



HAL
open science

Etude mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres

Séma Golonu

► **To cite this version:**

Séma Golonu. Etude mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres. Génie chimique. Université de Picardie Jules Verne, 2021. Français. NNT : 2021AMIE0068 . tel-03941261

HAL Id: tel-03941261

<https://theses.hal.science/tel-03941261v1>

Submitted on 16 Jan 2023

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

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat

Mention Chimie
Spécialité Chimie des Solides et Sciences des Matériaux

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Séma Golonu

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Etude mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres

Soutenue le 8 Novembre 2021 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M^{me} H. REMITA, Directrice de Recherche, Université Paris-Saclay, ICP
M. F. JEROME, Directeur de Recherche, Université de Poitiers, IC2MP
M. H. VEZIN, Directeur de Recherche, Université de Lille, LASIRE
M^{me} S. CASSAIGNON, Professeure, Sorbonne Université, LCMCP
M^{me} A. WADOUACHI, Professeure, UPJV, LG2A
M. F. SAUVAGE, Directeur de Recherche, UPJV, LRCS
M^{me} G. POURCEAU, Maître de Conférences, UPJV, LG2A

Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Directeur de thèse
Co-encadrante



Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieure, de la Recherche et de l'Innovation pour avoir financé mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury, les rapporteurs, François Jérôme et Hervé Vezin, les examinatrices, Sophie Cassaignon, Hynd Remita et Anne Wadouachi, pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse, pour leurs conseils avisés et pour la discussion scientifique très enrichissante qui a suivi la présentation de mes travaux.

Mes plus sincères remerciements vont ensuite à Mathieu Morcrette, directeur du LRCS et à José Kovensky, directeur du LG2A, pour m'avoir donné l'opportunité d'évoluer au sein de leur laboratoire.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à mes encadrants de thèse, Frédéric Sauvage et Gwladys Pourceau, pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour tous les moments d'échanges qui ont forgé mon esprit scientifique et qui ont accentué mon engouement pour la recherche.

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ce projet et particulièrement : Hervé Vezin et Hania Ahouari pour l'étude RPE financée par la plateforme RENARD, Tarek Gad-Allah et Emad Kamal pour la synthèse de nouveaux semiconducteurs photo-actifs, étude issue d'un projet PHC entre la France et l'Egypte, Arash Jamali et Carine Davoisne pour l'aide qu'ils m'ont apportée au microscope, Serge Pilard pour les analyses de HRMS et l'ensemble des stagiaires ayant travaillé à mes côtés.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes collègues et amis doctorants du LRCS et du LG2A pour tous les bons moments partagés. Je tiens à remercier tout particulièrement Cédric Barcha, Fionnuala Grifoni, Waad Naim et Lucie Quéhon qui m'ont témoigné beaucoup d'amitié et qui ont toujours été à mes côtés quand j'en ai eu besoin.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes parents pour m'avoir donné les moyens d'atteindre mes objectifs, pour leur affection et pour leur soutien inconditionnel. Plus largement, je souhaite remercier tous les membres de ma famille et amis, qui se reconnaîtront, pour m'avoir encouragée au cours de ma thèse.

Enfin, mes plus sincères remerciements vont à David qui m'épaulé au quotidien depuis de longues années et qui a été d'un soutien particulier durant ces trois ans. Merci, pour tout.

Table des matières

Liste des abréviations.....	7
Liste des symboles	9
Table des illustrations.....	11
Introduction générale	23
Chapitre 1 : Etude bibliographique	27
I. La photocatalyse des semi-conducteurs	29
1. Quelques notions de physique des semi-conducteurs	29
2. Electrochimie des semi-conducteurs.....	32
A. <i>Jonction semi-conducteur/électrolyte</i>	<i>32</i>
B. <i>Jonction semi-conducteur/métal</i>	<i>35</i>
3. Principes fondamentaux de la photocatalyse : l'exemple du TiO ₂	37
A. <i>Généralités sur les oxydes métalliques semi-conducteurs</i>	<i>37</i>
B. <i>Comportement d'un semi-conducteur sous illumination</i>	<i>38</i>
4. Méthode de dépôt de nanoparticules d'or à la surface des semi-conducteurs	43
A. <i>Méthodes de dépôt de nanoparticules d'or sur semi-conducteur</i>	<i>44</i>
B. <i>Propriétés physiques des nanoparticules d'or supportées.....</i>	<i>46</i>
C. <i>Propriétés physiques des nanoclusters d'or supportés.....</i>	<i>48</i>
II. Oxydation des sucres	51
1. La catalyse à l'or appliquée à l'oxydation des sucres libres	53
A. <i>Mécanisme d'oxydation des alcools catalysée par l'or</i>	<i>53</i>
B. <i>L'oxydation des sucres catalysée par l'or</i>	<i>55</i>
2. La photocatalyse pour l'oxydation sélective des sucres libres	56
A. <i>Les semi-conducteurs non modifiés</i>	<i>56</i>
B. <i>Les nanoparticules d'or supportées sur semi-conducteur</i>	<i>58</i>
III. Notre approche pour l'étude du système photocatalytique Au/CeO₂ pour l'oxydation des sucres.....	59
1. Source d'irradiation et transfert de charge	59
2. Contribution des nanoparticules d'or en photocatalyse	61
Conclusions.....	63

Chapitre 2 : Etude préliminaire du système photocatalytique.....	65
Introduction	67
I. Description du système photocatalytique.....	67
1. La photo-oxydation du glucose comme réaction modèle	67
2. Description du banc de simulation solaire	68
3. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	69
I. Préparation et caractérisation de Au/CeO₂	70
1. Caractérisation du support commercial CeO ₂	70
2. Synthèse de Au/CeO ₂ par dépôt-précipitation	73
A. <i>Optimisation de la méthode de synthèse</i>	<i>73</i>
B. <i>Caractérisation et propriétés optiques.....</i>	<i>75</i>
C. <i>Stabilité des propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂ obtenu par dépôt-précipitation.....</i>	<i>78</i>
3. Synthèse de Au/CeO ₂ par photoréduction	80
A. <i>Synthèse, caractérisation et propriétés optiques des photocatalyseurs à base d'or photodéposé</i>	<i>81</i>
B. <i>Stabilité de Au/CeO₂-Ph.....</i>	<i>84</i>
II. Etude mécanistique préliminaire	86
1. Sélectivité de la réaction	86
A. <i>Identification des sous-produits</i>	<i>87</i>
B. <i>Mécanismes d'apparition et de dégradation des sous-produits</i>	<i>88</i>
C. <i>Contribution des réactifs dans la photo-oxydation du glucose</i>	<i>89</i>
2. Photo-oxydation du glucose sous atmosphère d'oxygène	90
A. <i>Conditions réactionnelles et rôle des réactifs.....</i>	<i>91</i>
B. <i>Influence des différentes longueurs d'onde du spectre solaire sur la conversion</i>	<i>93</i>
C. <i>Influence de la présence de piègeurs de radicaux sur la conversion</i>	<i>95</i>
D. <i>Polyvalence de la méthode</i>	<i>96</i>
Conclusions.....	99

Chapitre 3 : Complexité de la réaction de photo-oxydation du glucose par activation de Au/CeO₂ sous illumination A.M. 1,5G 101

Introduction 103

I. Contributions catalytique/photocatalytique 103

1. Influence de la méthode de synthèse sur l'activité photocatalytique de Au/CeO₂ 103
2. Evolution de la contribution photocatalytique en fonction du temps 105
3. Evolution de Au/CeO₂ obtenu par photoréduction au cours de la réaction et étude de recyclabilité 106
4. Estimation du taux d'occupation de CeO₂ par les nanoclusters d'or 109

II. Etude des phénomènes photo-induits 110

1. Evolution de la contribution photocatalytique de CeO₂ et des nanoclusters d'or en fonction du temps 110
2. Irradiation par rayonnement quasi-monochromatique 112
3. Mesure de la photoluminescence de CeO₂ et de Au/CeO₂-Ph à l'état stationnaire 115

III. Etude de la formation de radicaux par Résonance Paramagnétique Electronique 119

1. Suivi par RPE de la formation des espèces radicalaires oxygénées formées pendant la réaction d'oxydation du glucose 120
 - A. Identification des espèces paramagnétiques 120
 - B. Provenance des radicaux d'hydroxyles 121
 - C. Influence du photocatalyseur dans la production de radicaux 122
2. Suivi par RPE de la formation des espèces radicalaires carbonées pendant la réaction d'oxydation du glucose 123

Conclusions 128

Chapitre 4 : L'oxydation photocatalytique du glucose appliquée à différentes conditions et à différents matériaux..... 131

Introduction 133

I. Amélioration de l'activité photocatalytique..... 134

1. Influence du contrôle de la température sur la réaction photocatalytique 134
2. Création de défauts dans la bande interdite de CeO_2 136
 - A. *Synthèse et caractérisation du CeO_2 noir* 136
 - B. *Caractérisation et propriétés photocatalytiques de Au/b- CeO_2 obtenu par photodépôt*..... 140
3. Influence du solvant sur la réaction photocatalytique..... 142

II. Synthèse de nouveaux matériaux pour la modification sélective du glucose..... 145

1. Synthèse, caractérisation et propriétés optiques des supports étudiés (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, g- C_3N_4 , BiOCl) 145
 - A. *Synthèse des matériaux* 145
 - B. *Caractérisation et propriétés optiques*..... 146
2. Caractérisation et propriétés optiques des photocatalyseurs ($\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Au/BiOCl , $\text{Au}/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$) 153
 - A. *$\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$* 153
 - B. *$\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$* 155
 - C. *$\text{Au}/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$* 156
 - D. *Au/BiOCl* 158
3. Propriétés photocatalytiques des matériaux étudiés 161

Conclusions..... 166

Conclusion générale	169
Annexe 1	173
Partie expérimentale	175
I. Matériel	175
II. Méthodes de synthèse	176
1. Synthèse de Au/CeO ₂ par dépôt-précipitation	176
2. Synthèse de Au/CeO ₂ par photoréduction	176
3. Photo-oxydation du glucose.....	177
Références	179
Résumé	196
Abstract.....	196

Liste des abréviations

Au/CeO₂-Ph : Au/CeO₂ préparé par photoréduction

Au/CeO₂-Pr : Au/CeO₂ préparé par dépôt-précipitation

Au NC : Nanoclusters d'or

Au NP : Nanoparticules d'or

A.M. 1,5G : Air Mass 1,5G

BC : Bande de conduction

BDDT : Brunauer-Deming-Deming-Teller

BET : La théorie Brunauer, Emmett et Teller

BiOCl DF : BiOCl (Defect Free)

BiOCl OV : BiOCl (Oxygen Vacancies)

BJH : Barret-Joyner-Halenda

BocMPO : 5-tert-butoxycarbonyl-5-méthyl-1-pyrroline N-oxyde

BV : Bande de valence

COSY : RMN par corrélation homonucléaire

Conv. : Conversion

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DEPMPO : 5-diéthoxyphosphoryl-5-méthyl-1-pyrroline N-oxyde

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DMPO : 5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxyde

DRX : Diffraction des rayons X

ENH : Electrode normale à hydrogène

ESR : Electron Spin Resonance

HMTP : 4-hydroxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

HSQC : RMN par corrélation hétéronucléaire

IR : Infra-rouges

IRF : Instrument response function (Réponse instrumentale)

LSPR : Résonance des plasmons de surface localisés

LED : Diode électroluminescente

MCLA : 6-(4-méthoxyphényl)-2-méthyl-3,7-dihydroimidazo-[1,2-a]pyrazin-3-one hydrochloride

MET : Microscopie électronique en transmission

MET-HR : Microscopie électronique en transmission haute résolution

MO : Méthylorange ou hélianthine

pH : Potentiel hydrogène

PIRET : Plasmon-induced resonance energy transfert (Transfert d'énergie par résonance plasmonique)

PL : Photoluminescence

RMN : Résonance magnétique nucléaire

ROS : Reactive oxygen species (Dérivés réactifs de l'oxygène)

RPE : Résonance paramagnétique électronique

SC : Semi-conducteur

Sélec. : Sélectivité

SPR : Résonance des plasmons de surface

tBuOH : Tert-butanol

TEMPO : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

UV : Ultra-violets

Liste des symboles

α : Coefficient d'absorption

d : Distance

$\Delta\varphi_{SC}$, $\Delta\varphi_H$ et $\Delta\varphi_G$: Chute de potentiel dans la zone de charge d'espace, dans la couche de Helmholtz ou de Gouy.

ε_0 : Conductivité du vide

ε : Constante diélectrique

e : Charge élémentaire

e^- : Electron

E : Couche d'énergie

E_c : Energie de la bande de conduction

E_f : Niveau de Fermi

$E_{f,M}$: Niveau de fermi d'un métal

$E_{f,n}$ et $E_{f,p}$: Quasi niveaux de Fermi des électrons et des trous

$E_{f,S}$: Niveau de Fermi d'un semi-conducteur

E_g : Energie de bande interdite

E_u : Energie d'Urbach

E_v : Energie de la bande de valence

E_{redox} : Potentiel redox

$f(\%)$: Fraction en intensité

$f(n)$: Fonction de Fermi-Dirac

$F(R)$: Fonction de Kubelka-Munk

h : Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s)

J : Constante de couplage

k : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ m² kg s⁻² K⁻¹)

h^+ : Trou d'électron

λ : Longueur d'onde

N : Concentration des donneurs

n, l, m, s : Couche quantique

ν : Fréquence

Φ_m : Potentiel d'extraction du métal

Φ_s : Potentiel d'extraction du semi-conducteur

Φ_B : Energie de la barrière de Schottky

$R_{\text{bulk}}, R_{\text{SC}}$ et R_{SS} : Recombinaison des charges au cœur du semi-conducteur, dans la zone de charge d'espace et à la surface

δ : Déplacement chimique (ppm)

T : Température

τ : Temps de vie

V_{bp} : Potentiel de bande plate

V_{ph} : Tension photo-électrique à circuit ouvert

$V_{\text{ph,max}}$: Tension photo-électrique à circuit ouvert maximale

W : Epaisseur de la zone de charge d'espace

χ_s : Affinité électronique du semi-conducteur

χ^2 : Facteur de reliabilité

Table des illustrations

Figure 1 – a) Consommation mondiale de l'énergie primaire selon sa source. ³ b) Emissions de CO ₂ provenant de la combustion des ressources fossiles pour produire de l'énergie et de l'industrie du ciment. ⁵	23
Figure 2 - Représentation de l'origine des bandes d'énergie.	29
Figure 3 - Représentation de la position relative des bandes pour un métal (gauche), un semi-conducteur (milieu) et un isolant (droite).	30
Figure 4 - Représentation de la variation du niveau de Fermi (E_f) pour un semi-conducteur intrinsèque (E_{fi} , gauche), un semi-conducteur dopé n (E_{fn} , milieu) ou un semi-conducteur dopé p (E_{fp} , droite).	32
Figure 5 – Structure de la double couche à l'équilibre pour un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte. La courbe bleue (ϕ) décrit le potentiel traversant la double couche et les chutes de potentiel ($\Delta\phi_{SC}$, $\Delta\phi_H$, $\Delta\phi_G$) associées, la zone de charge d'espace (I) à la surface du semi-conducteur, la couche d'Helmholtz (II) et la couche de Gouy (III) du côté de l'électrolyte. Schéma reproduit d'après Ding et coll. ²⁰	32
Figure 6 - Profil énergétique d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte a) dans le noir, b) profil énergétique d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte sous illumination. Schéma reproduit d'après Ding et coll. ²⁰	34
Figure 7 - Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur de type n et d'un métal dans le cas où le potentiel d'extraction du métal (Φ_m) est supérieur à celui du semi-conducteur (Φ_s , gauche) et inversement (droite). a) sans contact, b) en contact et c) à l'équilibre. Schéma reproduit d'après Zhang et coll. ²⁸	36
Figure 8 – Evènements photo-induits au sein du semi-conducteur sous illumination : (1) séparation des charges, (2) thermalisation, (3) piégeage, (4) recombinaison bimoléculaire des charges, (5) recombinaison monomoléculaire des charges via des états piégés, (6) transfert des charges en surface, (7) réaction de réduction, (8) réaction d'oxydation.	39
Figure 9 - Génération des ROS en surface d'un photocatalyseur hétérogène par oxydation de H ₂ O et/ou réduction d'O ₂ . Schéma reproduit d'après Nosaka et coll. ⁴⁷	40
Figure 10 – Variation de l'absorbance de la bande de conduction du TiO ₂ (anatase) sous vide, sous 20 Torr d'O ₂ ou dans le méthanol, laser pompe (355nm ; 0,5 mJ par pulse) et sondé à 2000 cm ⁻¹ . Figure reproduite d'après Yamakata et coll. ⁴⁸	40
Figure 11 - Réaction de piégeage de HO• et O ₂ • ⁻ par le DMPO.	42

Figure 12 - Formation d'un plasmon de surface localisé en surface d'une nanoparticule de métal. Schéma reproduit à partir de https://www.nanovexbiotech.com/gold-nanoparticle-sensing/ . ⁹⁸	46
Figure 13 – a) Spectres de photoluminescence de CeO ₂ et Au/CeO ₂ et b) courbes de déclin de photoluminescence associées. Les auteurs ne rapportent pas les conditions d'excitation et d'émission. Figures reproduites d'après Shang et coll. ¹⁰⁰	47
Figure 14 – a) Spectres de photoluminescence de Au/CeO ₂ enregistrés à température ambiante, excitation à 340 nm, en fonction de la quantité d'or déposée (0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,67 et 1 % en masse) sur le semi-conducteur et b) courbes de déclin de fluorescence résolue en temps pour différents matériaux. (échelle de temps : 0 - 9000 ns excitation 340 nm, détection 470 nm). Figures reproduites d'après Jiang et coll. ¹⁰¹	48
Figure 15 – Evolution des spectres d'absorbance pour des nanoclusters d'or encapsulés de tailles différentes et spectre d'absorbance simulé selon le modèle de Mie pour Au ₂₅ . Figure reproduite d'après Yau et coll. ¹¹¹	49
Figure 16 - Diagramme d'énergie illustrant les voies de désexcitation des nanoclusters d'or encapsulés. Schéma reproduit d'après Yau et coll. ¹¹¹	50
Figure 17 – Déclins de fluorescence mesurés par up-conversion d'un nanocluster (Au ₅₅) et d'une nanoparticule d'or (Au ₉₇₆) Excitation 390 nm, détection 500 nm. Figure reproduite d'après Yau et coll. ¹¹¹	50
Figure 18 – Equilibre muta-rotationnel et cyclisation du glucose en sa forme α-pyranose ou β-pyranose.	51
Figure 19 - Schéma des différentes voies possibles pour l'obtention de sucres libres à partir de la biomasse lignocellulosique ou comestible. Schéma reproduit d'après Bhaumik et Dhepe. ¹¹⁴	52
Figure 20 - Produits d'oxydation issus de l'oxydation sélective du glucose en position C-1, C-6 ou les deux.	53
Figure 21 - Mécanisme d'oxydation d'un alcool via la catalyse à l'or proposé par Zope et coll. ⁶⁹	54
Figure 22 - Dissociation de la molécule d'oxygène en milieu aqueux à la surface de nanoparticules d'or. ^{69,70}	54
Figure 23 - Mécanisme de photo-dégradation du MO proposé par Lei et coll. ¹²³ a) pour CeO ₂ seul et b) pour Au/CeO ₂	59

Figure 24 - Mécanisme de photo-oxydation de l'alcool benzylique proposé par Li et coll. a) effet du plasmon sur les transferts de charge au sein du catalyseur et b) réaction à l'interface entre l'or et CeO ₂ . ¹²⁴	61
Figure 25 - Equation réactionnelle de la photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium catalysée par Au/CeO ₂	67
Figure 26 – a) Banc de simulation solaire utilisé pour les expériences de photocatalyse et b) spectre de transmittance du réacteur en Pyrex®.	68
Figure 27 - Spectre d'émission de la lampe au Xénon filtrée A.M. 1,5G (100mW/cm ²). ¹²⁷	68
Figure 28 – Comparaison des spectres d'absorbance dans l'UV a) du glucose (rouge) et du gluconate de sodium (noir) dans l'eau et b) des constituants séparés et du milieu réactionnel.....	69
Figure 29 - Spectres RMN a) du glucose, b) du gluconate de sodium et c) d'un exemple du milieu réactionnel contenant le glucose et le gluconate de sodium ainsi que les produits de dégradation.....	70
Figure 30 - Mesure de porosimétrie par la méthode B.E.T. des nanoparticules de CeO ₂ commerciaux: a) isothermes d'absorption/désorption à 77K par la molécule de N ₂ et b) distribution des diamètres de pores en désorption par la méthode B.J.H.	70
Figure 31 – a) Image de microscopie électronique en transmission et b) diffractogramme des rayons X sur poudre de CeO ₂ commercial.....	71
Figure 32 – Spectre de réflexion diffuse du CeO ₂ commercial.....	72
Figure 33 - Diagramme de Tauc du CeO ₂ commercial en considérant une transition permise indirecte (n = 2).....	72
Figure 34 - Calcul de l'énergie d'Urbach pour CeO ₂ commercial.	73
Figure 35 - Mesure de porosimétrie par la méthode B.E.T. de Au/CeO ₂ -Pr (rouge) et CeO ₂ (noir) : a) isotherme d'absorption/désorption à 77K par la molécule de N ₂ et b) distribution des diamètres de pores en désorption par la méthode B.J.H.	75
Figure 36 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X du catalyseur Au/CeO ₂ -Pr (rouge) et du support de CeO ₂ commercial (noir).	76
Figure 37 – a) Cliché (MET) du catalyseur Au/CeO ₂ -Pr et b) histogramme de distribution en taille des nanoparticules d'or.	76

Figure 38 - a) Spectre de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Pr (rouge) et de CeO ₂ (noir) et b) diagramme de Tauc correspondant pour Au/CeO ₂ -Pr (rouge) et CeO ₂ (noir).....	77
Figure 39 - Calcul de l'énergie d'Urbach pour Au/CeO ₂ -Pr (rouge) en comparaison avec CeO ₂ (noir).	77
Figure 40 – Evolution du spectre de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Pr stocké dans le noir (noir) ou irradié pendant 3 heures sous UV à 254 nm (rouge).	80
Figure 41 – Photographie de la cellule double paroi utilisée pour la photoréduction.....	82
Figure 42 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X sur poudre du photocatalyseur Au/CeO ₂ -Ph (rouge) et du CeO ₂ commercial (noir).....	82
Figure 43 – a) Cliché (MET-HR) du catalyseur Au/CeO ₂ – Ph et b) histogramme de distribution de taille des nanoclusters d'or.	83
Figure 44 - a) Comparaison des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Ph (rouge) et CeO ₂ commercial (noir) et b) diagramme de Tauc de Au/CeO ₂ -Ph (rouge) et CeO ₂ commercial (noir).	83
Figure 45 – Comparaison des courbes de détermination de l'énergie d'Urbach de Au/CeO ₂ -Ph (rouge) et de CeO ₂ commercial (noir).	84
Figure 46 – Comparaison des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Ph mesurés après synthèse (noir) et après 2 mois de stockage dans le noir dans un dessiccateur (rouge). ..	85
Figure 47 – Evolution des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Ph après synthèse (noir), conservé à température ambiante (vert), dans un dessiccateur (bleu) ou à - 20 °C (rouge) pendant une semaine.....	86
Figure 48 - Spectres RMN ¹ H de la réaction de photo-oxydation du glucose a) juste avant illumination et b) après 10 minutes d'illumination A.M. 1,5G comparés c) au gluconate de calcium commercial et d) au glucose.	87
Figure 49 – Agrandissement de la zone 5,30-3,90 ppm du spectre RMN ¹ H du brut réactionnel de la photo-oxydation du glucose juste avant illumination.	87
Figure 50 - Structures des produits de dégradation visibles à l'état de traces dans le spectre RMN du milieu réactionnel.	88
Figure 51 - Voies réactionnelles proposées pour l'obtention des produits de dégradation observés dans le brut réactionnel.	89

Figure 52 - Mécanisme général de dégradation de l'acide formique sur une surface catalytique quelconque proposé par Singh et coll. ¹⁴⁴	89
Figure 53 - Mécanisme d'oxydation du glucose à la surface de l'or.....	91
Figure 54 - Réaction de photo-oxydation du glucose impliquant l'oxygène comme oxydant.	91
Figure 55 - Spectre de transmittance des filtres passe-haut utilisés (330 nm, 370 nm, 435 nm, 570 nm, 830 nm).....	93
Figure 56 – Evolution des cinétiques d'oxydation du glucose en gluconate de sodium en fonction des conditions de filtration de la lumière A.M. 1,5G.	94
Figure 57 – Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour l'oxydation du glucose en gluconate de sodium comparant l'activation par la lumière dans des conditions A.M.1,5G (noir) et l'activation thermique à 40°C dans le noir (rouge).	95
Figure 58 - Influence de l'introduction de piègeurs de radicaux (tBuOH, DABCO ou TEMPO ; 1,38 mmol) sur a) la conversion du glucose et sur b) la sélectivité pour l'oxydation en C-1.	96
Figure 59 - Cinétiques d'oxydation du glucose en gluconate de sodium en utilisant des filtres passe-haut pour a) Au/CeO ₂ -Pr ou b) Au/CeO ₂ -Ph.	104
Figure 60 - Evolution de la puissance lumineuse reçue par le milieu réactionnel en fonction de la longueur d'onde de coupure.	105
Figure 61 – Histogramme rapportant l'évolution de la proportion de chacune des voies d'activation, thermique (orange), catalytique (gris) et photocatalytique (bleu) en fonction du temps d'illumination.	106
Figure 62 - Clichés de microscopie électronique en transmission mettant en évidence la croissance de nanoparticules d'or après réaction d'oxydation du glucose : a) Au/CeO ₂ -Ph avant réaction, b) Au/CeO ₂ -Ph après 10 minutes de réaction sous illumination et c) Au/CeO ₂ -Ph après 10 minutes de réaction dans le noir.	107
Figure 63 - Spectres de réflexion diffuse de Au/CeO ₂ -Ph (noir), Au/CeO ₂ -Ph après 10 minutes de réaction sous illumination (bleu), Au/CeO ₂ -Ph après 10 minutes de réaction dans le noir (rouge) et Au/CeO ₂ -Pr (vert).	108
Figure 64 - Evolution de la conversion et du taux de photocatalyse entre le 1 ^{er} cycle (noir) et le 2 ^{ème} cycle (rouge).	109
Figure 65 - Evolution de la contribution des plages de longueurs d'onde dans la photocatalyse pour différentes durées d'illumination : a) 5 minutes, b) 10 minutes et c) 30 minutes. .	111

Figure 66 - Comparaison entre les spectres de réflexion diffuse de CeO ₂ et Au/CeO ₂ -Ph et les spectres d'émission des LED utilisées (reproduits d'après les données du fournisseur Thorlabs, Inc).....	112
Figure 67 - Cinétiques de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium en utilisant différentes LED.....	113
Figure 68 - Contribution à 10 minutes d'illumination des différentes longueurs d'onde dans la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium.	114
Figure 69 – Evolution du coefficient d'absorption de CeO ₂ en fonction de la longueur d'onde. Courbe translatée pour atteindre 0 cm ⁻¹ à 800 nm.	115
Figure 70 - Diagramme de Jablonski. ^{171,172}	116
Figure 71 - Cartographies 2D d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour des poudres de a) CeO ₂ et b) Au/CeO ₂ -Ph; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission 2 nm. (note : l'échelle en intensité de la figure a) est 10 fois plus grande que celle de la figure b))......	117
Figure 72 - Spectre d'émission à l'état stationnaire de l'eau ultra-pure (noir), du glucose dans l'eau à une concentration de 0,27 mol/L (rouge), de NaOH dans l'eau à une concentration de 0,27 mol/L (vert) et de H ₂ O ₂ dans l'eau à une concentration de 0,37 mol/L (vert). Longueur d'onde d'excitation de 375 nm. Pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission 2 nm. Accumulation du spectre : 3.....	118
Figure 73 – a) Spectres RPE du milieu réactionnel en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante. (•) DMPO-OH ; (+) dégradation du DMPO-OH et b) cinétiques d'apparition et disparition de DMPO-OH (noir, 3509 G) et de la dégradation de DMPO-OH (rouge, 3517 G).....	120
Figure 74 - Spectres RPE de différents milieux réactionnels en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante tracés à a) t = 0 s et b) t = 1313 s.	121
Figure 75 - Spectres RPE d'une solution de H ₂ O ₂ + NaOH + glucose + Au/CeO ₂ -Ph et H ₂ O ₂ + glucose + Au/CeO ₂ -Ph en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante tracés à t = 1313 s.	122
Figure 76 – a) Comparaison des aires sous le pic 3507 – 3513 G correspondant à DMPO-OH et b) comparaison des aires sous le pic 3498 – 3504 G correspondant à la dégradation du DMPO-OH, pour différents mélanges contenant Au/CeO ₂ -Ph, CeO ₂ ou sans photocatalyseur en conditions standards sous illumination.	123

Figure 77 - Spectres RPE du milieu réactionnel en présence du PBN, de Au/CeO ₂ -Ph, CeO ₂ ou sans photocatalyseur, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante et courbe simulée.....	124
Figure 78 - Cinétique d'apparition de l'espèce radicalaire carbonée (3515 G).	124
Figure 79 - Comparaison des aires sous le pic 3508 – 3526 G correspondant au radical carboné présent en solution pour différents mélanges contenant Au/CeO ₂ -Ph, CeO ₂ ou sans photocatalyseur en conditions standards sous illumination.	124
Figure 80 - Spectres RPE du milieu réactionnel contenant du glucose marqué en C-6 ou en C-1 en présence du PBN sous illumination (AM. 1,5G) à température ambiante et courbe simulée.	125
Figure 81 – Spectres RMN ¹³ C pour a) le glucose marqué en C-6, b) le glucose marqué en C-1, c) le glucose non marqué, d) le gluconate de sodium, e) le milieu réactionnel après 10 minutes d'illumination en conditions standards en présence du glucose marqué en C-6 ou f) du glucose marqué en C-1.....	126
Figure 82 - Voies réactionnelles proposées pour la réaction d'oxydation du glucose selon les conditions standards.....	127
Figure 83 - Proposition d'un mécanisme de photo-oxydation du glucose libre à la surface de Au/CeO ₂ -Ph sous illumination standardisée (A.M. 1,5G).....	129
Figure 84 - Représentation schématique possible de la photo-oxydation du glucose en position C-6 à l'interface entre les nanoclusters d'or et le semi-conducteur, et de l'oxydation en C-1 catalysée par les nanoparticules d'or.	133
Figure 85 - Evolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction de la température du milieu réactionnel pour a) 10 minutes et b) 1 heure de réaction.....	134
Figure 86 - Evolution du taux de conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction de la puissance d'illumination.	135
Figure 87 - Photographie de a) CeO ₂ commercial et b) du CeO ₂ noir (b-CeO ₂).	136
Figure 88 – Clichés de microscopie électronique en transmission de b-CeO ₂	137
Figure 89 - Comparaison du diffractogramme des rayons X de b-CeO ₂ (rouge) et de CeO ₂ commercial (noir).....	137
Figure 90 – a) Comparaison du spectre de réflexion diffuse de b-CeO ₂ (rouge) et de CeO ₂ commercial (noir) et b) diagramme de Tauc correspondant.	138

Figure 91 – Comparaison du tracé d'Urbach pour le b-CeO ₂ (rouge) et le CeO ₂ commercial (noir).	138
Figure 92 – Comparaison du spectre d'émission à l'état stationnaire de b-CeO ₂ (rouge) et de CeO ₂ commercial (noir). Excitation : 370 nm, pas : 1 nm, ouverture des fentes : 2 nm. 139	139
Figure 93 - Déclin de fluorescence de a) CeO ₂ commerciale et b) b-CeO ₂ . Excitation : 375 nm à 20MHz, Emission : 440 nm, filtre passe-haut à 395 nm. Energie du laser : 2 mW à 20 MHz. IRF 90 ps sur BaSO ₄	139
Figure 94 – Comparaison entre Au/b-CeO ₂ (rouge) et b-CeO ₂ seul (noir) a) du spectre de réflexion diffuse et b) du diagramme de Tauc correspondant.	141
Figure 95 – Comparaison du diffractogramme des rayons X de Au/b-CeO ₂ (rouge) et b-CeO ₂ (noir).	141
Figure 96 - Cliché de microscopie électronique en transmission de Au/b-CeO ₂	142
Figure 97 – Clichés de microscopie électronique en transmission de a) Fe ₃ O ₄ , b) Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ et c) g-C ₃ N ₄	147
Figure 98 - a) Cliché de microscopie électronique à balayage de BiOCl DF et b) la distribution de taille correspondante.	147
Figure 99 - Diffractogrammes des rayons X sur poudre de a) Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ comparé à CeO ₂ commercial et Fe ₃ O ₄ , b) BiOCl (DF) comparé à BiOCl (OV).....	148
Figure 100 - Motifs présents dans la structure du g-C ₃ N ₄ : a) la triazine et b) l'heptazine. ..	148
Figure 101 - Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de g-C ₃ N ₄ (noir) et du support seul (rouge).	149
Figure 102 – a) Comparaison des spectres de réflexion diffuse pour Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ (rouge), CeO ₂ commercial (noir) et Fe ₃ O ₄ (bleu), et b) diagrammes de Tauc correspondants.	149
Figure 103 – a) Spectres de réflexion diffuse de BiOCl (DF) (noir) et BiOCl (OV) (rouge) et b) diagrammes de Tauc correspondants.....	150
Figure 104 - a) Spectre de réflexion diffuse et b) diagramme de Tauc de g-C ₃ N ₄	151
Figure 105 - Cartographies d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour a) CeO ₂ et b) Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ ; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm. Note : l'intensité est 10 fois inférieure pour Fe ₃ O ₄ /CeO ₂	151

Figure 106 - Proposition de mécanisme de transfert de charges au sein de l'hétérojonction entre Fe_3O_4 et CeO_2	152
Figure 107 - Cartographies d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour a) BiOCl (DF) et b) BiOCl (OV) à l'état solide ; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm.....	152
Figure 108 - Cartographie d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour $\text{g-C}_3\text{N}_4$ à l'état solide ; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm.....	153
Figure 109 - a) Cliché de microscopie électronique en transmission de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ et b) distribution de taille des nanoparticules d'or correspondante.	154
Figure 110 – Comparaison du diffractogramme des rayons X sur poudre de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ (rouge) comparé à Fe_3O_4 (noir).	154
Figure 111 – a) Spectre de réflexion diffuse de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ (rouge) comparé à Fe_3O_4 seul (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.....	155
Figure 112 - Clichés de microscopie électronique en transmission illustrant la présence a) de nanoclusters d'or à la surface de CeO_2 et b) de nanoparticules d'or à la surface de Fe_3O_4 . c) la distribution de taille associée aux nanoclusters.	155
Figure 113 - Diffractogramme des rayons X de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (rouge) comparé à $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (noir).	156
Figure 114 - a) Spectres de réflexion diffuse de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (rouge) et de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ seul (noir), et b) diagrammes de Tauc correspondants.....	156
Figure 115 – a) Cliché de microscopie électronique en transmission de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ et b) Distribution de taille des nanoparticules d'or.....	157
Figure 116 - Diffractogramme des rayons X de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ (rouge) comparé à $\text{g-C}_3\text{N}_4$ seul (noir).	157
Figure 117 – a) Spectre de réflexion diffuse de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ (rouge) comparé à celui de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ seul (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.	158
Figure 118 - Cliché de microscopie électronique en transmission de BiOCl (NP) issu des données envoyées par nos partenaires du NRC au Caire.....	159
Figure 119 – Spectres de réflexion diffuse de BiOCl (DF) (noir), BiOCl (OV) (bleu) et BiOCl (NP) (rouge).	159

Figure 120 - Evolution de la morphologie de BiOCl (NP) sous le faisceau d'électron. Clichés pris à 30 secondes d'intervalle.	160
Figure 121 - Cliché de microscopie électronique en transmission de Au/BiOCl (NP). Les nanoparticules désolidarisées sont mises en évidence par les flèches rouges.	160
Figure 122 – Comparaison du diffractogramme des rayons X sur poudre de Au/BiOCl (NP)(rouge) et BiOCl (NP) (noir).....	161
Figure 123 – a) Spectres de réflexion diffuse de Au/BiOCl (NP) (rouge) et BiOCl (NP) (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.....	161
Figure 124 - Schéma des positions des bandes de valence (BV), des bandes de conduction (BC) et des niveaux de Fermi (E_f) des matériaux utilisés (CeO_2 , BiOCl, g- C_3N_4 et Au). ²⁰¹⁻²⁰⁷	164
Figure 125 - Schéma illustrant le contact entre un semi-conducteur de type p (BiOCl) et un métal (Au) dans le cas où $\Phi_{Au} < \Phi_{BiOCl}$. a) avant contact et b) après contact.	165
Figure 126 - Proposition d'un mécanisme de photo-oxydation du glucose libre à la surface de Au/ CeO_2 -Ph sous illumination standardisée (A.M. 1,5G).....	170
Tableau 1 - Energie de la bande interdite et positions approximatives de la bande de valence et de la bande de conduction (V vs ENH, pH = 0) pour différents oxydes métalliques usuels. ³⁰⁻³³	37
Tableau 2 - Oxydation de divers molécules saccharidiques catalysée par l'or et activée par micro-ondes. Adapté d'après Omri et coll. ⁷⁶	56
Tableau 3 - Influence du type de TiO_2 et du solvant utilisés sur la conversion du glucose et sur la sélectivité pour l'acide gluconique, l'acide glucarique et l'arabitol. Adapté d'après Colmenares et coll. ¹⁵	57
Tableau 4 - Influence du type de support et du solvant utilisés sur la conversion du glucose et sa sélectivité pour l'acide gluconique, l'acide glucarique et l'arabitol. Adapté d'après Colmenares et coll. ¹⁶	57
Tableau 5 - Influence de la concentration en glucose et de la source lumineuse sur la conversion du glucose et la sélectivité en acide gluconique. Adapté d'après Da Via et coll. ¹⁷	58

Tableau 6 - Influence de la nature et de la durée d'exposition sur la conversion du glucose en gluconate de sodium.* conversion obtenue après synthèse, ** conversion obtenue après plusieurs mois de stockage dans le noir à -20 °C.....	79
Tableau 7 - Evolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction des conditions de stockage.	80
Tableau 8 - Influence des conditions de stockage sur les propriétés photocatalytiques de Au/CeO ₂ -Ph. *après synthèse.	85
Tableau 9 – Influence des conditions réactionnelles sur la conversion et la sélectivité pour la réaction d’oxydation du glucose en C1 (C-1 ox.) ou pour la coupure oxydante (Cp. Ox.) – * sans NaOH.	92
Tableau 10 - Données de coupure expérimentales pour chaque filtre passe-haut employé.....	93
Tableau 11 - Oxydation de mono- et oligosaccharides (a) sous illumination ou (b) par chauffage conventionnel (40 °C).	97
Tableau 12 - Puissance mesurée pour chaque LED au courant maximal.	113
Tableau 13 - Temps de vie (τ), fraction en intensité (f(%)) de CeO ₂ commercial et de b-CeO ₂ et facteurs de reliabilité (χ^2) correspondants.	140
Tableau 14 - Influence du solvant sur la conversion du glucose en gluconate de sodium après 1 heure sous illumination et dans le noir sans catalyseur, pour CeO ₂ ou pour Au/CeO ₂ -Ph.	144
Tableau 15 - Conversion et sélectivité de la réaction d’oxydation du glucose après 10 minutes sous illumination (blanc) ou dans le noir (gris) appliqué à différents photocatalyseurs.	163

Introduction générale

La population mondiale ne cesse de croître. En 2019, le nombre d'habitants a atteint 7,7 milliards.¹ En 100 ans, il a presque été multiplié par 5 et le besoin énergétique est en constante augmentation. En 2019, la consommation d'énergie mondiale s'élevait à 163.10³ TWh.² Les ressources fossiles, telles que le gaz naturel, le charbon ou le pétrole, sont les principales sources d'énergie. Elles représentent 80 % de l'énergie totale consommée en 2019 (*Figure 1a*).³

Outre l'appauvrissement des énergies fossiles, la quantité de gaz à effet de serre émanant de la surexploitation de ces ressources est problématique dans le sens où elle contribue grandement au réchauffement climatique. Les émissions de CO₂ issues de la combustion des ressources fossiles ont explosé au cours des 100 dernières années. Entre 1920 et 2019, les rejets de CO₂ dans l'atmosphère ont été multipliés par 10 (*Figure 1b*). Cela a eu pour conséquence une élévation de la température globale de surface, atteignant + 1,2 °C entre 1900 et 2020 et s'accompagnant d'une montée des eaux de 20 cm.⁴

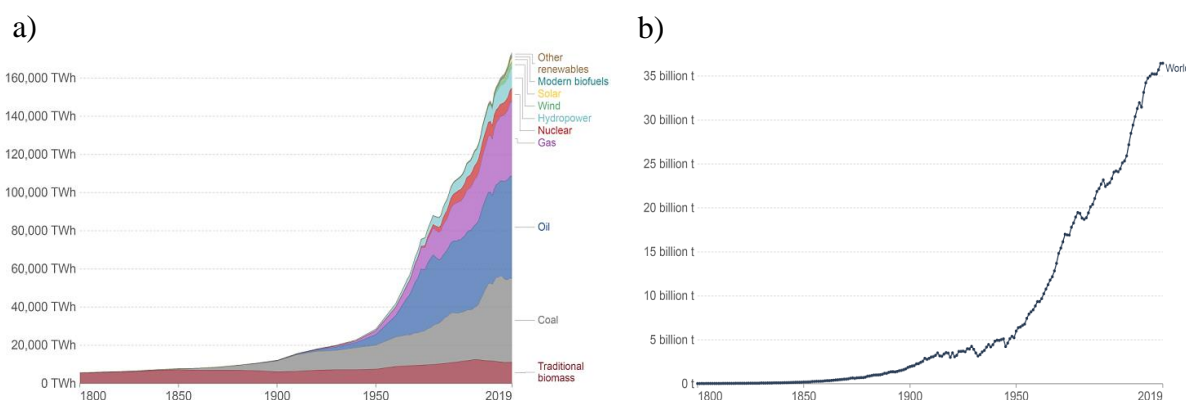


Figure 1 – a) Consommation mondiale de l'énergie primaire selon sa source.³ b) Emissions de CO₂ provenant de la combustion des ressources fossiles pour produire de l'énergie et de l'industrie du ciment.⁵

Dans le contexte environnemental actuel, une politique de décarbonisation a été adoptée en 2012 à l'issue du sommet climatique de Copenhague qui s'est tenu en 2009. Dans ce cadre, la production de molécules biosourcées est d'un grand intérêt dans la mesure où la biomasse est une ressource renouvelable abondante sur Terre.

