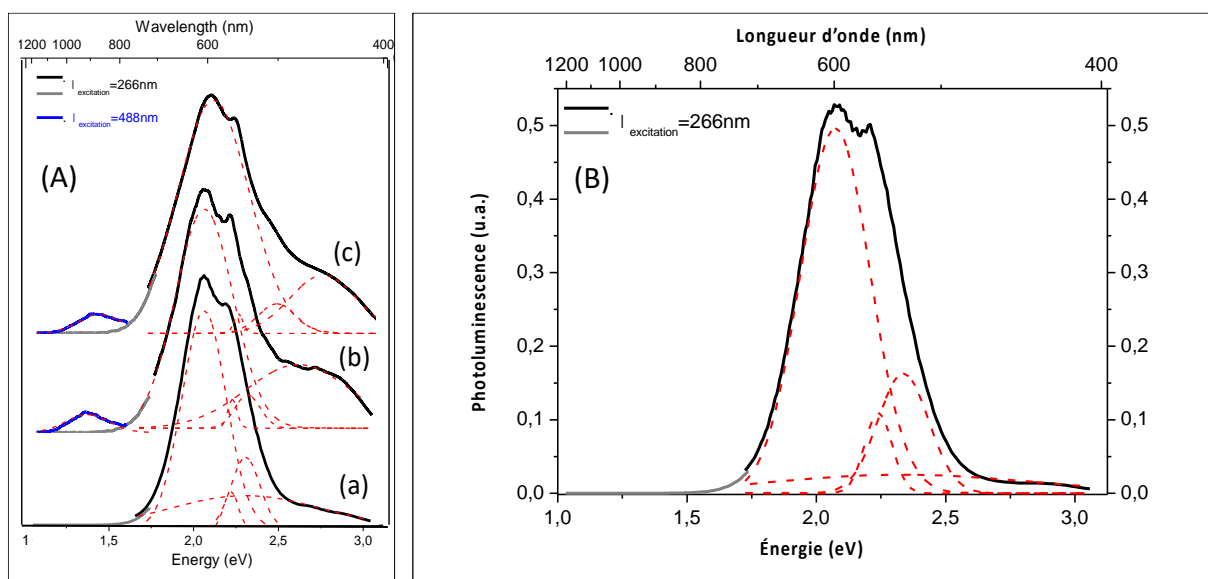


Figure IV-10 : (A) Spectres PL des échantillons (a) Ag@ZX-Bi-0.5, (b) Ag@ZX-Bi-1.5 et (c) Ag@ZX-Bi-3. Longueur d'onde d'excitation du laser : 266 nm (noir et gris) / 488 nm (bleu). Les bandes PL ont été ajustées en utilisant la fonction gaussienne (lignes rouges en pointillés). (B) spectre PL de l'échantillon Ag@ZX-V. Longueur d'onde d'excitation du laser : 266 nm (noir et gris). Les bandes PL ont été ajustées en utilisant la fonction gaussienne (lignes rouges en pointillés). Des filtres passe-long ont été utilisés avec une longueur d'onde de coupure à 700 nm pour la courbes grise.

VI. Modélisation des spectres UV-Visible de Ag@ZX-Bi : l'origine des propriétés optiques uniques

Les résultats des simulations de la réponse optiques de la faujaite X contenant de l'argent sont regroupés dans les figures IV-(11-13).

La réponse du plasmon en termes de spectre de section efficace d'extinction de ces blocs de construction a été calculée et comparée à celle obtenue expérimentalement. Cette comparaison nous a permis de confirmer que la résonance centrée à 383 nm est due à la réponse des espèces individuelles/isolées d'argent ou à des bâtonnets parallèles au vecteur d'onde (perpendiculaire au plan xOy) (Figure IV-11). Les résonances entre 386 et 500 nm peuvent être attribuées à des résonances se produisant dans des tiges orientées hors de l'axe perpendiculaire au plan xOy. Les résonances obtenues au-dessus de 500 nm sont attribuées à la résonance qui se produit dans l'anneau entier et les structures supérieures coniques. Des structures plus allongées ont été créées en ajoutant plusieurs cellules unitaires de faujaite formant donc une chaîne linéaire et conduisant à des spectres de section transversale comparables aux résonances allant de 383 à 700 nm (figure IV-11, A).

Les répartitions spatiales du champ proche calculées pour des nanostructures d'argent isolées et interconnectées avec une énergie de résonance à 370, 383 et 549 nm sont présentées sur la figure IV-11, B. Une résonance localisée a été démontrée pour les espèces d'argent isolées dans la faujasite, tandis qu'une résonance délocalisée sur plusieurs nanoparticules constitutives a été trouvée sur des nanostructures interconnectées d'argent. Ce résultat confirme l'existence de modes plasmoniques délocalisés sur plusieurs blocs de construction Ag-FAU conduisant à de nombreuses bandes d'extinction dont les positions sont décalées vers le rouge jusqu'à 700 nm. La répartition spatiale du champ proche à 549 nm montre que la résonance plasmonique décalée vers le rouge se produit dans une nanostructure unicellulaire.

Considérant que la désintégration du plasmon se produit selon trois processus différents : une dissipation de type frottement Drude ; des transitions interbandes ; et la génération d'électrons chauds énergétiques⁵⁰. Nous pouvons avoir plusieurs comportements en fonction de la position spectrale de l'excitation. Pour les longueurs d'onde courtes (haute énergie), le transfert d'énergie vers les niveaux d'énergie de résonance des espèces lumineuses est favorisé, conduisant à une photoluminescence améliorée (comme observé ci-dessus sous 266 nm d'excitation). Pour des longueurs d'onde plus grandes (énergie plus faible), un processus de dissipation peut se produire avec le frottement de Drude où les interactions électron-phonon peuvent conduire à un échauffement local de la nanostructure et un dégagement de chaleur vers son environnement.

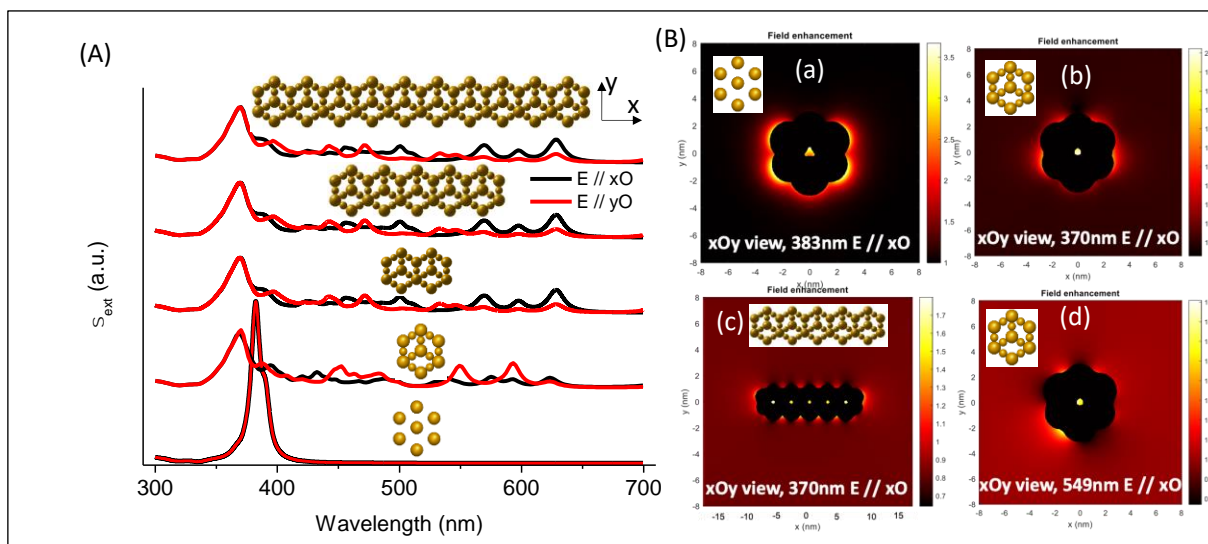


Figure IV-11 : (A) Coupe transversale d'extinction de nanostructures d'argent avec des nanoparticules isolées et interconnectées dans une seule cellule unitaire, deux cellules unitaires interconnectées, cinq cellules unitaires interconnectées et dix cellules unitaires interconnectées avec une polarisation le long des axes O et Oy. (B) Cartes d'amélioration en champ proche pour l'énergie de résonance des nanostructures d'argent isolées (a) et interconnectées (b, d) d'une (b) et de cinq (c) cellules unitaires à 370 nm (b, c), 383 nm (a) et 549 nm (d).

Les résultats issus de la modélisation révèlent des informations importantes concernant l'effet du degré d'agrégation des CLs d'Ag sur le comportement optique global. Par ailleurs, la simplification du système modélisé est probablement la raison de la différence de positions de la bande entre les spectres simulés et mesurés. Encore plus significativement, ces observations supportent notre hypothèse concernant l'interconnexion des clusters d'argent à travers les canaux de la zéolithe.

En outre, nous avons calculé les spectres de sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion des espèces Ag isolées et interconnectées confinées dans la faujasite avec deux polarisations d'excitation perpendiculaires (E//Ox; E//Oy). Les sommes des sections efficaces d'extinction de l'absorption, présentées sur la figure IV-12, se sont révélées nettement supérieures à celles de la diffusion. Une bande d'extinction de plasmon étroite centrée à 384 nm, indépendante de la polarisation d'excitation, est observée dans les échantillons contenant des nanostructures d'argent isolées qui sont situées dans les cages de sodalite.

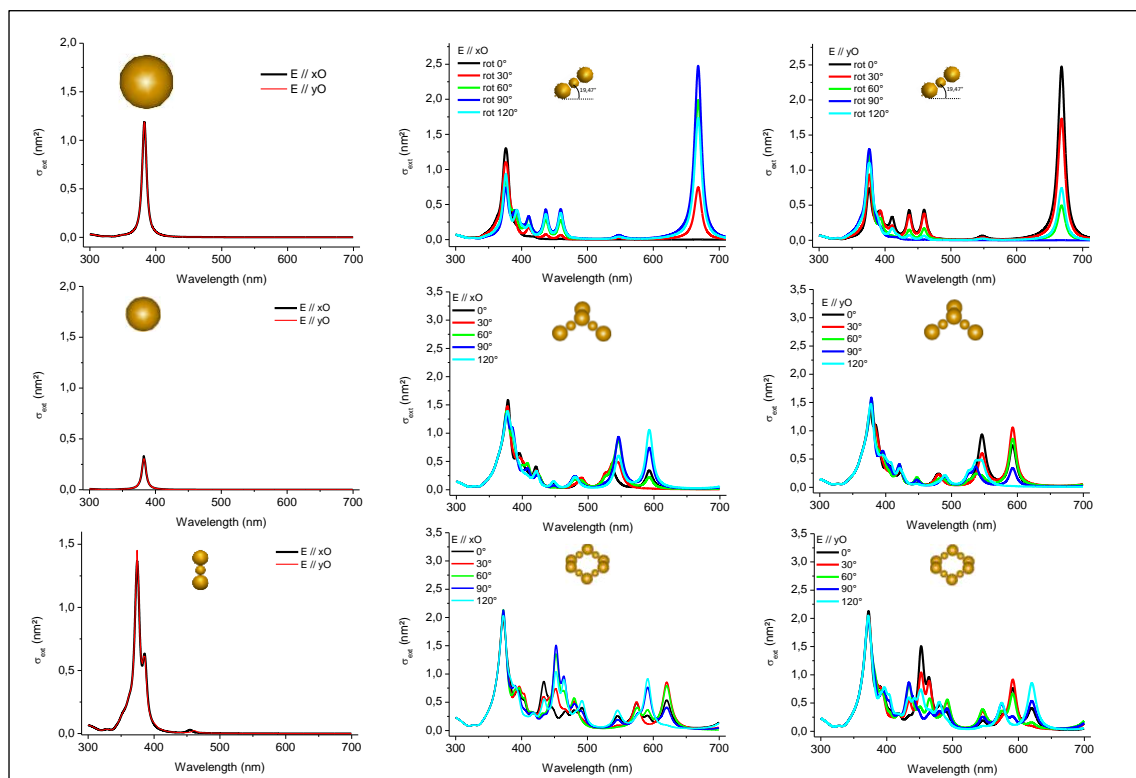


Figure IV-12 : Evolution de la section efficace d'extinction de nanostructures d'argent avec des nanoparticules isolées et interconnectées de différents angles de polarisation le long des axes Ox et Oy.

Cette bande est similaire à celle observée pour les nanoparticules individuelles de taille 1 nm (Figure IV-13), dans le cas de Ag@ZX-V ainsi l'échantillon à faible teneur en bismuth Ag-(ZX-Bi-0.5). Cependant, dans le cas où les particules sont situées dans les cages de sodalite et interconnectées via le prisme 6MR, les spectres simulés montrent de nouvelles bandes d'extinction réparties dans la région visible (390-700 nm). La simulation présentée dans la figure IV-12 montre qu'à l'exception des bandes de 384 nm et 370 nm, l'intensité dépend de l'angle de polarisation. Cela montre également que les résonances surviennent sur des structures avec moins de symétrie que la particule individuelle et qu'elles pourraient être dues à un mode délocalisé sur plusieurs éléments interconnectés.

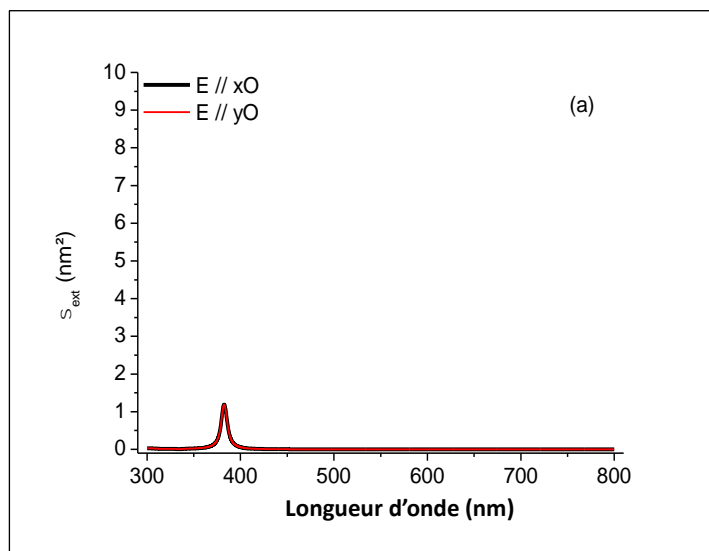


Figure III-13 : Coupe transversale d'extinction d'une nanostructure d'argent unique d'une taille de 1 nm.

VII. Propriété structurale de Ag@ZX-Bi

Les clichés *HAADF-STEM* des nanoparticules d'Ag@ZX-Bi sont présentés sur la figure IV-14. La taille des nanoparticules de zéolithe se trouve entre 10 et 40 nm, en accord avec les résultats de DRX et de DLS. La structure se projette le long de l'axe [011], l'axe d'observation le plus informatif. Notons que la morphologie des nanoparticules ZX reste intacte avec des facettes clairement exprimées de plans <111>. Sur la figure IV-14, les espèces d'argent confinées dans les canaux de FAU sont clairement observables et peuvent être mises en évidence par un ensemble de points plus sombre que la structure. Il convient de mentionner qu'en mode d'analyse *HAADF*, le contraste est essentiellement proportionnel au nombre atomique ($\sim Z^2$) et à l'épaisseur d'échantillon traversé. Donc, les zones claires et brillantes correspondent aux clusters d'argent ($Z=47$). Cependant, les taches sombres correspondent aux grandes cavités des supercages, qui ne sont pas clairement résolues en raison du faible contraste *HAADF-STEM* des alumino-silicate ($Z_{Si} = 14$; $Z_{Al} = 13$, $Z_O = 8$) et une grande différence avec le numéro atomique d'Ag ($Z=47$). Malgré la sensibilité élevée des particules d'Ag@ZX-Bi au faisceau d'électrons et la tendance de l'argent à se migrer vers la surface externe et s'agglomérer pour former des NPs d'argent plus grandes, il a été possible d'acquérir une image à haute résolution le long de l'axe des zones [011] et [112] des cristallite Ag@ZX-Bi dans les deux

modes *HR-TEM* (Figure IV-14, b) et *HAADF-STEM* (Figure IV-14, e) en utilisant de faibles doses et d'intensité de faisceau électronique. Les motifs de transformée de Fourier (FT) correspondants (figure IV-14, b) confirment la présence des arrangements en 3D de particules d'Ag [111] dans les pores de la FAU. Les clusters d'Ag semblent avoir une forme proche de la boule avec un diamètre d'environ 1,0 nm. L'image *HAADF-STEM* d'Ag@ZX-Bi projetée sur l'axe de la zone [112] révèle la présence des quasi-nanoparticules d'argent situées dans les cages de sodalite reliées par les clusters situés dans les prismes 6MR créant ainsi une nanostructure 3D. Notons que les connexions entre les nanoparticules (figure IV-14, e) sont plus prononcées et plus longues que celles observées sur Ag@ZX-V (plus de détail en référence17). Ceci pourrait expliquer l'absorbance dans la région visible, caractéristique des quasi-nanoparticules d'argent.

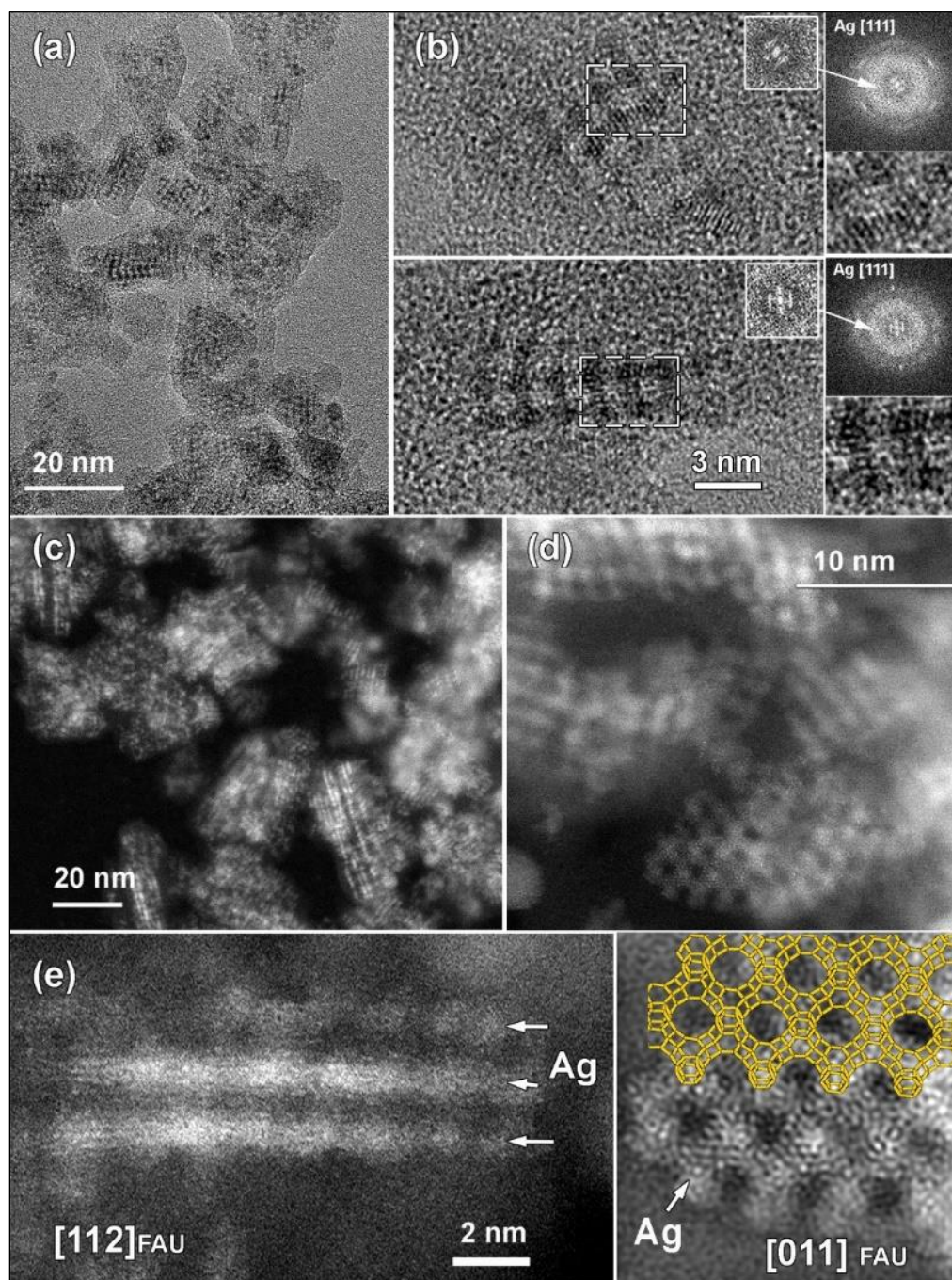


Figure IV-14 : Analyse MET de l'échantillon Ag@ZX-Bi : (a) images MET à faible agrandissement d'Ag@ZX-Bi ; (b) Image HRTEM de Ag@ZX-Bi (c) Image HAADF-STEM à faible agrandissement de Ag@ZX-Bi. Les nanostructures d'Ag à contraste brillant sont clairement visibles. (d) Image HAADF-STEM haute résolution de Ag@ZX-Bi. (e) Images HAADF-STEM à haute résolution des structures Ag@ZX-Bi proches de [112] (panneau de gauche) et de [011] (panneau de droite) l'axe de la zone FAU. Les nanostructures d'Ag au sein de la structure ZX-Bi présentant un contraste brillant sont indiquées par des flèches blanches. Le modèle structurel de FAU est superposé sur l'image expérimentale.

VIII. Propriété plasmonique de Ag@ZX-Bi : analyse par spectroscopie IR *opérando*

Bien que, la majorité des études ont conclu que la contribution du transfert d'électrons chauds, pour exalter une réaction chimique sur la surface des plamons, est plus probable que

des mécanismes purement thermiques, les chercheurs n'ont réalisé que récemment qu'une distinction entre les effets thermiques et l'action des électrons chauds est en fait plus subtile que prévu, principalement en raison du défi de mesurer correctement la température de surface et les gradients thermiques. Dans ce contexte, un débat récent a émergé au sein de la communauté scientifique sur ce sujet.⁵¹⁻⁵⁵ En fait, l'estimation directe de l'échauffement plasmonique localisé est une tâche difficile et à cet égard, plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour quantifier l'élévation de température induite par le SPR à la surface du métal.⁵⁶⁻⁵⁸ Cependant, plusieurs tentatives ont été faites pour déterminer expérimentalement les changements de température de surface induits par le SPR. Des 'thermomètres nanométriques' ont été utilisés par plusieurs groupes pour mesurer les températures locales sur la surface des NPs plasmoniques.⁵⁹

Qiu et al.⁶⁰ ont développé un thermomètre moléculaire basé sur une réaction chimique pour mesurer la température de surface induite par le SPR sur un substrat d'argent nanostructuré, où ils ont utilisé la spectroscopie Raman améliorée de surface (SERS) pour quantifier la température de surface, ils ont montré que la température de surface atteint au moins 230 °C lorsqu'il est irradié avec 2 W/cm² pendant 3 h.

Richardson et al.⁶¹ ont introduit une autre approche utilisant la spectroscopie thermo-optique basée sur la transformation de phase d'une matrice, qui peut non seulement mesurer la réponse optique mais aussi la réponse thermique à la surface des nanostructures. Le groupe de Lee et al.⁶² a utilisé des NPs métalliques couplées à un semi-conducteur avec une chaîne polymère, où ils ont surveillé l'intensité d'émission du semi-conducteur qui dépend fortement de la longueur de chaîne du polymère qui varie avec la température par le chauffage du SPR. La spectroscopie Raman a également été appliquée pour quantifier la température de surface induite par le SPR.^{63,64} La variation de la température des systèmes plasmoniques a été aussi suivi via une caméra thermique.

Dans le cadre de notre étude, l'analyse IR operando (cette technique est détaillée dans le chapitre III) a été utilisée pour élucider le comportement plasmonique de l'échantillon Ag@ZX-Bi-3. Sous irradiation à la lumière visible. Une désorption de l'eau rapide et immédiate d'environ 80 % a été observée durant les trois premières minutes d'irradiation. Cette désorption se produit généralement vers 200°C (figure IV-15, B), et en accord avec le résultat TG pour ZX-Bi.

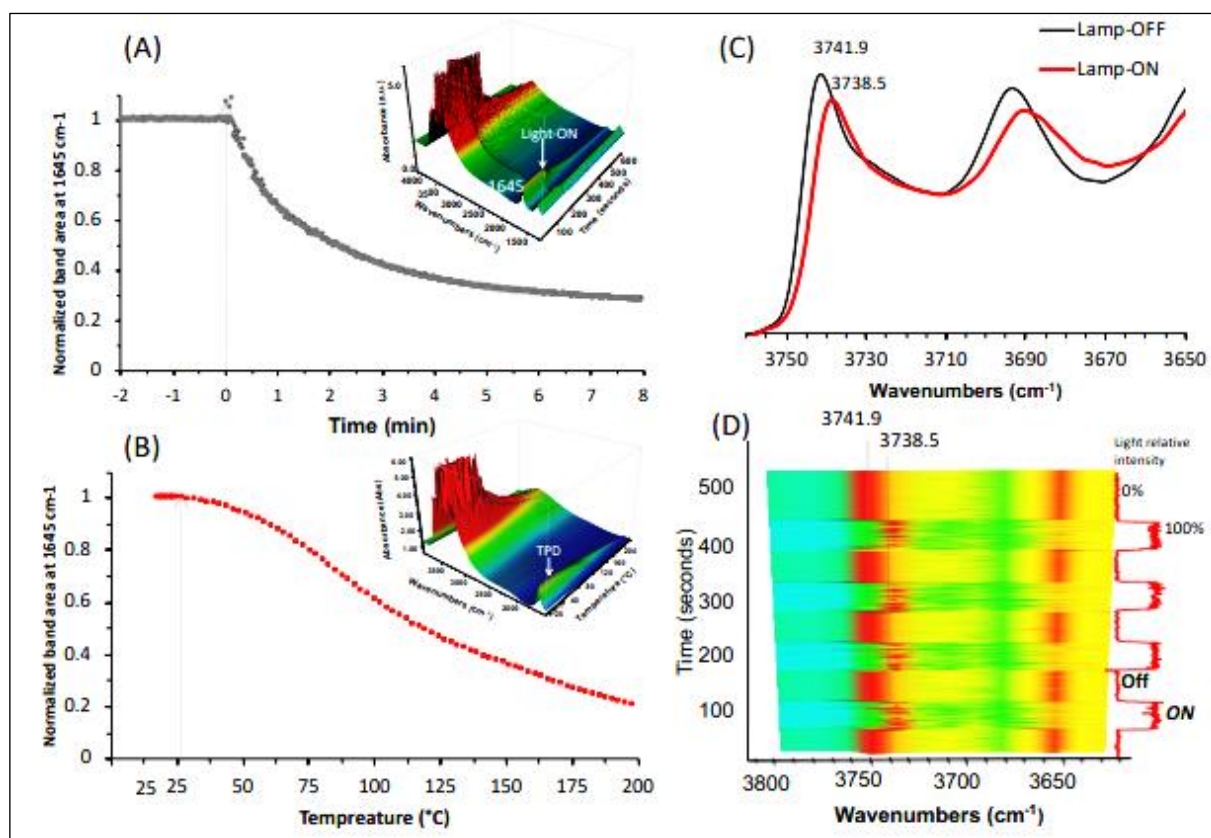


Figure IV-15 : Evolution de la zone de bande IR (centrée à 1645 cm^{-1}) de l'eau adsorbée sur les échantillons Ag@ZX-Bi-3 en fonction (A) du temps d'irradiation en lumière visible à 25°C, et (B) de la température dans l'obscurité. Insert : cartographie 3D des spectres originaux correspondants. La flèche correspond à l'allumage de la lumière ($t=0\text{s}$) et au point de départ chauffage (taux = 1,75°C/min), respectivement. Conditions expérimentales : débit d'Ar (25 cm^3/min) ; $m_{\text{cat}}=20$ mg (pastille de 2 cm^2 de diamètre et 65 μm d'épaisseur ; source lumineuse utilisée dans (A) lampe Xe avec filtre UV coupé ($\lambda>390$ nm) et irradiane ≈ 150 mW/cm^2 . (C) Spectres IR de l'échantillon Ag@ZX-Bi dans la région de vibration du SiOH dans l'obscurité (noir ; lampe éteinte) et sous irradiation visible (rouge; lampe allumée). Echantillon activé à 28°C sous lumière visible pendant 30 min. (D) Cartographie 2D de la variation d'intensité de la bande dans la région 3800-3650 cm^{-1} à différents cycles de lampe éteinte/lampe allumée (le rouge et le bleu-vert correspondent respectivement à l'intensité supérieure et inférieure). (Intensités relatives lumineuses (0% ou 100%) : position basse : volet fermé ; position haute : volet ouvert). L'axe de l'échelle verticale correspond au temps des expériences. Remarque : (C) et (D) ont été mesurés sur le même échantillon et dans les mêmes conditions que celles utilisées en (A).

Il est important de mentionner que cet effet est plus de deux fois supérieur à celui observé avec Ag@ZX-V (Figure IV-16) et qu'il n'y a pas de réponse pour Ag@ZX-Bi et

Ag⁺@ZX-Bi sous UV monochromatique (366 irradiations lumineuses nm) ou visibles (>390 nm), respectivement. Par conséquent, cette attitude est directement liée à la présence des quasi-nanoparticules. Un autre comportement notable est observé sur les échantillons activés (après 30 min d'irradiation visible à 28°C). Le spectre IR de cet échantillon montre un décalage réversible et instantané ($3,4 \text{ cm}^{-1}$) vers les nombres d'onde inférieurs dans la région de vibration de $\nu(\text{OH})$ sous irradiation visible par rapport à ceux collectés dans l'obscurité (figure IV-15, C-D). Un tel effet indique généralement une augmentation de la température de quelques centaines de degrés.⁶⁵

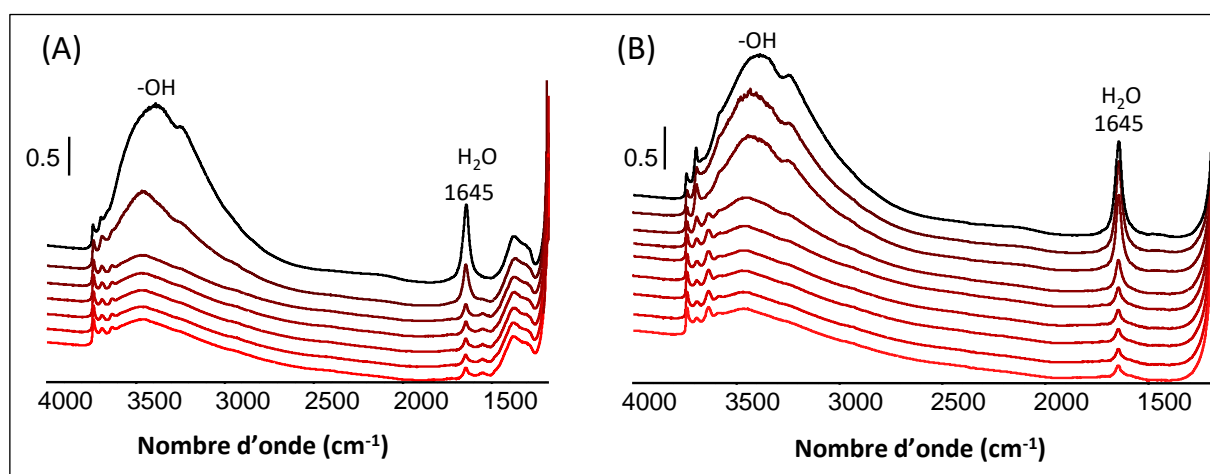


Figure IV-16 : Evolution des spectres IR de (A) Ag@ZX-Bi et (B) Ag@ZX-V sous la première minute d'irradiation en lumière visible sous Ar (de haut au bas). Résolution : 2 min/spectre.

La dépendance entre le déplacement de la bande $\nu(\text{OH})$ et la température a été mesurée pour une série d'échantillons Ag@ZX-Bi (Figure IV-17). Les résultats montrent que le décalage de $3,4 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une température de chauffage de 190°C .

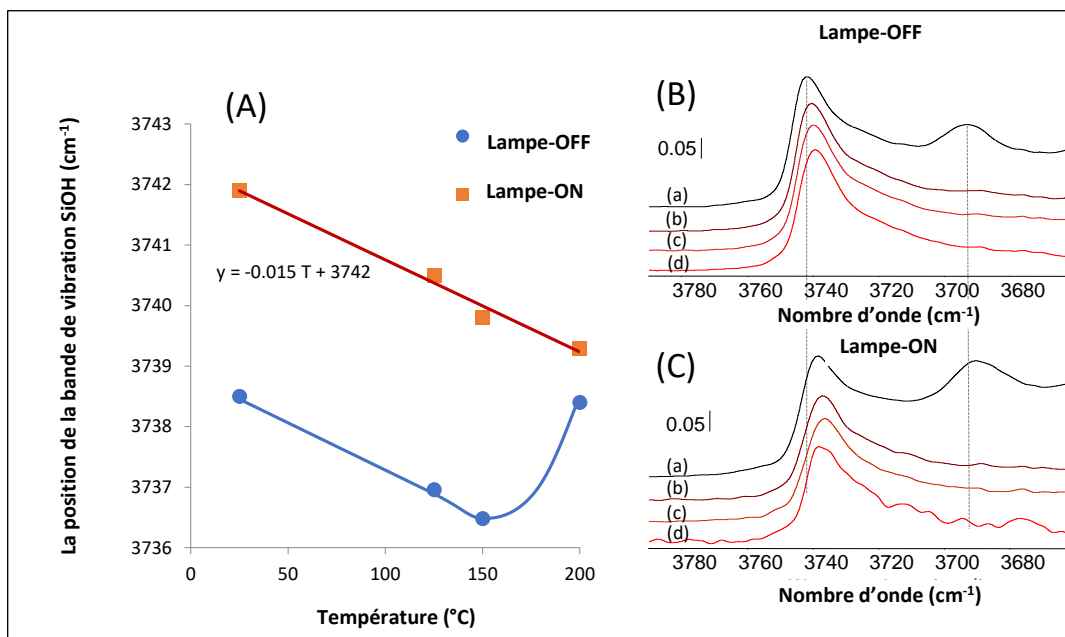


Figure IV-17 : (A) Évolution de la position de la bande de vibration du SiOH isolé dans l'échantillon Ag@ZX-Bi en fonction de la température dans l'obscurité (carré) et sous irradiation visible (cercle). Les figures (B) et (C) présentent les spectres IR correspondants, respectivement, à 25 (a), 120 (b), 150 (c) et 200 °C (d) dans la lampe de vibration du SiOH isolé.

L'analyse HRTEM montre que l'activation de Ag@ZX-Bi à $T \approx 200^\circ\text{C}$ favorise la formation de NPs d'Ag (Figure IV-18), dues à la migration et à l'agrégation de l'argent à la surface externe de la zéolithe. Ceci explique la baisse importante du comportement plasmonique des NPs d'Ag.

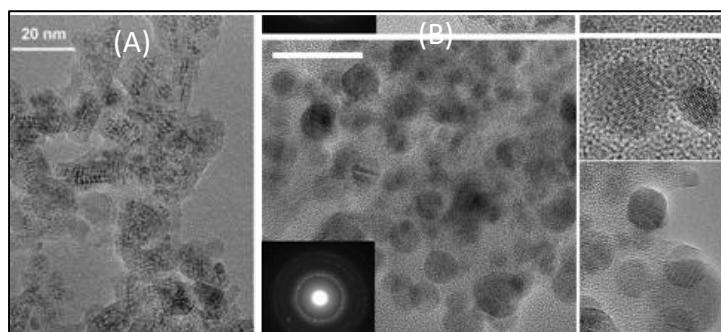


Figure IV-18 : Images HR-TEM de Ag@ZX-Bi avant (A) et après (B) activation à 200°C sous Ar. Les taches sombres correspondent aux particules d'argent. Une migration des quasi-NPs Ag et une agrégation à la surface pour former des AgNPs ($\approx 5\text{nm}$) peuvent être observées après activation.

Conclusion

Une bonne dispersion et un meilleur contrôle des propriétés optiques des clusters d'argents ont été obtenus avec la nouvelle approche basée sur l'utilisation du support photoactif ZX-Bi.

L'ensemble des résultats expérimentaux a révélé que le comportement optique des particules d'argent confinées dépend de la concentration en sites photoactifs initialement introduits dans la zéolithe. L'analyse MET, les résultats de photoluminescence et l'approche de la méthode des éléments limites (BEM) ont montré que le comportement optique unique de l'Ag@ZX-Bi-3 est une conséquence de la formation des agrégats d'argent interconnectés (quasi-nanoparticules d'argent) à travers les canaux de zéolithe à haute teneur en Bi. En effet, des teneurs élevées en Bi favorisent la formation de quasi-nanoparticules d'argent situées dans les cages de sodalite et reliées par les petits clusters d'argent probablement situés dans le prisme 6MR. La simulation des propriétés optiques ainsi que l'analyse de l'échantillon Ag@ZX-Bi-3 par IR *opérando* confirment un comportement plasmonique de cet échantillon, un échauffement local équivalent à 190°C sous irradiation visible a pu être estimé.

Références :

- [1] Lu, Y., & Chen, W. (2012). Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chemical Society Reviews*, 41(9), 3594-3623.
- [2] Chakraborty, I., & Pradeep, T. (2017). Atomically precise clusters of noble metals: emerging link between atoms and nanoparticles. *Chemical reviews*, 117(12), 8208-8271.
- [3] Sakai, N., Nakamura, S., & Tatsuma, T. (2013). Photovoltaic properties of TiO₂ loaded with glutathione-protected silver clusters. *Dalton Transactions*, 42(45), 16162-16165.
- [4] Royon, A., Bourhis, K., Bellec, M., Papon, G., Bousquet, B., Deshayes, Y., ... & Canioni, L. (2010). Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced materials*, 22(46), 5282-5286.
- [5] Yu, Y., Geng, J., Ong, E. Y. X., Chellappan, V., & Tan, Y. N. (2016). Bovine Serum Albumin Protein-Templated Silver Nanocluster (BSA-Ag13): An Effective Singlet Oxygen Generator for Photodynamic Cancer Therapy. *Advanced healthcare materials*, 5(19), 2528-2535.
- [6] Li, J., Dai, Y., Wang, S., Han, C., & Xu, K. (2016). Aptamer-tagged green-and yellow-emitting fluorescent silver nanoclusters for specific tumor cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, 1-8.
- [7] Li, J., Dai, Y., Wang, S., Han, C., & Xu, K. (2016). Aptamer-tagged green-and yellow-emitting fluorescent silver nanoclusters for specific tumor cell imaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, 1-8.
- [8] Yumura, T., Oda, A., Torigoe, H., Itadani, A., Kuroda, Y., Wakasugi, T., & Kobayashi, H. (2014). Combined experimental and computational approaches to elucidate the structures of silver clusters inside the ZSM-5 cavity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), 23874-23887.
- [9] Cavicchioli, M., Varanda, L. C., Massabni, A. C., & Melnikov, P. (2005). Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver (I)-aspartame complex in inert atmosphere. *Materials Letters*, 59(28), 3585-3589.
- [10] Aswathy, B., Avadhani, G. S., Sumithra, I. S., Suji, S., & Sony, G. (2011). Microwave assisted synthesis and UV-Vis spectroscopic studies of silver nanoparticles synthesized using vanillin as a reducing agent. *Journal of Molecular Liquids*, 159(2), 165-169.
- [11] Wani, I. A., Ganguly, A., Ahmed, J., & Ahmad, T. (2011). Silver nanoparticles: ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies. *Materials Letters*, 65(3), 520-522.
- [12] Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., ... & Xia, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical reviews*, 111(6), 3669-3712.
- [13] Jia, H., Zeng, J., Song, W., An, J., & Zhao, B. (2006). Preparation of silver nanoparticles by photo-reduction for surface-enhanced Raman scattering. *Thin Solid Films*, 496(2), 281-287.

- [14] Kshirsagar, P.; Sangaru, S. S.; Malvindi, M. A.; Martiradonna, L.; Cingolani, R.; Pomp, P. P. Synthesis of highly stable silver nanoparticles by photoreduction and their size fractionation by phase transfer method. *Colloids Surf., A* 2011, 392, 264–270.
- [15] Tsuji, T.; Okazaki, Y.; Tsuji, M. Photo-induced morphological conversions of silver nanoparticles prepared using laser ablation in water-enhanced morphological conversions using halogen etching. *J. Photochem. Photobiol., A* 2008, 194, 247–253
- [16] Zaarour, M., El Roz, M., Dong, B., Retoux, R., Aad, R., Cardin, J., ... & Mintova, S. (2014). Photochemical preparation of silver nanoparticles supported on zeolite crystals. *Langmuir*, 30(21), 6250-6256.
- [17] El-Roz, M., Telegeiev, I., Mordvinova, N. E., Lebedev, O. I., Barrier, N., Behilil, A., ... & Valtchev, V. (2018). Uniform generation of sub-nanometer silver clusters in zeolite cages exhibiting high photocatalytic activity under visible light. *ACS applied materials & interfaces*, 10(34), 28702-28708.
- [18] Sales, M. G., Herweyer, L., Opila, E., & McDonnell, S. (2020). MoS₂ impurities: Chemical identification and spatial resolution of bismuth impurities in geological material. *Applied Surface Science*, 508, 145256.
- [19] Lv, C., Chen, G., Zhou, X., Zhang, C., Wang, Z., Zhao, B., & Li, D. (2017). Oxygen-induced Bi⁵⁺-self-doped Bi₄V₂O₁₁ with ap-n homojunction toward promoting the photocatalytic performance. *ACS applied materials & interfaces*, 9(28), 23748-23755.
- [20] Tuzovskaya, I., Bogdanchikova, N., Pestryakov, A., Gurin, V., Simakov, A., & Lunin, V. (2003). Comparison of gold and silver species supported and incorporated into mordenites. *Advances in the Understanding and Application of Catalysts*, 248..
- [21] Pereiro, M., & Baldomir, D. (2007). Structure of small silver clusters and static response to an external electric field. *Physical Review A*, 75(3), 033202..
- [22] Idrobo, J. C., Ögüt, S., & Jellinek, J. (2005). Size dependence of the static polarizabilities and absorption spectra of Ag_n (n= 2–8) clusters. *Physical Review B*, 72(8), 085445.
- [23] Idrobo, J. C., Ögüt, S., Nemeth, K., Jellinek, J., & Ferrando, R. (2007). First-principles isomer-specific absorption spectra of Ag₁₁. *Physical Review B*, 75(23), 233411.
- [24] Yumura, T., Oda, A., Torigoe, H., Itadani, A., Kuroda, Y., Wakasugi, T., & Kobayashi, H. (2014). Combined experimental and computational approaches to elucidate the structures of silver clusters inside the ZSM-5 cavity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(41), 23874-23887.
- [25] Yumura, T., Kumondai, M., Kuroda, Y., Wakasugi, T., & Kobayashi, H. (2017). Utilizing super-atom orbital ideas to understand properties of silver clusters inside ZSM-5 zeolite. *RSC advances*, 7(9), 4950-4959.

- [26] Cuong, N. T., Nguyen, H. M. T., Pham-Ho, M. P., & Nguyen, M. T. (2016). Optical properties of the hydrated charged silver tetramer and silver hexamer encapsulated inside the sodalite cavity of an LTA-type zeolite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(27), 18128-18136.
- [27] Texter, J., Kellerman, R., & Gonsiorowski, T. (1986). Formation of charged silver clusters and their reversible silver ion desorption in zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(10), 2118-2124.
- [28] Concepción-Rosabal, B., Rodríguez-Fuentes, G., Bogdanchikova, N., Bosch, P., Avalos, M., & Lara, V. H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1-3), 249-255. (2005)
- [29] Kellerman, R., & Texter, J. (1979). Optical absorption of silver atoms and silver clusters in zeolite-Y. *The Journal of Chemical Physics*, 70(3), 1562-1563.
- [30] Gachard, E., Belloni, J., & Subramanian, M. A. (1996). Optical and EPR spectroscopic studies of silver clusters in Ag, Na-Y zeolite by γ -irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 6(5), 867-870.
- [31] Shin, H. S., Choi, H. C., Jung, Y., Kim, S. B., Song, H. J., & Shin, H. J. (2004). Chemical and size effects of nanocomposites of silver and polyvinyl pyrrolidone determined by X-ray photoemission spectroscopy. *Chemical physics letters*, 383(3-4), 418-422.
- [32] Bai, Z., Fujii, M., Hasegawa, T., Imakita, K., Miwa, Y., Mizuhata, M., & Hayashi, S. (2011). Effect of doping concentration on broadband near-infrared emission of Bi doped zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, 145(1-3), 21-25.
- [33] Schoonheydt, R. A. (1984). Spectroscopy and chemistry of transition metal complexes in intracrystalline environments. *Journal of molecular catalysis*, 27(1-2), 111-122.
- [34] Seifert, R., Rytz, R., & Calzaferri, G. (2000). Colors of Ag⁺-exchanged zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(32), 7473-7483.
- [35] Seifert, R., Kunzmann, A., & Calzaferri, G. (1998). The Yellow Color of Silver-Containing Zeolite A. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(11), 1521-1524.
- [36] Pavlovskaya, G. E., Horton-Garcia, C. F., Dybowski, C., Corbin, D. R., & Meersmann, T. (2004). Metallic clusters and color changes in silver-exchanged zeolites: ¹⁰⁹Ag solid state NMR and optical studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(5), 1584-1589.
- [37] Altantzis, T., Coutino-Gonzalez, E., Baekelant, W., Martinez, G. T., Abakumov, A. M., Tendeloo, G. V., ... & Hofkens, J. (2016). Direct observation of luminescent silver clusters confined in faujasite zeolites. *ACS nano*, 10(8), 7604-7611.

- [38] Gurin, V. S., Bogdanchikova, N. E., & Petranovskii, V. P. (2000). Few-atomic silver clusters in zeolites: Ab initio MO LCAO calculation and optical spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(51), 12105-12110.
- [39] Fonseca, A. M., & Neves, I. C. (2013). Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous and mesoporous materials*, *181*, 83-87.
- [40] Fenwick, O., Coutiño-Gonzalez, E., Richard, F., Bonacchi, S., Baekelant, W., de Vos, D., ... & Samorì, P. (2020). X-Ray-Induced Growth Dynamics of Luminescent Silver Clusters in Zeolites. *Small*, *16*(26), 2002063.
- [41] Hadjiivanov, K. I., & Vayssilov, G. N. (2002). Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule.
- [42] Góra-Marek, K., Tarach, K. A., Piwowarska, Z., Łaniecki, M., & Chmielarz, L. (2016). Ag-loaded zeolites Y and USY as catalysts for selective ammonia oxidation. *Catalysis Science & Technology*, *6*(6), 1651-1660.
- [43] Hamoud, H. I., Lafjah, M., Douma, F., Lebedev, O. I., Djafri, F., Valchev, V., ... & El-Roz, M. (2019). Photo-assisted SCR over highly dispersed silver sub-nanoparticles in zeolite under visible light: An Operando FTIR study. *Solar Energy*, *189*, 244-253.
- [44] Treguer, M., Rocco, F., Lelong, G., Le Nestour, A., Cardinal, T., Maali, A., & Lounis, B. (2005). Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles. *Solid State Sciences*, *7*(7), 812-818.
- [45] De Cremer, G., Antoku, Y., Roeffaers, M. B., Sliwa, M., Van Noyen, J., Smout, S., ... & Vosch, T. (2008). Photoactivation of Silver-Exchanged Zeolite A. *Angewandte Chemie*, *120*(15), 2855-2858.
- [46] Aghakhani, S., Grandjean, D., Baekelant, W., Coutiño-Gonzalez, E., Fron, E., Kvashnina, K., ... & Lievens, P. (2018). Atomic scale reversible opto-structural switching of few atom luminescent silver clusters confined in LTA zeolites. *Nanoscale*, *10*(24), 11467-11476.
- [47] Beck, K., Pfeifer, H., & Staudte, B. (1993). Assignment of novel bands observed in the near infrared spectra of shallow-bed treated HY and H-ZSM-5 zeolites. *Microporous Materials*, *2*(1), 1-6.
- [48] De Cremer, G., Coutiño-Gonzalez, E., Roeffaers, M. B., Moens, B., Ollevier, J., Van der Auweraer, M., ... & Vosch, T. (2009). Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(8), 3049-3056.
- [49] Grandjean, D., Coutiño-Gonzalez, E., Cuong, N. T., Fron, E., Baekelant, W., Aghakhani, S., ... & Lievens, P. (2018). Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites. *Science*, *361*(6403), 686-690.
- [50] Besteiro, L. V., Kong, X. T., Wang, Z., Hartland, G., & Govorov, A. O. *ACS Photonics* 2017, *4*, 2759–2781.

- [51] Leenheer, A. J., Narang, P., Lewis, N. S., & Atwater, H. A. (2014). Solar energy conversion via hot electron internal photoemission in metallic nanostructures: efficiency estimates. *Journal of Applied Physics*, *115*(13), 134301.
- [52] Kamarudheen, R., Castellanos, G. W., Kamp, L. P., Clercx, H. J., & Baldi, A. (2018). Quantifying photothermal and hot charge carrier effects in plasmon-driven nanoparticle syntheses. *ACS nano*, *12*(8), 8447-8455.
- [53] Sarhan, R. M., Koopman, W., Schuetz, R., Schmid, T., Liebig, F., Koetz, J., & Bargheer, M. (2019). The importance of plasmonic heating for the plasmon-driven photodimerization of 4-nitrothiophenol. *Scientific reports*, *9*(1), 1-8.
- [54] Mascaretti, L., & Naldoni, A. (2020). Hot electron and thermal effects in plasmonic photocatalysis. *Journal of Applied Physics*, *128*(4), 041101.
- [55] Dubi, Y., Un, I. W., & Sivan, Y. (2020). Thermal effects—an alternative mechanism for plasmon-assisted photocatalysis. *Chemical science*, *11*(19), 5017-5027.
- [56] Govorov, A. O., & Richardson, H. H. (2007). Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today*, *2*(1), 30-38.
- [57] Baffou, G., Quidant, R., & Girard, C. (2009). Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters*, *94*(15), 153109.
- [58] Govorov, A. O., Zhang, W., Skeini, T., Richardson, H., Lee, J., & Kotov, N. A. (2006). Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*, *1*(1), 84-90.
- [59] Carlson, M. T., Khan, A., & Richardson, H. H. (2011). Local temperature determination of optically excited nanoparticles and nanodots. *Nano letters*, *11*(3), 1061-1069.
- [60] Qiu, J., Wu, Y. C., Wang, Y. C., Engelhard, M. H., McElwee-White, L., & Wei, W. D. (2013). Surface plasmon mediated chemical solution deposition of gold nanoparticles on a nanostructured silver surface at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(1), 38-41.
- [61] Richardson, H. H., Hickman, Z. N., Govorov, A. O., Thomas, A. C., Zhang, W., & Kordesch, M. E. (2006). Thermo-optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting. *Nano letters*, *6*(4), 783-788.
- [62] Lee, J., Govorov, A. O., & Kotov, N. A. (2005). Nanoparticle assemblies with molecular springs: A nanoscale thermometer. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(45), 7439-7442.

[63] Wang, C., Ranasingha, O., Natesakhawat, S., Ohodnicki, P. R., Andio, M., Lewis, J. P., & Matranga, C. (2013). Visible light plasmonic heating of Au–ZnO for the catalytic reduction of CO₂. *Nanoscale*, 5(15), 6968-6974.

[64] Golubev, A. A., Khlebtsov, B. N., Rodriguez, R. D., Chen, Y., & Zahn, D. R. (2018). Plasmonic heating plays a dominant role in the plasmon-induced photocatalytic reduction of 4-nitrobenzenethiol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(10), 5657-5663.

[65] Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrin, M., Bazin, P., Traver, A., & Thibault-Starzyk, F. (2020). Probing the acid sites of zeolites with pyridine: Quantitative AGIR measurements of the molar absorption coefficients. *Journal of Catalysis*, 385, 52-60.

CHAPITRE V :

Activité photocatalytique : Photo-oxydation du Méthanol

Introduction

L'efficacité globale d'un photocatalyseur dépend fortement de ses propriétés optiques et électroniques. Par conséquent, un bon photocatalyseur devrait idéalement avoir i) une réponse rapide dans le domaine de la lumière visible pour une utilisation maximale de la lumière solaire, ii) une diffusion efficace d'électrons et de trous photogénérés vers la surface et iii) un transfert efficace de charge vers les réactifs.

L'application des semi-conducteurs en photocatalyse a connu un grand essor depuis une décennie. Cependant, la majorité des photocatalyseurs actuellement utilisés sont à base de TiO_2 qui, malgré leur prix abordable, ils sont peu efficaces sous lumière visible. Dernièrement, les clusters et les nanoparticules de métaux nobles, tels que l'or (Au) et l'argent (Ag), ont été de plus en plus explorées comme matériaux alternatifs.¹ Plus spécifiquement, les NPs plasmoniques d'Ag ont attiré beaucoup d'attention dû à leurs champs électromagnétiques plus puissants que les autres métaux plasmoniques (Au et Cu).²⁻⁴ De plus, la réduction de la taille des NPs d'Ag à un niveau atomique peut maximiser la fraction de sites actifs accessibles aux réactifs. Néanmoins, en raison de l'énergie de surface élevée des agrégats métalliques, il est toujours difficile de maintenir une dispersion élevée car elles sont susceptibles de s'agglomérer.^{5,6} Les matériaux zéolitiques avec leur système régulier de pores et de cavités peuvent fournir un environnement d'accueil unique pour la construction des clusters métalliques, comment nous avons pu montrer dans le chapitre précédent. Cependant, les clusters supportés par la zéolithe souffrent fréquemment d'un frittage à des températures relativement élevées, qui se manifeste par la migration et l'agglomération d'espèces métalliques sur la surface externe de la zéolithe. Récemment, Monpezat et al.⁷ (2019) ont quantifié le processus de frittage et ont découvert que les micropores ne peuvent empêcher que la migration et la coalescence des particules d'argent d'un diamètre $> 0,5$ nm. De plus, une grande partie des nanoparticules d'argent (plus de 85 %) est soumise à un frittage via le processus de maturation

d'Ostwald qui commence vers 373 K et devient important à 473 K. De manière générale, les performances photocatalytiques dépendent fortement de la taille des nanoparticules métalliques lorsqu'elles sont utilisées comme co-catalyseur. Cependant, il n'est pas possible de tirer une conclusion générale sur l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction de la taille des espèces métalliques. Dans certaines réactions, les atomes isolés et les clusters sont plus actifs que les nanoparticules,⁸⁻⁹ alors qu'il existe également des études où les nanoparticules sont plus réactives que les clusters.^{10,11} Par exemple, Santillan et al.¹² (2020) ont montré que les atomes détachés et les petits agrégats d'argent contenant peu d'atomes (0,1-1,5 nm) présentaient une activité plus élevée dans la photodégradation du bleu de méthylène par rapport aux plus grosses particules (250-300 atomes). En revanche, Li et al.¹³ (2017) ont montré que les hétérostructures Ag@SiO₂/Pt avec des NPs d'Ag dans une plage de taille intermédiaire de (25-50 nm) présentaient des performances photocatalytiques quatre fois plus grandes que pour les plus petites NPs (diamètre ≤ 12 nm). En effet, lorsque la taille d'Ag est dans la gamme (25-50 nm), les photons incidents génèrent des champs locaux intenses. Cependant, lorsque la taille des particules est inférieure à 12 nm, la section d'absorption efficace diminue, minimisant l'amélioration du champ local et réduisant l'activité photocatalytique.

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution, durant la réaction, de l'activité photocatalytique et de la stabilité des clusters d'Ag supportés sur la zéolithe (Ag@ZX-Bi-3). L'oxydation photocatalytique du méthanol à température ambiante sous irradiation visible a été choisie comme réaction modèle. L'activité photocatalytique a été étudiée sous lumière visible et sous différentes conditions réactionnelles. L'effet de la pré-activation thermique du Ag@ZX-Bi est également investigué. La relation entre l'activité photocatalytique et l'évolution de la taille des espèces d'argent durant la réaction ainsi que le mécanisme réactionnel seront également mis en évidence.