Les sucres constituent 75 % de la biomasse totale et sont très abondants dans la biomasse non alimentaire.⁶ Ils peuvent être extraits des plantes (cellulose, pectine, hémicellulose etc.) ou être d'origine animale (chitine).⁷ De par leur polyfonctionnalité, ils peuvent conduire à une large gamme de molécules valorisables dans l'industrie cosmétique, pharmaceutique, alimentaire etc.⁸ Toutefois, la transformation des sucres est parfois fastidieuse, et respecter les principes de la chimie verte énoncés par Anastas et Warner en 1998 est souvent difficile.⁹ La glycochimie conventionnelle implique habituellement des synthèses multi-étapes comportant des réactions de protection et de déprotection pour répondre aux problèmes de sélectivité liés à la polyfonctionnalité ; l'emploi de solvants

toxiques est parfois inévitable pour s'affranchir des difficultés liées à la solubilité des réactifs ; certaines transformations nécessitent un apport calorifique élevé pour outrepasser la barrière énergétique de la transformation chimique; des quantités importantes de réactifs, parfois dangereux tels que des acides de Lewis, sont souvent utilisés etc. L'utilisation de procédés respectueux de l'environnement et permettant de réduire la consommation d'énergie est aussi souhaitable que le remplacement des ressources fossiles par des matières renouvelables. Dans cette optique, il est indispensable de développer des transformations rapides, sélectives et plus éco-compatibles.

Ces dernières années, la part de ressources renouvelables dans la production totale d'énergie a augmenté. Elle a atteint $7,4 \cdot 10^3$ TWh en 2020 dont 11 % sont issus de l'énergie solaire.¹⁰ Outre son rôle dans la production d'énergie *via* l'effet photovoltaïque, le soleil, ressource propre, sûre et inépuisable, peut être mis à profit dans d'autres domaines dans le but de réduire la consommation d'énergie issue des ressources fossiles. Un exemple est la photocatalyse. Dernièrement, l'intérêt de la communauté scientifique pour la photocatalyse n'a cessé de croître. Au cours des 20 dernières années, plus de 76 000 références sont parues dans la littérature.

La photocatalyse hétérogène est une technique peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Elle représente une solution idéale aux préoccupations environnementales à condition qu'elle puisse être conduite sous conditions d'illumination réalistes. La photocatalyse trouve principalement des applications dans la purification de l'eau et de l'air ou pour la production de carburants comme l'hydrogène.^{11,12} Plus récemment, la communauté scientifique a découvert que, dans certaines conditions, la photocatalyse pouvait également être employée en chimie fine et notamment en glycochimie où la photo-oxydation sélective et totale de sucres libres peut être atteinte.^{13,14} La photocatalyse est possible dès lors qu'un matériau capable de collecter la lumière du soleil et de la convertir en énergie est employé. Les semi-conducteurs à large bande interdite comme le TiO_2 , le Fe_2O_3 , le CeO_2 , le ZnO ou le WO_3 permettent d'exploiter la partie des ultra-violets. Toutefois, cette portion du spectre solaire est très restreinte puisqu'elle représente seulement 4 % du flux solaire. En outre, utilisés seuls, ces matériaux sont très peu sélectifs en milieu aqueux et tendent à dégrader partiellement ou totalement le substrat.¹⁵⁻¹⁷ Le dépôt de nanoparticules de métaux plasmoniques comme l'or, le cuivre ou l'argent, permet, d'une part, d'améliorer la sélectivité de la réaction, mais aussi d'améliorer les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur par extension de l'absorbance du matériau dans le visible et par amélioration du processus de séparation des charges.

L'utilisation de la photocatalyse pour la modification sélective des sucres libres est très peu rapportée dans la littérature. D'autre part, les mécanismes photo-induits impliqués dans ce type de transformations sont méconnus et souvent controversés. Dans le but d'améliorer les procédures déjà existantes et de développer de nouvelles méthodologies, une attention particulière doit être consacrée à la compréhension des mécanismes photocatalytiques.

Dans ce contexte, ce manuscrit, divisé en 4 chapitres, rapporte mes travaux de thèse portant sur l'étude des mécanismes impliqués dans la réaction de photo-oxydation du glucose sous illumination standardisée A.M. 1,5G à l'aide du photocatalyseur Au/CeO₂ et sur l'exploration de nouveaux matériaux photo-actifs.

Le premier chapitre présente un bref état de l'art portant sur les principes fondamentaux liés à l'utilisation des semi-conducteurs en photocatalyse et sur l'emploi de nanoparticules d'or pour améliorer les propriétés du photocatalyseur. L'oxydation catalytique et photocatalytique des sucres libres sera également détaillée.

Le second chapitre porte sur les travaux préliminaires à l'étude mécanistique approfondie. Nous décrivons le système photocatalytique utilisé tout au long de ce travail et permettant l'étude de la réaction d'oxydation du glucose sous illumination. Deux voies de synthèse de Au/CeO₂, par dépôt-précipitation ou par photodépôt, seront présentées et nous détaillerons les caractérisations associées. Nous discuterons la sélectivité de la réaction de photo-oxydation du glucose et l'influence du changement du piègeur d'électron sur le mécanisme photo-induit.

Le troisième chapitre discute les travaux effectués dans le cadre de l'étude des mécanismes impliqués dans la réaction de photo-oxydation du glucose sous illumination standardisée. Nous mettrons en lumière la compétition existant entre la catalyse de surface et la photocatalyse et nous étudierons l'impact de la taille des nanoparticules d'or sur la contribution photocatalytique. Nous déterminerons la partie du spectre solaire responsable de l'activité photocatalytique, par filtration du spectre incident. La production de radicaux et leur implication dans la réaction de photo-oxydation du glucose sera étudiée par résonance paramagnétique électronique (RPE) sous illumination.

Le dernier chapitre comporte deux études visant à prolonger l'activité photocatalytique de Au/CeO₂ dans le temps, par contrôle de la température du milieu réactionnel ou par création de défauts ponctuels au sein de la bande interdite de CeO₂. Nous étudierons également l'influence du solvant utilisé sur l'efficacité de la réaction de photo-oxydation du glucose. Enfin, nous décrivons la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux (Au/Fe₃O₄, Au/Fe₃O₄/CeO₂, Au/BiOCl, Au/g-C₃N₄) préparés en vue de modifier la sélectivité de la réaction photocatalytique.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale de mes travaux regroupant les résultats les plus pertinents vis-à-vis de l'état de l'art et les points clés issues de mon étude. Des perspectives y sont dressées visant à partager ma réflexion scientifique dans ce domaine.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. La photocatalyse des semi-conducteurs

1. Quelques notions de physique des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs inorganiques, contrairement aux molécules organiques isolées, présentent tellement d'atomes qu'ils ne forment pas d'orbitale moléculaire discrète, mais de larges bandes d'énergie. Dans le cas d'un atome isolé, le modèle quantique (n, l, m) est suffisant pour décrire les niveaux d'énergie de ses électrons. La couche M contient les électrons de valence et la couche K ceux plus fortement liés au noyau de l'atome. Selon la loi de Pauli, chaque niveau peut être occupé par deux électrons se différenciant par le nombre quantique de spin (s) pouvant être positif ou négatif. Selon la méthode de combinaison des orbitales atomiques, le rapprochement dans l'espace de deux atomes identiques engendre un dédoublement des niveaux d'énergie. Dans le cas d'un cristal où N atomes identiques sont séparés par une distance d correspondant au paramètre de maille, les niveaux d'énergie sont divisés en N sous-niveaux très proches. L'énergie qui les sépare est si faible qu'ils sont, dès lors, assimilés à des bandes dont la distribution continue d'énergie s'étend de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie à celle ayant la plus haute énergie (**Figure 2**).

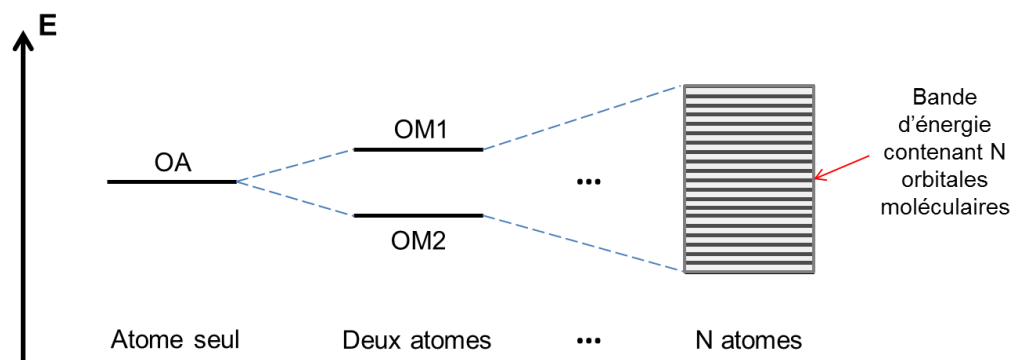


Figure 2 - Représentation de l'origine des bandes d'énergie.

Les électrons d'un atome se distinguent en trois catégories : les électrons de cœur, proches du noyau et qui n'ont pas d'interaction avec les autres atomes environnants, les électrons de valence, situés sur les couches externes et qui permettent la formation de liaisons entre les atomes et enfin les électrons de conduction qui rendent possible, le cas échéant, une circulation de courant électrique au sein de l'atome.

Les matériaux métalliques ne présentent pas une structure de bande car la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, les électrons sont sur des niveaux d'énergie localisés. Pour un matériau isolant, la bande de conduction est vide et l'espace qui la sépare de la bande de valence, appelée bande interdite (E_g), est trop large pour permettre le passage d'électrons même sous l'effet de la température ou de la lumière. Le courant électrique ne peut donc pas circuler. En se plaçant au zéro absolu ($T = 0$ K), les semi-conducteurs se comportent comme des isolants, leur bande de conduction est très peu peuplée, néanmoins leur bande interdite est suffisamment réduite ($< 3kT$, avec k la constante de

Boltzmann et T la température) pour permettre la circulation des charges lors d'une augmentation de la température (*Figure 3*).¹⁸

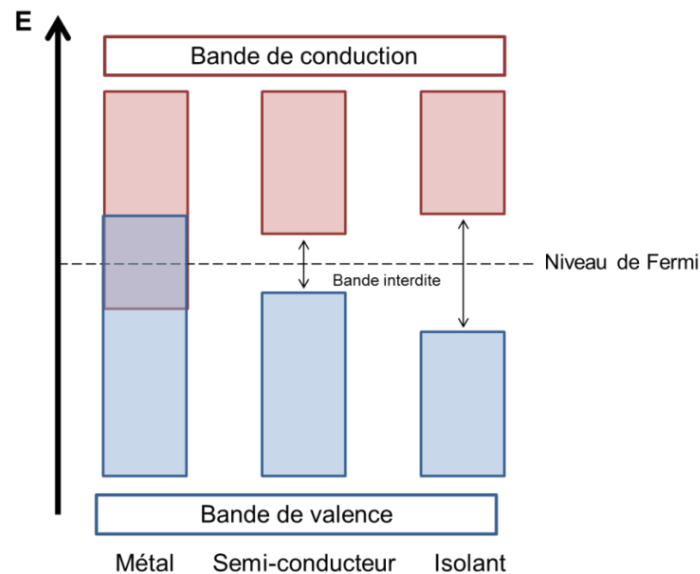


Figure 3 - Représentation de la position relative des bandes pour un métal (gauche), un semi-conducteur (milieu) et un isolant (droite).

Le niveau de Fermi, noté E_f , correspond à l'énergie maximale d'un électron du matériau dans des conditions de température proches du zéro absolu. Dans ces conditions, toutes les bandes d'énergie en-dessous de l'énergie de Fermi sont occupées et toutes celles au-dessus sont vides. Le niveau de Fermi est défini en physique statique comme étant le niveau d'énergie correspondant à la probabilité d'occupation par des électrons de 50%.¹⁸

Un semi-conducteur pur est appelé intrinsèque. Sous l'effet de la température ($T > 0$ K) certains électrons du semi-conducteur peuvent acquérir une énergie suffisante pour passer la barrière entre la bande de valence et la bande de conduction, contribuant ainsi à la conductibilité. Dans ce cas, l'électron se libère de son orbitale occupée laissant derrière lui une lacune électronique appelée plus communément trou d'électron. Cet état de charge séparé est très instable et la lacune électronique tend à s'équilibrer avec un électron voisin, formant alors une nouvelle lacune. Le trou se déplace donc au sein du cristal participant, au même titre que l'électron, à la conduction.

Afin de mieux appréhender les propriétés des semi-conducteurs, la description approfondie de la population des porteurs de charge (électrons et trous) au sein des bandes de valence et de conduction est un préambule nécessaire.

La fonction de Fermi-Dirac, $f(E)$, (*Eq. 1*) permet de déterminer la probabilité de présence d'un électron sur une couche d'énergie E ,¹⁸ notion nécessaire pour identifier le nombre de porteurs dans chacune des bandes d'énergie. Pour un trou la probabilité d'occupation est $1 - f(E)$.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_f)}{kT}\right]} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec k , la constante de Boltzmann, T la température et E_f l'énergie de Fermi assimilée au potentiel chimique pour un semi-conducteur.

A température ambiante, $kT \ll E_g$, le niveau de Fermi peut être approximé selon l'équation (Eq. 2). Pour un semi-conducteur intrinsèque à l'équilibre thermodynamique, le niveau de Fermi est situé très proche du milieu de la bande interdite (Figure 4).¹⁹

$$E_f \cong \frac{E_c + E_v}{2} \quad (\text{Eq. 2})$$

En réalité, les semi-conducteurs intrinsèques sont très peu répandus. Dans des cas concrets, ils sont le plus souvent dopés avec d'autres atomes dont la nature et la concentration sont contrôlées ou alors *via* des défauts ponctuels. Selon la charge, ces derniers peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons. Les atomes introduits viennent substituer certains atomes dans le réseau cristallin du semi-conducteur ou se positionner dans des interstices. Dans le cas d'un semi-conducteur dopé de type n (négatif), l'impureté est donneuse d'électrons. A température ambiante, les électrons excédentaires circulent librement dans le réseau cristallin et la quasi-totalité des atomes dopants sont ionisés.

En se plaçant à l'équilibre thermodynamique et en considérant que tous les atomes donneurs sont ionisés, dans le cas d'un semi-conducteur dopé n, les électrons sont toujours majoritaires et les trous toujours minoritaires. Cet écart de densité s'accroît avec la concentration des atomes dopants. A température ambiante, pour un semi-conducteur dopé n, les dopants ionisés déplacent le niveau de Fermi. Il se rapproche donc de la bande de conduction (Figure 4).¹⁸

Au contraire, pour un semi-conducteur dopé de type p (positif), l'impureté est pauvre en électrons. A température ambiante, les atomes dopants « accepteurs » peuvent récupérer un électron manquant à son voisinage, laissant alors une lacune d'électron.

De la même manière que précédemment, en se plaçant à l'équilibre thermodynamique, dans le cas d'un semi-conducteur dopé p, les trous sont toujours majoritaires vis-à-vis des électrons. A température ambiante, pour un semi-conducteur dopé de type p, le niveau de Fermi se rapproche donc de la bande de valence (Figure 4).¹⁸

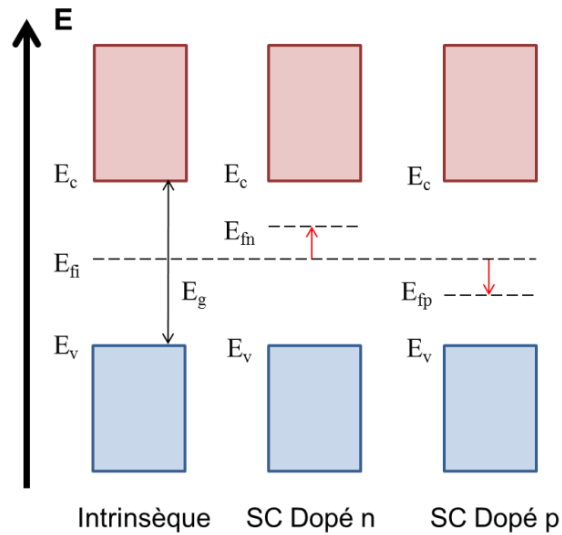


Figure 4 - Représentation de la variation du niveau de Fermi (E_f) pour un semi-conducteur intrinsèque (E_{fi} , gauche), un semi-conducteur dopé n (E_{fm} , milieu) ou un semi-conducteur dopé p (E_{fip} , droite).

2. Electrochimie des semi-conducteurs

Par souci de cohérence avec ces travaux de thèse, dans cette partie nous décrirons l'interface dans le cas d'un semi-conducteur de type n en jonction soit avec un métal soit avec un électrolyte.

A. Jonction semi-conducteur/électrolyte

Quand un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte et que son niveau de Fermi E_f est supérieur au potentiel redox de l'électrolyte E_{redox} , alors il y a formation d'une zone de charge d'espace à la surface du semi-conducteur en conséquence de l'égalisation des énergies (**Figure 5, région I**).

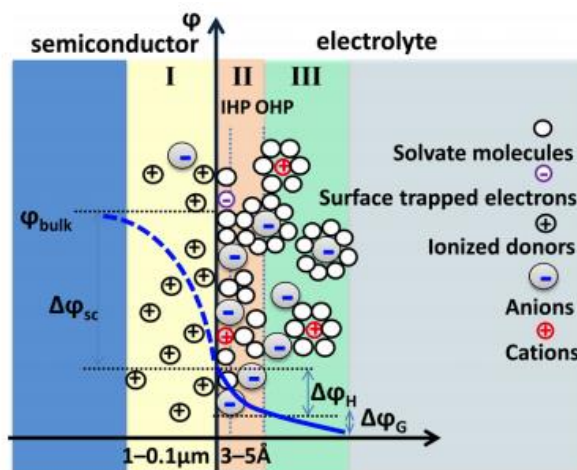


Figure 5 – Structure de la double couche à l'équilibre pour un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte. La courbe bleue (ϕ) décrit le potentiel traversant la double couche et les chutes de potentiel ($\Delta\phi_{sc}$, $\Delta\phi_H$, $\Delta\phi_G$) associées, la zone de charge d'espace (I) à la surface du semi-conducteur, la couche d'Helmholtz (II) et la couche de Gouy (III) du côté de l'électrolyte. Schéma reproduit d'après Ding et coll.²⁰

A circuit ouvert ou lorsque qu'un potentiel positif est appliqué, la zone de charge d'espace est une zone de déplétion où la concentration de porteurs de charge mobiles majoritaires est plus faible que dans le cœur du semi-conducteur. Si le potentiel appliqué est très élevé, la zone de charge d'espace est une zone d'inversion où sont accumulés les porteurs de charge minoritaires.²⁰

L'épaisseur de la zone de charge d'espace W peut être calculée grâce à la relation suivante, avec $\Delta\varphi(SC) = V_{bp} - V$ (**Eq. 3**):²¹

$$W = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon\Delta\varphi(SC)}{eN} \quad (\text{Eq. 3})$$

La distribution de potentiel à l'interface peut être déterminée par résolution de l'équation de Poisson (**Eq. 4**):²¹

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{eN}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (\text{Eq. 4})$$

En utilisant $V(0) = V_{bp}$ et $V(\infty) = V$ en tant que borne de l'intégrale, où V_{bp} et V sont respectivement le potentiel de bande plate correspondant à la barrière énergétique créée par la courbure de bande, et le potentiel du semi-conducteur. ε_0 est la conductivité du vide, ε est la constante diélectrique du semi-conducteur, N est la concentration de donneurs (pour un semi-conducteur de type n) ou d'accepteurs (pour un semi-conducteur de type p) et e est la charge élémentaire.

Du côté de la solution, une couche ionique compacte d'Helmholtz (**Figure 5, région II**) et une couche diffuse de Gouy (**Figure 5, région III**) sont formées par l'accumulation de charges négatives, conséquence de la compensation électrostatique à l'interface ionique. La couche diffuse de Gouy peut être négligée quand la concentration des ions est élevée ($\geq 10^{-2}$ mol/L).²² La chute de potentiel qui survient à l'interface semi-conducteur/électrolyte peut être divisée en trois contributions : $\Delta\varphi_{SC}$, $\Delta\varphi_H$ et $\Delta\varphi_G$ correspondant respectivement à la chute de potentiel dans la zone de charge d'espace, dans la couche d'Helmholtz, et dans celle de Gouy (**Figure 5**). Ce changement de potentiel à l'interface influe sur la courbure de bande et, par conséquent, sur l'énergie de Fermi et la densité de porteurs de charge. Quand la densité d'état de surface du semi-conducteur est faible ($< 10^{12}$ cm⁻²) et que la force ionique de la solution est élevée, la chute de potentiel en solution ($\Delta\varphi_H$ et $\Delta\varphi_G$) est beaucoup plus faible que celle dans le semi-conducteur. En revanche, quand la densité d'état de surface est élevée (10^{13} - 10^{14} cm⁻²), la chute de potentiel au sein du semi-conducteur est dominante.²⁰

Dans le noir à circuit ouvert et dans le cas idéal où la densité d'état de surface n'est pas trop élevée, le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel chimique de l'électrolyte s'équilibrent. L'alignement des potentiels engendre la formation d'une courbure de bande ascendante et d'un champ électrique provenant de la migration des ions vers la surface. Les porteurs de charge minoritaires sont accumulés en surface du semi-conducteur (**Figure 6a**).

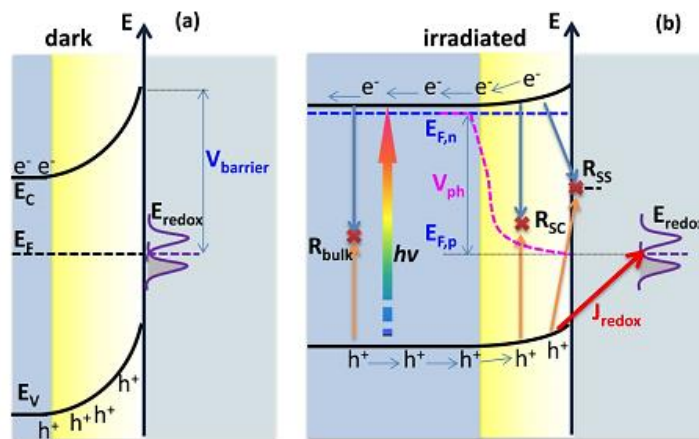


Figure 6 - Profil énergétique d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte a) dans le noir, b) profil énergétique d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte sous illumination. Schéma reproduit d'après Ding et coll.²⁰

Sous illumination, les populations électroniques de la bande de conduction et de la bande de valence ne sont plus en équilibre (**Figure 6b**). La population de porteurs ne peut plus être décrite uniquement par le niveau de Fermi. Hors équilibre, les quasi-niveaux de Fermi sont utilisés pour caractériser d'une part le niveau des électrons ($E_{f,n}$) et d'autre part celui des trous ($E_{f,p}$). La tension photo-électrique à circuit ouvert maximale ($V_{ph,max}$) est déterminée à partir du potentiel de bande plate du semi-conducteur et du potentiel chimique de l'électrolyte. La valeur réelle de tension, théoriquement plus petite que la valeur de bande interdite, détermine la faisabilité de la réaction électrochimique. Par exemple, la tension photo-électrique à circuit ouvert (V_{ph}) doit être supérieure à 1,23 V pour permettre la photo-électrolyse de l'eau.²⁰ Parallèlement, la recombinaison des charges au cœur du semi-conducteur (R_{bulk}), dans la zone de charge d'espace (R_{SC}) ou en surface (R_{SS}) influe sur la concentration de porteurs de charge à l'interface et donc sur la vitesse de la réaction redox provenant du transfert de charge du semi-conducteur vers l'électrolyte. La recombinaison des charges est un processus que l'on souhaite le plus faible possible.

Deskins et coll. ont rapporté une étude par DFT portant sur l'influence de l'accumulation des électrons en surface de TiO_2 (rutile) *via* les défauts de surface sur le transfert de charge entre l'adsorbat et le semi-conducteur.²³ Ils montrent que si l'électronégativité de l'adsorbat est supérieure à celle de TiO_2 , le transfert de charge entre les deux entités a lieu. Martinez et coll. ont étudié par DFT les propriétés d'adsorption de molécules avec des affinités différentes sur un TiO_2 (rutile) stœchiométrique dont la surface avait été préalablement oxydée ou réduite. Les auteurs rapportent que selon la nature de la surface et selon le potentiel redox de l'adsorbat, le transfert d'électron a lieu du semi-conducteur vers l'adsorbat ou inversement.²⁴ Ces deux travaux ouvrent une réflexion intéressante quant à la manière de modifier la réactivité de surface des semi-conducteurs en modulant la concentration, la stabilité et la nature des défauts.

La plupart des réactions photocatalytiques sont réalisées en conditions atmosphériques. Le pH, la présence de H_2O et de O_2 jouent un rôle prépondérant sur la courbure de bande et donc sur la réactivité du semi-conducteur. Dans le cas du dioxygène,

dont l'électronégativité absolue de Mulliken est égale à 6,3 eV, la courbure de bande est ascendante s'il est en contact avec un semi-conducteur donc l'électronégativité est inférieure à 6,3 eV et des électrons peuvent être transférés du semi-conducteur vers l'adsorbat.²³ Concernant H₂O, l'analyse est plus compliquée car ce dernier peut s'adsorber selon deux mécanismes : dissociatif ou non dissociatif ou par un processus mixte.^{11,25} Ils conduisent soit à l'adsorption de molécules chargées négativement à la surface du semi-conducteur, soit à un transfert de charge du semi-conducteur vers H₂O. Schneider et coll., concluent à la formation d'une courbure de bande ascendante en surface de TiO₂ en présence de H₂O et sans illumination.¹¹

Les matériaux déficients en oxygène, tels que TiO₂ ou CeO₂, ont un excès d'électrons en surface, entraînant l'augmentation locale du potentiel et une courbure de bande ascendante. Sous illumination prolongée, les trous s'accumulent en surface et les électrons s'accumulent dans le cœur du matériau, causant l'aplatissement de la bande par déplacement de la bande en surface ou dans le cœur du semi-conducteur.^{11,26,27}

B. Jonction semi-conducteur/métal

Les propriétés de l'interface métal/semi-conducteur sont très proches de celles de la jonction avec un électrolyte, à la différence que la zone de charge d'espace dans le métal est inexistante car le champ électrique ne s'y propage que très peu.

Lorsqu'un métal et un semi-conducteur présentant des niveaux de Fermi différents sont mis en contact, des porteurs de charge libres peuvent être transférés entre le métal et le semi-conducteur jusqu'à ce que leurs niveaux de Fermi soient alignés. A l'équilibre, une double couche d'Helmholtz est formée à l'interface et a pour conséquence l'accumulation de porteurs de charge libres à la surface du semi-conducteur au détriment du cœur, conduisant donc à une zone de charge d'espace (**Figure 7**).²⁸

Le potentiel d'extraction (Φ) est défini par l'énergie nécessaire pour qu'un électron du niveau de Fermi soit extrait du matériau. Si le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n ($E_{f,S}$), est supérieur à celui du métal ($E_{f,M}$), les trous d'électron s'accumulent dans la zone de charge d'espace (déplétion).^{21,28} En revanche, si le niveau de Fermi du semi-conducteur de type n, est inférieur à celui du métal, les électrons s'accumulent dans la zone de charge d'espace (accumulation). L'électro-neutralité est maintenue grâce à l'accumulation de charges négatives pour la zone de déplétion ou positives pour la zone d'accumulation dans le métal.

Le transfert de charges continuels entre le semi-conducteur et le métal crée un champ électrique. Ce dernier est responsable du mouvement (ascendant ou descendant) des bandes d'énergie en surface. A l'interface semi-conducteur/métal, lorsque $E_{F,M} < E_{F,S}$, la courbure de bande est ascendante. En revanche, si $E_{F,M} > E_{F,S}$, la courbure de bande est descendante.²⁸

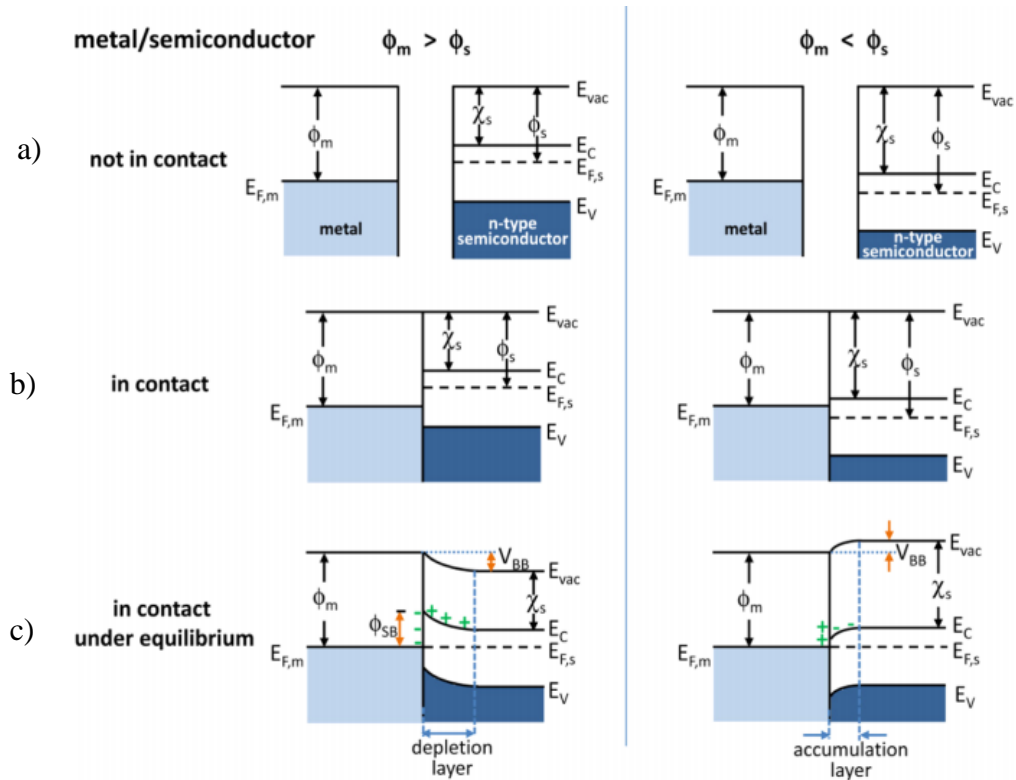


Figure 7 - Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur de type n et d'un métal dans le cas où le potentiel d'extraction du métal (Φ_m) est supérieur à celui du semi-conducteur (Φ_s , gauche) et inversement (droite). a) sans contact, b) en contact et c) à l'équilibre. Schéma reproduit d'après Zhang et coll.²⁸

Le phénomène de courbure de bande et notamment la direction de la courbure influencent grandement la cinétique et la nature des réactions pouvant avoir lieu à la surface des semi-conducteurs. En effet, en modifiant la disponibilité et la quantité de certains porteurs pour un transfert de charge à l'interface, les réactions d'oxydation ou de réduction peuvent être favorisées ou non. Ainsi, une courbure ascendante rendra plus disponibles les trous d'électron (h^+), favorisant les réactions d'oxydation en surface du semi-conducteur, et une courbure descendante privilégiera plutôt les réactions de réduction. Il est donc nécessaire de maîtriser ces paramètres afin de mieux appréhender la réactivité des catalyseurs de type métal supporté sur semi-conducteur. Il semble important de spécifier que la direction de courbure dépend également de l'état de surface du semi-conducteur et de la nature des molécules adsorbées en surface.¹¹

Si le niveau de Fermi du métal est situé entre la bande de conduction et la bande de valence du semi-conducteur, alors il se forme une barrière d'énergie pour les électrons et les trous (barrière de Schottky). L'énergie de cette barrière peut être calculée selon l'équation (Eq. 5), avec Φ_M le potentiel d'extraction du métal et χ_S l'affinité électronique du semi-conducteur de type n :

$$\Phi_B = \Phi_M - \chi_S \quad (\text{Eq. 5})$$

Dans le cas où le potentiel d'extraction du métal est très proche de l'affinité électronique du semi-conducteur, l'énergie de la barrière de Schottky tend vers 0 eV, on parle

alors d'un contact ohmique qui permet la circulation libre des porteurs de charge à l'interface semi-conducteur/métal.

3. Principes fondamentaux de la photocatalyse : l'exemple du TiO₂

A. Généralités sur les oxydes métalliques semi-conducteurs

Les semi-conducteurs peuvent être classés selon la nature et la quantité d'éléments chimiques qui les composent. On distingue deux grandes familles : les semi-conducteurs élémentaires et les semi-conducteurs composites. Les semi-conducteurs élémentaires sont constitués d'un seul élément comme C dans sa forme diamant, Si, α -Sn ou Ge. La couche de valence de ces atomes est à moitié remplie. Les semi-conducteurs composites sont composés de plusieurs éléments chimiques. Ils peuvent être binaires (SiC, CdS, etc.), ternaires (AlGaAs, PbSnTe, etc.), quaternaires (InGaAsN, GaAsSbN, etc.) ou quinaires (GaInNAsSb, etc.).

Certains semi-conducteurs composites ne rentrent pas dans ces catégories, c'est le cas des oxydes métalliques comme TiO₂, CuO, WO₃, CeO₂, SnO₂ etc. Ils présentent une certaine mobilité des porteurs de charge pouvant être expliquée par la présence de défauts ponctuels. Ces défauts conditionnent la nature du semi-conducteur (n ou p), la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Par exemple, des lacunes électroniques anioniques ou la présence de cations en position interstitielle sont donneurs d'électrons et confèrent un caractère n au semi-conducteur. A l'inverse, des lacunes cationiques ou des anions en position interstitielle sont accepteurs d'électrons et résultent en un matériau de type p.

L'activité photocatalytique des oxydes métalliques pour l'oxydation des composés organiques est dépendante de la morphologie, de la taille des particules, de la vitesse de recombinaison des paires électron-trou et de la présence ou non de lacunes d'oxygène.²⁹ Certains oxydes métalliques ont une énergie de bande interdite suffisante pour promouvoir des réactions photochimiques (*Tableau 1*).³⁰⁻³³

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Bande de valence (V vs ENH)	Bande de conduction (V vs ENH)
TiO ₂ (anatase)	3,2	3,1	- 0,1
TiO ₂ (rutile)	3	3	0
SnO ₂	3,8	4,1	0,3
ZnO	3,2	3	- 0,2
WO ₃	2,8	3	0,2
Fe ₂ O ₃	2,2	2,5	0,4
CeO ₂	3	2,5	- 0,4

Tableau 1 - Energie de la bande interdite et positions approximatives de la bande de valence et de la bande de conduction (V vs ENH, pH = 0) pour différents oxydes métalliques usuels.³⁰⁻³³

Le dioxyde de cérium ou cériine (CeO₂) est un semi-conducteur de type n qui possède des propriétés similaires au TiO₂.^{29,34,35} De configuration électronique [Xe] 4f²6s², ses états d'oxydation les plus communs sont Ce (+III) et Ce (+IV).³⁶ Le CeO₂ est inerte, peu coûteux,

non-toxique, résistant à la dégradation chimique ou à la photo-corrosion.³⁵ La transition de la bande interdite se fait de l'une des orbitales 2p de l'atome d'O vers l'une des orbitales 4f du Ce⁴⁺. L'énergie de transition est située entre 2,9 eV et 3,4 eV selon la stœchiométrie.³⁵

Le CeO₂ nanostructuré trouve des applications en catalyse conventionnelle pour l'oxydation du monoxyde de carbone,³⁷ comme capteur d'oxygène,³⁸ dans les piles à combustible solides,³⁹ comme filtre UV,⁴⁰ etc. En effet, la modification de son état d'oxydation de Ce⁴⁺ à Ce³⁺ conduit à une gamme importante de lacunes d'oxygène (CeO_{2-δ} ; 0 ≤ δ ≤ 0,5).^{41,42} Néanmoins, malgré son caractère semi-conducteur, le CeO₂ est peu étudié pour ses propriétés photocatalytiques. Le TiO₂ est celui dont l'utilisation en photocatalyse reste la plus rapportée dans la littérature car il est peu coûteux, stable et très réactif.^{11,30,43} Parmi ses applications, la dégradation des polluants organiques et la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène et d'oxygène sont les plus étudiées.⁴³⁻⁴⁵

Les similarités existant entre CeO₂ et TiO₂ nous permettent d'émettre l'hypothèse que le comportement sous illumination de CeO₂ devrait être proche de celui de TiO₂. Ainsi, pour la partie suivante, nous nous focaliserons sur des études rapportées pour TiO₂ demeurant bien plus approfondies que celle effectuées pour CeO₂.

B. Comportement d'un semi-conducteur sous illumination

Bien que les mécanismes photocatalytiques détaillés soient complexes et parfois controversés dans la littérature, la communauté scientifique s'accorde sur le principe de base à la source de toute réaction photocatalytique réalisée par le biais d'un semi-conducteur, décrit ci-dessous.

i. Génération de porteurs de charge et phénomènes photo-induits

Lorsqu'un semi-conducteur est irradié par un photon dont l'énergie incidente est supérieure à l'énergie de la bande interdite, un électron (e⁻) de la bande de valence est promu vers la bande de conduction, entraînant l'apparition d'un trou d'électron (h⁺), au niveau de la bande de valence (**Figure 8, (1)**). Les porteurs de charge peuvent être impliqués dans plusieurs processus à différentes échelles de temps:

- Ils peuvent subir une thermalisation **(2)** ou alors être piégés dans des niveaux d'énergie plus bas que la bande de conduction ou plus élevés que la bande de valence **(3)**.
- Ils peuvent se recombiner au cœur du semi-conducteur **(4)** ou en surface *via* les pièges **(5)**.
- Après migration **(6)**, ils peuvent être impliqués dans une réaction de réduction **(7)** pour les électrons ou dans une réaction d'oxydation **(8)** pour les trous.

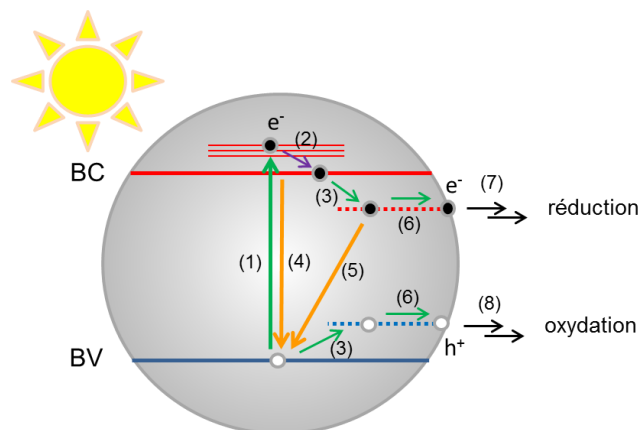


Figure 8 – Evènements photo-induits au sein du semi-conducteur sous illumination : (1) séparation des charges, (2) thermalisation, (3) piégeage, (4) recombinaison bimoléculaire des charges, (5) recombinaison monomoléculaire des charges via des états piégés, (6) transfert des charges en surface, (7) réaction de réduction, (8) réaction d'oxydation.

Avant de réagir avec un quelconque adsorbant, les charges passent par plusieurs processus ultra-rapides de séparation, thermalisation, piégeage, transfert ou recombinaison dont l'étude est difficile puisque nécessitent des techniques de spectroscopie ultra-rapides.⁴⁶ Néanmoins, dans le cas de TiO₂, Schneider et coll. ont regroupé les principaux phénomènes photo-induits pouvant se produire en surface de TiO₂.¹¹ En comparant les vitesses, la thermalisation des charges est un processus qui intervient généralement en premier. Les réactions suivantes sont faites *via* la charge thermalisée d'énergie plus faible qu'initialement et l'excès d'énergie du porteur de charge est principalement libéré sous forme de phonons.

ii. Production et détection de molécules hautement réactives

L'illumination d'un semi-conducteur en milieu aqueux et en aérobie conduit à la formation de dérivés réactifs de l'oxygène (ROS) à partir d'O₂ ou H₂O et par l'intermédiaire d'électrons ou de trous. Les quatre espèces principales sont le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, temps de vie : stable), le radical superoxyde (O₂^{•-}, temps de vie : 5 s à quelques centaines de secondes), le radical hydroxyde (HO[•], temps de vie : 200 μs) et l'oxygène singulet (¹O₂, temps de vie : 2 μs).⁴⁷ La **Figure 9** proposée par Nosaka et coll. résume les processus permettant de produire les ROS en surface d'un photocatalyseur tel que le TiO₂.⁴⁷

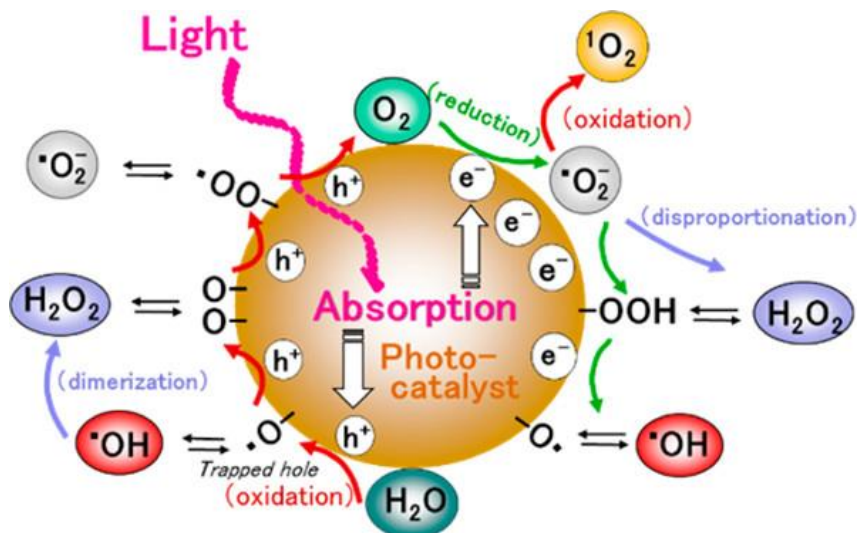


Figure 9 - Génération des ROS en surface d'un photocatalyseur hétérogène par oxydation de H_2O et/ou réduction d' O_2 . Schéma reproduit d'après Nosaka et coll.⁴⁷

Les radicaux $O_2^{\cdot-}$ proviennent soit de l'oxydation de H_2O adsorbé en surface du photocatalyseur ou de la réduction de l'oxygène ambiant par les électrons de la bande de conduction (**Figure 9**). Yamakata et coll. ont étudié par spectroscopie d'absorption transitoire les processus de déclin des électrons promus dans la bande de conduction du TiO_2 (anatase) (**Figure 10**). La diminution d'intensité en présence d'oxygène (piégeur d'électron) confirme le transfert d'électron avec O_2 .⁴⁸

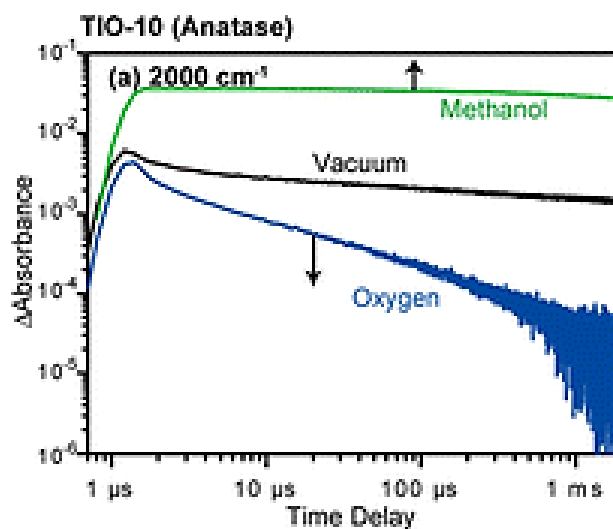
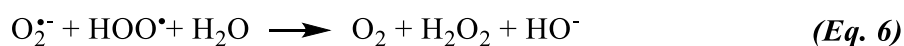


Figure 10 – Variation de l'absorbance de la bande de conduction du TiO_2 (anatase) sous vide, sous 20 Torr d' O_2 ou dans le méthanol, laser pompe (355nm ; 0,5 mJ par pulse) et sondé à 2000 cm^{-1} . Figure reproduite d'après Yamakata et coll.⁴⁸

D'autre part, la production de H_2O_2 au sein du système photocatalytique provient soit de la double réduction de l'oxygène soit de la double oxydation de l'eau (**Figure 9**). La formation de H_2O_2 par l'intermédiaire de $O_2^{\cdot-}$ peut survenir selon deux processus différents : la dismutation de $O_2^{\cdot-}$ selon l'équation **Eq. 6** ou par réduction directe de $\cdot O_2^-$ par transfert de charge *via* la bande de conduction selon l'équation **Eq. 7** :



Wang et coll. ont quant à eux rapporté une évolution de la production de H_2O_2 en fonction du TiO_2 utilisé (anatase, rutile ou P25) tandis que la production de $\text{O}_2^{\cdot-}$ reste constante indépendamment du polymorphe.⁴⁹ H_2O_2 est aussi généré d'une autre manière, probablement par oxydation de H_2O .⁴⁷

La production de H_2O_2 via la double oxydation de H_2O à la bande de valence est un processus pouvant être décrit selon la succession des deux équations ci-dessous (*Eq. 8* et *Eq. 9*) :

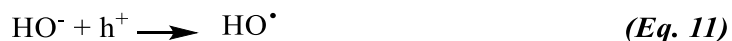


Diesen et coll. ont mesuré la production de H_2O_2 par la méthode Ghormley triiodide en présence ou non d'un piègeur de radicaux HO^{\cdot} , en milieu aérobie et anaérobie. Ces auteurs ont mis en évidence la formation du H_2O_2 soit par recombinaison des HO^{\cdot} issus de l'oxydation de H_2O par transfert de charge *via* la bande de valence, soit par le biais de super-oxydes provenant de la réaction de piégeage des électrons de la bande de conduction par l'oxygène.⁵⁰

Par ailleurs, la production directe de $^1\text{O}_2$ par un transfert d'énergie entre TiO_2 et O_2 est peu efficace dans la mesure où d'autres réactions de transfert entre le semi-conducteur et son environnement peuvent entrer en compétition.⁵¹ Néanmoins, il n'est pas exclu que les conditions réactionnelles puissent modifier la surface de TiO_2 et ainsi permettre la production de $^1\text{O}_2$ par transfert d'énergie, comme montré par Jańczyk et coll..^{47,51} Un processus de transfert de trous à $\text{O}_2^{\cdot-}$ selon l'équation ci-dessous est plus plausible (*Eq. 10*) :



Enfin, les radicaux HO^{\cdot} sont formés soit par réduction de H_2O_2 ou oxydation de H_2O adsorbée en surface de l'oxyde métallique (*Figure 9, Eq. 11*), impliquant au préalable une étape de dissociation de la molécule d'eau.