I. Choix des conditions opératoires

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le matériau Ag@ZX-Bi a été préparé avec succès avec des propriétés optiques uniques et un comportement plasmonique particulier conduisant à un échauffement local équivalent à 190°C sous irradiation visible. L'ensemble de l'analyse a montré la formation de clusters d'argent interconnectés (quasi-nanoparticules d'argent) à travers des canaux de la structure faujasite X. En raison de ces nouvelles propriétés structurales, électroniques et optiques d'Ag@ZX-Bi, l'échantillon a été sélectionné pour être testé comme photocatalyseur. L'oxydation photocatalytique du méthanol à 25 °C (RT) sous irradiation à la lumière visible a été choisie comme réaction modèle de la dégradation des composés organiques volatils.

I.1. Impact du processus d'activation sur la photo-oxydation du méthanol

Afin de déterminer les conditions opératoires optimales, l'effet de la température d'activation sur l'activité photocatalytique de Ag@ZX-Bi-3 (nommé par la suite Ag@ZX-Bi) a été initialement étudié dans des conditions de débit constant (25 cc.min⁻¹) en présence de 10350 ppm (~1%) de méthanol (MeOH) sous irradiation visible. Les tests catalytiques ont été effectués sur des échantillons non activés (tels que préparés) ou thermiquement activés (in-situ) à 120 ou 200 °C sous argon, nommés respectivement Ag@ZX-Bi_NA, Ag@ZX-Bi_120 et Ag@ZX-Bi_200. La figure V-1 illustre l'influence de la température de l'activation du photocatalyseur sur la photoconversion du méthanol (exprimées en mmol.g⁻¹.cm⁻²). Malgré sa propriété plasmonique, les résultats indiquent que l'échantillon Ag@ZX-Bi_NA est très peu actif pour la photooxydation du méthanol (conversion totale= 5,94 mmol.g⁻¹.cm⁻² après 720 min d'irradiation ; 2,7 % de conversion MeOH à t = 720 min). Cependant, une fois préactivé à 120°C sous argon (Ag@ZX-Bi-120), la conversion du méthanol augmente rapidement au cours du temps puis diminue avant d'atteindre un palier (état stationnaire) après 5 heures de réaction. La conversion du méthanol devient plus importante en augmentant encore la température de

l'activation de 120°C à 200°C. La meilleure activité est obtenue pour une température de 200 °C où Ag@ZX-Bi_200 a montré une conversion de 3,58 mmol.g⁻¹.cm⁻² après seulement 20 min d'irradiation (la conversion est autour de 56%). Toutefois, Ag@ZX-Bi_200 a soumis à un léger processus de désactivation avant d'atteindre l'état d'équilibre, déduit du changement de pente de la courbe de conversion et de la diminution de la quantité de méthanol convertie (Figure V-1-Insérée). Après 12 heures de réaction (720 min), la conversion s'est avérée être stationnaire et d'environ 49,6 mmol.g⁻¹.cm⁻² (Figure V-1), et la conversion du méthanol s'est stabilisée à 20 % (insérée à la Figure V-1). Un examen préliminaire de ces résultats suggère que les clusters d'argent interconnectés (~ 1 nm de diamètre) de Ag@ZX-Bi_NA sont peu actifs pour la photo-oxydation du MeOH, alors qu'ils deviennent actifs après une activation in-situ à 200 °C, ce qui induit probablement des changements significatifs dans la nature des sites actifs.

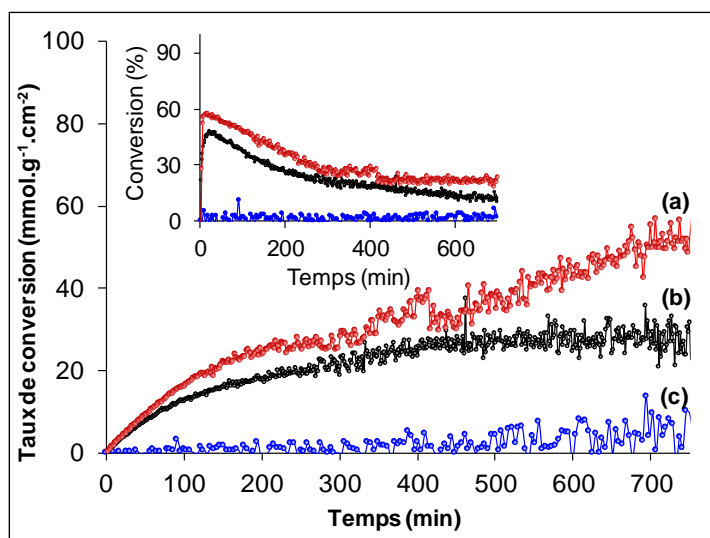


Figure V-1 : Effet de la température d'activation sur l'activité photocatalytique de Ag@ZX-Bi : (a) Ag@ZX-Bi_200, (b) Ag@ZX-Bi_120 et Ag@ZX-Bi_NA. Condition de la réaction : [MeOH] = 10350 ppm (~ 1%); 20% O₂/Ar; Débit total = 25 cm³/min; m_{catalyseur} = 20 mg ; Lampe Xe λ> filtre 390 nm et irradiance ≈ 71 mW/cm². t=0 min correspond au début d'irradiation. Conditions d'activation : à T= 120 ou 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité puis 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min.

En raison de la désactivation de Ag@ZX-Bi_200 en présence d'une concentration élevée de méthanol (10350 ppm, ~1%), la réaction a été réalisée à une concentration relativement plus

faible correspondante à 2100 ppm en MeOH. La figure V-3 représente l'évolution de la conversion en fonction du temps en comparaison avec celle obtenue à une concentration de 10350 ppm. Les résultats montrent qu'en diminuant la concentration de méthanol de 10350 à 2100 ppm, une conversion stable de 81% est observée sans aucune désactivation significative (Figure V-2). Ceci est confirmé par la disparition rapide de la bande IR du méthanol ($1038\text{-}1026\text{ cm}^{-1}$) de la phase gazeuse après 2 min d'irradiation et la formation simultanée du CO_2 à $2395\text{-}2182\text{ cm}^{-1}$ (figure V-3). Il est à noter que la conversion totale du MeOH ne peut pas atteindre 100 %, puisqu'une partie de la surface de la pastille (environ ~ 20 %) n'est pas éclairée dû à l'abri causé par le support métallique utilisé.

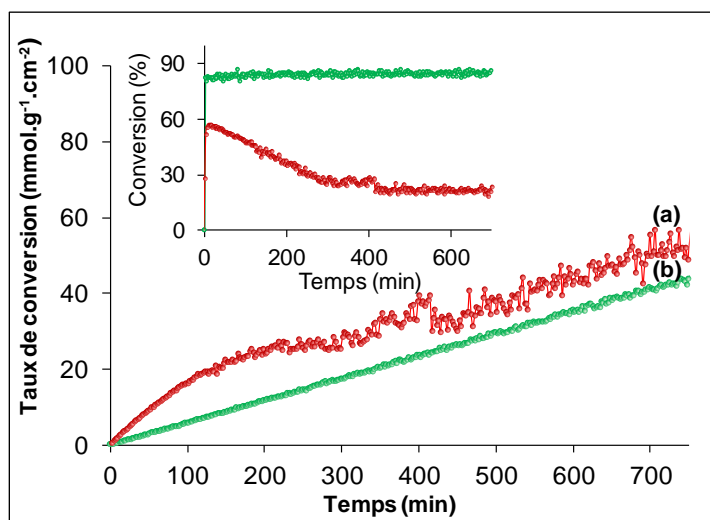


Figure IV-2 : Effet de la concentration initiale en méthanol sur l'activité photocatalytique de Ag@ZX-Bi₂₀₀°C: (a) [MeOH] = 10350 ppm (~ 1%) et (b) [MeOH] = 2100 ppm (~ 0.2%); Condition de la réaction : 20% O₂/Ar; Débit total = 25 cm³/min; m_{catalyseur} = 20 mg ; Lampe Xe λ> filtre 390 nm et irradiance ≈ 71 mW/cm². t=0 min correspond au début d'irradiation.

L'analyse de la phase gaz montre que quelle que soit la concentration initiale du MeOH, le CO_2 (identifié par sa bande IR à $2395\text{-}2182\text{ cm}^{-1}$) reste le seul produit détecté (Figure V-3), même après 12 h d'irradiation continue, indiquant que la concentration initiale en MeOH n'affecte pas la sélectivité de la réaction. Ceci est en contradiction avec l'effet de la concentration de méthanol sur la sélectivité de la réaction une fois le TiO_2 P25 est utilisé comme photocatalyseur

(voir référence 14). Dans le cas du semi-conducteur, la sélectivité dépend du niveau de couverture de la surface par le MeOH chimisorbé en tant que groupes méthoxy de surface. Cette différence indique un mode d'action différent des photocatalyseurs plasmoniques. En plus de sa faible sélectivité, le TiO_2 présente d'autres inconvénients tels que : faible surface spécifique, mauvaise adsorption, absorption dans le domaine UV et recombinaison rapide de charge e^-/h^+ . Ces inconvénients limitent l'application de TiO_2 en photocatalyse au profit du système proposé dans ce travail.

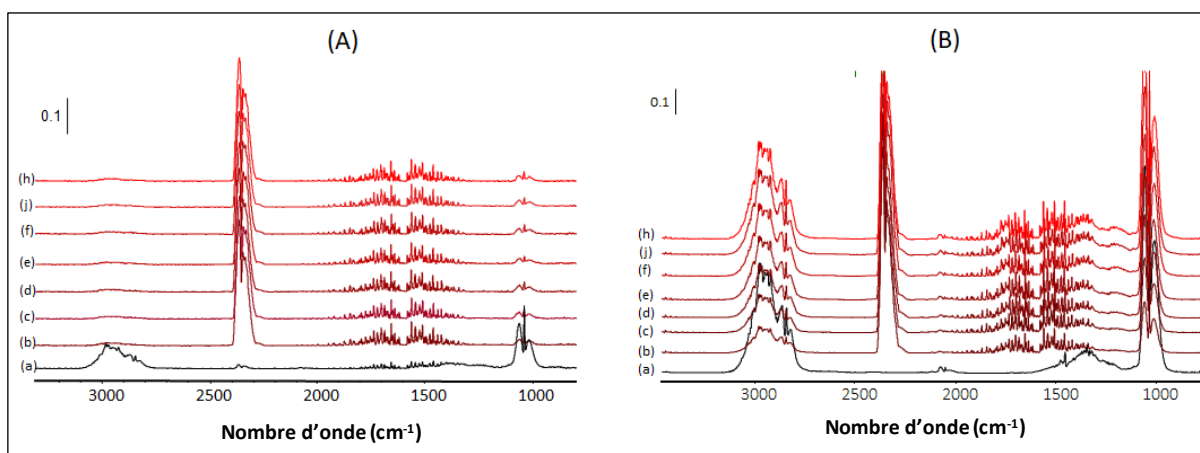


Figure V-3 : Spectres IR de la phase gaz lors de la photooxydation de (A) 2100 ppm et (B) 10350 ppm du méthanol sur Ag@ZX-Bi avant (a) et après 2 (b), 4 (c), 6 (d), 8 (e), 10 (f), 12 (j) et 14 h (h) d'irradiation en lumière visible à 25°C. Les spectres montrent l'apparition d'une nouvelle bande entre 2500 et 2100 cm^{-1} caractéristiques du CO_2 . Conditions de la réaction : 20 % O_2/Ar ; Lampe Xe ($\lambda > 390 \text{ nm}$); irradiance = 71 mW/cm^2 ; débit total = 25 cm^3/min ; $m_{\text{cat}}=20 \text{ mg}$.

II.3. Impact du temps de vieillissement du photocatalyseur

L'effet du temps de vieillissement du photocatalyseur Ag@ZX-Bi sur la performance photocatalytique a été étudié sur des échantillons Ag@ZX-Bi frais et vieillis pendant 3 et 12 mois, respectivement, et préactivé à 200°C (Figure V-4). Les résultats montrent que la conversion du méthanol diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement de 3 à 12 mois. Le taux de conversion calculé après 180 min (3 h) d'irradiation s'est avéré être de 24,7 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'échantillon frais, tandis que des valeurs plus faibles ont été obtenues pour Ag@ZX-Bi_200 âgé respectivement pendant 3 mois (6,9 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) et 12 mois (2,3 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) (Figure V-4). Il est bien de noter qu'après 12 mois de temps de vieillissement, l'échantillon

Ag@ZX-Bi_200 a toujours montré une activité similaire à celle observée pour le TiO₂ P25 commercial, ce qui en fait un candidat potentiel en dégradation photocatalytique des composés organiques volatils.

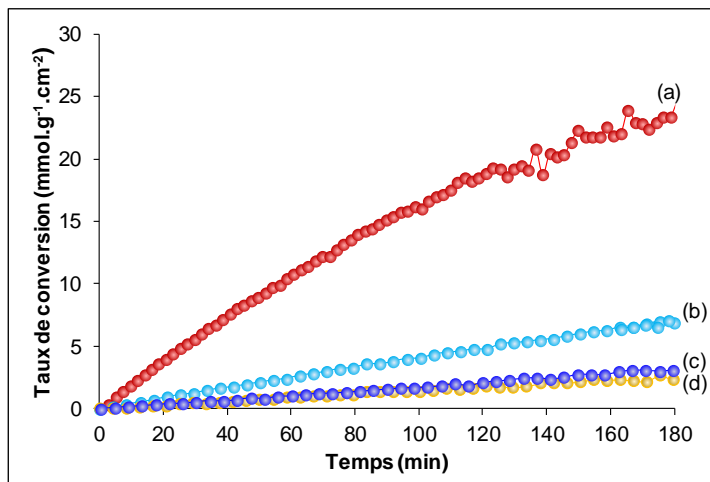


Figure IV-4 : Evolution de la conversion du méthanol en fonction du temps d'irradiation sur Ag@ZX-Bi_200 (a) frais et vieilli pendant (b) 3 et (d) 12 mois et (c) TiO₂ P25. Conditions de la réaction : [MeOH] = 10350 ppm, 20 % O₂/Ar ; m_{catalyseur} = 20 mg; Lampe Xe avec filtre passe haut ($\lambda > 390\text{nm}$) ; irradiance = 71 mW/cm²; Débit total = 25 cm³/min. Catalyseur activé à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min.

Compte tenu de ces résultats et pour mieux comprendre le processus de désactivation, les tests catalytiques des sections suivantes ont été réalisés en présence de 10350 ppm (~1%) de méthanol et sur des échantillons fraîchement préparés et activés *in-situ* à 200 °C sous Argon. Des autres échantillons ont été également préparés, par un simple échange ionique de ZX-Bi par Ag⁺, et suivi (IE-Ag@ZX-Bi_200) ou non (IE-Ag@ZX-Bi_NA) d'une activation *in-situ* sous argon à 200 °C (Figure V-5 et Figure V-6, A). Contrairement à l'échantillon IE-Ag@ZX-Bi_NA qui est inactif, l'échantillon IE-Ag@ZX-Bi_200 montre des tendances similaires à celles d'Ag@ZX-Bi_200 avec cependant une activité 1,5 fois plus faible en photooxydation du MeOH. Ceci montre que quelle que soit la méthode de préparation d'Ag@ZX-Bi, les échantillons préparés par un simple échange ionique ou par la méthode *in-situ* et activés à 200 °C sous argon sont actifs en photooxydation du méthanol, confirmant la formation des mêmes sites actifs, cependant, avec des proportions différentes. Ainsi, il est possible que le traitement

thermique de l'échantillon IE-Ag@ZX-Bi à 200 °C favorise et accélère la réduction des cations d'argent en présence de $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ via un processus thermo-électrochimique (voir chapitre IV). La réduction d' Ag^+ par traitement thermique à 185 °C en présence d'agent réducteur sous atmosphère inerte a déjà été rapportée dans la littérature¹⁵. L'activité plus élevée d'Ag@ZX-Bi_200 par rapport à IE-Ag@ZX-Bi_200 est probablement liée à une dispersion plus élevée et à une granulométrie plus faible des nanoparticules d'argent formées après activation. Contrairement aux photocatalyseurs à base d'Ag, l'activité de TiO_2 -P25 n'est pas affectée par le traitement thermique (Figure V-5).

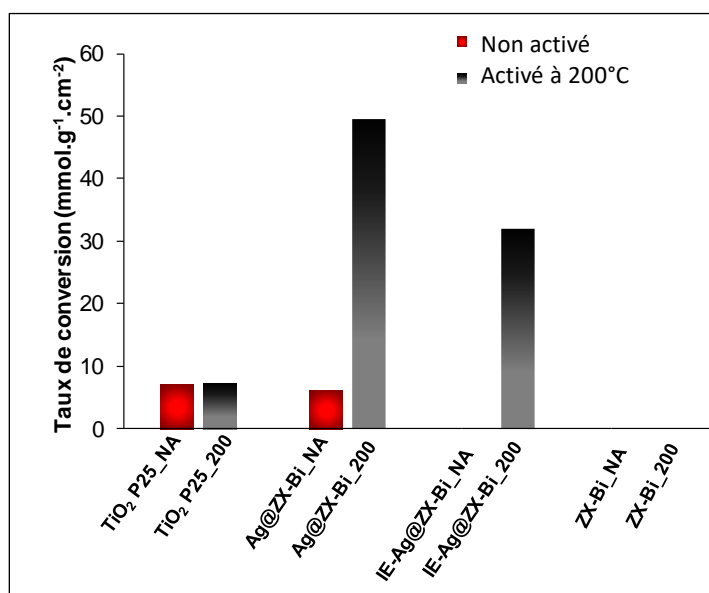


Figure V-5 : Taux de conversion du méthanol (en mmol par gramme de catalyseur par cm² de surface irradiée) après 720 min (12h) de réaction. Conditions de réaction : $[\text{MeOH}] = 10350$ ppm (1%) dans 20% O_2/Ar ; $m_{\text{catalyseur}} = 20$ mg; Lampe Xe avec un filtre ($\lambda > 390\text{nm}$) ; irradiance = 71 mW/cm^2 ; Débit total = $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Catalyseurs activés à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min d'irradiation visible.

Comme on peut le voir sur les figures V-6, l'activité après 720 min (~12h) de réaction peut être classée comme suivant : Ag@ZX-Bi_{200} ($49,60 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) > IE-Ag@ZX-Bi_{200} ($31,90 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) > $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($7,18 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) >>> ZX-Bi_{200} (pas d'activité). Il est important de mentionner que le CO_2 produit sur Ag@ZX-Bi_{200} , IE-Ag@ZX-Bi_{200} et TiO_2 P25 suivent idéalement le même profil que la conversion du MeOH (Figure V-7). Comme

prévu, le parent ZX-Bi_200 n'est pas actif, et aucun CO₂ n'a été détecté dans le gaz de sortie de cet échantillon (Figure V-7).

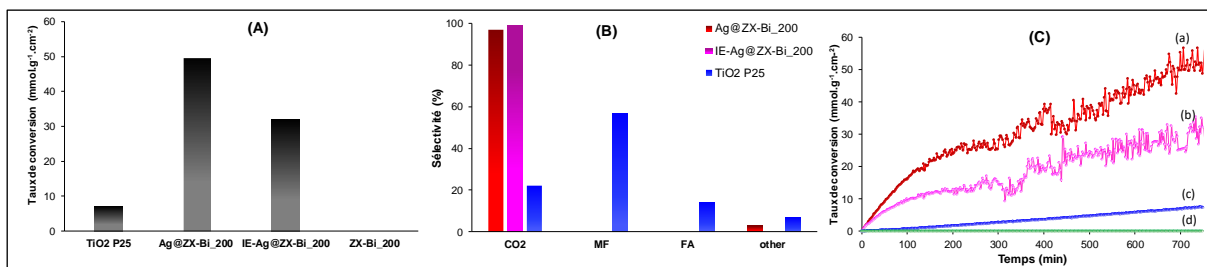


Figure V-6 : (A) Conversion du méthanol (en mmol par gramme de catalyseur par cm² de surface irradiée) et (B) sélectivité de la réaction (%) calculée à l'état stationnaire après 720 min (~12h) de réaction et (C) évolution de la conversion du méthanol par rapport au temps d'irradiation sur les échantillons (a) Ag@ZX-Bi_200, (b) IE-Ag@ZX-Bi_200, (c) TiO₂-P25, et (d) ZX-Bi_200. Conditions : Catalyseurs activés à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min d'irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min. [MeOH] = 10350 ppm (~ 1 %) ; 20 %O₂/Ar ; Débit total = 25 cm³/min ; Lampe Xe λ>390 nm irradiance ≈ 71 mW/cm².

Ce résultat confirme que les espèces d'argent dans la matrice ZX-Bi sont les acteurs majeurs dans l'activité photocatalytique des échantillons Ag@ZX-Bi. En revanche, des variations très intéressantes de la sélectivité du catalyseur ont été observées lors de la photooxydation du méthanol pour Ag@ZX-Bi_200 et IE-Ag@ZX-Bi_200 par rapport au TiO₂ P25 (Figure V-6 (B)). Pour Ag@ZX-Bi et IE-Ag@ZX-Bi_200 le produit majoritaire est le CO₂ (> 97 %). Au contraire, le TiO₂ a montré une faible sélectivité vis-à-vis le CO₂ (22 %).

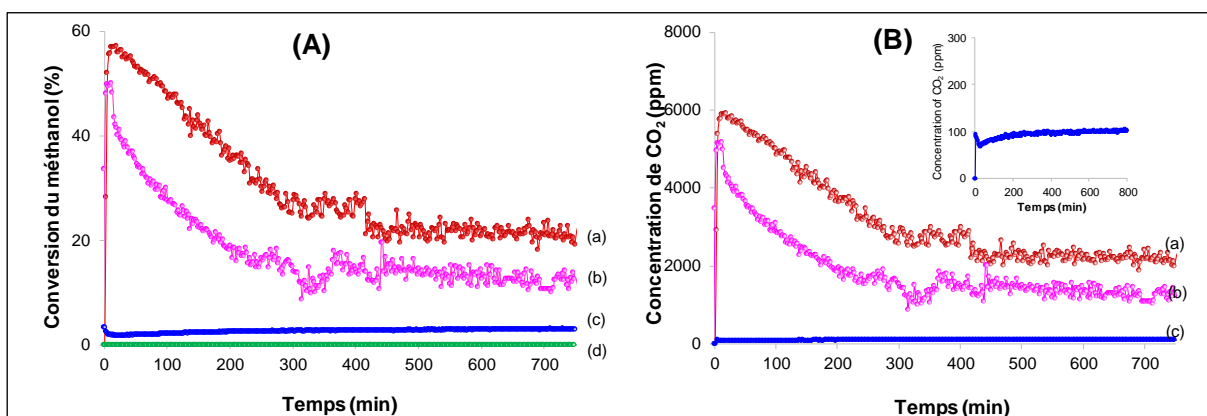


Figure V-7 : Évolution de (A) : la conversion du méthanol (en %) et (B) : la concentration en CO₂ (en ppm) en fonction du temps d'irradiation sur Ag@ZX-Bi_200, IE-Ag@ZX-Bi_200, ZX-Bi_200 et TiO₂ P25. Catalyseurs activés à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min. condition réactionnelle : [MeOH] = 10350 ppm (~ 1 %) (pour A et B) ; 20 %O₂/Ar ; Débit total = 25 cm³/min ; Lampe Xe λ>390 nm, irradiance ≈ 71 mW/cm².

D'autres produits ont également été détectés dans le gaz de sortie de P25 (Figure 8(A-C)) et attribués à la transformation ultérieure du méthanol en formiate de méthyle (~ 57 %), formaldéhyde (~ 14 %) et autres produits (~ 7 %). D'après la littérature, la principale voie de photooxydation du méthanol sur TiO₂ passe par la chimisorption de MeOH en tant qu'espèce méthoxy de surface, puis leur oxydation en formiate et enfin en CO₂.^{16,17} Une voie parallèle est la formation de formiate de méthyle, en tant qu'espèce secondaire, à partir des groupes formiate et méthoxy adsorbés. A forte concentration de MeOH (10350 ppm, 1 %), la formation de formiate de méthyle, en tant que produit secondaire, est favorisée par une couverture de surface élevée par les espèces méthoxy. Ceci explique la forte influence de la concentration en méthanol sur la sélectivité de la réaction lorsque le TiO₂ P25 est utilisé comme photocatalyseur.

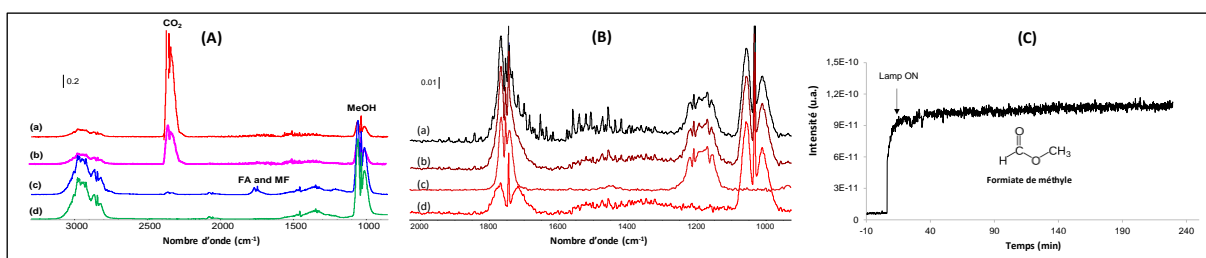


Figure V-8 : A) Les spectres IR de la phase gazeuse à l'état d'équilibre de (a) Ag@ZX-Bi_200, (b) IE-Ag@ZX-Bi_200, (c) TiO₂ P25 et (d) ZX-Bi_200. B) Déconvolution du spectre IR de la phase gazeuse, à l'état d'équilibre, lors de la photooxydation du méthanol sur TiO₂-P25 (a) avant soustraction et après soustraction proportionnelle de (b) eau, (c) eau et formaldéhyde, et (d) bandes de vibration de l'eau et du formiate de méthyle, respectivement. C) Évolution du signal de spectroscopie de masse du formiate de méthyle ($m/z = 60$) lors de la photooxydation du méthanol sur TiO₂-P25. Conditions de réaction : [MeOH] = 10350 ppm dans 20 % O₂/Ar ; $m_{\text{catalyseur}} = 20$ mg Lampe Xe avec filtre passe haut ($\lambda > 390$ nm) ; irradiance = 71 mW/cm² ; Débit total = 25 cm³/min. Catalyseurs activés à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min.

D'après les résultats obtenus, Ag@ZX-Bi_200 est un candidat prometteur pour la photooxydation du MeOH par rapport au TiO₂ P25 en raison de sa forte activité catalytique (49,60 mmol.g⁻¹.cm⁻² vs. 7,18 mmol.g⁻¹.cm⁻² pour TiO₂), mais surtout sa sélectivité vis à vis de le CO₂ (>97 % de sélectivité en CO₂ contre 22% pour le TiO₂ P25). Un autre avantage de l'utilisation d'Ag@ZX-Bi_200 comme photocatalyseur est que la sélectivité de la réaction était indépendante de la concentration initiale en MeOH, contrairement au TiO₂ P25. Cependant, la désactivation de ce catalyseur au cours de la réaction reste le défi qui entrave son utilisation à

long terme. Comprendre la désactivation des catalyseurs est la première étape pour le développement de catalyseurs plus résistants et/ou de stratégies de régénération efficaces. Pour cette raison, dans la section suivante, nous présentons des analyses et des caractérisations plus approfondies pour mieux comprendre la désactivation du catalyseur lors de la photooxydation du méthanol.

IV. Discussion des processus intervenant dans la désactivation de l'Ag@ZX-Bi_200

L'analyse *IR Operando* de l'échantillon Ag@ZX-Bi_200 a permis d'éclairer l'évolution des espèces de surface au cours de la réaction. Les résultats sont illustrés sur la figure V-9. Après adsorption de MeOH (spectre a), de nouvelles bandes sont apparues à 2952-2838 et 1450 cm^{-1} dues aux fortes vibrations asymétriques, symétriques et de déformation des liaisons C-H des espèces méthoxy, respectivement. Les bandes situées à environ 2989 et 1476 cm^{-1} pourraient être attribuées aux vibrations et torsions des molécules de méthanol faiblement adsorbées à la surface du catalyseur via des interactions de liaison hydrogène.¹⁷ La bande à 1630 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de l'eau zéolitique. Une fois la lampe est allumée (spectres b-d), on observe une disparition rapide du méthanol adsorbé dans les 10 premières minutes de la réaction, accompagnée de la régénération des groupements hydroxyles Si-OH, et -Si-OH-Al dans la région entre 3750 et 3500 cm^{-1} .¹⁸

Il est à noter que la bande observée à 2400-2280 cm^{-1} dans les 10 premières minutes est due à la présence du CO_2 adsorbé sur la surface, produit en phase gaz à forte concentration. Des nouvelles bandes sont apparues à 1712 cm^{-1} et 1374 cm^{-1} durant les premières minutes d'irradiation, qui sont probablement attribuées à l'acide formique adsorbé (ou formiate de méthyle) comme espèce intermédiaire de surface. Cependant, ces bandes sont totalement disparues après 4 minutes de réaction, suggérant la décomposition rapide de l'acide formique (ou formiate de méthyle) en CO_2 , où aucun acide formique, formaldéhyde, formiate de méthyle et/ou CO n'est détecté comme produit finale. Il semble difficile de détecter d'autres

intermédiaires lors de la photooxydation du méthanol sur le catalyseur Ag@ZX-Bi_200. Ceci est soit lié à la formation/consommation rapide d'intermédiaires, soit au fait que la réaction a lieu en phase gaz et non pas à la surface du catalyseur. Cette dernière hypothèse est étayée par le fait que la sélectivité de la réaction était indépendante de la concentration en MeOH.

Cette réaction entraîne malheureusement un changement incontrôlable de la ligne de base. Ceci provient probablement de la formation des particules d'argent de grande taille durant la réaction qui couvrent la surface externe de la zéolithe diminuant sa transparence vis-à-vis IR, ainsi les effets de diffusion de la lumière incidente (effets de diffusion de Mie), rendant l'analyse de la surface plus complexe.¹⁹

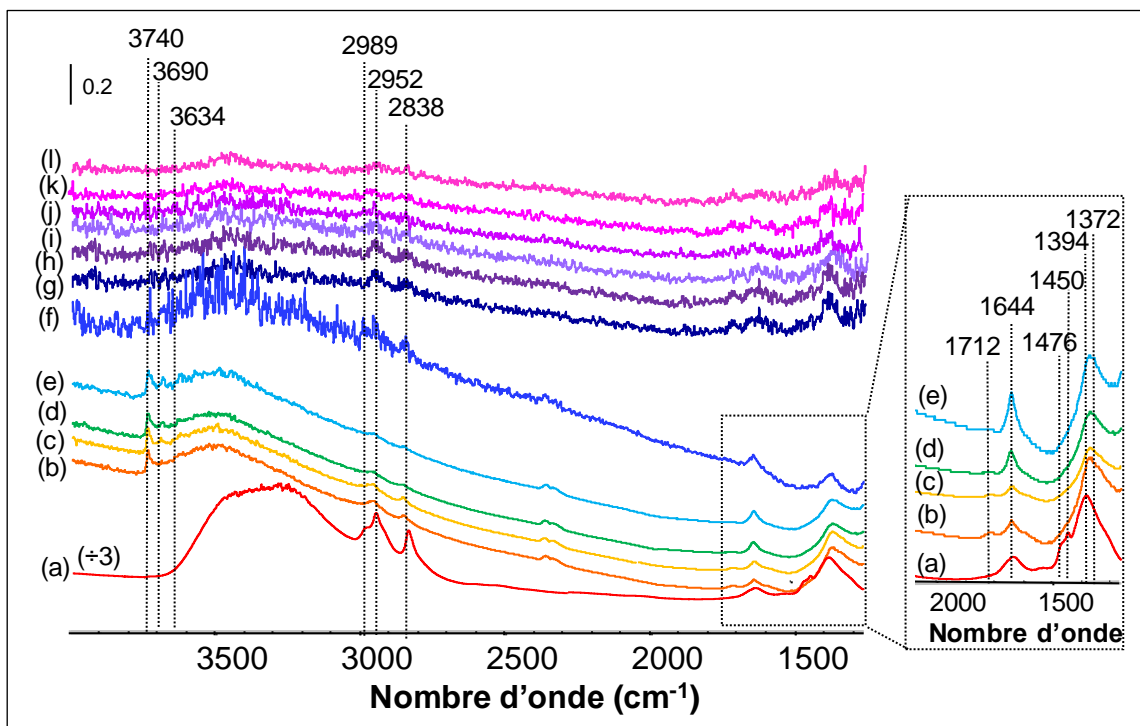


Figure V-9 : Evolution des spectres IR de Ag@ZX-Bi_200 lors de la photooxydation du méthanol durant les premières minutes d'irradiation : 0 (a), 2 (b), 4 (c), 6 (d), 10 min (e) et à temps 2 (f), 4 (g), 6 (h), 8 (i), 10 (j), 12 (k) et 14 h (l) d'irradiation de la lumière visible à 28 °C. condition de réaction : MeOH = 10350 ppm; 20% O₂/ Ar; Lampe Xe ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW / cm²; débit total = 25 cm³/min; m_{cat} = 20 mg.

La question qui se pose maintenant est de savoir si la taille des nanoclusters d'argent, confinés dans la zéolithe, changerait au cours de la photooxydation du méthanol, comme le cas de la catalyse thermique conventionnelle sur des particules métalliques. Pour répondre à cette question et mieux comprendre l'évolution de la surface du catalyseur Ag@ZX-Bi durant la

réaction, nous présentons dans la section suivante, les caractérisations de l'échantillon par DRX, DR-UV-Vis et MET après activation à 200°C sous Argon et à différents temps de réaction photocatalytique ($t = 1\text{h}$ et 12h). Les résultats sont présentés sur les figures V-(10-11). L'analyse par DRX de l'échantillon Ag@ZX-Bi, récupéré après 12h du test photocatalytique (Figure V-10-A), montre l'apparition des nouveaux pics à $2\Theta = 38,118$ et $44,304^\circ$, qui sont caractéristiques des plans (111) et (200) de l'argent métallique (dossier JCPDS n° 5-2872)²⁰. Ces pics n'ont été pas identifiés pour le même échantillon activé à 200°C sous argon avant la réaction. Néanmoins, cela n'exclue pas totalement la formation de l'argent métallique sur Ag@ZX-Bi activé à 200°C mais probablement due au manque de sensibilité de l'appareil de DRX à cause de leurs petites tailles et leur haute dispersion. Les spectres d'absorption UV-visible par réflexion diffuse enregistrés pour les mêmes échantillons (figure V-10, B) montrent la disparition totale des bandes caractéristiques des clusters d'argent $\text{Ag}_n^{\delta+}$ clusters (avec $n > \delta$) après un traitement thermique à 200°C sous argon et l'apparition d'une nouvelle bande large de faible intensité dans le domaine visible avec deux maximums à 410 et 450 nm. Cette bande devient plus large et s'intensifie lorsque l'échantillon est utilisé pour le test photocatalytique. La grande largeur de cette bande reflète en effet la réponse moyenne de l'ensemble des particules d'argent formées, regroupant ainsi des tailles de particules variées. Les deux bandes centrées à 300 et 440 nm sont respectivement attribuées aux transitions interbande 4d-5s et au pic de résonance plasmonique de surface (SPR) des NPs d'Ag.^{21,22} Ces résultats sont en parfait accord avec le changement de l'aspect visuel d'Ag@ZX-Bi du rose au noir.

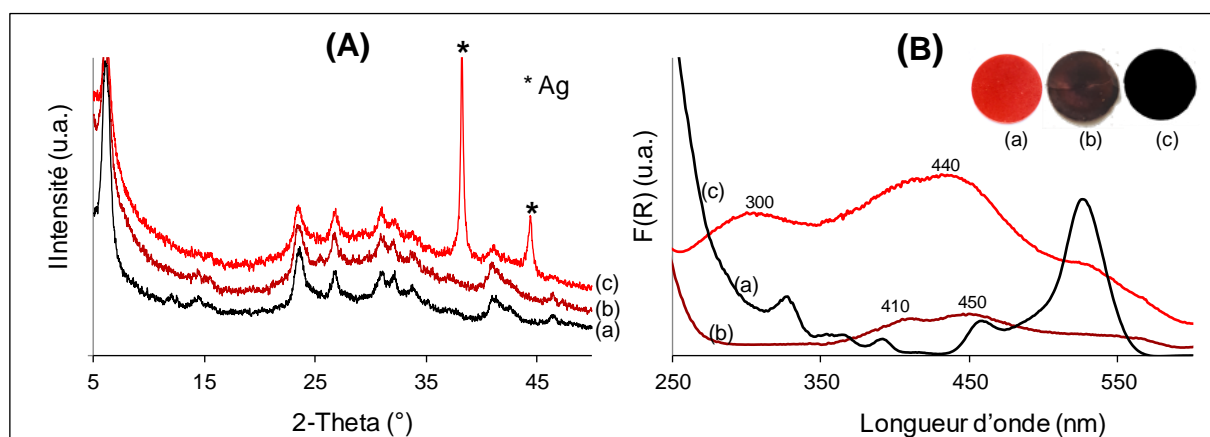


Figure V-10 : (A) diffractogrammes de rayons X et (B) spectres DR-UV visibles de Ag@ZX-Bi (a) tel que préparé, (b) après activation à 200 °C sous Ar et (c) puis 24 h de test photocatalytique. Conditions de réaction: MeOH = 10350 ppm; 20% O₂ / Ar; Lampe Xe ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW / cm²; débit total = 25 cm³ / min; mcat = 20 mg. Condition d'activation : à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min.

Ces résultats sont en accord avec l'analyse MET des échantillons Ag@ZX-Bi récupérés durant les différentes étapes du test photocatalytique (Figure V-11). Après activation à 200°C, une migration apparente d'espèces d'argent des micropores de la zéolithe vers sa surface externe. La plupart des particules formées sont de forme sphérique, leur taille est comprise entre 1 et 4 nm et probablement en dessous de la limite de détection du DRX. L'examen des clichés de MET de l'échantillon après 1 heure de réaction mettent en évidence l'augmentation de la population des particules d'argent d'une taille autour de 6 nm. L'augmentation de la taille des NPs d'Ag devient plus significative après 12 heures de réaction avec un diamètre moyen des particules d'Ag supérieure à 20 nm. Ces observations sont bien en accords avec les résultats réalisés par UV-Vis et DRX qui montrent que durant les différentes étapes de la réaction, les clusters d'argents confinés dans la zéolithe migrent vers la surface externe où ils s'agglomèrent pour former des particules plasmoniques. Le même phénomène a été observé par Monpezat et al.⁷ sur l'Ag supporté sur zéolithe ZSM-5 lors d'un traitement thermique de la température ambiante à 350 °C sous azote. Les mécanismes de frittage détaillés responsables de la croissance des nanoparticules d'argent dans la zéolithe ZSM-5 et la quantification des espèces d'argent qui diffusent du réseau zéolitique à la surface des cristaux de zéolithe lors du traitement thermique ont été étudiés par E-HAADF-STEM (*high-angle annular dark-field scanning*

transmission electron microscopy) combinée à la tomographie électronique rapide (*Electron Tomography TE*). Les auteurs montrent que le frittage des particules d'argent se produit principalement par maturation d'Ostwald, un processus qui permet à l'argent initialement localisé dans les micropores et mésopores de la zéolithe d'atteindre la surface. Ce processus commence à température ambiante et augmente avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Cependant, on prouve dans notre étude que ce phénomène peut aussi avoir lieu lors d'une réaction photocatalytique à température ambiante.

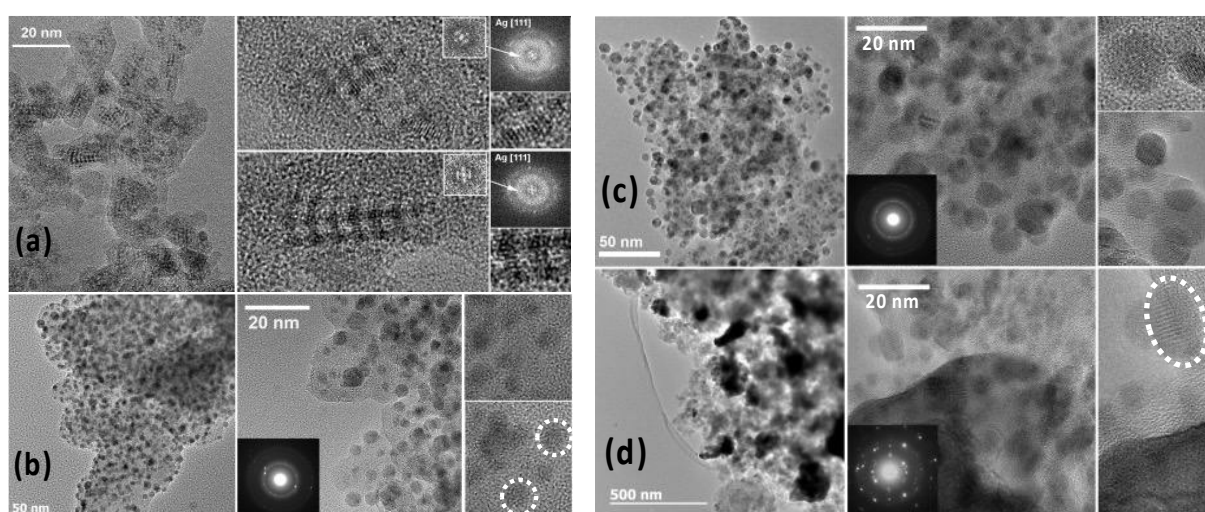


Figure V-11 : Images TEM de (a) le catalyseur Ag@ZX-Bi tel que préparé, (b) après activation à 200 °C sous Argon (c) et de Ag@ZX-Bi_200 après 1h et (d) 12 h du test photocatalytique. Condition réactionnelles : MeOH = 10350 ppm (~ 1%); 20% O₂ / Ar; Lampe Xe ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW / cm²; débit total = 25 cm³/min; m_{cat} = 20 mg. Condition d'activation : à 200 °C sous Ar pendant 30 min dans l'obscurité suivi de 30 min sous irradiation visible ; vitesse de chauffe = 2°C/min.

Pour conclure, le frittage des particules d'argent se produit après activation d'Ag@ZX-Bi à 200 °C sous Argon et devient plus prononcé lors de la réaction. L'augmentation de la concentration en réactif accélère ce phénomène. La corrélation entre la taille des particules d'Ag (nm), l'intensité de la ligne de base (déduite des spectres FTIR de la surface du catalyseur) et la conversion du MeOH pendant la photooxydation du méthanol sont rapportées sur la figure V-12. Il est clair que l'activité catalytique du catalyseur Ag@ZX-Bi, fortement dépendante de la distribution en taille et de la dispersion des espèces d'argent sur le support, elle diminue avec le temps en raison du frittage des clusters en nanoparticules métalliques plus grosses. L'activité

photocatalytique maximale (53 % de conversion MeOH) a été atteinte après 1 h de réaction, dans laquelle les nanoparticules d'Ag avec une taille optimale d'environ 6 nm sont prédominantes.

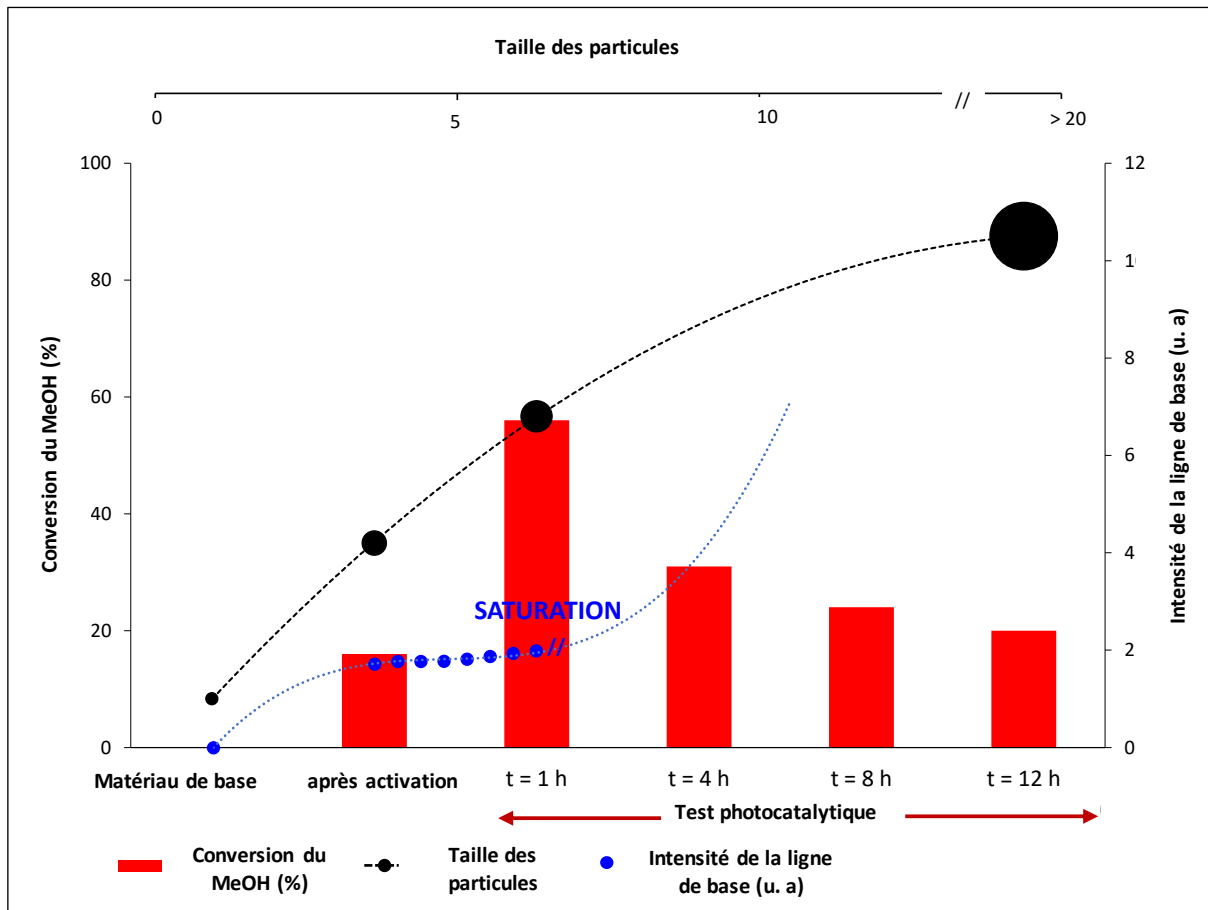


Figure V-12 : Corrélation de la conversion de MeOH avec la taille des particules (nm) et l'évolution de l'intensité de base sur l'Ag@ZX-Bi tel que préparé, après activation sous Ar à 200 °C et pendant le test photocatalytique sous irradiation visible à 28 °C.

V.I. Mécanisme réactionnel

L'ensemble de données expérimentales a révélé que Ag@ZX-Bi_NA (non activé) prédominant par les NCs d'Ag interconnectés était très peu actif lors de la photooxydation du méthanol sous lumière visible et à température ambiante, tandis que l'échantillon Ag@ZX-Bi_200, testé après 1 heure de réaction et caractérisé par la présence des NPs d'Ag avec une taille moyenne autour de 6 nm, présentait l'activité la plus élevée. L'operando IR ne révèle pas la présence des bandes relatives aux espèces intermédiaires formés/adsorbés sur la surface du

catalyseur. Cela peut s'expliquer par un *turnover frequency* extrêmement élevée ou que la réaction se déroule en phase gaze générant des espèces oxydantes telles que l'oxygène singulet. Pour mieux comprendre le mode d'action des photocatalyseurs Ag@ZX-Bi_NA et Ag@ZX-Bi_200 et mettre en évidence le mécanisme réactionnel, des expériences supplémentaires sur les propriétés à l'état excité des deux catalyseurs ainsi que la formation d'espèces réactives de l'oxygène ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie d'absorption transitoire à une résolution temporelle nanoseconde et la spectroscopie de fluorescence à l'aide d'une sonde fluorescente (1,3-diphénylisobenzofurane (DPBF)), respectivement.

L'absorption transitoire a permis de mieux comprendre les comportements de Ag@ZX-Bi_NA et Ag@ZX-Bi_200 (Figure V-13). Les spectres d'absorption transitoires (AT) d'Ag@ZX-Bi_NA, après excitation à 532 nm, mettent en évidence un blanchissement à 440-535 nm avec un point isobestique à 540 nm. Une bande d'AT peut être observée avec un maximum à 570 nm. Cette bande est probablement attribuée à un transfert de charge entre les particules d'Ag et leur environnement (par exemple la zéolithe). Le temps AT (Figure B-V-13) s'est avéré inférieur à la limite de résolution de notre technique (10 ns). La courte durée de vie est en accord avec la faible activité photocatalytique de cet échantillon. Aucune AT n'a été détectée pour l'Ag@ZX-Bi_200. Cependant, un blanchissement (Figure B insérée) est observé dans le domaine visible (plus prononcé à 570 nm) avec une durée de vie autour de 1,8 μ s. Ce temps relativement long est suffisant pour favoriser une réaction chimique ou pour favoriser un transfert d'énergie entre la molécule et l'état excité. Comme cité auparavant dans le chapitre IV, l'échantillon Ag@ZX-Bi_NA a montré une désorption rapide de l'eau environ 80 % dans les trois premières minutes d'irradiation sous lumière visible. Le retard sur la libération d'eau (3 minutes) est principalement dû à l'effet d'ombrage qui peut entraîner des pertes d'énergie élevées sur le lit catalytique. Par conséquent, l'activité faible de ce catalyseur peut être attribuée

à une durée de vie de charge très faible, plus courte que la diffusion du réactif vers les sites actifs car les espèces d'Ag sont confinées dans les cages zéolitiques.

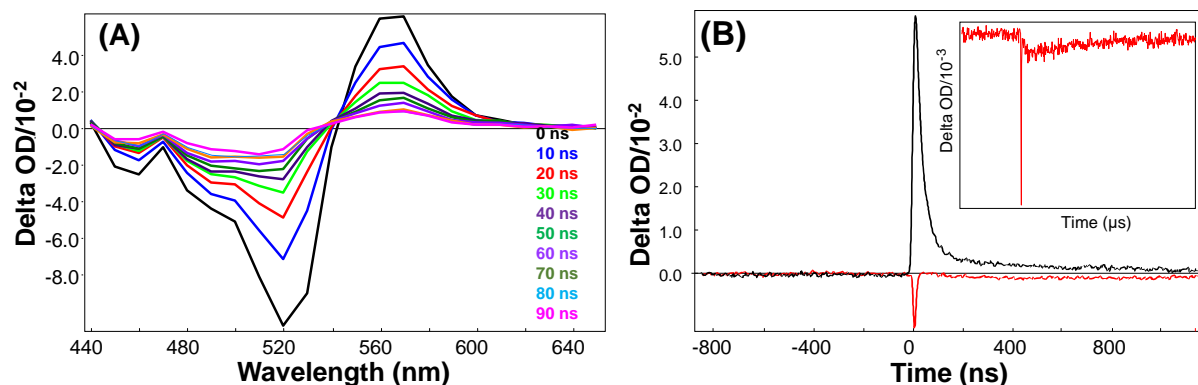


Figure V- 13 : (A) Evolution du spectre d'absorption Transitoire (AT) (0-10 ns) de la suspension Ag@ZX-Bi_NA (dans l'eau). (B) La décroissance cinétique, mesurée à 570 nm sous air, de la suspension Ag@ZX-Bi_NA et Ag@ZX-Bi_200. Insérer : la décroissance cinétique d'Ag@ZX-Bi_200 enregistrée pendant 6 µs après excitation. Longueur d'onde d'excitation=532 nm.

Cependant, une fois le catalyseur est activé, les NPs d'Ag se forment à la surface de la zéolithe, rendant les sites actifs plus accessible et la durée de vie de l'état excité plus longue.

L'excitation de la résonance plasmonique des nanoparticules d'argent permet de générer des champs électromagnétiques très intenses, confinés à la surface de la NP, qui peuvent être utilisés pour exalter ou initier la photo-oxydation du méthanol. Différents mécanismes sont possibles pour expliquer cette réaction. Il existe deux voies possibles pour former ces espèces : i) par un **transfert d'électrons** dans lequel les 'électrons chauds', générés par l'effet LSPR, avec suffisamment d'énergie peuvent être capturés par l'O₂ en phase gaz pour former un anion radical superoxyde (O₂^{•-}), ou ii) par un **transfert d'énergie** de l'état excité des particules d'argent sous irradiation visible, aux molécules d'O₂ conduisant à la formation de l'oxygène singulet, la forme d'oxygène moléculaire le plus réactive, (noté ¹O₂ or O₂(³Σ_g⁻)).²³⁻²⁶

Les deux espèces réactives de l'oxygène (ROS), l'anion radical superoxyde et l'oxygène singulet, peuvent être détectées en utilisant le 1,3-diphénylisobenzofurane (DPBF) comme molécule sonde.²⁷⁻³⁰ Dans notre cas, La formation d'espèces d'oxygène réactives en utilisant le photocatalyseur Ag@ZX-Bi_200 a été mise en évidence par la spectroscopie de fluorescence à

l'aide d'une sonde fluorescente (1,3-diphénylisobenzofurane (DPBF)). Dans un protocole typique, la molécule sonde 1,3 diphénylisobenzofurane (DPBF, 10^{-5} M dans le n-heptane) a été ajoutée à 3 mg de catalyseur dispersé dans 2 mL de n-heptane. La solution a été préparée dans une cuvette en quartz fermée avec un bouchon à vis (longueur optique 1 cm) et purgée pendant 10 min sous argon ou oxygène avant irradiation. Par la suite les échantillons ont été menés sous irradiation monochromatique à la lumière visible (LED 405 nm). La réaction de la sonde fluorescente, le diphénylisobenzofurane, avec l'oxygène réactif conduit d'abord à la formation d'un intermédiaire qui est ensuite converti en o-dibenzoylbenzène (DBB) non fluorescent. La concentration de DPBF a été suivie par fluorescence, $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm et $\lambda_{\text{em}} = 454$ nm en utilisant un spectrofluorimètre FS5 avec laser TCSPC (Edinburgh Instruments). A noter que les analyses ne sont que qualitatives du fait de la faible dispersion du catalyseur dans le n-heptane. Ainsi le rendement quantique de la formation d'espèces réactives de l'oxygène n'a pas pu être déterminé en raison de la dispersion hétérogène du catalyseur solide dans la solution n-heptane. Les résultats sont présentés sur la figure V-14. Une disparition rapide et complète du signal de fluorescence du DPBF est observée après 30 secondes d'irradiation sous oxygène (spectre (a), rouge), alors qu'il était quasiment inchangé sous argon (spectre (b), noir). Lorsque ce dernier est réexposé à l'air (spectre (c), bleu), une diminution significative du signal de fluorescence DPBF est observée. Ce résultat montre sans aucun doute la production d'anion radical superoxyde et/ou d'oxygène singulet sur le catalyseur Ag@ZX-Bi_200 sous lumière visible (405 nm).

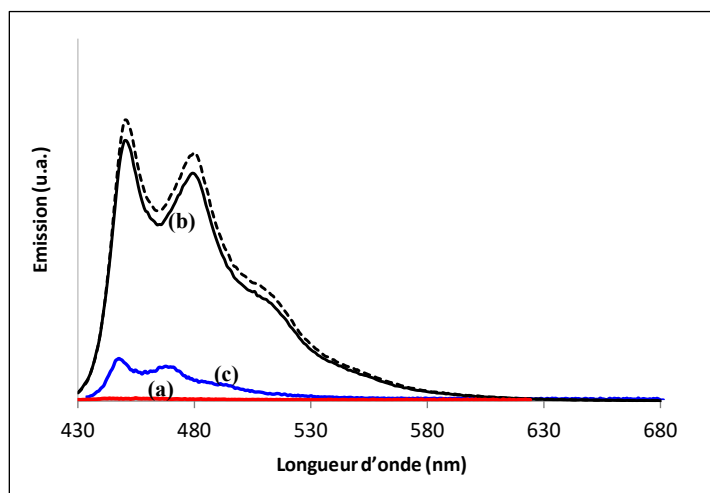


Figure V-14 : Les spectres de fluorescence du diphenylisobenzofurane (DPBF) après 30 secondes d'irradiation visible ($\lambda = 405$ nm) en présence d'Ag@ZX-Bi_200 (a) sous oxygène, (b) sous argon et (c) après réexposition à l'air du (b). Le spectre en pointillés correspond au spectre de fluorescence DPBF à $t = 0$ seconde (avant irradiation).

Basant sur ces résultats, un mécanisme de transfert de charge/énergie lors de la photooxydation du méthanol sur Ag@ZX-Bi_200 est illustré sur le schéma 12. La réaction sur Ag@ZX-Bi_200 comprend trois étapes principales : i) photoexcitation des NPs d'Ag sous lumière visible et transition interbande $5 sp$ d'électrons, ii) transfert d'énergie et/ou d'électrons du LSPR des NPs d'Ag à l'oxygène moléculaire et ainsi formation d'espèces d'oxygène singulet hautement réactives (1O_2) et/ou d'anion radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) et iii) l'oxydation du méthanol et ces produits intermédiaires par 1O_2 et/ou $O_2^{\cdot-}$ pour former le CO_2 et l' H_2O .

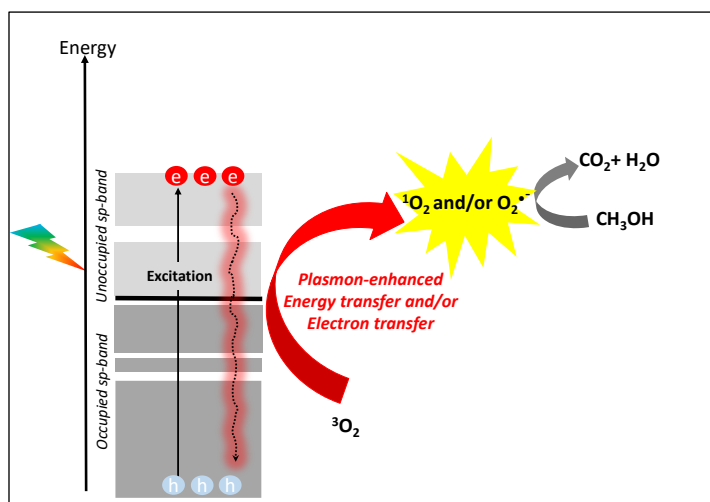


Schéma V-2 : Diagramme d'énergie illustrant la génération d'espèces d'oxygène par LSPR de l'Ag@ZX-Bi_200.

Conclusion

En conclusion, les tests photocatalytiques réalisés en utilisant la technique FTIR Operando montre clairement l'effet de l'activation thermique (120 et 200 °C), de la concentration initiale de MeOH (2100 et 10350 ppm) et du temps de vieillissement sur les performances des photocatalyseurs plasmoniques à base d'argent. Les résultats montrent que l'Ag@ZX-Bi non activé (tel que préparé) (Ag@ZX-Bi_NA) présente une très faible activité. En revanche, l'échantillon activé à 200 °C (Ag@ZX-Bi_200) présente l'activité photocatalytique la plus élevée (49,60 mmol.g⁻¹.cm⁻² après 12 h de réaction) lors de la photooxydation du méthanol. Avec l'évolution du temps de la réaction, le catalyseur subit une désactivation partielle due à la formation de particules d'argent plus grosses avec un diamètre > 20 nm. Cependant, malgré cette désactivation, le catalyseur est toujours 6 fois plus actif que le TiO₂ commercial (P25), utilisé comme référence, même après 12h de réaction. Des performances catalytiques similaires, mais avec une activité sensiblement inférieure, ont été observées pour un échantillon (IE-Ag@ZX-Bi_200) préparé par un simple échange ionique et une activation à 200°C. D'un point de vue mécanistique, la formation d'anion radical superoxyde et/ou d'oxygène singulet sur l'échantillon Ag@ZX-Bi_200, renforcée par l'effet LSPR des nanoparticules d'Ag, a été confirmée en suivant la fluorescence du DPBF utilisé comme molécule sonde. Ces espèces réactives peuvent oxyder le méthanol et ses sous-produits en CO₂ et H₂O. En revanche, les nanoclusters Ag^{δ+} interconnectés, présents dans l'Ag@ZX-Bi-NA tel que préparé, montrent une très faible activité en raison de la courte durée de vie/faible population de l'état excité. Enfin, les résultats démontrent que la sélectivité de la réaction utilisant un photocatalyseur plasmonique ne semble pas affectée par son activité ou la concentration des réactifs.

Références:

- [1] Chai, O. J. H., Liu, Z., Chen, T., & Xie, J. (2019). Engineering ultrasmall metal nanoclusters for photocatalytic and electrocatalytic applications. *Nanoscale*, 11(43), 20437-20448.
- [2] Sheikholeslami, S., Jun, Y. W., Jain, P. K., & Alivisatos, A. P. (2010). Coupling of optical resonances in a compositionally asymmetric plasmonic nanoparticle dimer. *Nano letters*, 10(7), 2655-2660.
- [3] Jain, P. K., & El-Sayed, M. A. (2010). Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical Physics Letters*, 487(4-6), 153-164. [4] Hao, E., & Schatz, G. C. (2004). Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *The Journal of chemical physics*, 120(1), 357-366.
- [5] Mock, J. J., Smith, D. R., & Schultz, S. (2003). Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles. *Nano letters*, 3(4), 485-491.
- [6] Hou, W., Hung, W. H., Pavaskar, P., Goepfert, A., Aykol, M., & Cronin, S. B. (2011). Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions. *Acs Catalysis*, 1(8), 929-936.
- [7] Monpezat, A., Topin, S., Thomas, V., Pagis, C., Aouine, M., Burel, L., ... & Roiban, L. (2019). Migration and growth of silver nanoparticles in Zeolite socony mobil 5 (ZSM-5) observed by environmental electron microscopy: Implications for heterogeneous catalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6452-6461.
- [8] Lefferts, L., Van Ommen, J. G., & Ross, J. R. H. (1987). The influence of hydrogen treatment and catalyst morphology on the interaction of oxygen with a silver catalyst. *Applied catalysis*, 34, 329-339. [9] Wang, G., Chen, X., Liu, S., Wong, C., & Chu, S. (2016). Mechanical chameleon through dynamic real-time plasmonic tuning. *Acs Nano*, 10(2), 1788- 1794.
- [10] Rocha, T. C., Oestereich, A., Demidov, D. V., Hävecker, M., Zafeiratos, S., Weinberg, G., ... & Schlögl, R. (2012). The silver–oxygen system in catalysis: New insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(13), 4554-4564.
- [11] Carbonio, E. A., Rocha, T. C., Klyushin, A. Y., Piš, I., Magnano, E., Nappini, S., ... & Jones, T. E. (2018). Are multiple oxygen species selective in ethylene epoxidation on silver?. *Chemical science*, 9(4), 990-998.
- [12] Kobashigawa, J., Robles, C., Gaiser, R., Schinca, D., Scaffardi, L., & Carmaran, C. (2021). Green synthesis of silver nanoparticles using psychrotolerant strains of *Tulasnella albida* from South Orkney Islands (Antarctica). *bioRxiv*.

- [13] Li, K., Hogan, N. J., Kale, M. J., Halas, N. J., Nordlander, P., & Christopher, P. (2017). Balancing near-field enhancement, absorption, and scattering for effective antenna–reactor plasmonic photocatalysis. *nano letters*, 17(6), 3710-3717.
- [14] El-Roz, M., Bazin, P., Daturi, M., & Thibault-Starzyk, F. (2015). On the mechanism of methanol photooxidation to methylformate and carbon dioxide on TiO₂: an operando-FTIR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(17), 11277-11283.
- [15] Cavicchioli, M., Varanda, L. C., Massabni, A. C., & Melnikov, P. (2005). Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver (I)–aspartame complex in inert atmosphere. *Materials Letters*, 59(28), 3585-3589.
- [16] Ftouni, K., Lakiss, L., Thomas, S., Daturi, M., Fernandez, C., Bazin, P., ... & El-Roz, M. (2018). TiO₂/Zeolite Bifunctional (Photo) catalysts for a selective conversion of methanol to dimethoxymethane: on the role of brønsted acidity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(51), 29359-29367.
- [17] El-Roz, M., Bazin, P., & Thibault-Starzyk, F. (2013). An operando-IR study of photocatalytic reaction of methanol on new* BEA supported TiO₂ catalyst. *Catalysis today*, 205, 111-119.
- [18] Bezverkhyy, I., Bouguessa, K., Geantet, C., & Vrinat, M. (2006). Adsorption of tetrahydrothiophene on faujasite type zeolites: Breakthrough curves and FTIR spectroscopy study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(3-4), 299-305.
- [19] Kohler, A., Sule-Suso, J., Sockalingum, G. D., Tobin, M., Bahrami, F., Yang, Y., ... & Martens, H. (2008). Estimating and correcting Mie scattering in synchrotron-based microscopic Fourier transform infrared spectra by extended multiplicative signal correction. *Applied spectroscopy*, 62(3), 259-266. [20] Yang, H., Ren, Y. Y., Wang, T., & Wang, C. (2016). Preparation and antibacterial activities of Ag/Ag⁺/Ag³⁺ nanoparticle composites made by pomegranate (*Punica granatum*) rind extract. *Results in physics*, 6, 299-304.
- [21] Fares, H., Santos, S. N. C., Santos, M. V., Franco, D. F., Souza, A. E., Manzani, D., ... & Nalin, M. (2017). Highly luminescent silver nanocluster-doped fluorophosphate glasses for microfabrication of 3D waveguides. *RSC advances*, 7(88), 55935-55944.
- [22] Seo, J. T., Yang, Q., Kim, W. J., Heo, J., Ma, S. M., Austin, J., ... & Temple, D. (2009). Optical nonlinearities of Au nanoparticles and Au/Ag coreshells. *Optics letters*, 34(3), 307-309.
- [23] Hu, B., Cao, X., Nahan, K., Caruso, J., Tang, H., & Zhang, P. (2014). Surface plasmon-photosensitizer resonance coupling: an enhanced singlet oxygen production platform for broad-spectrum photodynamic inactivation of bacteria. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(40), 7073-7081.
- [24] Vankayala, R., Sagadevan, A., Vijayaraghavan, P., Kuo, C. L., & Hwang, K. C. (2011). Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(45), 10640-10644.

- [25] Hamoud, H. I., Lafjah, M., Douma, F., Lebedev, O. I., Djafri, F., Valchev, V., ... & El-Roz, M. (2019). Photo-assisted SCR over highly dispersed silver sub-nanoparticles in zeolite under visible light: An Operando FTIR study. *Solar Energy*, 189, 244-253.
- [26] Planas, O., Macia, N., Agut, M., Nonell, S., & Heyne, B. (2016). Distance-dependent plasmon-enhanced singlet oxygen production and emission for bacterial inactivation. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2762-2768.
- [27] Ohyashiki, T., Nunomura, M., & Katoh, T. (1999). Detection of superoxide anion radical in phospholipid liposomal membrane by fluorescence quenching method using 1, 3-diphenylisobenzofuran. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1421(1), 131-139.
- [28] Wang, K. K., Song, S., Jung, S. J., Hwang, J. W., Kim, M. G., Kim, J. H., ... & Kim, Y. R. (2020). Lifetime and diffusion distance of singlet oxygen in air under everyday atmospheric conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(38), 21664-21671.
- [29] Ho-Wu, R., Yau, S. H., & Goodson III, T. (2017). Efficient singlet oxygen generation in metal nanoclusters for two-photon photodynamic therapy applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(43), 10073-10080.
- [30] Chadwick, S. J., Salah, D., Livesey, P. M., Brust, M., & Volk, M. (2016). Singlet oxygen generation by laser irradiation of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10647-10657.

**CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES**

Conclusion Générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur une analyse complète des propriétés structurale, optiques et photocatalytiques des espèces d'argent confinées dans une zéolithe de type faujasite X. Il a été séparé en trois parties : les synthèses des zéolithes dopées par des sites photoactifs, la préparation de clusters d'Ag dans le réseau zéolitique et la caractérisation à l'échelle atomique de ses matériaux et enfin l'évaluation de leurs propriétés photocatalytiques.

Les synthèses de nanozéolithes dopées par deux sites photoactifs (bismuth ou vanadium) ont été réalisées par la méthode sol gel in-situ. Il a été montré que le dopage au vanadium n'altère pas le protocole initial de synthèse de la faujasite (pour un dopage jusqu'à 3 % massique de vanadium dans le milieu de synthèse), contrairement à celui de bismuth où un effet considérable peut être observé à partir de 0,5% massique en Bi. Dans le but d'étudier l'influence du bismuth sur la structure de la faujasite X, plusieurs paramètres de synthèse (temps de mûrissement, quantité du précurseur, durée de la cristallisation et la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel) ont été variés, un intérêt particulier a été porté à leur influence sur la cristallinité, la pureté et la métastabilité de la zéolithe en présence de bismuth. Cette voie sol-gel ne permet qu'un dopage à hauteur de 3 % massique de bismuth. Dépassant cette limite le bismuth affecte significativement la cristallinité et la métastabilité de la phase faujasite. En effet, nous avons mis en évidence que le bismuth peut accélérer le processus de nucléation et de cristallisation de la zéolithe X. Dans ce chapitre, il a aussi été mis en évidence que le bismuth est inséré dans le réseau sous forme ionique. Les mesures par XPS montrent qu'il y a coexistence des degrés d'oxydation +II et +III pour le bismuth avec un rapport de 2,3. Les images HAADF-STM montrent la bonne dispersion de bismuth et sa localisation dans la cage de sodalite et dans le prisme hexagonal (6MR). Une ZX-Bi bien cristallisée a été obtenue après 14h de vieillissement (contre 24h pour ZX) et une cristallisation à 50°C pendant 8h (contre 36h pour

Conclusion Générale

ZX) et une composition chimique : $10\text{SiO}_2 : 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 : x\text{Bi} : 9\text{Na}_2\text{O} : 122\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,008, 0,024$ et $0,049$) pour ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 et ZX-Bi-3, respectivement)

Dans le quatrième chapitre, nous avons montré l'efficacité de l'échantillon ZX-Bi pour réduire localement les ions Ag^+ sous irradiation UV et ainsi la formation de clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$. L'oxydation des ions $\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ en Bi^{5+} après l'irradiation par UV confirme que les ions d'argent sont réduits par un processus redox photo-assisté. Cette nouvelle approche a prouvé son efficacité pour assurer une bonne dispersion, une grande abondance, une uniformité et une stabilité accrue des clusters d'argent dans les cages de la zéolithe. Dans ce même chapitre, il a été montré que le comportement optique des particules d'argent confinées dépend de la concentration en Bi initialement introduite dans la zéolithe. Les teneurs élevées en Bi ($>1,5\%$) favorisent la formation de quasi-nanoparticules d'argent situées dans les cages de sodalite et reliées par les petits clusters d'argent probablement situés dans le prisme 6MR. Cette interconnexion a été supposée d'être l'origine de la réponse optique dans la région visible, caractéristique des bandes plasmoniques. Pour permettre une meilleure compréhension et une meilleure représentation de ces systèmes, des calculs de modélisation par la méthode MNPBEM ont été réalisés, visant la conception d'un modèle un peu plus réaliste pour les clusters métalliques dans la zéolithe. Les calculs, présentés en chapitre 4, ont été menés sur des blocs de construction élémentaires, considérés comme des quasi-nanoparticules en simulant leur réponse plasmonique pour mieux comprendre l'origine des différentes bandes d'absorption observées dans le domaine visible de la lumière (400-600 nm). Les blocs élémentaires sont constitués d'un anneau de base de la faujasite, formé de six tiges et une structure supérieure conique formée de trois tiges orientées à $\theta=120^\circ$, chaque tige est formée par deux grandes et une petite nanoparticules (verticales et orientées à $19,47^\circ$ / plan xOy). Une réponse optique dans le visible et une résonance délocalisée sur plusieurs nanoparticules constitutives ont été trouvées sur des nanostructures d'argent interconnectées dans la faujasite en accord avec l'hypothèse

Conclusion Générale

menée pour les échantillons à teneur élevée en Bi. L'analyse operando IR des échantillons dans l'obscurité et sous lumière visible a montré un décalage de ($3,4 \text{ cm}^{-1}$) dans la région de vibration de $\nu(\text{OH})$, correspondant à un échauffement local estimé à 190°C . Ce qui confirme le comportement plasmonique des quasi-nanoparticules d'argent confinées dans les cages sodalites.

Les propriétés photocatalytiques des matériaux Ag@ZX-Bi ont été évaluées lors de l'oxydation photocatalytique du méthanol sous lumière visible et à température ambiante et présentées dans le dernier chapitre. Le matériau Ag@ZX-Bi_NA non activé (tel que préparé) était très peu actif pendant la photooxydation du méthanol. En revanche, les échantillons activés thermiquement Ag@ZX-Bi à 200°C (Ag@ZX-Bi_200) ont eu une amélioration synergique de leur activité photocatalytique ($3,58 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à 57 % de conversion MeOH à $t = 20 \text{ min}$) avec une forte sélectivité vis-à-vis du CO_2 (>97%). Cette activité s'explique par la migration et l'agglomération des clusters Ag_m^{n+} sous-nanométriques en nanoparticules d'Ag plus actives. Une meilleure activité a été obtenue pour les particules d'Ag d'une taille moyenne de 6 nm formées après une heure de réaction. Avec l'évolution du temps de réaction, le catalyseur subit une désactivation partielle due à la formation de particules d'argent plus grosses avec un diamètre $> 20 \text{ nm}$. Cependant, malgré sa désactivation, le catalyseur reste 6 fois plus actif que le TiO_2 commercial (P25), utilisé comme référence. Des performances catalytiques similaires, mais avec une activité sensiblement inférieure, ont été observées pour un échantillon IE-Ag@ZX-Bi_200 préparé par un simple échange ionique et activé à 200°C . L'analyse par la spectroscopie à résolution temporelle nanoseconde (spectroscopie d'absorption transitoire) a été menée afin de comprendre les mécanismes qui engendrent cette différence d'activité entre les échantillons activés et non activés. Une faible durée de vie de l'état excité (par rapport à la diffusion du réactif vers les sites actifs d'Ag), et une faible population de l'état triplet a pu être observée pour Ag@ZX-Bi_NA ce qui peut expliquer sa faible activité. Pour

Conclusion Générale

l'Ag@ZX-Bi_200, la spectroscopie de fluorescence à l'aide d'une sonde fluorescente (1,3-diphénylisobenzofurane (DPBF)) a confirmé la formation des espèces réactives de l'oxygène (ROS) : l'anion radical superoxyde et/ou l'oxygène singulet. Ces espèces réactives peuvent oxyder le méthanol et les produits intermédiaires en CO₂ et H₂O.

Comme perspectives, de nombreuses pistes peuvent encore être suivies à la fois pour la synthèse des nouvelles structures zéolitiques en présence de Bi (EMT, LTA, CHA) et ou la préparation de nouveaux clusters métalliques (Cu, Au, Pt, Pd) par le procédé développé dans cette étude.

Annexes

Powder Pattern for Na-X, Hydrated (FAU)

HKL list

h	k	l	2 θ	d	I(rel)
1	1	1	6.111	14.4499	100.00
2	2	0	9.988	8.8487	10.15
3	1	1	11.717	7.5462	3.22
2	2	2	12.240	7.2250	0.22
4	0	0	14.143	6.2570	0.04
3	3	1	15.419	5.7418	6.09
4	2	2	17.344	5.1088	0.11
5	1	1	18.405	4.8166	1.24
3	3	3	18.405	4.8166	0.27
4	4	0	20.053	4.4244	2.02
3	5	1	20.982	4.2305	0.06
5	3	1	20.982	4.2305	0.58
4	4	2	21.283	4.1713	0.02
2	6	0	22.448	3.9573	0.17
6	2	0	22.448	3.9573	1.13
5	3	3	23.286	3.8167	6.28
6	2	2	23.559	3.7731	0.58
4	4	4	24.623	3.6125	0.20
7	1	1	25.393	3.5046	0.04
5	5	1	25.393	3.5046	0.24
4	6	2	26.631	3.3445	2.45
6	4	2	26.631	3.3445	3.25
3	7	1	27.348	3.2584	0.06
7	3	1	27.348	3.2584	0.13
5	5	3	27.348	3.2584	0.01
8	0	0	28.507	3.1285	0.01
7	3	3	29.182	3.0577	1.22
6	4	4	29.404	3.0351	0.00
6	6	0	30.277	2.9496	1.02
8	2	2	30.277	2.9496	1.82
5	7	1	30.916	2.8900	0.41
7	5	1	30.916	2.8900	0.36
5	5	5	30.916	2.8900	5.84
6	6	2	31.127	2.8709	0.24
4	8	0	31.957	2.7982	1.66
8	4	0	31.957	2.7982	1.85
9	1	1	32.567	2.7472	0.16
5	7	3	32.567	2.7472	0.14

7	5	3	32.567	2.7472	0.43
4	8	2	32.768	2.7308	0.13
8	4	2	32.768	2.7308	0.13
6	6	4	33.562	2.6680	3.46
3	9	1	34.146	2.6236	0.58
9	3	1	34.146	2.6236	0.56
8	4	4	35.101	2.5544	0.47
7	7	1	35.664	2.5154	0.09
9	3	3	35.664	2.5154	0.02
7	5	5	35.664	2.5154	0.02
2	10	0	36.584	2.4542	0.02
10	2	0	36.584	2.4542	0.05
6	8	2	36.584	2.4542	0.13
8	6	2	36.584	2.4542	0.06
5	9	1	37.127	2.4195	0.01
9	5	1	37.127	2.4195	0.00
7	7	3	37.127	2.4195	0.07
10	2	2	37.307	2.4083	0.23
6	6	6	37.307	2.4083	1.22
5	9	3	38.543	2.3339	0.00
9	5	3	38.543	2.3339	0.00
6	8	4	38.717	2.3238	0.06
8	6	4	38.717	2.3238	0.04
4	10	2	39.406	2.2847	0.00
10	4	2	39.406	2.2847	0.01
11	1	1	39.916	2.2567	0.22
7	7	5	39.916	2.2567	0.29
8	8	0	40.754	2.2122	1.15
3	11	1	41.251	2.1867	0.28
11	3	1	41.251	2.1867	0.33
7	9	1	41.251	2.1867	0.20
9	7	1	41.251	2.1867	0.24
9	5	5	41.251	2.1867	0.10
8	8	2	41.415	2.1784	0.13
10	4	4	41.415	2.1784	0.01
6	10	0	42.067	2.1461	0.02
10	6	0	42.067	2.1461	0.03
8	6	6	42.067	2.1461	0.01
11	3	3	42.551	2.1228	0.59
7	9	3	42.551	2.1228	0.03
9	7	3	42.551	2.1228	0.05
6	10	2	42.711	2.1153	0.01

10	6	2	42.711	2.1153	0.01
12	0	0	43.347	2.0857	0.09
8	8	4	43.347	2.0857	0.31
5	11	1	43.820	2.0643	0.03
11	5	1	43.820	2.0643	0.04
7	7	7	43.820	2.0643	0.00
12	2	2	44.598	2.0300	0.00
6	10	4	44.598	2.0300	0.01
10	6	4	44.598	2.0300	0.04
5	11	3	45.060	2.0103	0.03
11	5	3	45.060	2.0103	0.04
7	9	5	45.060	2.0103	0.08
9	7	5	45.060	2.0103	0.01
4	12	0	45.822	1.9786	0.00
12	4	0	45.822	1.9786	0.02
9	9	1	46.274	1.9603	0.18
4	12	2	46.424	1.9544	0.24
12	4	2	46.424	1.9544	0.31
8	8	6	46.424	1.9544	0.05
8	10	2	47.020	1.9310	0.24
10	8	2	47.020	1.9310	0.39
13	1	1	47.464	1.9139	0.02
7	11	1	47.464	1.9139	0.00
11	7	1	47.464	1.9139	0.00
9	9	3	47.464	1.9139	0.05
11	5	5	47.464	1.9139	0.01
10	6	6	47.611	1.9084	0.07
12	4	4	48.196	1.8866	0.17
3	13	1	48.631	1.8707	0.04
13	3	1	48.631	1.8707	0.02
7	11	3	48.631	1.8707	0.08
11	7	3	48.631	1.8707	0.10
9	7	7	48.631	1.8707	0.16
8	10	4	48.776	1.8655	0.00
10	8	4	48.776	1.8655	0.00
6	12	2	49.351	1.8451	0.05
12	6	2	49.351	1.8451	0.05
13	3	3	49.778	1.8302	0.14
9	9	5	49.778	1.8302	0.22

Cite this: *Mater. Adv.*, 2021,
2, 5453

Silver quasi-nanoparticles: bridging the gap between molecule-like clusters and plasmonic nanoparticles†

Fatima Douma,^a Louwanda Lakiss,^{id}^a Oleg I. Lebedev,^b Julien Cardin,^{id}^c
Krassimir L. Kostov,^d Jaafar El Fallah,^a Valentin Valtchev^a and Mohamad El-Roz^{id}^{*a}

Herein, we report a new strategy for preparing connected silver sub-nanoparticles with unique optical behavior *via* the selective photo-assisted electrochemical reduction of silver cations in FAU-type zeolite X (FAUX) cages. Bi²⁺/Bi³⁺-doped zeolite nanoparticles (ZX-Bi) were prepared by one-pot hydrothermal synthesis and stabilized as a colloidal water suspension. A ZX-Bi suspension, containing silver nitrate, was subjected to UV irradiation resulting in the reduction of silver cations and the generation of Ag_n^{θ+} (with $n > \theta$) clusters (Ag@ZX-Bi). The physicochemical characterization of the samples, using XRD, TG, N₂ sorption, NMR, HRTEM-STEM, ICP, EDX and XPS analyses, provided comprehensive information on the textural and structural properties, the chemical compositions and the metal oxidation states of the samples. Their optical behavior was investigated using UV-visible and photoluminescence spectroscopies. The IR-*operando* analysis under visible-light revealed local heating of Ag@ZX-Bi up to 400 K. Theoretical calculation of the absorption, scattering, and extinction cross-sections, σ_{abs} , σ_{sca} and σ_{ext} , respectively, of the different silver models prepared in this study was in agreement with the experimental data, elucidating the unique optical behavior of the silver particles. The set of analyses shows that quasi-nanoparticles of Ag are formed from bridged Ag clusters (AgCLs) through zeolite channels closing the gap between clusters and plasmonic nanoparticles for the first time.

Received 27th April 2021,
Accepted 29th June 2021

DOI: 10.1039/d1ma00382h

rsc.li/materials-advances

1 Introduction

Downsizing the dimension of metallic particles to the nanometer, sub-nanometer and quasi-atomic level provides a new approach for achieving novel structural, electronic and optical properties. One of the consequences of reducing the size of metallic particles to less than the Fermi wavelength is their molecule-like behavior with the intralevel energy exceeding the thermal activation energy ($k_{\text{B}}T$), which gives rise to a size-dependent HOMO–LUMO band gap comparable to that of semiconductors. Thus, the layer-dependent transitions of silver clusters render them optically active emissive centers.^{1,2} However, the interaction between the incident light, at a specific wavelength, and metal nanoparticles (MNPs) could induce collective oscillation of the conduction electrons, producing local surface

plasmonic resonance (LSPR) with no direct luminescence properties.³ This behavior makes them very attractive for various applications in solar-cells,⁴ imaging,⁵ biomedicine,^{6–8} (bio)sensing,^{9,10} *etc.*

Several recent research studies have aimed at preparing M-NPs and metal clusters (M-CLs) with an ordered shape and size.^{1–10} They focused on tuning the metal clusters' physicochemical properties (size, morphology, and charge) to improve their performance. The crucial key to reaching this objective is to control the self-assembly process of the metal atoms and to stabilize their nucleation at a distinct stage.

In the case of M-CLs, one of the main challenges is their stability, as they are susceptible to agglomerate into larger particles due to their high surface energy. Typically, organic stabilizing agents (micelle formation with M-NP cores) or porous host supports are used to ensure their stability.^{11,12} Several recent works have shown that the use of zeolite as a host environment is one of the most convenient strategies for promoting the formation of well-defined M-CLs. For instance, embedding a few silver atoms and clusters in the well-defined dielectric cavities of a zeolite reveals novel optical properties with respect to plasmonic silver nanoparticles (Ag-NPs). This behavior is dependent on multiple factors, including the size,

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14050 Caen, France. E-mail: mohamad.elroz@ensicaen.fr^b Laboratoire CRISMAT, ENSICAEN, CNRS UMR 6508, 14050 Caen, France^c Laboratoire CIMAP, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS UMR 6252, CEA, 14000 Caen, France^d Bulgarian Academy of Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry, 1113 Sofia, Bulgaria

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1ma00382h



geometry, degree of hydration, and the electrostatic interaction between the metal and the local host environment.^{13,14}

Silver clusters (Ag-CLs) in zeolite pores are usually prepared by thermal treatment of a zeolite exchanged with silver cations at a relatively high temperature (>450 °C). The optical properties of the final materials depend on the framework topology and charge density of the zeolite, its counter-ions, the degree of silver exchange, and its hydration state.^{15,16} However, a very low concentration of silver is required in order to minimize the migration of the silver clusters and their agglomeration into large particles. Therefore, only a few isolated clusters can be obtained with interesting emission behavior in visible light.

Recently, we demonstrated that Ag-CLs can be prepared under soft irradiation conditions at RT.¹⁷ We showed that UV irradiation of a suspension of faujasite X (FAUX) doped with vanadium oxide clusters (ZX-V) promotes a local reduction of silver nitrate into Ag-CLs, *via* a photocatalytic-like process in the presence of ethanol as an electron donor. Due to the limited loading of the highly dispersed vanadium oxide clusters in the zeolite, only isolated Ag-CLs and some external Ag-NPs were obtained.

Herein, we report an innovative and selective strategy for preparing Ag-CLs in FAUX doped with Bi²⁺/Bi³⁺ cations *via* the local photo-assisted electrochemical reduction of Ag cations. The successful preparation of highly crystalline zeolites with abundant Bi active sites and their subsequent localization in sodalite and double six-membered ring (6MR) prisms offered a unique opportunity for bridging the reduced silver clusters through the zeolite channel instead of the isolated clusters obtained previously. Contrary to our previous photocatalytic process, the new process is a photo-assisted electrochemical approach that can even be performed in the dark. With this new approach, the optical behavior of Ag-CLs can be easily tuned by adjusting the amount of Bi without changing the host environment.

2 Experimental

Materials

The following chemical products were purchased and used without further purification: Al powder (325 mesh, 99.5%, Alfa Aesar), NaOH (VWR Chemicals-Prolabo, 99%), SiO₂ (Ludox-AS 30, 30 wt% SiO₂, pH = 9.8, Aldrich), and Bi(NO₃)₃·5H₂O (99.9%, Aldrich), Ag(NO₃) (99.9%, Aldrich).

The Ag@ZX-Bi sample was prepared using the synthesis procedure that was previously reported in our recent work for the preparation of Ag@ZX-V.¹⁷ First, ZX-Bi is prepared by the *in situ* incorporation of bismuth as a metal precursor for photoactive species in the synthesis mixtures.

Synthesis of ZX-Bi

As a first step, the nanosized ZX-Bi-*x* samples were synthesized according to a sol-gel method without employing an organic template (*x* represents the weight percentage, which varies between 0.5 and 10 wt%, relative to the weight of alumina and silica). In a typical synthetic procedure, sodium aluminate

and sodium silicate are prepared separately (denoted as solutions A and B, respectively). The sodium aluminate was prepared by adding ~0.5 g of sodium hydroxide to 3 g of water in a plastic bottle. Then aluminum powder was slowly dispersed under vigorous stirring until it had completely dissolved. After that bismuth(III) nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O) was introduced into the solution, which was sonicated for 30 min to completely dissolve the Bi(NO₃)₃. Sodium silicate was prepared concurrently by adding 1 g of NaOH to 1 g of water and 10 g of a colloidal silica suspension at room temperature. The obtained sol was heated for 7 min at 90 °C until a clear sol was formed and kept under constant stirring. Solution A was added dropwise into solution B under intensive stirring after placing the latter in an ice bath in order to control the exothermicity of the reaction. The formed sol-gel mixture was aged for 14–24 h at room temperature. The water content was adjusted using a freeze dryer to avoid aggregation. The solution was then crystallized at 50 °C for 24 h. The molar composition of the clear gel is given as: 10SiO₂:1.1Al₂O₃:*x*Bi:9Na₂O:122H₂O (*x* = 0.066, 0.20, 0.40, and 0.66 atm% equivalent to 0.5, 1.5, 3.0 and 5.0 wt% of Bi with respect to (Si + Al), respectively). Then, very stable suspensions were obtained. The solid was recovered by centrifugation (25 min, 20 000 rpm) followed by re-dispersion in double-distilled water. The procedure was repeated until a pH of ~8 was reached. It has been observed that the crystallinity and the purity of ZX-Bi are strongly affected by the amount of bismuth precursor added to the initial synthesis mixture. In order to obtain a highly crystalline and pure ZX-Bi sample, the synthesis parameters such as the aging and crystallization times, the amount of water eliminated by freeze-drying and the Bi content were optimized. The optimization processes and the results are detailed in the ESI.† To estimate the crystallinity of the zeolite samples, a Bi-free high ZX sample is used as the reference. Then the crystallinity of the as-synthesized samples was estimated by comparing the integrated area of the reflection peaks of ZX-Bi relative to their corresponding peaks in the pure ZX.

Preparation of Ag@ZX-Bi

Zeolite samples with different contents of Bi were prepared to investigate the effect of the Bi content on the evolution of silver species formation. Ag@ZX-Bi samples were prepared by dispersing ZX-Bi (2.4 g l⁻¹) in pure water or in aqueous solutions containing ethanol and silver nitrate (10 mM) with a ratio of ethanol/water = 1/3. Upon UV irradiation (Hg-Xe lamp; polychromatic irradiance = 205 mW cm⁻²; infrared cut filter), the color of the suspension changed from white to pink, confirming the reduction of silver Ag_{*n*}^{*n*+} to Ag_{*n*}^{*δ*+} clusters (with *δ* < *n*). The optical penetration depth of zeolite-based structures was evaluated, and indicated that UV radiation is transmitted at least partially through the walls of these structures. Thanks to the known refractive indices of the zeolite material's constituents (H₂O, SiO₂, and Al₂O₃), we estimate that the optical penetration depth, defined as the depth at which the intensity of the radiation inside the material falls to 1/*e* at different UV wavelengths ranging from 240 to 365 nm. The penetration depths were found to range from 7.8 nm in pure Al₂O₃ to 6 m in pure water at 365 nm. These extreme values



frame the depth of penetration into the walls of the zeolite-based structures. In view of the dimensions of the zeolite-based structures, it can therefore be concluded that UV radiation is transmitted at least partially through the walls of these structures. In addition, the concentration of the zeolite suspension (2 mg ml^{-1}) and the optical pathway (10–20 cm) were optimized (based on our previous study) in order to obtain highly reproducible results (many grams of Ag@ZXB-3 were prepared, corresponding to the treatment of tens of samples).

Characterization techniques

UV-vis spectroscopy measurements were performed using a Cary 4000 UV-vis spectrophotometer at room temperature in transmission mode using a quartz cuvette with a 1 cm path length. The absorbance spectra were corrected by subtracting the spectrum of pure zeolite (ZX). The DR-UV-vis spectra of the dried powder samples were recorded using a RSA-CU40 diffuse reflectance cell. The spectrum of the non-irradiated sample was subtracted from the spectra of the irradiated samples. The chemical composition of the samples was measured using a Varian Vista AX CCD inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES).

Continuous wave (CW) photoluminescence (PL) measurements were carried out at room temperature using two excitation lasers: a Crylas FQCW266 emitting at 266 nm with an average power of 27 mW, and a coherent Innova 90C argon laser with an average power of 150 mW at 488 nm. The excitation was at an incident angle of 45° on a beam spot size of about 1 mm^2 and chopped at 3.00 Hz for samples. Emitted photons were collected by means of a set of lenses using a Horiba Jobin-Yvon Triax 180 monochromator. At the exit of this monochromator, an R5108 Hamamatsu photomultiplier tube ensured photon detection. This detected signal was amplified by means of a Femto DLPCA-200 trans-impedance amplifier and sent to an SR830 lock-in amplifier referenced at the excitation laser chopper frequency. Different high pass filter cutting at 500 nm or 700 nm was used, respectively, to prevent collection of the excitation line by the detection system and to prevent eventual second-order contributions. The PL spectra were measured on sample powder stacked between two quartz Suprasil (TM) glass slides from Hellma Analytics.

The water content and stability of the samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) using a SETSYS analyzer instrument (SETARAM) (at a heating rate of $5^\circ \text{C min}^{-1}$ under a 40 ml min^{-1} flow of air).

The structural and morphological features of the samples were investigated by transmission electron microscopy (TEM) using an aberration probe and image corrected JEM ARM200F cold FEG microscope operated at 200 kV equipped with a CENTURIO EDX detector and GIF Quantum spectrometer. Specimens for transmission electron microscopy studies were dispersed in ethanol and drop cast onto a Cu holey carbon grid.

The crystallinity and phase purity of zeolite samples were studied by powder X-ray diffraction analysis (PXRD) using a PANalytical X'Pert Pro diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ wavelength ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The PXRD diagrams were recorded at room

temperature between 3 and 50° (2θ) with a step size of $\sim 0.014^\circ$ (2θ). Variable divergent slits with a constant illuminated sample length of 6 mm were used. Phase identification was performed using the PANalytical HighScore plus program. Nitrogen sorption analyses were performed using Model ASAP 2020 apparatus. After degassing at 200°C under vacuum for 12 h, the samples were cooled, and nitrogen adsorption was performed. Specific surface areas were determined from the BET equation. The total pore volume is the total volume adsorbed at $P/P_0 = 0.99$. The t -plot method was used to distinguish the micropores from the mesopores in the samples. The pore size distribution (PSD) was derived from the desorption branch of the N_2 isotherm using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) algorithm.

Aluminum MAS NMR experiments were performed using a 500 MHz Bruker AVANCE III spectrometer operating at 130.32 MHz for ^{27}Al , and equipped with a double-resonance 4 mm probe head.

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using an AXIS Supra electron spectrometer (Kratos Analytical Ltd) with a base vacuum in the analysis chamber of the order of 10^{-8} Pa. The samples were irradiated with monochromatized Al $\text{K}\alpha$ radiation with a photon energy of 1486.6 eV. The photoemitted electrons were separated, according to their kinetic energy, by 180° – a hemispherical analyzer with a total instrumental resolution of 0.6 eV (as measured by the FWHM of Ag $3d_{5/2}$ line) at a pass energy of 20 eV. Due to the charging effect, a resolution of ~ 1.0 eV was measured on the selected samples. Energy calibration was performed by normalizing the C 1s line of adventitiously adsorbed hydrocarbons on silver folio 284.6 eV. The diameter of the analysis area was $700 \times 300 \mu\text{m}^2$.

Operando IR experiments were performed using a 'sandwich like' IR cell-reactor.¹⁸ The FTIR spectra of the samples (shaped as a pellet of $\sim 20 \text{ mg}$ with $65 \mu\text{m}$ of thickness) were recorded under Ar and at different temperatures. The employed Thermo-Nicolet NEXUS 670 FTIR instrument was equipped with an MCT detector with a spectral resolution of 4 cm^{-1} and a time resolution of 1 spectrum per s. The irradiation of the samples with visible light was performed using a Xe-lamp (LC8 Hamamatsu, 200 W) equipped with a cut-UV filter ($\lambda > 390 \text{ nm}$).

For CO-adsorption, the sample, activated in an *in situ* IR cell, was first cooled to -173°C under vacuum. Then, small doses of $0.5\text{--}10 \mu\text{mol}$ of CO were introduced into the cell. IR spectra were recorded after each dose. IR spectra were recorded using a Nicolet Magna 550-FT-IR spectrometer at 4 cm^{-1} optical resolution. Prior to the measurements, the samples were pressed into self-supporting discs (diameter: 1.6 cm, 20 mg) and pretreated in the IR cell attached to a vacuum line (10^{-6} torr), at 100°C for 18 h.

The boundary element method (BEM) approach presented by F. J. Garcia de Abajo *et al.*¹⁹ and developed by U. Hohenester *et al.*²⁰ in the MNPBEM MatLab toolbox was used in order to model the far-field response of singular silver objects. Silver nanostructure models were built based on the TEM data, which help to localize and determine the particle sizes of the Ag clusters. Then, the absorption, scattering, and extinction cross-sections, σ_{abs} , σ_{sca} , and σ_{ext} , respectively, of the structure models were calculated. The silver nanostructures in the faujasite structure



were reproduced by the alternation of large-diameter spherical silver nanoparticles (LNPs; 1.1 nm) for the sodalite cages, and small diameter silver nanoparticles (SNPs; 0.7 nm) for the hexagonal prisms. The effect of NP interconnection was investigated by comparing the response of the silver nanostructure with isolated and interconnected nanoparticles. The silver nanostructures were also simulated with an increasing number of faujasite unit cells of 1, 2, 5 and 10 to reproduce the different structures with various lengths observed by TEM. The surrounding medium was considered as water with a constant permittivity ($\epsilon = 1.332$) and the silver permittivity was taken from ref. 21. It should be underlined that the simulations simplified our experimental system. For example, the global charge of the clusters, the presence of Bi^{3+} , the zeolite–Ag interaction, and the silver NP size may change the silver permittivity with respect to that of bulk silver in the standard. Moreover, supplementary orientation effects and overlapping of many objects (silver nanostructures) may complicate the plasmon response. Although this simulation will not give a response strictly identical to that observed in complex experimental systems, its contribution is representative and significant for the interpretation.

3 Results and discussion

Highly crystalline ZX-Bi samples were obtained after extensive optimization of the synthesis parameters. It should be noted that ZX-V is used in this work as a reference. Details about the ZX-V sample can be found in ref. 17 and the ESI†. The XRD results demonstrate that the presence of Bi in the synthesis medium significantly affects the crystal-growth kinetics of zeolite X (Fig. 1 and Fig. S1–S3, ESI†). We attribute this effect to the additional charge. Thus, the presence of bismuth reduces the crystallization time from 24 h to 8 h, compared with the Bi-free sample (ZX) prepared under similar synthesis conditions. The maximal amount of bismuth introduced in the synthesis medium without perturbing the crystallization processes is 3.0 wt% (with respect to the amounts of Si and Al) (Fig. 1). For simplification, the “x” value in the ZX-Bi-x samples

corresponds to the amount of Bi initially introduced. For a higher bismuth concentration (> 5 wt% Bi), the crystallization of faujasite is altered, and sodalite arises as the major crystalline product (Table S1 and Fig. S1–S3, ESI†). Thus, at larger amounts the Bi perturbs the structure-directing role of Na^+ and consequently the final zeolite product.²² The XRD pattern of ZX-Bi-3 did not show any evidence of the presence of crystalline Bi oxide (Fig. 1). The broadening of the XRD peaks is due to the nanosized dimensions of the zeolite particles, as shown by DLS analysis. The hydrodynamic diameters of ZX and ZX-Bi particles are 45 and 50 nm, respectively (Fig. S4, ESI†). Hence, ZX-Bi shows similar crystallinity of the parent zeolite ZX with no extra-framework alumina detected (Fig. S5, ESI†), when it is prepared under the optimal conditions cited above.

According to the ICP analysis, the bismuth amounts in the ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 and ZX-Bi-3 samples are 0.38, 1.15 and 2.3 wt%, respectively (equivalent to 0.18, 0.33 and 0.74 atm%). The Si/Al ratio was in the range of 1.3–1.5 in all samples, in agreement with the EDX results (Table S2, ESI†). The loss of Bi during synthesis is relatively low (around 25%) with respect to that previously observed when a vanadium precursor was used (around 90%).¹⁷ This is probably due to the counter-ion role that Bi^{3+} plays for compensating the negative charge of the oxygen lattice.

The textural properties of ZX-Bi-3 compared with the reference ZX sample are assembled in Fig. 2. The N_2 adsorption data analysis of ZX and the ZX-Bi-3 sample (Fig. 2A) shows a combination of type I and type IV isotherms with a large hysteresis H1 type loop. The latter corresponds to a material with textural porosity originating from packed nanoparticles that are uniform in size.²³ The slightly lower micropore volume of ZX-Bi compared with pure ZX (Fig. 2B) might be due to the slightly lower crystallinity of the sample (95% with respect to the pure ZX). It should be noted that the pore size distribution for ZX and ZX-Bi-3 (Fig. 2B) in the mesopore range is identical, indicating a similar particle size and regular textural porosity. Thermal analysis of the ZX sample (Fig. 2C) shows a water weight loss with two endothermic peaks at around 80 °C and 140 °C, which correspond to the

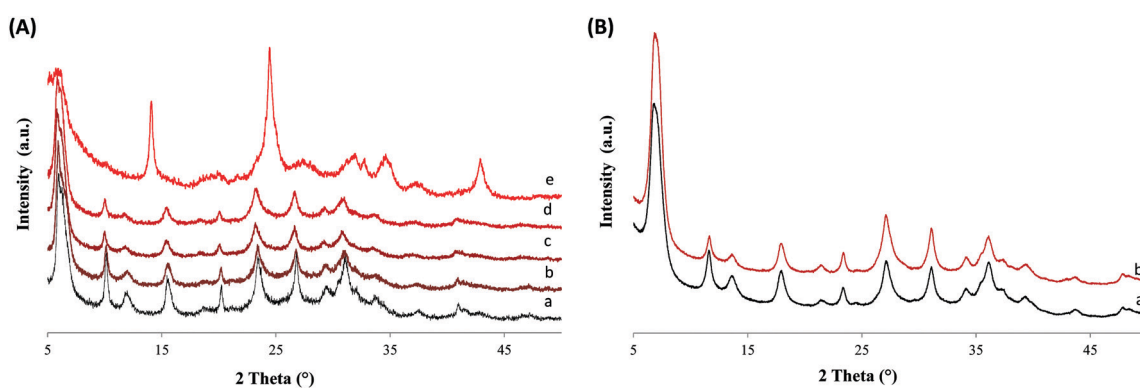


Fig. 1 (A) X-Ray diffraction patterns of ZX-Bi samples prepared with different bismuth contents: (a) 0 wt% (ZX or ZX-Bi-0), (b) 0.5 wt% (ZX-Bi-0.5), (c) 1.5 wt% (ZX-Bi-1.5), (d) 3.0 wt% (ZX-Bi-3), and (e) 5.0 wt% (ZX-Bi-5). Samples crystallized at 50 °C for 8 h after aging for 14 h at RT. The weight percentage of bismuth corresponds to the initial quantity added and calculated by considering the quantity of Al and Si. (B) XRD patterns of (a) pure ZX and (b) ZX-Bi-3 crystallized for 24 h and 8 h, respectively. Crystallization temperature: 50 °C; after aging for 24 h and 14 h at RT, respectively.



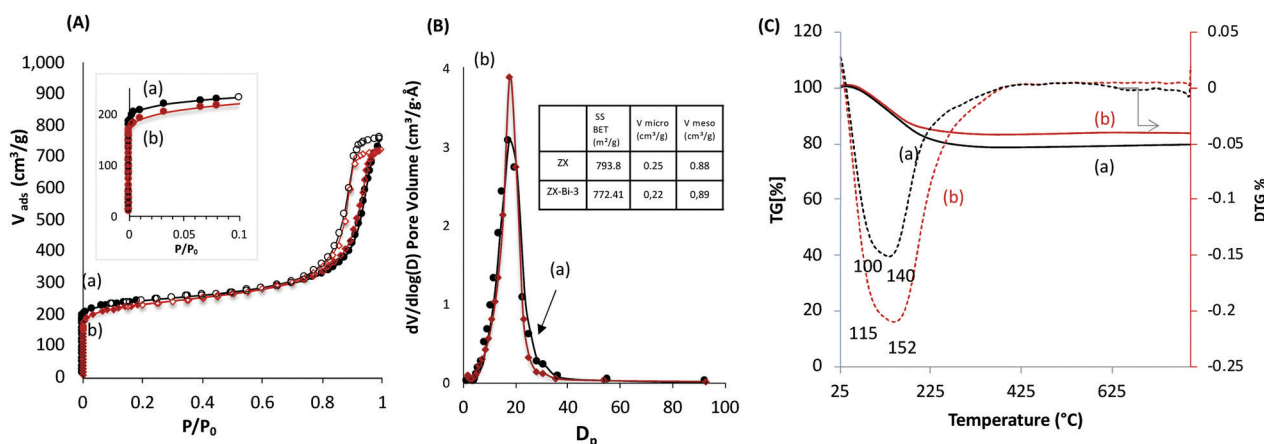


Fig. 2 (A) Nitrogen adsorption and desorption isotherms, (B) mesopore size distribution, and (C) TG (solid lines) and DTG (dotted lines) curves of (a) ZX and (b) ZX-Bi-3 samples. The surface area and micropore volume values of both samples are reported in the table in inset of (B).

dehydration of physisorbed and structural water, respectively. However, the elimination of water in the ZX-Bi sample takes place at a relatively higher temperature (125 °C and 200 °C). This could be related to the higher water affinity of multivalent Bi cations.

The electron microscopy study (Fig. 3 and Fig. S6, ESI[†]) confirmed the presence of highly dispersed Bi in the zeolite. It is challenging to localize the Bi particle with precision in the zeolite structure based on the TEM analysis, which is due to the low Bi concentration and high mobility under the electron-

beam. In this respect, HAADF-STEM is considered a more appropriate technique due to its atomic number dependence ($\sim Z^2$) and sensitivity to a small amount of material (down to single atoms). The HAADF-STEM images reveal the presence of ordered Bi atoms along the [112] plane (Fig. 3a), which are mainly located in the sodalite cage and double six-membered ring (6MR) prism (Fig. 3b-d).

Ag@ZX-Bi-3 samples were prepared by UV irradiation of ZX-Bi-3 suspensions in the presence of AgNO₃. Then the samples were washed with deionized water three times in order to remove the unreacted silver nitrate. XPS analysis performed on ZX-Bi-3 and Ag@ZX-Bi-3 samples shed more light on the nature of bismuth before and after Ag⁺ reduction. In the case of the parent sample (ZX-Bi), in addition to the main signal observed at 153.3 eV and attributed to silicon (Si 2s), the high-resolution XPS spectrum (Fig. 4) shows characteristic peaks of Bi³⁺ and Bi²⁺: (1) the Bi 4f core level spectrum with two spin-orbit doublet peaks ($J = 5/2$ and $7/2$) centered at 165 (Bi 4f_{5/2}) and 159.5 eV (Bi 4f_{7/2}) with a peak separation of 5.5 eV, and (2) the pair of peaks at lower binding energies 163 and 157.3 eV with a peak separation of 5.7 eV, respectively.^{24–26}

The chemical composition obtained by XPS is very close to that obtained by ICP and EDX analyses, confirming the homogeneous distribution of bismuth cations. The unexpected detection of Bi²⁺ in the ZX-Bi-3 sample reveals the chemical reduction of the Bi³⁺ precursor during the synthesis process. The reduction of Bi³⁺ to its lower-valence bismuth ions usually occurs after thermal treatment at a relatively high temperature under anaerobic conditions.²⁷ The low synthesis temperature (50 °C) excludes the thermal-reduction hypothesis, which is probably due to the *in situ* loading of Bi in the presence of metallic alumina in the synthesis, characterized with a very low standard potential (−1.67 V SHE, for Al³⁺/Al at 25 °C) with respect to Bi³⁺/Bi (+0.317 V SHE at 25 °C). The XPS analysis shows that Bi²⁺ and Bi³⁺ coexist with a Bi²⁺/Bi³⁺ ratio of 2.3. This result was confirmed on two different ZX-Bi-3 samples (with an error of below 10%). We anticipate two different positions of the Bi²⁺ and Bi³⁺ counter cations compensating the (AlO₄)[−] charges of the zeolite

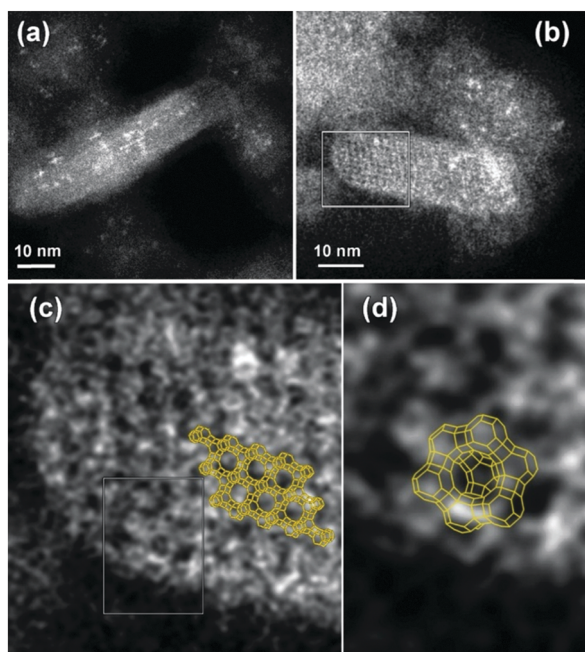


Fig. 3 HAADF-STEM analysis of the ZX-Bi sample: low magnification HAADF-STEM images of different ZX-Bi nanoparticles viewed along the two most informative directions: (a) the [112]_{FAU} and (b) the [011]_{FAU} zone axis; (c) and (d) correspond to the enlargement of the boxed zones in (b) and (c), respectively, overlaid with the corresponding structural model. The images reveal different Bi filling levels mainly in the sodalite cage and the 6MR prism: from high (white contrast) to almost empty (dark contrast).



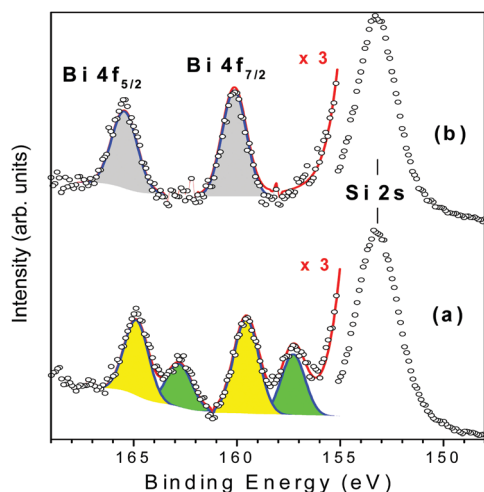


Fig. 4 Gaussian deconvolutions of the XPS spectra of ZX-Bi-3 (a) and Ag@ZX-Bi-3 (b) samples. The red lines correspond to the intensity sum of the different peak contributions.

framework. Sun *et al.*²⁸ demonstrated by high-resolution synchrotron XRD analysis of dehydrated zeolite that Bi⁺ with an ionic radius of 1.45 Å occupies a single-type site I' in the sodalite cage of the FAU-type zeolite, where it is coordinated with three oxygen atoms of the 6MR prism. However, the characteristic ionic radii of Bi²⁺ and Bi³⁺ are 1.16 and 0.96 Å (*vs.* 1.0 Å for Na⁺), respectively.²⁸

Considering the ionic radius, it is reasonable to presume that Bi²⁺ and Bi³⁺ ions could occupy the sodalite cage and the hexagonal prism of FAUX, respectively. However, the XPS results of Ag@ZX-Bi reveal the presence of Bi⁵⁺ with two characteristic peaks at 160.1 and 166.2 eV (Fig. 4b).^{29,30} This result indicates that a redox reaction occurs between the Bi²⁺/Bi³⁺ and Ag⁺. It is important to mention that a similar result was obtained in the absence of ethanol (used as an electron donor in the case of Ag@ZX-V; Fig. S7, ESI[†]). Also, similar results were recorded after 30 days in the dark (with a lower absorbance intensity), showing a different process of silver reduction in comparison with Ag@ZX-V (Fig. S8, ESI[†]). Hence, a photo-assisted redox process between Bi²⁺/Bi³⁺ and Ag⁺ is the most credible explanation supported by the selective detection of Bi⁵⁺ on the Ag@ZX-Bi samples.