Les ROS sont fréquemment considérés responsables des réactions de dégradation photo-induites.⁴⁷ La formation de ces espèces au sein du système photocatalytique est souvent suivie pour l'étude des mécanismes. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique très fiable pour l'étude des espèces radicalaires dans les systèmes complexes. Son utilisation est la plus mentionnée dans la littérature pour la détection de $\text{O}_2^{\cdot-}$, $^1\text{O}_2$ et $^{\cdot}\text{OH}$.⁴⁷ Les ROS peuvent être directement détectés en surface du catalyseur grâce aux mesures RPE à basses températures. Carter et coll. ont mesuré par RPE à 130 K la production de $\text{O}_2^{\cdot-}$ sur le TiO_2 Degussa P25. Ils rapportent que cette espèce est formée et stabilisée sur les particules de

l'anatase dans le mélange P25.⁵² Les ROS peuvent également être détectés indirectement grâce à l'utilisation de piègeurs de radicaux tels que le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxyde), dont les propriétés pour le piégeage des espèces radicalaires oxygénées sont très bonnes (**Figure 11**).⁵³

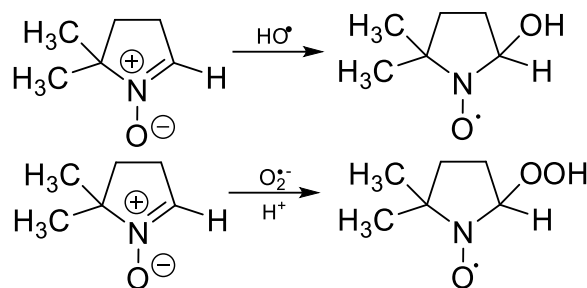


Figure 11 - Réaction de piégeage de HO• et O₂^{•-} par le DMPO.

La détection de O₂^{•-} avec le DMPO est difficile car l'espèce paramagnétique formée a un temps de demi-vie court ($t_{1/2} = 66 \text{ s}^{54}$). En comparaison, d'autres piègeurs de radicaux, présentant de meilleures stabilités peuvent être employés comme le DEPMPO (5-diéthoxyphosphoryl-5-méthyl-1-pyrroline N-oxyde, à pH = 7, $t_{1/2} = 852 \text{ s}^{55}$) ou le BocMPO (5-tert-butoxycarbonyl-5-méthyl-1-pyrroline N-oxyde, à pH = 7, $t_{1/2} = 513 \text{ s}^{55}$). Le HMTP (4-hydroxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine) peut, quant à lui, être utilisé pour la détection de ¹O₂.⁵⁶

D'autres auteurs ont eu recours à des méthodes de détection différentes, telles que l'étude par chimiluminescence après réaction du ROS avec des molécules organiques comme le luminol pour O₂^{•-}^{47,57} ou pour H₂O₂⁵⁸, ou le MCLA (6-(4-méthoxyphényl)-2-méthyl-3,7-dihydroimidazo-[1,2-a]pyrazin-3-one hydrochloride pour O₂^{•-}⁵⁸. Le H₂O₂ en surface de TiO₂ peut être détecté par spectroscopie infrarouge.⁵⁹

iii. Limites de l'utilisation des semi-conducteurs en photocatalyse

La recombinaison rapide des charges est un élément important limitant les performances photocatalytiques des semi-conducteurs, tels que TiO₂. Pour TiO₂, Hoffman et coll. estiment que la vitesse de recombinaison radiative est comprise entre 10 et 100 nanosecondes pour la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou piégé ou d'un trou de la bande de valence avec un électron piégé.⁶⁰

La recombinaison des charges peut se faire selon deux processus : radiatif ou non-radiatif.^{11,46} Le processus non-radiatif s'accompagne d'une production de chaleur avec l'émission de plusieurs phonons. A l'inverse, le processus radiatif s'accompagne de l'émission d'un photon. La recombinaison bimoléculaire des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence est une transition indirecte dans le TiO₂, ce qui produit très peu d'émission. En revanche, la recombinaison monomoléculaire, c'est à dire des charges piégées est une transition permise émettant de la lumière et dont l'intensité dépend de la densité de défauts. Knorr et coll. rapportent que la photoluminescence totale mesurée sur le TiO₂ (anatase) est en réalité divisée en plusieurs contributions. Les auteurs estiment que les électrons sont piégés dans des niveaux d'énergie compris entre 0,7 et 1,6 eV

en dessous de la bande de conduction et que les trous piégés peuvent se situer entre 1,8 et 2,5 eV au-dessus de la bande de valence.⁶¹ Il est généralement admis que pour TiO₂ la recombinaison des charges se fait principalement *via* des processus non-radiatifs. Leytnar et Hupp ont d'ailleurs montré que 60% des paires électron/trou dans le TiO₂ recombinent en 30 ns en libérant 154 kJ/mol sous forme de chaleur.⁶²

L'activation optique des oxydes métalliques semi-conducteurs n'est possible que si les photons incidents sont d'énergie supérieure à la valeur de la bande interdite. Ces valeurs, rapportées en page 10, se trouvent dans le domaine des ultra-violets (UV) qui ne représente que 4 % du spectre solaire. En photocatalyse, les semi-conducteurs sont généralement peu sélectifs en milieu aqueux. Cette particularité peut être attribuée au fait que la bande de valence de certains semi-conducteurs possède un fort pouvoir oxydant, comme par exemple le TiO₂, ($E_{BV} \approx 2,7 \text{ V vs ENH à pH} = 7$).⁶³

Si la paire électron-trou est stabilisée suffisamment longtemps, les porteurs de charge peuvent participer à la conversion des molécules adsorbées soit par transfert de charge ou par transfert d'énergie. L'ajout de piègeurs adéquats comme par exemple le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène peut contribuer à améliorer l'état séparé des porteurs de charge.^{13,46,64} Des modifications du photocatalyseur telles que l'incorporation d'éléments dopants,⁶⁵ le greffage de pigments photosensibles⁶⁶ ou le dépôt de nanoparticules de métaux nobles^{13,14,28} sont d'autres procédés permettant l'amélioration des propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs. Ces approches permettent d'une part d'étendre l'absorbance du matériau au domaine visible (400-800 nm) et d'autre part, d'améliorer l'état de charge séparé.

L'activité catalytique des nanoparticules d'or supportées pour les réactions d'oxydation de molécules organiques telles que les alcools,⁶⁷⁻⁷¹ le monoxyde de carbone^{72,73} ou les sucres⁷⁴⁻⁷⁷ a largement été étudiée dans la littérature. Outre leurs excellentes propriétés électrocatalytiques, leurs propriétés optiques en font aussi d'excellents candidats pour la photocatalyse, ce qui est au centre de ce travail de thèse.

4. Méthode de dépôt de nanoparticules d'or à la surface des semi-conducteurs

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or étaient déjà utilisées il y a plusieurs siècles. L'exemple le plus connu est celui de la coupe de Lycurgue, exposée au British Museum de Londres.⁷⁸ Cet objet, datant du IV^{ème} siècle après Jésus-Christ est fait de verre et d'argent. Sa particularité est qu'elle change de couleur en fonction de la lumière d'exposition. En réflexion, la coupe apparaît verte et opaque, alors qu'en transmission, elle apparaît rouge foncé. Cette propriété résulte de la présence de nanoparticules d'or parfaitement dispersées possiblement alliées à des nanoparticules d'argent dans le verre composant la coupe. Dans les années 90, Barber et coll. ont montré que la taille des nanoparticules d'or se situait aux alentours de 70 nm.⁷⁹ En 1857, Faraday a préparé des solutions colloïdales de nanoparticules d'or et a rapporté que la couleur des solutions était reliée à la taille des particules.⁸⁰

Les nanoparticules peuvent être composées de 3 à 10⁷ atomes.⁸¹ Leur taille réduite leur confère des propriétés particulières qui s'apparentent à un intermédiaire entre celles des

molécules isolées et celles des matériaux massifs. Pour des nanoparticules métalliques (Au, Ag, Cu, Pt etc.) dont la taille est supérieure à 2 nm, une bande plasmonique de surface est observée en absorption sur un spectre UV-visible.⁸² Ceci s'apparente à la théorie de Mie, élaborée par Gustav Mie pour des solutions colloïdales de nanoparticules d'or en 1908.⁸³ Cette théorie s'applique aux particules de 2 nm à 1 mm et rend compte du comportement optique de particules sphériques interagissant avec une onde lumineuse incidente. En dessous de cette tranche, la bande plasmonique n'est pas observée en raison du faible nombre de charges libres dans la nanoparticule.

Parmi les métaux, l'or, le cuivre et l'argent sont les plus étudiés pour leur propriété plasmonique car ils présentent une bande très marquée. L'intensité de cette bande plasmonique dépend de plusieurs facteurs : le milieu environnant, la taille, la forme, la monodispersité et le ligand/support stabilisant les nanoparticules.⁸²

A. Méthodes de dépôt de nanoparticules d'or sur semi-conducteur

Haruta et coll. sont les premiers à rapporter, en 1989, le dépôt de nanoparticules d'or sur des oxydes métalliques pour la réaction d'oxydation du CO à basse température.⁸⁴ Le dépôt de nanoparticules d'or sur un support permet de ralentir l'agrégation des nanoparticules et ainsi de prolonger l'efficacité du catalyseur, parfois sujet à la désactivation. Il existe plusieurs méthodes de dépôt de nanoparticules d'or. La méthode de l'imprégnation conduit à la formation de nanoparticules de métal agrégées dont la taille peut excéder 30 nm.^{85,86} En revanche, le dépôt par co-précipitation permet l'obtention de nanoparticules bien dispersées et dont la taille n'excède pas 10 nm. Toutefois, cette méthode nécessite l'emploi de dihydrogène pour la réduction de l' Au^{3+} en Au^0 .⁸⁴ La méthode de dépôt-précipitation est la plus simple à mettre en œuvre. Elle est applicable à une large variété de support (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 etc.). Elle conduit à la formation de nanoparticules bien dispersées et dont la taille est comprise entre 2 et 10 nm.⁸⁶ La photoréduction de sels d'or en surface de semi-conducteurs est aussi une méthode très rapportée dans la littérature.^{87,88} Elle permet de s'affranchir de l'étape de calcination pouvant conduire à l'agrégation des nanoparticules d'or ou du semi-conducteur. La taille des nanoparticules peut être ajustée en modifiant les paramètres de synthèse.

Le dépôt-précipitation et la photoréduction (ou photodépôt) sont les deux méthodes employées dans ces travaux de thèse. Nous rapportons ci-dessous, quelques précisions mécanistiques.

i. Méthode de dépôt-précipitation

La procédure générale est la suivante : une solution aqueuse d' Au^{3+} , (généralement de concentration 10^{-3} mol/L), est préparée et le pH est ajusté souvent entre 6 et 10. Le milieu est chauffé entre 50 et 90°C et mis en contact avec l'oxyde métallique. Après 1 à 2 heures sous agitation vigoureuse, le solide est filtré, lavé, séché et calciné.^{13,76,86}

La forme du complexe d'or utilisé en solution (HAuCl_4) dépend des conditions de pH, de la température et de la concentration initiale. Pour des concentrations variant entre 0,005

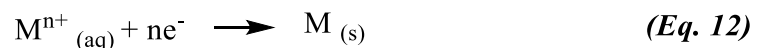
mol/L et 0,04 mol/L, en solution basique et en chauffant entre 75 et 100°C, $[\text{AuCl}_4]^-$ est partiellement hydrolysé en un mélange entre $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$ et $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$. Pour des températures supérieures, l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ prédomine. A pH acide et en chauffant, les groupements OH^- sont remplacés par les Cl^- , conduisant à la transformation de $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ en $[\text{AuCl}_4]^-$.⁸⁹ La forme $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ est souvent désignée comme étant l'espèce déposée en surface de l'oxyde métallique.^{90,91} L'adsorption du complexe d'or est maximale au pH proche du point de charge nulle du support.

Tsukamoto et coll. ont rapporté que la taille de leurs nanoparticules augmentait linéairement en fonction de la quantité d'or introduite en début de réaction (2,4 nm à 7,8 nm pour 0,5 wt % à 5 wt %).⁹² La température de calcination influe également sur la taille des nanoparticules d'or, lors d'une augmentation de température, les nanoparticules grossissent et, dans le cas du TiO_2 Degussa P25, elles ont tendance à s'agglomérer aux interfaces entre le rutile et l'anatase.^{92,93} Enfin, le pH de la solution de HAuCl_4 peut aussi avoir une influence sur la taille des nanoparticules d'or, une augmentation du pH pour une même température de calcination conduit à une diminution de taille.¹⁷

ii. Méthode de dépôt photo-assisté

Le dépôt de nanoparticules d'or sur un oxyde métallique par photoréduction est une méthode attractive car la simple illumination permet l'obtention de nanoparticules dont la taille, l'orientation des cristaux en surface du semi-conducteur et l'état d'oxydation peuvent potentiellement être contrôlés.

Cette méthode est basée sur une réaction de transfert de charge induite par la lumière entre le semi-conducteur et le précurseur métallique, selon l'équation suivante (*Eq. 12*) :



Le photodépôt est possible si les quatre conditions suivantes sont satisfaites :⁸⁸

- Le potentiel redox du couple M^{n+}/M doit se positionner entre la bande de valence et la bande de conduction de l'oxyde métallique,
- L'énergie de la lumière incidente doit excéder l'énergie de bande interdite du semi-conducteur,
- La séparation et la migration des charges doit être favorisée dans le semi-conducteur,
- Le semi-conducteur doit comprendre suffisamment de sites actifs.

Les propriétés des photocatalyseurs métal/semi-conducteur obtenus par photodépôt peuvent être contrôlées en adaptant les conditions de préparation. L'étude de l'influence des paramètres pour le dépôt de platine en surface de TiO_2 est l'exemple le plus rapporté dans la littérature.⁸⁸ Le pH, la présence d'un agent sacrificiel, la température, la présence ou non d'oxygène sont des paramètres clefs pour la préparation de photocatalyseurs performants.

Dans le cas du photodépôt de nanoparticules d'or sur TiO_2 , Iliev et coll. ont étudié l'influence du pH (pH = 3, 5, 7 ou 9) sur la taille des nanoparticules. La photoréduction se fait

en présence de méthanol utilisé comme agent sacrificiel (méthanol/précurseur d'or, 500 mol : 1 mol) et sous illumination UV-C (4 W). Ils montrent que la taille des nanoparticules diminue lorsque le pH augmente, 18 nm à pH = 3 contre 4 nm à pH = 9, sans influence sur l'état d'oxydation de l'or.⁹⁴

Wu et Tseng se sont intéressés à l'incidence de la concentration en H_{AuCl}₄ et du temps d'illumination sur la taille des nanoparticules. Ils montrent qu'une faible concentration en acide chloraurique (10⁻⁵ mol/L) et un temps d'illumination court de 30 minutes favorisent la formation de petites nanoparticules et une amélioration des propriétés de Au/ZnO pour la photo-dégradation de l'hélianthine (méthylorange, MO).⁹⁵

Par ailleurs, Wu et coll. ont rapporté que la quantité d'or déposé en surface du ZnO pouvait être contrôlée en faisant varier la concentration de H_{AuCl}₄ et le temps d'illumination. Dans cette étude, l'allongement de la durée d'illumination permet de modifier les sites de dépôt de nanoparticules d'or. Pour 30 minutes d'illumination les nanoparticules d'or recouvrent aléatoirement la pointe de nano bâtonnets de ZnO, en prolongeant l'illumination à 3h, ils observent la migration et l'agglomération des nanoparticules d'or sur la pointe de ZnO et la formation d'une boule.⁹⁶

B. Propriétés physiques des nanoparticules d'or supportées

Les nanoparticules de métaux nobles disposent de propriétés physiques différentes de celles du métal en son état massif. Le phénomène de résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) correspond à une oscillation globale des charges contenues au sein d'une nanoparticule métallique sphérique.⁹⁷ En d'autres termes, le LSPR a lieu lorsqu'une onde électromagnétique entre en résonance avec une nanoparticule de métal noble, le champ électromagnétique de l'onde lumineuse engendre une oscillation collective des électrons de surface conducteurs de la nanoparticule à la même fréquence que la lumière (**Figure 12**). Cette interaction lumière-matière donne lieu à des propriétés optiques très particulières qui dépendent de la taille et de la forme de la nanoparticule.

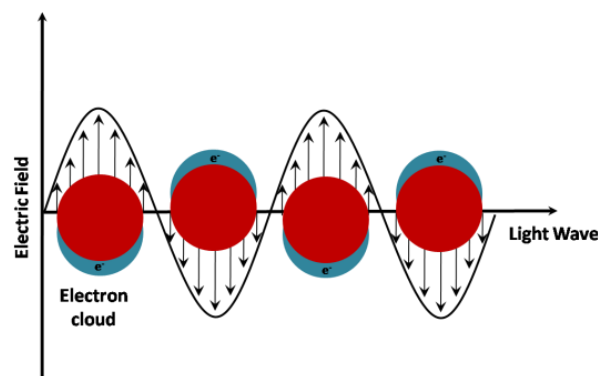


Figure 12 - Formation d'un plasmon de surface localisé en surface d'une nanoparticule de métal. Schéma reproduit à partir de <https://www.nanovexbiotech.com/gold-nanoparticle-sensing/>.⁹⁸

La propriété de conduction des métaux confère une intensité importante à l'oscillation plasmonique. C'est d'ailleurs l'interaction la plus énergétique connue entre la lumière et la

matière.⁹⁹ Ce plasmon présente une fréquence différente de celle d'un plasmon du même métal qui ne résonne pas (eg. 525 nm pour une nanoparticule d'or de taille inférieure à 100 nm, contre 130 nm pour une particule d'or massive.⁹⁹

Par ailleurs, la cinétique de transfert des charges au sein du système Au/semi-conducteur est généralement étudiée par spectroscopie de fluorescence résolue en temps ou par des mesures pompe-sonde en spectroscopie d'absorption transitoire. Shang et coll. ont étudié l'impact du dépôt de nanoparticules d'or sur la photoluminescence de CeO₂.¹⁰⁰ Les auteurs rapportent que la photoluminescence de CeO₂ située aux alentours de 550 nm est liée aux transitions électroniques indirectes entre les électrons piégés avec les trous de la bande de valence (**Figure 13a**). Ils attribuent la diminution de photoluminescence lors de l'ajout des nanoparticules d'or à une diminution de la recombinaison des charges. Les courbes de déclin de photoluminescence donnent des informations sur le temps de vie des porteurs de charge et sur les possibles transferts de charges à l'interface (**Figure 13b**). Les courbes expérimentales comprennent trois composantes. Pour Au/CeO₂, le déclin est plus lent aux temps courts ($\tau_1 = 1,75$ ns, $\tau_2 = 8,09$ ns contre $\tau_1 = 1,61$ ns, $\tau_2 = 7,46$ ns pour CeO₂), les auteurs attribuent ce phénomène à la recombinaison directe des charges. La dernière composante, attribuée à la recombinaison des charges piégées dans CeO₂, représente 53,86 % du déclin pour Au/CeO₂ (contre 46,00 % pour CeO₂ seul). Les auteurs émettent l'hypothèse que les temps de vie des porteurs de charge sont allongés grâce à une synergie entre les lacunes d'oxygène dans CeO₂ et les nanoparticules d'or ralentissant ainsi la recombinaison des charges.¹⁰⁰

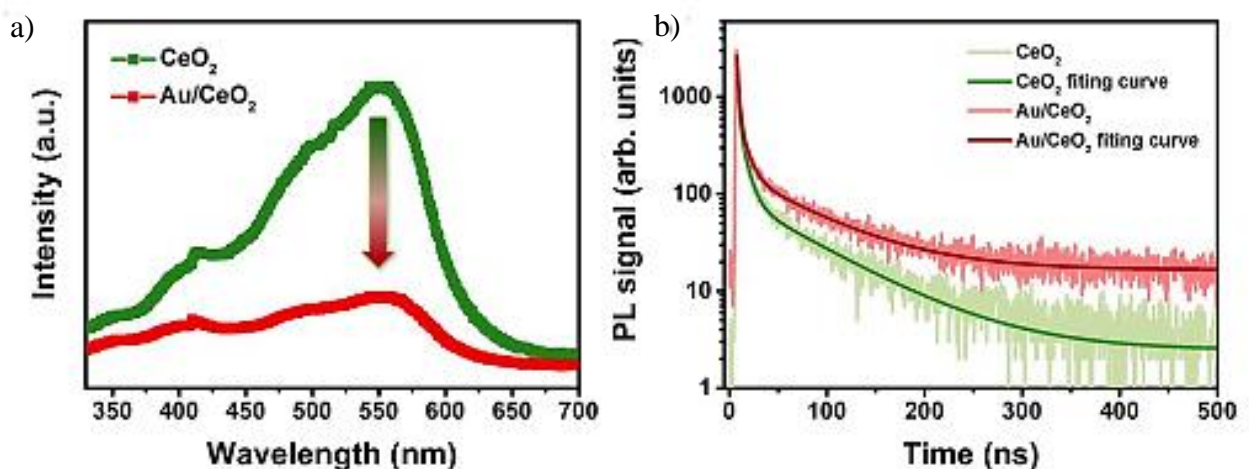


Figure 13 – a) Spectres de photoluminescence de CeO₂ et Au/CeO₂ et b) courbes de déclin de photoluminescence associées. Les auteurs ne rapportent pas les conditions d'excitation et d'émission. Figures reproduites d'après Shang et coll.¹⁰⁰

Jiang et coll. ont mesuré l'évolution de la photoluminescence de CeO₂ en fonction de la quantité d'or déposée sur la surface du matériau.¹⁰¹ L'émission large de CeO₂ est attribuée à la recombinaison *via* les pièges créés par les lacunes d'oxygène au sein du semi-conducteur.¹⁰² Le signal de photoluminescence décroît avec la quantité d'or déposée sur CeO₂ en raison d'une meilleure séparation des charges par délocalisation des électrons de CeO₂ vers

Au. (**Figure 14a**). Néanmoins, le déclin de fluorescence du CeO₂ n'est pas modifié par la présence de nanoparticules d'or (**Figure 14b**).

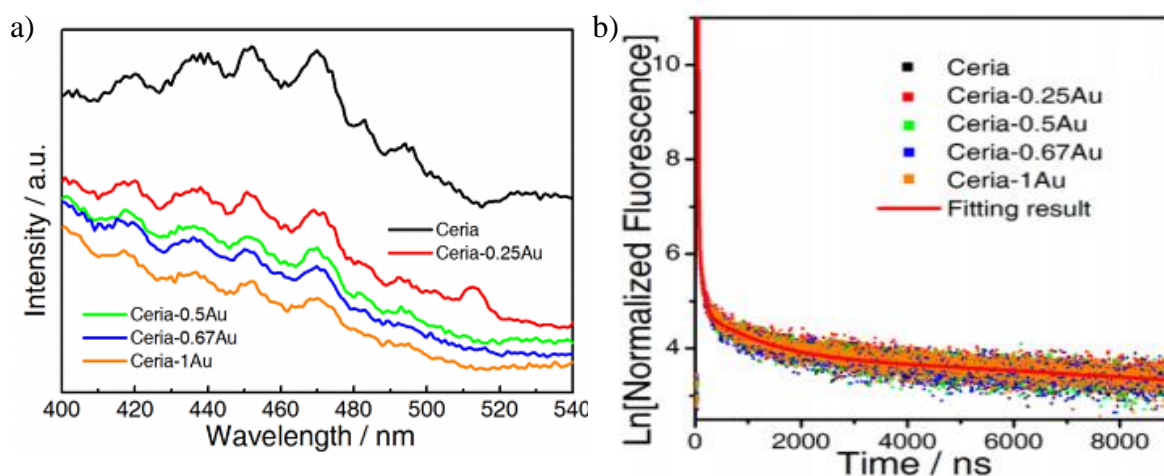


Figure 14 – a) Spectres de photoluminescence de Au/CeO₂ enregistrés à température ambiante, excitation à 340 nm, en fonction de la quantité d'or déposée (0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,67 et 1 % en masse) sur le semi-conducteur et b) courbes de déclin de fluorescence résolue en temps pour différents matériaux. (échelle de temps : 0 - 9000 ns excitation 340 nm, détection 470 nm). Figures reproduites d'après Jiang et coll.¹⁰¹

Malgré les résultats de photoluminescence à l'état stationnaire suggérant que le processus de recombinaison des charges est ralenti en présence d'or, les auteurs concluent que l'or ne contribue pas à prolonger le temps de vie des espèces excitées. Le rôle de l'or dans la réaction de photo-oxydation du propylène ne résulte pas uniquement d'une amélioration de la séparation des charges. Ces résultats ouvrent la réflexion sur les propriétés catalytiques de l'or pouvant intervenir dans la réaction de photocatalyse en plus de leur capacité à améliorer la séparation des charges. Cet aspect sera abordé plus en détail dans la dernière partie de l'état de l'art.

C. Propriétés physiques des nanoclusters d'or supportés

La frontière entre nanoparticules et nanoclusters est définie par la taille. Les nanoparticules ont généralement une taille supérieure à 2-3 nm et jusqu'à 100 nm. Les nanoclusters, quant à eux, sont des particules composées de quelques atomes à une centaine d'atomes d'or conduisant à une taille généralement inférieure à 2-3 nm.^{103,104} La frontière exacte entre nanoparticules et nanoclusters est définie par leurs propriétés optiques qui sont différentes.

Les méthodes de synthèse de nanoclusters d'or reposent la plupart du temps sur l'addition de ligands formant une monocouche en surface et permettant de stabiliser le cluster afin de prévenir son agrégation. Parmi eux, les thiols, les amines ou les phosphines sont les plus utilisés.¹⁰³ La réaction de Brust est la référence dans le domaine de la préparation de nanoparticules d'or encapsulées par des molécules organiques. Elle fait office de base de recherche pour l'amélioration des synthèses de nanoclusters encapsulés.^{105,106} Elle consiste en la préparation de nanoparticules d'or monodisperses (1 à 3 nm) dans un mélange eau/toluène. Elles sont stabilisées par une monocouche de glutathion.^{104,107} Cependant, le ligand peut

considérablement modifier les propriétés physique et chimique du cluster.¹⁰⁸ Dans le cadre d'études mécanistiques, il paraît important de développer des techniques de synthèse permettant d'exploiter les propriétés des nanoclusters d'or seuls.

Grâce à leur taille très réduite proche de la longueur d'onde de Fermi d'un électron (0,5 nm pour l'or et l'argent), les nanoclusters possèdent des propriétés qui s'apparentent à celles de molécules isolées.^{103,109,110} Contrairement aux nanoparticules d'or dont les propriétés sont dominées par la résonance des plasmons de surface, les nanoclusters d'or présentent, quant à eux, des niveaux électroniques discrets. Les propriétés particulières des nanoclusters ont nourri différentes études spectroscopiques visant à comprendre leurs propriétés photodynamiques. L'effet de la taille des clusters sur le comportement optique des particules a particulièrement attiré l'attention des chercheurs.

Comme précédemment discuté, les propriétés optiques des nanoparticules d'or sont régies par la résonance localisée des plasmons de surface. De la même manière que pour l'or massif, elles peuvent être décrites par la théorie de Mie. La différence entre nanoparticules et nanoclusters est indiquée dans la **Figure 15** où la courbe d'absorbance calculée à partir de la théorie de Mie pour un nanocluster de 25 atomes est comparée aux courbes d'absorbance de nanoparticules d'or dont le nombre d'atomes varie de 25 à 2406.¹¹¹ Le plasmon de surface est observable uniquement pour la plus grosse nanoparticule. Un nanocluster de 25 atomes d'or ne présente pas d'absorbance à 520 nm, contrairement à ce que prédisait la courbe simulée. Ceci démontre que dans le cas des nanoclusters, la théorie de Mie n'est plus applicable, il convient d'utiliser un autre modèle d'approximation qu'est le modèle de l'électron libre.

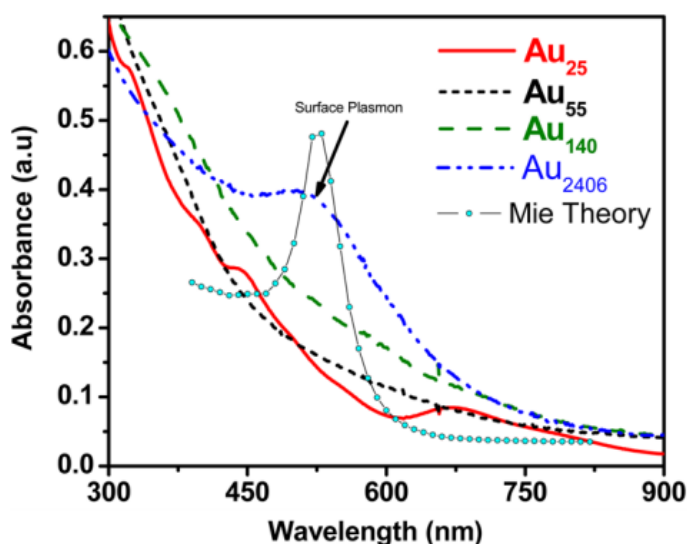


Figure 15 – Evolution des spectres d'absorbance pour des nanoclusters d'or encapsulés de tailles différentes et spectre d'absorbance simulé selon le modèle de Mie pour Au₂₅. Figure reproduite d'après Yau et coll.¹¹¹

Yau et coll. ont mesuré la fluorescence de nanoclusters encapsulés par une monocouche de dendrimères poly(amidoamine).¹¹¹ Deux contributions sont mises en évidence par le spectre de photoluminescence : la première dans le visible (**I**) est attribuée à une transition similaire à une HOMO-LUMO + 1, impliquant la recombinaison directe d'un

électron de la couche Sn, assimilée à la bande B avec un trou de l'état fondamental, et une seconde dans le proche IR (2) attribuée à la recombinaison des électrons provenant de la bande S1, assimilée à la bande A, et transférés vers des états de surface, avec des trous peuplant l'état fondamental S0 (**Figure 16**).

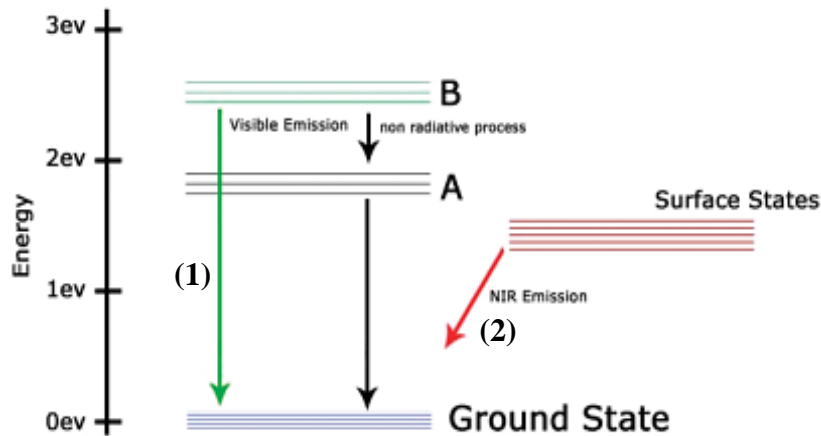


Figure 16 - Diagramme d'énergie illustrant les voies de désexcitation des nanoclusters d'or encapsulés. Schéma reproduit d'après Yau et coll.¹¹¹

La recombinaison directe impliquant un électron de la couche A avec un trou de l'état fondamental est presque exclusivement non-radiatif et n'est pas détectable par spectroscopie de fluorescence.

Dans le cas de l'émission dans le visible, le temps de vie de l'espèce excitée, mesuré par spectroscopie d'up-conversion est proche de 250 fs pour Au₅₅ (**Figure 17**). Le temps de vie pour des nanoclusters plus gros est plus court, se juxtaposant presque avec la réponse instrumentale (IRF ~ 200 fs).

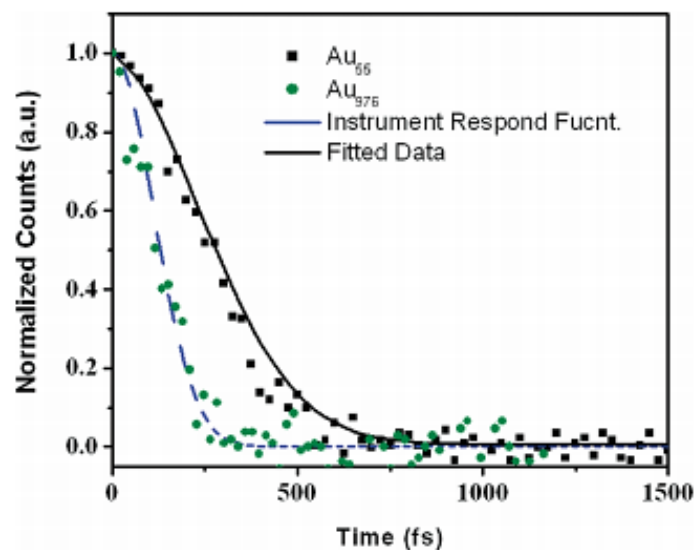


Figure 17 – Déclins de fluorescence mesurés par up-conversion d'un nanocluster (Au₅₅) et d'une nanoparticule d'or (Au₉₇₆) Excitation 390 nm, détection 500 nm. Figure reproduite d'après Yau et coll.¹¹¹

Les nanoclusters ont toujours des temps de vie d'états excités plus longs que ceux liés aux nanoparticules. Dans le cas d'une nanoparticule d'or, les trous de la bande *d* sont rapidement comblés par les électrons de la bande *sp*. Dans le cas d'un nanocluster d'or, le processus de relaxation est plus lent en raison de tension dans des niveaux d'énergie discrets.

II. Oxydation des sucres

Les sucres sont répartis en plusieurs familles : les monosaccharides (*e.g.* glucose, galactose), les oligosaccharides (oligomères composés de 2 à 20 monosaccharides tels que le lactose, le maltose etc.) et les polysaccharides (*e.g.* cellulose, amidon, constitués de plus de 20 unités). Les monosaccharides sont nommés selon la position et la nature du groupement carbonyle, la longueur de la chaîne carbonée et leur chiralité. Si le groupement carbonyle est un aldéhyde, on parle alors d'aldose. Dans le cas où il s'agit d'une cétone, on parle alors de cétose. Par exemple, le glucose est un ose de la famille des aldohexoses car sa chaîne carbonée présente 6 carbones et un aldéhyde.

Les saccharides libres peuvent se présenter sous plusieurs formes en solution (linéaire ou cycliques) qui sont en équilibre les unes avec les autres. C'est l'équilibre mutarotationnel (**Figure 18**).

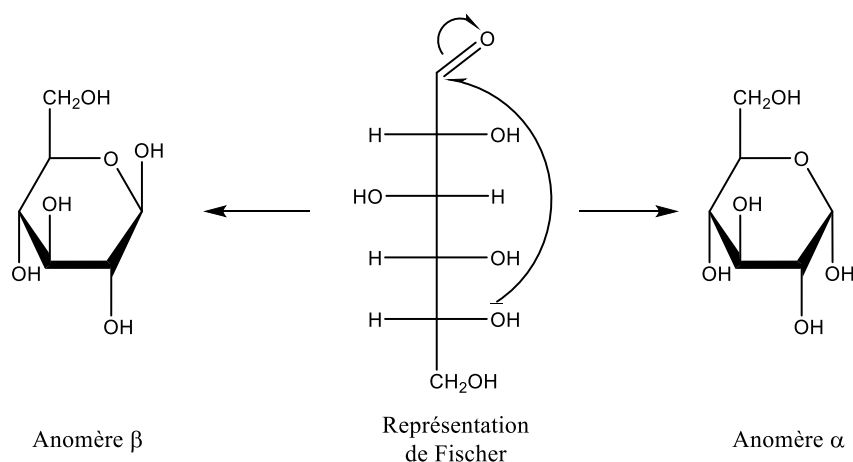


Figure 18 – Equilibre muta-rotationnel et cyclisation du glucose en sa forme α -pyranose ou β -pyranose.

La fonction aldéhyde (ou la cétone) du sucre (quand il est sous sa forme linéaire) réagit avec un groupement hydroxyle pour conduire à un hétérocycle *via* la formation d'un groupement hémiacétal (ou un hémicétal). Selon la taille du cycle, il est appelé pyranose (cycle à 6) ou furanose (cycle à 5). Lors de la cyclisation, le carbone anomérique (C-1) est un centre chiral dont la configuration produit deux anomères différents en fonction de la face par laquelle attaque l'hydroxyle impliqué dans la fonction hémiacétal : l'anomère est dit α si l'hydroxyle porté par le C-1 est orienté du côté opposé au CH_2OH ou β s'ils sont du même côté par rapport au cycle (**Figure 19**). Les formes cycliques sont les plus favorables mais, en solution, les sucres sont en permanence en équilibre avec la forme ouverte. A titre d'exemple, en solution aqueuse, le glucose est en équilibre entre les formes linéaire (0,1 %), α -D-

glucopyranose (35%) et β -D-glucopyranose (65%). Les formes furanose sont, quant à elles, présentes en quantité négligeable. α

Dans le contexte environnemental actuel, la valorisation de la biomasse est d'un grand intérêt pour la production de composés chimiques biosourcés ou de biofuels. La biomasse est divisée en trois familles : les polysaccharides, les amino-acides et les lipides.^{112,113} Les polysaccharides, principalement issus de la biomasse lignocellulosique (75%), sont les plus abondants. La cellulose, composée d'un enchainement d'unités de glucose reliées entre elle en C-1 et C-4, est le composant majoritaire de la lignocellulose (45%).¹¹⁴ Les unités de sucres libres telles que le glucose, l'arabinose ou le xylose, peuvent être obtenues à partir des polysaccharides issus de la biomasse (**Figure 19**). Les sucres sont traditionnellement extraits de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse acide ou enzymatique.¹¹⁵

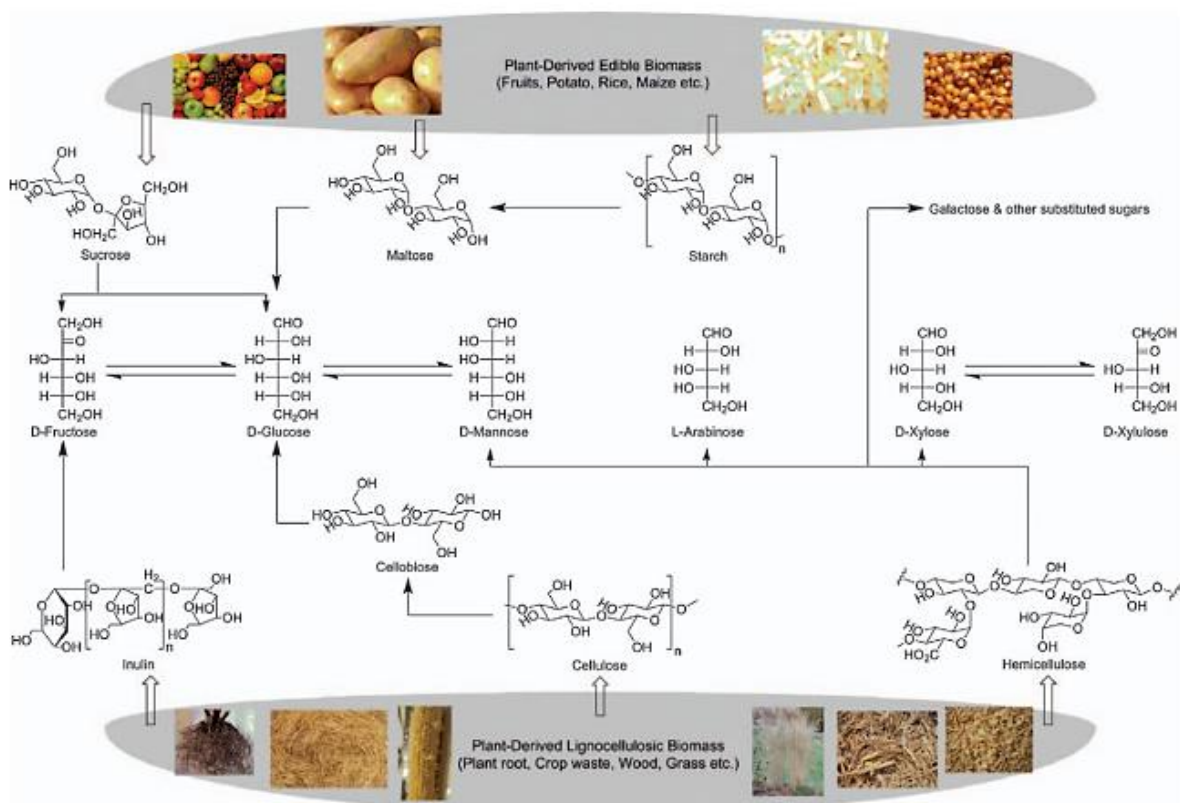


Figure 19 - Schéma des différentes voies possibles pour l'obtention de sucres libres à partir de la biomasse lignocellulosique ou comestible. Schéma reproduit d'après Bhaumik et Dhepe.¹¹⁴

Outre le rôle des sucres dans la nutrition des êtres vivants en tant qu'intermédiaire de stockage d'énergie, ils peuvent trouver un grand nombre d'applications après quelques modifications.¹¹⁶ Parmi les sucres modifiés, les sucres oxydés constituent une famille de molécules pouvant être utilisée comme substrat de départ dans un grand nombre de domaines (pharmaceutique, cosmétique, détergence, alimentaire etc.). L'oxydation du glucose donne lieu à la formation de trois produits différents selon la position oxydée (C-1, C-6 ou les deux) (**Figure 20**). En 2013, 100 000 tonnes d'acide gluconique issu de l'oxydation en C-1 du glucose étaient produits chaque année par des procédés biotechnologiques.¹¹⁷

Or, l'obtention par voie chimique de ces molécules en conditions douces n'est pas aisée. Conventionnellement, elles sont synthétisées à l'aide de procédés utilisant des réactifs peu respectueux de l'environnement et peu sélectifs. Le développement de moyens efficaces pour convertir ces sucres nourrit des enjeux importants. Les procédés d'oxydation des sucres visent souvent à modifier la position anomérique, cependant d'autres positions comme le C-6 sont disponibles et peuvent également réagir. Des étapes supplémentaires de purification ou de protection/déprotection sont souvent nécessaires.

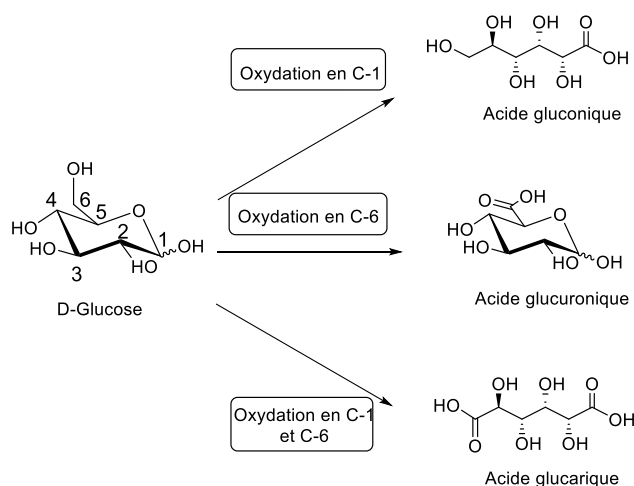


Figure 20 - Produits d'oxydation issus de l'oxydation sélective du glucose en position C-1, C-6 ou les deux.

La catalyse hétérogène est une méthode possible permettant d'oxyder sélectivement les sucres libres et, depuis quelques dizaines années, la communauté scientifique a porté son attention sur les procédés catalytiques à base d'or.

1. La catalyse à l'or appliquée à l'oxydation des sucres libres

Les propriétés catalytiques de l'or nanométrique pour l'oxydation n'ont été découvertes que récemment, l'or ayant longtemps été considéré comme inerte. En 1987, Haruta et coll. ont été les premiers à rapporter l'efficacité des nanoparticules d'or pour l'oxydation du CO en CO₂.⁷³ Par la suite, la catalyse à l'or a été employée pour l'oxydation des chaînes hydrocarbonées aliphatiques saturées et insaturées, des amines, des aldéhydes, des alcools, des polyols ou des sucres.^{67,68} L'or supporté a notamment démontré des propriétés supérieures à celles du platine pour l'oxydation de l'éthanol à pH élevé.⁶⁹ Ces réactions d'oxydation d'alcools en aldéhydes ou en acides carboxyliques ont généralement lieu en milieu aqueux et sous oxygène.

A. Mécanisme d'oxydation des alcools catalysée par l'or

L'oxydation des alcools primaires en milieu aqueux, sous oxygène et à l'aide de nanoparticules d'or supportées est assez bien décrit dans la littérature. L'étude du mécanisme a récemment fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques.^{69-71,118} La réaction d'oxydation de l'alcool en acide carboxylique se déroule en deux étapes, (**Figure 21**).

La première étape d'activation de l'alcool en alcoolate peut avoir lieu directement en milieu basique ou bien à la surface du catalyseur (1). Dans ce second cas, un ion hydroxyde adsorbé permet l'activation de la liaison O-H de l'alcool en arrachant un proton, facilitant ainsi son adsorption en surface (2). La présence d'hydroxyde adsorbé abaisse la barrière d'activation de la liaison entre le carbone α de l'alcoolate et le H, ceci ayant pour conséquence de faciliter l'abstraction de l'hydrogène entraînant la formation d'un aldéhyde à la surface de l'or.⁶⁹ La réussite de cette première étape dépend principalement du pH initial dans le milieu réactionnel. En effet, sans ajout de base, l'activité catalytique de l'or est considérablement réduite voir même totalement inhibée.^{69,118,119} Lors de la deuxième étape, l'aldéhyde réagit avec un hydroxyde adsorbé à la surface du catalyseur (ou présent en solution aqueuse) et conduit à la formation d'un diolate géminé (3). Ce dernier est transformé en carboxylate correspondant de la même façon que précédemment, par élimination d'un hydrogène (4).

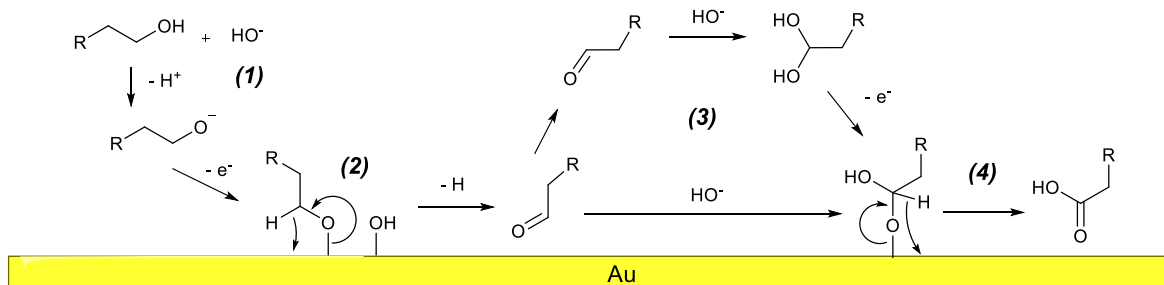


Figure 21 - Mécanisme d'oxydation d'un alcool via la catalyse à l'or proposé par Zope et coll.⁶⁹

La nature de l'atome d'oxygène impliqué dans la deuxième étape a été l'objet de plusieurs études visant à en déterminer l'origine exacte. De l'oxygène marqué ($^{18}\text{O}_2$ ou H_2^{18}O) a été introduit dans le milieu réactionnel et les produits de réaction ont été analysés par spectrométrie de masse. Davis et coll. ont respectivement conclu que pour l'oxydation de l'éthanol,⁶⁹ du glycérol⁶⁹ et du HMF⁷⁰ en leurs acides correspondants, l'atome d'oxygène inséré provient de H_2O et non de O_2 .

La dissociation de la molécule d'oxygène n'est pas favorisée par l'or.¹²⁰ Dans le cas de la réaction d'oxydation d'un alcool en conditions basiques, l'activation de l' O_2 est possible via la formation d'intermédiaires réactionnels oxygénés adsorbés à la surface du catalyseur (Figure 22).⁶⁹ L' O_2 moléculaire adsorbé (*) servirait donc indirectement via la formation de H_2O_2^* et de OOH^* à fermer le cycle catalytique en régénérant les HO^- consommés pendant la réaction d'oxydation et en piégeant les électrons de surface excédentaires.^{69,70}

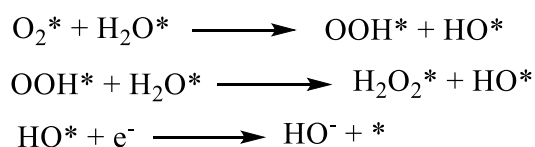


Figure 22 - Dissociation de la molécule d'oxygène en milieu aqueux à la surface de nanoparticules d'or.^{69,70}

Comme vu précédemment, les sucres libres en milieu aqueux sont des hémiacétals en équilibre avec leur forme linéaire, non favorisée présentant une fonction aldéhyde. Ainsi, le

mécanisme d'oxydation de la position anomère du sucre libre s'affranchit de la première étape d'oxydation en aldéhyde. Le reste du mécanisme est *a priori* identique à celui décrit par Zope et coll.⁶⁹

B. L'oxydation des sucres catalysée par l'or

En 2002, Biella et coll. ont rapporté la première oxydation d'un sucre (le glucose) catalysée par de l'or.⁷⁴ L'efficacité du catalyseur Au/C (1 % en masse) pour l'oxydation sélective du D-glucose en D-gluconate, en conditions basiques, sous dioxygène et à 50°C a été démontrée en comparaison à d'autres catalyseurs du type métal/C, comme Pd/C et Pt/C. A pH non contrôlé, la conversion totale du glucose a été atteinte en 6 heures. En revanche, en contrôlant le pH, la conversion totale peut être atteinte en seulement 25 minutes. Ces observations soulignent l'importance de la maîtrise du pH dans les réactions d'oxydation catalysées à l'or. Ces résultats font de ce catalyseur une alternative prometteuse aux conditions d'oxydation conventionnelles des sucres.

Par la suite, d'autres supports ont été employés tels que le TiO₂ ou Al₂O₃.⁷⁵ Saliger et coll. ont rapporté l'utilisation du catalyseur Au/Al₂O₃ (0,3 % en masse) pour l'oxydation du D-glucose en D-gluconate et du D-maltose en D-maltobionate à 40 °C, à pH = 9 et à l'aide de peroxyde d'hydrogène.⁷⁵ La conversion du D-glucose atteint 99 % avec 99 % de sélectivité en D-gluconate et la conversion du D-maltose a atteint 97 % pour une sélectivité supérieure à 95 % pour un temps de réaction de 1h30. Mirescu et coll. ont rapporté l'utilisation de Au/TiO₂ (0,45 % en masse) pour l'oxydation du D-glucose en acide gluconique entre 40 °C et 60 °C, à pH = 9 et sous flux d'oxygène.¹²¹ En 2 heures, la totalité du glucose est convertie pour une sélectivité en acide gluconique de 98 %. Néanmoins, malgré les améliorations apportées aux méthodes classiques d'oxydation, ces procédés restent relativement longs et nécessitent de chauffer le milieu réactionnel pendant parfois plusieurs heures. Afin d'améliorer cet aspect, Rautiainen et coll. ont rapporté l'oxydation du D-glucose à l'aide de Au/Al₂O₃ (0,09 mol%), en présence de peroxyde d'hydrogène, en conditions neutres et activée par l'énergie micro-onde (120 °C).¹²² En 10 minutes, 83 % du glucose a été converti avec une sélectivité de 87 % en acide gluconique. En revanche, les auteurs n'ont pas étudié la polyvalence de leur méthode en appliquant ces conditions à d'autres molécules saccharidiques.

Parallèlement, dans notre équipe, Omri et coll. ont développé une méthode d'oxydation des sucres libres (mono-, di-, tri-saccharides) au moyen des micro-ondes et d'un catalyseur composé de nanoparticules d'or immobilisées sur oxydes métalliques (support : TiO₂, Al₂O₃ ou CeO₂).⁷⁶ Le catalyseur Au/Al₂O₃ (0,4 % en masse) a démontré les meilleures propriétés d'oxydation. Sous irradiation micro-onde (60 °C), en présence de peroxyde d'hydrogène (3 équivalents) et en milieu basique (1 équivalent), la conversion quantitative du D-glucose en D-gluconate a été atteinte en 10 minutes avec une sélectivité de 96 %. Le couplage de l'énergie micro-onde avec l'utilisation de nanoparticules d'or conductrices permet d'atteindre rapidement des températures plus élevées que celles obtenues par chauffage conventionnel, conduisant à des conditions plus efficaces et moins énergivores (réaction 3 fois plus rapide qu'en chauffage classique). D'autres molécules saccharidiques (mono-, di-, tri-saccharides, protégés ou non) ont été oxydés en utilisant les conditions

précédentes mais en augmentant légèrement le temps d'irradiation (20 minutes), et en diminuant la quantité de peroxyde d'hydrogène à un équivalent (**Tableau 2**). L'oxydation des composés mono- et di-saccharidiques (représentés en **Annexe I**) conduit cependant à des résultats aléatoires, prouvant que ces conditions ne sont pas polyvalentes. Le substrat protégé en position 1 (α -D-méthylglucoside) et le tréhalose, dont la position anomérique est impliquée dans une liaison glycosidique, n'ont pas été transformés, ce qui confirme bien la sélectivité pour cette position. Malgré les progrès réalisés, cette méthode reste dépendante de la molécule visée.

Sucre	Base	Conversion (%)	Sélectivité pour l'aldonate correspondant (%)
α -D-Méthylglucoside	NaOH	0	-
D-Glucose	NaOH	> 99	> 95
D-Galactose	NaOH	95	> 95
D-Mannose	NaOH	71	74
Acide D-Glucuronique	K ₂ CO ₃	77	> 95
α,α -D-Tréhalose	K ₂ CO ₃	0	-
D-Maltose	K ₂ CO ₃	> 99	> 95
D-Lactose	K ₂ CO ₃	71	> 95
D-Cellobiose	K ₂ CO ₃	> 99	> 95

Tableau 2 - Oxydation de divers molécules saccharidiques catalysée par l'or et activée par micro-ondes. Adapté d'après Omri et coll.⁷⁶

2. La photocatalyse pour l'oxydation sélective des sucres libres

Outre leurs propriétés catalytiques pour l'oxydation sélective des sucres, les catalyseurs d'or supporté sur oxyde métallique sont également connus pour leur activité photocatalytique. Dans le but de s'affranchir des conditions de chauffage parfois employées dans les réactions d'oxydation des sucres catalysées par l'or, certains auteurs ont proposé de nouvelles méthodes d'oxydation reposant sur l'activation lumineuse d'oxydes métalliques ou d'or supporté sur oxyde métallique.

A. Les semi-conducteurs non modifiés

Dans ce contexte, Colmenares et coll. ont cité l'utilisation de trois types de TiO₂ pour la photo-oxydation du glucose : Degussa P25, TiO₂ (US) synthétisé par ultra-sonication et TiO₂ (R) synthétisé à reflux du solvant.¹⁵ Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans un mélange H₂O/CH₃CN (10/90 v/v), à pression atmosphérique, à température ambiante (30°C) et illuminée à l'aide d'une lampe au mercure (125 W, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm). En 10 minutes, le glucose est partiellement converti en un mélange d'acide gluconique, d'acide glucarique et d'arabitol et une autre partie du glucose, n'entrant pas dans le calcul de la sélectivité, est directement minéralisée en CO₂ et H₂O. Les auteurs ont constaté qu'une meilleure sélectivité était atteinte avec les TiO₂ (US) et TiO₂ (R) (respectivement conv. 29 %, sélec. 32 % et conv. 35 %, sélec. 32 %), le TiO₂ Degussa P25 conduisant à une meilleure conversion mais à une sélectivité moindre (conv. 60 %, sélec. 17 %). Dans les mêmes conditions mais en milieu

aqueux, la conversion est grandement améliorée au détriment de la sélectivité (**Tableau 3**). L'acétonitrile est donc nécessaire pour prévenir la minéralisation totale du glucose. La sélectivité tend à diminuer pour des temps de réaction plus importants (15 minutes).

Catalyseur	H ₂ O/CH ₃ CN (10/90 : v/v)		H ₂ O	
	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
TiO ₂ (US)	29	32	41	-
TiO ₂ (R)	35	32	50	-
TiO ₂ Degussa P25	60	17	79	-

Tableau 3 - Influence du type de TiO₂ et du solvant utilisés sur la conversion du glucose et sur la sélectivité pour l'acide gluconique, l'acide glucarique et l'arabitol. Adapté d'après Colmenares et coll.¹⁵

Les mêmes auteurs ont par la suite choisi de supporter leur TiO₂ (US) sur zéolite ou sur silice (15 % en masse).¹⁶ Ils ont étudié l'influence du support sur la sélectivité de la réaction d'oxydation du glucose pour l'acide gluconique, l'acide glucarique et l'arabitol (**Tableau 4**). Dans les mêmes conditions expérimentales qu'auparavant, en 10 minutes et dans un mélange H₂O/CH₃CN (10/90 : v/v) le support SiO₂ conduit à la meilleure conversion (conv. 58 %, sélec. 28 %) comparé à la zéolite (conv. 49 %, sélec. 29 %). Encore une fois, en milieu exclusivement aqueux et quel que soit le catalyseur employé, le glucose est totalement minéralisé en CO₂ et H₂O. Lorsque le TiO₂ est supporté, la conversion du glucose en milieu aqueux est considérablement diminuée.

Catalyseur	H ₂ O/CH ₃ CN (10/90 : v/v)		H ₂ O	
	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
TiO ₂ (US)	29	27	41	0
TiO ₂ /SiO ₂	58	28	10	0
TiO ₂ /Zéolite	49	29	14	0
TiO ₂ Evonik P25	60	17	79	0

Tableau 4 - Influence du type de support et du solvant utilisés sur la conversion du glucose et sa sélectivité pour l'acide gluconique, l'acide glucarique et l'arabitol. Adapté d'après Colmenares et coll.¹⁶

Par ailleurs, Da Vià et coll. ont rapporté l'utilisation du TiO₂ non modifié pour l'oxydation photocatalysée du glucose sous lumière visible et sous UVA.¹⁷ Les transformations ont été conduites à 25 °C, dans un mélange H₂O/CH₃CN (50/50 : v/v) illuminé avec un simulateur UVA (14 lampes de chacune 8 W) ou avec un simulateur de lumière visible (lampes xénon de 300 W et 1000 W équipées d'un filtre UV à 420 nm et d'un filtre IR). Après 240 minutes, la conversion sous lumière visible est supérieure à celle obtenue sous irradiation UVA (respectivement 42 % et 37 %, **Tableau 5**). En augmentant la concentration du glucose pour une concentration de catalyseur constante, le taux de conversion pour les deux types d'irradiation diminue et tend vers une valeur similaire. Toutefois, la sélectivité pour l'acide gluconique semble être meilleure pour des conversions plus faibles. L'illumination dans le domaine visible semble également favoriser la sélectivité pour l'acide gluconique.

Concentration du glucose (mmol/L)	Illumination	Conversion (%)	Sélectivité pour l'acide gluconique (%)
2,8	visible	42	7
10	visible	10	10
20	visible	5	12
2,8	UVA	37	0
10	UVA	15	6
20	UVA	6	7

Tableau 5 - Influence de la concentration en glucose et de la source lumineuse sur la conversion du glucose et la sélectivité en acide gluconique. Adapté d'après Da Via et coll.¹⁷

B. Les nanoparticules d'or supportées sur semi-conducteur

Les nanoparticules d'or sont parfois supportées sur des semi-conducteurs photo-actifs. Zhou et coll. ont rapporté l'utilisation de Au/TiO₂ (3 % en masse) pour la photo-oxydation aérobique photo-activée de différentes molécules issues de la biomasse en milieu basique.¹⁴ Parmi eux, le glucose et le xylose ont été convertis avec une excellente sélectivité de 94 % respectivement en acide gluconique (4 heures, conv. > 99 %) et en acide xylonique (6 heures, conv. > 99 %), par le biais de lumière UV (350 - 400 nm, 300 mW/cm²) ou visible (420 - 780 nm, 300 mW/cm²). Néanmoins, les temps de réaction restent relativement longs, la puissance lumineuse employée est irréaliste par rapport à une application *via* la lumière du soleil (100 mW/cm²) et l'oxydation d'oligosaccharides, dont la liaison glycosidique est sensible, n'a pas été étudiée.

Au sein du laboratoire, après l'étude sur l'oxydation sélective des sucres libres par micro-ondes,⁷⁶ Omri et coll. ont rapporté l'utilisation des mêmes catalyseurs (Au/TiO₂, Au/CeO₂ et Au/Al₂O₃ ; 0,4 – 0,6 % en masse d'or) pour la photo-oxydation sélective de molécules saccharidiques en milieu basique et en présence de peroxyde d'hydrogène.¹³ L'emploi d'une lumière blanche standardisée AM 1,5G, pour modifier des sucres libres par photocatalyse n'avait jamais été rapportée dans la littérature auparavant. Le catalyseur Au/CeO₂ a présenté les meilleures performances et a conduit à la conversion totale du D-glucose en 10 minutes avec une sélectivité pour le gluconate de sodium supérieure à 95%. Les deux autres catalyseurs, Au/TiO₂ et Au/Al₂O₃, occasionnent respectivement un temps de réaction plus long (30 minutes) et une conversion non totale (85 % en 30 minutes). Cette méthode a été étendue aux oligosaccharides de taille comprise entre DP 2 et DP 8. En 10 minutes, tous les substrats ont pu être totalement et sélectivement oxydés en leurs dérivés aldonates correspondants, prouvant ainsi la polyvalence de cette méthodologie.

III. Notre approche pour l'étude du système photocatalytique Au/CeO₂ pour l'oxydation des sucres

L'étude des mécanismes relatifs aux systèmes photocatalytiques n'est pas aisée. Bien que la séparation des charges au sein du semi-conducteur soit le principe de base commun à toutes les transformations photocatalytiques, les mécanismes détaillés sont dépendants d'autres paramètres. La corrélation entre l'influence de la source d'irradiation, le milieu réactionnel, l'interface semi-conducteur/métal ou semi-conducteur/électrolyte, la production de dérivés réactifs de l'oxygène etc. est la clef d'une étude mécanistique complète. Dans le contexte de l'utilisation de photocatalyseurs de type Au/semi-conducteur pour la modification de molécules organiques, très peu de travaux ont pour but premier l'étude des mécanismes photocatalytiques. Les mécanismes proposés dans la littérature sont généralement controversés, et ne prennent pas en compte tous les aspects évoqués plus tôt.

Dans cette dernière partie de l'état de l'art, nous nous efforcerons de rapporter et corréler plusieurs études afin de définir clairement les paramètres pertinents à étudier pour la suite de nos travaux. Nous nous intéresserons seulement aux travaux relatifs à l'utilisation de Au/CeO₂ en photocatalyse afin de se rapprocher au maximum des conditions utilisées dans ce travail de thèse.

1. Source d'irradiation et transfert de charge

Le choix de la source d'illumination est crucial dans l'étude des systèmes photocatalytiques. En effet, selon la nature de la lumière employée (UV, visible ou standardisée), les mécanismes d'activation du photocatalyseur peuvent différer.

A titre d'exemple, Lei et coll. ont mené une étude relative à l'influence de la structure et de l'état de surface de Au/CeO₂ sur la photo-oxydation de l'hélianthine ou méthylorange (MO).¹²³ Dans ces travaux, ils ont proposé plusieurs mécanismes de photodégradation du MO à la surface de CeO₂ et de Au/CeO₂ en utilisant deux sources d'irradiation différentes (lampe Xénon 300 W ; UV 250 nm < λ < 380 nm ou visible λ > 420 nm, **Figure 23**).

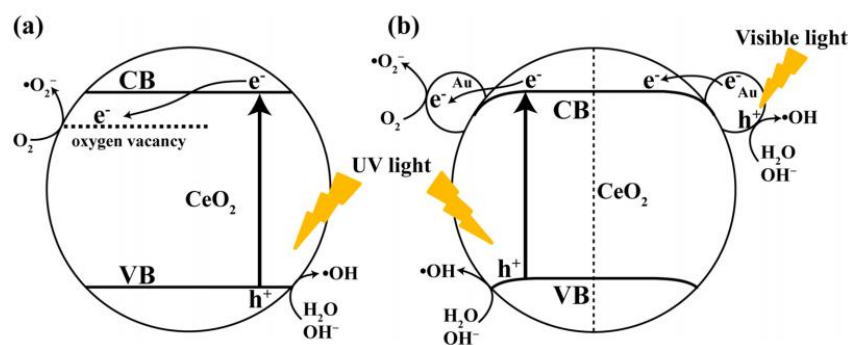


Figure 23 - Mécanisme de photo-dégradation du MO proposé par Lei et coll.¹²³ a) pour CeO₂ seul et b) pour Au/CeO₂.

Le mécanisme photocatalytique proposé pour la particule de CeO₂ seule sous irradiation UV (**Figure 23a**) inclut la production d'espèces radicalaires oxygénées hautement réactives et probablement impliquées dans la dégradation du MO, les cations insaturés de CeO₂ (Ce(III)) servant de sites d'adsorption pour le MO. Après séparation des charges sous l'effet du rayonnement UV, des radicaux hydroxyles (HO•) sont générés par la réaction d'un trou d'électron avec H₂O ou avec un HO⁻. Parallèlement, l'électron promu dans la bande de conduction est d'abord piégé *via* des lacunes d'oxygène en surface de CeO₂ puis réagit avec des molécules d'oxygène adsorbées en surface au niveau des sites Ce(III) déficients en oxygène, pour former des espèces superoxydes (O₂^{•-}). Ces dernières peuvent également réagir avec des protons pour former d'autres espèces réactives oxygénées comme HOO• ou HO•.

En ce qui concerne Au/CeO₂, les auteurs présument que l'énergie de Fermi dans le CeO₂ est inférieure à celle de l'or, favorisant une courbure de bande descendante au sein du CeO₂, pour atteindre l'équilibre lorsque les deux matériaux sont mis en contact. Ils proposent deux mécanismes différents selon la source d'irradiation utilisée (**Figure 23b**) :

- Dans le cas d'une illumination par de la lumière visible, les électrons de la bande $6sp$ de l'or sont excités vers des états d'énergie plus élevés *via* des processus de transitions intrabandes. Les électrons excités sont ensuite injectés dans le CeO₂ et piégés en surface *via* les lacunes d'oxygène. La réaction d'oxydation a lieu au travers de la production de radicaux libres HO• issus de l'oxydation de H₂O ou HO⁻ par des trous d'électron situés à la surface de l'or.
- Sous UV, la séparation des charges a lieu dans la particule de CeO₂. Les électrons peuplant la bande de conduction sont rapidement injectés dans l'or, injection plus rapide que la réaction de piégeage *via* les lacunes d'oxygène de CeO₂. La recombinaison des paires électron/trou est ralentie par délocalisation des électrons libres dans l'or. L'électron participe à la formation de radicaux superoxydes. Les trous d'électron peuplent la bande de valence de CeO₂ et participent à la production de HO•. En parallèle, des transitions intrabandes ont lieu entre les niveaux $5d$ et $6sp$ de l'or. Les auteurs rapportent une meilleure activité du photocatalyseur sous lumière UV. Ils attribuent cela à la formation de trous d'électron sur l'orbitale $5d$ plus réactifs que ceux issues de l'orbitale dégénérée $6sp$, formés par la lumière du visible.

Les deux mécanismes proposés par ces auteurs pour la dégradation du MO par Au/CeO₂ restent néanmoins imprécis. Les processus de transfert de charge selon la nature de l'irradiation sont décrits de façon claire mais les processus de dégradation de la molécule organique ne sont pas clairement établis.

Dans le cadre de leur étude sur la photo-oxydation sélective de l'alcool benzylique en benzaldéhyde en utilisant des nanofibres de Au/CeO₂, Li et coll. ont proposé un autre mécanisme de photo-oxydation.¹²⁴ Ils utilisent une source lumineuse UV-visible non standardisée. Ils considèrent donc ces deux effets dans leur analyse mécanistique (**Figure 24**).

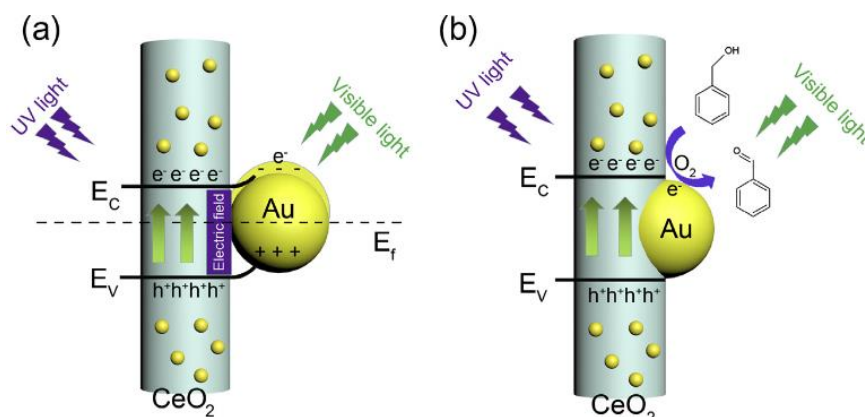


Figure 24 - Mécanisme de photo-oxydation de l'alcool benzylique proposé par Li et coll. a) effet du plasmon sur les transferts de charge au sein du catalyseur et b) réaction à l'interface entre l'or et CeO₂.¹²⁴

Le CeO₂ est excité par la lumière UV, permettant la séparation des charges. Les nanoparticules d'or peuvent servir, d'une part, de piègeurs d'électrons. D'autre part, elles peuvent absorber l'énergie lumineuse du visible à la fréquence de résonance des plasmons, et transférer de l'énergie au CeO₂. Ces deux aspects permettent de stabiliser l'état séparé des charges et ainsi d'améliorer les propriétés photocatalytiques du matériau. Les auteurs parlent d'une synergie entre les nanoparticules d'or et le CeO₂ puisqu'ils participent tous les deux à la réaction photocatalytique. De meilleures propriétés photocatalytiques sont observées dans le visible en raison de l'injection d'un porteur de charge chaud de l'or vers la bande de conduction de CeO₂. L'oxygène est adsorbé et dissocié par transfert d'électron en surface du CeO₂. La molécule d'alcool benzylique est adsorbée à la surface de l'or et l'oxydation a lieu à l'interface Au/CeO₂. Les auteurs proposent l'existence d'un équilibre entre l'activité plasmonique et l'activité catalytique (*i.e.* l'adsorption de la molécule organique et la dissociation de l'oxygène) des nanoparticules d'or.

L'efficacité de la catalyse à l'or pour les réactions d'oxydation des alcools, des sucres, des amines ou des hydrocarbures a largement été étudiée dans la littérature. Cependant, la contribution catalytique des nanoparticules d'or en photocatalyse est plus rarement abordée.

2. Contribution des nanoparticules d'or en photocatalyse

La dissipation d'énergie au sein des nanoparticules plasmoniques a lieu selon plusieurs mécanismes concurrents :¹²⁵ (1) *via* un processus non radiatif, soit par génération locale de chaleur qui peut contribuer à accélérer les réactions, ou par transfert d'énergie aux porteurs de charge, leur conférant une énergie plus élevée. Ils sont appelés porteurs de charge « chauds » et sont susceptibles d'être transférés à un matériau en contact ou de réagir directement avec une espèce en solution ; (2) *via* l'amélioration du champ électromagnétique autour de la nanoparticule qui peut interagir avec les molécules avoisinantes, les matériaux par champ proche ou par couplage dipôle-dipôle (PIRET).

Hormis la contribution plasmonique, largement rapportée dans la littérature, les nanoparticules d'or peuvent apporter d'autres contributions à l'amélioration du système photocatalytique, incluant l'équilibration du niveau de Fermi permettant le transfert de

charges à l'interface semi-conducteur/métal et la catalyse de surface. Li et coll. rapportent d'ailleurs, dans le contexte de leur étude sur l'amélioration de la photolyse de l'eau par une photo-anode d'Au/Fe₂O₃, que la contribution de l'équilibration du niveau de Fermi et de la catalyse de surface sur la valeur de photo-courant est majoritaire comparée à l'effet LSPR.¹²⁶

Jiang et coll. sont les seuls, à notre connaissance, à avoir étudié la contribution catalytique des nanoparticules d'or dans un système photocatalytique. Leur étude a porté sur l'oxydation du propylène en CO₂ et H₂O sous lumière UV-visible.¹⁰¹ Un équilibre entre photo-excitation et catalyse de surface dépendant de la taille des nanoparticules d'or est rapporté. Ils attribuent la contribution catalytique des nanoparticules d'or à l'adsorption des molécules en surface de l'or et la dissociation de l'oxygène.^{101,124} L'équilibre photocatalyse/catalyse de surface conditionne les performances du matériau pour la photo-oxydation du propylène.

Or, les nanoparticules d'or ont une activité catalytique pour un grand nombre de réactions, et notamment pour l'oxydation des sucres, comme décrit en amont. Il convient donc de ne pas limiter l'étude du système photocatalytique à la contribution plasmonique de l'or mais de prendre en considération d'autres contributions telles que la catalyse de surface. De plus, dans la mesure où il existe beaucoup de mécanismes différents permettant le transfert d'énergie entre l'or et le semi-conducteur, l'amélioration de l'activité photocatalytique du système ne doit pas être attribuée au seul transfert de charge, comme encore beaucoup rapporté dans la littérature.

Conclusions

Les sucres représentent 75 % de la biomasse végétale et sont les candidats idéaux pour le remplacement de molécules pétrosourcées. Les transformations chimiques conventionnelles appliquées aux sucres sont parfois en désaccord avec les principes de la chimie verte.⁹ Ces conditions de synthèse sont contreproductives dans l'optique de production de molécules biosourcées. Dans le contexte environnement actuel, nous développons au laboratoire depuis 2015, des méthodes d'oxydation sélective des sucres libres dans le but de produire des molécules à haute valeur ajoutées. Ces travaux de thèse seront axés sur l'étude des mécanismes photocatalytiques impliqués dans la réaction de photo-oxydation des sucres libres sous illumination standardisée A.M. 1,5G par Au/CeO₂, selon les résultats obtenus précédemment par Mehdi Omri. Des éléments de réponse seront exposés et développés afin de clarifier au mieux les mécanismes photo-induits au sein du système et d'être, à terme, capable d'orienter la sélectivité de la réaction de photo-oxydation vers d'autres positions hydroxyles du sucre.

Le chapitre suivant sera consacré à l'optimisation des conditions de synthèse et des conditions de stockage du photocatalyseur Au/CeO₂ afin de contrôler la compétition catalyse/photocatalyse dans la réaction d'oxydation du glucose sous illumination. Une étude mécanistique préliminaire permettra de situer nos travaux par rapport à la littérature et nous apporterons des précisions quant à la sélectivité de la réaction de photo-oxydation du glucose en milieu basique et en présence de H₂O₂. La suite de l'étude mécanistique rapportée dans le chapitre 3 repose tout d'abord sur l'étude de l'influence des différentes plages de longueurs d'onde issues du spectre solaire sur la cinétique de conversion du glucose en gluconate de sodium. Cette étude permettra d'apporter des éléments de réponse relatifs aux mécanismes d'excitation de Au/CeO₂. Une attention particulière sera également dédiée à la compétition catalyse/photocatalyse, dont le contrôle est déterminant pour la diversification des applications. Enfin, la formation de radicaux libres en solution sera suivie par résonance paramagnétique électronique, cette étude permettra de clarifier leur contribution réelle dans la réaction photocatalytique. Le chapitre 4 sera dédié à la modification des conditions de photocatalyse dans le but de modifier la sélectivité de la réaction d'oxydation du glucose. L'étude de nouveaux matériaux sera notamment rapportée en partenariat avec le National Research Center (NRC) du Caire en Egypte, dans le cadre d'un projet PHC entre le LG2A, le LRCS et le NRC.

Chapitre 2 : Etude préliminaire du système photocatalytique

Introduction

Les travaux de Colmenares et coll. sur la photo-oxydation du glucose par TiO_2 sous irradiation UV^{15,16} ont ouvert la voie à d'autres études visant à oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique.¹⁷ Dans le but d'améliorer la sélectivité et la vitesse de réaction, Zhou et coll. ont rapporté la photo-oxydation sélective du glucose en milieu aérobie sous irradiation UV ou visible permettant d'atteindre une conversion totale et une excellente sélectivité en 4 heures d'illumination. Les travaux préliminaires du laboratoire ont permis d'atteindre la photo-oxydation sélective et totale du glucose et d'autres oligosaccharides en 10 minutes dans des conditions d'illumination réalistes (A.M.1.5G).¹³

L'objectif de ce deuxième chapitre est d'étudier plus en détails le système photocatalytique Au/CeO_2 pour la photo-oxydation du glucose dans l'objectif final de pouvoir contrôler la sélectivité de la réaction et éventuellement s'affranchir des conditions basiques qui présentent une incompatibilité avec les oligosaccharides dont la liaison glycosidique est sensible. Le chapitre est divisé en trois parties. La première partie est consacrée à la description du système photocatalytique utilisé. Dans la deuxième partie, nous nous attacherons à décrire la méthode de synthèse et les caractérisations associées du photocatalyseur Au/CeO_2 obtenu soit par dépôt-précipitation ou par photoréduction. La dernière partie regroupe les résultats abordant la sélectivité de la réaction de photo-oxydation et nous discuterons nos résultats vis-à-vis de l'état de l'art.

I. Description du système photocatalytique

1. La photo-oxydation du glucose comme réaction modèle

La réaction selon les conditions standards consiste en la photo-oxydation de la position C-1 du glucose pour conduire au gluconate de sodium (**Figure 25**). Le glucose (250 mg ; 1,38 mmol ; 1 équivalent), l'hydroxyde de sodium (55,4 mg ; 1,38 mmol ; 1 équivalent) et le catalyseur hétérogène (Au/CeO_2 ; 2,5 mg) sont introduits dans 5 mL d'eau ultra-pure et le milieu est agité jusqu'à dissolution complète du glucose et de la base. Le peroxyde d'hydrogène (0,2 mL d'une solution à 30 % en masse ; 1,94 mmol ; 1,4 équivalents) est alors introduit et le milieu est directement illuminé pour une durée de 10 minutes. Sauf mention contraire, nous utilisons une lumière blanche standardisée utilisée pour la caractérisation de cellules photovoltaïques. Le solide est ensuite filtré sur membrane 0,2 μm et le filtrat est lyophilisé. Sauf mention contraire, toutes les réactions de photo-oxydation du glucose seront réalisées selon ces conditions, dénommées conditions standards dans la suite du manuscrit.

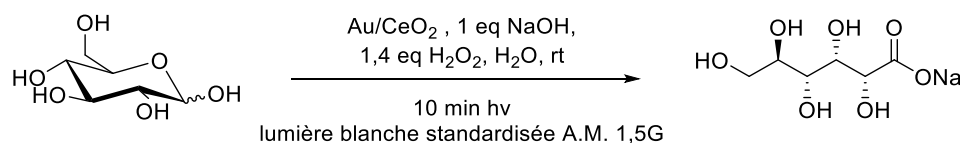


Figure 25 - Equation réactionnelle de la photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium catalysée par Au/CeO_2 .

2. Description du banc de simulation solaire

Les tests photocatalytiques sont réalisés à partir d'un simulateur solaire Oriel LCS-100 (Xénon, classe ABB), filtré Air Masse 1,5G, délivrant une puissance lumineuse de 100 mW/cm² (**Figure 26a**). Le banc est équipé d'un obturateur automatique et d'une plaque d'agitation. Le réacteur employé est un tube en Pyrex® pour lequel les propriétés de transmittance ont été mesurées (**Figure 26b**). Le tube absorbe toutes les radiations en dessous de 270 nm et possède une transmittance moyenne de l'ordre de 80 % entre 350 et 800 nm.

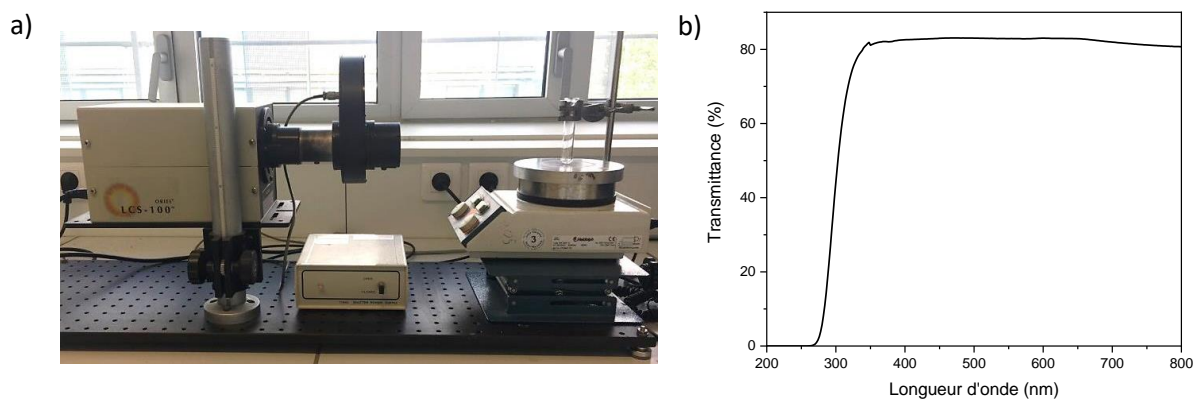


Figure 26 – a) Banc de simulation solaire utilisé pour les expériences de photocatalyse et b) spectre de transmittance du réacteur en Pyrex®.

Le spectre d'émission de la lampe avec le filtre A.M.1,5G est rapporté sur la **Figure 27**. Il comporte des photons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 1680 nm avec un maximum situé dans le visible. Le tube est placé à une distance telle que la puissance mesurée au niveau du réacteur corresponde à 100 mW/cm². La mesure de la puissance est faite à partir d'une photodiode calibrée NREL AM 1,5G.

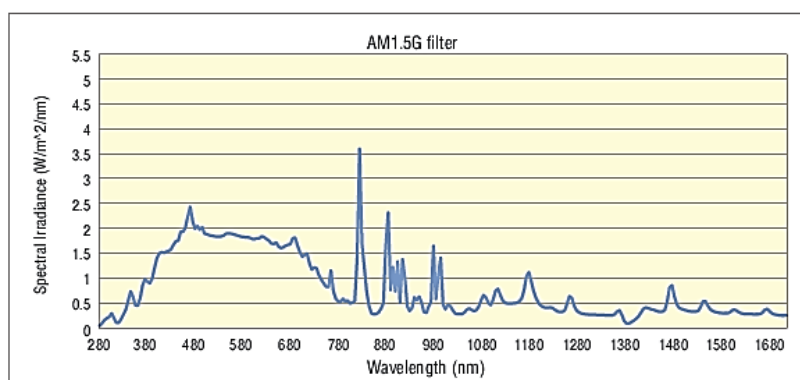


Figure 27 - Spectre d'émission de la lampe au Xénon filtrée A.M. 1,5G (100mW/cm²).¹²⁷

L'absorbance du milieu réactionnel a été mesurée par spectroscopie UV-visible. Le glucose dans l'eau a un pic d'absorbance fin à 187 nm. Les propriétés optiques du gluconate de sodium sont très proches avec un pic d'absorbance également à 187 nm un peu plus large jusque 230 nm (**Figure 28a**).