Fig. 5 shows the time progression of the Ag@ZX-Bi UV-visible spectrum *versus* the UV-irradiation time. A distinctive color change from milky white to magenta can be clearly observed (inset Fig. 5). The absorbance band positions indicate the presence of isolated Ag-CLs (Ag_{*n*}^{δ+}) with different nuclearities (*≠ n*) inside FAUX. These Ag-CLs have a characteristic absorbance in the UV region, similar to that observed previously for Ag@ZX-V samples (Fig. S8 and Table S3, ESI[†]). The broad absorption extended over the 266–310 nm region is usually assigned to the electronic transitions of few-atom-containing silver ionic clusters (Ag_{*n*}^{δ+}), *e.g.*, Ag₃^{δ+}, Ag₄²⁺, and ionic Ag₈^{δ+}.^{31,32} The shoulders around 295 and 360 nm are characteristic fingerprints of hydrated Ag₄²⁺.³³ A distorted symmetry due to the interaction with water molecules explains the Ag₄²⁺ absorption spectrum splitting with maxima at 295 and 360 nm.³⁴ A similar effect is most probably the origin of a broad peak at 360 nm.³⁵

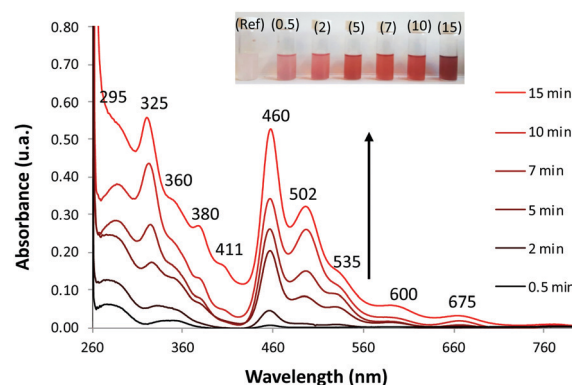


Fig. 5 Time evolution of the UV-vis absorption spectra of ZX-Bi suspensions after (a) 0.5, (b) 2, (c) 5, (d) 7, (e) 10 and (f) 15 min of UV irradiation in the presence of 10⁻² M of AgNO₃. Conditions: lamp Hg–Xe; polychromatic = 205 mW cm⁻²; filter cut infrared; total volume = 5 ml; [ZX-Bi] = 2.4 g l⁻¹. Inset: Images of the corresponding suspensions. 'Ref' corresponds to the sample before irradiation.

The super-atom orbital model suggests that the Ag₄²⁺ electronic transitions are s–p transitions resulting from the contribution of 5s-based orbitals, *i.e.*, from a doubly symmetric occupied orbital (s orbital) to an unoccupied orbital (p orbital).³⁶ The well-defined peak at 320 nm is usually assigned to the presence of the atomic Ag₈⁰ in the sodalite cage.³⁷ Each of the eight silver atoms is pointing toward one six-membered ring, thus forming a distorted cube inside the sodalite cages. The band at 380 nm is close to the characteristic absorption bands of silver species containing approximately seven nuclei embedded in zeolite cages.^{38,39} It should be noted that the band intensities reflect the abundance of the different Ag_{*n*}^{δ+} species (with *n* > δ), which can have different extinction coefficients.

Compared with metallic silver, the XPS analysis of Ag@ZX-Bi shows a shift to a higher binding energy (Fig. S9B, ESI[†]), confirming the cluster/nanoparticle nature of the Ag particles.⁴⁰ The Auger spectrum (Fig. S9C, ESI[†]) shows two broad bands with kinetic energy near 349 nm and 354 nm with a shift of ~2 eV compared with that of metallic silver. This demonstrates the ionic state of the silver clusters.^{41,42} This result is also confirmed by the IR analysis, using CO as a probe molecule, which demonstrates the presence of both metallic and ionic types of silver (Fig. S10, ESI[†]). Therefore, based on these results and the TEM data we conclude that silver particles are in the form of reduced Ag_{*n*}^{δ+} clusters with a partial cationic charge (*n* > δ). Contrariwise to the UV region, Ag@ZX-Bi illustrates very distinctive optical behavior in the visible range compared with that usually observed for classical Ag-CLs and/or plasmonic Ag-NPs confined/supported in/on the zeolite. Interestingly, the spectrum of the Ag@ZX-Bi sample shows new bands at around 460, 502, 535, 600 and 675 nm, which might be the origin of the magenta color. The shallow pink color has been previously reported for Bi-doped FAU zeolite after intense thermal treatment and the absorbance intensity is generally proportional to the Bi⁺ concentration.⁴³ Bi⁺ is characterized with two significant NIR-absorption bands at 500 and 700 nm and promoted by the thermal reduction of Bi³⁺. However, no Bi⁺ in Ag@ZX-Bi is detected, as the XPS characterization of the sample reveals and



reported previously (Fig. 3). Therefore, we conclude that the appearance of these new bands in the visible region results from a strong interaction of the zeolite ligand with the reduced silver clusters by transitional charge transfer (CT) and/or to a strong connection between the silver clusters through the zeolite channels.³² Similar optical features were observed for the brick-red samples prepared upon dehydration of Ag-containing zeolites A.^{31,34,44} It is important to note that the UV-visible band positions are not affected by the nature of the sample (powder or suspension). However, the relative intensity of the bands is dramatically modified, showing a solvatochromic effect of the liquid water (Fig. S11A, ESI[†]). We should also mention that the Ag@ZX-Bi sample, compared to Ag@ZX-V, is very stable. The analysis repeated eight months after the preparation, for both suspension and powder forms, showed no significant alteration in their UV-visible spectra and crystallinity (Fig. S11B, ESI[†]). To the best of our knowledge, such an exceptional optical stability has not been reported for silver species (clusters or nanoparticles) so far.

A set of experiments was performed to better understand the Ag@ZX-Bi-3 sample behavior. First, the role of Bi³⁺ was investigated to highlight the characteristics of Ag@ZX-Bi. For this purpose, suspensions containing ZX, ZX-Bi-0.5, ZX-Bi-1.5 and ZX-Bi-3 were exposed to UV irradiation for 15 min in the presence of equimolar amounts of silver nitrate (Fig. S12, ESI[†]). No significant absorbance is observed for the pure zeolite showing the absence of any silver clusters. The UV-visible spectra of Ag@ZX-Bi-3 and Ag@ZX-Bi-1.5 exhibit two main narrow bands at 318 and 408 nm, respectively, and differ from the ZX-Bi-0.5 spectrum (Fig. S12, ESI[†]). The 318 and 408 nm band intensities are lower in the case of Ag@ZX-Bi-1.5 with the appearance of the characteristic bands in the visible region, which is much more pronounced for Ag@ZX-Bi-3. On the other hand, zeolites prepared under similar conditions but at different crystallization times (t_{crystal}) are used to prepare a series of Ag-CL-containing ZX-Bi-3 samples. ICP analysis proves that the Bi content and Si/Al ratio is similar for all samples (Table S4, ESI[†]). As shown in Fig. S13 (ESI[†]), the increase of the FAUX samples' crystallinity ($t_{\text{crystal}} < 10$ h) impacts the abundance of the Ag-CLs but without a significant effect on their nature. However, when sodalite is the major phase (Fig. S4g, ESI[†], $t_{\text{crystal}} = 48$ h), the optical behavior of the sample is dramatically changed. Therefore, there is a direct relationship between the zeolite framework morphology and the optical behavior of the Ag@ZX-Bi-3 samples. The indirect contribution of Bi cations to the Ag@ZX-Bi optical behavior cannot be totally excluded. However, the variation of the optical behavior (and not only with the absorbance band intensities) with the bismuth concentration allows an important impact of bismuth to be excluded, e.g. if Bi is impacting the optical behaviour, the variation of its concentration would affect the intensity instead of the band positions (wavelengths). This conclusion is fully supported by the simulation of the cluster absorbance. Connecting the silver *via* the prismatic cages shifts the absorbance bands from the near-visible to the red region. The effect of the zeolite topology is also clear. The optical behavior changes between the FAU type and sodalite type frameworks. On the other hand, it is still clear that the optical behavior of the Ag@ZX-Bi sample depends on the specific topology of the

faujasite structure. Namely, the FAU supercages are connected through double six-membered rings forming hexagonal prisms. This structural unit is absent in the sodalite structure. In Ag@ZX-Bi, Ag⁺ has a strong affinity for the sites I and I' that are located in the hexagonal prism faces between the sodalite cages,¹³ while Bi³⁺ occupies mainly the sodalite cages. The positioning of Ag in the 6MR prism, in addition to the abundance of the Bi cations in the sodalite cages, contributes to the formation of Ag clusters and thus ensures the interconnection between silver clusters. This connection does not exist in the sodalite structure and, consequently, the silver clusters remain isolated. On the other hand, the relatively low concentration of Bi active sites in FAUX leads solely to the formation of isolated Ag-CLs. Therefore, the increase of the Bi³⁺/Bi²⁺ active site concentration might promote the connectivity of the Ag-CLs and the formation of quasi-AgNPs. This is due to the increase of the reduced silver concentration, thus reducing their inter-distance.

The continuous wave (CW) photoluminescence (PL) measurements shed more light on the optical behavior of the Ag@ZX-Bi-*x* samples ($x = 0.5, 1.5$ and 3). The measurements were carried out at room temperature using two excitation lasers at 266 nm and 488 nm. For excitation at 266 nm, we observe several PL bands, depending on the Bi content. The most intense band position is at 2.06 eV (600 nm). The less intense bands are observed at 2.22 eV (558 nm) and at 2.35 eV (527 nm). Upon excitation at 488 nm, new PL bands at 2.67 eV (464 nm) and at 1.39 eV (892 nm) are observed with very low intensity; the latter are attributed to the high Bi content (Fig. 6a and b). The bands observed in all spectra,

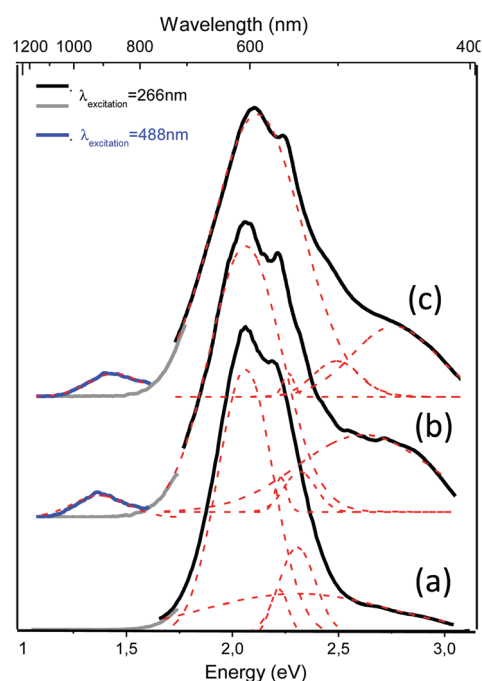


Fig. 6 PL spectra of (a) Ag@ZX-Bi-0.5, (b) Ag@ZX-Bi-1.5 and (c) Ag@ZX-Bi-3.0 samples. The excitation laser wavelength is either 266 nm (black and grey) or at 488 nm (blue). PL bands were fitted using the Gaussian function (dashed red lines). Long-pass filters were used with the cut-on wavelength at 700 nm for the grey and blue curves.



2.06 eV (600 nm), 2.22 eV (558 nm) and 2.35 eV (527 nm), seem to be independent of the type of active center or its concentration (Fig. S14, ESI[†]). We attribute these bands to isolated silver clusters in the sodalite cages. For example, the emission bands observed at 527 and 558 nm are similar to the ones associated with the trinuclear and tetranuclear silver species,^{13,45} respectively. These assignments agree with the UV-visible absorbance analysis of the samples, which indicates the presence of common Ag species with a characteristic UV absorbance and new species with a characteristic visible absorbance for Ag@ZX-Bi samples with a relatively high Bi content. This latter seems to have very low (or no) radiative emission in the visible range (behavior characteristic of plasmonic particles).

This assignment was further supported by the TEM results. Fig. 7 shows the high-resolution TEM images along the most informative [011] FAU zone axis. The morphology of ZX nanoparticles remains intact with clearly expressed faceting with

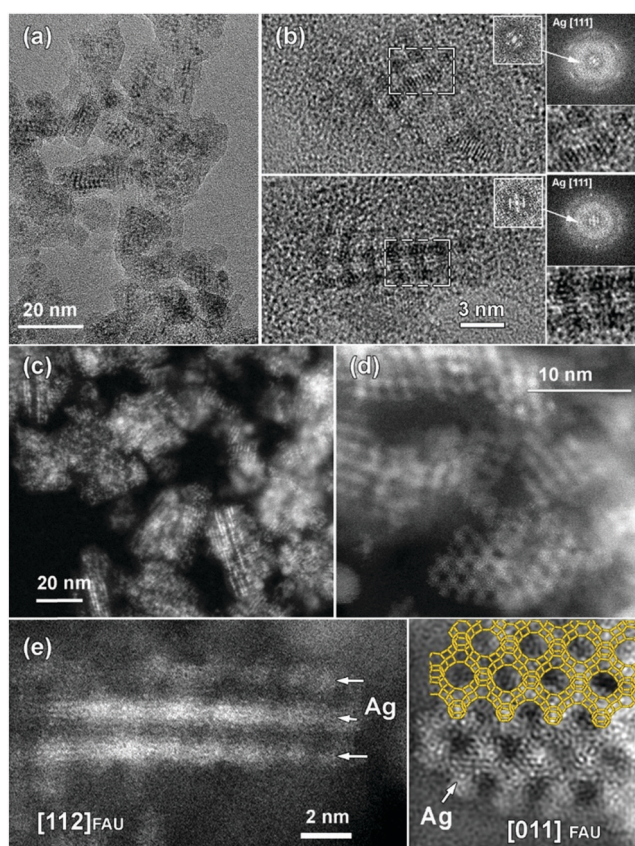


Fig. 7 TEM analysis of the Ag@ZX-Bi sample: (a) bright-field low-magnification TEM images of Ag@ZX-Bi; (b) HRTEM image of single Ag@ZX-Bi crystallites revealing the resolved Ag lattice planes following the FAU structure. The corresponding FT pattern confirmed the structure and the 3D arrangement of the Ag clusters aligned to the FAU framework (see enlargements of the central FT spots). (c) Low-magnification HAADF-STEM image of Ag@ZX-Bi. Bright-contrast Ag nanostructures are clearly visible. (d) High-resolution HAADF-STEM image of Ag@ZX-Bi. (e) High-resolution HAADF-STEM images of Ag@ZX-Bi structures close to the [112] (left panel) and to the [011] (right panel) FAU zone axis. Ag nanostructures within the ZX-Bi structure exhibiting bright contrast are marked with white arrows. The structural model of FAU is overlaid on the experimental image.

[111] planes. Ag clusters appear as dark spots in the TEM images (Fig. 7a and b) and as bright white dots ($Z = 47$) in the HAADF-STEM images (Fig. 7c–e), where the contrast is proportional to atomic number ($\sim Z^2$) and thickness.

In the latter, the dark spots correspond to the super cages and/or surrounding ZX frameworks, which are not clearly resolved due to the low sum HAADF-STEM contrast of the silica–alumina zeolite framework ($Z_{\text{Si}} = 14$; $Z_{\text{Al}} = 13$; $Z_{\text{O}} = 8$) and large difference with the atomic number of Ag. Despite the high sensitivity of the Ag@ZX-Bi particles to the electron beam and their tendency to agglomerate into larger silver NPs, it was possible to acquire high-resolution images along the [011] and [112] zone axis of the Ag@ZX-Bi crystallite in both modes – HRTEM (Fig. 7b) and HAADF-STEM (Fig. 7e) – using low doses and weak e-beam conditions. Thus, the lattice planes of the Ag clusters were resolved. The corresponding Fourier transform (FT) patterns (inset Fig. 7b) confirm the presence and the 3D arrangement of Ag [111] particles within the pores of the FAU-type structure.

The Ag sub-nanoparticles appear in projection to have close to a ball shape with a typical diameter of about 1.0 nm, interconnected by Ag “nanobridges” and forming a checkerboard pattern reflecting the [011] FAU structure symmetry. The size of Ag is compatible with the 6-membered ring prism of the FAU structure. The Ag in such a position makes a nanobridge between the silver clusters situated in the sodalite cage, as shown in Fig. 7e. The [011] FAU skillet structural model is placed over the experimental [011] HAADF-STEM image (Fig. 7e). The HAADF-STEM image of Ag@ZX-Bi projected on the [112] zone axis reveals the presence of silver nanoparticles situated in the sodalite cages connected through the 6MR prism, thus creating a 3D nanostructure. The needle-like silver particles (Fig. 7e) are more pronounced and longer than those observed in our previous work on Ag@ZX-V. This could explain the characteristic visible absorbance of the silver quasi-nanoparticles. It should be noted that due to the low concentration of Bi, we assume that the white spot corresponds mainly to the silver particles that are clearly much more abundant than Bi (Fig. 3). Taking into account the redox process, the oxidation of Bi^{2+} and Bi^{3+} to Bi^{5+} generates three to two reduced silver atoms, respectively. These reduced silver atoms are surrounded with cationic silver atoms to form the clusters, making silver much more abundant than bismuth. The oxidation of the Bi allows the positive charge of the reduced silver to be recompensated. The IR spectrum of Ag@ZX-Bi (Fig. S17, ESI[†]) ($1600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) reveals the presence of residual nitrate, indicating that the excess of the positive charge of bismuth (with respect to the zeolite framework) is recompensated by the negative charge of nitrate as a counter ion.

MNPBEM modeling experiments (see the ESI[†] for more details) were performed to understand better the optical behavior of the nanostructured silver species in the faujasite (Ag-FAU-Rep) pore space (Fig. 8A). We have modelled the far-field response in terms of extinction absorption and scattering cross-section spectra and near-field responses in terms of the field enhancement map (Fig. 8B). The extinction, absorption, and scattering cross-section spectra of isolated and interconnected Ag-FAU



nanoparticles with two perpendicular excitation polarizations ($E \parallel xO$, and $E \parallel yO$) were calculated. The extinction cross-section sums of the absorption were found to be clearly greater than those of the scattering cross-section. A plasmon narrow extinction band centered at 384 nm, independent of the excitation polarization, is observed in the samples with isolated silver nanostructures in the sodalite cages (*i.e.*, Ag-free 6MR prism). This band is similar to that observed for a single Ag cluster (Fig. S15, ESI[†]) and experimentally observed in the case of Ag@ZX-V and Ag-ZX-Bi-0.5 (ZX-Bi with low Bi content). However, in the case of the Ag-FAU nanostructures with interconnected silver clusters (Ag in the sodalite cage and the 6MR prism), the extinction spectra show new extinction bands distributed in the visible region (370–700 nm).

The simplification of the modelled system is probably the reason for the difference in the band positions between the simulated and the experimental spectra (more details in the Experimental section). Nevertheless, it reveals important information concerning the nanostructure shape effect on the global optical behavior. More significantly, the results confirm the hypothesis that the interconnection of silver clusters through the zeolite channels is responsible for absorbing multiple bands in the visible range. The simulation shows that, with the exception of the 384 nm and 370 nm bands, the intensity depends on the polarization angle (Fig. S16, ESI[†]). This shows that these resonances arise on structures with less symmetry than the individual particles in the sodalite cage or the 6MR prism, and that they might be due to a delocalized mode over several of these elements. The origin of different bands obtained on single silver faujasite nanostructures was investigated by exploring the plasmon response of elemental building blocks. Large and small individual nanoparticles were considered: rods formed by two large and a small nanoparticle (vertical and oriented at 19.47° to xOy plane); faujasite's basis ring formed by six rods; and the conical top structure formed by three rods oriented at $\theta = 120^\circ$

(Fig. S16, ESI[†]). The plasmon response in terms of the extinction cross-section spectra of those building blocks was calculated and compared with that of the silver faujasite nanostructures. This comparison allowed us to confirm that the resonance centered at 383 nm is due to the individual/isolated response of large and small silver nanoparticles/clusters reported above or to rods parallel to the wavevector (perpendicular to the xOy plane). The resonances between 386 and 500 nm can be attributed to resonances occurring in rods oriented out of the perpendicular axis to the xOy plane. Resonances occurring above 500 nm are attributed to resonance occurring in the whole ring and conical top structures (Fig. 8B). Larger structures created by adding several faujasite unit cells resulting in the linear chain were investigated, leading to comparable cross-section spectra (Fig. 8) with resonance peaks ranging from 383 to 700 nm.

The calculated near-field enhancement maps for isolated and interconnected silver nanostructures with resonance energies at 370, 383 and 549 nm are reported in Fig. 8B. Localized resonance around each constituting nanoparticle was found on isolated silver faujasite nanostructures, while delocalized resonance over several constituting nanoparticles was found on interconnected silver faujasite nanostructures. This result confirms the existence of delocalized plasmon modes on several Ag-FAU building blocks, leading to numerous extinction bands whose positions are red-shifted up to 700 nm. The near-field enhancement map at 549 nm shows that the red-shifted plasmon resonance occurs in a single-cell nanostructure. Considering that the plasmon decay follows three different channel processes with Drude friction-like dissipation, inter-band transitions, and the generation of energetic hot electrons,⁴⁶ we may have a different kind of behavior depending on the spectral position of excitation. For short wavelengths (high energy), we may have energy transfer to resonance energy levels of luminescent species, leading to enhanced photoluminescence (as observed above under 266 nm of excitation). For larger wavelengths (lower energy), only the

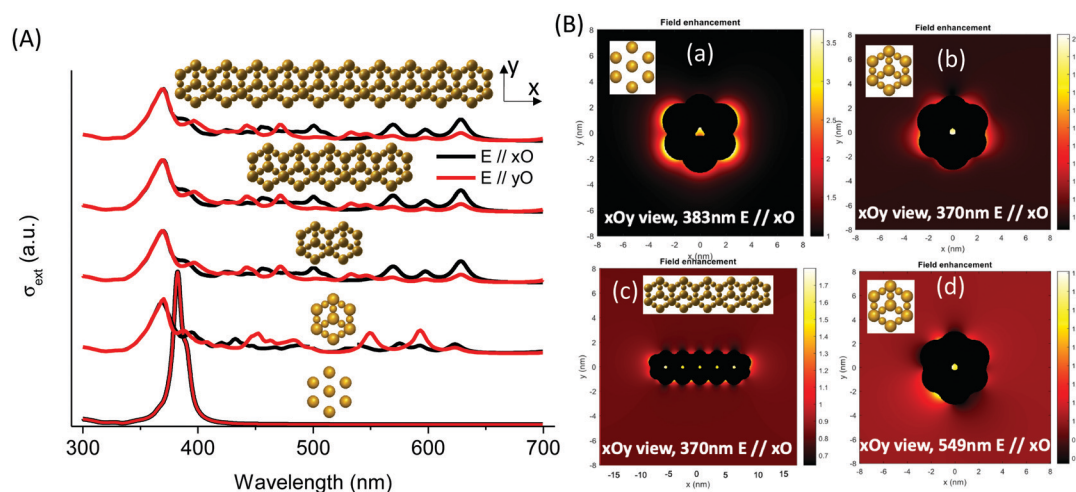


Fig. 8 (A) Extinction cross-sections of silver nanostructures with isolated and interconnected nanoparticles in a single unit cell, two interconnected unit cells, five interconnected unit cells, and ten interconnected unit cells with polarization along the xO and yO axes. (B) Near-field enhancement maps for isolated silver (a) and interconnected (b and d) silver-replica nanostructure resonance energies of one (b) and five (c) unit cells at 370 nm (b and c), 383 nm (a), and 549 nm (d).



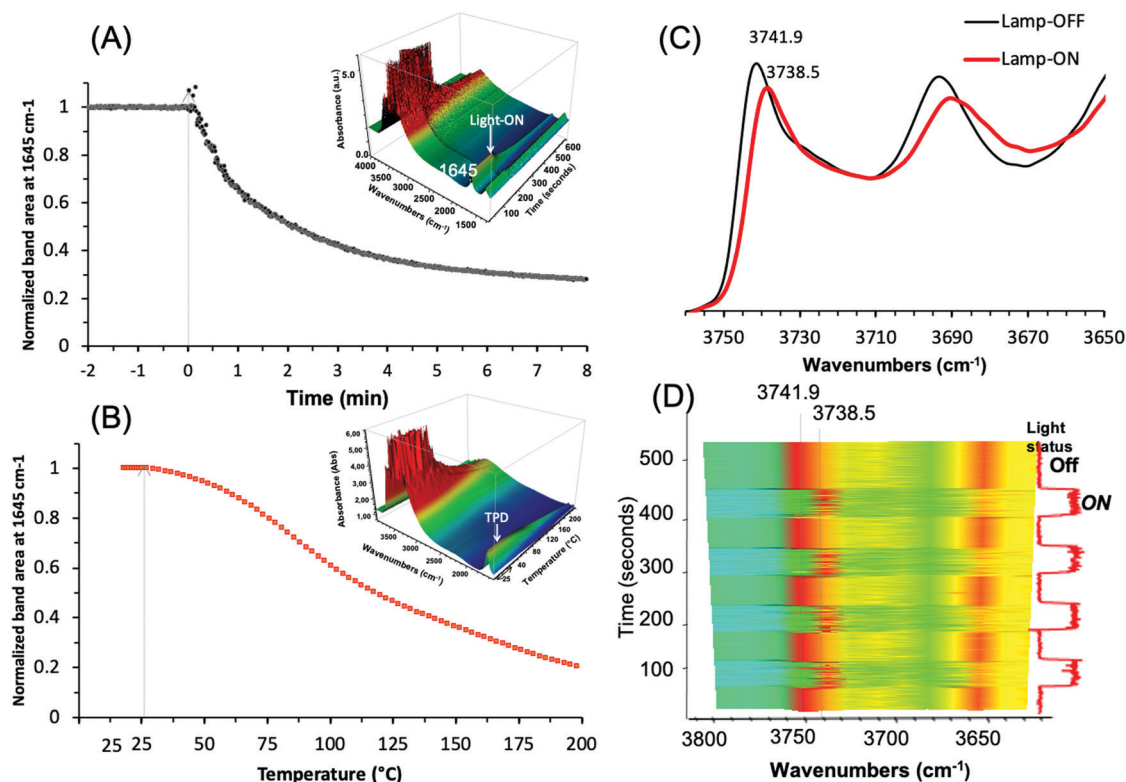


Fig. 9 Evolution of the IR band area (centered at 1645 cm^{-1}) of the adsorbed water on the as-prepared Ag@ZX-Bi-3 samples versus (A) the visible-light irradiation time at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (B) the temperature in the dark. Insets: 3D mapping of the corresponding original spectra. The arrows correspond to the turning on of the light ($t = 0\text{ s}$) and the starting point of heating (rate = $1.75\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), respectively. Experimental conditions: Ar flow ($25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$); $m_{\text{cat}} = 20\text{ mg}$ (pellet of 2 cm^2 diameter and $65\text{ }\mu\text{m}$ thickness); light source used in (A) Xe lamp with cut UV filter ($\lambda > 390\text{ nm}$) and irradiance $\sim 150\text{ mW cm}^{-2}$. (C) IR spectra of Ag@ZX-Bi sample in the vibrational region of SiOH in the dark (black; lamp-OFF) and under visible-light irradiation (red; lamp-ON). Sample activated at $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ under visible-light irradiation for 30 min. (D) 2D mapping of the band intensity variation in the $3800\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ region for different cycles of lamp-OFF/lamp-ON (red and blue-green correspond to the higher and lower intensities, respectively). (The light relative intensities (0% or 100%): low position: shutter closed; high position: shutter open.) The vertical scale axis corresponds to the time of the experiments. Note: (C) and (D) were measured on the same sample pellet and under the same conditions used in (A).

dissipation process may occur with Drude friction or electron-phonon interactions leading to heat release in the local nanostructure environment.

Operando IR analysis was used to elucidate the plasmonic behavior of the Ag@ZX-Bi-3 sample. Under visible-light irradiation, it shows an immediate response with fast water desorption for almost 80% in the first three minutes of irradiation (Fig. 9A).

This loss is usually taking place at around $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 9B), and is in agreement with the TG result for ZX-Bi (Fig. 3B). It is important to mention that this effect is more than two times higher than that observed with Ag@ZX-V (Fig. S17, ESI[†]) and that there are no responses for Ag@ZX-Bi and Ag⁺@ZX-Bi under monochromatic UV (366 nm) or visible ($> 390\text{ nm}$) light irradiation, respectively. Therefore, this behavior is directly related to the presence of the Ag-quasi-NPs (Ag-QNPs). Another noteworthy behavior is observed on the activated samples (after 30 min of visible irradiation at $28\text{ }^{\circ}\text{C}$). The IR spectrum of this sample shows a reversible and instantaneous shift toward lower wavenumbers (for 3.4 cm^{-1}) in the vibration region of $\nu(\text{OH})$ under visible irradiation with respect to that collected in the dark (Fig. 9C and D). Such an effect is usually a sign of a temperature increase of a few hundred degrees.⁴⁷

The relationship between the $\nu(\text{OH})$ band and temperature was measured on a series of Ag@ZX-Bi samples (Fig. S18, ESI[†]).

The results show that the shift of 3.4 cm^{-1} corresponds to a heating temperature of $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Under permanent visible irradiation and with the increase of the sample temperature, the variation of $\nu(\text{OH})$ (Fig. S18A, ESI[†]) is almost constant (*i.e.* $\Delta\nu(\text{OH}) \sim 3.5\text{ cm}^{-1}$) until $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. However, the shift is similar (in the dark or under visible light) at a temperature equal to or higher than $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. The HRTEM analysis shows that the activation of Ag@ZX-Bi at $T \geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ promotes the formation of external AgNPs (Fig. S19, ESI[†]), probably due to the migration and aggregation of the silver on the zeolite surface. This explains the major drop of the plasmonic behavior of the S-QNPs. It should be noted that the zeolite surface is rich in OH groups, but is without direct contact with the Ag-QNPs. The instantaneous effect on these site vibration frequencies allows us to think that the energy transfer from the Ag-QNPs to the OH is probably radiative and agrees with the water desorption observed during the irradiation of Ag@ZX-Bi under visible light.

4 Conclusion

Bismuth ($\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$)-doped zeolite nanoparticles (ZX-Bi), successfully prepared using one-pot hydrothermal synthesis and stabilized as colloidal suspensions, were used for the preparation of bridged



silver clusters. UV-irradiation of the ZX-Bi suspensions in the presence of silver nitrate promotes the formation of reduced silver particles (Ag@ZX-Bi) in the zeolite micropore space. The set of experimental results revealed that the optical behavior of the confined silver particles depends on the Bi concentration initially introduced into the zeolite. The composite sample's UV-visible absorbance shows narrow bands in the visible range (400–800 nm), which is characteristic of metal nanoparticles with well-defined sizes. The TEM analysis, the photoluminescence results, and the boundary element method (BEM) approach showed that the unique optical behavior of Ag is a consequence of the formation of interconnected silver clusters (silver quasi-nanoparticles) through the zeolite channels. The IR *operando* analysis of the samples in the dark and under visible-light irradiation confirmed the surprising plasmonic behavior of the Ag@ZX-Bi samples and registered local heating equivalent to 190 °C under visible irradiation, behavior that is characteristic of plasmonic nanoparticles. Therefore, to our knowledge, the gap between clusters and plasmonic nanoparticles with the well-controlled and reproducible size of Ag-QNPs is bridged for the first time. The simplicity of the used method allows easy scale-up for different possible applications (μ -sensors, electronics, optics, etc.).

Author contributions

The manuscript was prepared and written through contributions of all the authors. All the authors have approved the final version of the manuscript.

Conflicts of interest

The authors declare that no competing interest.

Acknowledgements

F. Douma and M. El-Roz acknowledge the PHC Tassili program (17MDU983) and European Regional Development Fund (ERDF), Normandy region (RAPHYD project), for the financial support. The authors acknowledge their colleagues Mama Lafjah, Fatiha Djafri and Jaun Pablo Bolletta for the scientific discussions and support.

Notes and references

- Y. Lu and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 3594–3623.
- I. Chakraborty and T. Pradeep, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8208–8271.
- T. Q. Yang, B. Peng, B. Q. Shan, Y. X. Zong, J. G. Jiang, P. Wu and K. Zhang, *Nanomaterials*, 2020, **10**(2), 261.
- N. Sakai, S. Nakamura and T. Tatsuma, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 16162–16165.
- A. Royon, K. Bourhis, M. Bellec, G. Papon, B. Bousquet, Y. Deshayes and L. Canioni, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 5282–5286.
- Y. Wang, C. Dai and X. P. Yan, *Chem. Commun.*, 2014, **50**(92), 14341–14344.
- Y. Yu, J. Geng, E. Y. X. Ong, V. Chellappan and Y. N. Tan, *Adv. Healthcare Mater.*, 2016, **5**, 2528–2535.
- J. Li, Y. Dai, S. Wang, C. Han and K. Xu, *Sens. Actuators, B*, 2016, **232**, 1–8.
- L. Shang and S. Dong, *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**, 1569–1573.
- I. Díez, M. Pusa, S. Kulmala, H. Jiang, A. Walther, A. S. Goldmann and R. H. Ras, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 2122–2125.
- M. Cao, R. Pang, Q. Y. Wang, Z. Han, Z. Y. Wang, X. Y. Dong and T. C. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 14505–14509.
- T. Wu, D. Yin, X. Hu, B. Yang, H. Liu, Y. P. Xie and G. G. Gao, *Nanoscale*, 2019, **11**(35), 16293–16298.
- T. Altantzis, E. Coutino-Gonzalez, W. Baekelant, G. T. Martinez, A. M. Abakumov, G. V. Tendeloo and J. Hofkens, *ACS Nano*, 2016, **10**, 7604–7611.
- D. Yao, S. Xu, Y. Wang and H. Li, *Mater. Chem. Front.*, 2019, **3**, 1080–1084.
- S. Aghakhani, D. Grandjean, W. Baekelant, E. Coutiño-Gonzalez, E. Fron, K. Kvashnina and P. Lievens, *Nanoscale*, 2018, **10**, 11467–11476.
- T. Yumura, A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, Y. Kuroda, T. Wakasugi and H. Kobayashi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 23874–23887.
- (a) M. El-Roz, I. Telegeiev, N. E. Mordvinova, O. I. Lebedev, N. Barrier, A. Behilil and V. Valtchev, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(34), 28702–28708; (b) H. I. Hamoud, M. Lafjah, F. Douma, O. I. Lebedev, F. Djafri, V. Valchev and M. El-Roz, *Sol. Energy*, 2019, **189**, 244–253.
- M. El-Roz, L. Lakiss, I. Telegeiev, O. I. Lebedev, P. Bazin, A. Vicente and V. Valtchev, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 17846–17855.
- F. G. De Abajo and A. Howie, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **65**, 115418.
- U. Hohenester and A. Trügler, *Comput. Phys. Commun.*, 2012, **183**, 370–381.
- P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1972, **6**, 4370.
- A. M. Kuznetsov, M. S. Shapnik, A. N. Masliy and K. V. Zelenetskaya, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, **38**, 669–675.
- H. Awala, J. P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J. M. Goupil, V. Valtchev and S. Mintova, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 447–451.
- X. Qin, Y. Li, D. Wu, Y. Wu, R. Chen, Z. Ma and J. Qiu, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 101347.
- A. Yousif, R. M. Jafer, S. Som, M. M. Duvenhage, E. Coetsee and H. C. Swart, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 54115–54122.
- H. Li, Z. Yang, J. Zhang, Y. Huang, H. Ji and Y. Tong, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **423**, 1188–1197.
- M. Majerová, R. Klement, A. Prnová, J. Kraxner, E. Bruneel and D. Galusek, *R. Soc. Open Sci.*, 2018, **5**, 181667.
- H. T. Sun, Y. Matsushita, Y. Sakka, N. Shirahata, M. Tanaka, Y. Katsuya and K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2918–2921.
- M. G. Sales, L. Herweyer, E. Opila and S. McDonnell, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **508**, 145256.
- C. Lv, G. Chen, X. Zhou, C. Zhang, Z. Wang, B. Zhao and D. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 23748–23755.
- I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, V. Gurin, A. Simakov and V. Lunin, *Advances in the Understanding and Application of Catalysts*, 2003, p. 248.



- 32 V. S. Gurin, N. E. Bogdanchikova and V. P. Petranovskii, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 12105–12110.
- 33 T. Yumura, A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, Y. Kuroda, T. Wakasugi and H. Kobayashi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 23874–23887.
- 34 E. Fron, S. Aghakhani, W. Baekelant, D. Grandjean, E. Coutino-Gonzalez, M. Van der Auweraer and J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 10630–10638.
- 35 N. T. Cuong, H. M. T. Nguyen, M. P. Pham-Ho and M. T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 18128–18136.
- 36 T. Yumura, M. Kumondai, Y. Kuroda, T. Wakasugi and H. Kobayashi, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 4950–4959.
- 37 B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos and V. H. Lara, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **86**, 249–255.
- 38 R. Kellerman and J. Texter, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 1562–1563.
- 39 E. Gachard, J. Belloni and M. A. Subramanian, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 867–870.
- 40 H. S. Shin, H. C. Choi, Y. Jung, S. B. Kim, H. J. Song and H. J. Shin, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **383**, 418–422.
- 41 A. M. Fonseca and I. C. Neves, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **181**, 83–87.
- 42 O. Fenwick, E. Coutiño-Gonzalez, F. Richard, S. Bonacchi, W. Baekelant, D. de Vos and P. Samori, *Small*, 2020, **16**, 2002063.
- 43 Z. Bai, M. Fujii, T. Hasegawa, K. Imakita, Y. Miwa, M. Mizuhata and S. Hayashi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, **145**, 21–25.
- 44 R. Seifert, R. Rytz and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**(32), 7473–7483.
- 45 B. Dong, R. Retoux, V. De Waele, S. G. Chiodo, T. Mineva, J. Cardin and S. Mintova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **244**, 74–82.
- 46 L. V. Besteiro, X. T. Kong, Z. Wang, G. Hartland and A. O. Govorov, *ACS Photonics*, 2017, **4**, 2759–2781.
- 47 V. Zholobenko, C. Freitas, M. Jendrlin, P. Bazin, A. Travert and F. Thibault-Starzyk, *J. Catal.*, 2020, **385**, 52–60.



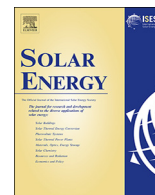


Photo-assisted SCR over highly dispersed silver sub-nanoparticles in zeolite under visible light: An *Operando* FTIR study



Houeida Issa Hamoud^a, Mama Lafjah^b, Fatima Douma^{a,b}, Oleg I. Lebedev^c, Fatiha Djafri^b, Valentin Valchev^a, Marco Daturi^a, Mohamad El-Roz^{a,*}

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14000 Caen, France

^b Université d'Oran 1, Laboratoires de Chimie des Matériaux, Algeria

^c Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000 Caen, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Photo-assisted SCR
Silver clusters
Silver nanoparticles
Zeolite
Photocatalysis
Plasmon

ABSTRACT

In this study, the photo-assisted SCR-NH₃ activities of vanadium containing zeolite X (ZX-V) and Ag@ZX-V catalysts are investigated under visible-light and soft temperature conditions (RT and T = 150 °C). The highly dispersed silver was incorporated into the zeolite structure as Ag_n^{δ+} nano and sub-nano-clusters with small particle size using a new photochemical concept. The catalysts were characterized using different techniques such as XRD, N₂ sorption, H-TEM, and DR-UV-Vis. An *in situ* FTIR study of adsorbed CO was also performed for the characterization of the metal sites and their accessibility. The catalytic reaction was investigated using the *operando* FTIR technique allowing the study of both Ag@ZX-V and ZX-V catalytic surfaces, and the gas phase of the reaction in real time. Both catalysts are not active in dark and only Ag@ZX-V exhibits a photocatalytic activity under visible light. At RT, the results show that silvers clusters promote the photocatalytic oxidation of NH₃/NO, and no SCR is observed. This probably due to an energy transfer from the metallic site to the triplet oxygen and the formation of highly oxidant singlet oxygen. However, at T = 150 °C a significant photo-assisted SCR activity is observed under visible light irradiation with more than 18% of additional NO_x removal. The different behavior of the material at 150 °C in respect to its activity at RT is mainly attributed to the additional formation of silver nanoparticles and to the possible formation and conversion of intermediates that are not formed and or converted at RT (thermodynamic limitation). Basing on this study, a possible mechanism of the photo-assisted SCR reaction over Ag@ZX-V catalyst is proposed.

1. Introduction

Nitrogen oxides (NO_x) from diesel engines contribute substantially to air pollution (Larrubia et al., 2001). Selective Catalytic Reduction (SCR) with NH₃ is one of the most effective technologies to control automotive NO_x emissions. Most of the SCR catalysts possess a high activity at the intermediate and high temperature ranges (200–500 °C) (Gao et al., 2013). The development of active SCR catalyst at a lower temperature (< 200 °C), during the engine start-up, is very challenging due to the presence of excess H₂O and adsorption competition between ammonia and combustion residuals on the active sites (Chen et al., 2015; Malpartida et al., 2011; Yen et al., 2012). In this regard, a combined strategy between LNT (Lean NO_x Trap) and SCR is necessary, which significantly increases the SCR operational costs and complexity (Castoldi et al., 2011; Xu and McCabe, 2012).

Among the catalysts reported for the low-temperature SCR, single

and mixed metal oxides catalysts containing Cr, Mn, Ce, Fe, Co, Ag, V, Ni and/or Cu oxides have been studied, combining the synergetic catalytic effect of the different components (Thirupathi and Smirniotis, 2011; Park et al., 2013; Huang et al., 2015). For example, silver clusters (Ag_n^{δ+}) have previously been identified as the prime species for the activity of Ag/Al₂O₃ in H₂-assisted NH₃-SCR (Strömet et al., 2018), and it has been shown that the activity is linearly proportional to the relative amount of these clusters. However, these catalysts still present several drawbacks, such as the need of H₂ to form a proton on Al₂O₃, which directly participates in the reaction mechanism, the poor N₂ selectivity and low deNO_x performance at low temperature (< 200 °C) (Strömet et al., 2018).

Photo-assisted selective catalytic reduction of NO_x under visible light is a promising approach for a significant decrease in the SCR reaction temperature. The active species can be generated at a relatively low temperature ensuring the oxidation-reduction reaction involved in

* Corresponding author.

E-mail address: mohamad.elroz@ensicaen.fr (M. El-Roz).

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.020>

Received 19 April 2019; Received in revised form 9 June 2019; Accepted 6 July 2019

Available online 26 July 2019

0038-092X/ © 2019 International Solar Energy Society. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

the SCR process. Tanaka et al. have studied the photo-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a series of TiO₂ based photocatalysts such as: TiO₂ modified by transition metal (i.e, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta or W) (Yamazoe et al., 2008; Yamamoto et al., 2015a,b,c) and dye-modified TiO₂ (Yamamoto et al., 2015a,b). In the TiO₂ system, more than 80% of NO conversion and approximately 100% of selectivity can be achieved at a gas hourly space velocity (GHSV) of 8000 h⁻¹ at 160 °C. However, the TiO₂ has a low absorbance and activity in the visible range of light. The modification of the TiO₂ with dyes can enhance significantly its activity under visible light. On the other hand, these molecules have weak stability under the reaction condition required for photo-SCR reaction (the presence of oxidant species promotes the degradation of the dyes at relatively high temperature). Recently, Li et al. (2018) have studied the photo-SCR of NO over rare-earth natural clay coupled with reduced graphene oxide under simulated solar-light irradiation. About 70% of NO conversion and 100% N₂ selectivity were obtained at room temperature. Unfortunately, the complexity of such a system and their high-cost multi-step preparation method limit their practical use in diesel cars. Thus, developing new stable, and low-cost materials which can work at low-temperatures and high-GHSV SCR conditions remains a great challenge. More recently, we have successfully synthesized sub-nanometer silver clusters with enhanced narrow size distribution using the uniform size cages of FAU-type zeolite as a scaffold (El-Roz et al., 2018). The sub-nanometer Ag clusters show an exceptional photocatalytic activity and selectivity for the reforming of formic acid to H₂ and CO₂ under visible light. The photocatalytic activity was assigned to the plasmonic behavior of the Ag_n^{δ+} clusters. The high performance of these materials in photocatalysis under visible light makes them very promising candidates for the photo-assisted SCR reaction especially at low temperatures, in the so-called cold-start domain.

In this study, sub-nanometer silver cluster in FAU-type zeolite were studied in the photo-assisted reaction at room temperature and 150 °C using *operando* FTIR spectroscopy. The first part of the paper is dedicated to the preparation and the physicochemical and textural characterization of the catalysts. Then, the performance of the prepared catalysts for the SCR-NH₃ reaction under different conditions of temperature and irradiation is reported, and a possible reaction mechanism is discussed.

2. Experimental part

2.1. Materials

Sub-nanometer silver clusters in nanosized zeolite ZX-V (FAU-type, 10–30 nm, Si/Al = 1.63) were prepared in two-steps, as described in our previous study (El-Roz et al., 2018). In the first step, the nanosized vanadium-containing zeolite X (ZX-V) was synthesized from a clear precursor suspension with a molar composition: 10 SiO₂: 1.1 Al₂O₃:x V₂O₅:9 Na₂O:122 H₂O. Sodium vanadate was selected as a precursor of the photoactive sites due to the efficiency of the vanadate sites for silver ion reduction versus water oxidation (formation of OH radicals and oxidant species are prevented). The properties of this precursor are fully compatible with the synthesis of the organic-template-free zeolite (same counter ions, low polymerization at high pH, etc.). The initial reactants were mixed to prepare two initial solutions denoted A and B. Solution A was prepared by dissolving 0.296 g aluminum powder (325 mesh, 99.5%, Alfa Aesar) and 2.5 g NaOH (Aldrich, 97%) in 3 g double distilled H₂O. Vanadium containing samples were prepared by adding 0.122 g of VO₃Na (2 wt%, in respect to the Silica and Alumina content) to this solution and stirring for 3 h. Solution B was prepared by mixing 10 g colloidal silica (Ludox-HS 30, Aldrich) with 1.077 g of NaOH and 1 g double distilled H₂O. The resulting turbid suspensions were placed in an oven at 100 °C for 5 min to obtain water clear suspensions. Solution A was added drop wise under vigorously stirring to the solution B at 4 °C using an ice-bath. The resulting colorless suspensions were

stirred 24 h at room temperature followed by dehydration of 6–6.5 g H₂O (≈ 40 M H₂O from the general gel composition). Hydrothermal crystallization was conducted at 50 °C for 36 h. The nano-particles of ZX-V were recovered by centrifugation (25 min, 20,000 rpm) followed by re-dispersion in double distilled water. The procedure was repeated till reaching pH ~ 8. The second step was devoted to the preparation of Ag@ZX-V by dispersing ZX-V (zeolite concentration = 3 mg/ml) in water solutions containing ethanol as an electron donor (water:ethanol = 3:1; with total volume = 20 mL) and silver nitrate as a silver precursor (3 mM). The reduction of silver ions is performed by UV irradiation of the solution for 5 min under stirring using a polychromatic Hg-Xe lamp (200 W). Less than 3 min of UV irradiation was enough to change the color of the milky suspension to green. This typical color modification is due to the formation of reduced silver particles in the solution. The essential role of vanadate and ethanol confirms the photocatalytic behavior of the process. The experiments were repeated many times until obtaining 200 mL of Ag@ZX-V solution. The solid was recovered by centrifugation (25 min, 20,000 rpm) followed by re-dispersion in double distilled water and the procedure was repeated two times in order to remove the excess of non supported silver and silver precursor. Then, the suspension was dried at 50 °C under atmospheric condition.

2.2. Techniques

X-Ray Diffraction (XRD) analyses of the ZX-V and Ag@ZX-V materials were carried out with PANalytical X'Pert Pro diffractometer with CuK_α irradiation (λ = 1.5418 Å). Rietveld refinements were then performed with the JANA2006 software (Palatinus and Chapuis, 2007) on PXRD data recorded on a Bruker D8-vario1 diffractometer equipped with a primary germanium (1 1 1) Johansson monochromator (λKα1 = 1.5406 Å) and a LynxEye detector. The PXRD diagrams were recorded at room temperature between 5 and 50° (2θ) with a step size of ~0.014°. Variable divergent slits with a constant illuminated sample length of 6 mm were used. Phase identifications were performed with the PANalytical High Score plus program. The crystal structure of Ag@ZX-V was solved by *ab initio* method using the SUPERFLIP software (El-Roz et al., 2018).

Nitrogen adsorption/desorption measurements were performed with an ASAP 2020 MP instrument. The specific surface area was calculated with the BET equation while the pore volumes were determined by the BJH method. Prior to the measurements, samples were outgassed *in situ* at 150 °C for 3 h.

Advanced transmission electron microscopy (TEM), high-angle annular dark field scanning TEM (HAADF-STEM) together with EDX mapping experiments were carried out on an aberration probe and image corrected JEM ARM200F cold FEG microscope operated at 200 kV equipped with a CENTURIO EDX detector and GIF Quantum spectrometer.

DR-UV-Vis spectra of the dried powder samples were recorded by using a Cary 4000 UV-Vis spectrophotometer and a RSA-CU40 Diffuse Reflectance cell.

In situ FTIR spectroscopy of CO chemisorption was performed in order to determine the nature and the oxidation state of active sites and their accessibility. The samples (pellet of ~20 mg) were first heated under vacuum (< 10⁻⁶ mbar) at 150 °C during 2 h. Doses of CO (between 1 and 40 torr) were then put in contact with each sample until saturation. The IR spectra were recorded with a Nicolet 6700 FTIR spectrometer equipped with a DTGS detector at a spectral resolution of 4 cm⁻¹ by accumulating 128 scans.

2.3. (Photo)Catalytic tests

For the *operando* experiments, a 'sandwich like' IR cell-reactor was used to analyze the catalysts surface and measure their SCR activity at the steady-state (El-Roz et al., 2018). First, the catalyst (shaped as a

Table 1
Gas composition of experimental full flow (total flow = 31 cc/min).

Gas composition	O ₂ (%)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	NH ₃ (ppm)	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (ppm)	CO ₂ (%)	CO (ppm)	H ₂ O (%)
Amount	10	75	75	150	50	5	667	2

pellet of ~20 mg) was pretreated at room temperature under Ar and irradiation using a Xe-lamp (LC8 Hamamatsu, 200 W) with cut-UV filter ($\lambda > 390$ nm). The lamp irradiance was measured using ILT950 spectrilight spectroradiometer from International Light Technologies. Then, the reaction was studied at RT and 150 °C in the dark or under irradiation. The full flow gas composition is reported in Table 1.

The total flow rate was fixed to 31 cc min⁻¹. The relative concentrations of the effluent gas were continuously measured by Mass Spectrometry (Quadrupole Pfeiffer Omnistar GSD 301) and stabilized before being sent to the cell. Finally, the composition of the output gas from the IR reactor cell, including NO, NO₂ and NO_x, was analyzed simultaneously by Chemiluminescence (Thermo-Scientific, model 42 i-HL) and IR spectrometer (ThermoNicolet NEXUS 670 FTIR) equipped with an MCT detector with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ and accumulating 64 scans. The NO_x conversions were calculated from the equations (1) at the steady-state (after at least 1 h of reaction). It should be noted that these conversions are corrected by those obtained for the same experiment performed in dark and at RT (no possible reaction is expected in this condition for both catalysts).

$$\text{NO}_x \text{ conversion } [\%] = \frac{(\text{NO}_x, \text{inlet} - \text{NO}_x, \text{outlet})}{(\text{NO}_x, \text{inlet})} \times 100 \quad (1)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization of ZX-V and Ag@ZX-V catalysts

The X-ray diffraction patterns of the ZX-V and Ag@ZX-V samples are displayed in Fig. 1(A).

The ZX-V sample shows the typical Bragg pattern of FAU-type zeolite. The Rietveld refinements (Tables S1 and S2 in the supplementary information) show the following chemical formula Na₈₂Al₇₃Si₁₁₉O₃₈₄(H₂O)₁₃₉. A drastic change of the relative intensities of the diffraction peaks can be clearly observed after loading Ag into the ZX-V structure. This is mainly related to the change of the cationic composition between the two Faujasites. The deduced chemical formula of the Ag@ZX-V is Ag₂₇Na₅₅Al₇₃Si₁₁₉O₃₈₄(H₂O)₁₂₀ with the stoichiometric sum of the Agⁿ⁺ and Na⁺ cations equal to 82, as previously observed for ZX-V. It should be noted that no diffraction peaks of metal oxide (M = V, Ag) phases were detected in the XRD patterns. This results show that the V content (0.25 wt% V) is below the detection limit of XRD. The absence of silver peaks is due to the small size of highly

Table 2
Textural properties of ZX-V and Ag@ZX-V samples tested in this study.

Samples	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externe} (m ² /g)	V _{Microporous} (cm ³ /g)	V _{Mesoporous} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)
ZX-V	689	272	0.185	1.098	1.283
Ag@ZX-V	369	188	0.091	0.839	0.93

dispersed silver phase in the fresh sample.

Fig. 1(B) shows that both ZX-V and Ag@ZX-V samples exhibit a combination of Type I and IV isotherms with a H3-type hysteresis. The surface areas and pore volumes of ZX-V and Ag@ZX-V samples are summarized in Table 2.

The Ag@ZX-V catalyst exhibits a significant decrease of the specific surface area (369 m²/g) and micropore volume (0.091 cm³/g) as compared with the parent ZX-V catalyst (S_{BET} = 689 m²/g; V_{mic} = 0.185 cm³/g). The mesoporosity was also decreased from 1.098 to 0.839 cm³/g after Ag loading into ZX-V structure. This decrease can be attributed to the partial pores blockage by Ag species and the higher density of silver particles.

The high resolution HAADF-STEM images of Ag@ZX-V sample are presented in Fig. 2. The Ag sub-nanoparticles appear as bright white dots within the pores of FAU-type structure. Ag-free ZX-V crystallites can also be observed in Fig. 2(a) with a crystal size lower than 10 nm. The distribution of silver clusters in the zeolite is not perfectly uniform (some pores are empty or not completely filled; Fig. 2c) which in agreement with the loss of external surface area of ZX-V after Ag loading (Table 2). It should be noted that segregation of Ag nanoparticles from the pores into larger Ag nanoparticles can be obtained after the second scan by e-beam inside the microscope during imaging (Fig. S2). The EDS mapping of the Ag@ZX-V is reported in Fig. S3. The result confirms the good dispersion of the silver in the zeolite. However, this result should be interpreted with precaution due to the low stability of the silver particles under the electron beam (Fig. S2). More details concerning this phenomenon are reported in our previous paper (El-Roz et al., 2018).

The DR-UV-Vis spectra of ZX-V and Ag@ZX-V and activated Ag@ZX-V at 150 °C under Ar are illustrated in Fig. 3. For ZX-V, only one broad band was observed in the region of 250–285 nm, with a maximum at 270 nm. This is attributed to the low-energy charge transfer band (LCT) associated with O to V⁴⁺ electron transfer. This result

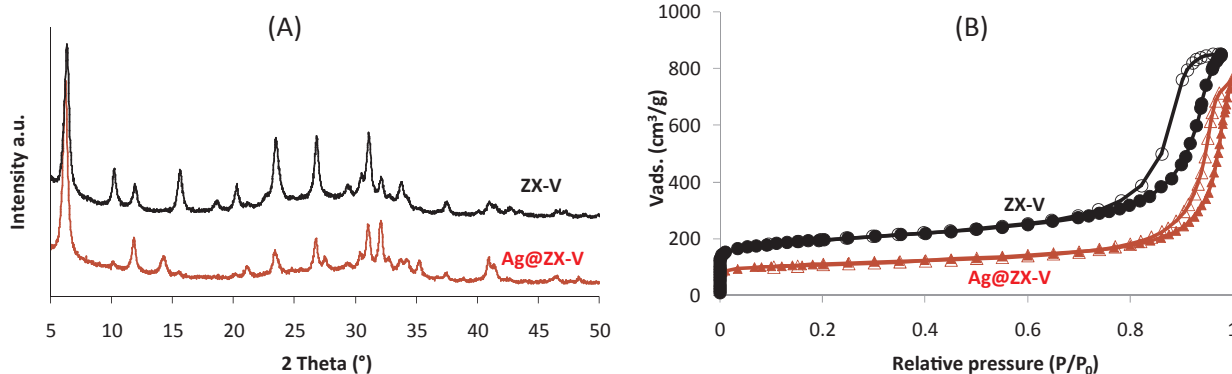


Fig. 1. (A) Powder X-ray diffractograms (PXRD) and (B) Nitrogen adsorption (closed symbols) and desorption (open symbols) isotherms of ZX-V and Ag@ZX-V samples.