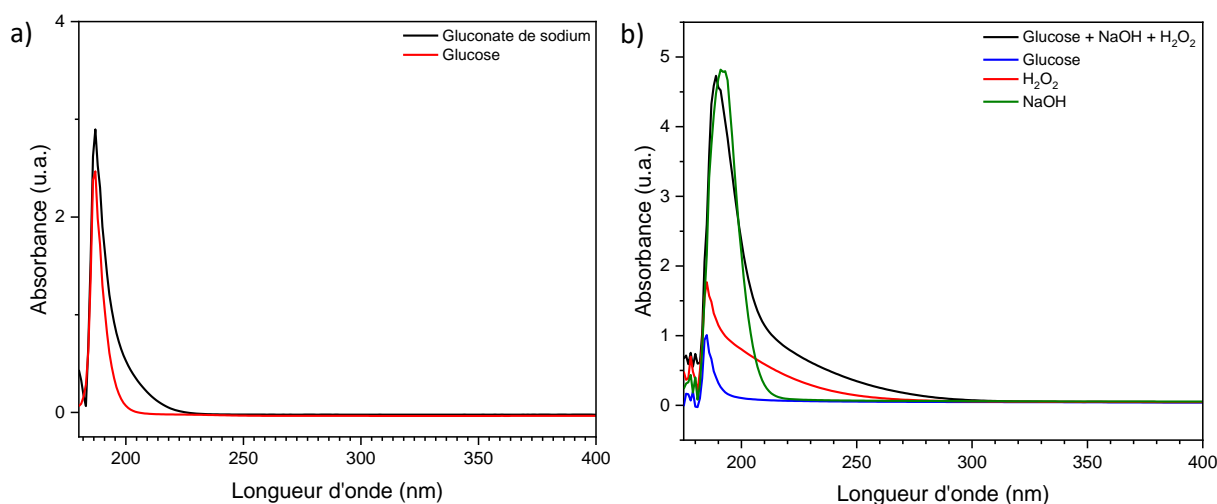


Figure 28 – Comparaison des spectres d'absorbance dans l'UV a) du glucose (rouge) et du gluconate de sodium (noir) dans l'eau et b) des constituants séparés et du milieu réactionnel

La **Figure 28b** présente les propriétés d'absorbance de chaque constituant du milieu réactionnel. Il en ressort que la base (NaOH) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) couvrent totalement l'absorbance du glucose et du gluconate de sodium rendant impossible le suivi de la réaction par spectroscopie UV-visible. La transmittance du verre de Pyrex associée aux conditions A.M.1,5G ne permettent pas d'exciter directement les constituants du milieu réactionnel.

3. Analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Un moyen de suivi de la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium est la RMN du proton en comparant, après filtration et lyophilisation du milieu réactionnel, l'aire des pics des protons anomères $H_{1\alpha}$ ($\delta = 5,24$ ppm, d, $J = 3,8$ Hz) et $H_{1\beta}$ ($\delta = 4,65$ ppm, d, $J = 7,9$ Hz) du glucose résiduel (**Figure 29a**) à l'aire du pic H_2 ($\delta = 4,13$ ppm, d, $J = 3,7$ Hz) du gluconate de sodium (**Figure 29b**) et le cas échéant à l'air des pics de l'arabinose ($\delta = 4,53$ ppm, d, $J = 7,8$ Hz) et de l'arabinonate de sodium ($\delta = 4,25$ ppm, d, $J = 1,7$ Hz) témoins de la dégradation du sucre dans le milieu (**Figure 29c**).

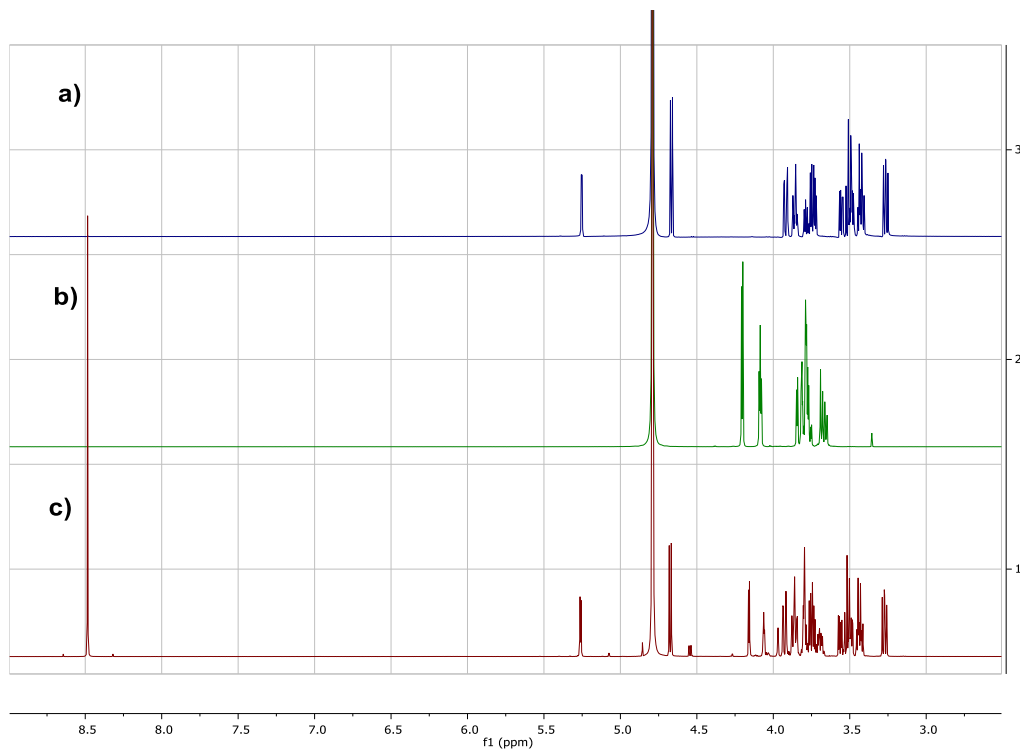


Figure 29 - Spectres RMN a) du glucose, b) du gluconate de sodium et c) d'un exemple du milieu réactionnel contenant le glucose et le gluconate de sodium ainsi que les produits de dégradation.

I. Préparation et caractérisation de Au/CeO₂

1. Caractérisation du support commercial CeO₂

Le catalyseur a été préparé en utilisant du dioxyde de cérium, CeO₂, nanométrique commercial (Sigma Aldrich < 50 nm). Une analyse de la surface spécifique par la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) conduit à une valeur de $31,2 \pm 0,12$ m²/g et un coefficient C_{BET} de 156 par physisorption de la molécule d'azote (**Figure 30a**).

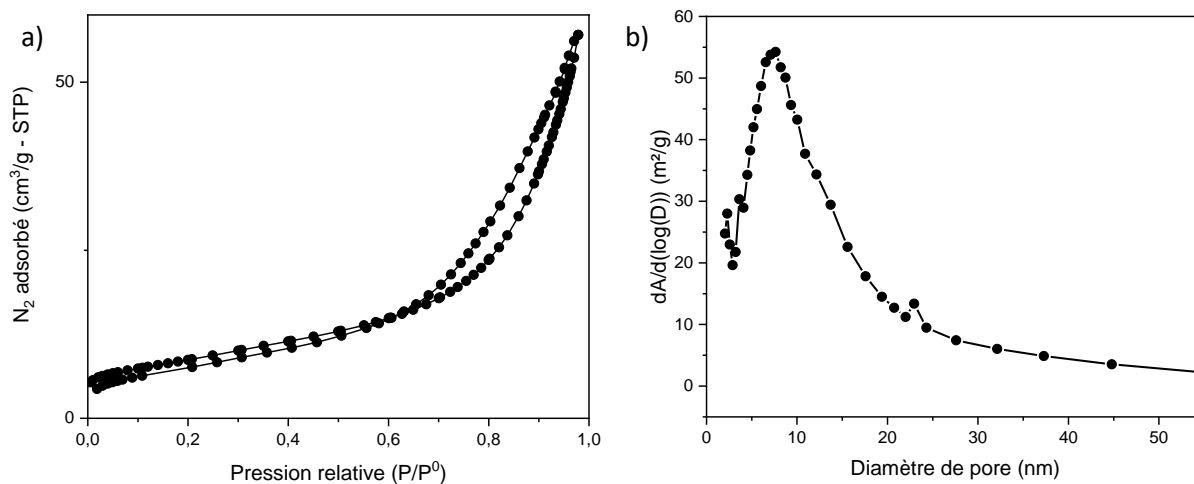


Figure 30 - Mesure de porosimétrie par la méthode B.E.T. des nanoparticules de CeO₂ commerciaux: a) isothermes d'absorption/désorption à 77K par la molécule de N₂ et b) distribution des diamètres de pores en désorption par la méthode B.J.H.

L'isotherme d'adsorption/désorption est de type IV, et, selon la classification B.D.D.T. (Brunauer-Deming-Deming-Teller), la forme de l'hystérèse se rapproche d'un type H3. Le CeO₂ utilisé dans cette thèse est donc mésoporeux et non uniforme en taille de pores. C'est d'ailleurs ce qui est observé pour la distribution de taille des pores qui est très large, entre 4 et 30 nm, comme déterminée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) (**Figure 30b**).

Les nanoparticules de CeO₂ ont une morphologie qui n'est pas très bien définie avec une taille plutôt inhomogène entre 11 et 53 nm (**Figure 31a**). Les particules se présentent plutôt sous la forme d'agrégats. Le diffractogramme des rayons X montre un produit bien cristallisé et l'absence d'impuretés dans l'échantillon puisque tous les pics de diffraction peuvent s'indexer dans la maille cubique du CeO₂ de groupe d'espace Fm-3m (**Figure 31b**).

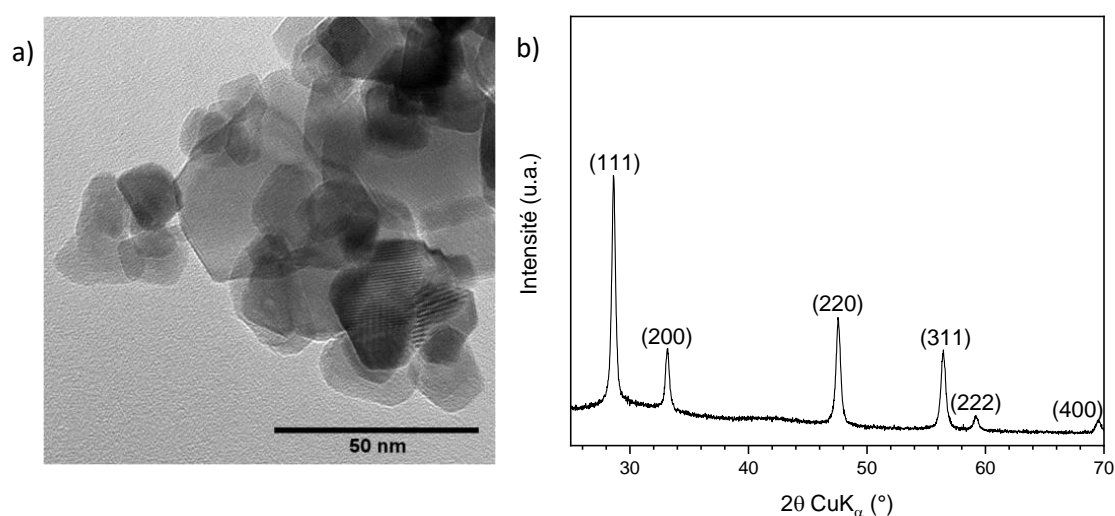


Figure 31 – a) Image de microscopie électronique en transmission et b) diffractogramme des rayons X sur poudre de CeO₂ commercial.

L'absorption lumineuse du semi-conducteur est directement reliée à la valeur de sa bande interdite qui peut être extraite de la relation de Tauc, Davis et Mott (**Eq. 13**):^{128,129}

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 13})$$

Avec h , la constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence (s^{-1}), α le coefficient d'absorption, E_g la bande interdite (eV) et, A et n des constantes. La valeur de n est tabulée et selon le type de transition, elle est égale à $\frac{1}{2}$ pour les transitions directes permises, 2 pour les transitions indirectes permises, $\frac{3}{2}$ pour les transitions directes interdites ou 3 pour les transitions indirectes interdites. Dans notre cas, les mesures de la valeur de bande interdite ont été réalisées par le biais de pastilles de KBr contenant 2% en masse de CeO₂. Ces pastilles ne permettant pas la transmission de la lumière, les mesures ont été réalisées en réflexion diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration sur un spectromètre Cary5000. La valeur de bande interdite est extraite du spectre de réflexion diffuse grâce à la fonction de Kubelka-Munk où R est la réflectance (**Eq. 14**):¹³⁰

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 14})$$

La relation de Tauc (Eq. 15) est obtenue en remplaçant α dans l'équation (Eq. 14) par la fonction $F(R)$. La valeur de bande interdite est déterminée en traçant la courbe $(hv\alpha)^{1/n} = f(hv)$.

$$(hvF(R))^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (\text{Eq. 15})$$

Le spectre de réflexion diffuse entre 200 et 800 nm est présenté en Figure 32. Il montre un seuil de réflexion aux alentours de 370 nm indiquant le seuil d'absorbance.

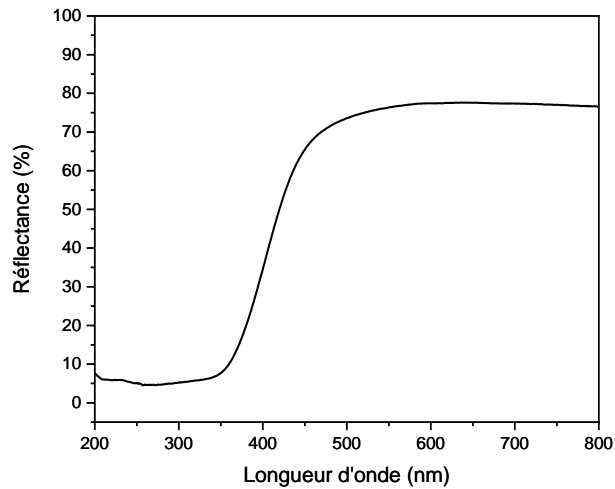


Figure 32 – Spectre de réflexion diffuse du CeO_2 commercial.

La valeur de bande interdite est déterminée à partir du diagramme de Tauc et conduit à une valeur de 3,0 eV pour une transition indirecte permise ($n = 2$) (Figure 33). Cette valeur est en bon accord avec celles rapportées dans la littérature comprises entre 2,9 eV et 3,4 eV.³⁵

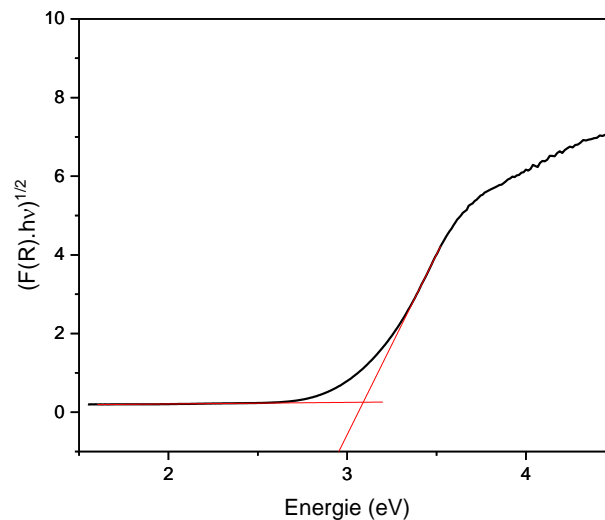


Figure 33 - Diagramme de Tauc du CeO_2 commercial en considérant une transition permise indirecte ($n = 2$).

L'énergie d'Urbach (E_u) a été estimée pour évaluer le niveau de désordre électronique dans le matériau selon l'*Eq. 16*. C'est un paramètre à prendre en compte dans des processus photo-assistés car un niveau de désordre important peut contribuer à des pertes énergétiques de l'état excité, et donc affecter notablement les processus de transferts de charge photo-induits. L'énergie d'Urbach traduit souvent la quantité de défauts électroniques de surface :¹³¹

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec α le coefficient d'absorption du matériau et α_0 le facteur pré-exponentiel de l'absorption. Dans le cas d'un matériau non transmittant, α est remplacé par la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ et conduit à la fonction $\ln(F(R)) = f(h\nu)$. L'énergie d'Urbach est issue de la régression linéaire de la fonction $(\ln(\alpha) = f(h\nu))$ (*Eq. 17*) :

$$E_u = \frac{1}{\text{abscisse}} \quad (\text{Eq. 17})$$

La valeur d'énergie d'Urbach mesurée pour le CeO_2 commercial que nous avons utilisé est de 134 meV. C'est une valeur relativement importante mais qui est en accord avec la littérature (*Figure 34*).¹³²

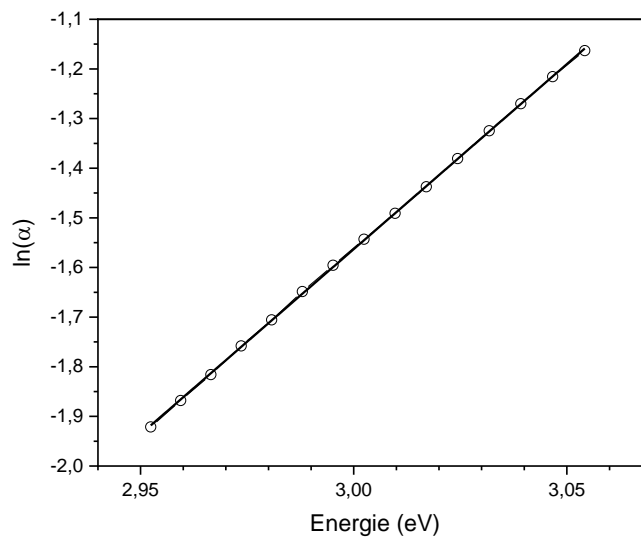


Figure 34 - Calcul de l'énergie d'Urbach pour CeO_2 commercial.

2. Synthèse de Au/CeO_2 par dépôt-précipitation

A. Optimisation de la méthode de synthèse

La synthèse de Au/CeO_2 initialement employée dans la thèse de Mehdi Omri au laboratoire, inspirée de la méthode de dépôt-précipitation rapportée par Ishida et coll.¹³³ est la suivante : $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20 mg) est dissout dans 50 mL d'eau ultra-pure et le pH est ajusté à 7 à l'aide d'une solution basique de NaOH de concentration 0,1 mol/L. Le mélange est porté à 70°C et 1 g de CeO_2 est ajouté dans le milieu. La solution est agitée vigoureusement et la température maintenue à 70°C pendant 1 heure. Le mélange est ensuite refroidi naturellement

à température ambiante (environ 1 heure). Le solide est filtré sur membrane en nylon (0,25 μm) puis lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à disparition des ions Cl^- . Ceci est assuré en ajoutant du nitrate d'argent dans le filtrat. Le solide est séché sous vide à 100°C pendant une nuit puis calciné pendant 3 heures à 300°C . L'étape de calcination conduit à la réduction du complexe $\text{Au}(+\text{III})$ en or métal.¹³⁴ La couleur du solide obtenu après le traitement thermique est un bon indicateur de la distribution en taille des nanoparticules d'or. Dans notre cas, le catalyseur est gris.

La nature du complexe d'or en solution dépend des conditions de pH, de la température et de la concentration initiale en HAuCl_4 . Pour des concentrations variant entre 0,005 et 0,04 mol/L en solution basique et pour une température comprise entre 75°C et 100°C , $[\text{AuCl}_4]^-$ est partiellement hydroxylé conduisant à $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$ puis un mélange avec $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$. Pour des températures supérieures, l'espèce $[\text{AuCl}_4]^-$ prédomine. En repassant à un pH acide et en chauffant, les groupements OH^- sont remplacés par les Cl^- , conduisant à la transformation de $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ en $[\text{AuCl}_4]^-$.⁸⁹ Zanella et coll. ont supposé que dans le cas de TiO_2 en milieu faiblement basique (pH = 7 - 8), le complexe d'or est adsorbé en surface sous la forme de $(\text{Ti}-\text{O}-\text{AuCl}_2)$.^{90,134}

Au cours de sa thèse, Mehdi Omri a déposé de l'or à la surface de TiO_2 et de CeO_2 en utilisant la même procédure de dépôt-précipitation.⁷⁶ La taille des nanoparticules d'or obtenues sur TiO_2 était légèrement plus petites (2,4 nm) que celles présentes sur CeO_2 où la taille atteignait 2,9 nm. La quantité d'or déposée sur TiO_2 était légèrement plus élevée (0,68 % en masse) que sur CeO_2 (0,5 % en masse). Les caractéristiques des nanoparticules d'or déposées sur TiO_2 se rapprochent de celles obtenues sur CeO_2 , suggérant que le processus de dépôt décrit ci-dessus pour TiO_2 serait similaire à celui pour CeO_2 .

Cependant, des écarts importants dans le comportement catalytique existent pour un même lot de Au/CeO_2 , ce qui suggère soit une évolution du matériau dans le temps soit une inhomogénéité au sein du lot. Elle peut provenir de plusieurs facteurs comme une mauvaise dispersion des nanoparticules de CeO_2 en solution conduisant à l'agrégation localisée de nanoparticules d'or. Différents paramètres ont été modifiés afin de recouvrer les propriétés photocatalytiques obtenues précédemment. L'influence du pH (2 ; 7 ; 9 ; 14), de la taille de CeO_2 (25 nm ou 50 nm), de la provenance de CeO_2 (commercial ou synthétisé au laboratoire), de l'ordre d'addition des réactifs, de la quantité d'or déposée (0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 2,5 % en masse) et de la température de calcination (250 ; 300 ; 350 ; 400°C) a été étudiée. En sélectionnant les meilleures conditions de synthèse, ce travail de thèse propose une nouvelle procédure pour le dépôt de nanoparticules d'or conduisant à de meilleures propriétés vis-à-vis de l'oxydation sélective du glucose. La procédure est la suivante : 1 g de CeO_2 est dispersé dans 50 mL d'eau ultra-pure. Le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution basique de soude de concentration 0,1 mol/L. Le mélange est porté à 70°C . En parallèle, 20 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 50 mL d'eau ultra-pure. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la dispersion précédente. Le pH est à nouveau ajusté à 9, puis le mélange est agité vigoureusement, à 70°C pendant 2 heures. Le mélange est refroidi naturellement jusqu'à température ambiante. Le solide est filtré sur une membrane en nylon (0,25 μm) et lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à disparition complète des ions chlorures. Le solide est séché sous

vide à 100°C pendant une nuit puis calciné pendant 3 heures à 300°C. Les catalyseurs issus de cette méthode par dépôt-précipitation et conduisant aux mêmes propriétés catalytiques, seront appelés Au/CeO₂-Pr dans la suite du manuscrit, indépendamment des conditions de synthèse.

B. Caractérisation et propriétés optiques

La quantité d'or déposée à la surface du support (CeO₂) a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique. Elle est généralement équivalente à la quantité introduite initialement dans le milieu. La valeur de la surface B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) a été déterminée de la même manière que pour CeO₂. Elle est légèrement inférieure à celle de CeO₂ seule, 28,5 m²/g ($\pm 0,10$) avec un coefficient C_{BET} de 179 (**Figure 35a**). La distribution en taille des pores est centrée à 7 nm de diamètre (**Figure 35b**). L'isotherme d'adsorption/désorption est identique à celle de CeO₂, soit du type IV.

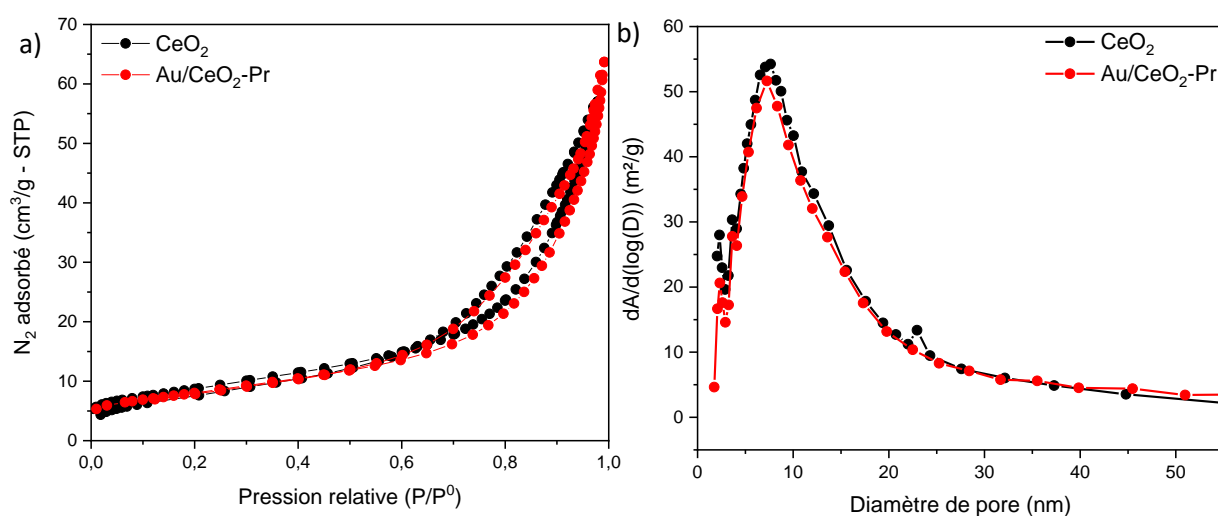


Figure 35 - Mesure de porosimétrie par la méthode B.E.T. de Au/CeO₂-Pr (rouge) et CeO₂ (noir) : a) isotherme d'adsorption/désorption à 77K par la molécule de N₂ et b) distribution des diamètres de pores en désorption par la méthode B.J.H.

L'étape finale de calcination est susceptible d'avoir un impact sur la cristallinité et la morphologie des particules de CeO₂. Afin de vérifier l'état de cristallinité et la pureté de CeO₂ et Au/CeO₂, ces deux photocatalyseurs ont été analysés par diffraction des rayons X. La comparaison des diffractogrammes ne laisse transparaître aucune modification structurale visible à la suite du processus de dépôt-précipitation (**Figure 36**).

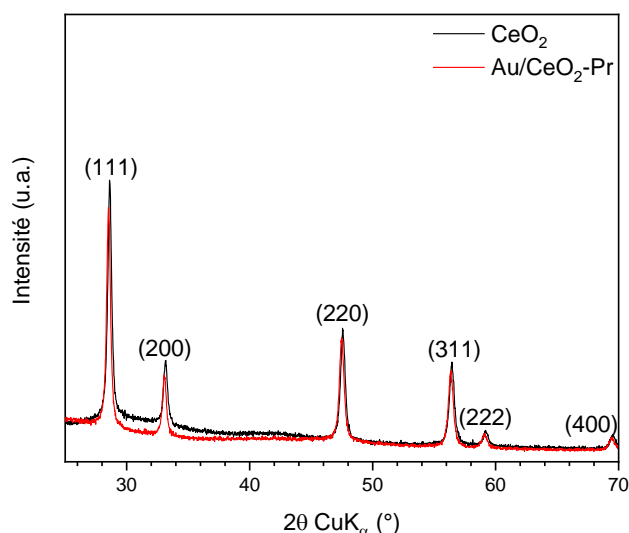


Figure 36 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X du catalyseur Au/CeO₂-Pr (rouge) et du support de CeO₂ commercial (noir).

Les clichés par Microscopie Electronique en Transmission (MET) montrent bien des petites particules sphériques présentes sur la surface des nanoparticules de CeO₂ qui correspondent aux nanoparticules d'or (**Figure 37a**). La distribution en taille des nanoparticules d'or a été déterminée en mesurant manuellement la taille d'une centaine de particules (**Figure 37b**). Cette distribution suit une gaussienne centrée à 2,5 nm avec une largeur à mi-hauteur de 1,3 nm, cette gamme de taille est en accord avec les données issues de la littérature qui rapportent une distribution ente 2 et 5 nm.¹³⁵

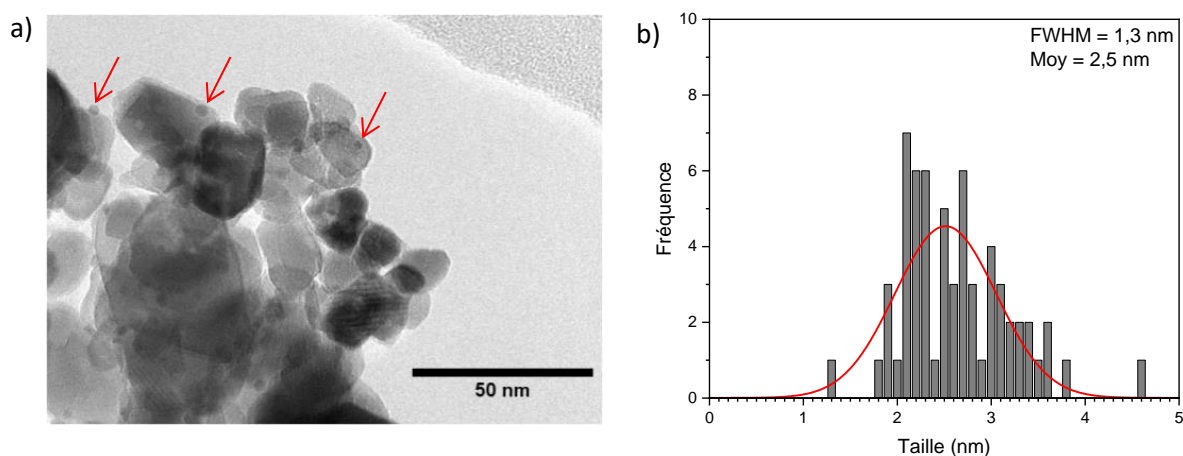


Figure 37 – a) Cliché (MET) du catalyseur Au/CeO₂-Pr et b) histogramme de distribution en taille des nanoparticules d'or.

Le spectre optique en réflexion diffuse du catalyseur a été mesuré de la même façon que décrite précédemment. Le maximum d'absorbance du plasmon des nanoparticules d'or est déduit du spectre de réflectance auquel on applique une dérivée première. Ce maximum d'absorbance des plasmons est obtenu à 573 nm (**Figure 38a**). La valeur énergétique de la transition interdite pour le CeO₂ traité est de 3,2 eV (**Figure 38b**).

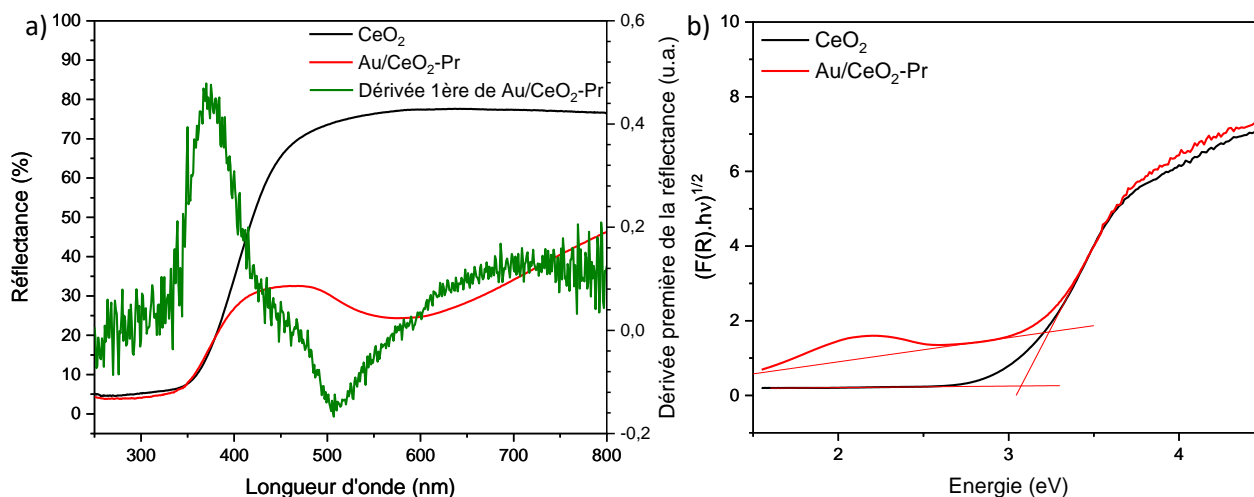


Figure 38 - a) Spectre de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Pr (rouge) et de CeO₂ (noir) et b) diagramme de Tauc correspondant pour Au/CeO₂-Pr (rouge) et CeO₂ (noir).

Cette valeur est plus élevée que la valeur initiale mesurée pour CeO₂. Ceci peut s'expliquer soit par une modification drastique de la chimie de surface qui pourrait influencer sur la valeur de la bande interdite, en particulier par la présence des nanoparticules d'or, ou alors ce déplacement pourrait être en relation avec une quantité de défauts électroniques de surface même si les pièges électroniques ont typiquement un coefficient d'absorption faible. Toutefois, la détermination de l'énergie d'Urbach peut être intéressante pour décrire l'évolution du désordre électronique.

Il s'avère que dans le cas du CeO₂ commercial et de Au/CeO₂-Pr, les énergies d'Urbach sont assez différentes puisque une énergie de 134 meV a été déterminée pour CeO₂ commercial alors que celle-ci passe à 326 meV pour Au/CeO₂-Pr. Cette évolution montre que soit la procédure de précipitation des nanoparticules d'or ou alors que la présence des nanoparticules d'or en surface du CeO₂ conduit à la création de nouveaux défauts électroniques peuplant la bande interdite (**Figure 39**).

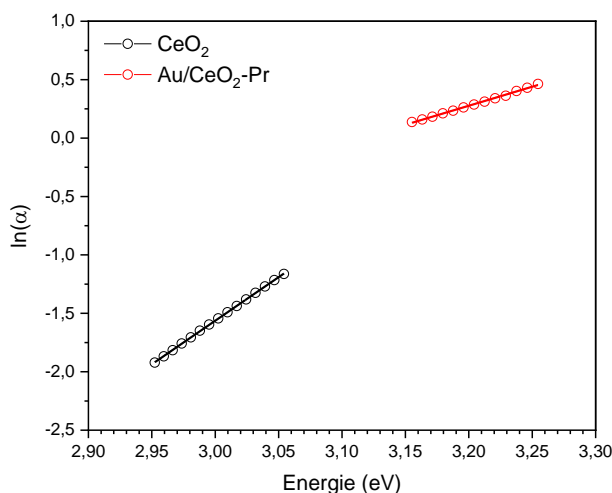


Figure 39 - Calcul de l'énergie d'Urbach pour Au/CeO₂-Pr (rouge) en comparaison avec CeO₂ (noir).

C. Stabilité des propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂ obtenu par dépôt-précipitation

Au cours de cette thèse, nous nous sommes confrontés à des problèmes de stabilité et de reproductibilité des photocatalyseurs entravant certains aspects du déroulement de ce travail.

L'évaluation de la stabilité du photocatalyseur au cours du temps est un enjeu majeur pour la fabrication, le stockage et, indirectement, pour la compréhension des mécanismes d'oxydation. Malgré le peu d'études portant sur la reproductibilité et la stabilité des catalyseurs composés de nanoparticules d'or, certains auteurs mentionnent leurs difficultés à les maîtriser.^{134,136-138} Après synthèse, les nanoparticules d'or sont très sensibles à la lumière, à l'air et à l'humidité. De mauvaises conditions de stockage peuvent entraîner une modification de l'état d'oxydation des nanoparticules mais aussi conduire à des phénomènes de réorganisation des nanoparticules d'or en surface. En d'autres termes, les nanoparticules d'or peuvent s'agréger entre elles en résultante de la minimisation de leur enthalpie libre. Dans la littérature, les conditions de stockage idéales sont controversées, il est parfois recommandé de stocker les catalyseurs préalablement réduits dans le noir et dans un dessiccateur sous vide à température ambiante,¹³⁴ ou de les stocker après séchage et de les réduire juste avant implication en réaction ou caractérisation.¹³⁶ D'autres auteurs préconisent le stockage des catalyseurs non réduits à une température inférieure à 0°C ou inférieure à 7°C pour réduire l'impact de la température et de la lumière sur l'échantillon.^{137,138} Zanella et coll. apportent quelques précisions quant à l'instabilité du catalyseur Au/TiO₂ préparé par dépôt-précipitation :¹³⁶ (i) les nanoparticules d'or non réduites peuvent devenir en partie réduites lorsque le catalyseur est stocké sous air et dans le noir, toutefois, les auteurs ne mentionnent pas l'origine du réducteur, (ii) les nanoparticules d'or réduites, stockées sous air et dans le noir tendent à s'agréger sous l'effet de l'humidité, (iii) le stockage en conditions sèches (congélateur ou dessiccateur dans le noir) ralentit l'agrégation des nanoparticules. Ils ont aussi rapporté une augmentation de la taille de nanoparticules d'or supportées sur TiO₂, passant de 1,8 nm à 3 nm, après stockage sous air pendant 10 jours.¹³⁴ Après 10 mois de stockage dans le noir et dans un dessiccateur, ils ont aussi constaté une légère augmentation de la taille des nanoparticules passant de 1,7 nm à 2,1 nm. Il est donc primordial de garder à l'esprit que les résultats obtenus avec des catalyseurs de type Au/semi-conducteur peuvent varier selon les conditions de stockage utilisées.

Dans le cadre de mon travail, les conditions de stockage ont conduit à une modification des propriétés de Au/CeO₂-Pr pour l'oxydation du glucose en gluconate de sodium (**Tableau 6**)

Entrée	Vieillissement	Durée	Conversion sous illumination A.M. 1,5G (%)
1*	-	-	75
2**	Noir	Plusieurs mois	62
3	SUNTEST XLS+	1 h	67
4		4 jours	65
5	Lumière ambiante	1 jour	64
6		7 jours	60
7	UV (254 nm)	30 min	55
8		3 h	63

Tableau 6 - Influence de la nature et de la durée d'exposition sur la conversion du glucose en gluconate de sodium. * conversion obtenue après synthèse, ** conversion obtenue après plusieurs mois de stockage dans le noir à -20 °C.

Nous avons tout d'abord cherché à récupérer les propriétés du photocatalyseur en le calcinant à nouveau à 300°C pendant une heure pour éliminer toute pollution possible de la surface ou alors par traitement sous UV-O₃ pendant 2 ou 10 minutes. Ces différentes approches n'ont pas conduit à un résultat probant. Par la suite, nous avons exposé le même lot de catalyseur à trois sources lumineuses différentes (UV, chambre de vieillissement au xénon SUNTEST XLS+, lumière ambiante) dans le but soit d'activer potentiellement la surface par irradiation soit de créer des défauts au sein du matériau. Ces derniers sont connus pour leur capacité à améliorer les propriétés photocatalytiques de certains matériaux en stabilisant la paire électron/trou. Après plusieurs mois de stockage dans le noir à -20 °C, la conversion chute à 62 % (**Tableau 6 ; Entrée 2**). L'exposition *via* la chambre de vieillissement au xénon ou la lumière ambiante n'a pas eu un réel impact sur la conversion (**Tableau 6 ; Entrée 3 à 6**). Le traitement UV (**Tableau 6 ; Entrée 7 et 8**) n'améliore pas non plus la conversion et après 30 minutes d'exposition elle chute même à 55 %. Toutefois, nous n'expliquons pas la différence de conversion entre 30 minutes et 3 heures d'exposition aux UV (respectivement 55 % et 63 %). Les valeurs de bande interdite et d'énergie d'Urbach calculées à partir des spectres de réflexion diffuse pour le photocatalyseur exposé sous UV (30 minutes et 3 h) sont identiques ($E_g = 3,2$ eV et $E_u \sim 440$ meV). L'énergie d'Urbach un peu plus élevée que la valeur initiale ($E_u = 336$ meV) témoigne de la création de nouveaux défauts électroniques suite à l'exposition aux UV.

A défaut de recouvrer les propriétés initiales du catalyseur, nos résultats indiquent qu'une préexposition à la lumière, et plus particulièrement aux UV, est néfaste pour la stabilité du catalyseur, en accord avec la littérature où certains auteurs rapportent l'influence de la lumière ambiante sans différencier les UV, le visible et le proche IR.^{136,138} Le spectre de réflexion diffuse d'un catalyseur exposé aux UV pendant 3 heures comparé au spectre obtenu pour le même catalyseur stocké dans le noir montre un élargissement de la bande plasmonique et une augmentation de l'absorbance sans modification du maximum d'absorption. Ceci suggère que les UV sont responsables de la croissance des nanoparticules d'or (**Figure 40**).

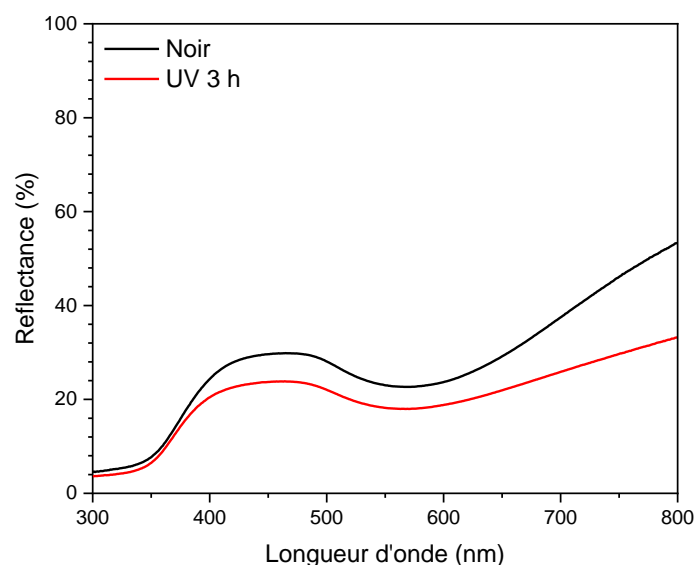


Figure 40 – Evolution du spectre de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Pr stocké dans le noir (noir) ou irradié pendant 3 heures sous UV à 254 nm (rouge).

D'autres paramètres influent sur la stabilité de Au/CeO₂-Pr. Nous avons montré au travers de six lots de catalyseurs différents que la conservation dans le noir sous atmosphère contrôlée (argon) conduisait à une meilleure stabilité comparé à un stockage sous air (**Tableau 7**).

Entrée	Lot	Conversion sous illumination A.M. 1,5G (%)		Atm
		1 ^{er} test	2 ^{ème} test (délai)	
1	lot 1	75	62 (mois + 6)	Air
2	lot 2	80	62 (jour + 1)	
3	lot 3	83	45 (jour + 8)	
4	lot 4	79	79 (jour + 3)	Argon
5	lot 5	100	100 (jour + 8)	
6	lot 6	100	100 (mois + 8)	

Tableau 7 - Evolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction des conditions de stockage.

Basé sur ces résultats, les photocatalyseurs seront conservés dans un dessiccateur, dans le noir, à température ambiante, afin de prévenir l'effet de la lumière et de l'humidité et ainsi prolonger au maximum la stabilité des matériaux. Expérimentalement, ces conditions de stockage optimales ont permis de stabiliser l'activité de plusieurs catalyseurs préparés par dépôt-précipitation.

3. Synthèse de Au/CeO₂ par photoréduction

Les catalyseurs de type Au/support sont connus pour leur excellentes propriétés électro-catalytiques. Dans le cadre de cette étude mécanistique, se pose alors la question d'une quelconque implication de ces propriétés catalytiques dans le processus étudié, souhaité

exclusivement photocatalytique. Il convient alors, dans un premier temps, d'évaluer l'apport catalytique et dans un second temps de le minimiser. Le taux de photocatalyse est estimé en comparant la conversion du glucose obtenue dans le noir, assimilée à la conversion catalytique, à celle obtenue sous illumination, comprenant la contribution photocatalytique et la contribution catalytique (*Eq. 18*).

$$\text{Taux photocatalyse} = \frac{\text{Conversion (hv)} - \text{Conversion (noir)}}{\text{Conversion (hv)}} \times 100 \quad (\text{Eq. 18})$$

La reproduction des propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂ obtenues précédemment par Mehdi Omri a été un réel défi. Entre mes mains, les catalyseurs obtenus par dépôt-précipitation impliqués dans une réaction d'oxydation du glucose selon les conditions standards ne présentent pas d'activité photocatalytique et conduisent à un résultat identique indépendamment de l'irradiation. Nous avons modifié un grand nombre de paramètres dans le but de comprendre l'origine du problème et nous sommes parvenus à la conclusion que le CeO₂ commercial employé au cours de sa thèse présentait potentiellement des caractéristiques propices à l'obtention d'excellentes propriétés photocatalytiques. Le CeO₂ commercial que nous avons utilisé dans ma thèse est différent et c'est probablement la raison pour laquelle nous n'avons pas été en mesure de reproduire les résultats.

A. Synthèse, caractérisation et propriétés optiques des photocatalyseurs à base d'or photodéposé

La synthèse de Au/CeO₂ par dépôt-précipitation est difficilement reproductible, même en utilisant le même lot de CeO₂ commercial, et conduit à des propriétés disparates. Nous nous sommes donc intéressés à une autre procédure de dépôt afin d'une part, d'améliorer la reproductibilité de la synthèse et d'autre part, d'obtenir un matériau présentant des propriétés photocatalytiques.

Le dépôt de nanoparticules de métaux nobles à la surface d'oxydes métalliques par photoréduction est connu de la littérature pour conduire à des matériaux avec de bonnes propriétés photocatalytiques et dont le contrôle de la taille des nanoparticules de métaux est plus aisé. Dans nos travaux, nous avons adapté les conditions proposées par Tanaka et coll.¹³⁹ : 200 mg de CeO₂ sont dispersés dans 10 mL d'eau ultra-pure dans une cellule double paroi en quartz thermostatée à 25 °C et le milieu est mis sous argon (*Figure 41*). L'atmosphère inerte et le contrôle de la température sont maintenus pendant le processus de photoréduction. Une solution de HAuCl₄ à 0,02 mol/L (267 µL) est introduite goutte à goutte dans le milieu de telle sorte que la quantité d'or déposée corresponde à 5 % en masse. Toutefois, cette quantité a été variée dans notre étude pour évaluer l'influence de la quantité d'or sur les propriétés photocatalytiques. Le milieu est ensuite illuminé pendant 6 heures en conditions A.M.1,5G. Le solide est ensuite filtré (filtre nylon ; 0,2 µm), lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à disparition des chlorures et séché 60 heures à 37°C. Le solide obtenu est de couleur jaune.



Figure 41 – Photographie de la cellule double paroi utilisée pour la photoréduction.

La quantité d'or déposée à la surface du support (CeO_2) a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique et n'est pas équivalente à la quantité introduite initialement dans le milieu. Quand 5 % d'or en masse sont introduits, seulement 2,20 % ($\pm 0,01$) sont réellement déposés. L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption pour extraire une surface B.E.T. ne sont pas exploitables sur ces photocatalyseurs en raison d'un coefficient C_{BET} proche de 0. Ceci indique que l'affinité de la surface vis à vis de la physisorption de l'azote est trop faible, donc que la nature de la surface n'est probablement pas la même avec cette méthode. La comparaison des diffractogrammes ne laisse transparaitre aucune modification de cristallinité après le processus de photodépôt (**Figure 42**).

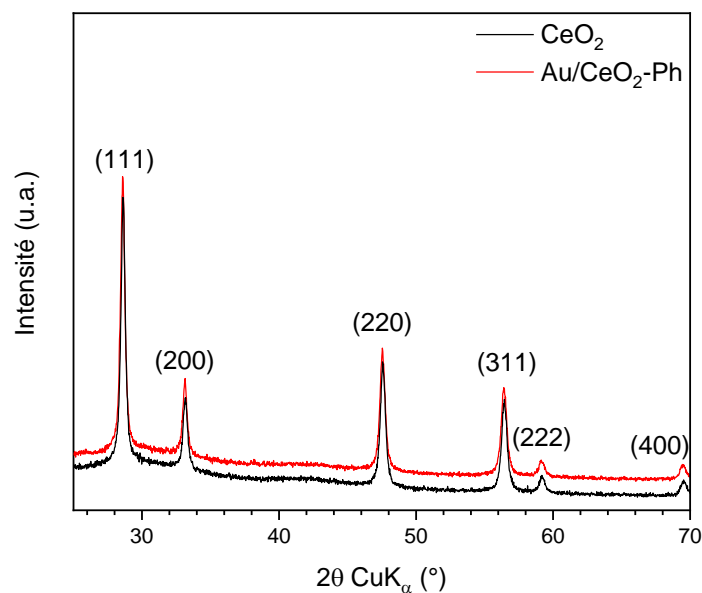


Figure 42 – Comparaison des diffractogrammes des rayons X sur poudre du photocatalyseur $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ (rouge) et du CeO_2 commercial (noir).

Les images de microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) mettent en évidence des particules de CeO_2 dont la morphologie s'assimile à des cubes parfaitement cristallisés sans présence visible de défauts d'empilement ou de régions amorphes ou désorganisées à la surface des particules. On distingue parfaitement des nanoclusters en surface, plutôt sphériques (**Figure 43a**). La distribution en taille des nanoclusters d'or ne suit pas une fonction gaussienne. Elle est plutôt monomodale et a été

tracée en mesurant manuellement la taille d'une centaine de particules. La taille moyenne est centrée à 0,8 nm (**Figure 43b**).

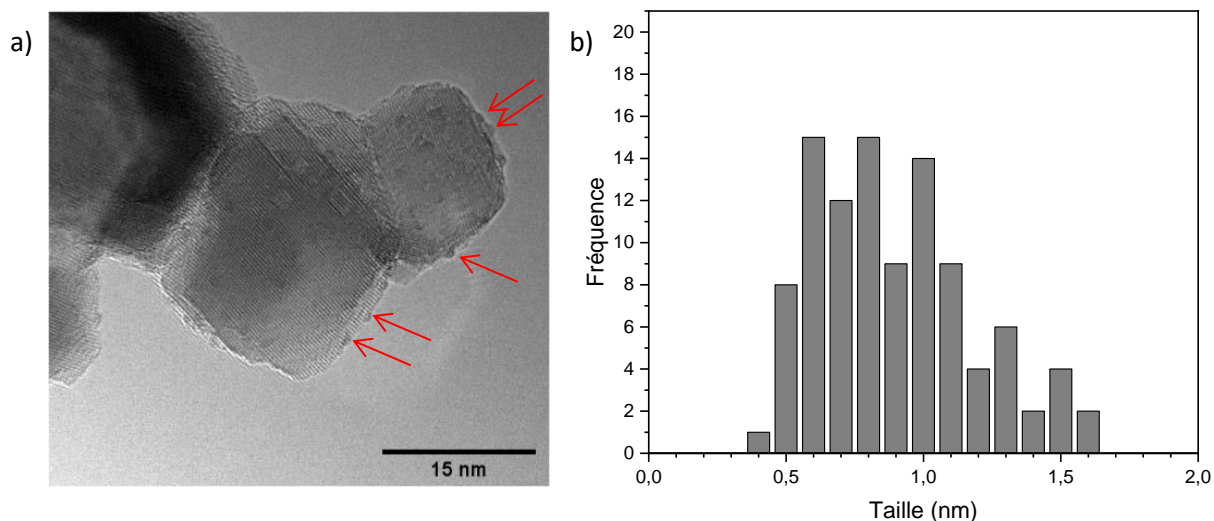


Figure 43 – a) Cliché (MET-HR) du catalyseur Au/CeO₂-Ph et b) histogramme de distribution de taille des nanoclusters d'or.

Le spectre de réflexion diffuse du photocatalyseur a été mesuré de la même façon que décrite auparavant (**Figure 44a**). La bande plasmonique obtenue précédemment pour Au/CeO₂-Pr n'apparaît pas sur les spectres de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Ph. Dans le cas des nanoclusters d'or dont la taille n'excède pas 2 nm, on peut s'attendre, de par leur nature, à la disparition de la bande d'absorption caractéristique des nanoparticules d'or et correspondant à une transition électronique de la bande *d* vers la bande *sp*. La valeur de la transition interdite pour le Au/CeO₂-Ph est de 3,1 eV (**Figure 44b**). Compte tenu des incertitudes de mesures et d'analyse des données, nous considérons que cette valeur est comparable à celle obtenue pour CeO₂ (3 eV).

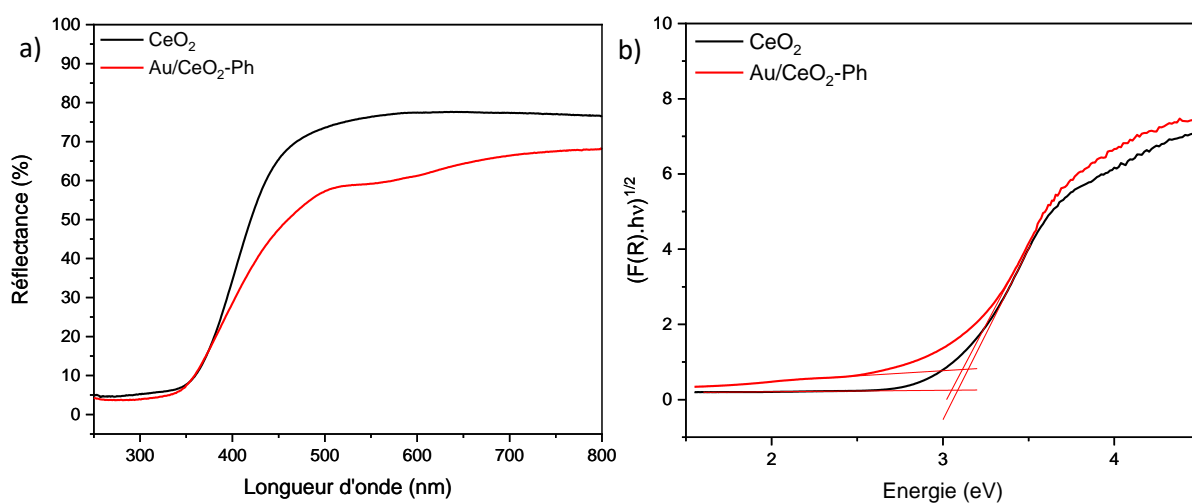


Figure 44 - a) Comparaison des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Ph (rouge) et CeO₂ commercial (noir) et b) diagramme de Tauc de Au/CeO₂-Ph (rouge) et CeO₂ commercial (noir).

Dans ce cas également, les énergies d'Urbach entre CeO_2 commercial et le photocatalyseur comprenant les nanoparticules d'or sont différentes. En effet, le photodépôt des nanoparticules d'or conduit à une augmentation de l'énergie d'Urbach passant de 134 meV à 263 meV pour $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ (**Figure 45**). Ceci suggère bien que soit le procédé de photoréduction soit la présence des nanoclusters d'or en surface conduit à un désordre électronique de surface plus important. Dans le but d'éclaircir l'origine du désordre électronique, le CeO_2 commercial seul a été impliqué dans un milieu acidifié avec HCl (pH = 2,5) et illuminé pendant 6 h afin de mimer le traitement subi pendant la procédure de photodépôt. Après filtration et séchage de manière habituelle, la valeur de l'énergie d'Urbach mesurée, égale à 160 meV, est similaire à celle obtenue pour le CeO_2 avant traitement. D'autre part, la valeur de la bande interdite mesurée dans ce cas (3,1 eV) est également comparable à celle de CeO_2 commercial (3 eV). Il est donc probable que le désordre électronique soit lié à la présence d'or à la surface de CeO_2 .

Toutefois, on notera que dans ce cas, l'énergie d'Urbach est tout de même plus faible que pour les nanoparticules d'or obtenues par dépôt-précipitation ($E_u = 326$ meV).

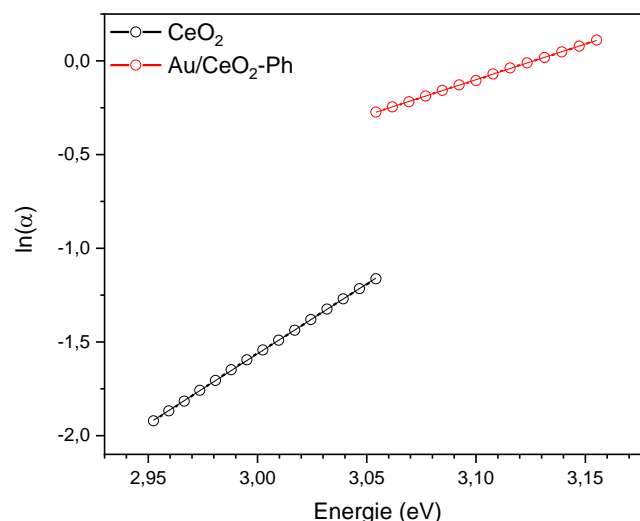


Figure 45 – Comparaison des courbes de détermination de l'énergie d'Urbach de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ (rouge) et de CeO_2 commercial (noir).

B. Stabilité de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$

Les mêmes conditions de stockage que proposées précédemment pour $\text{Au/CeO}_2\text{-Pr}$ ont été appliquées au photocatalyseur $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$. Après deux mois de stockage dans un dessiccateur et dans le noir, les matériaux perdent leur activité photocatalytique puisqu'après synthèse nous obtenons 34 % de conversion dont 67 % attribuables à de la photocatalyse après 10 minutes d'illumination. En comparaison, après 2 mois, 58 % de conversion sont obtenus avec seulement 32 % de photocatalyse, le reste de la conversion est attribuée à l'activité catalytique des nanoparticules d'or. Cette évolution des propriétés photocatalytiques vis-à-vis de celles catalytiques peut s'expliquer par la coalescence des nanoclusters d'or illustrée par l'apparition d'une bande plasmonique sur le spectre de réflexion diffuse mesurée après deux mois de stockage dans le noir dans un dessiccateur (**Figure 46**).

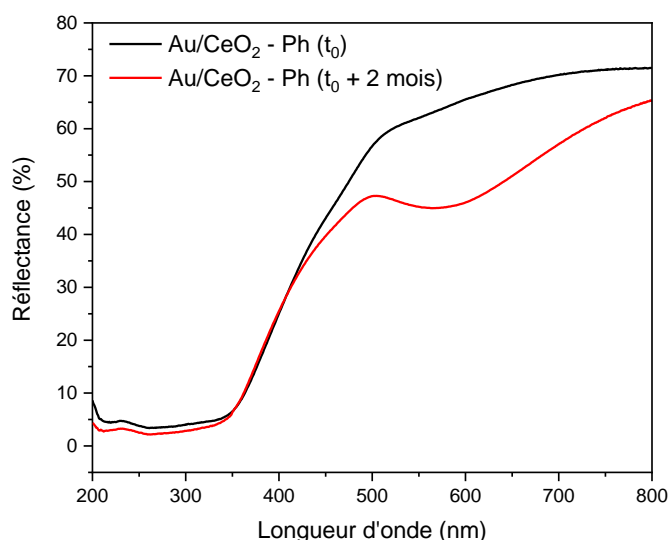


Figure 46 – Comparaison des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Ph mesurés après synthèse (noir) et après 2 mois de stockage dans le noir dans un dessiccateur (rouge).

La croissance a été confirmée par MET, la taille des nanoparticules d'or est comprise entre 2 et 12 nm après plusieurs mois de stockage et certaines nanoparticules sont désolidarisées du support. Il s'agit probablement d'un phénomène de murissement au cours duquel les nanoclusters tendent à disparaître au profit de l'apparition de plus grosses nanoparticules. Ces dernières acquièrent des atomes par réorganisation des petits nanoclusters afin de diminuer les énergies de surface.

D'autres conditions de stockage (température ambiante ou à -20 °C) ont été étudiées tout en conservant systématiquement le catalyseur dans le noir. Après synthèse d'un nouveau lot de Au/CeO₂-Ph, la conversion du glucose selon les conditions standards est de 24 % dont 41 % de photocatalyse (**Tableau 8 ; Entrée 1**). Le photocatalyseur est séparé en trois lots soumis à différentes conditions de stockage. Après une semaine, les photocatalyseurs sont à nouveau testés pour la photo-oxydation. La conservation dans un dessiccateur à température ambiante semble altérer les propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂-Ph en conduisant à un taux de photocatalyse de seulement 16 % (**Tableau 8 ; Entrée 2**). Il semble que la conservation à 25 °C ou à -20 °C conduise à des taux de photocatalyse identiques de 55 % (**Tableau 8 ; Entrée 2 et 3**).

Entrées	Conditions de stockage	t ₀ + 7 jours	
		Conversion (%)	Taux de photocatalyse (%)
1*	-	24	41
2	Dessiccateur, 25 °C	60	16
3	25 °C	37	54
4	-20 °C	20	55

Tableau 8 - Influence des conditions de stockage sur les propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂-Ph. *après synthèse.

La conversion du glucose est plus élevée pour le lot stocké à 25 °C. Toutefois, en allongeant le temps de réaction à une heure, le lot conservé à -20 °C conduit à un taux de

photocatalyse de 79 %, beaucoup plus élevé que le catalyseur conservé à 25 °C qui conduit pour le même temps d'illumination à seulement 20 % de photocatalyse. Par ailleurs, les spectres de réflexion diffuse mesurés pour chaque lot montrent l'apparition d'une bande plasmonique entre 500 et 650 nm, pour les deux échantillons conservés à température ambiante (*Figure 47*). Il semble que la température joue un rôle sur la croissance des nanoclusters d'or, pouvant expliquer la modification de la réactivité du photocatalyseur.

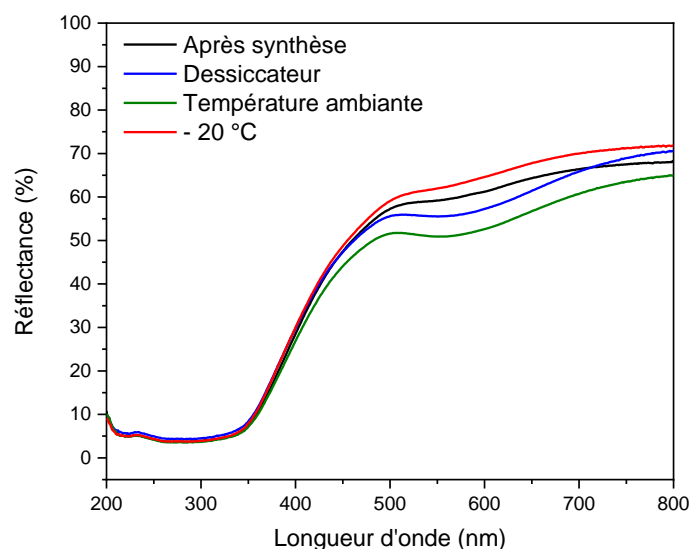


Figure 47 – Evolution des spectres de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Ph après synthèse (noir), conservé à température ambiante (vert), dans un dessiccateur (bleu) ou à - 20 °C (rouge) pendant une semaine.

Sur la base de ces résultats, nous avons systématiquement conservé les photocatalyseurs obtenus par photodépôt à - 20 °C dans le noir afin de limiter au maximum la réorganisation des nanoparticules d'or à la surface de CeO₂ même si nous observons tout de même une évolution des propriétés photocatalytique après quelques semaines. Cela a été un point de vigilance dans mon travail de thèse où je me suis efforcée de préparer un nouveau lot de photocatalyseur avant chaque nouvelle étude afin de m'affranchir, dans la mesure du possible, de ces problèmes d'instabilité.

II. Etude mécanistique préliminaire

1. Sélectivité de la réaction

Le test photocatalytique standard conduit, selon le catalyseur utilisé, à deux résultats différents. Pour Au/CeO₂-Pr, la conversion totale du glucose en gluconate de sodium est atteinte avec une sélectivité supérieure à 99 % mais sans activité photocatalytique. Pour Au/CeO₂-Ph, une conversion plus réduite est atteinte (~ 30 %) avec la présence de produits de dégradation et avec un taux de photocatalyse d'environ 60 %. Dans le cas de Au/CeO₂-Pr où la conversion est totale en 10 minutes de réaction, en raccourcissant le temps de réaction, la présence de produits de dégradation a aussi été observée. Ces derniers sont par la suite consommés pour atteindre 99 % de sélectivité apparente après 10 minutes sous illumination ou dans le noir (*Figure 48*).

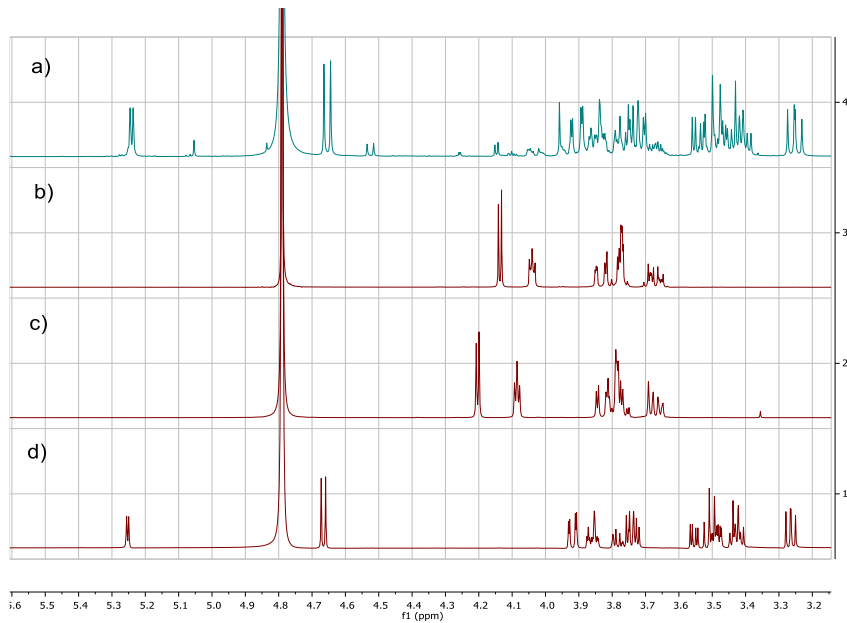


Figure 48 - Spectres RMN ^1H de la réaction de photo-oxydation du glucose a) juste avant illumination et b) après 10 minutes d'illumination A.M. 1,5G comparés c) au gluconate de calcium commercial et d) au glucose.

A. Identification des sous-produits

La nature des produits de dégradation a été étudiée par RMN du proton. Nous avons identifié six pics correspondant à des produits secondaires. Le composé majoritaire est l'acide formique basé sur l'intégration du pic à 8,46 ppm. D'autres pics correspondant à des composés de dégradation présents à l'état de traces sont observés à 5,05 ; 4,84 ; 4,56 ; 4,26 et 3,96 ppm (**Figure 49**).

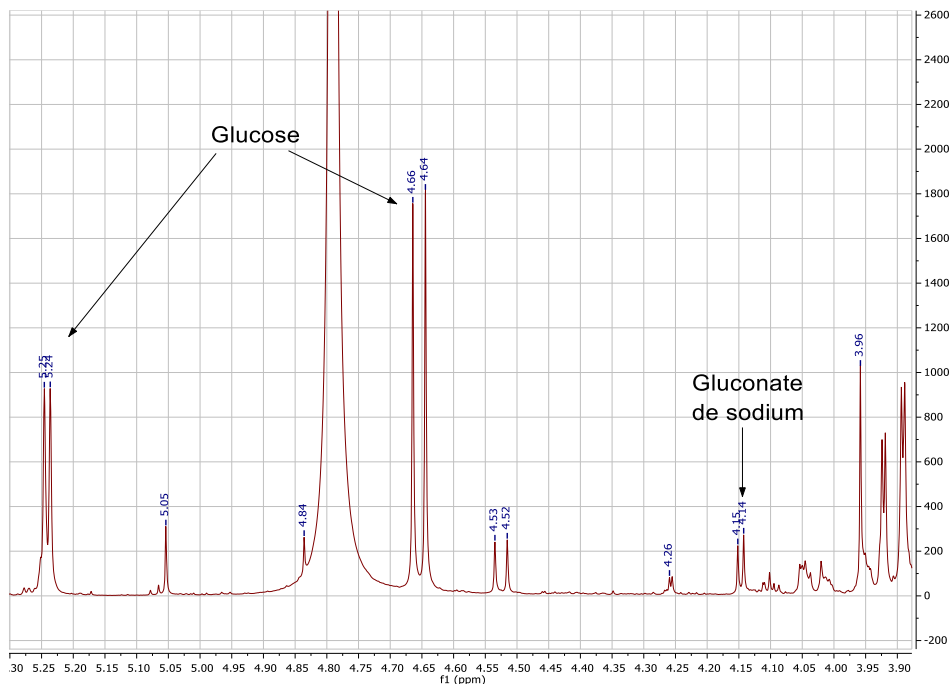


Figure 49 – Agrandissement de la zone 5,30-3,90 ppm du spectre RMN ^1H du brut réactionnel de la photo-oxydation du glucose juste avant illumination.

La RMN seule n'est pas suffisante pour attribuer ces pics à des espèces chimiques. Par conséquent, des analyses par spectrométrie de masse haute résolution ont été entreprises. Elles ont révélé la présence d'un nombre important de produits secondaires présents en faible quantité, en deçà de la limite de détection de la RMN. La séparation de ces composés par HPLC est difficile, rendant leur identification impossible. Les traces présentes sur le spectre RMN ont été identifiées grâce à la base de données HMDB (**Figure 50**) :¹⁴⁰ le singulet à 5,05 ppm provient du glyoxylate de sodium, celui à 4,84 ppm au formaldéhyde, le doublet à 4,51 ppm provient du proton anomère (α ou β) de l'arabinose, l'autre proton étant caché par le proton anomère α du glucose à 5,25 ppm, le proton porté par le C-2 de l'arabinonate donne le doublet à 4,26 ppm et enfin le singulet à 3,96 ppm provient du glycolate de sodium.

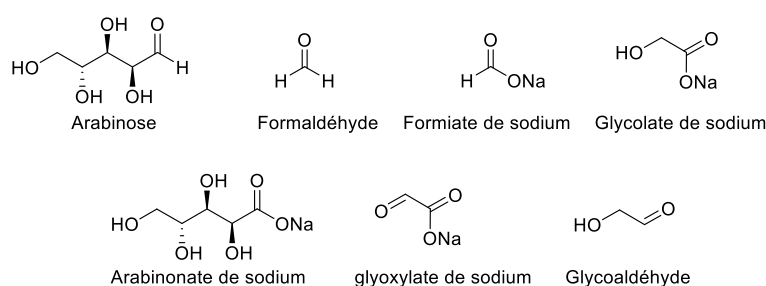


Figure 50 - Structures des produits de dégradation visibles à l'état de traces dans le spectre RMN du milieu réactionnel.

B. Mécanismes d'apparition et de dégradation des sous-produits

Ces composés sont formés indépendamment de la présence du catalyseur et de l'illumination. Ils proviennent d'une réaction secondaire existante entre le glucose, NaOH et H₂O₂ dans l'eau. Toutefois, ces composés tendent à disparaître au cours de la réaction, laissant penser que la sélectivité de la photo-oxydation du glucose est supérieure à 99 %. En effet, nous n'observons pas de variation significative du bilan massique ce qui laisse clairement suggérer que ces réactions de dégradation sont négligeables devant la réaction sélective de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium. Cela pourrait expliquer la raison pour laquelle la présence de sucres de tailles inférieures n'a pas été détectée par RMN puisque la limite de détection de cette technique est de l'ordre de 5 %.

Nous proposons ci-dessous une figure regroupant les différentes voies réactionnelles possibles pour l'obtention des produits de dégradation identifiés précédemment (**Figure 51**).

Le glycolate de sodium provient très probablement de la rétroaldolisation du glucose en glycoaldéhyde suivie d'une réaction d'oxydation.¹⁴¹ Les pics RMN ¹H du glycoaldéhyde, triplet à 5,05 ppm et doublet 3,61 ppm, sont en partie masqués par les autres composés. Le glycolate de sodium est ensuite oxydé en glyoxylate de sodium. Ce dernier peut aussi être formé par rétroaldolisation du gluconate de sodium.¹⁴¹ L'arabinose est obtenu par décarboxylation de la liaison C1-C2 de l'acide gluconique, produisant simultanément de l'acide formique¹⁴² ou directement à partir du glucose par coupure oxydante.¹⁴³ Il est ensuite oxydé en arabinonate de sodium et dégradé par la suite de la même manière que le gluconate de sodium.

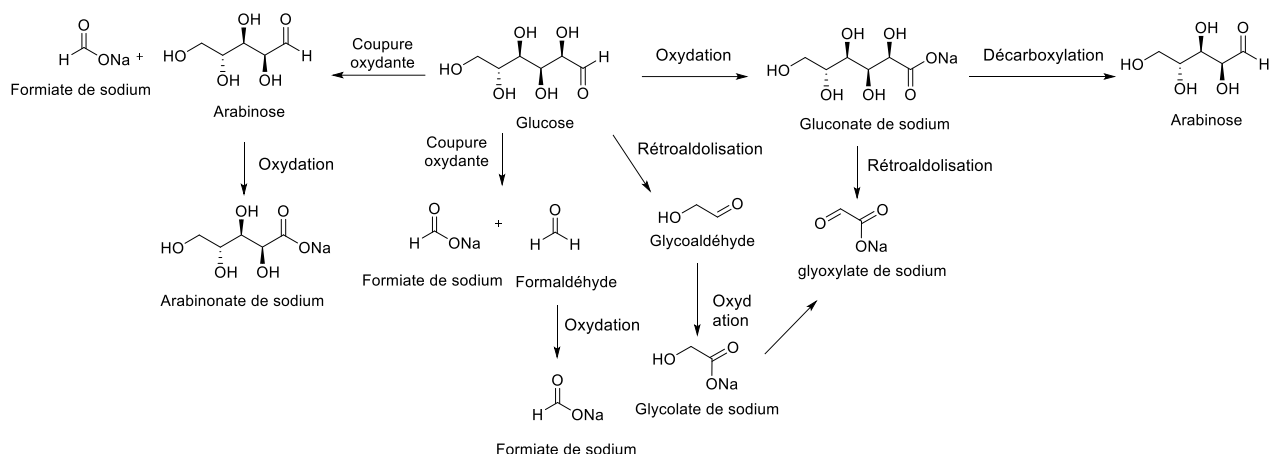


Figure 51 - Voies réactionnelles proposées pour l'obtention des produits de dégradation observés dans le brut réactionnel.

Le formiate de sodium et le formaldéhyde peuvent provenir d'une coupure oxydante en chaîne du glucose en sucre plus petit jusqu'à minéralisation. La rétroaldolisation de l'acide glycoxylique et l'oxydation du formaldéhyde entraînent également la formation d'acide formique, sous forme de carboxylate dans nos conditions opératoires. Ceci pourrait expliquer pourquoi la quantité de formiate de sodium est très importante dans le brut réactionnel. Le formiate de sodium, tout comme les autres composés de dégradation, se dégrade au fur et à mesure, selon le mécanisme général suivant (**Figure 52**)¹⁴⁴.

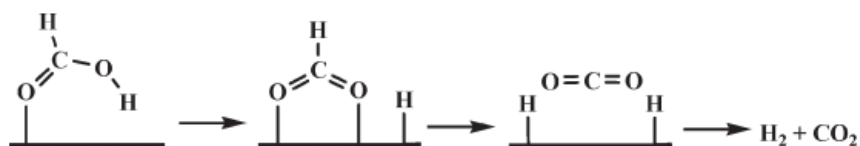


Figure 52 - Mécanisme général de dégradation de l'acide formique sur une surface catalytique quelconque proposé par Singh et coll.¹⁴⁴

C. Contribution des réactifs dans la photo-oxydation du glucose

Dans le cadre de l'étude des propriétés photocatalytiques des catalyseurs, des blancs ont été réalisés afin de déterminer la contribution de chaque réactif dans la réaction de photo-oxydation du glucose.

La réaction sans catalyseur sous illumination conduit à la conversion partielle du glucose en gluconate de sodium à hauteur de 14 % en 10 minutes et 17 % en une heure. Les mêmes composés issus de la dégradation du glucose sont formés. En revanche, ils ne sont pas consommés même après 1 heure de réaction. Nous émettons l'hypothèse que ces composés de dégradation sont produits en début de réaction par la présence concomitante du glucose, de NaOH et de H₂O₂, et indépendamment du catalyseur et de l'illumination. Ils sont par la suite consommés très rapidement à la surface du catalyseur sous illumination ou dans le noir.

Indépendamment des conditions d'illumination, et du type de catalyseur utilisé (Au/CeO₂-Pr, Au/CeO₂-Ph, CeO₂ ou sans catalyseur), lorsque le NaOH et/ou le H₂O₂ sont retirés, le glucose est inchangé. La base réagit avec le glucose pour former un hydrate anionique permettant l'adsorption de la molécule à la surface des nanoparticules d'or *via* un mécanisme de chimisorption.^{145,146} La contribution du H₂O₂ dans la réaction d'oxydation n'est pas encore très bien établie. Il peut assister à la fermeture du cycle catalytique en régénérant la surface de l'or, au même titre que l'oxygène dans les réactions d'oxydation des alcools comme proposé par Zope et coll.,⁶⁹ ou bien servir de piègeur de charges permettant de prolonger le temps de vie de l'état séparé au sein du photocatalyseur.^{147,148}

En l'absence des nanoparticules d'or (CeO₂ seul), seulement 15 % du glucose est converti en gluconate de sodium après 10 minutes de réaction. Les mêmes produits de dégradation mentionnés auparavant sont formés et ils ne sont pas consommés au cours de la réaction photocatalytique. Par conséquent, on peut en conclure que l'or est un paramètre important qui régit la sélectivité de la réaction d'oxydation en C-1 et qui catalyse la réaction de dégradation des produits issus de réactions secondaires.

Après 1 heure de réaction dans les conditions standards (Au/CeO₂-Pr ou Au/CeO₂-Ph), la totalité du glucose est converti en gluconate de sodium avec une sélectivité supérieure à 99 %. Le gluconate de sodium formé est un produit stable en solution et sous illumination dans la mesure où il ne subit pas de dégradation lorsque l'illumination est poussée à 72 heures. Sans catalyseur ou en impliquant uniquement le CeO₂, la conversion du glucose en gluconate de sodium est la même que le milieu soit illuminé (15 %) ou non (19 %) et les produits de dégradation formés initialement ne sont pas minéralisés.

2. Photo-oxydation du glucose sous atmosphère d'oxygène

L'utilisation de catalyseurs à base de nanoparticules d'or pour l'oxydation des sucres en leurs aldonates correspondants a été rapportée extensivement dans la littérature. Biella et coll. ont été les premiers à étudier l'activité des nanoparticules d'or pour l'oxydation sélective du glucose en C-1, en utilisant des conditions relativement douces : 40-100 °C, milieu basique, sous flux continu d'oxygène ou sous pression d'oxygène (1-10 bars).⁷⁴ Le mécanisme d'oxydation des alcools à la surface des nanoparticules d'or en conditions catalytiques et applicable aux sucres est plutôt bien établi (**Figure 53**):^{69,71} **(1)** En conditions basiques, l'aldéhyde masqué du sucre réagit avec un hydroxyle à la surface de l'or pour former un diol géminé anionique qui s'adsorbe à la surface de l'or ; **(2)** une étape d'élimination de l'hydrogène porté par le carbone du diolate permet la formation du carboxylate correspondant à la surface de l'or et la formation concomitante d'un hydrure métallique ou la libération d'un hydrogène ;¹⁴⁹ **(3)** la molécule d'oxygène adsorbée permet la fermeture du cycle catalytique par la régénération de la surface métallique et des hydroxydes de surface consommés.

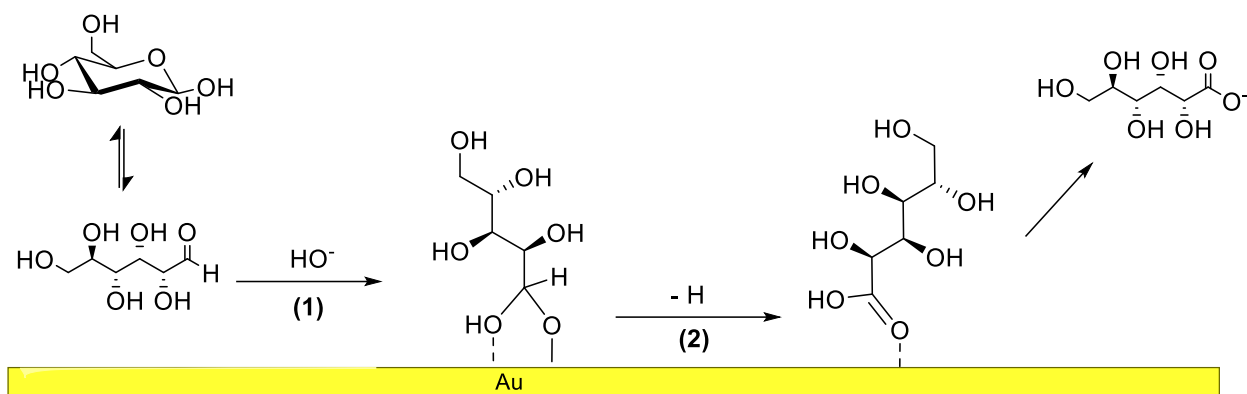


Figure 53 - Mécanisme d'oxydation du glucose à la surface de l'or.

En l'occurrence, les nanoparticules d'or peuvent contribuer à l'amélioration de la réaction selon deux voies : soit par leur propriétés optiques par résonance des plasmons de surface localisés ou soit par catalyse de surface.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'efficacité de la réaction de photo-oxydation du glucose, et plus largement des oligosaccharides en leurs dérivés aldones correspondants, repose sur la présence de 1,4 équivalents de H_2O_2 . Ceci s'oppose à la littérature où ces réactions sont, le plus souvent, conduites sous atmosphère ou sous pression d'oxygène. Par souci de comparaison avec la littérature et pour nous affranchir des problèmes liés à la disparité des conditions réactionnelles pour le reste de notre étude, nous nous proposons de clarifier le rôle joué par les nanoparticules d'or dans la réaction de photo-oxydation du glucose selon la méthode la plus rapportée dans l'état de l'art, soit l'oxydation sous atmosphère d'oxygène.¹⁵⁰

A. Conditions réactionnelles et rôle des réactifs

Les conditions réactionnelles employées sont issues des conditions standards où H_2O_2 est remplacé par de l'oxygène, bullé dans le milieu pendant toute la durée de la réaction et où le photocatalyseur utilisé a été préparé par dépôt précipitation (**Figure 54**). Le milieu réactionnel est illuminé jusqu'à conversion complète soit 4 h 30 puis est filtré sur une membrane nylon de 0,2 μm . Le filtrat est lyophilisé.

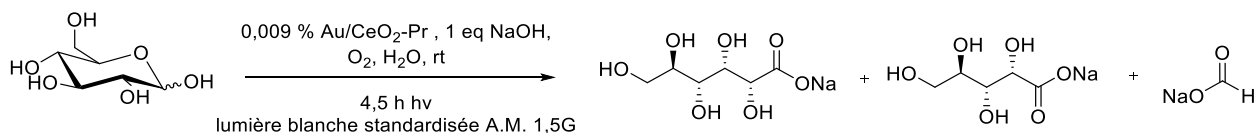


Figure 54 - Réaction de photo-oxydation du glucose impliquant l'oxygène comme oxydant.

Ces conditions permettent de convertir 96 % du glucose introduit (**Tableau 9 ; Entrée I**). Après 4h30 d'illumination A.M.1,5G, trois produits ont pu être identifiés dans le brut réactionnel par RMN ^1H , COSY, HSQC et par spectrométrie de masse : le gluconate de sodium provenant de l'oxydation du glucose en position anomérique ($[\text{M-H}]^+ = 195 \text{ m/z}$; 4,143 ppm (H-2) ; 94 %), l'arabinonate de sodium ($[\text{M-H}]^+ = 165 \text{ m/z}$; 4,24 ppm (H-2)) et le

formiate de sodium (8,46 ppm) provenant de la coupure oxydante du glucose entre le C-1 et le C-2. Dans le noir, la conversion du glucose chute à 55 % et la sélectivité reste similaire à ce qui est obtenu sous illumination (**Tableau 9 ; Entrée 2**). La contribution de la photocatalyse pour cette réaction semble non négligeable, avec un taux de photocatalyse égale à 43 %.

Entrée	Catalyseur	Atm.	Condition	Conversion (%)	Sélectivité C-1 ox./Cp. ox.
1	Au/CeO ₂ -Pr	O ₂	illuminé	96	94/6
2	Au/CeO ₂ -Pr	O ₂	Non illuminé	55	95/5
3	-	O ₂	illuminé	64	23/77
4	CeO ₂	O ₂	illuminé	43	5/95
5	Au/CeO ₂ -Pr	Air	illuminé	25	39/61
6	Au/CeO ₂ -Pr	-	illuminé	dégradation	-
7	Au/CeO ₂ -Pr	O ₂	illuminé	0*	-

Tableau 9 – Influence des conditions réactionnelles sur la conversion et la sélectivité pour la réaction d’oxydation du glucose en C1 (C-1 ox.) ou pour la coupure oxydante (Cp. Ox.) – * sans NaOH.

Par la suite, certains paramètres expérimentaux ont été modifiés afin d’étudier leur influence sur la conversion et sur la sélectivité de la réaction photocatalysée (**Tableau 9**). Sans catalyseur, le glucose est partiellement converti (64 %) et la sélectivité pour la réaction de coupure oxydante est augmentée (77 %) (**Tableau 9 ; Entrée 3**). Avec le CeO₂, le glucose n’est encore une fois que partiellement converti (43 %) avec une sélectivité de 95 % pour la réaction de coupure oxydante (**Tableau 9 ; Entrée 4**). Ces observations illustrent le rôle bénéfique que possèdent les nanoparticules d’or sur la sélectivité de l’oxydation en position anomérique.