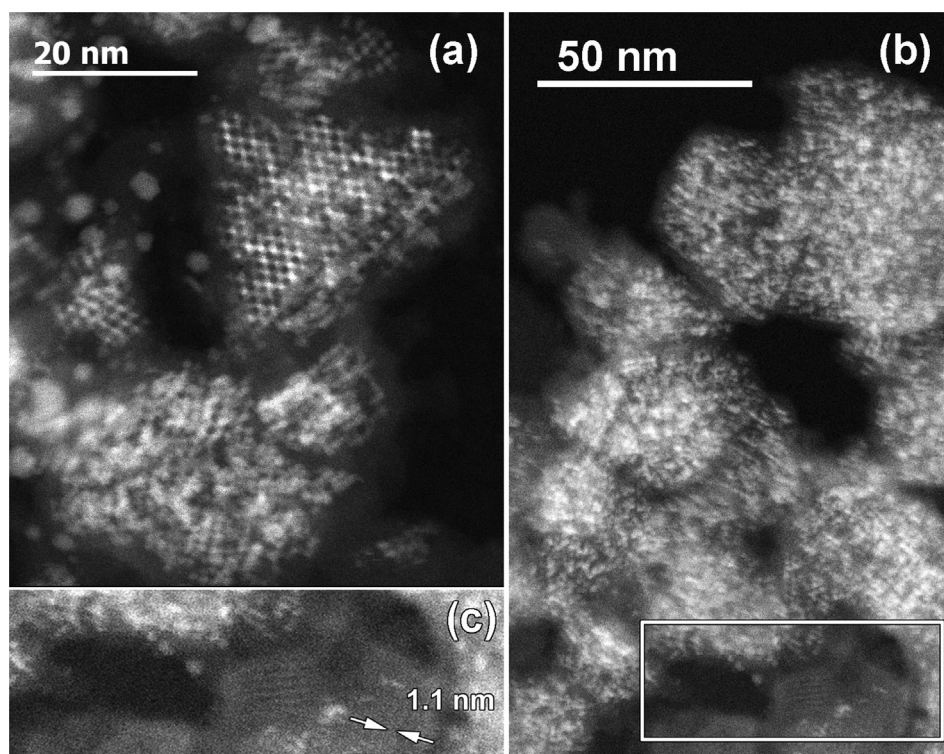


Fig. 2. (a) HAADF-STEM images of Ag@ZX-V nanoparticle close to [0 0 1] zone axis. Triangle shape and Ag filled with an evident hexagonal arrangement of the channels. (b) HAADF-STEM image of Ag@ZX-V in the presence of non-loaded FAU nanoparticle marked by a white rectangle. The contrast is very low due to the presence only relatively light elements in zeolite (Si, O). (c) Enlargement image of selected in (b) non-loaded FAU nanoparticle with resolved lattice planes.

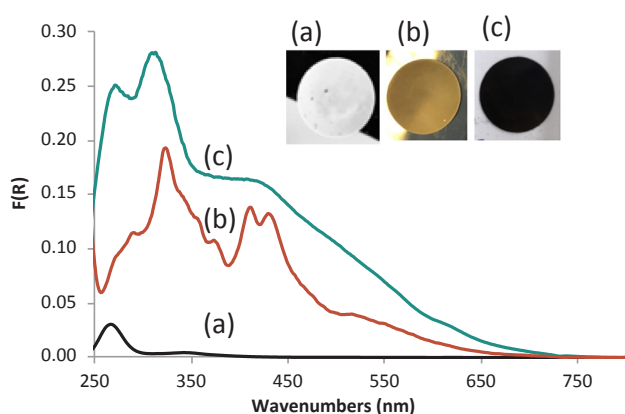


Fig. 3. DR-UV-Vis spectra of (a) ZX-V, (b) as prepared Ag@ZX-V and (c) Ag@ZX-V activated at 150 °C under Ar. Insert: the images of the pellets of the corresponding samples.

points out that the amount of polymeric V^{5+} oxides is negligible and that namely isolated interstitial V^{4+} species are present. The ICP and EDX analyses of the ZX-V sample showed that vanadium content is around 0.25 wt%. The characterization and localization of vanadate species was difficult due to their relatively low amount in the zeolite. It is clear, however, that oxalate-vanadate species are highly dispersed within the zeolite structure as clusters and no large aggregates are formed.

The DR-UV-Vis spectrum of Ag@ZX-V powder shows the appearance of new UV-visible bands at 270, 295, 325, 377, 414 nm. The bands between 270 and 380 nm are characteristic of the electronic transitions of reduced Ag species ($Ag_n^{\delta+}$) with sub-nanometer particles size (Gurin et al., 2002; Severance et al., 2014). In addition, new bands at 432 and 562 nm attributed to the formation of silver nano-particles with a particle size < 12 nm and < 20 nm are also observed (Cuong et al., 2013; Zou et al., 2007). The presence of narrow UV bands at specific wavelength indicates that the silver clusters have well-defined size and charge. The visible bands (400–530 nm) can be attributed to the

external silver nanoparticles as well as to the connected silver clusters within the network of the zeolite pores.

It should be noted that the same bands are observed in the Ag@ZX-V suspension (Fig. S4). This demonstrates the good stability of the prepared clusters in their solid forms under aerated condition. The shift observed in some absorption band can occur due to a solvatochrom effect. After in-situ activation of the sample at 150 °C (under Ar), an increase of the broad plasmonic band has been observed in the visible range. This is most probably due to the migration of the silver clusters and their aggregation promoting the formation of silver nanoparticles. This phenomenon was already observed under the TEM beam (Fig. S2).

The infrared spectroscopy of adsorbed CO was used to determine the oxidation state of silver nanoparticles (Fig. 4). It is well known that surface carbonyls with zero-valent silver atoms cannot be formed at room temperature (Hadjiivanov and Vayssilov, 2002; Kolobova et al., 2014). No characteristic bands of carbonyl groups are observed in the ZX-V spectra, while an intense band at 2185 cm^{-1} is obtained after CO adsorption on Ag@ZX-V (Fig. 4(A)). This band is attributed to Ag^+ ions, mainly located inside the pores (Hadjiivanov and Vayssilov, 2002). It is formed by multiple components (Fig. 4(B)) likely due to different silver clusters inside the zeolite. As the equilibrium pressure increases (Fig. 4(B)), another component appears at $\sim 2135\text{ cm}^{-1}$, which is characteristic of physisorbed CO on $Ag_n^{\delta+}$.

3.2. Catalytic activity in the photo-assisted SCR- NH_3 reaction

The physicochemical properties, such as specific surface area, Si/Al ratio, acidity, stability and redox ability of metal-exchanged zeolite catalysts are strongly correlated to the catalytic performances for NO_x removal during the SCR process. It is generally recognized that both adsorbed ammonia on Lewis acid sites and ammonium ions associated with Brønsted acid sites are precursors to an activated site that can selectively reduce NO_x via different possible mechanisms of low-temperature NH_3 -SCR reaction, combining redox and acid-base steps (Gao et al., 2017; Iwasaki, 2014; Nova and Tronconi, 2014). These concepts can be summarized and described through an Eley-Rideal (ER) mechanism, where the gaseous NO first reacts with activated NH_3 -

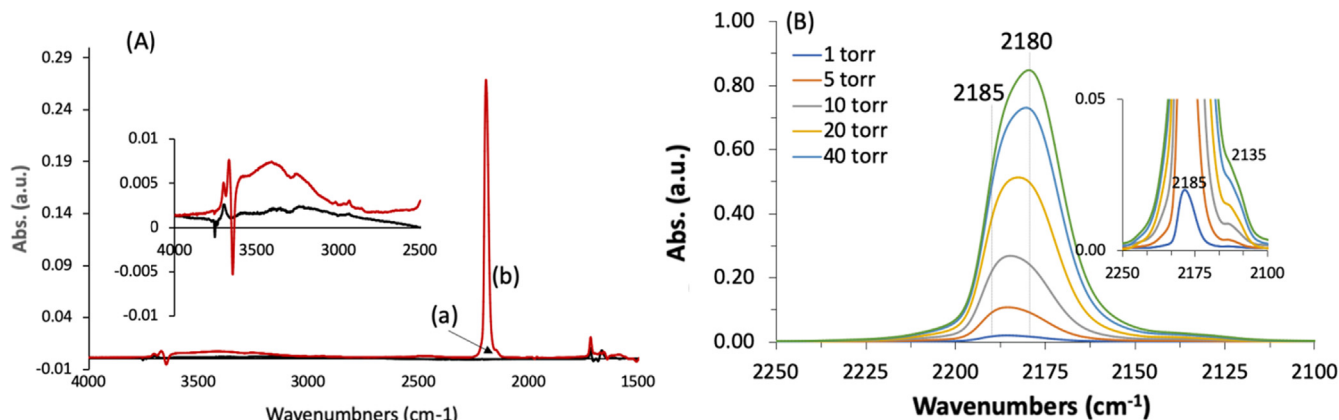


Fig. 4. (A) IR spectra of ZX-V and Ag@ZX-V under 10 torr of CO. The spectra are subtracted from the spectra of the activated samples under vacuum (before CO adsorption). Inset: zoom on the IR spectra in the vibration region of 4000–2500 cm^{-1} . (B) Evolution of the band intensities of adsorbed CO on Ag@ZX-V.

adsorbed species to form intermediates and then decomposes into N_2 and H_2O , or via a Langmuir–Hinshelwood (LH) mechanism, where the gaseous NO is adsorbed on a basic site and further combine with the adjacent activated NH_3 species to form N_2 and H_2O . According to previous reports regarding the SCR process over metal-exchanged zeolites (Devadas et al., 2006; Long and Yang, 2002), the presence of Brønsted acid sites is essential for achieving a high NO_x conversion and high N_2 selectivity. The Brønsted acid sites are involved in the reaction by chemically binding and activating the ammonia to form ammonium ions, which then participates in the SCR reaction.

On the other hand, Bin et al. (2012) show that the existence of Brønsted acid sites contributes to an excellent dispersion of metal species within the zeolite structure. More recent studies have lowered the importance of these sites in the SCR mechanism (Janssens et al., 2015). In our study, the FAU-X based samples do not possess any Brønsted acid site due to its initial sodium form with a low Si to Al molar ratio ($\text{Si}/\text{Al} = 1.63$). This is confirmed by the IR spectra of the ZX, ZX-V and Ag@ZX-V samples (Fig. S5), showing only one band at 3738 cm^{-1} in the O-H region characteristic of terminal Si-OH group (Deka, 1998). However, the formation of acid sites during the reaction on Ag@ZX-V cannot be excluded due to the presence of NH_3 and H_2O in the gas phase. Thus, the monitoring of ZX-V and Ag@ZX-V samples in the photo-assisted SCR- NH_3 reaction at RT and at relatively low temperature ($T = 150^\circ\text{C}$) is of utmost importance. Then, some possible structure-activity relationships can be discussed by comparing the data obtained during the catalytic test with those relevant to their physico-chemical properties.

3.2.1. NO_x conversions during the photo-SCR

Fig. 5 shows the conversion of NO, NO_2 , and total NO_x during the photo-SCR at RT over the ZX-V and Ag@ZX-V catalysts. The values are determined by chemiluminescence at the steady state after 4 h of visible-light irradiation. The NO_x values were subtracted from those obtained at the steady state in dark at RT. Each experiment was repeated at least two to three times, with an estimated uncertainty of about $\pm 5\%$. It should be noted that it was difficult to estimate the ammonia conversions during the photo-SCR, due to the low intensity of the NH_3 IR band in the gas phase.

Fig. 5 illustrates the activity of both catalysts at RT temperature under visible light. There is no significant activity (in the error range) observed over ZX-V, while negative conversions were obtained over Ag@ZX-V catalyst. The negative values obtained over Ag@ZX-V correspond to an increase of the NO, NO_2 and therefore NO_x amount in the gas flow due to ammonia photooxidation. It should be noted that Ag^+ -ZX-V, prepared by a simple ionic exchange (no silver reduction), was also tested under similar previous conditions and no photocatalytic activity was observed (Fig. S6). This result indicates that the highly

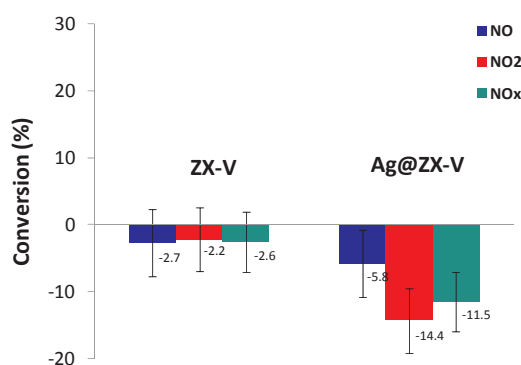


Fig. 5. NO_x conversions over ZX-V and Ag@ZX-V under visible light for a room temperature photo-assisted SCR- NH_3 reaction. The negative values correspond to an increase in the corresponding gas. The NO_x values at the steady state before irradiation are used as references. Uncertainty estimated at 5%. Reaction conditions: $m_{\text{cat}} = 20 \text{ mg}$; Lamp Xe; $\lambda > 390 \text{ nm}$; irradiance = $110 \text{ mW}/\text{cm}^2$; $T = 25^\circ\text{C}$; gas mixture: 150 ppm of NO_x , 150 ppm of NH_3 , 667 ppm of CO, 5% CO_2 , 10% O_2 , 50 ppm of HC and 2% of water; Total flow = 31 cc min^{-1} .

dispersed Ag_n^{8+} clusters in the zeolite matrix play a crucial role in the properties of a plasmonic photocatalyst. The significant amount of NO_2 (14.4% of conversion) detected at the steady-state of the photocatalytic reaction at RT (Fig. 5), indicates possible oxidation of NO into NO_2 over Ag@ZX-V. The capacity of silver nanoparticles in the ammonia oxidation at relatively low temperature is already reported in the literature by using $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (Wang et al., 2018). The authors show that both the valence state and particle size of Ag species had a significant influence on the catalyst activity for the ammonia oxidation to NO.

Increasing the temperature from RT to 150°C does not influence the performance of ZX-V in both dark and under visible light irradiation conditions, and no significant activity is observed (Fig. 6(A)). This result is due to the absence of active sites for SCR on ZX-V and the lack in the active species with absorption edges in the visible-light region. Same behavior of Ag@ZX-V can be observed at 150°C in dark without any significant catalytic activity. On the contrary, the activity of the Ag@ZX-V sample was radically changed under visible irradiation at 150°C (Fig. 6(B)). Loading of uniform, sub-nanosized and stable silver particles in the ZX-V material improves the NO_x conversion from $0.2 \pm 5\%$ (in dark) to more than $14.7 \pm 5\%$ (under visible light). It is to highlight that during the SCR experiments, no side products as N_2O were detected in the outlet, witnessing for 100% selectivity to N_2 . The CO and HC conversions were also investigated during the photo-assisted SCR reaction at RT and $T = 150^\circ\text{C}$ (supplementary data, Fig. S7). All conversions are negligible over both ZX-V and Ag@ZX-V samples under the different conditions used in this work.

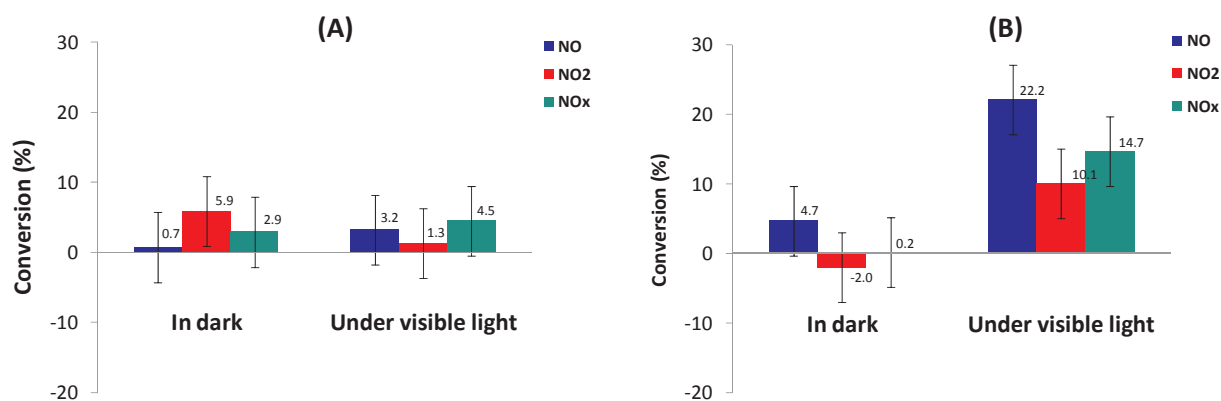


Fig. 6. NO_x conversions over (A) ZX-V and (B) Ag@ZX-V samples during the photo-assisted SCR-NH₃ reaction in the dark and under visible light at T = 150 °C. The NO_x values at the steady state before irradiation at 25 °C are used as references. Uncertainty estimated at 5%. Reaction conditions: m_{cat} = 20 mg; Lamp Xe; λ > 390 nm; irradiance = 110 mW/cm²; T = 25 °C; gas mixture: 150 ppm of NO_x, 150 ppm of NH₃, 667 ppm of CO, 5% CO₂, 10% O₂, 50 ppm of HC and 2% of water; Total flow = 31 cc min⁻¹.

3.2.2. Evolution of surface species during the photo-SCR

The FTIR spectra of the catalysts at the steady-state of the SCR-NH₃ reaction are presented in Fig. 7.

In the absence of irradiations at RT (spectra a, Fig. 7), a band centered at 1642 cm⁻¹, characteristic of NH₃ coordinated to Lewis acid sites (Rasmussen et al., 2018; Hamoud et al., 2019), is observed for both samples. It can be strongly overlapped with the vibration band of adsorbed water. It is important to note that this band is more intense (saturated) and pronounced in case of ZX-V than for Ag@ZX-V. In addition, traces of band of ammonium cations can be observed, associated with the weak band at 1442 cm⁻¹ (spectra a, Fig. 7), due to the presence of silica impurities that provide weak Brønsted acid sites (Gallardo Amores et al., 1997). Such silica phase (quartz) was detected in the X-ray diffraction patterns of ZX-V and Ag@ZX-V (see part 2.1). No significant changes were observed in the IR spectra of ZX-V under visible irradiation at RT (spectrum b, Fig. 7(A)). This is in agreement with the absence of any photocatalytic activity of this sample at RT.

In contrast, the intensity of the band at 1642 cm⁻¹ of Ag@ZX-V is significantly decreased when the visible light is switched on (spectrum b, Fig. 7(B)). This is probably related to water desorption and/or NH₃ desorption/conversion. Under visible irradiation, a new broad band appeared at 1400 cm⁻¹ belonging to the asymmetric vibration of adsorbed NH₃ on the Brønsted acid sites (formation of NH₄⁺) (Ström et al., 2018). This is confirmed by the less pronounced absorption bands at

3260 and 3300 cm⁻¹, assigned to the symmetric and asymmetric N–H stretching vibrations of NH₃ hydrogen bonded to surface OH (Fig. S8). Thus, the development of the band at 1400 cm⁻¹ indicates the *in-situ* formation of new B.A.S. on the zeolite during the reaction, promoted by water dissociation and/or ammonia oxidation. The *in-situ* formation of B.A.S. has been already reported in the literature (Rasmussen et al., 2018; Ström et al., 2018) and authors showed that water can hydrolyze metal sites (Al, Ag_n^{δ+} clusters and/or vanadia species) of the catalyst creating new Brønsted acid sites. Also, the adsorbed ammonia is either directly consumed by the SCR reaction or converted into ammonium, which then participates in the SCR.

As the temperature increased from RT to 150 °C (in dark), the intensity of the band at 1642 cm⁻¹ decreased rapidly, indicating the water/ammonia desorption. The other band located at 1400 cm⁻¹ is appeared clearly in the spectra of ZX-V and is become more intense (saturated) in the case of Ag@ZX-V (spectrum (c), Fig. 7). In fact, water molecules might strongly adsorb and fully occupy the adsorption sites of ZX-V at RT, preventing the adsorption of NH₃ on the B.A.S (Fig. S9). However, when the reaction temperature increases to 150 °C, more water molecules would desorb and release the active sites. As a result, the formation of NH₄⁺ on the Brønsted acid sites of ZX-V is now clearly visible at T = 150 °C. However, the negligible catalytic activity of ZX-V and Ag@ZX-V at 150 °C (in dark) reveals that the formation of NH₄⁺ is not enough for promoting the deNO_x process under this condition.

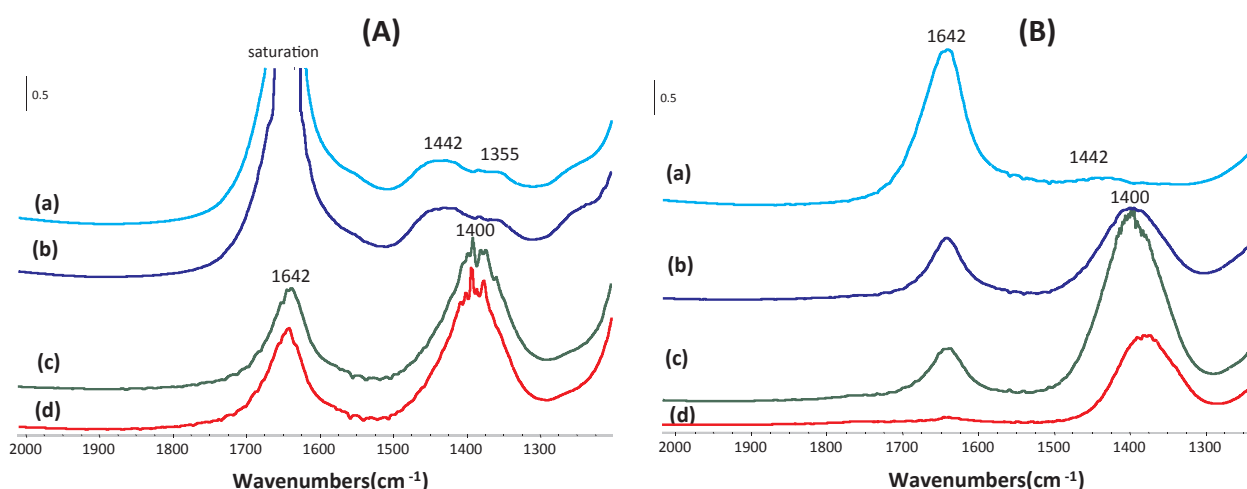


Fig. 7. IR spectra of (A) ZX-V and (B) Ag@ZX-V recorded at the steady-state of photo-assisted SCR-NH₃ reaction at RT in dark (a), RT under visible irradiation (b) and at 150 °C in dark (c) and under visible irradiation (d). Reaction conditions: m_{cat} = 20 mg; Lamp Xe; λ > 390 nm; irradiance = 110 mW/cm²; gas mixture: 150 ppm of NO_x, 150 ppm of NH₃, 667 ppm of CO, 5% CO₂, 10% O₂, 50 ppm of HC and 2% of water; Total flow = 31 cc min⁻¹.

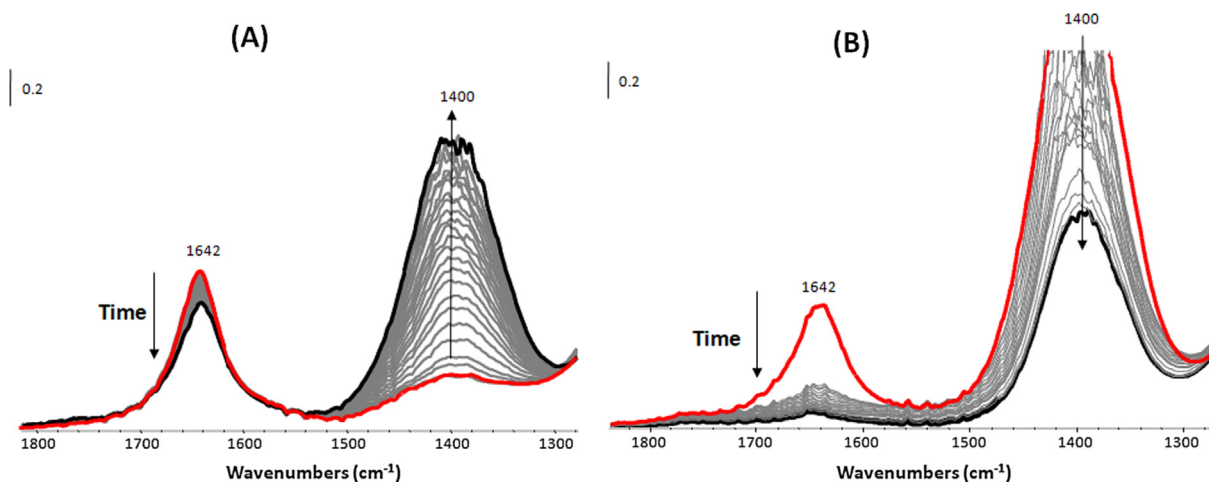


Fig. 8. IR spectra of Ag@ZX-V sample recorded during the SCR-NH₃ reaction at (A) RT and (B) T = 150 °C under visible irradiation (photo-assisted SCR-NH₃). Reaction conditions: 7 spectres/min; $m_{\text{cat}} = 20$ mg; Lamp Xe; $\lambda > 390$ nm; irradiance = 110 mW/cm²; T = 25 °C; gas mixture: 150 ppm of NO_x, 150 ppm of NH₃, 667 ppm of CO, 5% CO₂, 10% O₂, 50 ppm of HC and 2% of water; Total flow = 31 cc min⁻¹.

Under visible light irradiation at 150 °C, no modification in the IR spectrum of ZX-V surface is observed, as expected. However, a significant decrease of the bands at 1642 cm⁻¹ and 1400 cm⁻¹ are observed on the Ag@ZX-V (spectrum (d), Fig. 7).

The *operando* FTIR results on Ag@ZX-V reveal more information on the evolution of the surface species as a function of time during the photo-SCR reaction. The results are reported in Fig. 8. The data help to envisage the interplay between the pre-adsorbed species, ammonia and ammonium ions. While the band of NH₃ bending vibrations at Lewis acid sites continuously decreases, a significant increase of the band at 1400 cm⁻¹, assigned to the vibrations of the ammonium ions at Brønsted acid sites, is observed during the reaction at RT under visible light (Fig. 8(A)). The irradiation of the Ag@ZX-V with visible light at 150 °C under reaction flow (Fig. 8(B)) led to a quick decrease of water, ammonium and ammonia bands.

Fig. 9 illustrates the evolution of NO_x concentrations versus the reaction time at RT and 150 °C in dark and during the irradiation. At RT (Fig. 9(A)), the concentration of the NO_x is gradually increased in the first few minutes of irradiation before reaching the plateau due to the possible oxidation of NH₃ into NO and/or NO₂. In contrast, the concentration of NO_x drops rapidly when the lamp is turned on at 150 °C (Fig. 9(B)), indicating that the photo-assisted SCR reaction is taking place, via a possible photo-decomposition of an NH₃-NO_x intermediate.

The time-evolution of NH₄⁺ (1400 cm⁻¹) and NH₃ overlapped by water adsorption (1642 cm⁻¹) band areas over Ag@ZX-V during SCR-NH₃ reaction at RT and 150 °C is shown on Fig. 10. The main

observation from this experiment is the significant and sudden drop of all species (and especially ammonia) when the visible light is turned on, at all temperatures, except for NH₄⁺ at RT (Fig. 10(A)). In contrast, no changes in ammonia evolution were observed over ZX-V under similar conditions (supplementary data, Fig. S10). Otherwise, the NH₄⁺ ions are continuously formed on ZX-V during the reaction at 150 °C, confirming that the only conversion of ammonia into ammonium cannot promote the SCR at 150 °C. These results with the catalytic activity confirm the photo-assisted SCR reaction over Ag@ZX-V with high selectivity.

3.3. Mechanism

In summary, the set of the previous experimental data revealed that the ZX-V sample was completely inactive during the photo-assisted SCR-reaction at RT and at T = 150 °C. In contrast, the reaction under visible irradiation seems to favor the oxidizing pathway to generate NO and NO₂ at RT over Ag@ZX-V, while the photo-assisted NO_x reduction is promoted at T = 150 °C. In this part, the physico-chemical properties of Ag@ZX-V, as well as the reaction mechanism proposed in the literature, can be used to get insights in the photo-assisted SCR pathway over Ag@ZX-V at T = 150 °C.

Progressive hydroxylation for supported zeolite with pure Lewis acidity indicates that a significant amount of water molecules will adsorb dissociatively, hydroxylating the zeolite support and hydrolyzing the M–O bonds (M = Al or Ag), thus leading to the co-existence of

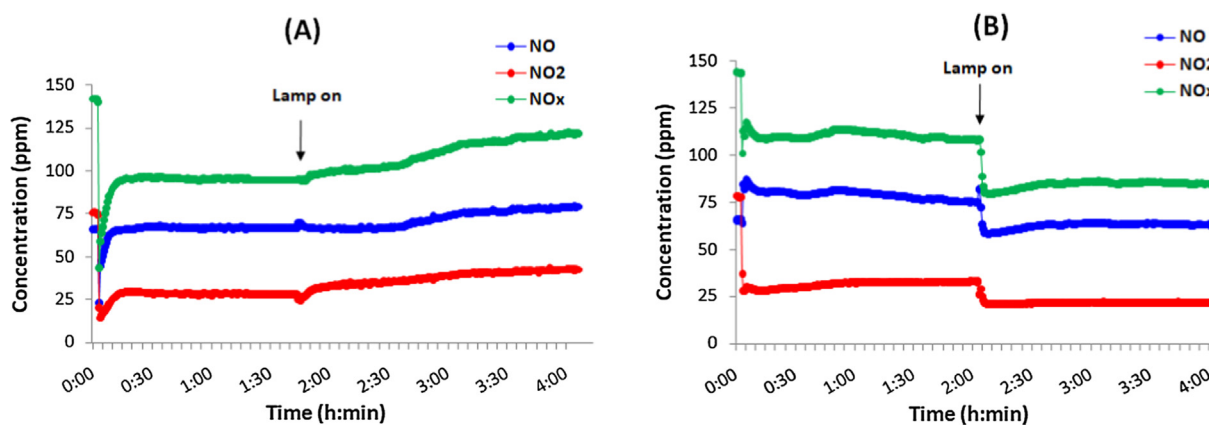


Fig. 9. Time-evolution of NO_x in the gas phase over Ag@ZX-V during photo-assisted SCR-NH₃ reaction in the dark and under visible light at (A) RT and (B) T = 150 °C.

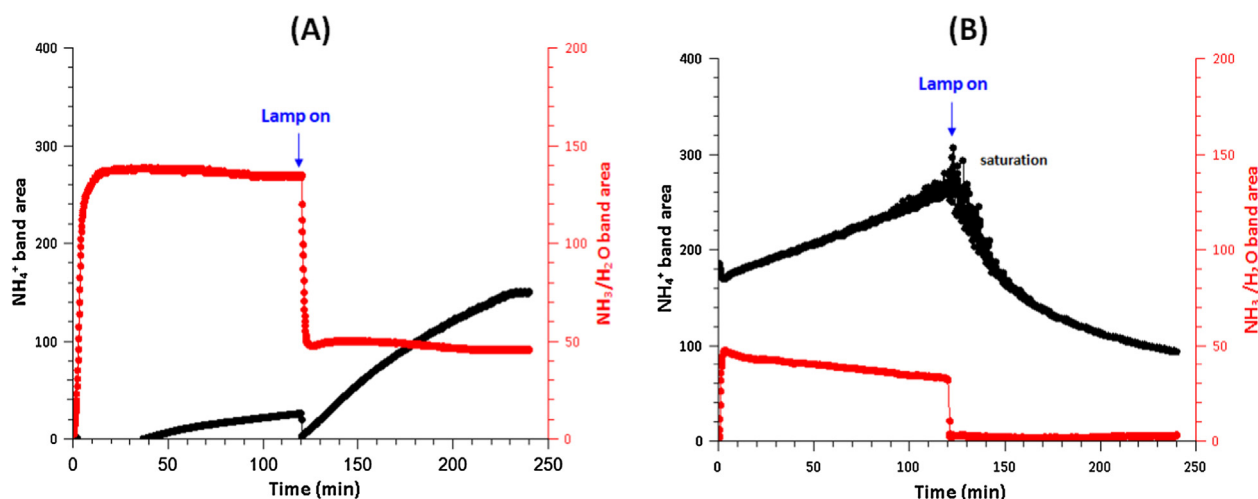
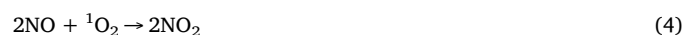


Fig. 10. Time-Evolution of NH_4^+ ions (indicated by the black line, reporting band area integral intensity at approximately 1400 cm^{-1}) and NH_3 coordinated to Lewis acid sites overlapped with water (indicated by the red line, reporting band area integral intensity at approximately 1643 cm^{-1}) at (A) RT and (B) $150\text{ }^\circ\text{C}$ during photo-assisted SCR- NH_3 reaction over Ag@ZX-V catalyst. Integral values are expressed in cm^{-1} .

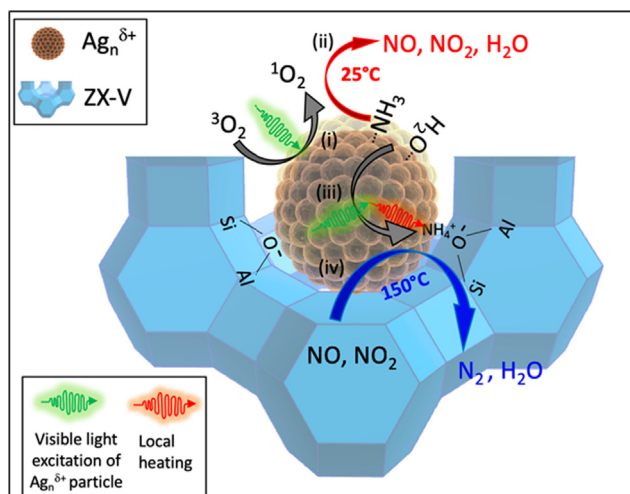
Lewis and Brønsted acid sites. The formation of new Brønsted acid sites by hydroxylation induces the transformation of adsorbed NH_3 into ammonium species. Temperature and presence/absence of visible light conditions modulate the Lewis/Brønsted ratio up to the eventual total solvation of the zeolite by molecular adsorption of water. At RT and in the dark, the water molecules might strongly adsorb and fully occupy the adsorption sites of the catalyst. This can hinder the access of NH_3 molecule to the zeolite and partially inhibits the formation of NH_4^+ on the Brønsted acid sites. Under visible irradiation and/or by increasing the temperature, the formation of ammonium species is promoted by partial desorption of water. On the other hand, NH_3 can also be linked to the free Ag Lewis sites. The presence of both adsorbed NH_3 and NH_4^+ is indispensable for the photo-SCR reaction.

In a classical semiconductor photocatalyst (Shishido et al., 2011; Li et al., 2018), the UV or visible excitation can promote the formation of electron and holes by the excitation of an electron occupying the valence band, transferring it into the conduction band. The produced holes promote the oxidation, and the conduction band electrons promote the reduction of the adsorbed species. However, in the case of metallic clusters and nanoparticles, the localized surface plasmon resonance (LSPR) is the unique optical phenomenon that occurs under visible light. When the frequency of incident light matches the oscillation frequency of the electrons of the conduction band of the metal, it triggers a collective excitation of the electrons. These excited surface electrons (hot electrons) oscillate coherently with the incident electromagnetic field. Then, hot electrons relax through a multi-step process initially involving electron–electron scattering, and then on a much slower timescale, transferring energy from the thermalized electron gas to the metal lattice via electron–phonon coupling, causing an interaction between the metal lattice and its surroundings (phonon–phonon interactions) (Liu and Li, 2016). This non-radiative LSPR relaxation process converts the kinetic energy of hot electrons into thermal energy heating up ultra-quickly the surroundings of a metal surface. The generated heat can promote redox reactions that require a high temperature in dark conditions. One of the possible explanations of the photocatalytic activity of Ag@ZX-V at RT is the formation of oxidant species able to oxidize ammonium into NO, and NO into NO_2 . Recently, Planas et al. (2016) demonstrated that silver nanoparticles could enhance the formation of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). More recently, Macia et al. (2018) demonstrated an impressive plasmon-enhanced singlet oxygen production on hybrid silver nanocubes. However, in the previously cited works, the formation of singlet oxygen through direct sensitization by metal nanoparticles was not investigated, and the role of the

plasmon was limited to the enhancement of the singlet oxygen production via a grafted photosensitizer (Rose Bengal). The unprecedented and well demonstrated observation of singlet oxygen formation through direct sensitization by metal nanoparticles (Ag, Au, Pt) is, however, demonstrated by Vankayala et al. (2011). The singlet oxygen is well known for its capacity to generate highly oxidant OH and/or peroxide in the presence of labile hydrogen (in our case, the hydrogen of the ammonium) (Insug et al., 2015; Rinalducci et al., 2004). Therefore, the active site for the photo-oxidation at RT should be the Lewis acid site on Ag clusters, and the adsorption of NH_3 onto the Lewis acid site would be the first step in the photo-oxidation. The adsorbed NH_3 on Ag clusters (Lewis acid sites) could be activated by singlet oxygen to the NH_2 radical under visible light (Eq. (2)). The NH_2 radical further reacts with the singlet oxygen to form NO (Eq. (3)). The singlet oxygen can also oxidize NO into NO_2 (Eq. (4)).

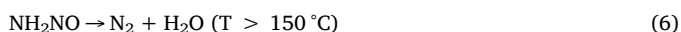
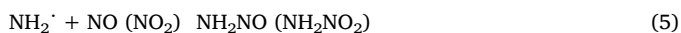


When the temperature increases from 25 to $150\text{ }^\circ\text{C}$ under visible irradiation, the route of NH_3 reduction is more favorable than the ammonia oxidation pathway. The NH_3 reduction is promoted by the local plasmonic heating under visible light, which induces the thermal decomposition of $\text{NH}_3\text{-NO}_x$ intermediates. In fact, the irradiation by visible light at $150\text{ }^\circ\text{C}$ leads to significant heating of the catalyst and thus the apparent temperature at the contact point would be higher than $150\text{ }^\circ\text{C}$. Consequently, the SCR can operate at the low-temperature range in the presence of visible irradiation without increasing the temperature. This is confirmed by comparing the SCR activity of Ag@ZX-V at $150\text{ }^\circ\text{C}$ under visible light and at $200\text{ }^\circ\text{C}$ in dark (Fig. S11). The catalyst shows a good SCR activity under both conditions, with however higher NO_x conversions at $200\text{ }^\circ\text{C}$. When the lamp is turned on at $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 10(B)), the concentration of surface ammonium species is progressively consumed while the chemisorbed ammonia on Lewis sites has completely disappeared. Our results show that the NH_3 adsorbed on Lewis acid sites is preferentially consumed during the photo-SCR reaction, then the NH_4^+ species linked to the Brønsted acid sites (which react slowly) migrate to the Lewis acid sites and participates in the reaction. The Brønsted sites act primarily as NH_3 storage sites during the photo-assisted SCR reaction. The adsorbed NH_3 on Lewis acid site is most likely activated to the NH_2 radical under visible irradiation. The NO_x species could react with NH_2 radical formed under visible



Scheme 1. The proposed photo-SCR reaction mechanisms at RT and $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, over Ag@ZX-V catalyst.

irradiation, and N_2 would be selectively produced via nitrosoamide species (NH_2NO_2 and NH_2NO) (Eq. (5)). Shishido et al. (2011) confirmed the formation of nitrosoamide species (NH_2NO) by FTIR spectroscopy, with characteristic new bands between 1400 and 1600 cm^{-1} . Participation of nitrosoamide species, as alternative intermediate, in the formation of N_2 and H_2O (Eq. (6)) seems to be doubtful in our case, since no indication of such species was observed in our FTIR spectra. Alternatively, we can assume that they were rapidly decomposed during the reaction. However, it is expected that surface NH_2NO species are the major intermediates participating in the formation of N_2 over the Ag-based catalyst (Kondratenko et al., 2008; Ström et al., 2018; Shimizu and Satsuma, 2007; Kondratenko et al., 2008).



Based on this information and our previous results, the mechanism of the oxidation of NH_3 and reduction of NO , at room temperature and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively, can be proposed as follow: at room temperature, the excitation of the silver particle promotes the formation of singlet oxygen, this later oxidize NH_3 first into NH_2 and then to NO . The oxidation of NO by singlet oxygen forming NO_2 can also take place. H^+ can also be produced from this oxidation process to form the NH_4^+ species detected on the surface of the catalyst. At $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, the produced NH_2 under visible light can interact with NO and/or NO_2 to form NH_2NO and NH_2NO_2 , respectively. The dissociation of these intermediates to N_2 and H_2O is promoted by the local heating and traduced by a photo-assisted SCR process. The mechanism of the reaction is illustrated in scheme 1.

3.4. Conclusions

In summary, nanoparticles and sub-nanometer silver clusters in FAU-type zeolite containing vanadate clusters were synthesized and evaluated during the photo-assisted SCR- NH_3 reaction under visible light at RT and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. The Ag-free sample was completely inactive during the photo-assisted SCR-reaction under studied conditions. In contrast, Ag@ZX-V revealed a photocatalytic activity under visible light promoted by the high dispersion and the good accessibility of the generated silver nanoparticles. The *operando* FTIR technique revealed the *in-situ* formation of Bronsted acid sites on Ag@ZX-V catalyst which play the role of storing and supplying the NH_3 species to the active sites. Further the ammonia activation by singlet oxygen to possibly yield NH_2 radicals is most probably a result of the direct sensitization by $\text{Ag}_n^{\delta+}$

clusters/nanoparticles under visible irradiation. At room temperature, the singlet oxygen can further oxidize NH_2 radical to NO as well as NO to NO_2 . However, the main reaction pathway leading to N_2 is the thermal decomposition of NH_2NO intermediates, formed from NO and adsorbed NH_2 fragments. This SCR pathway is probably promoted by the local plasmonic heating of the catalyst at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and under visible light. However, further experiments are required to investigate the reaction intermediates that are not detected in the present study, likely due to their short lifetime.

Acknowledgment

Authors acknowledge the PHC-Tassili project (17MDU983) and the Normandy Region (RHIN, RAPHYD project) for supporting this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.020>.

References

- Bin, F., Song, C., Lv, G., Song, J., Cao, X., Pang, H., Wang, K., 2012. Structural characterization and selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia: a comparison between Co/ZSM-5 and Co/SBA-15. *J. Phys. Chem. C* 116, 26262–26274.
- Castoldi, L., Bonzi, R., Lietti, L., Forzatti, P., Morandi, S., Ghiotti, G., Dzwigaj, S., 2011. Catalytic behaviour of hybrid LNT/SCR systems: reactivity and in situ FTIR study. *J. Catal.* 282, 128–144.
- Chen, M., Yang, J., Liu, Y., Li, W., Fan, J., Ran and Dou, S.X., 2015. TiO_2 interpenetrating networks decorated with SnO_2 nanocrystals: enhanced activity of selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *J. Mater. Chem.* 3, 1405–1409.
- Cuong, N.T., Nguyen, H.M.T., Nguyen, M.T., 2013. Theoretical modeling of optical properties of Ag 8 and Ag 14 silver clusters embedded in an LTA sodalite zeolite cavity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15404–15415.
- Deka, R.C., 1998. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods.
- Devadas, M., Kröcher, O., Elsener, M., Wokaun, A., Söger, N., Pfeifer, M., Mussmann, L., 2006. Influence of NO_2 on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5. *Appl. Catal. B-Environ.* 67, 187–196.
- El-Roz, M., Telegeiev, I., Mordvinova, N.E., Lebedev, O.I., Barrier, N., Behilil, A., Valtchev, V., 2018. Uniform generation of sub-nanometer silver clusters in zeolite cages exhibiting high photocatalytic activity under visible light. *ACS Appl Mater Interf.* 10, 28702–28708.
- Gao, R., Zhang, D., Maitarad, P., Shi, L., Rungrotmongkol, T., Li and Cao, W., 2013. Morphology-dependent properties of $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ nanostructures for the selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *J. Phys. Chem. C* 117, 10502–10511.
- Gao, F., Tang, X., Yi, H., Zhao, S., Li, C., Li, J., Shi, Y., Meng, X., 2017. A review on selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 over Mn-based catalysts at low temperatures: catalysts, mechanisms, kinetics and DFT calculations. *Catalysts* 7, 199.
- Gallardo Amores, J.M., Sanchez Escribano, V., Ramis, G., Busca, G., 1997. An FT-IR study of ammonia adsorption and oxidation over anatase-supported metal oxides. *Appl. Catal., B* 13 (1), 45–58.
- Gurin, V.S., Petranovskii, V.P., Bogdanchikova, N.E., 2002. Metal clusters and nanoparticles assembled in zeolites: an example of stable materials with controllable particle size. *Mater. Sci. Eng. C* 19, 327–331.
- Hadjiivanov, K.I., Vayssilov, G.N., 2002. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule.
- Hamoud, H.I., Valtchev, V., Daturi, M., 2019. Selective catalytic reduction of NO_x over Cu- and Fe-exchanged zeolites and their mechanical mixture. *Appl. Catal. B – Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.022>.
- Huang, Z., Li, H., Gao, J., Gu, X., Zheng, L., Hu & Chen, J., 2015. Alkali- and sulfur-resistant tungsten-based catalysts for NO_x emissions control. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14460–14465.
- Insug, O., Zhang, W., Wasserman, D., Liew, C.W., Liu, J., Paik, J., 2015. FexO1 integrates direct and indirect effects of insulin on hepatic glucose production and glucose utilization. *Nat. Commun.* 6, 70–79.
- Iwasaki, M., 2014. Mechanistic aspect of $\text{NO-NH}_3\text{-O}_2$ reacting system. In: *Urea-SCR Technology for de NO_x After Treatment of Diesel Exhausts*. Springer, New York, NY, pp. 221–246.
- Janssens, T.V., Falsig, H., Lundegaard, L.F., Venneström, P.N., Rasmussen, S.B., Moses, P.G., Bordiga, S., 2015. A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia. *ACS Catal.* 5, 2832–2845.
- Kolobova, E., Pestryakov, A., Shemeryankina, A., Kotolevich, Y., Martynyuk, O., Vazquez, H.T., Bogdanchikova, N., 2014. Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation. *Fuel* 138, 65–71.
- Kondratenko, V.A., Bentrup, U., Richter, M., Hansen, T.W., Kondratenko, E.V., 2008. Mechanistic aspects of N_2O and N_2 formation in NO reduction by NH_3 over $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$: the effect of O_2 and H_2 . *Appl. Catal. B – Environ.* 84, 497–504.
- Larrubia, M.A., Ramis, G., Busca, G., 2001. An FT-IR study of the adsorption and

- oxidation of N-containing compounds over Fe₂O₃-TiO₂ SCR catalysts. *Appl. Catal. B – Environ.* 30 (1–2), 101–110.
- Li, X., Yan, X., Lu, X., Zuo, S., Li, Z., Yao, C., Ni, C., 2018. Photo-assisted selective catalytic reduction of NO by Z-scheme natural clay based photocatalyst: insight into the effect of graphene coupling. *J. Catal.* 357, 59–68.
- Liu, T., Li, Y., 2016. Photocatalysis: plasmonic solar desalination. *Nat. Photon.* 10, 361.
- Long, R.Q., Yang, R.T., 2002. Reaction mechanism of selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 catalyst. *J. Catal.* 207, 224–231.
- Macia, N., Bresoli-Obach, R., Nonell, S., Heyne, B., 2018. Hybrid silver nanocubes for improved plasmon-enhanced singlet oxygen production and inactivation of bacteria. *JACS* 141, 684–692.
- Malpartida, I., Marie, O., Bazin, P., Daturi, M., Jeandel, X., 2011. An operando IR study of the unburnt HC effect on the activity of a commercial automotive catalyst for NH₃-SCR. *Appl. Catal. B. Environ.* 102, 190–200.
- Nova, I., Tronconi, E. (Eds.), 2014. Urea-SCR Technology for deNO_x After Treatment of Diesel Exhausts. Springer, New York, pp. 6–25.
- Palatinus, L., Chapuis, G., 2007. SUPERFLIP—a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* 40, 786–790.
- Park, E., Kim, M., Jung, H., Chin, S., Jurng, J., 2013. Effect of sulfur on Mn/Ti catalysts prepared using chemical vapor condensation (CVC) for low-temperature NO reduction. *ACS Catal.* 3, 1518–1525.
- Planas, O., Macia, N., Agut, M., Nonell, S., Heyne, B., 2016. Distance-dependent plasmon-enhanced singlet oxygen production and emission for bacterial inactivation. *JACS* 138, 2762–2768.
- Rasmussen, S.B., Portela, R., Bazin, P., Ávila, P., Bañares, M.A., Daturi, M., 2018. Transient operando study on the NH₃/NH₄⁺ interplay in V-SCR monolithic catalysts. *Appl. Catal. B-Environ* 224, 109–115.
- Rinalducci, S., Pedersen, J.Z., Zolla, L., 2004. Formation of radicals from singlet oxygen produced during photoinhibition of isolated light-harvesting proteins of photosystem II. *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* 1608, 63–73.
- Severance, M., Dutta, P.K., 2014. Evolution of silver nanoparticles within an aqueous dispersion of nanosized Zeolite Y: mechanism and applications. *J. Phys. Chem. C* 118, 28580–28591.
- Shimizu, K.I., Satsuma, A., 2007. Reaction mechanism of H₂-promoted selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Ag/Al₂O₃. *J. Phys. Chem. C* 111, 2259–2264.
- Shishido, T., Teramura, K., Tanaka, T., 2011. A unique photo-activation mechanism by “in situ doping” for photo-assisted selective NO reduction with ammonia over TiO₂ and photooxidation of alcohols over Nb₂O₅. *Catal. Sci. Technol.* 1, 541–551.
- Ström, L., Carlsson, P.A., Skoglundh, M., Härelind, H., 2018. Surface species and metal oxidation state during H₂-assisted NH₃-SCR of NO_x over alumina-supported silver and indium. *Catalysts* 8, 38.
- Thirupathi, B., Smirniotis, P.G., 2011. Co-doping a metal (Cr, Fe Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures. *Appl. Catal. B-Environ.* 110, 195–206.
- Vankayala, R., Sagadevan, A., Vijayaraghavan, P., Kuo, C.L., Hwang, K.C., 2011. Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 10640–10644.
- Wang, F., Ma, J., He, G., Chen, M., Zhang, C., He, H., 2018. Nanosize effect of Al₂O₃ in Ag/Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic oxidation of ammonia. *ACS Catal.* 8, 2670–2682.
- Xu, L., McCabe, R.W., 2012. LNT+ in situ SCR catalyst system for diesel emissions control. *Catal. Today* 184, 83–94.
- Yamamoto, A., Teramura, K., Hosokawa, S., Tanaka, T., 2015a. Effects of SO₂ on selective catalytic reduction of NO with NH₃ over a TiO₂ photocatalyst. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16, 024901.
- Yamamoto, A., Teramura, K., Hosokawa, S., Shishido, T., Tanaka, T., 2015b. Visible-light-assisted selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over dye-modified titania photocatalysts. *ChemCatChem* 7, 1818–1825.
- Yamamoto, A., Mizuno, Y., Teramura, K., Hosokawa, S., Shishido, T., Tanaka, T., 2015c. Visible-light-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ on porphyrin derivative-modified TiO₂ photocatalysts. *J. Adv. Catal. Sci. Technol.* 5, 556–561.
- Yamazoe, S., Masutani, Y., Teramura, K., Hitomi, Y., Shishido, T., Tanaka, T., 2008. Promotion effect of tungsten oxide on photo-assisted selective catalytic reduction of NO with NH₃ over TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 83, 123–130.
- Yen, H., Seo, Y., Kaliaguine, S., Kleitz, F., 2012. Tailored mesostructured copper/ceria catalysts with enhanced performance for preferential oxidation of CO at low temperature. *Angew. Chem.* 124, 12198–12201.
- Zou, J., Xu, Y., Hou, B., Wu, D., Sun, Y., 2007. Controlled growth of silver nanoparticles in a hydrothermal process. *China Particuol.* 5, 206–212.

Size-Dependent Photocatalytic Activity of Silver Nanoparticles Embedded in ZX-Bi Zeolite Supports

Houeida Issa Hamoud,[†] Fatima Douma,[†] Mama Lafjah, Fatiha Djafri, Oleg Lebedev, Valentin Valtchev, and Mohamad El-Roz*



Cite This: *ACS Appl. Nano Mater.* 2022, 5, 3866–3877



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



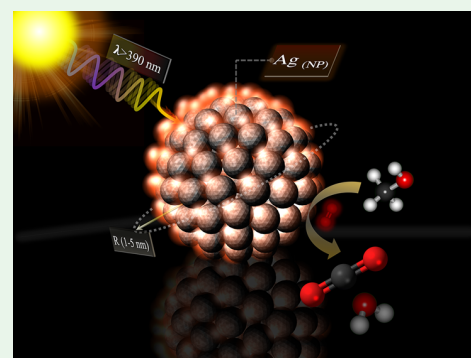
Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: In this study, the photocatalytic activity of highly dispersed silver (Ag) embedded into ZX-Bi zeolite during methanol (MeOH) photooxidation under visible light and at room temperature was investigated. The size and dispersion of Ag_n^{δ+} subnanoclusters (<1 nm) was studied by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), diffuse-reflectance UV–vis, in situ Fourier transform infrared (FTIR), etc. Catalytic tests were performed using the operando FTIR technique during MeOH photooxidation as a model reaction. The results showed that the as-prepared Ag/ZX-Bi had very low activity, while the activated sample at 200 °C (Ag/ZX-Bi_200) exhibited the highest photocatalytic activity (49.60 mmol·g⁻¹·cm⁻² after 12 h of reaction) during MeOH photooxidation, more than 6 times higher than that of TiO₂-P25 used as a reference. This activity originated from the migration and agglomeration of subnanosized Ag_n^{δ+} clusters into Ag nanoparticles (NPs) with a size of 6 nm. However, the catalyst experienced a partial deactivation when the particle size of sintered Ag NPs was below 20 nm. The activity and deactivation of Ag/ZX-Bi will be discussed on the basis of operando FTIR results and HRTEM analysis at different stages of the reaction.