L’influence du gaz employé a été étudiée. L’utilisation d’un flux d’air (21 % O₂, 78 % N₂, 1 % autres gaz) comme source d’oxygène a conduit à une conversion partielle du glucose (25 %), à une diminution de la sélectivité pour la réaction d’oxydation de la position anomérique (61 %) et à l’apparition de sous-produits non identifiés (**Tableau 9 ; Entrée 5**). Sans flux d’air ou d’oxygène, la réaction conduit uniquement à de la dégradation (**Tableau 9 ; Entrée 6**). Les produits de dégradation n’ont pas pu être réellement identifiés mais il s’agit certainement de petites molécules telles que l’érythrose, le glycéraldéhyde ou le formiate de sodium. L’emploi d’un flux d’oxygène dans le processus de photo-oxydation du glucose est donc primordial. L’élimination de la base a eu pour conséquence la non-conversion du glucose (**Tableau 9 ; Entrée 7**). Les catalyseurs à base de nanoparticules d’or sont connus pour être sensibles à l’empoisonnement par les acides carboxyliques.¹⁵¹ L’utilisation d’une base permet de neutraliser l’acide gluconique formé pendant la réaction et ainsi éviter l’empoisonnement du catalyseur. De plus, en milieu basique, l’équilibre hémiacétal/aldéhyde/hydrate des sucres est déplacé vers la forme sucre hydraté à partir de laquelle peut avoir lieu la réaction d’oxydation de la position C-1.

B. Influence des différentes longueurs d'onde du spectre solaire sur la conversion

Le spectre solaire peut être divisé en trois parties : les UV correspondent à environ 4 % du flux lumineux dans les conditions A.M. 1,5G, le visible à 40 % et enfin le proche infrarouge à 55 %. Le dioxyde de cérium absorbe exclusivement dans le domaine UV ($E_g = 3 \text{ eV}$, $\lambda < 413 \text{ nm}$). Toutefois, l'approche d'incorporer des nanoparticules d'or consiste aussi à étendre l'absorption du photocatalyseur jusqu'au domaine du visible. Afin de déterminer l'origine du domaine responsable de l'activité photocatalytique, nous avons introduit entre la source xénon filtrée A.M. 1,5G et le réacteur, un filtre passe-haut permettant de couper totalement la lumière en dessous d'une valeur seuil et de transmettre toutes les longueurs d'onde supérieures. La courbe de transmittance des différents filtres utilisés dans cette étude est rapportée en **Figure 55**.

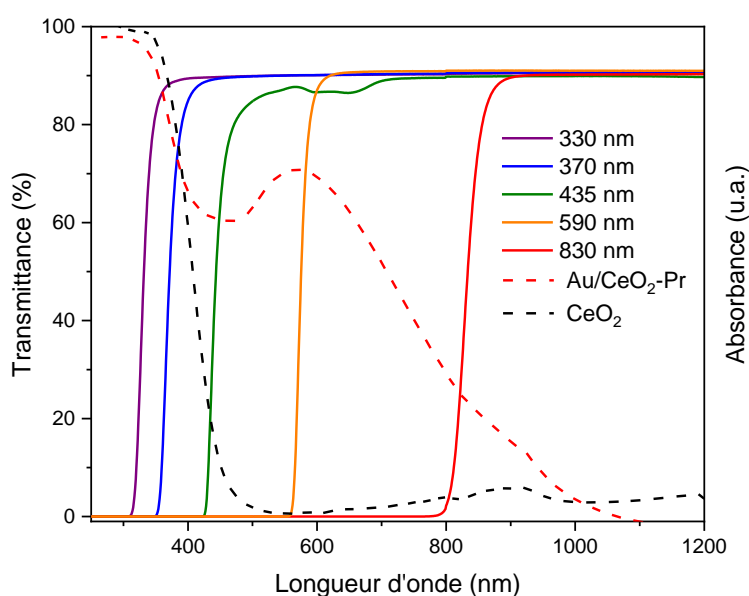


Figure 55 - Spectre de transmittance des filtres passe-haut utilisés (330 nm, 370 nm, 435 nm, 570 nm, 830 nm).

La transmittance maximale est de 90 % pour tous les filtres utilisés excepté pour celui à 435 nm où la transmittance décroît à 86 % entre 560 et 605 nm. Les longueurs d'onde de coupure pour lesquelles la transmittance est nulle ainsi que les largeurs de coupure sont rapportées dans le **Tableau 10**.

Filtre	Longueur d'onde de coupure (nm)	Largeur de coupure (nm)
330 nm	305	74
370 nm	346	87
435 nm	420	375
590 nm	553	69
830 nm	763	122

Tableau 10 - Données de coupure expérimentales pour chaque filtre passe-haut employé.

Le choix de ces filtres est guidé par les propriétés optiques du photocatalyseur. Par exemple, les filtres 330 nm, 370 nm et 435 nm préviennent totalement ou en partie l'excitation de la transition optique du CeO_2 , celui à 570 nm coupe en partie la mise en résonance des plasmons de l'or et enfin celui à 830 nm coupe l'ensemble des photons susceptibles d'exciter le photocatalyseur.

L'évolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium selon le type de filtre utilisé et le temps est rapportée sur la **Figure 56**. Un échantillon est prélevé du milieu réactionnel à intervalles réguliers pour effectuer le suivi. Les barres d'erreurs ont été déterminées en répétant 4 fois la même expérience et en prenant les *extrema* comme bornes.

Dans ce cas de figure, l'emploi de filtres n'a aucune conséquence sur la cinétique et le taux de conversion du glucose, ce qui indique que c'est la partie proche-infrarouge du spectre de la lampe qui est responsable de l'activation photo-induite. Ces résultats importants indiquent donc assez clairement que la réaction d'oxydation du glucose *via* l'oxygène comme médiateur oxydant provient d'une activation thermique et non optique contrairement aux idées préconçues dans la littérature qui attribuent l'amélioration de la conversion soit à l'excitation plasmonique soit à l'excitation de la bande interdite du semi-conducteur selon les conditions d'illumination employées.¹⁴ Dans notre cas l'effet photothermique provenant de la relaxation du LSPR par dissipation thermique peut être exclu puisque le filtre passe-haut à 830 nm se situe en dehors des fréquences de résonance plasmonique. La conversion du glucose dans ces conditions résulte d'une simple activation thermique assistée par la lumière conduisant à l'échauffement du milieu réactionnel.

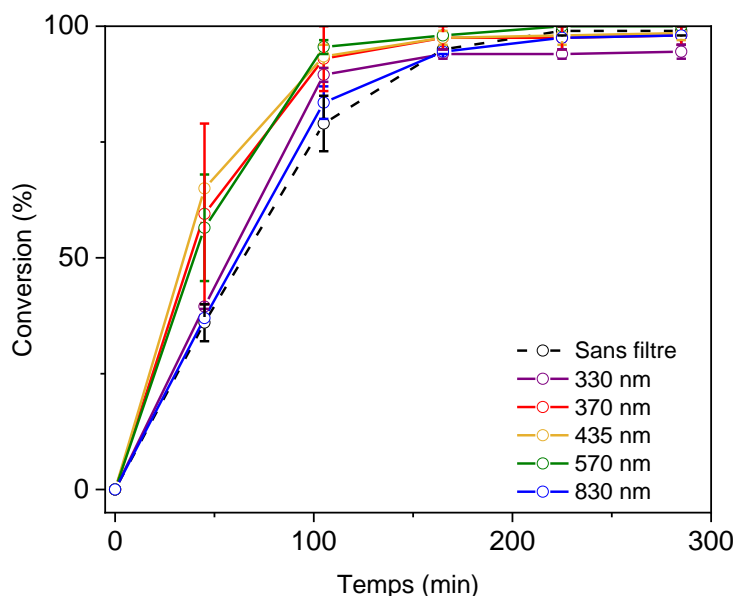


Figure 56 – Evolution des cinétiques d'oxydation du glucose en gluconate de sodium en fonction des conditions de filtration de la lumière A.M. 1,5G.

Cette hypothèse est confirmée par une reproduction de l'expérience dans le noir à une température constante de 40 °C. En effet, la température a été suivie tout au long de la réaction d'oxydation illuminée et une température de 40 °C a été relevée. La comparaison entre une activation thermique et une activation lumineuse montre une évolution similaire du

milieu lorsque celui-ci est illuminé ou lorsque la réaction est menée à 40 °C dans le noir. Ceci confirme que la réaction d'oxydation du glucose sous O₂ et sous conditions d'illumination A.M. 1,5G, est activée thermiquement (**Figure 57**).

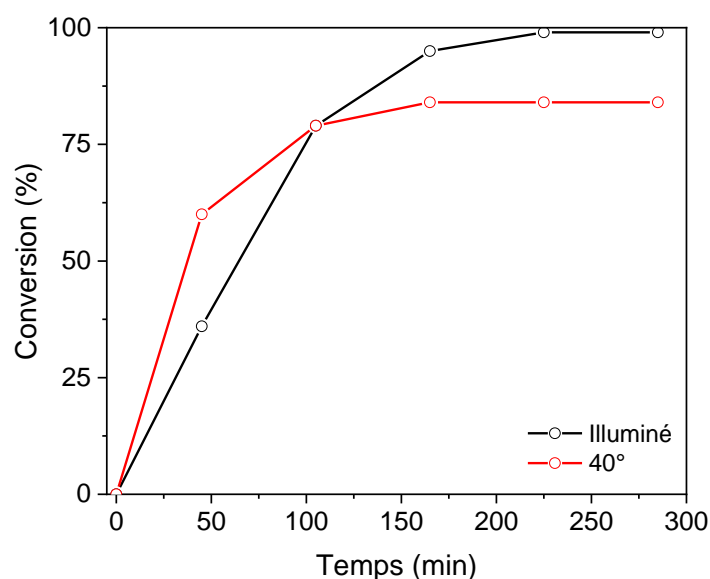


Figure 57 – Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour l'oxydation du glucose en gluconate de sodium comparant l'activation par la lumière dans des conditions A.M.1,5G (noir) et l'activation thermique à 40°C dans le noir (rouge).

C. Influence de la présence de piègeurs de radicaux sur la conversion

La production de radicaux libres en solution est souvent jugée responsable des réactions d'oxydation photocatalytiques. Xing et coll. ont démontré que l'illumination par une lampe au xénon (300 W) de CeO₂ en milieu aqueux conduit à la formation de HO• par oxydation de H₂O ou HO⁻ adsorbés.¹⁵² Cui et coll. ont quant à eux rapporté la formation de radicaux superoxydes (O₂^{•-}) en présence de Au/CeO₂ et de O₂.¹⁵³ Dans cette étude nous cherchons à étudier l'implication de radicaux dans la réaction d'oxydation du glucose sous atmosphère d'oxygène et sous illumination standardisée (A.M. 1,5G).

Trois piègeurs de radicaux ont donc été introduits délibérément dans le milieu réactionnel afin de mettre en lumière certains aspects mécanistiques, en particulier la nature radicalaire ou non de la réaction d'oxydation sous flux d'oxygène. Nous avons choisi de manière complémentaire le tert-butanol (tBuOH), le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) et le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). Le tert-butanol est souvent utilisé en tant que piègeur des radicaux hydroxyles HO•.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ Dans notre cas, l'ajout de tert-butanol (1,38 mmol ; 1 équivalent) dans le milieu réactionnel n'a eu d'impact ni sur le taux de conversion ni sur la sélectivité comme le montre la **Figure 58**. Par conséquent, ce résultat indique que les HO• n'interviennent pas comme intermédiaire dans la réaction d'oxydation du glucose dans ces conditions. Il est intéressant de préciser que les lacunes d'oxygène de CeO₂ présentent une affinité particulière pour l'adsorption des alcools.¹⁵⁷ On peut donc émettre l'hypothèse que le tert-butanol, en excès par rapport à CeO₂, occupe la totalité des sites

déficients en oxygène. Dans la mesure où la conversion du glucose en présence du tert-butanol n'est pas altérée, nous pouvons émettre l'hypothèse que la réaction d'oxydation se fait exclusivement à la surface des nanoparticules d'or.

Le TEMPO, en dehors de ses propriétés oxydantes, est utilisé comme suppresseur d'auto-polymérisation et permet de piéger les radicaux carbonés formés en solution.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ L'introduction de ce piégeur de radicaux n'a pas d'effet sur la sélectivité, en revanche le taux de conversion a légèrement diminué pour atteindre 81 %, la faible modification de la conversion se situe, selon nous, dans la barre d'erreur. Elle peut provenir de l'évolution des propriétés du catalyseur et/ou de l'erreur instrumentale, il est difficile donc de conclure à partir de ce résultat.

Enfin, le DABCO est employé comme piégeur d'oxygène singlet ($^1\text{O}_2$) issu de la réaction entre l'oxygène triplet et les UV ou comme piégeur de radicaux $\text{HO}\cdot$.¹⁶¹⁻¹⁶³ Une baisse de conversion assez sensible est observée passant de 99 % à 59 % et de sélectivité pour l'oxydation en C-1 passant à seulement 48 %. Ces résultats semblent indiquer que de l'oxygène singlet pourrait être un intermédiaire réactionnel dans l'oxydation du sucre. Le temps de vie de $^1\text{O}_2$ dans l'eau est de l'ordre de la microseconde.¹⁶⁴ Une étude plus approfondie en particulier par spectroscopie de fluorescence résolue en temps dans le proche infrarouge ou alors *via* un agent photosensible tel que le rose Bengale pourrait être utile pour confirmer la formation de l'oxygène singlet et son implication dans la réaction d'oxydation.

Il est cependant important de garder à l'esprit que le DABCO peut potentiellement présenter une affinité particulière pour la surface de l'or bloquant ainsi un certain nombre de sites réactionnels et faisant diminuer la conversion. Cette dernière hypothèse est la plus probable car nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la conversion observée dans le noir (55 %, **Tableau 9 ; Entrée 2**) où la formation d'oxygène singlet est hautement improbable.

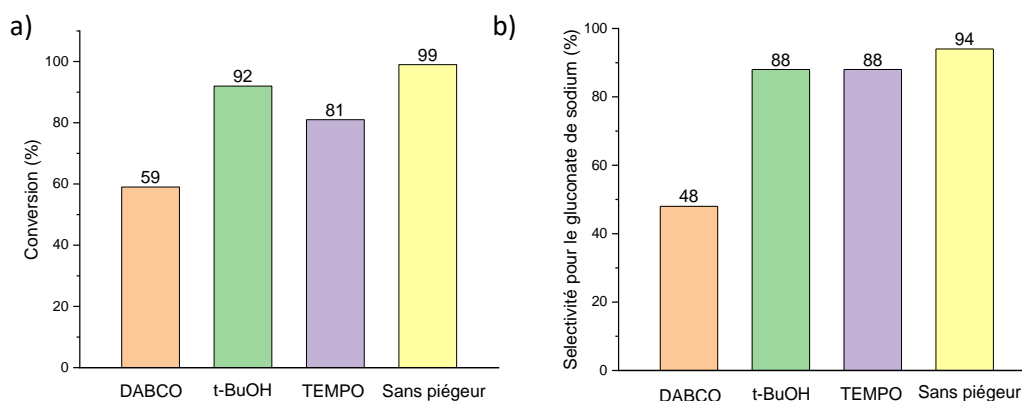


Figure 58 - Influence de l'introduction de piégeurs de radicaux (tBuOH, DABCO ou TEMPO ; 1,38 mmol) sur a) la conversion du glucose et sur b) la sélectivité pour l'oxydation en C-1.

D. Polyvalence de la méthode

Après l'étude mécanistique, les mêmes conditions ont été appliquées pour l'oxydation sous illumination de mono-, di- et tri-saccharides afin d'étudier la polyvalence de la méthode.

Les résultats obtenus montrent qu'elles sont applicables aux monosaccharides testés (glucose, galactose, mannose) et à certains types de disaccharides, à savoir le maltose et le cellobiose (**Tableau 11 ; Entrées 1a à 5a**).

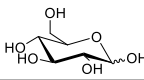
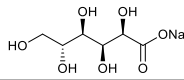
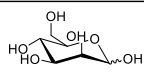
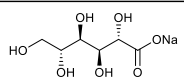
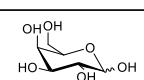
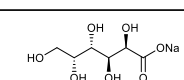
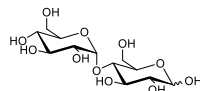
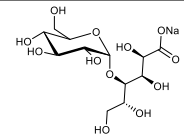
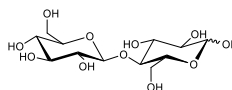
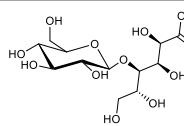
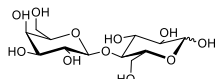
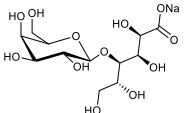
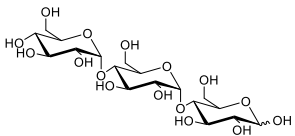
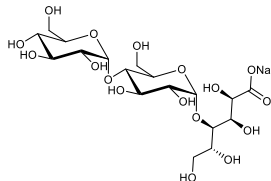
Entrée	Sucre	Produit	Conversion (%)	Selectivité C-1 ox./Cp. ox. (%)
1a	Glucose 		96%	94/6
1b			84%	92/8
2a	Mannose 		90%	98/2
2b			95%	96/4
3a	Galactose 		95%	96/4
3b			77%	81/19
4a	Maltose 		100%	99/1
4b			90%	94/6
5a	Cellobiose 		100%	96/4
5b			Dégradation	
6a	Lactose 		Dégradation	
6b				
7a	Maltotriose 		Dégradation	
7b				

Tableau 11 - Oxydation de mono- et oligosaccharides (a) sous illumination ou (b) par chauffage conventionnel (40 °C).

Néanmoins, pour le lactose et le maltotriose, la réaction conduit exclusivement à la dégradation du sucre impliqué quelques soient les conditions d'activation employées (**Tableau 11 ; Entrées 6a, 6b, 7a et 7b**). En glycochimie il est assez fréquent d'obtenir des résultats différents lorsqu'une même réaction est appliquée à une nouvelle série de sucre. Cela peut s'expliquer par la diversité des structures 3D, par les différences de solubilité dans certains solvants, par une modification d'équilibre entre la forme α et β , entre la forme ouverte et fermée ou entre la forme pyranose et furanose.

En remplaçant les conditions d'irradiation par une activation thermique (40 °C), des conversions et des sélectivités comparables ont été obtenues pour le glucose, le mannose et le maltose (**Tableau 11 ; Entrées 1b, 2b, 4b**). En revanche, nous constatons, de manière surprenante, une baisse de conversion et de sélectivité pour le galactose et l'oxydation du cellobiose conduit à la dégradation du sucre (**Tableau 11 ; Entrées 3b et 5b**). A notre connaissance, aucun travail issu de la littérature n'a étudié la différence entre l'oxydation des sucres sous illumination et sous activation thermique. Une hypothèse possible pourrait être

que l'illumination contribue à améliorer la conversion et la sélectivité selon un processus photocatalytique. Il est cependant important de préciser que ces transformations n'ont été réalisées qu'une seule fois et qu'il serait probablement nécessaire de reproduire les expériences afin de confirmer la baisse de conversion et de sélectivité.

Conclusions

Dans cette partie de la thèse, nous avons privilégié deux voies de synthèse des photocatalyseurs Au/CeO₂ : la méthode de dépôt-précipitation et la photoréduction. Les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation, notés Au/CeO₂-Pr, permettent une conversion totale du glucose en gluconate de sodium. Toutefois, en comparant les conversions obtenues sous illumination avec celles dans le noir, il s'avère que les matériaux issus de cette méthode de synthèse ne sont pas photo-activés. C'est pourquoi, nous avons travaillé sur l'amélioration des propriétés photocatalytiques, dans un premier temps en adaptant les paramètres de synthèse. Malgré les changements apportés lors de la reproduction (pH, concentration en H₂AuCl₄, ordre d'addition des réactifs, la taille et la provenance de CeO₂, la quantité d'or déposée et la température de calcination), les difficultés rencontrées en termes de reproductibilité de la méthode nous ont conduit à nous tourner vers une autre méthode : la photoréduction.

La préparation de Au/CeO₂ par photoréduction permet de convertir environ 30 % du glucose en gluconate de sodium en 10 minutes d'illumination. Cette voie de synthèse conduit à l'obtention d'un matériau, noté Au/CeO₂-Ph, possédant une meilleure activité photocatalytique : 60 % de la conversion peut y être attribuée. On peut émettre l'hypothèse que des nanoparticules d'or plus divisées conduisent à de meilleures propriétés photocatalytiques. Toutefois, le contrôle de la stabilité de Au/CeO₂-Ph est difficile. Les nanoparticules d'or tendent à grossir avec le temps. La conversion du glucose est améliorée mais cette croissance a un impact négatif sur le taux de photocatalyse. Ces résultats suggèrent qu'il existe une taille optimale des nanoparticules d'or pour laquelle la conversion du glucose en gluconate de sodium serait maximale et le rapport activité catalytique vs. activité photocatalytique minimal.

La réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium est d'apparence sélective (> 99 %). Toutefois, en diminuant la durée de la réaction, notre étude démontre l'existence de produits de dégradation issus du glucose. Ce dernier est partiellement dégradé en plusieurs sous-produits qui ont été identifiés : le formiate de sodium, le glyoxylate de sodium, du formaldéhyde, de l'arabinose, l'arabinonate de sodium et le glycolate de sodium. Un chemin réactionnel rendant compte de l'apparition de ces produits a été proposé. Cette dégradation provient d'une réaction spontanée entre le glucose, NaOH et H₂O₂ en milieu aqueux.¹⁶⁵ Les sous-produits formés subissent rapidement des réactions de dégradation en chaîne et sont totalement minéralisés à mesure que le gluconate de sodium est formé. Toutefois, le bilan massique effectué en fin de réaction indique clairement que ces dégradations sont très secondaires devant la photo-oxydation sélective de la position C-1 : pour 358 mg attendus en fin de réaction, 326 mg sont récupérés.

Nous avons cherché à comprendre le rôle exact des nanoparticules d'or dans la réaction d'oxydation du glucose sous atmosphère d'oxygène et sous une illumination standardisée A.M. 1,5G. Nous avons montré au moyen de filtres passe-haut que la réaction était activée par la partie proche-IR du spectre de la lampe. Ces conditions réactionnelles ont été appliquées avec succès à quelques monosaccharides (glucose, mannose, galactose) et oligosaccharides (maltose, cellobiose) mais nous nous confrontons aux mêmes problèmes de

sélectivité que les réactions en chauffage conventionnel pour d'autres séries de sucres (lactose et maltotriose). Ceci s'oppose à la méthode d'oxydation initiale avec H_2O_2 qui permet l'oxydation sélective des mono- et oligosaccharides jusqu'au degré de polymérisation 8.

Chapitre 3 : Complexité de la réaction de photo-oxydation du glucose par activation de Au/CeO₂ sous illumination A.M. 1,5G

Introduction

Le chapitre précédent a mis en lumière la compétition cinétique entre la voie catalytique et celle photocatalytique dans la réaction d'oxydation du glucose selon nos conditions expérimentales d'illumination. La méthode de préparation de Au/CeO₂ a été modifiée dans le but de diminuer la contribution catalytique au profit de celle photocatalytique. Par ailleurs, nous avons soulevé des problèmes de stabilité des nanoclusters d'or, qui sont sujets à une croissance au cours du stockage, et conduisant à une diminution de leur activité photocatalytique.

Le présent chapitre vise tout d'abord à mieux comprendre l'origine de la compétition catalyse/photocatalyse. Nous détaillerons les résultats obtenus lorsque la lumière incidente est filtrée en énergie, et nous mettrons en évidence l'évolution des caractéristiques du photocatalyseur obtenu par photoréduction (Au/CeO₂-Ph) au cours de la réaction. La seconde partie a pour objectif l'étude des phénomènes exclusivement photocatalytiques. Le rôle de CeO₂ et/ou des nanoclusters d'or dans le mécanisme de photocatalyse a été étudié. Les résultats expérimentaux sont corrélés par une étude utilisant la spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire et résolue en temps, et par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.

I. Contributions catalytique/photocatalytique

Dans cette partie, nous accorderons un intérêt particulier à la comparaison entre les deux catalyseurs Au/CeO₂-Pr et Au/CeO₂-Ph conduisant respectivement à une conversion du glucose en gluconate de sodium par un processus exclusivement catalytique ou par un processus photo-induit.

1. Influence de la méthode de synthèse sur l'activité photocatalytique de Au/CeO₂

Cette partie vise à déterminer l'origine de l'activité photocatalytique. De la même façon que lors de l'étude avec l'oxygène, la longueur d'onde de la lumière incidente a été sélectionnée grâce à l'insertion de filtres passe-haut dans le trajet optique qui transmettent les longueurs d'ondes supérieures à la longueur d'onde de coupure renseignée. L'évolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction du filtre utilisé et du temps est suivie en prélevant un échantillon du milieu réactionnel à intervalles réguliers. Les prélèvements sont analysés par RMN ¹H. Les réactions de dégradation ne sont pas prises en compte dans le calcul du taux de conversion car elles sont jugées négligeables devant la conversion sélective du glucose en gluconate de sodium.

Dans le cas de Au/CeO₂-Pr, la conversion obtenue sous illumination A.M. 1,5G non filtrée est proche de 100% après 10 minutes d'exposition. L'utilisation du filtre passe-haut 830 nm conduit à une cinétique comparable à celle obtenue sans filtre et à celle dans le noir (*Figure 59a*). Ces résultats excluent un quelconque effet photocatalytique et/ou

photothermique sur la réaction et confirment que la conversion du glucose en gluconate de sodium par Au/CeO₂-Pr est un processus purement catalytique.

A l'inverse, pour Au/CeO₂-Ph, nous obtenons des cinétiques très différentes selon si la réaction est illuminée ou non (**Figure 59b**). Dans le cas où elle ne l'est pas, la vitesse de conversion est plus faible mais elle atteint tout de même environ 65% après 1 heure. Ce résultat constitue la cinétique de la réaction catalytique de l'oxydation du glucose par les nanoparticules d'or à la surface de Au/CeO₂-Ph. L'utilisation du filtre passe-haut à 830 nm conduit à une cinétique plus rapide que dans le noir mais plus lente qu'avec des filtres de plus haute énergie et/ou sans filtre. Comme les photons transmis n'ont pas l'énergie suffisante pour rentrer en résonance avec les plasmons de l'or et/ou pour exciter la bande interdite du CeO₂, l'apport sur la conversion du glucose provient sans ambiguïté d'une activation thermique. En comparaison avec une illumination A.M.1,5G (non filtrée), le reste des filtres passe-haut introduits induisent une faible diminution de la cinétique. L'amplitude de cette perte croît inversement à l'énergie de coupure du filtre. En revanche, toutes les cinétiques, exceptée la réaction dans le noir, convergent vers un même point après 1 heure d'illumination aux alentours de 95% de conversion.

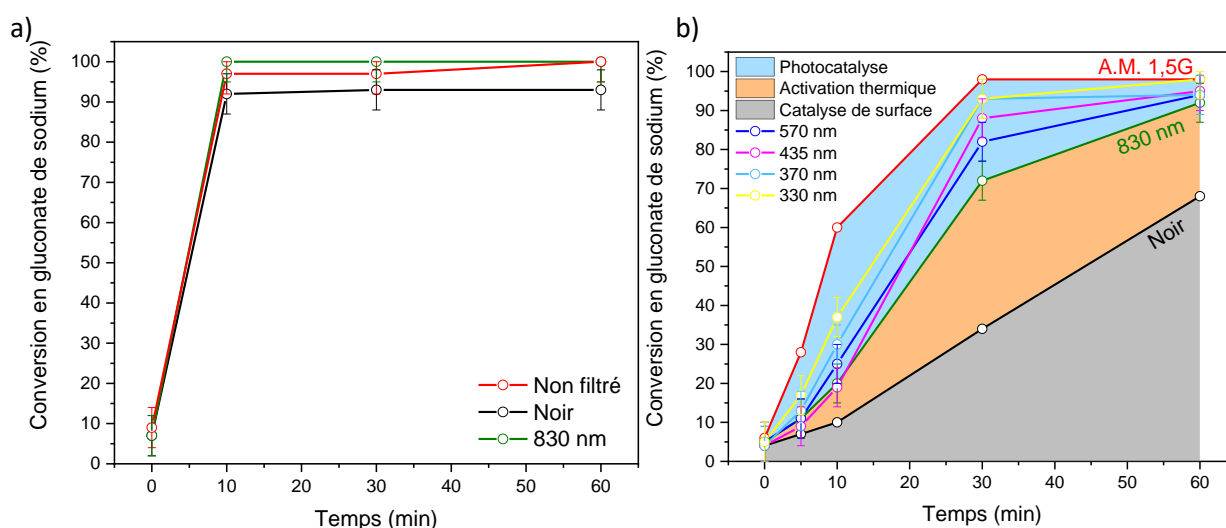


Figure 59 - Cinétiques d'oxydation du glucose en gluconate de sodium en utilisant des filtres passe-haut pour a) Au/CeO₂-Pr ou b) Au/CeO₂-Ph.

Toutefois, il semble important de garder à l'esprit que la puissance lumineuse reçue par le milieu réactionnel est altérée par la présence du filtre passe-haut. Nous rapportons dans la **Figure 60** l'évolution de la puissance lumineuse mesurée au niveau du réacteur grâce à une photodiode calibrée NRL, en fonction de la longueur d'onde de coupure. Il convient de vérifier nos précédentes hypothèses en utilisant une illumination monochromatique et en s'affranchissant des effets de la puissance lumineuse sur la réaction de photo-oxydation.

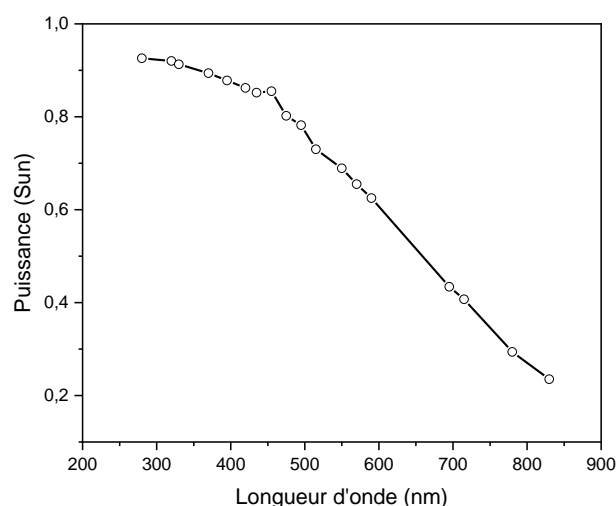


Figure 60 - Evolution de la puissance lumineuse reçue par le milieu réactionnel en fonction de la longueur d'onde de coupure.

2. Evolution de la contribution photocatalytique en fonction du temps

Il apparaît que dans le cas de Au/CeO₂-Ph, trois mécanismes très différents interviennent dans la réaction d'oxydation du glucose en gluconate de sodium: l'activation thermique photo-assistée, la catalyse de surface et la photocatalyse. La proportion de chacune des activations peut être estimée selon les équations suivantes (*Eq. 19-21*) :

$$\text{Activation thermique : } \frac{\text{Conversion}_{(830 \text{ nm})} - \text{Conversion}_{(\text{noir})}}{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})}} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\text{Catalyse de surface : } \frac{\text{Conversion}_{(\text{noir})}}{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})}} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\text{Photocatalyse : } \frac{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})} - \text{Conversion}_{(830 \text{ nm})}}{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})}} \quad (\text{Eq. 21})$$

Tous les filtres induisent un ralentissement de la réaction à court terme (< 30 minutes). Après une heure d'illumination, le taux de conversion converge systématiquement vers 95 %, ce qui suggère que l'un de ces trois processus prend le pas sur les autres avec le temps. Pour évaluer la proportion de chacun des processus, la *Figure 61* rapporte cette dernière à différent temps de réaction en utilisant les équations *Eq. 19-21*. Nous trouvons que la photocatalyse contribue pour 70 % de la conversion totale aux temps courts (< 10 minutes) puis elle diminue drastiquement au profit de la catalyse et de l'activation thermique. Après une heure d'illumination, ces dernières contribuent à plus de 90 % dans la conversion du glucose en gluconate de sodium.

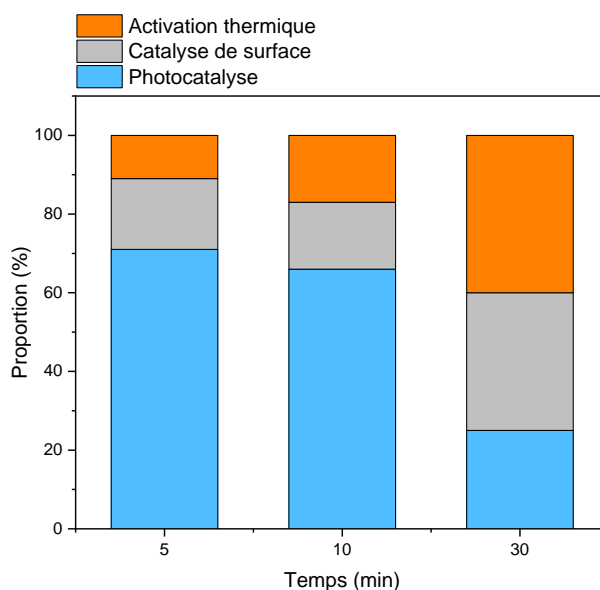


Figure 61 – Histogramme rapportant l'évolution de la proportion de chacune des voies d'activation, thermique (orange), catalytique (gris) et photocatalytique (bleu) en fonction du temps d'illumination.

3. Evolution de Au/CeO₂ obtenu par photoréduction au cours de la réaction et étude de recyclabilité

Nous nous sommes concentrés à étudier l'évolution structurale, optique et morphologique du matériau Au/CeO₂ obtenu par photoréduction (Au/CeO₂-Ph) après la réaction afin de mieux comprendre l'origine de l'évolution des différentes contributions. Pour cela, le matériau est récupéré par filtration après 10 minutes de réaction, rincé avec de l'eau ultra-pure et séché une nuit à 37 °C. L'opération est répétée plusieurs fois afin d'obtenir suffisamment de matériau pour cette analyse. Le solide est analysé par microscopie électronique en transmission et par spectroscopie d'absorption UV-visible en réflexion diffuse avec une sphère d'intégration.

Les clichés de microscopie électronique en transmission montrent une croissance des nanoparticules d'or. La taille des nanoclusters d'or avant réaction est de 0,8 nm en moyenne (**Figure 62a**). Après réaction, la taille des nanoparticules d'or croît, pour conduire à une taille hétérogène, comprise entre 7 nm et 15 nm (**Figure 62b,c**). A notre connaissance, une croissance aussi importante n'a jamais été rapportée dans la littérature. Ce comportement est assez similaire dans les deux cas de réaction, ie. noir et sous illumination, ce qui permet d'exclure une éventuelle contribution de la lumière à ce phénomène. Notre travail met donc en évidence une évolution du photocatalyseur selon un mécanisme qui est soit du murissement d'Ostwald, soit de la coalescence à l'état solide, mais qui dans les deux cas conduit à un phénomène dans lequel les plus petits nanoclusters d'or tendent à disparaître au profit de plus grosses nanoparticules afin de minimiser l'énergie totale libre de Gibbs *via* l'énergie de surface. L'augmentation de la taille s'accompagne d'une diminution du nombre de nanoparticules d'or. Ceci explique pourquoi parfois nous avons rencontré des difficultés à les identifier sur les images de microscopie.

La filtration du matériau après réaction se fait sur un filtre en nylon possédant une taille de pores de 200 nm. Dans l'éventualité où l'or serait désolidarisé du support, nous supposons que les nanoparticules d'or libres en solution seraient éliminées dans le filtrat par lavage à l'eau et que le solide récupéré ne serait pas un mélange entre CeO_2 et des nanoparticules d'or libres. La quantité d'or en surface mesurée après réaction par spectroscopie d'absorption atomique, est similaire à la valeur de départ ($2,4 \pm 0,12$ % avant réaction, $2,4 \pm 0,04$ % après réaction). Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'aucune désolidarisation entre les nanoparticules d'or et CeO_2 n'a lieu au cours de la réaction de photo-oxydation. Dans ce contexte, la présence de nanoparticules d'or libres n'a, d'ailleurs, jamais été observée sur les images de MET.

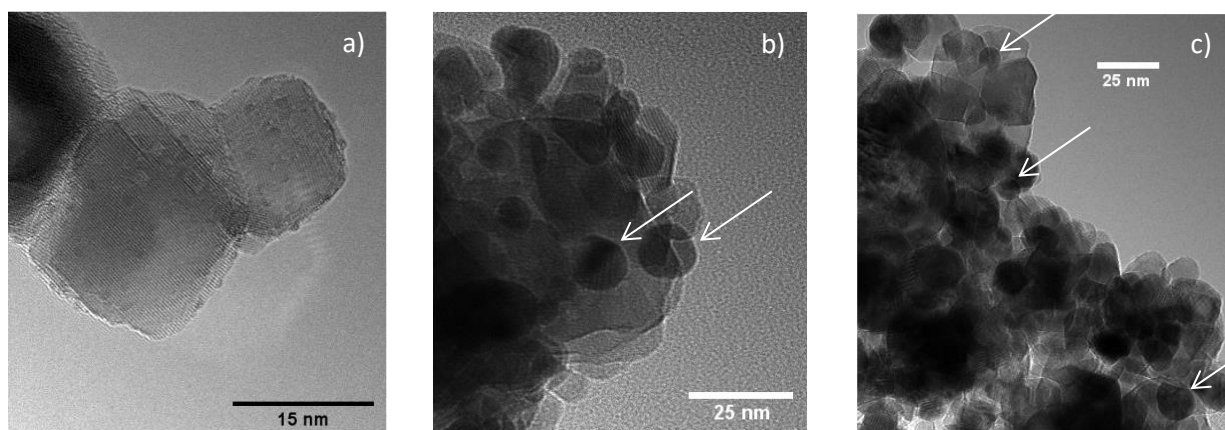


Figure 62 - Clichés de microscopie électronique en transmission mettant en évidence la croissance de nanoparticules d'or après réaction d'oxydation du glucose : a) Au/CeO₂-Ph avant réaction, b) Au/CeO₂-Ph après 10 minutes de réaction sous illumination et c) Au/CeO₂-Ph après 10 minutes de réaction dans le noir.

Les deux conditions, sous illumination ou dans le noir, conduisent à une évolution optique similaire. Après réaction, la couleur de Au/CeO₂-Ph passe de jaune clair à violet, ce qui suggère une croissance ou une évolution du degré d'oxydation des nanoclusters d'or.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par une signature optique très différente de la bande plasmonique de l'or à 563 nm qui apparaît et qui est plutôt intense après réaction (**Figure 63**). Que ce soit dans le noir ou sous illumination, le spectre se rapproche sensiblement de celui de Au/CeO₂-Pr dont le maximum d'absorption de la bande plasmonique est à 575 nm et pour lequel nous avons précédemment mis en évidence l'absence d'activité photocatalytique.

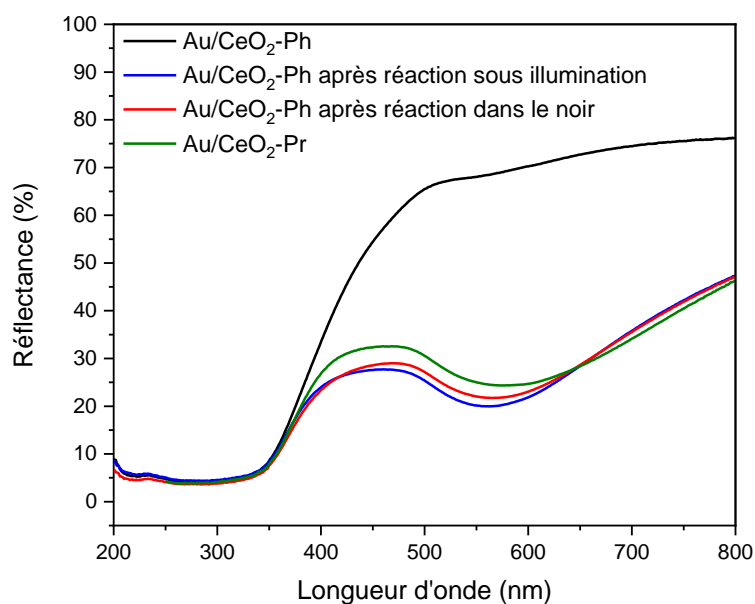


Figure 63 - Spectres de réflexion diffuse de Au/CeO₂-Ph (noir), Au/CeO₂-Ph après 10 minutes de réaction sous illumination (bleu), Au/CeO₂-Ph après 10 minutes de réaction dans le noir (rouge) et Au/CeO₂-Pr (vert).

Par ailleurs, les valeurs de bande interdite des matériaux, déterminées à partir des spectres de réflexion diffuse ne montrent pas de variation, elles sont toutes égales à 3,1 eV. En revanche, les énergies d'Urbach du photocatalyseur après réaction sous illumination (423 meV) ou dans le noir (383 meV) sont multipliées par un facteur proche de deux, en comparaison de la valeur initiale avant réaction (245 meV obtenue pour ce lot). Il se peut que soit les conditions réactionnelles, soit la croissance et le réarrangement des nanoclusters d'or en surface entraînent l'augmentation du désordre électronique en surface du CeO₂. Néanmoins, en impliquant le CeO₂ seul dans la réaction de photo-oxydation du glucose en conditions standards, il a été montré que l'énergie d'Urbach atteint 210 meV après 10 minutes d'illumination. Cette valeur est, certes, légèrement plus élevée que l'énergie initiale du CeO₂ commercial (164 meV), cependant, elle reste deux fois inférieure à celle obtenue dans le cas où Au/CeO₂-Ph est analysé après réaction dans les mêmes conditions (423 meV). Ces résultats suggèrent donc que la croissance des nanoclusters d'or est principalement à l'origine de la création du désordre électronique en surface de CeO₂.

En outre, un changement de coloration du jaune au violet est aussi observé lorsque Au/CeO₂-Ph est impliqué dans la même réaction sans H₂O₂, ce qui exclue la contribution du peroxyde d'hydrogène, et des éventuels radicaux générés. Les conditions basiques (pH = 11,5) semblent donc aussi contribuer à l'augmentation de l'énergie d'Urbach en favorisant la croissance des nanoclusters d'or.

Le photocatalyseur engagé dans la réaction d'oxydation sous illumination a ensuite été impliqué de nouveau dans une nouvelle réaction d'oxydation dans les mêmes conditions afin d'évaluer sa recyclabilité. La conversion du glucose chute à 6 % après 10 minutes d'illumination ; au premier cycle, la conversion atteignait 62 % dont 65 % de cette conversion pouvait être attribuée à la contribution photocatalytique. En prolongeant la durée d'illumination à une heure la conversion atteint 87 % avec 12 % de photocatalyse, un résultat

similaire était obtenu au premier cycle avec 92 % de conversion dont 8 % attribuables à de la photocatalyse. La contribution photocatalytique, habituellement maximale aux temps courts (< 10 minutes), est donc drastiquement réduite lors du 2^{ème} cycle (**Figure 64**).