KEYWORDS: silver nanoparticles, size effect, plasmonic catalyst, photocatalysis, operando



1. INTRODUCTION

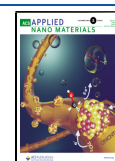
The light-harvesting ability and overall efficiency of a photocatalyst is highly dependent on its optical and electronic properties. Therefore, a good photocatalyst should ideally have (i) a rapid response in the visible range for maximum utilization of sunlight, (ii) an efficient electron–hole separation, and (iii) an efficient photogenerated electron and hole (e/h) transfer to the surface. Much of the efforts toward achieving these properties over the past decade have been focused on semiconductor photocatalysts by dispersing the semiconductor onto various supports, coupling one or more semiconductors (heterojunction systems), or doping the semiconductor with metal nanoparticles (NPs).^{1,2} Recently, noble-metal nanoclusters (NCs) and NPs, such as gold (Au) and silver (Ag), have been increasingly explored as alternative materials.³ Noble-metal nanoparticles (MNPs) are expected to provide a promising platform for the design of photocatalysts with high activities because of the ultrasmall size of metal NCs, which could shorten the distance of electron transfer from the metal NCs to the reactants. The large surface area related to the higher surface-to-volume ratios, the low band gap, and the presence of reduced noble-metal atoms prohibit the capture of the generated electrons or holes by the ions of the crystal, as in the case of the semiconductors. On the other hand, MNPs showed ability as a single catalyst in the plasmon-catalyzed reactions. The latter can be driven by the plasmon-resonant

effect (localized surface plasmon resonance, LSPR), i.e., coherent oscillations of the conduction electrons of a particle with a size similar or smaller than the wavelength of light excitation under visible and near-IR irradiations to generate charge carriers. Surface plasmon resonance (SPR) can drive photocatalysis through two main pathways: direct and indirect. In the direct mode, the plasmonic NPs, isolated or confined in photochemically inert supports such as zeolites, act both as light absorbers and as active sites for photocatalysis. In the indirect mode, the plasmonic nanostructures supported on semiconductors can transfer the photon energy generated by the LSPR excitation to the semiconductor. The role of plasmonic metals is mainly related to the type of semiconductor and the irradiation light. For example, plasmonic metals can act as a photosensitizer under UV irradiation or as a cocatalyst under visible light.⁴ The MNPs can drive reactions by visible light (e.g., activation of H₂ and O₂) that seem to be, in the view of conventional photochemical/thermal or electrochemical reactions, unachievable at mild conditions.^{5–8}

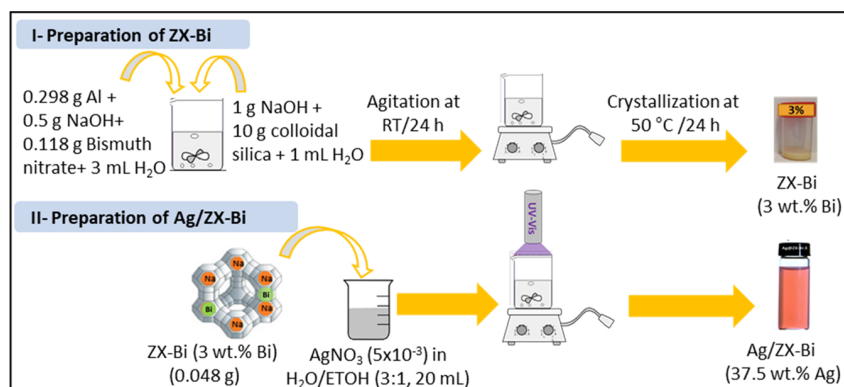
Received: December 24, 2021

Accepted: February 18, 2022

Published: March 2, 2022



Scheme 1. Schematic Illustration Representing the Step-by-Step Synthesis Processes of ZX-Bi and Ag/ZX-Bi



The action mode of MNPs can follow three different pathways: (i) nonradiative Landau damping (also known as indirect charge transfer), (ii) chemical interface damping with a weakly adsorbed substrate (direct charge transfer), and (iii) direct photoexcitation of the hybridized substrate–adsorbate bond. These mechanistic pathways are responsible for plasmon-enhanced photocatalysis either through localized heating or by the generation of energetic charge carriers to reactants adsorbed on the surface of NPs.

Plasmonic Ag NPs have attracted much attention because they have more powerful electromagnetic fields than other plasmonic metals (gold and copper).^{9–11} Downsizing Ag NPs to an atomic level may maximize the fraction of accessible active sites during the photocatalytic reaction. Nevertheless, because of the high surface energy of ultrasmall metallic clusters, it is always challenging to maintain high dispersion because they are susceptible to agglomeration. Zeolite materials with their regular system of pores and cavities can provide a unique hosting environment for the construction of metallic clusters. Zeolite supports can also offer the advantage of strong electric field strength, which inhibits e/h charge recombination via the distribution of photogenerated electrons inside a zeolitic network.¹² However, zeolite-supported clusters frequently suffer from sintering under thermal reaction conditions, which is manifested by the migration and agglomeration of metallic species on the external surface of the zeolite. Recently, Monpezat et al.¹³ quantified the sintering process and found that the micropores can only prevent the migration and coalescence of Ag particles with diameters of >0.5 nm. Moreover, a large fraction of Ag NPs (more than 85%) are subjected to sintering at high temperatures.

In general, the photocatalytic performance depends strongly on the size of the metal NPs when they are used as cocatalysts. However, it is impossible to make a general conclusion on the evolution of the reaction activity as a function of the size of metallic species when the latter are used as photocatalysts. In some reactions, isolated atoms and clusters are more active than the NPs, while in others, the metal clusters represent the active sites but not the NPs. For example, Santillán et al.¹⁴ demonstrated strong size-dependent photocatalytic properties over a few atoms of Ag clusters. The authors showed that a small Ag cluster containing a few atoms (0.1–1.5 nm) displayed higher activity in methylene blue photodegradation compared to a highly fluorescent Ag NP (250–300 atoms). In contrast, Li et al.¹⁵ showed that Ag/SiO₂/Pt heterostructures with Ag NPs in an intermediate size range of 25–50 nm diameter exhibited a plasmon-enhanced photocatalytic per-

formance four times larger than that for smaller NPs (<12 nm diameter). It was shown that when the size of Ag is in that range (25–50 nm), the incident photons generate intense local fields. However, when the particle size is smaller than 12 nm, the effective absorption section decreases, minimizing the local field enhancement and reducing the photocatalytic activity.

Recently, we developed a new approach for embedding Ag clusters and quasi-NPs in zeolite and investigating their optical and plasmonic properties.¹⁶ This work will be dedicated to exploring the photocatalytic activity and stability of the prepared materials (Ag/ZX-Bi) as well as the effect of different activation processes on the photocatalytic performance. The photocatalytic oxidation of methanol (MeOH) at room temperature (RT) under visible irradiation was used as a model reaction. First, the physicochemical properties of the Ag-free (ZX-Bi) and Ag-containing (Ag/ZX-Bi) zeolites were studied by different techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption at 77 K, diffuse-reflectance (DR)-UV–vis, and transmission electron microscopy (TEM) will be presented. Then, the photocatalytic activity was investigated under visible light and different conditions of thermal activation. Finally, the mechanism governing the photocatalytic activity and deactivation process was addressed.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Catalyst Synthesis. Subnanometer-Ag-cluster-embedded nanosized zeolites ZX-Bi (FAU-type, 10–30 nm, Si/Al = 1.63) were prepared in two steps (Scheme 1) using the same procedure as that described by Douma et al.¹⁶ In the first step, the nanosized ZX-Bi was synthesized from a clear precursor suspension with the following molar composition: 10:1.1:*x*:9:122 SiO₂:Al₂O₃:Bi:Na₂O:H₂O (*x* = 0.24 equiv to 3 wt % Bi with respect to Si + Al). The initial reactants were mixed to prepare two initial solutions denoted as A and B. Solution A was prepared by dissolving 0.298 g of aluminum powder (325 mesh, 99.5%, Alfa Aesar) and 0.5 g of NaOH (Aldrich, 97%) in 3 mL of double-distilled water. Bismuth-containing samples were prepared by adding 0.118 g of Bi(NO₃)₃·5H₂O to this solution and sonicated for 30 min to dissolve Bi(NO₃)₃ completely. Solution B was prepared by mixing 10 g of colloidal silica (Ludox-AS 30, Aldrich) with 1 g of NaOH and 1 mL of double-distilled water. The resulting suspensions were treated at 90 °C for 7 min to obtain a clear water suspension. Solution A was added dropwise under vigorous stirring to solution B in an ice bath. The resulting colorless suspensions were stirred at RT for 24 h, then freeze-dried, and crystallized at 50 °C for 24 h. The NPs of ZX-Bi were recovered by centrifugation (25 min, 20000 rpm) followed by redispersion in double-distilled water. The procedure was repeated until pH ~ 8 was reached. The second step was devoted to the preparation of Ag/ZX-Bi by dispersing ZX-Bi (zeolite concentration = 2.4 mg·mL⁻¹) in a water/ethanol mixture

(water:ethanol = 3:1; 20 mL) that contained silver nitrate (10^{-2} M). The reduction of Ag ions was performed by a photoassisted redox reaction under UV irradiation for 5 min under stirring using a polychromatic mercury–xenon lamp (polychromatic irradiance = 205 mW·cm⁻²; IR cut filter). Upon irradiation, the color of the suspension changed from milky white to magenta, confirming the reduction of Ag_n⁺⁺ to Ag_n^{δ+} clusters (with $\delta < n$). More details concerning the mechanism of the Ag reduction and sample analysis can be found in ref 16. The Ag/ZX-Bi solid was recovered using the same procedure as that described in step 1, followed by drying at 50 °C under an air atmosphere.

2.2. Physicochemical Analyses. XRD analyses of the ZX-Bi and Ag/ZX-Bi materials were carried out with a PANalytical X'Pert Pro diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). The powder XRD diagrams were recorded at RT between 5 and 50° (2θ) with a step size of $\sim 0.014^\circ$. Variable divergent slits with a constant illuminated sample length of 6 mm were used. Phase identifications were performed with the PANalytical High Score plus program.

Nitrogen adsorption/desorption measurements were performed with an ASAP 2020 MP instrument. The specific surface area was calculated with the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, while the pore volumes were determined by the Barrett–Joyner–Halenda method. Prior to the measurements, samples were in situ outgassed at 200 °C for 3 h. It should be noted that for the BET measurement, a preactivation for 3 h under vacuum and at relatively high temperature (>200 °C) is required to remove the physisorbed water. However, the preactivation at 120 °C (to estimate the surface area at 120 °C) is not enough because part of this water is still present on the samples. Because the zeolite is not active as a support, the activity is more related with the particle size and/or to the accessibility of the active site. A comparison between 120 and 200 °C was used to select the optimal activation condition for further investigation.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed with an AXIS Supra electron spectrometer (Kratos Analytical Ltd.) equipped with monochromatized Al K α radiation (1486.6 eV). For all analyses, the takeoff angle of the photoelectrons was 180°. High-resolution spectra of the C 1s, Si 2p, Al 2p, Na 2s, O 1s, Ag 3d, and Bi 4f core-level regions were recorded with a pass energy of 20 eV. Because of the important surface charging effect, a resolution of ~ 1.0 eV was measured on the samples. The binding energy is referred to the C 1s peak at 284.6 eV (hydrocarbon from contamination). XPS analysis was performed at ambient temperature and under vacuum (10^{-8} Pa).

DR-UV–vis measurements relevant to the speciation and oxidation state of Ag were carried using a Cary 4000 UV–vis spectrophotometer and a HARRICK praying mantis diffuse-reflectance accessory. All spectra were recorded between 200 and 800 nm using an average time of 0.2 s and a scan rate of 300 nm·min⁻¹.

Advanced TEM was carried out on an aberration probe and an image-corrected JEM ARM200F cold-field-emission-gun microscope operated at 200 kV equipped with a CENTURIO EDX detector and a GIF quantum spectrometer.

In situ Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy on the chemisorption of CO was performed at low temperature (-173 °C) in order to determine the nature and oxidation state of Ag active sites and their accessibility. The samples (pellets of ~ 20 mg) were first heated under vacuum ($<10^{-6}$ mbar) at 100 °C for 18 h. The samples were then saturated by a 1 dose equilibrium of CO (20 Torr). The IR spectra were recorded with a Nicolet 6700 FTIR spectrometer equipped with a DTGS detector at a spectral resolution of 4 cm⁻¹ by the accumulation of 128 scans.

The transient absorption (TA) spectra and kinetic decays of the samples were recorded on LP980 laser flash photolysis instrument (Edinburgh, U.K.) equipped with a 5–10 ns pulsed Nd:YAG laser (266, 355, 532, and 1064 nm; Q-smart 450 10 Hz 2W3W4W).

The formation of reactive species over a Ag/ZX-Bi 200 catalyst was evidenced by the fluorescence quenching method using 1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF), as described in ref 17. In the experimental setup, the probe DPBF (10^{-5} M in *n*-heptane) was added to a 1.5 mg·mL⁻¹ catalyst dispersed in *n*-heptane. The solution

was prepared in a closed quartz cuvette with a screw cap (1 cm optical length) and bubbled for 10 min under argon or oxygen prior to irradiation. Irradiations were performed at 405 nm using a light-emitting-diode (LED) light source. The reaction of the fluorescent probe DPBF with reactive oxygen first led to an intermediate, which was then converted to nonfluorescent *o*-dibenzoylbenzene (Scheme S1). Therefore, the concentration of DPBF was followed by fluorescence, with $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 454$ nm, using a F55 spectrofluorometer with a time-correlated single-photon-counting laser (Edinburgh Instruments). Note that the analyses are only qualitative because of the low dispersion of the catalyst in *n*-heptane.

2.3. Photocatalytic Test. For the operando experiments, a “sandwich-like” IR cell reactor was used to study the performance of ZX-Bi and Ag/ZX-Bi catalysts during MeOH photooxidation.^{18,19} First, the catalyst (shaped as a pellet, with $m_{\text{catalyst}} \sim 20$ mg) was pretreated at RT under argon and visible irradiation using a xenon lamp (LC8 Hamamatsu, 71 mW·cm⁻² of irradiance) with a high-pass filter of >390 nm, followed or not by thermal treatment at 120 or 200 °C for 30 min in the dark and 30 min under visible irradiation with a heating rate of 2 °C·min⁻¹. Then, the reaction was studied at RT ($T = 25$ °C) in the presence of MeOH ($[\text{MeOH}]_0 = 2100$ or 10350 ppm) and 20% O₂ in argon with a total flow rate of 25 cm³·min⁻¹. It should be noted that the TiO₂ P25 benchmark (Evonic-Degussa) was also tested under similar conditions and considered to be a reference. The relative concentrations of the effluent gas were stabilized before being sent to the cell, and then an adsorption step of MeOH on the catalyst surface was performed in the dark before the lamp was turned on. Finally, the composition of the output gas from the IR reactor cell was analyzed simultaneously by a mass spectrometer (Quadrupole Pfeiffer Omnistar GSD 301) and an IR spectrometer (ThermoNicolet NEXUS 670 FTIR) equipped with a mercury–cadmium–telluride detector with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ and the accumulation of 64 scans. A calibration curve was drawn to establish the linear relationship between the concentration of MeOH and the IR band area (at 1038–1026 cm⁻¹) and MS signal (m/z 29). The concentration of MeOH was determined at the steady state of the reaction, when no more changes in both the MS signals and the IR spectra were observed depending on the catalyst type. The selectivity of CO₂ was determined using the IR band area at 2395–2182 cm⁻¹ and the MS signal at m/z 44. The amounts of formaldehyde (FA) and methyl formate (MF) were determined after deconvolution of the IR spectrum of the gas phase, at the steady state, during MeOH photooxidation over TiO₂-P25 after a proportional subtraction of the water, water and FA, and water and MF vibration bands, respectively. The selectivity was determined using the IR band areas at 1750–1758 and 1757–1750 cm⁻¹ for FA and MF, respectively. More technical details can be found in refs 18 and 19.

The MeOH conversion (expressed in percent or in millimoles per gram of photocatalyst per irradiated surface) and selectivity (in percent) were calculated from eqs 1–3 at the steady state using the calibration curve for different products of the reaction. It should be noted that the irradiated surface ($S_{\text{irradiated}}$) of the pellet is about 1.6 cm² ($\sim 20\%$ of the outer surface is not irradiated because visible irradiation cannot reach the total surface of the pellet because of shading of the metallic holder used for fixing the sample in the reactor). The MeOH conversion, conversion yield, and selectivity are calculated as follows:

$$\begin{aligned} \text{MeOH conversion (\%)} \\ = \frac{[\text{MeOH}]_0 \text{ (ppm)} - [\text{MeOH}]_t \text{ (ppm)}}{[\text{MeOH}]_0 \text{ (ppm)}} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

Table 1. Textural and Chemical Properties of ZX-Bi and As-Prepared Ag/ZX-Bi

sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Si (atom %)	Al (atom %)	Na (atom %)	O (atom %)	Ag (atom %)	Bi II (atom %)	Bi III (atom %)	Bi V (atom %)	Na/Al	Bi/Al
ZX-Bi	826.6	0.65	14.1	10.5	10.3	48.4	-	0.06	0.09	-	0.98	0.01
Ag/ZX-Bi	532.4	0.44	13.8	9.3	2.1	46.7	8.6	-	-	0.15	0.22	0.01

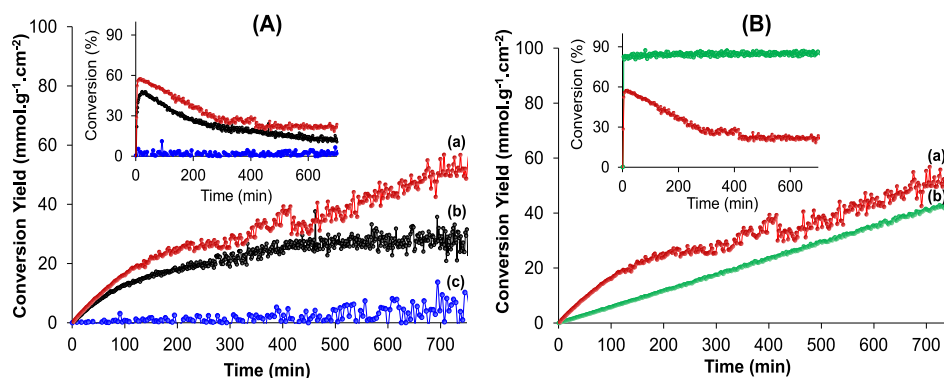


Figure 1. (A) Effect of the activation temperature on the photocatalytic activity of Ag/ZX-Bi (a) activated at 200 °C (Ag/ZX-Bi_200), (b) activated at 120 °C (Ag/ZX-Bi_120), and (c) nonactivated (Ag/ZX-Bi_NA). (B) Effect of the MeOH initial concentrations of (a) 10350 and (b) 2100 ppm on the photocatalytic activity of Ag/ZX-Bi_200. The insets correspond to the MeOH conversion in percent as a function of the reaction time. Reaction conditions: [MeOH] = 10350 ppm (~1%) for A in 20% O₂/argon; $m_{\text{catalyst}} = 20$ mg; xenon lamp with a high-pass filter ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; total flow = 25 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Catalysts were activated at 120 or 200 °C under argon for 30 min in the dark, followed by 30 min under visible irradiation; heating rate = 2 °C·min⁻¹.

$$\begin{aligned} &\text{conversion yield (mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}) \\ &= \left[\text{total flow (cm}^3\cdot\text{min}^{-1}) \times 10^3 \times [\text{MeOH}]_0 \text{ (ppm)} \times 10^6 \right. \\ &\quad \times \left. \frac{\text{conversion}\%}{100} \times t \text{ (min)} \times 1000 \right] \\ &\quad / [M_v \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times m_{\text{catalyst}} \text{ (g)} \times S_{\text{irradiated}} \text{ (cm}^2)] \quad (2) \end{aligned}$$

with $M_v = 24$ mol·L⁻¹ (molarity of MeOH).

$$\begin{aligned} \text{selectivity (\%)} &= \frac{\text{concentration of target product (ppm)}}{\text{concentration of MeOH converted (ppm)}} \\ &\quad \times 100 \quad (3) \end{aligned}$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the ZX-Bi and Ag/ZX-Bi Catalysts. In this section, the physicochemical properties of ZX-Bi and Ag/ZX-Bi will be briefly presented. For more details, refer to ref 16. The XRD patterns of the ZX-Bi and Ag/ZX-Bi samples are shown in Figure S1A. The ZX-Bi sample shows the typical structure of a FAU-type zeolite according to the literature²⁰ (with characteristic lines at $2\theta = 6.19, 10.31, 11.95, 15.86, 23.82, 26.86, \text{ and } 31.2^\circ$), indicating that the synthesized crystal is a pure FAU zeolite without any evidence of the presence of crystalline bismuth oxide. A significant change in the relative intensities of the diffraction peaks can be observed after Ag loading into the ZX-Bi structure, which is mainly related to the differences in the charge-balancing cation composition of two samples. However, the XRD patterns of Ag/ZX-Bi do not display any evidence of metal or metal oxide (M_xO) phases ($M = \text{Ag}$), suggesting that the Ag species (8.6 atom % as detected by XPS; Table 1) exist in highly dispersed states and/or with low particle size.

Concerning the textural properties (Figure S1B), both the ZX-Bi and Ag/ZX-Bi samples exhibit a combination of type I

and IV isotherms with an H1-type hysteresis. The surface areas and total pore volumes of the ZX-Bi and Ag/ZX-Bi samples are summarized in Table 1. A significant decrease in the specific surface area (35%) and total pore volume (32%) was observed after the loading of Ag into the ZX-Bi structure. This significant decrease can be attributed in part to the higher atomic weight of Ag particles compared to the sodium (Na) particles initially present as counter-ions in the ZX sample, in addition to the zeolite pore occupation by Ag particles. XPS analysis showed that Bi²⁺ and Bi³⁺ coexisted in the ZX-Bi sample with an atomic ratio of around 0.7 (Bi²⁺/Bi³⁺), while Bi⁵⁺ was the only bismuth (Bi) species detected in Ag/ZX-Bi, confirming a photoassisted redox reaction between Bi²⁺/Bi³⁺ and Ag⁺ to produce reduced Ag clusters (Ag_n^{δ+}).

The DR-UV-vis spectrum of Ag/ZX-Bi powder (Figure S1C) demonstrates the appearance of new UV-vis bands at 326, 367, 394, 460, and 525 nm. In the UV region, the bands at 326 and 394 nm are assigned to form the NCs Ag_n^{δ+} with $n \geq 7$. These species are formed by the connection of smaller clusters embedded in the sodalite cage through a 6-membered ring prism, promoting the formation of quasi-NPs.^{21,22} The shoulder at 367 nm is assigned to the fingerprints of hydrated Ag₄²⁺.²³ The presence of small ionic Ag clusters was also confirmed by in situ FTIR analysis using CO as a probe molecule at low temperature (Figure S2). The bands in the visible region (at 460 and 525 nm), at the origin of the magenta color of the powder, are probably due to a strong interaction between the oxygen framework of zeolite (O_F) and the Ag clusters by a transitional charge transfer (CT) with a strong connection between the Ag clusters in the neighboring zeolite cages.^{23,24} The suggested interconnection between Ag sub-NPs, with a typical diameter of about 1.0 nm, within the 6-membered ring prism of the FAU structure was confirmed by TEM images (Figure S3). More details on the optical behavior of Ag/ZX-Bi can be found in ref 16.

3.2. Catalytic Activity in MeOH Photooxidation.

3.2.1. Choice of the Experimental Conditions. In our previous study,¹⁶ it was shown that Ag/ZX-Bi was successfully prepared with a unique optical property and a particular plasmonic behavior, leading to a local heating equivalent of 190 °C under visible irradiation. The set of analyses showed the formation of interconnected Ag clusters (Ag quasi-NPs) through the zeolite channels. Because of these novel structural, electronic, and optical properties of Ag/ZX-Bi, the sample was employed as a photocatalyst. Thus, the Ag/ZX-Bi sample was tested during MeOH photooxidation at 25 °C (RT) in the gas phase under visible-light irradiation. Each experiment was repeated at least two times with an estimated error of less than 10% for Ag-based samples and 5% for TiO₂-P25 used as a benchmark reference and tested under similar reaction conditions.

To select the optimum operating conditions, the effect of the activation temperature on the photocatalytic activity of Ag/ZX-Bi was initially investigated under flow reaction condition (25 cm³·min⁻¹) in the presence of 10350 ppm (~1%) of MeOH under visible irradiation. The catalytic tests were performed on nonactivated (as-prepared) and in situ activated samples at 120 or 200 °C under argon, labeled as Ag/ZX-Bi_NA, Ag/ZX-Bi_120, and Ag/ZX-Bi_200, respectively. The MeOH conversion yield (expressed in millimoles per gram per square centimeter) as a function of the irradiation time (min) is shown in Figure 1A. The results indicate that Ag/ZX-Bi_NA has very low activity during MeOH photooxidation (5.94 mmol·g⁻¹·cm⁻²; 2.7% MeOH conversion at $t = 720$ min), and then the photocatalytic activity increases with increasing temperature of calcination from 120 to 200 °C. Ag/ZX-Bi_200 exhibits the highest photocatalytic activity with a maximum of 3.58 mmol·g⁻¹·cm⁻² corresponding to 57% MeOH conversion after 20 min of irradiation. Then, Ag/ZX-Bi_200 was exposed to a slight deactivation process before steady state was reached, as deduced from the change in the slope of the conversion curve and the decrease of the amount of converted MeOH (Figure 1A, inset). After 12 h of reaction (720 min), conversion was around 49.6 mmol·g⁻¹·cm⁻² (Figure 1A), and MeOH conversion stabilized at 20% (Figure 1A, inset). This result suggests that the interconnected Ag clusters (~1 nm of diameter) of Ag/ZX-Bi_NA are not active during MeOH photooxidation, while they become active after in situ thermal activation, which probably induces significant changes in the nature and/or size of the active sites. However, the XRD pattern of Ag/ZX-Bi remains intact after activation at 120 and 200 °C under argon (Figure S4), suggesting that the thermal treatment did not alter the catalyst structure or that the induced changes resulting from this treatment are below the detection limit of XRD.

Because of deactivation of Ag/ZX-Bi_200 in the presence of a high concentration of MeOH (10350 ppm, ~1%), the reaction was performed at a relatively lower concentration corresponding to 2100 ppm (Figure 1B). By decreasing the MeOH concentration from 10350 to 2100 ppm, a total conversion (1.12 mmol·g⁻¹·cm⁻² corresponding to 81% MeOH conversion at $t = 20$ min) was observed without any significant deactivation (Figure 1B, inset). This is confirmed by the rapid vanishing of the MeOH IR band (1038–1026 cm⁻¹) from the gas phase after 2 min of irradiation and the simultaneous formation of CO₂ at 2395–2182 cm⁻¹ as the only product (Figure S5(A)). It should be noted that the total conversion of MeOH cannot reach 100% because the outer surface of the pellet (about ~20%) is not illuminated.

Whatever the initial concentration of MeOH, CO₂ (2395–2182 cm⁻¹) is still the only detected product in the gas phase even after 12 h of visible-light irradiation (Figure S5A,B), indicating that the initial concentration of MeOH is not affecting the reaction selectivity. In contrast, the selectivity of TiO₂-P25 is highly dependent on the initial concentration of MeOH, as shown by El-Roz et al.²⁵ This is attributed to the coverage level of the TiO₂-P25 surface by chemisorbed MeOH as surface methoxy groups. In addition to its poor selectivity, TiO₂ presents other disadvantages such as low surface area, poor adsorption, absorption in the UV range, and rapid e/h charge recombination, which limit the application of TiO₂ in photocatalysis to favor of the proposed system in this work.²⁶ More details about the reaction pathway over TiO₂-P25 will be discussed in the next section.

Finally, the effect of the aging time of the Ag/ZX-Bi photocatalyst on its performance was studied on fresh and aged Ag/ZX-Bi samples for 3 and 12 months, respectively, and preactivated at 200 °C (Figure S6). The results show that MeOH conversion decreases with the aging time. The conversion calculated after 180 min (3 h) of irradiation was found to be 24.67 mmol·g⁻¹·cm⁻² for the fresh sample, while lower values were obtained for Ag/ZX-Bi_200 aged for 3 months (6.90 mmol·g⁻¹·cm⁻²) and 12 months (2.31 mmol·g⁻¹·cm⁻²), respectively (Figure S6). Interestingly, after 12 months of aging time, Ag/ZX-Bi_200 still showed an activity similar to that observed for commercial TiO₂-P25, making it a potential candidate in the photocatalysis of volatile organic compounds.

Given these results and to better understand the deactivation process, the catalytic tests in the next sections were performed in the presence of 10350 ppm (~1%) as the initial concentration of MeOH and on fresh samples that are in situ activated at 200 °C under argon.

An additional sample was prepared by Ag ionic exchange of ZX-Bi with Ag cations and tested with and without in situ activation at 200 °C under argon during MeOH photooxidation. The two samples are labeled as IE-Ag/ZX-Bi_NA and IE-Ag/ZX-Bi_200, respectively (Figures 2A and S7). In contrast to the IE-Ag/ZX-Bi_NA sample, which is completely inactive, IE-Ag/ZX-Bi_200 shows a catalytic behavior similar to that of Ag/ZX-Bi_200 with 1.5 times lower activity during MeOH photooxidation. Hence, we anticipate that the thermal treatment of the IE-Ag/ZX-Bi sample at 200 °C promotes the reduction of Ag cations in the presence of Bi²⁺/Bi³⁺ via an electrochemical process. Furthermore, the reduction of Ag⁺ into Ag NPs by thermal treatment at 185 °C in the presence of a reducing agent under an inert atmosphere had already been reported in the literature.²⁷ Regardless of the preparation method, both the Ag/ZX-Bi_200 and IE-Ag/ZX-Bi_200 samples were active in MeOH photooxidation, confirming the formation of similar active sites, but in different proportions during thermal activation at 200 °C under argon. The significantly higher activity of Ag/ZX-Bi_200 with respect to IE-Ag/ZX-Bi_200 is probably related to the higher dispersion and smaller particle size of the generated Ag NPs. It should be noted that the commercial TiO₂-P25 was not affected by the thermal activation.

As can be seen in Figures 2A,C, the order of the activities after 720 min (~12h) of reaction is as follows: Ag/ZX-Bi_200 (49.60 mmol·g⁻¹·cm⁻²) > IE-Ag/ZX-Bi_200 (31.90 mmol·g⁻¹·cm⁻²) > TiO₂-P25 (7.18 mmol·g⁻¹·cm⁻²) ≫ ZX-Bi-200 (no activity). It is important to mention that the curves of CO₂

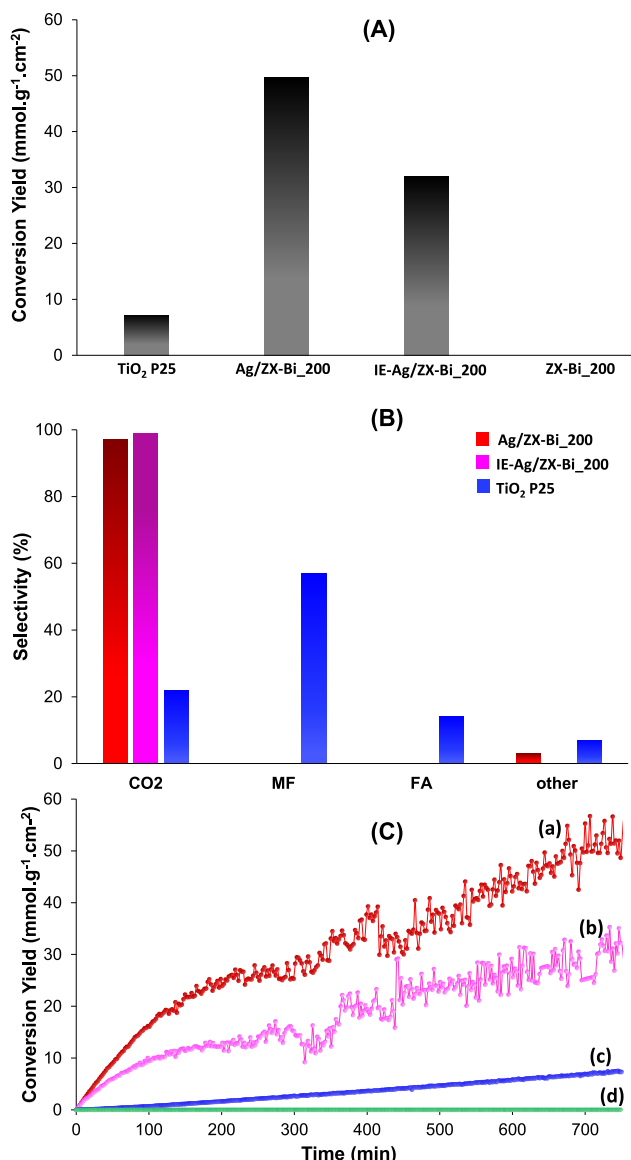


Figure 2. (A) MeOH conversion yield (in millimoles per gram of catalyst per square centimeter of irradiated surface), (B) selectivity (%) calculated at $t = 720$ min (~ 12 h) of reaction, and (C) evolution of the MeOH conversion versus irradiation time on the (a) Ag/ZX-Bi_200, (b) IE-Ag/ZX-Bi_200, (c) TiO₂ P25, and (d) ZX-Bi_200 samples. Reaction conditions: [MeOH] = 10350 ppm in 20% O₂/argon; $m_{\text{catalyst}} = 20$ mg; xenon lamp with a high-pass filter ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW·cm⁻²; total flow = 25 cm³·min⁻¹. Catalysts activated at 200 °C under argon for 30 min in the dark followed by 30 min under visible irradiation; heating rate = 2 °C·min⁻¹.

produced over the tested samples ideally follow the same profile as that for the conversion curves of MeOH (Figure S8). As expected, the parent ZX-Bi_200 was not active at all, and no CO₂ was detected in the outlet gas of this sample (Figure S9), which is explained by the lack of active species with absorption bands in the visible-light region (see the DR-UV-vis spectrum in Figure S1C). This result confirms that the Ag species in the ZX-Bi matrix are responsible for the observed photocatalytic activity. On the other hand, very interesting variations in the catalyst's selectivity were observed during MeOH photooxidation for Ag/ZX-Bi_200 and IE-Ag/ZX-Bi_200 compared to TiO₂-P25 (Figure 2B). The former

samples exhibited high selectivity toward CO₂ (>97%), while the commercial TiO₂ exhibited low selectivity. The percentage of CO₂ in the products of MeOH photooxidation over P25 was found to be around 22%. Other products were also detected in the outlet gas of TiO₂-P25 (Figures S9–S11) and attributed to the further transformation of MeOH to MF ($\sim 57\%$), FA ($\sim 14\%$), and other products ($\sim 7\%$). According to the literature,^{19,25,28} the main pathway for MeOH photooxidation over TiO₂ goes through the chemisorption of MeOH as surface methoxy species and then their oxidation into formate and finally CO₂. A parallel pathway is the formation of MF, as a secondary product, from a cross-coupling of neighboring adsorbed formate and methoxy groups. At a high concentration of MeOH (10350 ppm, 1%), the formation of MF, as a secondary product, is favored by a high surface coverage of methoxy species. This explains the strong influence of the MeOH concentration on the reaction selectivity when TiO₂-P25 is used as the photocatalyst.

To the best of our knowledge, there is only one study on MeOH photooxidation in the gas phase where Ag (with Au) are used as cocatalysts on TiO₂ as the photocatalyst under UV irradiation.²⁹ Thus, we compare the performance of our system to that of TiO₂-P25 as the benchmark photocatalytic reference system. On the basis of the obtained results, one can assert that Ag/ZX-Bi_200 is a promising candidate for MeOH photooxidation compared to TiO₂-P25 because of its high catalytic activity (49.60 mmol·g⁻¹·cm⁻² vs 7.18 mmol·g⁻¹·cm⁻² for TiO₂) and selectivity (100% for CO₂ vs 22% for TiO₂-P25). Another advantage of using Ag/ZX-Bi_200 as the photocatalyst is that the selectivity of the reaction was independent of the initial concentration of MeOH, in contrast to TiO₂-P25. However, deactivation of this catalyst during the reaction is still a challenge that hinders its long-term use. Understanding a catalyst's deactivation is the first step in developing a more resistant catalyst and/or an effective regeneration strategy. For this reason, in the next section, more profound analysis/characterization is shown to better understand the deactivation process of the catalyst during MeOH photooxidation.

3.2.2. Photocatalyst Deactivation. Operando IR analysis of the photocatalyst performed in the present study sheds some light on the evolution of surface species on Ag/ZX-Bi_200 during the reaction. The results are illustrated in Figure 3. After MeOH adsorption (spectrum a), new bands appeared at 2952–2838 and 1450 cm⁻¹ due to the strong asymmetric, symmetric, and deformation vibrations of C–H bonds of methoxy species, respectively.^{19,30} The bands located at around 2989 and 1476 cm⁻¹ could be assigned to the stretching and bending vibrations in MeOH molecules weakly adsorbed on the catalyst surface via hydrogen-bonding interactions. Additionally, the band at 1640 cm⁻¹ is attributed to the bending vibration of zeolitic water. Once the lamp is turned on (spectra b–d), a fast disappearance of adsorbed MeOH is observed in the first 10 min of reaction, accompanied by the regeneration of Si–OH, Si–OH–Al, and –OH hydroxyl groups in the 3750–3500 cm⁻¹ region.³¹ It should be noted that the band observed at 2400–2280 cm⁻¹ in the first 10 min is due to interference with the CO₂ produced in the gas phase with high concentration. In addition, new bands appeared at 1712 and 1372 cm⁻¹ in the Ag/ZX-Bi_200 spectrum in the first minutes of irradiation and could be assigned to MF/formate as surface intermediate species. However, these bands totally disappeared after 4 min of reaction (see the magnified image in Figure 3), suggesting the rapid decomposition of MF into CO₂ because

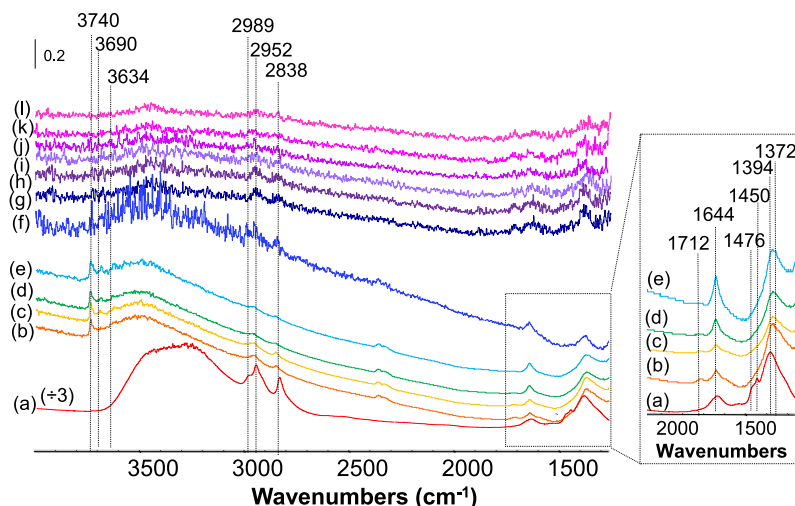


Figure 3. Evolution of the IR spectra of Ag@ZX-Bi₂₀₀ during the photooxidation of MeOH during the first minutes of irradiation of (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 10 min and at prolonged time of (f) 2, (g) 4, (h) 6, (i) 8, (j) 10, (k) 11, and (l) 12 h of visible-light irradiation at 25 °C. On the right: Magnified image of the 1500–2000 cm⁻¹ region of the catalyst surface in the first minutes of irradiation. Reaction conditions: [MeOH] = 10350 ppm; 20% O₂/argon; xenon lamp ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW·cm⁻²; total flow = 25 cm³·min⁻¹; $m_{\text{cat}} = 20$ mg.

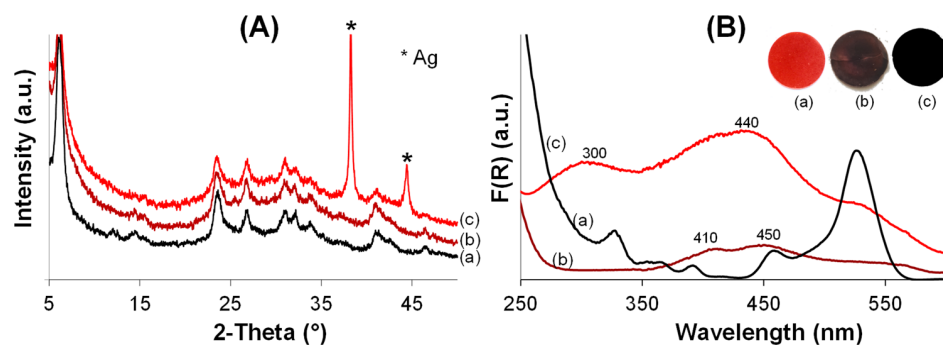


Figure 4. (A) X-ray diffractograms and (B) DR-UV-vis spectra of Ag/ZX-Bi: (a) as-prepared, (b) after activation at 200 °C under argon, and (c) then 12 h of the photocatalytic test. Reaction conditions: [MeOH] = 10350 ppm in 20% O₂/argon; $m_{\text{catalyst}} = 20$ mg; xenon lamp with a high-pass filter ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW·cm⁻²; total flow = 25 cm³·min⁻¹. Catalysts were activated at 200 °C under argon for 30 min in the dark followed by 30 min under visible irradiation; heating rate = 2 °C·min⁻¹.

no formic acid, formaldehyd, MF, and/or CO are detected as final products in the gas phase. We did not detect other intermediates during MeOH photooxidation over the Ag/ZX-Bi₂₀₀ catalyst. This is related to either the rapid conversion of the intermediates to gas-phase products and/or the fact that oxidation of MeOH occurs in the gas phase. The latter hypothesis is supported by the fact that the reaction selectivity was independent of the MeOH concentration. However, a significant rise of the baseline is observed with the irradiation time (Figure 3), which makes more exploitation of the surface spectra impossible. This increase in the baseline intensity is due to Mie scattering effects in the spectra, i.e., light scattering from large-sized particles.³² Thus, the increase in the baseline intensity might be related to an increase in the Ag particle size of Ag/ZX-Bi₂₀₀ during the reaction.

The question that arises now is whether the particle size of Ag NPs, would change during the MeOH photooxidation, as is the case during the conventional thermal catalysis on plasmonic metal particles. To answer this question, Ag/ZX-Bi samples were ex situ characterized by XRD, DR-UV-vis, and TEM after activation at 200 °C under argon and at different photocatalytic reaction times ($t = 1$ and 12 h). The results are shown in Figures 4 and 5.

Figure 4A shows that the XRD pattern of Ag/ZX-Bi remains intact after activation at 200 °C under argon, suggesting that the thermal treatment did not alter the catalyst structure or that the induced changes resulting from this treatment are below the detection limit of XRD and/or due to the high dispersion of Ag with ultrasmall size particles. However, Ag/ZX-Bi became brown-pink after the thermal treatment, which induced significant changes in the DR-UV-vis spectrum of the sample (spectrum b, Figure 4B). Most of the bands in the UV region characteristic of hydrated and nonhydrated Ag_n^{δ+} clusters (with $n > \delta$) embedded in the sodalite cages disappeared. Instead, a new broad absorption band, with two maxima at 410 and 450 nm, was observed in the visible region. These absorption bands are assigned to the presence of a metallic Ag cluster with a small grain size that is uniformly distributed in/on the zeolite structure.^{21,23,24} However, the XRD pattern recorded for Ag/ZX-Bi after 12 h of reaction time (Figure 4A) shows two new diffraction peaks at $2\theta = 38.118$ and 44.304° characteristic of the (111) and (200) planes of Ag NPs (JCPDS 5-2872).³³ This is consistent with the color change of the pellet to dark black, resulting in a broadening of the absorption spectrum in the visible region (spectrum c, Figure 4B). The two maxima centered at 300 and 440 nm are

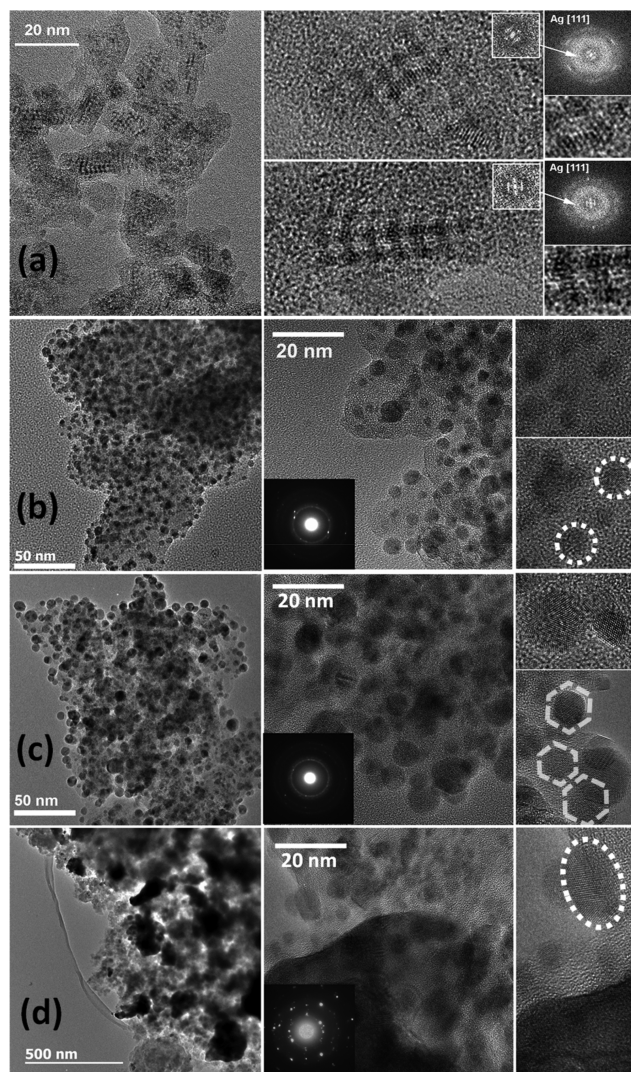


Figure 5. TEM images (a) of the as-prepared Ag/ZX-Bi catalyst and (b) after activation at 200 °C under argon and of Ag@ZX-Bi₂₀₀ after (c) 1 and (d) 12 h of photocatalytic tests. Reaction conditions: [MeOH] = 10350 ppm in 20% O₂/argon; $m_{\text{catalyst}} = 20$ mg; xenon lamp with a high-pass filter ($\lambda > 390$ nm); irradiance = 71 mW·cm⁻²; total flow = 25 cm³·min⁻¹. Catalysts were activated at 200 °C under argon for 30 min in the dark followed by 30 min under visible irradiation; heating rate = 2 °C·min⁻¹.

respectively attributed to the interbond resonance transitions of 4d–5s and the SPR peak of Ag NPs.^{34,35} These results agree with the TEM analysis (Figure 5). After activation, the subnanometer Ag species, visible as dark spots, migrate through the zeolite channels to the surface to form Ag NPs with increasing diameter from 1 to 4 nm (Figure 5b). These particles of the Ag clusters are probably below the XRD detection limit. During MeOH photooxidation, Ag NP sintering with ~6 nm of diameter can be observed after 1 h of reaction (Figure 5c) and becomes more pronounced after 12 h of reaction (Ag NP diameters of >20 nm; Figure 5d). The same phenomenon was observed by Monpezat et al.¹³ on Ag-supported ZSM-5 upon thermal treatment from RT to 350 °C under nitrogen. The detailed sintering mechanism responsible for the growth of Ag NPs and the quantification of Ag species that diffuse from the core to the surface of the zeolite crystals

upon thermal treatment were studied by environmental high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy combined with fast electron tomography. The authors show that the sintering of Ag particles occurs mainly through Ostwald ripening, a process that enables Ag initially localized in the zeolite micropores and mesopores to reach the surface. This process starts at RT and increases with an increase of the temperature of thermal treatment. To our knowledge, this phenomenon was not reported up to now during a photocatalytic process at RT. Consequently this study reveals that Ostwald ripening can also take place during photocatalysis under visible light and at RT.

In conclusion, the sintering of Ag on Ag@ZX-Bi₂₀₀ becomes more pronounced upon reaction under visible irradiation and reaction flow, and the increase of the reactant concentration accelerates this phenomenon. The correlation between the particle size of Ag (nm), the baseline intensity (deduced from the FTIR spectra of the catalyst surface), and the MeOH conversion (%) during MeOH photooxidation is reported in Figure 6. It is clear that the catalytic activity of the Ag/ZX-Bi catalyst is strongly dependent on the size distribution and dispersion of Ag species on the support. It decreases with the reaction time because of the sintering of Ag clusters into larger metal NPs. Thus, the maximum photocatalytic activity (53% MeOH conversion) was reached after 1 h of reaction, in which Ag NPs with an optimum size of ~6 nm are predominant.

3.3. Reaction Mechanism. The set of experimental data revealed that Ag/ZX-Bi_{NA}, predominately the interconnected Ag NCs, had very low activity during MeOH photooxidation under visible light at RT, while Ag/ZX-Bi₂₀₀ with an average Ag NP size of around 6 nm exhibited the highest activity in this reaction. This means that the local heat generated by the plasmonic effect of the Ag quasi-NPs under visible light is not sufficient enough to initiate oxidation. In addition, the operando IR experiment reveals no significant band intensities of possible reaction intermediates formed/adsorbed on the catalyst surface. This can be explained by an extremely high turnover frequency or the fact that the reaction takes place in the gas phase by generating reactive oxidant species. To better understand the action mode of the Ag/ZX-Bi_{NA} and Ag/ZX-Bi₂₀₀ photocatalysts and with the reaction mechanism highlighted, additional experiments on the excited-state properties of both catalysts as well as the formation of reactive oxygen species (ROS) were performed using nanosecond time-resolved (TA) spectroscopy and fluorescence emission of a probe molecule (i.e., DPBF), respectively.

In Figure 7A, the TA spectra of dispersed Ag/ZX-Bi_{NA} in water, after excitation at 532 nm, demonstrate bleaching in the region of 440–535 nm with an isosbestic point at 540 nm in agreement with the visible absorption spectra of this sample. A TA band can be observed with a maximum at 570 nm. This band can be assigned to charge transfer between the Ag particles and their surroundings (e.g., zeolite). The lifetime of the TA (Figure 7B) was found to be lower than the resolution limit of our technique (10 ns). By contrast, no TA was detected for Ag/ZX-Bi₂₀₀. However, bleaching is observed in the visible range (more pronounced at 570 nm) with a lifetime of around 1.8 μ s (Figure 7B, inset), much more important than that detected with the nonactivated sample. This long time of Ag NP excitation is relatively enough for promoting therefore a chemical reaction or energy transfer between the molecule and

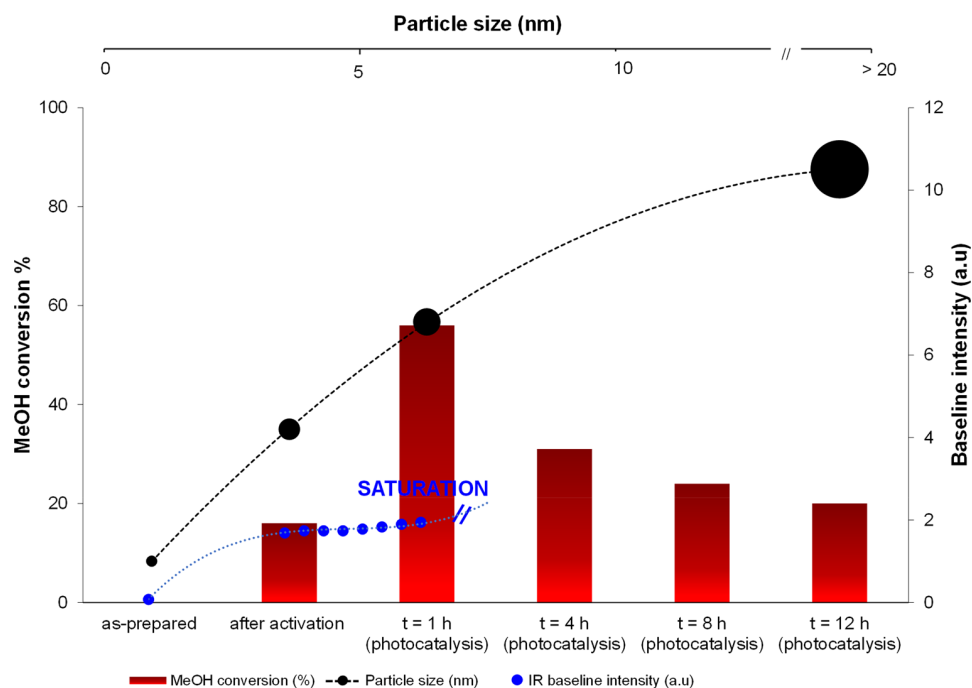


Figure 6. Correlation of MeOH conversion (%) with the particle size (nm) and the baseline intensity of the IR surface of Ag@ZX-Bi_NA and Ag@ZX-Bi_200 and of Ag@ZX-Bi_200 after various times of the photocatalytic tests under visible irradiation at RT. The as-prepared (Ag@ZX-Bi_NA) sample was added for comparison.

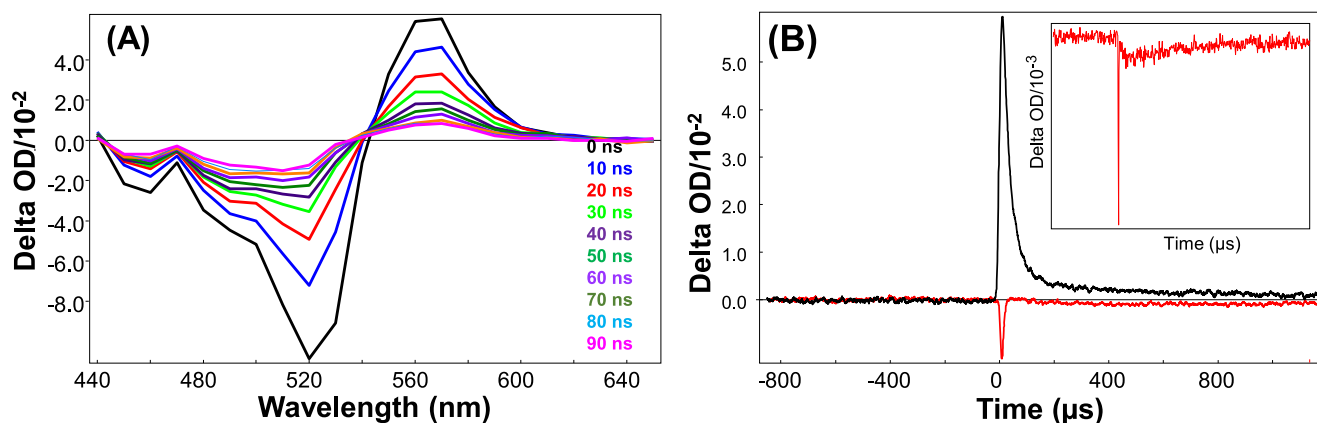


Figure 7. (A) Evolution of the TA spectrum (0–10 ns) of the Ag/ZX-Bi_NA suspension (in water). (B) Kinetic decay, measured at 570 nm under air, of Ag/ZX-Bi_NA (black) and Ag/ZX-Bi_200 (red) suspensions (in water). Inset: Kinetic decay of Ag/ZX-Bi_200 registered for 6 μ s after excitation. $\lambda_{\text{excitation}} = 532$ nm.

excited state, while the short lifetime of Ag/ZX-Bi_NA is in agreement with the low photocatalytic activity of this sample. Ag/ZX-Bi_NA shows fast water desorption of almost 80% in the first 3 min of irradiation under visible light, as proven in our previous work.¹⁶ The delay in the water release (in minutes) is mainly due to the shading effect with heterogeneous irradiation of the catalyst bed. Therefore, the low activity of this catalyst can be assigned to a very low lifetime of the generated charge, shorter than the diffusion/activation of the reactant to/on the active sites because the Ag species are embedded in the zeolite cages and the generated local temperature is not enough for the promotion of oxidation.

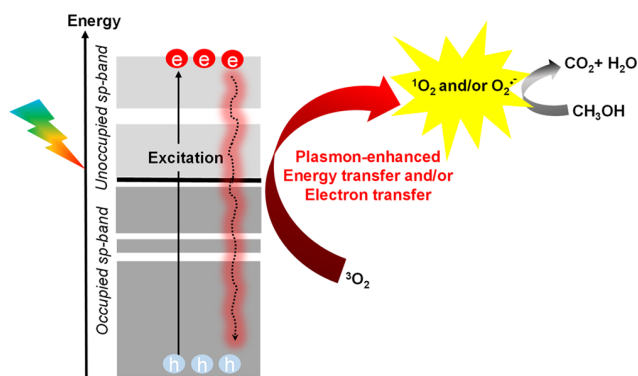
Once the catalyst was activated, Ag NPs then formed on the zeolite surface, making the active site more accessible and the excited state lifetime longer. Then, after Ag NP excitation

under visible irradiation, electrons of the 5 sp band were excited to the higher energy levels by an intraband transition.³⁶ The LSPR effect led to the so-called “hot-electron” formation in the higher energy levels and left positively charged vacancies in the lower energy levels.³⁶ Then the oxidation reaction can be initiated via two possible pathways: (i) by electron transfer in which O_2 may capture the electrons with enough energy in the gas phase to form a superoxide radical anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$)³⁷ or (ii) by energy transfer from the excited state of Ag particles under visible irradiation, enhanced by the LSPR effect, to O_2 molecules, leading to formation of a more reactive molecular triplet oxygen such as singlet oxygen [denoted as $^1\text{O}_2$ or $\text{O}_2(^1\Delta_g)$].^{38–41} Both ROS, i.e., a superoxide radical anion and singlet oxygen, can be detected using DPBF as a probe molecule.^{17,42–45} In order to highlight the mechanism, the fluorescence of DPBF in the presence of Ag/ZX-Bi_200 was

examined as described in the [Experimental Section](#) and in ref 17. The experiment was conducted under monochromatic visible-light irradiation (LED = 405 nm) and different atmospheric conditions: (i) under oxygen, (ii) under argon, and (iii) under air. The results can be discussed qualitatively, and the quantum yield of ROS formation could not be determined because of the inhomogeneous dispersion of the solid catalyst in the *n*-heptane solution. The results are shown in [Figure S12](#). A rapid and complete disappearance of the DPBF fluorescence signal is observed after 30 s of irradiation under oxygen (spectrum a, red), while it is almost unchanged under argon (spectrum b, black). When the latter is reexposed to air (spectrum c, blue), a significant decrease of the DPBF fluorescence signal is observed. These results show without a doubt the production of singlet oxygen and/or a superoxide radical anion over the Ag/ZX-Bi_200 catalyst under visible light (405 nm).

On that basis, the low activity of Ag/ZX-Bi_NA could be attributed to its higher photoluminescence as well as its lower excited-state lifetime. However, the longer excited-state lifetime in the case of Ag/ZX-Bi_200 is probably enough for promoting the reaction, resulting in a plasmon-enhanced energy or electron transfer. A tentative transfer mechanism during the photooxidation of MeOH over Ag/ZX-Bi_200 is illustrated in [Scheme 2](#). The reaction pathway over Ag/ZX-

Scheme 2. Reaction Pathway of MeOH Photooxidation over Ag/ZX-Bi_200 under Visible Irradiation at RT



Bi_200 contains three main steps: (i) photoexcitation of Ag NPs under visible light and the intraband transition of 5 sp electrons, (ii) energy and/or electron transfer from LSPR of Ag NPs to molecular oxygen and thus the formation of highly reactive singlet oxygen species ($^1\text{O}_2$) and/or superoxide radical anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$), and (iii) multistep oxidation of MeOH and its subproducts by $^1\text{O}_2$ and/or $\text{O}_2^{\bullet-}$ to form CO_2 and H_2O .

4. CONCLUSION

In summary, a subnanometer-Ag-cluster-based photocatalyst (Ag/ZX-Bi) was synthesized and evaluated during the photocatalytic oxidation of MeOH under visible light at RT ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$). The as-prepared Ag/ZX-Bi_NA had very low activity during MeOH photooxidation. By contrast, the preactivation of Ag/ZX-Bi at $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Ag/ZX-Bi_200) had a synergistic enhancement of its photocatalytic activity ($3.58\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ corresponding to 57% MeOH conversion at $t = 20\text{ min}$) with a high selectivity toward CO_2 (>97%). This activity was explained by the migration and agglomeration of subnanosized $\text{Ag}_n^{\delta+}$ clusters into Ag NPs with a size of 6 nm.

With the evolution of the reaction time, the catalyst experiences partial deactivation because of the formation of larger Ag particles with >20 nm diameter. However, despite deactivation, the catalyst is still 6 times more active than commercial $\text{TiO}_2\text{-P25}$, used as a reference, even after 12 h of reaction. A similar catalytic performance, but with substantially lower activity, was observed for a sample (IE-Ag/ZX-Bi_200) prepared by a simple ion exchange and activation at $200\text{ }^\circ\text{C}$. From a mechanistic point of view, the formation of singlet oxygen and/or a superoxide radical anion in the Ag/ZX-Bi_200 sample, enhanced by the LSPR effect of Ag NPs, was confirmed by following the fluorescence of DPBF used as a probe molecule. These reactive species can oxidize MeOH and its subproducts into CO_2 and H_2O . By contrast, the interconnected $\text{Ag}^{\delta+}$ NCs, originally present in the as-prepared Ag/ZX-Bi-NA, show very low activity due to the short lifetime/low population of the triplet state. On the basis of that, Ag@ZX-Bi_200 is a potential candidate in photocatalysis where the deactivation problem can be limited by working with softer reaction conditions (lower MeOH concentration, low irradiation intensity, etc.), as we demonstrated in our work.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.1c04484>.

Reaction of DPBF, X-ray diffractograms, nitrogen adsorption and desorption isotherms, DR-UV-vis spectra, in situ adsorption of CO and TEM images of ZX-Bi and Ag/ZX-Bi catalysts, IR and fluorescence spectra, and additional information on MeOH conversion over all catalysts ([PDF](#))

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Mohamad El-Roz – *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*; orcid.org/0000-0003-4450-211X; Email: mohamad.elroz@ensicaen.fr

Authors

Houaida Issa Hamoud – *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*
 Fatima Douma – *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France; Laboratoires de Chimie des Matériaux, Université d'Oran 1, 31039 Oran, Algeria*
 Mama Lafjah – *Laboratoires de Chimie des Matériaux, Université d'Oran 1, 31039 Oran, Algeria*
 Fatiha Djafri – *Laboratoires de Chimie des Matériaux, Université d'Oran 1, 31039 Oran, Algeria*
 Oleg Lebedev – *Laboratoire CIMAP, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*
 Valentin Valtchev – *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*; orcid.org/0000-0002-2341-6397

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnm.1c04484>

Author Contributions

[†]These authors contributed equally. The manuscript was prepared written through the contributions of all authors. All authors have approved the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the PHC Tassili program (17MDU983) and European Regional Development Fund, Normandy region (H₂CO₂ project), for financial support.

REFERENCES

- (1) Derikvandi, H.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. A comprehensive study on enhancement and optimization of photocatalytic activity of ZnS and SnS₂: Response Surface Methodology (RSM), nn heterojunction, supporting and nanoparticles study. *J. Photochem. Photobiol., A* **2017**, *348*, 68–78.
- (2) Ghattavi, S.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. GC-MASS detection of methyl orange degradation intermediates by AgBr/g-C₃N₄: Experimental design, bandgap study, and characterization of the catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (46), 24636–24656.
- (3) Chai, O. J. H.; Liu, Z.; Chen, T.; Xie, J. Engineering ultrasmall metal nanoclusters for photocatalytic and electrocatalytic applications. *Nanoscale* **2019**, *11* (43), 20437–20448.
- (4) Derikvandi, H.; Vosough, M.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. A comprehensive study on the enhanced photocatalytic activity of a double-shell mesoporous plasmonic Cu/Cu₂O/SiO₂ as a visible-light driven nanophotocatalyst. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27* (22), 27582–27597.
- (5) Mukherjee, S.; Zhou, L.; Goodman, A. M.; Large, N.; Ayala-Orozco, C.; Zhang, Y.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot-electron-induced dissociation of H₂ on gold nanoparticles supported on SiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (1), 64–67.
- (6) Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett.* **2013**, *13* (1), 240–247.
- (7) Christopher, P.; Xin, H.; Marimuthu, A.; Linic, S. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nature materials* **2012**, *11* (12), 1044–1050.
- (8) Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature Chem.* **2011**, *3* (6), 467–472.
- (9) Sheikholeslami, S.; Jun, Y. W.; Jain, P. K.; Alivisatos, A. P. Coupling of optical resonances in a compositionally asymmetric plasmonic nanoparticle dimer. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2655–2660.
- (10) Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *487* (4–6), 153–164.
- (11) Hao, E.; Schatz, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (1), 357–366.
- (12) Derikvandi, H.; Nezamzadeh-Ejehieh, A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *Journal of hazardous materials* **2017**, *321*, 629–638.
- (13) Monpezat, A.; Topin, S.; Thomas, V.; Pagis, C.; Aouine, M.; Burel, L.; Cardenas, L.; Tuel, A.; Malchère, A.; Epicier, T.; Farrusseng, D.; Roiban, L. Migration and growth of silver nanoparticles in Zeolite socony mobil 5 (ZSM-5) observed by environmental electron microscopy: Implications for heterogeneous catalysis. *ACS Applied Nano Materials* **2019**, *2* (10), 6452–6461.
- (14) Santillán, J. M.; Múñeton Arboleda, D.; Muraca, D.; Schinca, D. C.; Scaffardi, L. B. Highly fluorescent few atoms silver nanoclusters with strong photocatalytic activity synthesized by ultrashort light pulses. *Scientific Reports.* **2020**, *10* (1), 1–13.
- (15) 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 Lett.* **2017**, *17* (6), 3710–3717.
- (16) Douma, F.; Lakiss, L.; Lebedev, O.; Cardin, J.; Kostov, K. L.; El Fallah, J.; Valtchev, V.; El-Roz, M. Silver quasi-nanoparticles: bridging the gap between clusters molecular-like and plasmonic nanoparticles. *Royal Society of Chemistry* **2021**, *2*, 5453–5464.
- (17) Monadjemi, S.; El Roz, m.; Richard, C.; Ter Halle, A. Photoreduction of chlorothalonil fungicide on plant leaf models. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 9582–9589.
- (18) El-Roz, M.; Kus, M.; Cool, P.; Thibault-Starzyk, F. New operando IR technique to study the photocatalytic activity and selectivity of TiO₂ nanotubes in air purification: influence of temperature, UV intensity, and VOC concentration. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (24), 13252–1326.
- (19) El-Roz, M.; Bazin, P.; Thibault-Starzyk, F. An operando-IR study of photocatalytic reaction of methanol on new* BEA supported TiO₂ catalyst. *Catalysis today* **2013**, *205*, 111–119.
- (20) Treacy, M. M.; Higgins, J. B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 5th revised ed.; Elsevier, 2007.
- (21) Gurin, V. S.; Bogdanchikova, N. E.; Petranovskii, V. P. Few-atomic silver clusters in zeolites: Ab initio MO LCAO calculation and optical spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (51), 12105–12110.
- (22) Tuzovskaya, I.; Bogdanchikova, N.; Pestryakov, A.; Gurin, V.; Simakov, A.; Lunin, V. Comparison of gold and silver species supported and incorporated into mordenites. *Advances in the Understanding and Application of Catalysts*; 2003, p 248.
- (23) Fron, E.; Aghakhani, S.; Baekelant, W.; Grandjean, D.; Coutino-Gonzalez, E.; Van der Auweraer, M.; Roeffaers, M. B. J.; Lievens, P.; Hofkens, J. Structural and photophysical characterization of Ag clusters in LTA zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (16), 10630–10638.
- (24) Seifert, R.; Rytz, R.; Calzaferri, G. Colors of Ag⁺-exchanged zeolite A. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (32), 7473–7483.
- (25) El-Roz, M.; Bazin, P.; Daturi, M.; Thibault-Starzyk, F. On the mechanism of methanol photooxidation to methylformate and carbon dioxide on TiO₂: an operando-FTIR study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (17), 11277–11283.
- (26) Ejehieh, A. N.; Khorsandi, M. Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS–P zeolite as a heterogeneous catalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176* (1–3), 629–637.
- (27) Cavicchioli, M.; Varanda, L. C.; Massabni, A. C.; Melnikov, P. Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver(I)–aspartame complex in inert atmosphere. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (28), 3585–3589.
- (28) Ftouni, K.; Lakiss, L.; Thomas, S.; Daturi, M.; Fernandez, C.; Bazin, P.; El Fallah, J.; El-Roz, M. TiO₂/Zeolite Bifunctional (Photo) catalysts for a selective conversion of methanol to dimethoxymethane: on the role of brønsted acidity. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 29359–29367.
- (29) Han, C.; Yang, X.; Gao, G.; Wang, J.; Lu, H.; Liu, J.; Tong, M.; Liang, X. Selective oxidation of methanol to methyl formate on catalysts of Au–Ag alloy nanoparticles supported on titania under UV irradiation. *Green Chem.* **2014**, *16* (7), 3603–3615.
- (30) Kaminski, P. The application of FTIR in situ spectroscopy combined with methanol adsorption to the study of mesoporous sieve SBA-15 with cerium-zirconium oxides modified with gold and copper species. *Arabian Journal of chemistry* **2020**, *13* (1), 851–862.
- (31) Bezverkhy, I.; Bouguessa, K.; Geantet, C.; Vrinat, M. Adsorption of tetrahydrothiophene on faujasite type zeolites: Breakthrough curves and FTIR spectroscopy study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *62* (3–4), 299–305.
- (32) Kohler, A.; Sulé-Suso, J.; Sockalingum, G. D.; Tobin, M.; Bahrami, F.; Yang, Y.; Pijanka, J.; Dumas, P.; Cotte, M.; van Pittius, D. G.; Parkes, G.; Martens, H. Estimating and correcting Mie scattering in synchrotron-based microscopic Fourier transform infrared spectra by extended multiplicative signal correction. *Applied spectroscopy* **2008**, *62* (3), 259–266.

(33) Yang, H.; Ren, Y. Y.; Wang, T.; Wang, C. Preparation and antibacterial activities of Ag/Ag⁺/Ag³⁺ nanoparticle composites made by pomegranate (*Punica granatum*) rind extract. *Results in physics* **2016**, *6*, 299–304.

(34) Fares, H.; Santos, S. N. C.; Santos, M. V.; Franco, D. F.; Souza, A. E.; Manzani, D.; Nalin, M.; Mendonça, C. R. Highly luminescent silver nanocluster-doped fluorophosphate glasses for microfabrication of 3D waveguides. *RSC Adv.* **2017**, *7* (88), 55935–55944.

(35) Seo, J. T.; Yang, Q.; Kim, W. J.; Heo, J.; Ma, S. M.; Austin, J.; Yun, W. S.; Jung, S. S.; Han, S. W.; Tabibi, B.; Temple, D. Optical nonlinearities of Au nanoparticles and Au/Ag coreshells. *Opt. Lett.* **2009**, *34* (3), 307–309.

(36) Chen, X.; Zheng, Z.; Ke, X.; Jaatinen, E.; Xie, T.; Wang, D.; Guo, C.; Zhao, H.; Zhu, H. Supported silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem.* **2010**, *12* (3), 414–419.

(37) Jones, A. M.; Garg, S.; He, D.; Pham, A. N.; Waite, T. D. Superoxide-mediated formation and charging of silver nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (4), 1428–1434.

(38) Hu, B.; Cao, X.; Nahan, K.; Caruso, J.; Tang, H.; Zhang, P. Surface plasmon-photosensitizer resonance coupling: an enhanced singlet oxygen production platform for broad-spectrum photodynamic inactivation of bacteria. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2* (40), 7073–7081.

(39) Vankayala, R.; Sagadevan, A.; Vijayaraghavan, P.; Kuo, C. L.; Hwang, K. C. Metal nanoparticles sensitize the formation of singlet oxygen. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50* (45), 10640–10644.

(40) Hamoud, H. I.; Lafjah, M.; Douma, F.; Lebedev, O. I.; Djafri, F.; Valchev, V.; Daturi, M.; El-Roz, M. Photo-assisted SCR over highly dispersed silver sub-nanoparticles in zeolite under visible light: An Operando FTIR study. *Solar Energy*. **2019**, *189*, 244–253.

(41) Planas, O.; Macia, N.; Agut, M.; Nonell, S.; Heyne, B. Distance-dependent plasmon-enhanced singlet oxygen production and emission for bacterial inactivation. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (8), 2762–2768.

(42) Ohyashiki, T.; Nunomura, M.; Katoh, T. Detection of superoxide anion radical in phospholipid liposomal membrane by fluorescence quenching method using 1, 3-diphenylisobenzofuran. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* **1999**, *1421* (1), 131–139.

(43) Wang, K. K.; Song, S.; Jung, S. J.; Hwang, J. W.; Kim, M. G.; Kim, J. H.; Sung, J.; Lee, J. K.; Kim, Y. R. Lifetime and diffusion distance of singlet oxygen in air under everyday atmospheric conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (38), 21664–21671.

(44) Ho-Wu, R.; Yau, S. H.; Goodson, T., III Efficient singlet oxygen generation in metal nanoclusters for two-photon photodynamic therapy applications. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (43), 10073–10080.

(45) Chadwick, S. J.; Salah, D.; Livesey, P. M.; Brust, M.; Volk, M. Singlet oxygen generation by laser irradiation of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (19), 10647–10657.

JACS Au
AN OPEN ACCESS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Editor-in-Chief
Prof. Christopher W. Jones
Georgia Institute of Technology, USA

Open for Submissions

pubs.acs.org/jacsau

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.



HAL
open science

Nanostructured Photocatalysts - 1st Edition,

Houssein Nasrallah, Fatima Douma, Houeida Issa Hamoud, Mohamad El-Roz

► **To cite this version:**

Houssein Nasrallah, Fatima Douma, Houeida Issa Hamoud, Mohamad El-Roz. Nanostructured Photocatalysts - 1st Edition,. Metal nanoparticles in photocatalysis: Advances and challenges, 2021. hal-03275745

HAL Id: hal-03275745

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03275745>

Submitted on 5 Oct 2021

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.

Metal nanoparticles (NPs) in photocatalysis: advances and challenges

Houssein Nasrallah, Fatima Douma, Houeida Issa Hamoud and Mohamad El-Roz*

Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14000 Caen, France.

*Corresponding author. E-mail addresses: mohamad.elroz@ensicaen.fr

Table of Contents

<i>Abstract</i>	2
1. Metal nanoparticles (MNPs): Definition and applications	2
2. Electronic and optical behavior of metal nanoparticles	3
2.1. Local Surface Plasmonic Resonance (LSPR)	3
2.2. Energy transfer of the plasmon	4
2.3. Local Electric Field (LEF).....	5
3. Fundamental aspect of the use of MNPs in photocatalysis:	6
3.1. Photocatalysis with supported metal NPs on semiconductors: General mechanism.....	6
3.1.1. Schottky barrier and Ohmic contact	7
3.1.2. Quantum tunneling (QT) effect in MNPs/semiconductor composite.....	9
3.2. Photocatalysis on isolated plasmonic NPs.....	10
3.3. Photocatalysis on quantum noble metal.....	10
3.4. Photocatalysis with non-plasmonic metal NPs	11
4. Typical applications of MNPs in photocatalysis	12
4.1. Photocatalytic Water Splitting (WS).....	12
4.1.1. MNPs in photocatalytic hydrogen evolution reaction (PHER).....	13
4.1.2. MNPs in photocatalytic Oxygen Evolution Reaction (POER).....	15
4.1.3. MNPs in photoassisted electrochemical water splitting	17
4.2. MNPs in the photocatalytic reduction of CO ₂	18
4.3. MNPs in green chemistry	24
4.3.1. MNPs in the Selective photooxidation of alcohol	24
4.3.2. MNPs in formic acid reforming and photoassisted SCR	28
4.3.3. MNPs for Nitroaromatic photoreduction	29
4.3.4. MNPs for Photoassisted carbon-carbon cross coupling	32
5. Conclusion	35
6. Acknowledgment	36
7. References	36

Abstract

Metal nanoparticles (MNPs) are widely used in photocatalysis as plasmonic photocatalyst or as cocatalyst supported on semiconductor photocatalysts. They play a crucial role in the adsorption and the activation processes of the reactants and the intermediates as well as in the separation of the generated electrons/holes charges. In this chapter we highlight the utility of the MNPs in various photocatalytic processes. First, we report and discuss the optical and electronic behaviors of the MNPs and how these properties make them promising in photocatalysis. Then, we discuss their different roles in photocatalytic, water splitting, CO₂ reduction and green chemistry.

Keywords: Metal Nanoparticles, Photocatalysis, Plasmon, Photon's Energy, Green Chemistry

1. Metal nanoparticles (MNPs): Definition and applications

Metallic nanoparticles (MNPs) with the size range of 1-100 nm have attracted much attention because of their unique shape and size-dependent chemical and physical properties that differ from their bulk counterparts. Their first application goes back to antiquities where gold and silver NPs have been embedded in the stained-glass windows to make brilliant colors (Hunt, 1976) such as the synthesis of purple of Cassis by the reaction between gold trichloride (AuCl₃) and Tin (Sn) as well as the heat treatment of gold powder with potassium silicate to obtain a red colored glass (Wisniak et al., 2009). Currently, metal nanoparticles are used in different domains such as sensors manufacturing (Liu et al., 2010), biomedicine (Fu et al., 2018; Venkatesh et al., 2018), optoelectronics (Wang et al., 2016) and solar cell manufacturing (Arinze et al., 2016). But, of the

highly advanced applications of MNPs are found in catalysis despite their noted limitations in this domain (Zhou et al., 2018).

Nowadays, the use of metal nanoparticles NPs as photocatalyst or co-catalyst to convert green and free light energy (solar light) into chemical energy is attracting much more attention (Han et al., 2018; Liu et al., 2017 and Xiao et al., 2014). This is mainly due to the unique electronic and optical behaviors of MNPs which depend of their nature, morphology and size as we will see later in this chapter.

2. Electronic and optical behavior of metal nanoparticles

2.1. Local Surface Plasmonic Resonance (LSPR)

The Local Surface Plasmonic Resonance refers to the collective oscillations of electrons at the interface of metal nanoparticles (NPs), which is produced through the interaction of metal NPs with incident light with specific wavelength. The resulted LSPR frequency can be easily measured by UV–Visible spectroscopy. For example, the UV–Visible absorbance spectra of spherical Cu, Au, and Ag NPs with diameters of 20 nm exhibit LSPR absorption bands with wavelength maxima at 580, 530, and 400 nm respectively (Liu et al., 2017). The LSPR of MNPs can be tuned by controlling its size and shape as well as the inter-NPs distance (Huang et al., 2006). In general, a red shift of the LSPR frequency is observed by increasing the corner sharpness of the NPs. This shift is caused by the accumulation of surface charges at the crystal corners leading to a better charge separation (Wiley et al., 2007). Increasing the NP size also red-shifts the LSPR frequency to the longer wavelengths. For example, the LSPR absorption peaks of gold nanorods shift from visible to the near infrared range by increasing the size ratio of gold nanorods from 2.4 to 5.5 nm (Wiley et al., 2007).

The oscillating electrons on the MNPs surface stimulated via light-MNPs interaction (called also hot electrons) have a femtoseconds lifetime. Their relaxation is then occurred through three possible pathways:

- a) by *elastic radiative reemission* of photons (photoluminescence)
- b) via *nonradiative Landau damping* producing a local heating
- c) and/or via *interaction of excited surface plasmons with an adsorbate acceptor*.

In general, these phenomena have a significant impact on the efficiency of the NPs when they are used as photocatalysts or co-catalysts.

2.2. Energy transfer of the plasmon

The energy transfer is a general phenomenon that is generally observed between a donor (in general at the excited state) and an acceptor. It occurs via different possible processes depending of the intrinsic properties of the donor and the acceptor. In the case of the energy transfer of the plasmon, the donor is the excited MNPs and the transfer is promoted through different possible pathways:

(1) *Elastic radiative reemission of photons*: the relaxation of the hot electrons of the MNPs produces a photonic emission at higher wavelength of the excited source (Fig. 1). This emission can be absorbed by the chemisorbed molecules on the NPs surface initiating then a chemical reaction. Generally, this phenomenon requires large-sized particles (> 40 nm for AuNPs) and UV irradiation to achieve the excitation of the internal electronic transition of the adsorbed substrate.

(2) *Landau damping phenomenon*: gives rise to electron-hole pair generation resulting from interband and intraband transitions. Electron-hole pairs can follow two routes: i) the energetic photo-excited electrons subsequently scatter into unpopulated electronic states of adsorbates which causes chemical bonds destabilization and ii) relaxation through electron-electron collisions and

electron-phonon interaction leading to a local heating. The heat is then transferred to the MNPs environment (reactant molecules and/or to the solution), increasing therefore the local temperature. This photothermal phenomenon can promote a chemical reaction when the thermal energy released is higher than the required barrier energy.

(3) *Chemical interface damping (CID)*: when excited surface plasmons interact with unoccupied adsorbate acceptors, they induce a direct electron transfer from the MNPs into the adsorbate.

These energy transfer of plasmon is at the origin of the plasmonic photocatalysis where MNPs are used as isolated photocatalysts, as we will see in the “part 3” of this chapter.

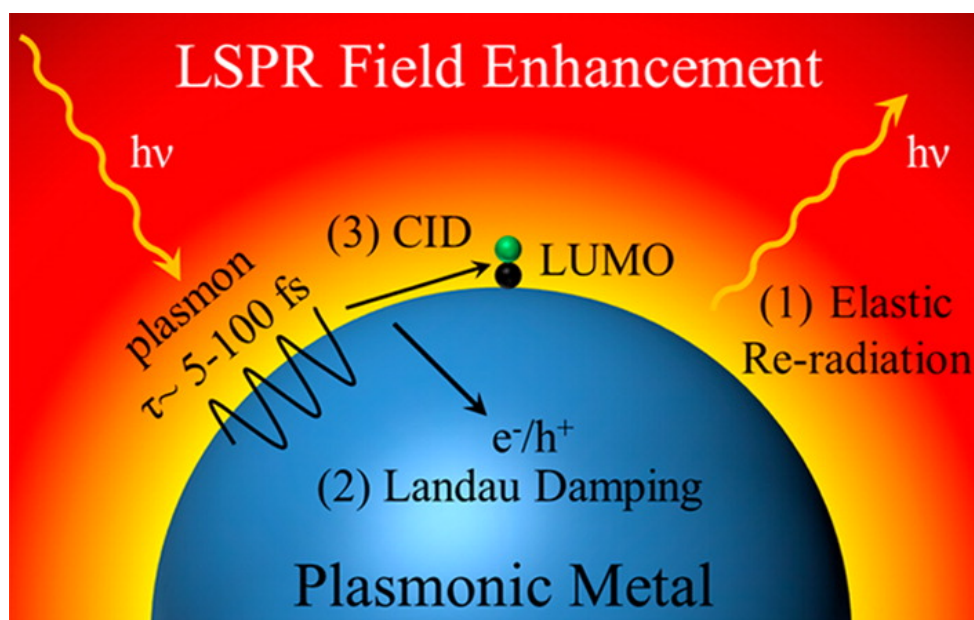


Fig. 1. Scheme showing the three possible dephasing mechanisms of the energy transfer of oscillating surface plasmons. Copyright 2014 American Chemical Society. Reprinted with permission from Kale et al., 2014.

2.3. Local Electric Field (LEF)

In addition to the presented pathways above, local electric field (LEF) is a common phenomenon for NPs. An oscillating electric dipole can be produced by exposure of MNP to an

irradiation near to their plasmon resonance frequency, producing an intense LEF near to the NP's surface. Its intensity can be even up to 1000 times higher than that of the incident electric field. Furthermore, the presence of two or more NPs in a close proximity to each other, the electric field can be significantly more important than that on isolated NPs (Hao et al., 2004). For example, the increase of Ag nanocube inter-distances induces an enhancement of the electric field which promotes the electron-hole pair generation rate (Linic et al., 2011). This phenomenon has a significant impact on photocatalytic reaction by sub-exciting the hot electron generated at the interface of a semiconductor/MNPs.

3. Fundamental aspect of the use of MNPs in photocatalysis:

3.1. Photocatalysis with supported metal NPs on semiconductors: General mechanism

The use of MNPs in photocatalysis has been proposed to overcome some limitations of the semiconductor (SC) photocatalysts, initially discovered by Fujishima et al. in 1972 when a TiO₂ SC was used in electrochemical photolysis of water. When the SC is irradiated with an energy higher than its band gap energy, the electrons can be excited from the valence band (VB) of the SC to its conduction band (CB) resulting the formation of electron-hole pairs (charge carriers). These charges can initiate redox reactions with the adsorbed molecules on the SC surface. However, the SC photocatalysts generally presents some limitations, affecting their quantum efficiency, such as the wide band gap energy (selectively excited by UV light) and/or the fast electron-hole recombination (more than 95%). In this context, the modification of the SC surface by MNPs can enhance considerably the performance of the system. The MNPs is capable to extend the light absorption of the MNPs/SC composite to the visible light range or enhance the separation of the generated charge versus their recombination. E.g. the MNPs supported on the semiconductor

can play the role of an electron-pool by accumulating the generated electrons or holes. This capacity is crucial for a redox reaction that requires a multi- electrons/holes simultaneous transfer. There are different factors governing the interaction between the MNPs and the semiconductor. These factors explain the performance of the MNPs/SC systems in a photocatalytic reaction and are detailed in the following sections:

3.1.1. Schottky barrier and Ohmic contact

The engineering of semiconductors (SCs) by surface grafting of MNPs is one of the promising approaches to promote an efficient charge separation. This is principally related to the formation of a thermodynamic energy barrier at the metal-semiconductor interface, resulting from the equilibrium bended between the Fermi levels of the metal (E_M) and of the semiconductor (E_{SC}). This equilibrium depends strongly on the values of the electron affinity (χ_{SC}) of the semiconductor and the work function (W). This later corresponds to the required energy for the excitation of an electron from Fermi to the vacuum level. Depending on this, there are two modes of junctions: **Schottky junction** ($W_M > W_{SC}$) (Fig. 2 (a)) and **Ohmic contact** ($W_M < W_{SC}$) (Fig. 2 (b)), where W_M and W_{SC} correspond to the work function of the metal and the semiconductor, respectively. In the case of $W_M > W_{SC}$, for n-Type semiconductor, the electrons from the conduction band CB (with energy equal to E_{CB}) migrate into the metal leaving positively charged holes (h^+) at the valence band VB (with energy equal to E_{VB}) of the semiconductor (Chouhan et al., 2018; Khan et al., 2015). Considering the low charge density on the later (typically 10^{17}cm^{-3}), the charge carries are transferred not only from the surface but also from the bulk. The flow of the charge carriers at the semiconductor/metal interface decreases and leads to the formation of a depleted layer (charge space layer). Consequently, an electric field is created from the positive depletion layer to the accumulated negative charges at metal surface leading to the formation of a Schottky

barrier (ϕ_{SB}). For a n-type semiconductor, the energetic height of the Schottky barrier ϕ_{SB} is given by Schottky-Mott equation that corresponds to the difference between the metal work function W_M and the electron affinity χ_{SC} of the SC: $\phi_{SB} = W_M - \chi_{SC}$.

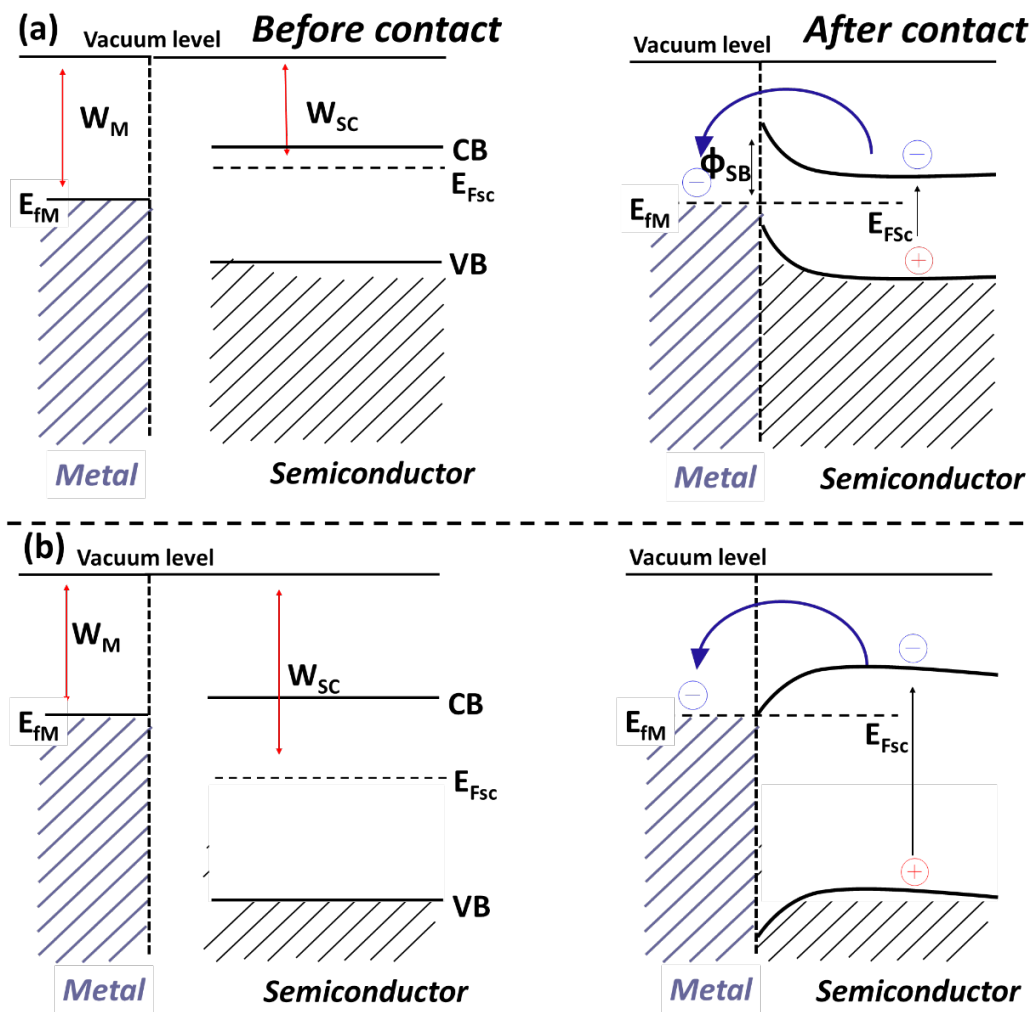


Fig. 2. Energy diagram of supported MNPs on n-Type semiconductor illustrating (a) the Schottky junction and the (b) Ohmic contact.

The formation of the Schottky barrier at the metal-support interface not only acts as an electron trap container, but also promotes the generation of the active sites for reductive reactions,

and thus boosts the properties of MNPs/SC nanocomposite photocatalysts. Generally, the efficiency of the Schottky junction is higher than that of the Ohmic contact in photocatalytic reactions. The absence of a barrier in the case of Ohmic contact promotes the recombination of the charge carriers. The barrier level at the semiconductor-metal interface is strongly affected by the electronegativity and the work function of the metal as well as the nature of the SC.

3.1.2. Quantum tunneling (QT) effect in MNPs/semiconductor composite

As the size of metallic nanoparticles is lowered to sub-nanometer dimensions ($d < 0.5$ nm), an electron tunneling through a conductive junction will be entrenched between them, allowing direct dipolar charge transfer. Quantum tunneling induces obvious modifications in the plasmonic mode, where a mirror-induced bonding dipolar plasmon (MBDP) mode changes to charge transfer plasmon (CTP) mode. Furthermore, QT induces enhancement in the conduction band gap and changes the near and far field properties of the systems, which can be observed by far-field optic and near field spectroscopy (Scholl et al., 2013; Ilawe et al., 2018).

The interparticle spacing is a form of Fowler-Nordheim tunneling by the effect of an external high electric field. The quantum effect results in an electron tunneling from the conduction band of one nanoparticle to the other (Wu et al., 2013). The quantum tunneling effect in plasmonic systems can be affected by the: i) gap thickness; ii) morphological properties of the MNPs; iii) reflective index of the insulating spacer between the MNPs and iv) the wavelength of the incident light. For example, the plasmon tunneling was observed to be negligible at larger resonance wavelengths (Lee et al., 2019).

QT concept can be extended to other plasmonic systems comprising noble metal and semiconductor, in which the hot electrons can migrate from plasmonic NPs to semiconductor CB with much lower energy than that required for over-barrier path.

3.2. Photocatalysis on isolated plasmonic NPs

Despite the tunable and strong interaction between visible light and plasmonic NPs, the photocatalysis on isolated MNPs is not very developed. This is mainly due to the short lifetimes of short lifetimes of plasmon derived charge carriers as well as the rapid quenching of excited adsorbates at metal surfaces (Nitzan, 1981). However, a few interesting direct plasmon driven photocatalysis were reported with high efficiencies. The action mode on these photocatalysts is completely different than that of supported NPs on semiconductor composites and can follow three different pathways (two of them are discussed above in this chapter): i) nonradiative Landau damping (also known as indirect charge transfer); ii) chemical interface damping (CID) with weakly adsorbed substrate (or direct charge transfer) and iii) direct photoexcitation of the hybridized substrate–adsorbate bond. This later is promoted when the reactant is strongly chemisorbed on the metal where the orbitales of molecule are hybridized to form bonding and antibonding state with the metal orbitals. Then the new metal/molecule hybrid state can be activated by a direct photoexcitation causing an electronic transition between hybridized bonding and antibonding states (Kale et al., 2014).

3.3. Photocatalysis on quantum noble metal

Subnanometer metallic clusters constitute a cross-link between the limits of the single atomic and plasmonic NPs, giving rise to interesting electrical, optical and catalytic size-dependent properties. One of the consequences of downsizing the metallic particles to less than the electron wavelength is their quantum molecular dots with distinct energy levels resulting in a sizeable HOMO-LUMO band gap compared to that of SC (Attia et al.; 2017). For example, the hybridization between 4d and 5s in Ag bulk is obviously tuned by the extensive character of 5s electrons in their counterpart in Ag clusters which widens up their band gap energy (Lei et al., 2010). The increase of cluster

size is associated with a narrowing in the band gap. For small metal cluster, the band gap (E_g) is often calculated from the spherical Jellium model ($E_g = E_F/N^{1/3}$), where E_F and N are the energy of Fermi level and the number of cluster atoms, respectively (Lin et al., 2009).

In general, metallic clusters show unusual catalytic behavior for heterogeneous based photocatalysis under appropriate irradiation. The high ratio of surface atoms in the clusters facilitates both the interaction with the reactants and the desorption of the products, which increases the kinetics of the photocatalytic reactions. Importantly, the high surface/bulk atomic ratio of cluster is very advantageous to achieve some photocatalytic redox reactions that need multiple electron or hole transfer (e.g., CO_2 reduction or water oxidation). In addition, Metallic clusters are considered to have a significant influence on the charge carrier lifetime by hindering the recombination of photoinduced electron-holes. Nevertheless, the subnano-clusters with multiple active centers cannot be always considered as the most suitable catalyst for a specific product. Thus, the number of atom (surface/bulk ratio) has an important impact on the reactivity of metal co-catalysts because the reaction is controlled by both kinetics and thermodynamics. The metal clusters can play the role of an intermediate relay for an electron transfer between a donor (D) and an acceptor (A) due its redox properties. For large sizes of metal particles, the transfer of electrons to A is not favorable while it can be irreversible in case of few atomic clusters (Belloni et al., 2006). Other limitations of the metal clusters (M) is related to their tendency of migration and aggregation into MNPs with larger size.

3.4. Photocatalysis with non-plasmonic metal NPs

Contrary to the MNPs, visible LSPR band peak can't be observed in case of the non-plasmonic metals such as Pd, Pt, Rh, Ru and Ir. However, they exhibit significant absorption in UV and/or visible light leading to an electron photoexcitation through strong interband transitions

(Smith et al., 2015). These metals are widely used as co-catalysts in many photocatalytic reactions especially in organic synthesis field and H₂ production from water (Davies et al., 2009).

4. Typical applications of MNPs in photocatalysis

4.1. Photocatalytic Water Splitting (WS)

Water splitting to protons and O₂ occurs naturally when the energy of a photon is absorbed by the leaves and converted into chemical energy through a complex photosynthesis process. Artificially, this process is highly endothermic ($\Delta H > 0$) and requires huge amounts of input energy. For this reason, commercial hydrogen gas production results from natural gas or via water electrolysis splitting. Most of the semiconductors with suitable band structures for water splitting are generally active under UV light. Using MNPs/SC system presents a good alternative to overcome this problem and enhance the activity of the SC. The choice of the plasmonic photocatalyst for water splitting depends on several criteria including the electrical/electronic properties, the band gap energy, and the band edge position that must overlap the electrochemical reduction $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ and oxidation $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ potentials of water. (Attia et al., 2017; Hisatomi et al., 2015). In a MNPs/SC system, the WS process takes place on both of electron enriched MNPs to reduce H⁺ into H₂. This process is generally occurred when an electron transfer from the excited SC, under UV light, to the MNPs takes place (Fig.3). In that case, the water oxidation is promoted by interaction of water with the VB hole of the semiconductor producing O₂ and H⁺. The excitation under visible light of the MNPs/SC system could induce another mechanism: the plasmonic hot electron migrates from MNPs to SC CB involving the generation of the H₂ and O₂ on CB and on the MNPs surface, respectively (Fig. 3).

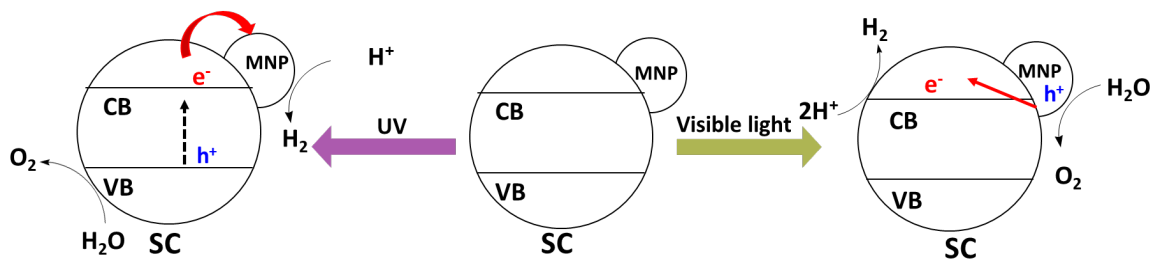


Fig. 3 Photocatalytic Water splitting mechanism under UV irradiation (left) and under visible light (right).

Despite that water oxidation and proton reduction can occur simultaneously in a MNPs/SC photocatalyst system, most of the studies focus on one half of the WS reaction: photocatalytic hydrogen evolution reaction (PHER) or photocatalytic oxygen evolution reaction (POER). In these two-half reactions an electron donor or acceptor are used to compensate the charge. Photoassisted-electrochemical (PEC) water splitting is also investigated using MNPs/SC composite. The choice of the reaction is mainly related to the oxidation vs reduction capacity of the selected systems. In the following sections we summarize some examples used in HER, OER and PEC water splitting using MNPs as plasmonic photocatalysts and/or cocatalysts.

4.1.1. MNPs in photocatalytic hydrogen evolution reaction (PHER)

In general, the H_2 production from water proceeds via H^+ reduction and the oxidation of a sacrificial agent (e.g. methanol, isopropanol, triethanolamine, etc.). Among the noble metals, Pt is reviewed as the best candidate for hydrogen evolution by photocatalytic water splitting owing to: i) its large work function ii) the low Fermi level for photo-generated electron and iii) the special catalytic sites for hydrogen evolution resulted from its good ability to adsorb proton (Hu et al., 2020; Sheng et al., 2013; Shi et al., 2018). When comparing the production of hydrogen in photocatalytic processes, under UV irradiation, using TiO_2 decorated with different MNPs (Pt, Pd, Cu, Ru and Ag), hydrogen production decreased with the following order: Pt- TiO_2 >Pd- TiO_2 >Cu-

TiO₂>Ru-TiO₂>Ag-TiO₂>TiO₂ (Beasley et al., 2020). A linear relationship between H₂ production and the metal's work function was observed. The reported work function of Pt, Pd, Cu, Ru, and Ag are 5.93, 5.60, 5.10, 4.71, and 4.26 eV, respectively and that of TiO₂ is ranged from 3.8 to 6.0. The work functions of Ru, Cu, and Ag are less than or equal to that of TiO₂ which makes easier the return back of the excited electrons from the metal to TiO₂. This explains their lower activity (Fig. 4). However, higher work function differences (e.g., Pt and Pd) enhance the separation of the photogenerated charges and therefore the performance of the system. This also explain the use of the Pt as counter electrode for photoelectrochemical H₂ production.

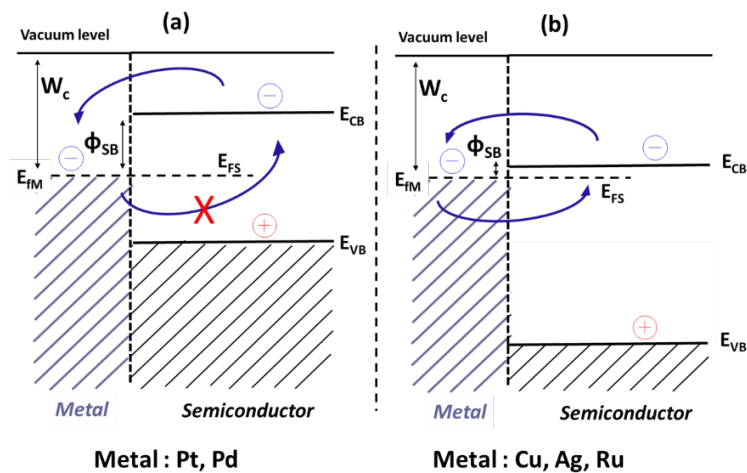


Fig. 4. A schematic illustration of the electron flow under UV irradiation across metal/semiconductor (a) high Schottky barrier, (b) low Schottky barrier interface.

It has been demonstrated that the cationic counterparts Pt ^{$\delta+$} are more suitable for photocatalytic HER due of their lower adsorption ability toward H, comparatively to the deposited metallic Pt NPs. The binding strength between Pt and H atoms could be determined by the electronic density and energy level of the d-orbital for the Pt atom. The electronic density of the d band for the Pt cations is lower than that of metallic Pt clusters, which explain their higher H₂ generation performance. It was also demonstrated that Pt⁴⁺ ions (embedded in LTA zeolite porous materials)

is more efficient to drive PHER as compared to sample containing selectively Pt⁰ NPs. The higher H₂ evolution efficiency was explained by the strong interaction between the isolated water molecules and the ionic Pt dispersed in the cavities of LTA, which provide more efficient electron transfer (Cheng et al., 2018). The metal-H bonding strength is weaker in case of Cu, Ag and Au due to their relatively high occupancy of the anti-bonding hydrogen (1s) and metal (d) states compared to Pt-group metals (Pt, Ru, and Ir). This is also an essential factor for the relatively low performance of the HER of these MNPs. The only limitation of the Pt is its high cost price. Pd could be an excellent alternative to replace platinum for photocatalytic HER owing to their comparable chemical features with large barrier height semiconductor junction in contrast to that of e.g. Au and Ag. Moreover, the price of Palladium is 20% cheaper than the Pt and 50 times more abundant.

It should be noted that one of the challenges when a MNPs is used in photocatalytic hydrogen production is the water formation back reaction that competes with the water splitting process. Interestingly, it was demonstrated that the presence of CO traces on the surface of metallic co-catalysts (Pt, Pd, Rh) might significantly inhibit the reverse reaction of water formation (Wang, 2011). The presence of traces content of iodine ion limits also the water backward reaction by forming a protection layer on Pt NPs surface (Berto et al., 2016; Abe et al., 2003). Furthermore, similar behavior was observed by adding small amount of halogen ions. (Wang et al., 2018).

4.1.2. MNPs in photocatalytic Oxygen Evolution Reaction (POER)

POER is a kinetically challenging and multistep reaction. It requires a considerably large overpotential (1.23 eV Gibbs) coupled with four proton-electron transfers and O-O bond

formation. In a recent study using Kelvin probe force microscopy (KPFM) coupled with element mapping, highlights on the role of the MNPs water oxidation and O₂ formation using Au/TiO₂ as plasmonic photocatalyst model have been reported. It was shown that the difference between the work function of the tip and the sample (contact potential difference (CPD)) was significantly reduced compared to the pure TiO₂. This was attributed to the formation of Schottky interfacial contact between Au and TiO₂ (Moon et al., 2018; Wang et al., 2017). The surface photovoltage (SPV) profile proves that the plasmonic holes are mainly localized around Au/TiO₂ interface. Therefore, Au-O-Ti interface is considered as the oxidation site. The crystallinity of the TiO₂ support have also an impact on the performance of the composites. The OER process was more efficient on Au/rutile than Au/anatase. This point was confirmed by Density Functional Theory (DFT). The result demonstrates that the calculated energy barrier, of the rate-determining step (the generation of *OOH intermediate), is smaller in the Au/rutile than that in Au/anatase interface (3.0 eV vs 3.6 eV, respectively).

Recent progress proved also a facet-dependent of the SC in POER over MNPs/SC photocatalytic system. The higher charge densities of some exposed facets of the semiconductors can significantly enhance the Stocky junction and therefore the spatial separation of the photoexcited electrons and holes (Bai et al., 2015). The oxidation state of the MNPs is also a decisive factor. In contract to the metallic Pt selectively active for PHER, its oxide form, particularly PtO, can promote either H₂ or O₂ evolution reactions and could efficiently decrease the kinetic overpotential and generate more active oxidation sites for water splitting (Fu et al., 2018; Li et al, 2017).

Other metal as Ir- and Ru-based materials are well known as one of the most effective photocatalyst for POER (Li et al., 2018). This is due to their specific local coordination environment facilitating water adsorption and oxygen evolution.

In general, the POER field is much less developed in comparison with the PHER field due to the challenge of this reaction which requires sophisticated and stable photocatalytic systems with appropriate oxidation capacity. Photoelectrochemical cell present a good alternative for performing one-pot photoassisted water splitting water splitting.

4.1.3. MNPs in photoassisted electrochemical water splitting

Electrochemical systems, using photovoltaic cell or integrated photoelectrodes, have been widely used for water splitting. In the Photoelectrochemical Cell (PEC), the working photoelectrode comprising supported plasmonic nanoparticles absorb photons and generate the electron-hole pairs. The holes generated in the working photoelectrode (anode) react with the H₂O to release oxygen (O₂) whereas, the photogenerated electrons are flowed through an external circuit to cathodic counter electrode and react with H⁺ ions to evolve (H₂) (Fig 5). The stability of each electrode and/or MNPs/SC catalyst are strongly dependent on the pH of the electrolyte. However, the material corrosion, the limitations of transport as well as the OH absorption at the semiconductor surface present the main challenges in the photoassisted electrochemical water splitting system.

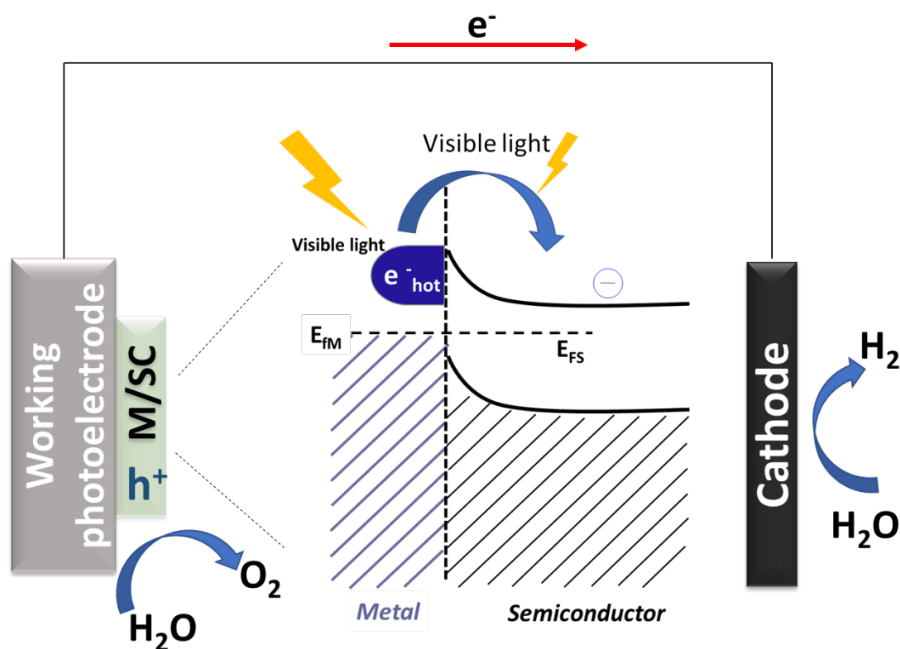


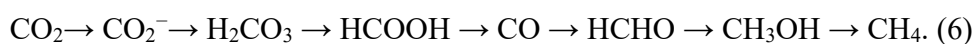
Fig. 5. General mechanism of photoassisted electrochemical water splitting in PEC.

4.2. MNPs in the photocatalytic reduction of CO₂

CO₂ is one of the most stable compounds among carbon compounds. CO₂ gas is linear and does not have a dipole moment. The one-electron reduction of CO₂ occurs at very negative potentials (-1.9 V vs ENH), due in part to the energy required for a structural rearrangement of the linear CO₂ to bridged CO₂^{•-}. This energy is much higher than the potential for reducing the conduction bands of the available photocatalysts. Therefore, the reduction of CO₂ involves "activation", by adsorption to the active site of the photocatalyst, as a first step. This step is followed by the transfer of protons and multi-electrons to adsorbed/activated CO₂. It is produced at relatively low energies (-0.3 / -0.6V (NHE)). Depending on the routes and reaction conditions, different end products can be obtained. Thereafter, controlling the selectivity toward the desired

product (e.g., methanol, CO, etc.) is highly required in order to eliminate an additional separation process which can be expensive. On the other hand, the multi-electrons transfer process required for CO₂ reduction involves another important challenge in designing an efficient photocatalytic system by minimizing the recombination phenomenon. The induction of electrons from the photocatalyst conduction band to the adsorbed/activated CO₂ must occur more quickly than electron-hole recombination. However, the timescale of electron-hole recombination is generally 2-3 times faster than other electron transfer processes.

Plasmonic metals are extensively used for CO₂ photoreduction to maximize the lifetime of photogenerated charges, to activate the C=O bond of CO₂ and to generate the intermediate species. As for PHER, Pt-supported TiO₂ (Pt/TiO₂) was the most extensively employed system for selective formation of methane in CO₂ photoreduction (Wang et al., 2012; Xie et al., 2013; Xiong et al., 2017). This is due to its highest work function (5.65 eV) and better electron transfer ability to TiO₂ that is required for efficient CO₂ reduction. Pt is able to capture and accumulate the photogenerated electrons under UV irradiation from the SC valence band, facilitating then the CH₄ formation by 8-electrons transfer. DFT calculations and in-situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements revealed that CO is an unmissable intermediate in the photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ on Pt NPs according to the following pathway:



The activity and selectivity of CO₂ photoreduction vs H₂ is highly dependent by the size of Pt NPs. By decreasing the size of Pt NPs the charge transfer efficiency increased, resulting in high performance of both CO₂ reduction and H₂ production, but with higher selectivity towards hydrogen over methane. It was demonstrated that the terrace sites of Pt nanoparticles favored CH₄ formation, however, the low blended sites are more active to generate the competitor hydrogen

((A) Dong et al., 2018). The photocatalytic CO₂ reduction can be significantly improved by constructing co-catalysts with high-indexed facet. PtCu alloy concave nanocubes with (730) facet deposited on C₃N₄ nanosheets, was found to be more efficient for selective production of CH₄ comparatively to PtCu (100) facet ((A) Lang et al., 2017). It was demonstrated that the adsorption and activation of CO₂ can be increased on the (730) high-index facets that contain more low-coordinated metal active sites. Comparing to Ag@Cu₂O, the Pt@Cu₂O showed a higher selectivity in the CO₂ conversion to CH₄ vs PHER (Wang et al., 2020).

AuNPs showed also good catalytic activity in the photoreduction of CO₂ into CH₄ under visible light. It can further react with the CO₂ to form CH₄ through a general mechanism illustrated in Fig. 6. Under visible light irradiation, the plasmonic MNPs (e.g. Au) transfer the hot electron to the SC conduction band. First, the H₂O is oxidized on MNPs hole to produce required H⁺ for methane formation. The methane evolution takes place on the SC conduction band by the reduction of CO₂ in presence of H⁺.

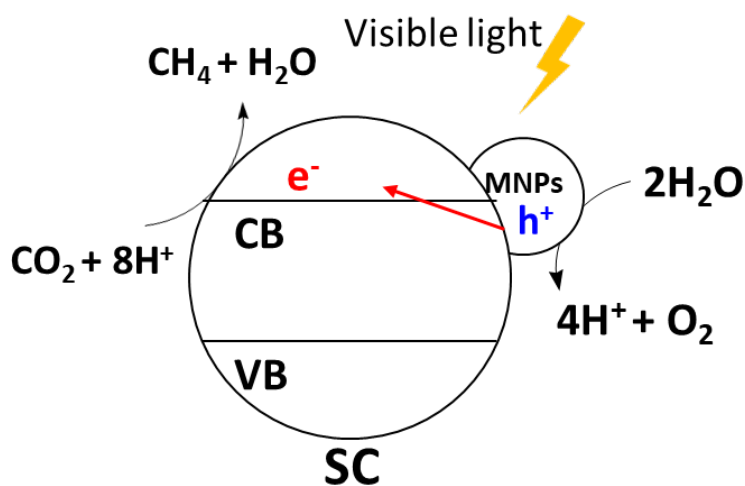


Fig. 6. General mechanism of CO₂ conversion to methane on MNPs/SC under visible light.

The incorporation of RuO₂ as co-catalyst with Au NPs enhances the CO₂ reduction selectivity toward CH₄, where Au NPs and RuO₂ NPs act as electron trapping agents and hole collectors, at the external surface, and the inner surface, respectively ((B) Dong et al., 2018). Ag based photocatalyst exhibited also a good CO₂ reduction. Ag NPs enhance the accumulation of the photogenerated electrons, required to achieve the multi-electron transfer's reaction (Xu et al., 2019). Introducing Ag NPs and intrinsic defects to TiO₂ can change the band gap of the photocatalyst which may enlarge the absorption of the samples in the visible light and the near-infrared regions and therefore enhance CO₂ photoreduction to obtain CO (Zhang et al., 2018). The effectiveness of CO₂ photoreduction over Ag-TiO₂ (anatase) samples, depends on the oxidation state of Ag (Handoko et al., 2019). For a material containing a mixture of Ag⁰ and Ag^I, electron conduction and electron pool may occur on Ag⁰, whereas adsorption of CO₂ or stabilization of some relevant intermediates may proceed on Ag^I.

The deposition of Pd on TiO₂ can enhance the selectivity of photoconversion of CO₂ to CO (Su, 2019). The twin defects on the surface of Pd nano-icosahedrons co-catalyst provide highly catalytic active sites for the activation of CO₂ molecules, and boosted the photocatalytic performance in CO₂ reduction to CO ((B) Lang et al., 2017). A comparison was reported concerning the effect of supporting different metals Pd and Au on the surface of layered H₂SrTa₂O₇ (HST) for CO₂ photoreduction (Chen et al., 2019). the Pd/HST sample displays the highest activity in the photocatalytic conversion of CO₂ to CO. However, Au/HST exhibits the highest activity in H₂ generation due to its relatively low overpotential for H₂. By taking into account the result with methane formation on Au/TiO₂ cited above, we conclude that the support also may play a crucial role on the reaction selectivity.

Mutli-carbon products were also produced from the photocatalytic reduction of CO₂ over some supported MNPs. Au@TiO₂ yolk-shell hollow spheres promote the formation of high-rank carbon species (C₂H₆), rarely obtained in the common CO₂ photocatalytic reductions. The formation of •CH₃ radical is the key step in this reaction. Here, Au NPs play an admitted role by generating a strong electric field promoting the accumulation of the •CH₃ radicals with a high concentration on the TiO₂ surface. Then, a dimerization process is promoted and a C–C bond is formed ($\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$). Furthermore, for the TiO₂ relatively distant from the Au electromagnetic local field, a deficient amount of •CH₃ radicals may induce the formation of CH₄ through a combination with H⁺ and e⁻. CH₃OH and CO has been also produced during the photoreduction of CO₂ over Au NPs incorporated TiO₂ nanowires under low-energy visible light and Au loaded TiO₂ nanorods (brookite) under UV (365 nm) (Ohno et al., 2014; Tahir et al., 2015). Moreover, the production of formaldehyde was reported during the reduction of CO₂ over Au modified titanate species supported on SBA-15 under high-energy UV irradiation (Mei et al., 2013). The different facets of Pd photocatalyst found to have a strong effect on CO₂ photoreduction (Cao et al., 2012). The tetrahedral Pd nanocrystals with exposed {111} facets were more efficient to convert CO₂ compared to cubic Pd nanocrystals with exposed {100} facets. This was related to the different properties of the two facets regarding the charge transfer ability, the CO₂ adsorption energy and the desorption energy of CH₃-OH molecules.

Hybrid materials decorated with MNPs are also investigated in the photocatalytic reduction of CO₂. Au anchored in metal organic framework (MOF) structure (hybrids of thin porphyrin paddle-wheel framework-3 nanosheets PPF-3) exhibited high photocatalytic activity for CO₂ conversion into HCOOH in acetonitrile/ethanol solution under visible light. This material with nanosheet morphology can facilitate the accessibility of catalytic sites and accelerate the mass

and/or electron transfers. The efficiency of Au/MOF in the photoreduction of CO₂ into HCOOH was mainly related to plasmon resonance energy transfer. In this reaction, ethanol is playing the role of a hole scavenger and a proton source. A mixture of methanol/acetaldehyde is observed on Cu decorated graphene oxide (Cu/GO) (Shown et al., 2014). However, it is difficult to understand the role of copper in the CO₂ photoreduction due to the co-existence of different valence/forms and the possible interchange between them during the reaction. The co-existence of Cu(I) and Cu(0) was beneficial for the CO₂ photoreduction, while an excess of Cu(0) was undesirable for the reaction. It was also reported that Pd-based photocatalyst not only favor the photoreduction of CO₂ to CO and CH₄, but also could enhance the selectivity towards other products like: HCOOH (Raja et al., 2011) and C₂H₆ (Hong et al., 2014).

Metal clusters displayed also some efficiency in the CO₂ photoreduction. Single silver atoms, confined into the layered channels of hollandite manganese dioxides (HMO) as semiconductor support, show high efficiency to convert CO₂ to CH₄ under visible irradiation which was 1.52 folds higher than that of silver nanoparticles. This revealed that downsizing noble metal to single atomic level on the surface of photocatalysts may maximize the fraction of accessible active sites for the adsorption and the activation of CO₂ (Ding et al., 2019). The stabilized silver clusters by polymethacrylic acid (AgNCs-PMAA) on TiO₂ nanoparticles exhibit a remarkable efficiency for the reduction of CO₂ to CO under visible light (Zhang et al., 2018). This is due to the electron transfer from the CB of TiO₂ to the LUMO (~0.26 eV) of Ag clusters (Cheng et al., 2012). Similarly, the presence of Pt octamer clusters on the surface of TiO₂ (101) (Yan et al., 2018) promotes the first step of the CO₂ reduction by strong adsorption of HCOO⁻ and OH⁻ species. The enhanced CO₂ adsorption strength at Pt clusters is mainly related to the formation of strong bonding orbitals between the molecular states of CO₂ with d-orbital of Pt which increase the charge

accumulation in CO₂ surface and facilitate the formation of the CO₂⁻ anion intermediate. The formation of this anion is the first and decisive step for the reduction process (Yang et al., 2014).

Despite the advance in the use of the MNPs in the CO₂ reduction the main challenge resides in the competitive reduction reaction of protons vs CO₂ on the MNPs.

4.3. MNPs in green chemistry

4.3.1. MNPs in the Selective photooxidation of alcohol

The alcohols oxidation to carbonylic derivatives is a great practical interest in the synthesis of valuable chemical intermediates (Mallat et al., 2004; Enache et al., 2004). However, the conventional oxidation methods for alcohols using highly harsh oxidants (i.e., chromates and permanganates) can produce environmentally harmful waste (Metzger et al., 1998; Menger et al., 1981). Therefore, the introduction of catalytic systems using molecular oxygen from air is preferred for a greener and cheaper process. MNPs is often used in the selective photooxidation process. The application of gold nanoparticles dispersed on carbonic supports where reported early for thermal oxidation of ethylene glycol, D-glucose, glycerol and phenylethane-1,2-diol under O₂ (Prati et al., 1999). However, a high temperature and O₂ pressure were required causing a selectivity issue. Basing on the knowledge of SPR beneficial effect of metallic nanoparticles in photocatalysis, well detailed above, its application was extended to alcohol selective photooxidation under milder conditions. The Numerous models of Au/TiO₂ systems reported in the literature aim to obtain a better selectivity and enhanced activity. The oxidation of alcohol takes place on electron-deficient MNPs surface to compensate the charge after the electron transfer from the MNPs to the excited semiconductor. In case of TiO₂, the molecular O₂ is first reduced on TiO₂ surface to generate O₂⁻ which interact with alcohol's hydrogen to produce H₂O or H₂O₂ as

by-product with the desired aldehyde or ketone. (**Fig. 7 top**). In the photooxidative process a high yield can be obtained under mild condition (room temperature, low pressure) which avoid the selectivity issues. However, a direct oxidation of the alcohol and/or subproducts on TiO₂ cannot be excluded. Thus, minimizing this undesired reaction can enhance the selectivity toward partial oxidation vs total oxidation.

Different Au/TiO₂ photocatalysts were tested in the selective oxidation of alcohol. The variety of these systems comes from the structural and shape of TiO₂ and/or AuNPs designed from various synthetic procedure. Three distinguish roles of AuNPs in the selective alcohol oxidation, have been reported in the literature. This totally depends on the environment of the NPs. E.g. Tsukamoto et al. (2012) demonstrate that the heterojunction of TiO₂ composed from anatase and rutile promote the migration of AuNPs and their stabilization at the anatase/rutile interface (**Fig. 7 a**). The activity was increased by 5 times in comparison with that of AuNPs supported on pure anatase TiO₂ and tested under similar condition. The photocatalytic improvement of TiO₂ containing heterojunction site was explained by the following process: The thermodynamically favored electron accumulation in the conduction band (CB) of rutile can realign the energy level which allows the electron transfer from rutile to anatase (**Fig. 7 a**). This charge separation at the interface enables smooth e⁻ transfer from the photoactivated Au particles to TiO₂ and consequently a more efficient photocatalytic activity.

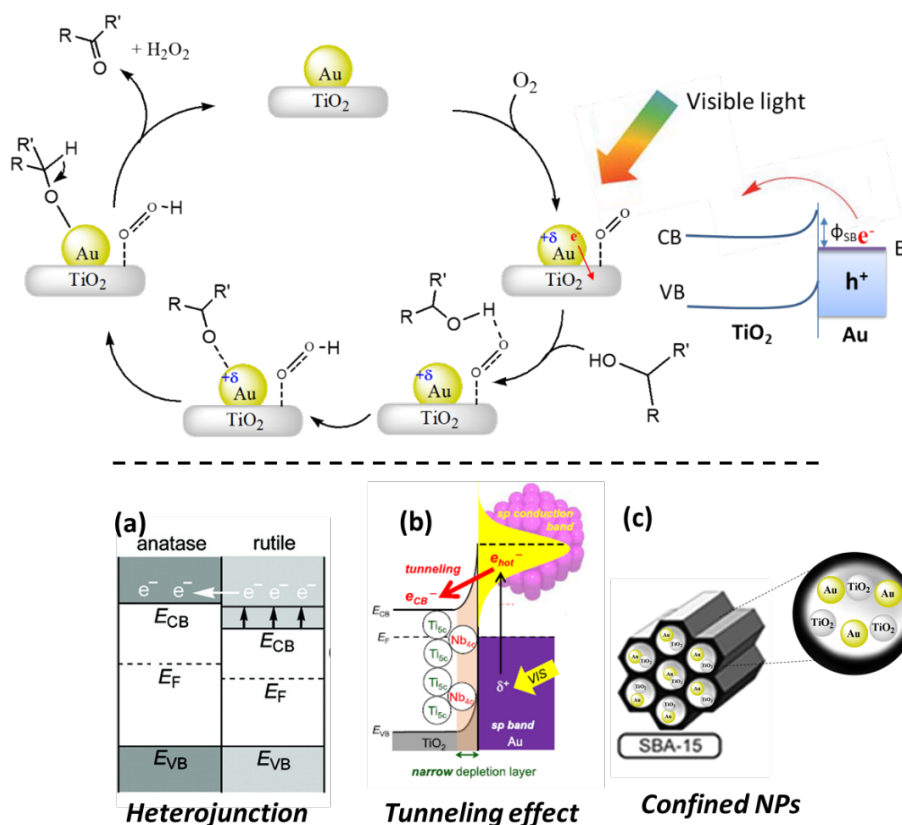


Fig. 7. Top: General mechanism of isopropanol photooxidation with AuNPs@TiO₂, Bottom: different configuration of Au/TiO₂ systems used in selective oxidation of alcohol. Copyright 2012 and 2019 American Chemical Society. Reprinted with permission from Tsukamoto et al. 2012 and Shiraishi et al. 2019.

However, one of the major challenges in Au/TiO₂ photocatalytic system is the ability of a hot electron to overcome the Schottky barrier between AuNPs and TiO₂. Introducing Lewis acid species (e.g. Nb⁵⁺) in the system can limit this phenomenon (**Fig. 7b**) (Shiraishi et al., 2019). The cations neutralize the negative charge of the Au particles and results in a narrower depletion of the Schottky barrier. However, loading an excess amount of Nb⁵⁺ lead to the formation of polynuclear Nb₂O₅ aggregates which decrease the electron density of Au particles as well as their SPR absorption.

The increase of the interfacial area between Au and TiO₂ can be achieved by the elaboration of Au and TiO₂ particles with comparable size. In this context, the synthesis of nanosized Au and TiO₂ seems like a convenient approach but still suffer from NPs agglomeration. This issue was avoided by the preparation of AuNPs (4 nm) and TiO₂NPs (6.4 nm) in the SBA-15 channels to obtain the Au/TiO₂ composite uniformly dispersed in the channels of SBA-15 (Au/TiO₂/SBA-15) (**Fig. 7c**) (Chen et al., 2015). The plasmonic composite was applied in photooxidation of benzyl alcohol and its activity was compared with conventional AuNPs supported on anatase/rutile TiO₂ composite (Au@P25). Interestingly, the composite Au/TiO₂/SBA-15 was two times more efficient than Au@P25. Additionally, the recombination of charge carriers could be largely decreased due to the large interfacial area between Au and the small TiO₂ particles. On the other hand, the SBA-15 presents a high affinity to alcohol which decrease the diffusion limit of substrate.

Compared to AuNPs, few works were reported using other MNPs. For example, RuNPs (<5 nm) dispersed on TiO₂ nanobelt was tested on photooxidation of benzyl alcohol in gas phase at 250 °C. Contrariwise to plasmonic NPs, the UV irradiation was required to obtain benzaldehyde with 80 % of yield (Tian et al., 2016). RuNPs was also supported on magnetic N doped carbon (Ru@N-C) in order to be recycled by applying an external magnetic field to isolate the supported catalyst (Dabiri et al., 2019). In contrast to TiO₂, Ru@N-C showed an absorption band at 420 nm which render it active under visible light irradiation to yield 90 % of benzaldehyde.

The application of the MNPs for the selective oxidation under mild conditions open the routes for other applications in catalysis, where the hydrothermal factors promotes the overoxidation of the desired product.

4.3.2. MNPs in formic acid reforming and photoassisted SCR

In a very recent study performed by our group, sub-nanometer silver clusters trapped into faujasite framework (Ag@ZX-V) shows an interesting activity in the formic acid reforming (El-Roz et al., 2018) and photoassisted Selective Catalytic Reduction (SCR) with NH₃ (Hamoud et al., 2019) at RT and under visible light. In liquid phase, it was shown that the generated sub-nanosized Ag clusters excited by visible light exhibit a strong stability (16 h of reaction), good activity and high selectivity (> 99%) for the decomposition of formic acid into H₂ and CO₂. (**Fig 8 a**) This reaction is proposed as a reversible chemical storage of H₂ and suffer from the low selectivity to form CO when a semiconductor is used. This high performance of the Ag@ZX-V was attributed to the LSPR effect of silver nanoclusters and the formation of the AgNPs during the reaction (Fig. 5a). The same sample demonstrates an efficiency in the deNO_x via photoassisted SCR reaction at a relatively low temperature (150°C) in gas phase. At RT, the silver clusters induce selective photo-oxidation reactions of NH₃ due to the formation of highly oxidant singlet oxygen via an energy transfer from the excited silver clusters/NPs to the triplet of oxygen: NH₃ $\xrightarrow{^1O_2}$ •NH₂ $\xrightarrow{^1O_2}$ NO (Fig. 5b). However, increasing the temperature to 150°C promotes the SCR process vs the oxidation and a conversion of 18% of NO_x to N₂ was occurred. This was attributed to the plasmonic local heating of silver clusters which can promote intermediate species e.g. NH₂NO and NH₂NO₂ inducing the reduction of NO_x (**Fig. 8 b**).

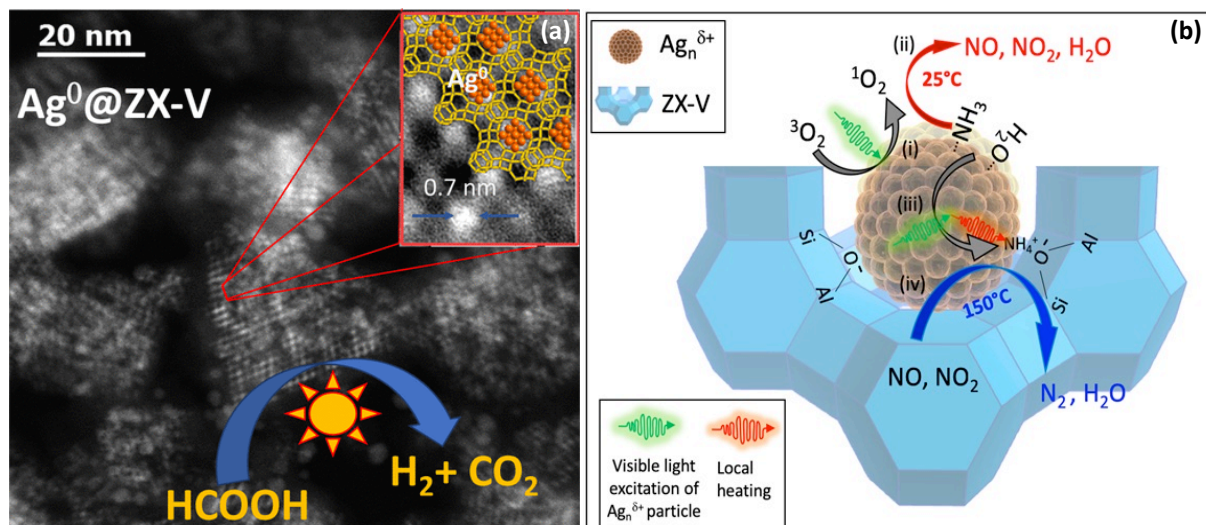


Fig. 8. a) The decomposition of formic acid into H_2 and CO_2 over $Ag^0@ZX-V$ under visible light (liquid phase) and b) the proposed photo-SCR reaction mechanisms at RT and $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ over $Ag@ZX-V$ catalyst (El-Roz *et al.*, 2018; Hamoud *et al.*, 2019). Copyright 2018 and 2019 American Chemical Society and Elsevier, respectively. Reprinted with permission from El-Roz *et al.* 2018 and Hamoud *et al.* 2019.

4.3.3. MNPs for Nitroaromatic photoreduction

The nitroaromatic reduction is an important method to produce anilines or azo compounds which are very useful in pharmaceutical, pesticides, dyes and other synthesis (Kahl *et al.*, 2000; Ali *et al.*, 2018).

Earlier, the photo-assisted selective reduction of nitroaromatics toward anilines was applied by using the TiO_2 (P25) under UV irradiation (Bresova *et al.*, 1997). In order to achieve a better charge separation, AgNPs (1.5 nm) was introduced to TiO_2 by photodeposition method. The reduction of nitrobenzene was tested under UV irradiation in methanol to obtain selectively the aniline with a two times faster reaction rate than that with P25. However, the application under visible light irradiation still much more attractive. In this context, AuNPs was photo-deposited on $Ag-TiO_2$ to

obtain Ag-TiO₂/AuNPs composite with absorption band around 550 nm (Tanaka et al., 2013). The catalysts were used for nitrobenzene reduction under visible light in isopropanol to obtain selectively the aniline with acetone as oxidation product of isopropanol.

ZrO₂ was applied as inert support for AuNPs and the material was directly used for nitroaromatic reduction under visible light. Interestingly the selectivity was exclusively oriented toward the azo compounds. On the other hand, the alloys Au-Cu@ZrO₂ prepared in the same conditions produces only aniline products. Herein the bond strength between the reaction components with metal can be crucial for the reaction selectivity (Zhu et al., 2010; Xiao et al., 2016). The reaction orientation toward aniline or azo compound was also possible with AuNPs@Al₂O₃ by using two different sources of hydrogen. By using HCOOH no coupling (azo) product was obtained and the reaction was completely oriented towards the formation of aniline (Chaiseeda et al., 2017). The role of the AuNPs is to generate hot electrons and holes at surfaces which further generate AuNPs-H species by abstracting hydride from a hydrogen donor (e.g. isopropanol) and leaving acetone as oxidized product. This Au-H bond is relatively stable at the AuNPs surface which transfers hydride to nitroarene and regenerate the catalyst. Furthermore, two hydrides transfer leads to the formation of nitroso-arene by eliminating water. Then nitroso-arene hydrogenation leads to the hydroxylamine which is the key intermediate in this catalytic process. The hydroxylamine is then converted to aniline (pathway A, **Fig. 9**) or to the azoarene after the hydroxylamine coupling with nitroso-arene (pathway B, **Fig. 9**).

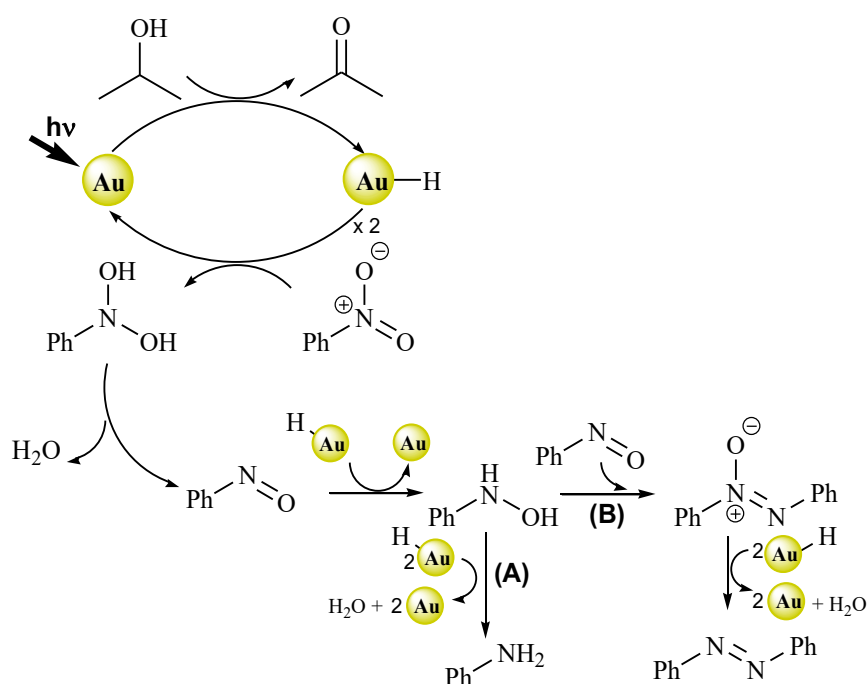


Fig. 9. Detailed mechanism for the direct photoreduction of nitroarene on gold nanoparticle.

Metal oxides with oxygen vacancies $\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$ have attracted much attention as a plasmonic alternative to conventional noble metals which also acts as metallic nanoparticles support (Cheng et al., 2016). These materials were applied as support for PdNPs, RuNPs and both of Pd and RNPs in paranitrophenol (PNP) reduction using H_2 for depollution purposes/ The mechanism consists in the adsorption of PNP over nitro group and H_2 (formation of hydride) over Pd surface. The excited electrons of plasmonic $\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$ supports are quickly transferred to the surface of the metal NPs under visible light to assist the hydrogenation of nitro groups resulting in the formation of the paraaminophenol (PAP).

4.3.4. MNPs for Photoassisted carbon-carbon cross coupling

C–C coupling reactions is one of the most important strategies in synthetic organic chemistry. Palladium-catalyzed cross-coupling methodologies have revolutionized synthetic organic chemistry and honored by Nobel prize in 2010 "for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis" (Echavarren et al., 2010). The aptitude to break the aryl-halogen bond is a determinant factor in the cross-coupling reactions. This process consists offering an electron donation from M (e.g. Pd) to the antibonding orbital LUMO of substrate which weaken the aryl-halogen bond. Consequently, a large number of organometallic complexes with different electronic properties were reported in this field (Buchwald, 2008). Depending of the substrate, the reaction is oriented toward:

- *Suzuki-Miyaura* when aryl boronic acid is incorporated to obtain aryl-aryl bond.
- *Heck-Mizoroki* when vinyl group is employed to prepare polysubstituted alkenes
- *Sonogashira coupling* when a terminal alkyne is used to obtain disubstituted alkynes.

Photo-assisted electrons transfers from MNPs surface to the LUMO of the substrate is a famous strategy to achieve a better activity. Several studies on PdNPs (supported on semiconductive supports or alloyed with gold) were reported for developing light driven Suzuki-Miyaura, Sonogashira and Heck-Mizoroki coupling. The overall mechanistic pathway of these photocatalytic systems consists in the generation of an electron-hole pairs by the excitation of the semiconductor upon light irradiation (UV or/and visible). This is followed by the transfer of the photoexcited electrons to Pd. Electron-rich Pd⁰ then undergoes oxidative addition of aryl-halogen. The first reported system for Suzuki cross coupling was proposed in 2013 where Pd NPs was deposited on mesoporous carbon nitride (g-C₃N₄) (Li et al., 2013). The composite was used to catalyze the Suzuki-Miyaura coupling of iodobenzene and benzenboronic acid under UV-visible

light irradiation at room temperature. However, the product yield was decreased by filtering off the UV part of the Xenon lamp. An activity improvement under visible light was then reported by doping the Pd@g-C₃N₄ with reduced graphene oxide (rGO) (Zhao et al., 2019). The electron transfer from the semiconductor to Pd is directly related the band gap value of the semiconductor (2.7 eV for g-C₃N₄). Thus, the choice of a support with a lower band gap that absorb visible light may explain the higher photocatalytic efficiency. In this context, Silicon Carbide (SiC) with low band gap (~2.4 eV) was proposed as a support of PdNPs (Jiao et al., 2015). Among all, Pd@SiC was the much efficient for Suzuki-Miyaura of iodobenzene and phenylboronic acid coupling under visible light at 30°C where the recorded TOF is 1053 h⁻¹ versus 304 h⁻¹ and 523 h⁻¹ for g-C₃N₄, rGO-doped g-C₃N₄, respectively. Conjugated porous polymers, combining semiconductive π -conjugated skeletons with permanent pores have been also used as supports for Pd NPs for photo-assisted Suzuki-Miyaura coupling. For example, the PdNPs supported on the conjugated microporous poly(benzoxadiazole) network (B-BO₃) (Wang et al., 2015), were efficient for the aryl-bromide or aryl iodide coupling with phenyl boronic acid. Additionally, it was reported that the Conjugated Nanoporous Polycarbazole (CNP) with the lower band gap (2.0 eV) is highly active for photocatalytic activation of aryl chlorides in the Suzuki-Miyaura coupling (Guo et al., 2019). This is a very challenging topic due to the inert nature of the C-Cl bond which generally needs excess strong base and high temperature to be activated (Barder et al., 2005).

Other works proposed the use of gold nanoparticles to enriches the Pd NPs by hot electron coming from SPR upon exciting AuNPs under Vis-NIR irradiation (Wang et al., 2013). (Xiao et al., 2014). A significant enhancement of the activity of Au-Pd alloy systems was reported.

For Sonogashira coupling a deprotonation of terminal alkyne is required to be coordinated with Pd metal. Pd@SiC used in Suzuki-Miyaura coupling was also reported for Sonogashira coupling

by introducing phenylacetylene instead of boronic acids (Wang et al., 2017). A good activity was observed in the activation of the aryl-bromide and aryl-iodide. However, a relatively high temperature (120 °C) was required. TiO₂ (P25) was also reported as a support for Pd NPs for Sonogashira coupling (Elhage et al., 2018). Contrary to Pd@SiC, this catalyst was very efficient at room temperature under 425-nm LED irradiation.

The application of MNPs in the photo-assisted C-C coupling was successfully extended to Heck-Mizoroki coupling which is a powerful tool for the preparation of polysubstituted alkenes (Heck et al., 2004). In this process, the coupling product is obtained from a fast coordination–insertion process of alkenes to the Ar–Pd–I complex followed by β-hydrogen elimination. PdNPs supported on CNC was reported in Heck-Mizoroki coupling, showing a good overall performance under visible light (Guo et al. 2016). On the other hand, a more sophisticated magnetic support constituted from rGO, Multi-Walled-Carbon-Nanotubes (MWCNT) and CaFe₂O₄ (Pd-rGO/CNT/CaFe₂O₄) was also used as a support for PdNPs showing a good activity with iodoaryle and a remarkable recyclability by applying an external magnetic field to isolate insoluble catalytic materials (Bagherzadeh et al. 2019).

The different pathways demonstrating the active involvement of the MNPs in the photoassisted green chemistry, are illustrated in **Fig. 10**.

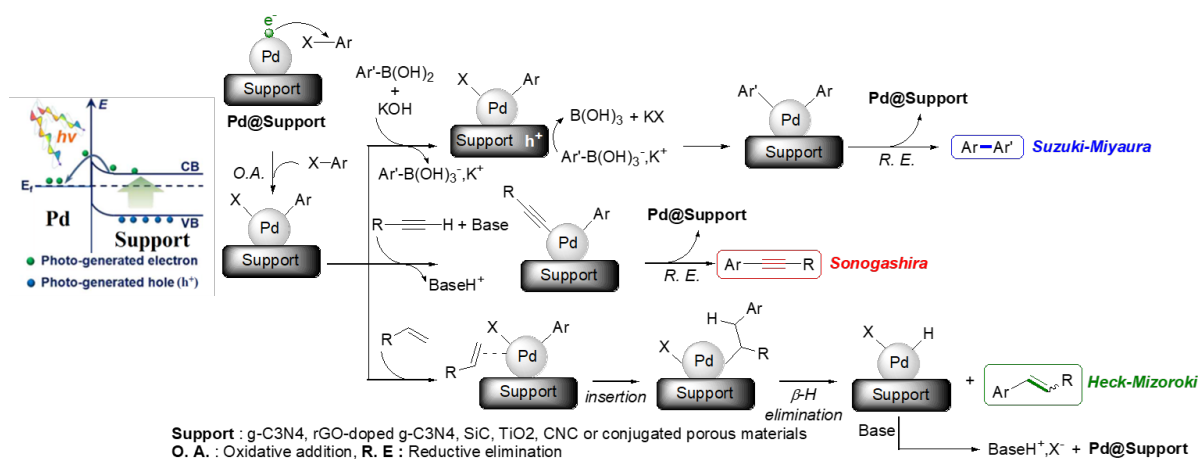


Fig. 10. Plausible mechanistic pathways for photo-assisted Suzuki-Miyaura, Sonogashira and Heck-Mizoroki coupling using Pd@Support as photocatalyst model.

5. Conclusion

This chapter describes the development of metal nanoparticles in photocatalysis by presenting the fundamental theoretical aspects as well as the research progresses in this field according to three applications: 1. Photocatalytic water splitting; 2. Photocatalytic CO₂ reduction; 3. and photoassisted Green chemistry. The characteristic driving forces of the photocatalytic activity of MNPs/support are related to the LSPR of the MNPs, the enhanced charge carrier separation as well as the local heating. Furthermore, the catalytic activity can be related to other intrinsic properties such as: the MNPs size, the MNPs/Photocatalyst interface area and the nature of the supports (inert or semiconductor). Extrinsic factors can also impact the activity of the MNPs photocatalyst based system. Depending of the reaction condition the MNPS can act with the reactants as electron donor (reduction) or electron acceptor (oxidation). This depends on different factors as the reactant nature, the reaction conditions (temperature, pressure, atmosphere), the support as well as the irradiation wavelength. In another word, depending of the intrinsic and extrinsic factors, the same MNPs provides the active sites for water oxidation to produce O₂ or for protons reduction to

produce H₂. In the case of CO₂ reduction or green chemistry, the selectivity can be oriented according to the choice of the MNPs.

Despite the interest offered by the use of the MNPs in photocatalysis for converting light energy into chemical energy, this technology seems to be a bit far from commercialization. The main issue before reaching this objective is mainly related to the lack in stability of the MNPs under irradiation leading to changes in the material morphology and consequently loss of catalytic performance. In addition, in most of the applications, artificial UV light sources are required. However, many recent research efforts demonstrated that the choice of the support can significantly enhance the stability of the MNPs and/or their performance under solar light.

6. Acknowledgment

Authors acknowledge the PHC Tassili and the “RIN recherche 2018” programme (Normandie region) for the financial support via and the projects “17MDU983” and “RAPHYD”, respectively.

7. References

Abe, R.; Sayama, K.; Arakawa, H. Significant effect of iodide addition on water splitting into H₂ and O₂ over Pt-loaded TiO₂ photocatalyst: suppression of backward reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 360-364.

Ali, Y.; Hamid, S. A.; Rashid, U. Biomedical applications of aromatic azo compounds. *Mini Rev. Med. Chem.* **2018**, *18*, 1548-1558.

Arinze, E. S.; Qiu, B.; Nyirjesy, G.; Thon, S. M. Plasmonic nanoparticle enhancement of solution-processed solar cells: practical limits and opportunities. *ACS Photonics.* **2016**, *3*, 158-173.

Attia, Y.; Samer, M. Metal clusters: New era of hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *79*, 878-892.

Bagherzadeh, M.; Kaveh, R.; Mahmoudi, H. Facile synthesis of a recyclable Pd-rGO/CNT/CaFe₂O₄ nanocomposite with high multifunctional photocatalytic activity under visible light irradiation. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 16257-16266.

Bai, S.; Li, X.; Kong, Q.; Long, R.; Wang, C.; Jiang, J.; Xiong, Y. Toward enhanced photocatalytic oxygen evolution: synergetic utilization of plasmonic effect and Schottky junction via interfacing facet selection. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3444-3452.

Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. Catalysts for Suzuki–Miyaura coupling processes: scope and studies of the effect of ligand structure. *J. Am Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685-4696.

Beasley, C.; Kumaran Gnanamani, M.; Santillan-Jimenez, E.; Martinelli, M.; Shafer, W. D.; Hopps, S. D.; Kim, D. Y. Effect of Metal Work Function on Hydrogen Production from Photocatalytic Water Splitting with MTiO₂ Catalysts. *ChemistrySelect.* **2020**, *5*, 1013-1019.

Belloni, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: application to catalysis. *Catal. Today.* **2006**, *113*, 141-156.

Berto, T. F.; Sanwald, K. E.; Byers, J. P.; Browning, N. D.; Gutiérrez, O. Y.; Lercher, J. A. Enabling overall water splitting on photocatalysts by CO-covered noble metal co-catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4358-4362.

Brezova, V.; Blažková, A.; Šurina, I.; Havlinova, B. Solvent effect on the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol in titanium dioxide suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1997**, *107*, 233-237.

Buchwald, S. L. Cross coupling. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439.

Cao, S.; Li, Y.; Zhu, B.; Jaroniec, M.; Yu, J. Facet effect of Pd cocatalyst on photocatalytic CO₂ reduction over g-C₃N₄. *J. Catal.* **2017**, *349*, 208-217.

Chaiseeda, K.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Gold nanoparticles supported on alumina as a catalyst for surface plasmon-enhanced selective reductions of nitrobenzene. *ACS Omega* **2017**, *2*, 7066-7070.

Chen, H.; Wang, Q.; Lyu, M.; Zhang, Z.; Wang, L. Wavelength-switchable photocurrent in a hybrid TiO₂–Ag nanocluster photoelectrode. *ChemComm.* **2015**, *51*, 12072-12075

Chen, W.; Wang, Y.; Shangguan, W. Metal (oxide) modified (M= Pd, Ag, Au and Cu) H₂SrTa₂O₇ for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O: The effect of cocatalysts on promoting activity toward CO and H₂ evolution. *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2019**, *44*, 4123-4132.

Chen, Y.; Li, W.; Wang, J.; Yang, Q.; Hou, Q.; Ju, M. Gold nanoparticle-modified TiO₂/SBA-15 nanocomposites as active plasmonic photocatalysts for the selective oxidation of aromatic alcohols. *RSC Adv.* **2015**, *6*, 70352-70363.

Cheng, H.; Wen, M.; Ma, X.; Kuwahara, Y.; Mori, K.; Dai, Y.; ... Yamashita, H. Hydrogen doped metal oxide semiconductors with exceptional and tunable localized surface plasmon resonances. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9316-9324.

Cheng, J.; Gao, C.; Jing, M.; Lu, J.; Lin, H.; Han, Z. Zhang, D. Photo-catalysis water splitting by platinum-loaded zeolite A. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 055506.

Chouhan, N. *Silver nanoparticles: synthesis, characterization and applications*; BoD – Books on Demand, 2018; pp 21-56.

Comin, A.; Manna, L. New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3957-3975.

Dabiri, M.; Nikbakht, R.; Movahed, S. K. Structuring Ru nanoparticles on magnetic nitrogen doped carbon induces excellent photocatalytic activity for oxidation of alcohols under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2019**, *379*, 159-170.

Davies, P. W. Organometallics: transition metals in organic synthesis. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B: Org. Chem.* **2009**, *105*, 93-112.

Ding, J.; Liu, X.; Shi, M.; Li, T.; Xia, M.; Du, X. Zhong, Q. Single-atom silver–manganese catalysts for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O to CH₄. *Sol. Energy Mater Sol.* **2019**, *195*, 34-42.

(A) Dong, C.; Lian, C.; Hu, S.; Deng, Z.; Gong, J.; Li, M.; ... Zhang, J. Size-dependent activity and selectivity of carbon dioxide photocatalytic reduction over platinum nanoparticles. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1-11.

(B) Dong, C.; Hu, S.; Xing, M.; Zhang, J. Enhanced photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ over separated dual co-catalysts Au and RuO₂. *Nanotechnology.* **2018**, *29*, 154005.

Echavarren, A. M. Nobel Prize Awarded for Catalysis. *ChemCatChem.* **2010**, *2*, 1331-1332.
Elhage, A.; Lanterna, A. E.; Scaiano, J. C. Light-induced Sonogashira C–C coupling under mild conditions using supported palladium nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1717-1722.

El-Roz, M.; Telegeiev, I.; Mordvinova, N. E.; Lebedev, O. I.; Barrier, N.; Behilil, A. Valtchev, V. Uniform generation of sub-nanometer silver clusters in zeolite cages exhibiting high photocatalytic activity under visible light. *ACS Appl. Mater.* **2018**, *10*, 28702-28708.

Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A. Hutchings, G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. *Science.* **2006**, *311*, 362-365.

Fu, S.; Zhang, B.; Hu, H.; Zhang, Y.; Bi, Y. ZnO nanowire arrays decorated with PtO nanowires for efficient solar water splitting. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2789-2793.

Fu, X.; Cai, J.; Zhang, X.; Li, W. D.; Ge, H.; Hu, Y.. Top-down fabrication of shape-controlled, monodisperse nanoparticles for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2018**, 132, 169-187.

Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature.* **1972**, 238, 37-38.

Gomes Silva, C.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 595-602.

Guo, X. W.; Hao, C. H.; Wang, C. Y.; Sarina, S.; Guo, X. N.; Guo, X. Y. Visible light-driven photocatalytic Heck reaction over carbon nanocoil supported Pd nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 7738-7743.

Guo, B.; Li, H. X.; Zha, C. H.; Young, D. J.; Li, H. Y.; Lang, J. P. Visible-Light-Enhanced Suzuki–Miyaura Reactions of Aryl Chlorides in Water with Pd NPs Supported on a Conjugated Nanoporous Polycarbazole. *ChemSusChem.* **2019**, 12, 1421-1427.

Hamoud, H. I.; Lafjah, M.; Douma, F.; Lebedev, O. I.; Djafri, F.; Valchev, V. El-Roz, M. Photo-assisted SCR over highly dispersed silver sub-nanoparticles in zeolite under visible light: An Operando FTIR study. *Solar Energy.* **2019**, 189, 244-253.

Han, J.; Liu, Y.; Guo, R. Facile synthesis of highly stable gold nanoparticles and their unexpected excellent catalytic activity for Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in water. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2060-2061.

Han, P.; Martens, W.; Waclawik, E. R.; Sarina, S.; Zhu, H. Metal nanoparticle photocatalysts: synthesis, characterization, and application. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, 35, 1700489.

Handoko, C. T.; Moustakas, N. G.; Peppel, T.; Springer, A.; Oropeza, F. E.; Huda, A. Strunk, J. Characterization and effect of Ag (0) vs. Ag (I) species and their localized plasmon resonance on photochemically inactive TiO₂. *Catalysts.* **2019**, 9, 323.

Hao, E.; Schatz, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 357-366.

Heck, R. F. Palladium-catalyzed vinylation of organic halides. *Org. React.* **2004**, 27, 345-390.

Hisatomi, T.; Takanabe, K.; Domen, K. Photocatalytic water-splitting reaction from catalytic and kinetic perspectives. *Catal. Lett.* **2015**, 145, 95-108.

Hong, J.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhou, T.; Xu, R. Photocatalytic reduction of carbon dioxide over self-assembled carbon nitride and layered double hydroxide: the role of carbon dioxide enrichment. *ChemCatChem*. **2014**, *6*, 2315-2321.

Hu, H.; Qian, D.; Lin, P.; Ding, Z.; Cui, C. Oxygen vacancies mediated in-situ growth of noble-metal (Ag, Au, Pt) nanoparticles on 3D TiO₂ hierarchical spheres for efficient photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2020**, *45*, 629-639.

Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115-2120.

Hunt, L. B. The true story of Purple of Cassius. *Gold Bull.* **1976**, *9*, 134-139.

Ilawe, N. V.; Oviedo, M. B.; Wong, B. M. Effect of quantum tunneling on the efficiency of excitation energy transfer in plasmonic nanoparticle chain waveguides. *J. Mat. Chem. C.* **2018**, *6*, 5857-5864.

Jaramillo, T. F.; Jørgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts. *Science*. **2007**, *317*, 100-102.

Jeong, S. Y.; Shin, H. M.; Jo, Y. R.; Kim, Y. J.; Kim, S.; Lee, W. J. An, H. Plasmonic silver nanoparticle-impregnated nanocomposite BiVO₄ photoanode for plasmon-enhanced photocatalytic water splitting. *J. Phys. Chem. C.* **2018**, *122*, 7088-7093.

Jiao, Z.; Zhai, Z.; Guo, X.; & Guo, X. Y. Visible-light-driven photocatalytic Suzuki–Miyaura coupling reaction on Mott–Schottky-type Pd/SiC catalyst. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 3238-3243.

Kale, M. J.; Avanesian, T.; Xin, H.; Yan, J.; Christopher, P. Controlling catalytic selectivity on metal nanoparticles by direct photoexcitation of adsorbate–metal bonds. *Nano lett.* **2014**, *14*, 5405-5412.

Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures. *Acs Catal.* **2014**, *4*, 116-128.

Kahl, T.; Schröder, K. W.; Lawrence, F. R.; Marshall, W. J.; Höke, H.; Jäckh, R. *Aniline. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2000**.

Kumar, D.; Singh, S.; Khare, N. Plasmonic Ag nanoparticles decorated NaNbO₃ nanorods for efficient photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018**, *43*, 8198-8205.

(A) Lang, Q.; Yang, Y.; Zhu, Y.; Hu, W.; Jiang, W.; Zhong, S.; ... Bai, S. High-index facet engineering of PtCu cocatalysts for superior photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄. *J. Mat. Chem. A*. **2017**, *5*, 6686-6694.

(B) Lang, Q.; Hu, W.; Zhou, P.; Huang, T.; Zhong, S.; Yang, L.; ... Bai, S. Twin defects engineered Pd cocatalyst on C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic performance in CO₂ reduction reaction. *Nanotech.* **2017**, *28*, 484003.

Lasia, A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2019**, *44*, 19484-19518.

Lee, K. J.; Kim, S.; Hong, W.; Park, H.; Jang, M. S.; Yu, K.; Choi, S. Y. Observation of Wavelength-Dependent Quantum plasmon tunneling with Varying the thickness of Graphene spacer. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1-8.

Lei, Y., Zhao, G. F., & Zeng, Z. The electronic structure of silver clusters. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**. 10(8), 5483-5489.

Li, J.; Pan, Z.; Zhou, K. Enhanced photocatalytic oxygen evolution activity by formation of Ir@IrO_x (OH) y core-shell heterostructure. *Nanotechnology*, **2018**, *29*, 405705.

Li, Y. H.; Li, C.; & Yang, H. G. Quantitative analysis of the PtO structure during photocatalytic water splitting by operando XAFS. *J. Mat. Chem. A* **2017**, *5*, 20631-20634.

Lin, C. A. J.; Lee, C. H.; Hsieh, J. T.; Wang, H. H.; Li, J. K.; Shen, J. L.; ... Chang, W. H. Synthesis of fluorescent metallic nanoclusters toward biomedical application: recent progress and present challenges. *J. Med. Biol. Eng.* **2009**, *29*, 276-283.

Linic, S.; Christopher, P.; & Ingram, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911-921.

Liu, H.; Wang, M.; Zhang, X.; Ma, J.; Lu, G. High efficient photocatalytic hydrogen evolution from formaldehyde over sensitized Ag@ Ag-Pd alloy catalyst under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*, **2018**, *237*, 563-573.

Liu, L.; Zhang, X.; Yang, L.; Ren, L.; Wang, D.; Ye, J. Metal nanoparticles induced photocatalysis. *Natl. Sci. Rev.* **2017**, *4*, 761-780.

Li, L.; Zhao, S.; Joshi-Pangu, A.; Diane, M.; Biscoe, M. R. Stereospecific Pd-catalyzed cross-coupling reactions of secondary alkylboron nucleophiles and aryl chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14027-14030.

Li, X. H.; Baar, M.; Blechert, S.; Antonietti, M. Facilitating room-temperature Suzuki coupling reaction with light: Mott-Schottky photocatalyst for C-C coupling. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1743.

Liu, Y.; Ai, K.; Cheng, X.; Huo, L.; Lu, L. Gold-nanocluster-based fluorescent sensors for highly sensitive and selective detection of cyanide in water. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 951-956.

Mallat, T.; Baiker, A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037-3058.

Mei, B.; Pougin, A.; Strunk, J. Influence of photodeposited gold nanoparticles on the photocatalytic activity of titanate species in the reduction of CO₂ to hydrocarbons. *J. Catal.* **2013** *306*, 184-189.

Menger, F. M.; Lee, C. Synthetically useful oxidations at solid sodium permanganate surfaces. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1655-1656.

Metzger, J. O. Solvent-free organic syntheses. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2975-2978.

Moon, S. Y.; Song, H. C.; Gwag, E. H.; Nedrygailov, I. I.; Lee, C.; Kim, J. J.; ... Park, J. Y. Plasmonic hot carrier-driven oxygen evolution reaction on Au nanoparticles/TiO₂ nanotube arrays. *Nanoscale*, **2018**, *10*, 22180-22188.

Niishiro, R.; Tanaka, S.; Kudo, A. Hydrothermal-synthesized SrTiO₃ photocatalyst codoped with rhodium and antimony with visible-light response for sacrificial H₂ and O₂ evolution and application to overall water splitting. *Appl. Catal. B* **2014** *150*, 187-196.

Nitzan, A.; Brus, L. E.. Theoretical model for enhanced photochemistry on rough surfaces. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2205-2214.

Ohno, T.; Higo, T.; Murakami, N.; Saito, H.; Zhang, Q.; Yang, Y.; Tsubota, T. Photocatalytic reduction of CO₂ over exposed-crystal-face-controlled TiO₂ nanorod having a brookite phase with co-catalyst loading. *Appl. Catal. B*, **2014**, *152*, 309-316.

Prati, L.; Martra, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. *Gold Bull.* **1999**, *32*, 96-101.

Raja, K. S.; Smith, Y. R.; Kondamudi, N.; Manivannan, A.; Misra, M.; Subramanian, V. R. CO₂ photoreduction in the liquid phase over Pd-supported on TiO₂ nanotube and bismuth titanate photocatalysts. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, F5

Scholl, J. A.; García-Etxarri, A.; Koh, A. L.; Dionne, J. A. Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 564-569.

Sharma, S.; Kumar, D.; Khare, N. Plasmonic Ag nanoparticles decorated Bi₂S₃ nanorods and nanoflowers: their comparative assessment for photoelectrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2019**, *44*, 3538-3552.

Shi, W.; Ma, C.; Wang, H.; Duan, D.; Sun, Z.; Yang, S. A sea cucumber-like nanoporous TiO₂ modified by bimetal PtAu through the dealloying for water splitting. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018**, *43*, 18850-18862.

Sheng, W.; Myint, M.; Chen, J. G.; Yan, Y. Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *6*, 1509-1512.

Shiraishi, Y.; Shi, Y.; Imai, J.; Yasumoto, N.; Sakamoto, H.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.; Hirai, T. Doping of Nb⁵⁺ species at the Au–TiO₂ Interface for Plasmonic Photocatalysis Enhancement. *Langmuir* **2019**, *35*, 5455-5462.

Shown, I.; Hsu, H. C.; Chang, Y. C.; Lin, C. H.; Roy, P. K.; Ganguly, A. Chen, K. H. Highly efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbon fuels by Cu-nanoparticle decorated graphene oxide. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6097-6103.

Smith, J. G.; Faucheaux, J. A.; Jain, P. K. Plasmon resonances for solar energy harvesting: a mechanistic outlook. *Nano Today* **2015**, *10*, 67-80.

Song, H.; Meng, X.; Dao, T. D.; Zhou, W.; Liu, H.; Shi, L.; ... Ye, J. Light-enhanced carbon dioxide activation and conversion by effective plasmonic coupling effect of Pt and Au nanoparticles. *ACS Appl. Mater.* **2018**, *10*, 408-416.

Su, K. Y.; Chen, C. Y.; Wu, R. J. Preparation of Pd/TiO₂ nanowires for the photoreduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels. *J Taiwan Inst Chem Eng.* **2019**, *96*, 409-418.

Tahir, M.; Tahir, B.; Amin, N. A. S. Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 1289-1299.

Tanaka, A.; Nishino, Y.; Sakaguchi, S.; Yoshikawa, T.; Imamura, K.; Hashimoto, K.; Kominami, H. Functionalization of a plasmonic Au/TiO₂ photocatalyst with an Ag co-catalyst for quantitative reduction of nitrobenzene to aniline in 2-propanol suspensions under irradiation of visible light. *ChemComm.* **2013**, *49*, 2551-2553.

Tian, J.; Li, J.; Wei, N.; Xu, X.; Cui, H.; Liu, H. Ru nanoparticles decorated TiO₂ nanobelts: A heterostructure towards enhanced photocatalytic activity and gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 1611-1617.

Tsukamoto, D.; Shiraishi, Y.; Sugano, Y.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T. Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2012** *134*, 6309-6315.

Venkatesh, N.; Bhowmik, H.; Kuila, A. Metallic nanoparticle: a review. *Biomedical J. of Scientific and Technical Research*, **2018**, *4*, 3765-3775.

Wang, B.; Guo, X.; Jin, G.; Guo, X. Visible-light-enhanced photocatalytic Sonogashira reaction over silicon carbide supported Pd nanoparticles. *Catal. Commun.* **2017**, *98*, 81-84.

Wang, D.; Pierre, A.; Kibria, M. G.; Cui, K.; Han, X.; Bevan, K. H.; ... Mi, Z. Wafer-level photocatalytic water splitting on GaN nanowire arrays grown by molecular beam epitaxy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2353-2357.

Wang, F.; Li, C.; Chen, H.; Jiang, R.; Sun, L. D.; Li, Q.; ... Yan, C. H. Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5588-5601.

Wang, M.; Zhen, W.; Tian, B.; Ma, J.; Lu, G. The inhibition of hydrogen and oxygen recombination reaction by halogen atoms on over-all water splitting over Pt-TiO₂ photocatalyst. *Appl. Catal. B* **2018**, *236*, 240-252.

Wang, M.; Zhang, S.; Li, M.; Han, A.; Zhu, X.; Ge, Q.; ... Wang, H. Facile synthesis of hierarchical flower-like Ag/Cu₂O and Au/Cu₂O nanostructures and enhanced catalytic performance in electrochemical reduction of CO₂. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**, 1-11.

Wang, S.; Gao, Y.; Miao, S.; Liu, T.; Mu, L.; Li, R.; ... Li, C. Positioning the water oxidation reaction sites in plasmonic photocatalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11771-11778.

Wang, W. N., An, W. J., Ramalingam, B., Mukherjee, S., Niedzwiedzki, D. M., Gangopadhyay, S., & Biswas, P. Size and structure matter: enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single crystals. *JACS.* **2012**, *134*(27), 11276-11281.

Wang, Y.; Ge, C. W.; Zou, Y. F.; Lu, R.; Zheng, K.; Zhang, T. F. Luo, L. B. Plasmonic Indium Nanoparticle-Induced High-Performance Photoswitch for Blue Light Detection. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 291-296.

Wang, Z. J.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. Photocatalytic Suzuki coupling reaction using conjugated microporous polymer with immobilized palladium nanoparticles under visible light. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1921-1924.

Wiley, B. J.; Chen, Y.; McLellan, J. M.; Xiong, Y.; Li, Z. Y.; Ginger, D. Xia, Y. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1032-1036.

Wisniak, Jaime. **2009**. "Jean Hellot. A pioneer of chemical technology. *Revista CENIC Ciencias Quimicas.* *40*, 111-121.

Wu, L.; Duan, H.; Bai, P.; Bosman, M.; Yang, J. K.; Li, E. Fowler–Nordheim tunneling induced charge transfer plasmons between nearly touching nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, *7*, 707-716.

Xiao, Q.; Jaatinen, E.; Zhu, H. Direct Photocatalysis for Organic Synthesis by Using Plasmonic-Metal Nanoparticles Irradiated with Visible Light. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3046-3064.

Xiao, Q.; Sarina, S.; Jaatinen, E.; Jia, J.; Arnold, D. P.; Liu, H.; Zhu, H. Efficient photocatalytic Suzuki cross-coupling reactions on Au–Pd alloy nanoparticles under visible light irradiation. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4272-4285.

Xiao, Q.; Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Jia, J.; Chang, J.; Riches, J. D.; Zhu, H. Alloying gold with copper makes for a highly selective visible-light photocatalyst for the reduction of nitroaromatics to anilines. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1744-1753.

Xiao, S.; Liu, P.; Zhu, W.; Li, G.; Zhang, D.; Li, H. Copper nanowires: a substitute for noble metals to enhance photocatalytic H₂ generation. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4853-4858.

Xie, S., Wang, Y., Zhang, Q., Fan, W., Deng, W., & Wang, Y. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt–TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO. *Chem. Com.* **2013**, 49(24), 2451-2453.

Xing, J.; Chen, J. F.; Li, Y. H.; Yuan, W. T.; Zhou, Y.; Zheng, L. R.; Wang, Y. Stable isolated metal atoms as active sites for photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2138-2144.

Xiong, Z., Lei, Z., Kuang, C. C., Chen, X., Gong, B., Zhao, Y. & Wu, J. C. Selective photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ over Pt-Cu₂O TiO₂ nanocrystals: The interaction between Pt and Cu₂O cocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *202*, 695-703.

Xu, F.; Meng, K.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Enhanced Photocatalytic Activity and Selectivity for CO₂ Reduction over a TiO₂ Nanofibre Mat Using Ag and MgO as Bi Cocatalyst. *ChemCatChem.* **2019**, *11*, 465-472.

Yang, C. T.; Wood, B. C.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B. CO₂ adsorption on anatase TiO₂ (101) surfaces in the presence of subnanometer Ag/Pt clusters: implications for CO₂ photoreduction. *The J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 26236-26248.

Yang, C. T.; Wood, B. C.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B. Electron injection study of photoexcitation effects on supported subnanometer Pt clusters for CO₂ photoreduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 15926-15938.

Zhang, L.; Can, M.; Ragsdale, S. W.; Armstrong, F. A. Fast and selective photoreduction of CO₂ to CO catalyzed by a complex of carbon monoxide dehydrogenase, TiO₂, and Ag nanoclusters. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2789-2795.

Zhang, Y.; Wang, X.; Dong, P.; Huang, Z.; Nie, X.; & Zhang, X. TiO₂ surfaces self-doped with Ag nanoparticles exhibit efficient CO₂ photoreduction under visible light. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 15991-15998.

Zhou, Y.; Jin, C.; Li, Y.; & Shen, W. Dynamic behavior of metal nanoparticles for catalysis. *Nano Today* **2018**, *20*, 101-120.

Zhu, H.; Ke, X.; Yang, X.; Sarina, S.; Liu, H. Reduction of nitroaromatic compounds on supported gold nanoparticles by visible and ultraviolet light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9657-9661.

Zhao, X.; Xie, J.; Liu, X.; Liu, X. Facilitating a high-performance photocatalyst for Suzuki reaction: Palladium nanoparticles immobilized on reduced graphene oxide-doped graphitic carbon nitride. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e4623.