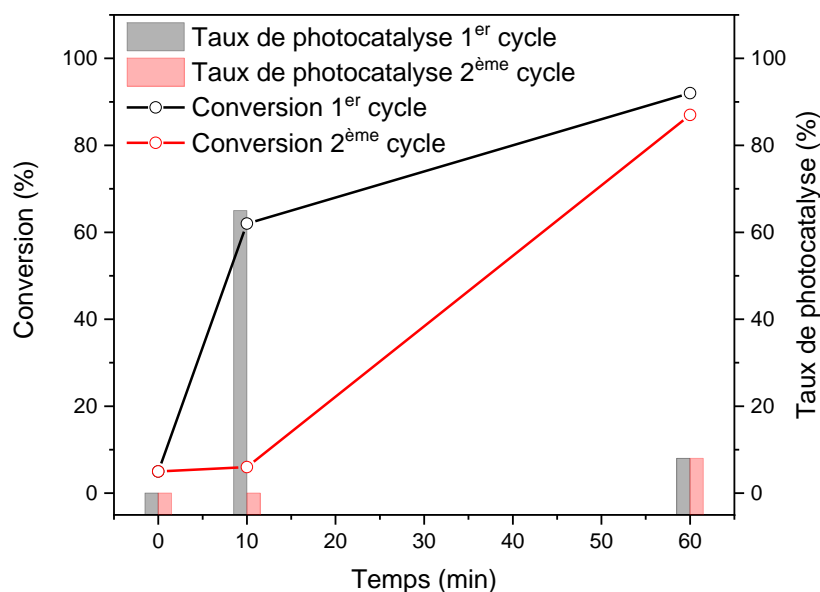


Figure 64 - Evolution de la conversion et du taux de photocatalyse entre le 1^{er} cycle (noir) et le 2^{ème} cycle (rouge).

La croissance observée au cours de la réaction promeut progressivement la catalyse de surface au détriment de la photocatalyse. Biella et coll. rapportent une légère croissance des nanoparticules d'or contenues dans Au/C de 4,4 nm à 5,8 nm, après le 4^{ème} cycle d'oxydation du glucose en conditions catalytiques à pH = 9,5.⁷⁴ Ils attribuent ce phénomène à la dissolution et re-précipitation des espèces Au^{+I} et Au^{+III}. Toutefois, il est nécessaire de garder à l'esprit que la méthode de préparation et les caractéristiques de leur catalyseur sont différentes des nôtres. Dans notre cas, la croissance significative observée dès le premier cycle semble être promue par les conditions réactionnelles et non par la lumière, dans la mesure où le même comportement est observé dans le noir. Ainsi, la convergence des cinétiques de conversion observées aux temps longs (> 30 minutes) sous illumination et dans le noir trouve probablement son origine dans ce phénomène de croissance des nanoclusters d'or, qui conduit à l'inhibition des propriétés photocatalytiques du matériau.

4. Estimation du taux d'occupation de CeO₂ par les nanoclusters d'or

Il a été démontré que l'activité photocatalytique de Au/CeO₂-Ph est étroitement liée à la taille des nanoclusters d'or. En admettant que la croissance des nanoclusters d'or au cours de la réaction ne soit pas instantanée, il semble légitime de s'interroger quant à l'origine de la contribution catalytique en début de réaction. Les images de microscopie en transmission électronique ne montrent pas la présence de nanoparticules d'or. Afin de vérifier ce résultat, nous avons estimé le nombre de nanoclusters d'or en surface d'une nanoparticule de CeO₂, en supposant les particules sphériques. Le diamètre moyen d'une particule de CeO₂ (d, nm) est

estimée à partir de la surface BET (S_{BET} , m^2/g) et de la masse volumique (ρ , g/m^3 , $\rho = 7,2 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3$) et en supposant que CeO_2 ne présente pas de pores internes non accessibles et que les particules sont parfaitement dispersées (Eq. 22).¹⁶⁹

$$d = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times \rho} = \frac{6}{31,2 \times 7,2 \cdot 10^6} = 26,7 \text{ nm} \quad (\text{Eq. 22})$$

Le volume V d'une particule de CeO_2 est estimé à partir de la valeur du diamètre d selon $V = \frac{4}{3}\pi \frac{d^3}{8}$ et la masse d'une nanoparticule de CeO_2 est déduite de la façon suivante (Eq. 23) :

$$m_{\text{CeO}_2\text{NP}} = \rho \times V = 7,2 \cdot 10^6 \times 9,9 \cdot 10^{-24} = 7,13 \cdot 10^{-17} \text{ g} \quad (\text{Eq. 23})$$

On a donc $\frac{m_{\text{introduite}}}{m_{\text{CeO}_2\text{NP}}} = 2,8 \cdot 10^{15}$ particules de CeO_2 introduites dans le milieu réactionnel lors de la synthèse de Au/ CeO_2 -Ph.

Le nombre de nanoclusters d'or est calculé à partir du volume d'un nanocluster d'or, estimé à $1,8 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$ grâce à la taille moyenne de particules obtenue par MET, et de la densité de l'or égale à $\rho = 19,3 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3$. Au/ CeO_2 -Ph contient $8,5 \cdot 10^{17}$ nanoclusters d'or. Dans le cas où les nanoclusters d'or sont parfaitement dispersés, on estime donc, en divisant le nombre de nanoclusters d'or par le nombre de nanoparticules de CeO_2 , que 303 nanoclusters recouvrent chaque nanoparticule de CeO_2 .

Le taux d'occupation des nanoclusters d'or sur une nanoparticule de CeO_2 peut être estimé en calculant l'aire médiane d'un nanocluster d'or ($A_{\text{AuNC}} = \pi \cdot r^2 = 3,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) et la surface d'une nanoparticule de CeO_2 ($S_{\text{CeO}_2\text{NP}} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$), la valeur du taux de recouvrement est calculée selon l'équation suivante (Eq. 24):

$$\theta = \frac{A_{\text{AuNP}} \times 303}{S_{\text{CeO}_2\text{NP}}} \times 100 = 5,2 \% \quad (\text{Eq. 24})$$

En réalité, nous n'observons jamais autant de nanoclusters d'or par nanoparticule de CeO_2 sur les images MET. Par conséquent, il apparaît qu'une portion de l'or introduit dans le milieu forme localement des amas de nanoparticules d'or de taille plus importante. Ces amas n'ont jamais été observés en microscopie, mais si ceux-ci sont réellement présents, ils sont très peu nombreux et donc difficilement observables. Néanmoins, ceci expliquerait la contribution catalytique observée en début de réaction lors de l'oxydation du glucose.

II. Etude des phénomènes photo-induits

1. Evolution de la contribution photocatalytique de CeO_2 et des nanoclusters d'or en fonction du temps

Afin de déterminer le rôle exact de CeO_2 et des nanoclusters d'or dans la réaction d'oxydation photo-induite, des filtres passe-haut ont à nouveau été utilisés. La contribution dans le processus photocatalytique de chaque plage de longueurs d'ondes coupée a été

évaluée à 5, 10 et 30 minutes (**Figure 65**). La contribution photocatalytique de chaque plage de longueurs d'onde a été estimée en utilisant les équations ci-dessous (**Eq. 25**, **Eq. 26**).

$$\text{Contribution}_{(280 - 330 \text{ nm})} = \frac{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})} - \text{Conversion}_{(330 \text{ nm})}}{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})} - \text{Conversion}_{(830 \text{ nm})}} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\text{Contribution}_{(330 - 370 \text{ nm})} = \frac{\text{Conversion}_{(830 \text{ nm})} - \text{Conversion}_{(370 \text{ nm})}}{\text{Conversion}_{(\text{non filtré})} - \text{Conversion}_{(830 \text{ nm})}} \quad (\text{Eq. 26})$$

...

Pour 5 minutes d'illumination, 88 % de la photocatalyse est régie par les longueurs d'onde de hautes énergies (280-370 nm) correspondant à l'activation de la bande interdite de CeO₂ (**Figure 65a**).

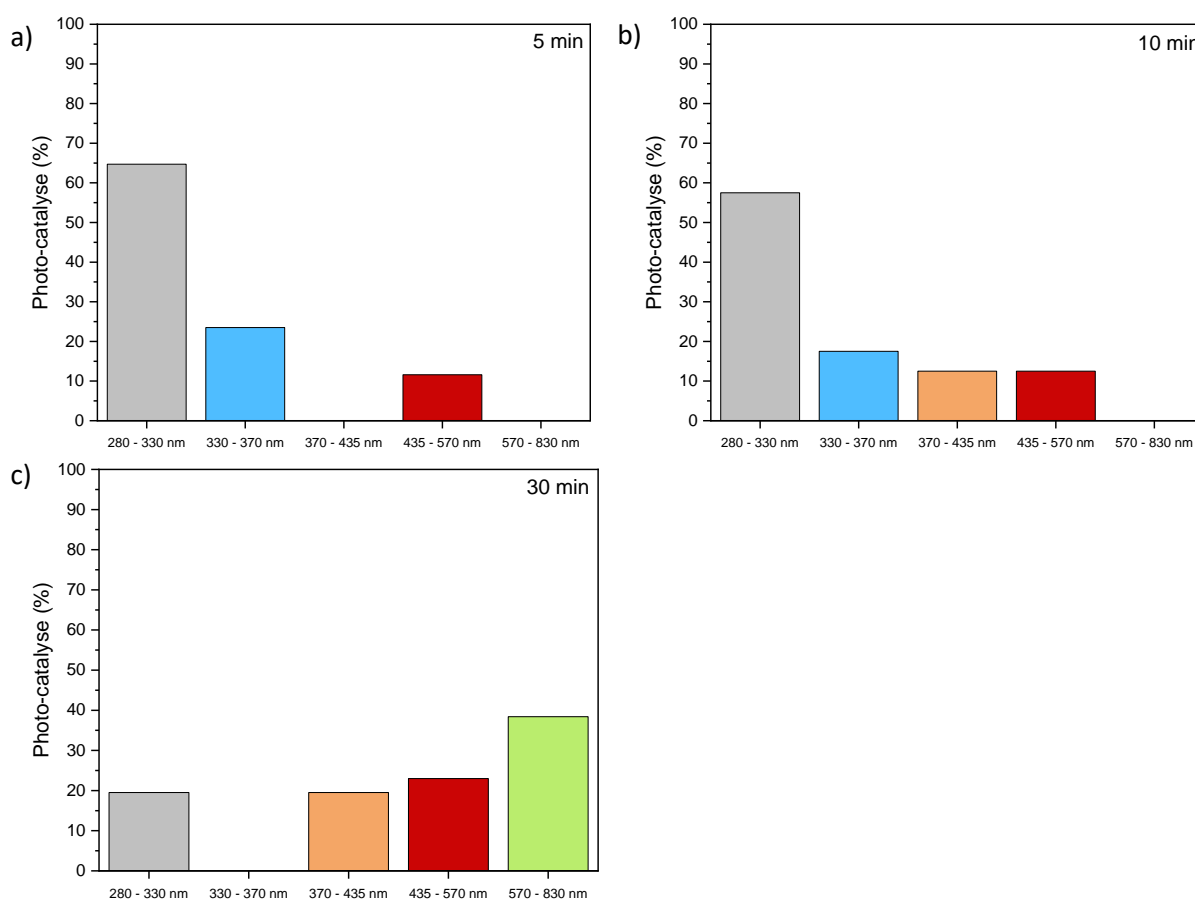


Figure 65 - Evolution de la contribution des plages de longueurs d'onde dans la photocatalyse pour différentes durées d'illumination : a) 5 minutes, b) 10 minutes et c) 30 minutes.

Les nanoclusters d'or n'absorbent pas dans le visible, s'ils contribuent à l'activité photocatalytique, nous ne pourrions pas le caractériser par filtration de la lumière, mais plutôt par mesure des temps de vie des espèces excitées par spectroscopie de fluorescence résolue en temps. Néanmoins, on observe tout de même une contribution de la plage de longueurs d'onde 435-830 nm, à hauteur de 12%, dans la photocatalyse à 5 min. Elle est probablement issue du phénomène de résonance des plasmons de surface observé pour des nanoparticules

d'or de taille plus élevée. Ces observations coïncident avec les précédentes conclusions relatives à la présence initiale et localisée de nanoparticules d'or dans l'échantillon et à la croissance des nanoclusters d'or au cours de la réaction. En augmentant la durée d'illumination, la contribution de CeO₂ diminue au profit de l'activité plasmonique issue de la croissance des nanoclusters d'or (**Figure 65b**). A 30 minutes, 81 % de la photocatalyse peut être attribuée à l'activité des nanoparticules d'or (**Figure 65c**). L'effet plasmonique de l'or ne jouerait, en premier lieu, qu'un rôle secondaire contrairement à ce qui est souvent décrit dans la littérature.¹⁷⁰ Le CeO₂ serait donc à l'origine de l'activité photocatalytique élevée observée aux temps courts (≤ 10 minutes).

2. Irradiation par rayonnement quasi-monochromatique

Afin de vérifier notre hypothèse selon laquelle le CeO₂ serait en grande partie responsable de l'activité photocatalytique du système Au/CeO₂-Ph, nous avons remplacé la lumière blanche standard par des diodes électroluminescentes (LED) collimatées de différentes longueurs d'onde. Théoriquement, les LED présentent l'avantage d'émettre un rayonnement monochromatique permettant d'exciter de manière isolée à une certaine longueur d'onde. En pratique, elles délivrent une plage de longueur d'onde restreinte et centrée autour de la longueur d'émission propre à la LED utilisée. Les LED choisies pour notre application sont les suivantes : 275, 340, 365, 430, 590, 680 et 780 nm. Les spectres d'émission de chacune de ces LED sont représentés en **Figure 66** et comparés aux spectres de réflexion diffuse de CeO₂ et de Au/CeO₂-Ph.

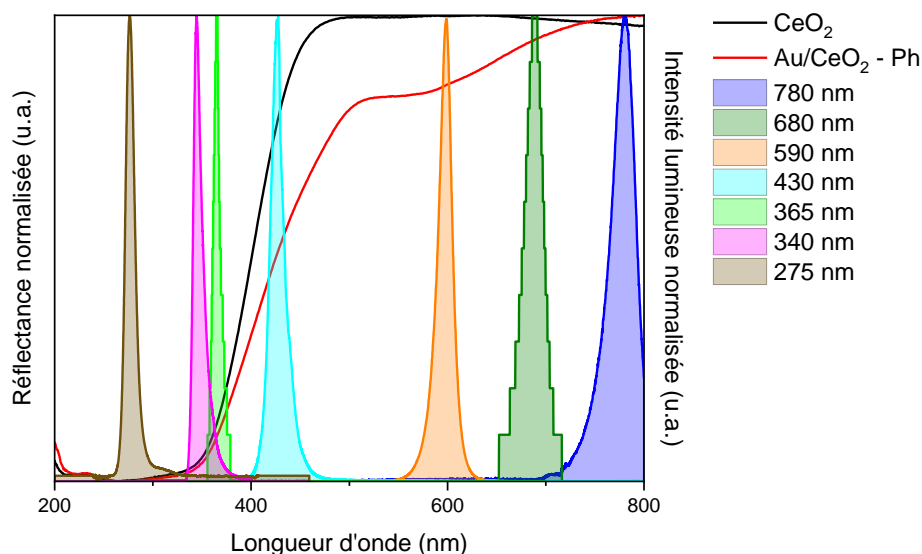


Figure 66 - Comparaison entre les spectres de réflexion diffuse de CeO₂ et Au/CeO₂-Ph et les spectres d'émission des LED utilisées (reproduits d'après les données du fournisseur Thorlabs, Inc).

De la même manière que précédemment, l'évolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction du temps est suivie pour chaque LED, en prélevant un échantillon du milieu réactionnel à intervalles réguliers et en l'analysant par RMN ¹H (**Figure 67**).

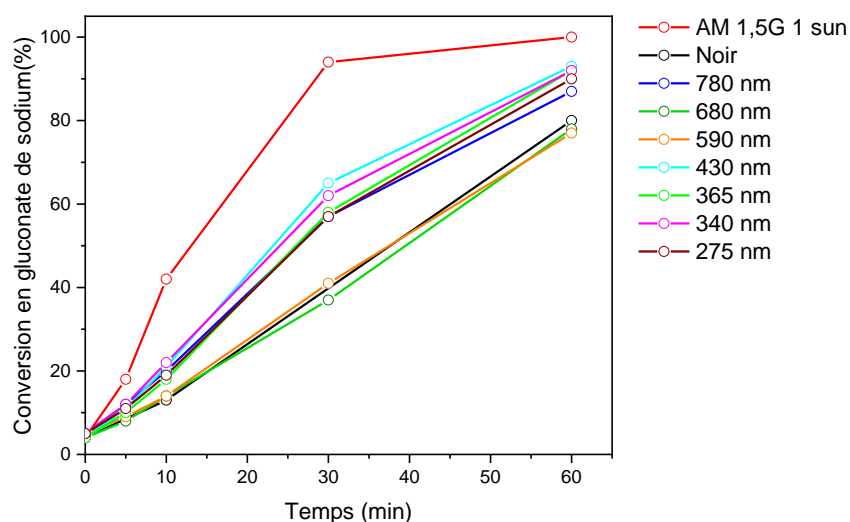


Figure 67 - Cinétiques de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium en utilisant différentes LED.

A première vue, les cinétiques n'évoluent pas de la même façon que dans le cas où les filtres passe-haut ont été utilisés. Il ne semble pas y avoir de relation entre la longueur d'onde de la LED et le taux de conversion. Néanmoins, la puissance de chaque LED est différente et cela peut avoir une influence sur la conversion du glucose indépendamment de la longueur d'onde utilisée. L'analyse directe des résultats peut donc être contre-intuitive. La puissance d'irradiation maximale est mesurée grâce à un puissance-mètre équipé d'une photodiode de silicium (200 nm – 1100 nm) (*Tableau 12*).

LED	Courant maximal (mA)	Puissance mesurée (mW)
365 nm	700	3
430 nm	500	54
590 nm	1000	11,5
680 nm	600	17
780 nm	800	49

Tableau 12 - Puissance mesurée pour chaque LED au courant maximal.

Il est très fortement probable que la cinétique de réaction photocatalytique soit directement liée à la puissance lumineuse d'excitation, puisque ce paramètre va gouverner le nombre d'excitons séparés au sein du photocatalyseur. Afin de pouvoir comparer les différentes LED entre elles, le taux de conversion en gluconate de sodium a été normalisé par la puissance d'illumination de la LED (*Figure 68*).

Les puissances des LED 340 nm et 275 nm n'ont pas pu être prises en compte car l'émission n'a pas pu être mesurée grâce à la photodiode de silicium (200 – 1100 nm) couplée à un puissance mètre paramétré à 420 nm. Malgré que ces valeurs soient comprises dans sa sensibilité de la photodiode, il est probable que les optiques présents dans le montage (diviseur de faisceau « beamsplitter » et collimateur) absorbent une partie du faisceau lumineux.

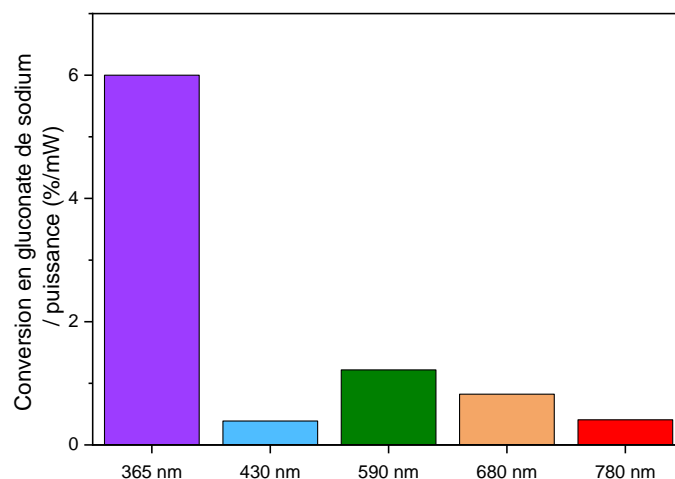


Figure 68 - Contribution à 10 minutes d'illumination des différentes longueurs d'onde dans la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium.

La LED 365 nm est celle qui contribue le plus à la photocatalyse, ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus avec les filtres passe-haut. Les autres LED, et notamment celles relatives à l'excitation des nanoparticules d'or, ont un rôle secondaire.

Nous avons souhaité comparer l'histogramme obtenu à l'évolution du coefficient d'absorbance de CeO₂ en fonction de la longueur d'onde. Toutefois, cette donnée est de manière très surprenante absente de la littérature. Nous avons essayé d'exprimer ce coefficient d'absorption de CeO₂ à partir des spectres de réflexion et de transmission totales mesurés par spectrophotométrie UV-vis à l'aide d'une sphère d'intégration. Pour ce faire, nous avons déposé un film mince de CeO₂ sur du verre par enduction centrifuge (« spin-coating »). Le dépôt est réalisé selon la méthode suivante : 2 x 50 µL d'une dispersion de CeO₂ dans le méthanol (20 g/L) sont déposés en deux fois selon la technique de dépôt dynamique (dépôt pendant la rotation) sur du verre de microscopie préalablement lavé et ayant subi un traitement thermique et un traitement UV-ozone pendant 15 minutes pour améliorer l'adhérence du substrat. La vitesse de rotation est d'abord fixée à 500 rpm pendant 10 secondes puis à 2000 rpm pendant 30 secondes (rampe : 500 rpm/s). L'épaisseur moyenne du film, estimée par profilométrie, est égale à 120 nm. L'absorbance (A(%)), exprimée en pourcentage, est calculée selon l'équation **Eq. 27** et donne accès à la valeur sans unité (A) (**Eq. 28**). Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir de A et de l'épaisseur du film de CeO₂ (d) (**Eq. 29**).

$$A(\%) = 100 - T(\%) - R(\%) \quad (\text{Eq. 27})$$

$$A = -\log \left(1 - \frac{A(\%)}{100} \right) \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\alpha = \frac{2,303 \times A}{d} \quad (\text{Eq. 29})$$

Le spectre obtenu n'atteint pas 0 cm⁻¹ dans le visible et le proche infra-rouge. Ce résultat surprenant peut provenir d'une incertitude sur la mesure issue de la méthode de

fixation de la couche mince. Il est probable que le support permettant de maintenir le film contre la sphère d'intégration, de couleur noire, absorbe une petite partie de la lumière incidente. En conséquence, nous avons choisi de translater la totalité du spectre afin que le coefficient d'absorption atteigne 0 cm^{-1} à 800 nm .

Le spectre obtenu est ensuite comparé à l'histogramme précédent (*Figure 68 et 69*). Le coefficient d'absorption maximal, $\alpha \approx 13000 \text{ cm}^{-1}$, est obtenu à 320 nm . Pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm , le coefficient d'absorption s'élève à 8420 cm^{-1} . En considérant que l'excitation de la bande interdite de CeO_2 soit bien à l'origine de l'activité photocatalytique du système, comme nos résultats le suggèrent, il apparaît donc cohérent que la LED 365 nm soit celle qui conduise, à puissance égale, à la meilleure conversion après 10 minutes d'irradiation. Malgré l'absence de données concernant la puissance des LED 340 nm et 275 nm , nous pouvons tout de même estimer que la LED 340 nm aurait conduit, à puissance égale, à la meilleure conversion de toute la série des LED employées.

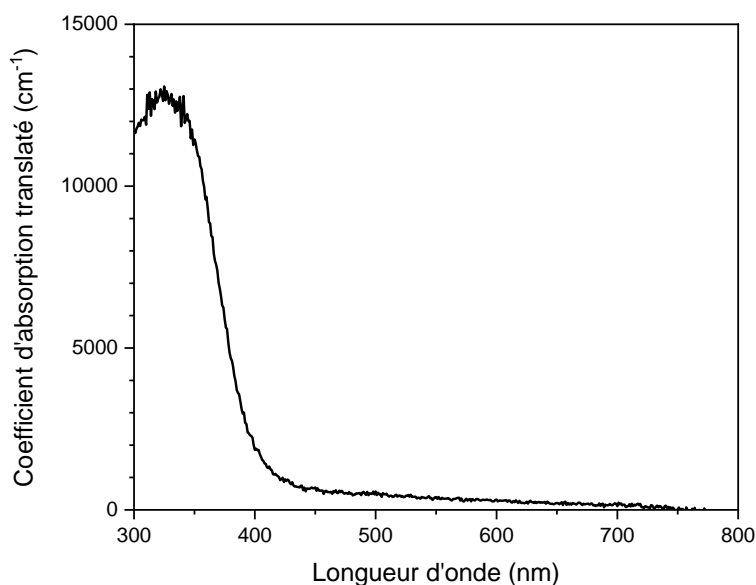


Figure 69 – Evolution du coefficient d'absorption de CeO_2 en fonction de la longueur d'onde. Courbe translatée pour atteindre 0 cm^{-1} à 800 nm .

3. Mesure de la photoluminescence de CeO_2 et de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ à l'état stationnaire

La fluorescence, aussi appelée photoluminescence, est le phénomène au cours duquel un photon est émis par une molécule ou un matériau en réponse à une excitation lumineuse. Le diagramme de Jablonski, valable pour une molécule unique sans interaction, nous permet d'expliquer ce phénomène de manière simplifiée. (*Figure 70*).

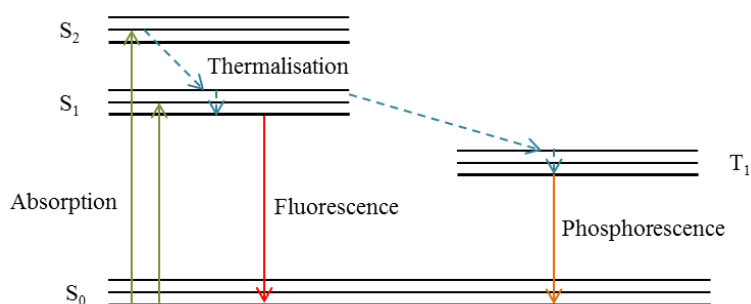


Figure 70 - Diagramme de Jablonski.^{171,172}

Sous l'effet de la lumière, un photon est absorbé par le substrat et un électron de l'état fondamental S_0 est promu dans un état excité singulet S_n . L'électron d'un niveau d'énergie S_n subit en premier lieu une mise en équilibre des excitons vers un état singulet d'énergie plus faible *via* un processus non-radiatif appelé thermalisation. La fluorescence consiste en la relaxation de l'électron thermalisé vers l'état fondamental et s'accompagne de l'émission d'un quantum de lumière d'énergie inférieure à celui incident. Dans certains cas, l'électron thermalisé peut également subir un basculement de spin conduisant à un état triplet par conversion inter-système (non-radiatif). La relaxation de l'électron de l'état triplet vers l'état fondamental est aussi liée à l'émission d'un photon mais on parle plutôt de phosphorescence en raison du temps de vie long de ces espèces excitées qui peut atteindre plusieurs secondes.¹⁷³

La mesure de la photoluminescence à l'état stationnaire vise à mieux comprendre la dynamique de l'état excité de CeO_2 et comment ce dernier évolue en fonction du milieu (glucose, NaOH , H_2O_2 ...) et en contact avec l'or. En mesurant les modifications de photoluminescence (PL) de CeO_2 , il est potentiellement possible de recueillir des informations sur la recombinaison radiative des charges peuplant le CeO_2 . Des mesures de PL résolue en temps peuvent donner potentiellement des informations relatives à la vitesse de transfert de charge dans le système Au/CeO_2 .

Dans un premier temps, les maximums d'émission et d'excitation ont été déterminés pour CeO_2 et $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ à l'état solide en traçant une cartographie 2D d'émission/excitation à l'état stationnaire mesurée grâce à un fluorimètre FLS980 (Edinburgh Instrument) équipé d'un double monochromateur d'excitation et d'émission (**Figure 71**).

Le CeO_2 présente une large contribution localisée entre 400 et 480 nm avec un maximum d'émission à 441 nm pour une excitation maximale à 396 nm (**Figure 71a**). La bande d'émission localisée entre 400 et 500 nm peut être attribuée aux défauts présents dans CeO_2 et plus particulièrement aux transitions électroniques entre les orbitales $\text{Ce } 4f$ et $\text{O } 2p$.¹⁷⁴ Dans le cas de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$, la contribution de CeO_2 est presque totalement supprimée (**Figure 71b**). La diminution significative de l'intensité de la bande d'émission du CeO_2 témoigne du couplage électronique entre les nanoclusters d'or et le CeO_2 dans l'UV sans toutefois en donner la dynamique. La présence d'une autre bande d'émission large, de faible intensité et localisée entre 400 et 500 nm avec un maximum d'émission à 430 nm et un maximum d'excitation à 330 nm est attribuée aux nanoclusters d'or.¹⁷⁵

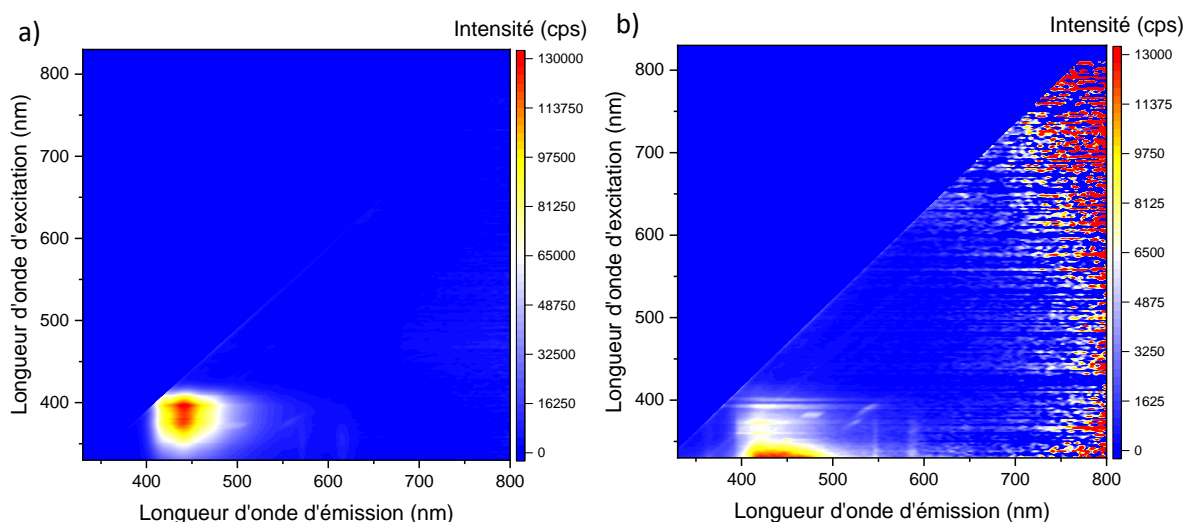


Figure 71 - Cartographies 2D d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour des poudres de a) CeO_2 et b) $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission 2 nm. (note : l'échelle en intensité de la figure a) est 10 fois plus grande que celle de la figure b)).

Par la suite, nous avons souhaité mesurer la photoluminescence de CeO_2 et $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ en milieu aqueux. En pratique, le CeO_2 est un matériau de base très réfléchissant. Les agrégats de CeO_2 ou de Au/CeO_2 mis en suspension reflètent ponctuellement la lumière monochromatique d'excitation et n'est pas totalement rejetée malgré le double monochromateur d'émission. Ceci conduit parfois à l'apparition d'artéfacts sur les spectres de PL (pic fin et intense). Nos conditions expérimentales ont été optimisées afin d'obtenir des spectres de la meilleure qualité possible.

La première alternative étudiée est l'immobilisation de la poudre de CeO_2 ou de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ sur des électrodes en verre. Le dépôt est réalisé par enduction centrifuge (« spin coating ») selon la méthode décrite précédemment. Cette méthode permet de s'affranchir, dans la mesure du possible, des problèmes liés à la réflexion de lumière. Cependant, pour une excitation à 375 nm, valeur correspondant à la longueur d'onde du laser utilisé pour les mesures résolues en temps, la lumière incidente a la capacité de pénétrer le CeO_2 dans une profondeur de l'ordre de 150 nm. Or, l'épaisseur du film est de 120 nm. La lumière continue d'excitation monochromatique ou le laser pulsé excite également le support en verre et peut conduire à une contribution en fluorescence. En pratique, lors des mesures de PL résolue en temps, la contribution du verre est majoritaire et l'interprétation des résultats s'avère plus complexe.

La deuxième voie envisagée est la mesure de la PL du photocatalyseur dispersé en solution en augmentant le nombre d'accumulation de chaque spectre d'émission/excitation composant la cartographie 2D afin de d'améliorer le rapport signal sur bruit et ainsi moyennner les artéfacts liés à la réflexion directe de lumière. Les cartographies ont été mesurées pour des dispersions de CeO_2 et de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ dans l'eau ultra-pure (0,5 g/L) sous agitation et chaque spectre a été accumulé 3 fois. Malgré l'amélioration de la diminution des artéfacts sur les

cartographies, les résultats obtenus en utilisant cette méthode ne permettent pas de conclure quant à l'évolution de la photoluminescence de CeO_2 en fonction du milieu environnant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous nous sommes confrontés à l'apparition d'une bande fine localisée entre 350 et 600 nm et dont le maximum d'émission se déplace en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ce phénomène est caractéristique de la diffusion Raman de l'eau.¹⁷⁶ La diffusion Raman couvre une partie de la fluorescence de CeO_2 .

D'autre part, pour une excitation à 375 nm, le glucose présente une large bande de photoluminescence localisée entre 400 et 600 nm dont la contribution s'additionne à celle de CeO_2 (**Figure 72**). Les autres réactifs (NaOH et H_2O_2) ne produisent pas de luminescence.

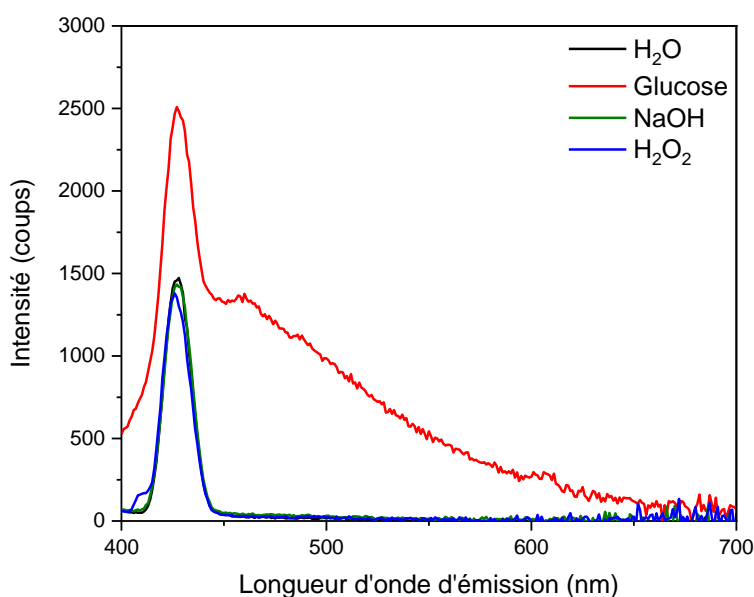


Figure 72 - Spectre d'émission à l'état stationnaire de l'eau ultra-pure (noir), du glucose dans l'eau à une concentration de 0,27 mol/L (rouge), de NaOH dans l'eau à une concentration de 0,27 mol/L (vert) et de H_2O_2 dans l'eau à une concentration de 0,37 mol/L (vert). Longueur d'onde d'excitation de 375 nm. Pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission 2 nm. Accumulation du spectre : 3.

D'autre part, l'inhomogénéité du milieu due à la dispersion du photocatalyseur hétérogène compromet la bonne reproductibilité des résultats malgré l'accumulation de spectres, notamment en termes d'intensité et d'apparition d'artéfacts. Afin d'aller plus loin dans cette perspective, la nécessité de développer une nouvelle méthode expérimentale est claire.

Enfin, l'intensité de fluorescence de CeO_2 est assez faible lorsqu'il est dispersé en milieu aqueux et, dans le cadre des mesures de photoluminescence résolue en temps, afin d'obtenir un déclin exploitable, l'acquisition doit s'étendre sur plusieurs heures. Or, nous avons précédemment démontré que la contribution photocatalytique de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ est maximale aux temps courts (< 10 minutes) et il est fort probable que la dynamique de séparation des charges évolue au court du temps. Il serait nécessaire d'augmenter la puissance d'excitation afin d'obtenir une intensité d'émission plus importante et ainsi réduire le temps d'acquisition pour avoir accès à la courbe de déclin relative à l'activité photocatalytique du matériau.

III. Etude de la formation de radicaux par Résonance Paramagnétique Electronique

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique permettant l'étude des systèmes paramagnétiques. Le principe repose sur la propriété qu'ont les électrons non appariés à interagir avec un champ magnétique externe. Dans le cas d'un ion paramagnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire, sous l'effet du champ magnétique, la dégénérescence des niveaux énergétiques crée deux niveaux d'énergies différents dont la valeur, positive ou négative, est définie par celle du spin électronique ($\pm 1/2$ selon l'orientation par rapport au champ magnétique). En présence d'une onde électromagnétique (micro-onde), un photon peut être absorbé ou émis par l'électron si son énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux dégénérés.

En pratique, les spectres sont obtenus en fixant la fréquence de l'onde électromagnétique incidente et en faisant varier le champ magnétique. De manière générale, les spectres présentent la dérivée de l'absorbance en ordonnée et le champ magnétique en abscisse. Le signal enregistré est propre à l'espèce magnétique présente et à ses interactions avec le milieu. L'interaction hyperfine, correspondant au couplage du spin électronique avec un spin nucléaire d'un noyau avoisinant, permet l'obtention d'informations complémentaires relatives à l'environnement nucléaire de l'électron non apparié.

Dans le cadre de ma thèse, l'étude RPE a été réalisée dans le but d'identifier les espèces radicalaires formées au cours de la réaction de photo-oxydation du glucose et, le cas échéant, de déterminer leur rôle dans le processus. L'étude a été réalisée grâce au support scientifique du LASIRE (CNRS UMR 8516, en collaboration avec les Drs. Hervé Vezin et Hania Ahouari) et par le biais du projet INSIGHT supporté par la plateforme RENARD (CNRS FR3443).

La formation des espèces radicalaires a été suivie par RPE avec un spectromètre Bruker (Elexsys E500) en bande X fonctionnant en ondes continues (CW) à une fréquence fixe de 9,87 GHz. Les spectres RPE ont été mesurés dans le noir ou sous illumination standardisée A.M. 1,5G, à température ambiante en utilisant la technique de « spin trapping ». Cette technique permet la détection et l'identification des espèces radicalaires dont la durée de vie est très courte à température ambiante. Pour cela, une molécule diamagnétique (P), aussi appelée « spin trap », est introduite dans le milieu réactionnel et réagit par un mécanisme d'addition radicalaire avec les radicaux (R \cdot) présents en solution.

La molécule paramagnétique formée (PR \cdot) présente un temps de vie plus long que le radical seul et sa détection par RPE donne accès à un certain nombre d'informations sur la nature de l'espèce radicalaire piégée R \cdot . Le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide) a été utilisé pour la détection des radicaux oxygénés et le PBN (*N*-tert-butyl- α -phénylnitron) pour la détection des radicaux carbonés. Tous les spectres sont mesurés à une puissance de 10 mW avec une modulation d'amplitude de 1 Gauss.

Dans le cas présent, la solution est préparée comme suit : 0,25 mg de Au/CeO₂, 140 μ L d'une solution de glucose (1 M) et 140 μ L d'une solution de NaOH (1M) sont introduits dans 220 μ L d'eau ultra-pure. Le peroxyde d'hydrogène (20 μ L), très réactif, est ajouté en dernier. Le milieu est agité vigoureusement pour maximiser la dispersion du catalyseur hétérogène dans le milieu puis 25 μ L de ce mélange sont prélevés. Pour la détection des radicaux oxygénés, 2 μ L d'une solution de DMPO (2 M) sont ajoutés dans les 25 μ L précédents alors que pour la détection des radicaux carbonés, 4 μ L d'une solution de PBN à 0,028 M sont utilisés. Un tube en quartz de 2 mm de diamètre est utilisé pour analyser les différents mélanges. Il est introduit dans la cavité du spectromètre RPE et illuminé avec une lumière blanche standardisée (A.M. 1,5G) pendant la durée de l'analyse.

1. Suivi par RPE de la formation des espèces radicalaires oxygénées formées pendant la réaction d'oxydation du glucose

A. Identification des espèces paramagnétiques

Plusieurs espèces paramagnétiques ont été mises en évidence lors de l'acquisition des spectres RPE sous illumination standardisée A.M.1,5G (**Figure 73a**).

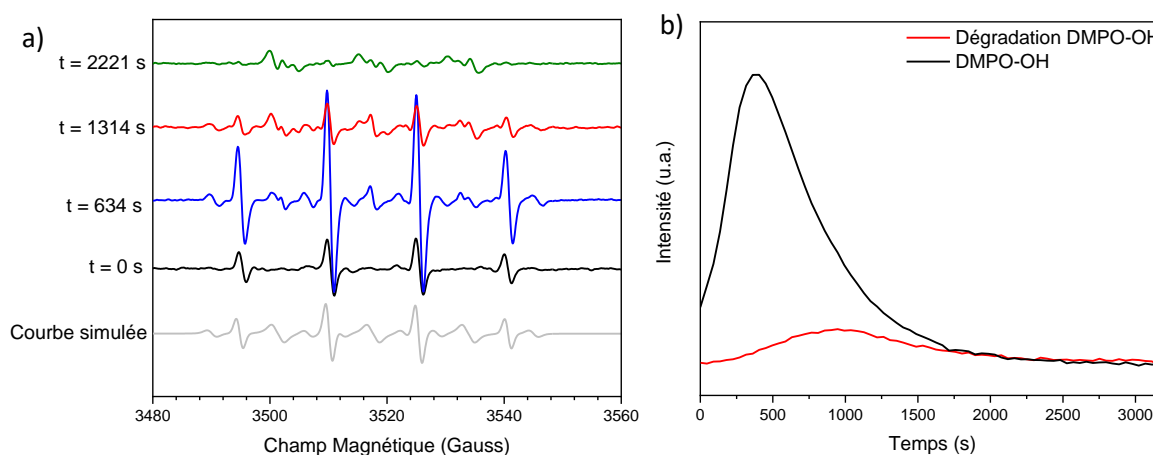


Figure 73 – a) Spectres RPE du milieu réactionnel en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante. (•) DMPO-OH ; (+) dégradation du DMPO-OH et b) cinétiques d'apparition et disparition de DMPO-OH (noir, 3509 G) et de la dégradation de DMPO-OH (rouge, 3517 G).

Nous avons identifié la présence d'un quadruplet, noté (•), avec une constante de couplage hyperfin de l'ordre de 15,3 Gauss attribué au radical oxygéné HO• sous la forme de DMPO-OH. La seconde espèce observée provient probablement de la dégradation du DMPO-OH en une autre molécule paramagnétique (triplet de triplet, noté (+)). En effet, la courbe de cinétique montre que la formation de cette nouvelle espèce paramagnétique coïncide avec la disparition du DMPO-OH (**Figure 73b**). Fontmorin et coll. ont identifié plusieurs processus de dégradation du DMPO-OH dans le contexte de la réaction de Fenton.¹⁷⁷ Les auteurs rapportent que lorsque la quantité de DMPO n'est pas au moins 20 à 200 fois supérieure à celle de H₂O₂, les pics correspondant à DMPO-OH sont instables et la formation d'un triplet est observée correspondant à la formation d'un dimère paramagnétique.

Afin de conforter cette hypothèse, le tert-butanol a été introduit en large excès dans le milieu réactionnel comme piègeur bien connu de radicaux hydroxyles HO[•] (21,5 équivalents de t-BuOH par rapport à H₂O₂). La conversion du glucose en gluconate de sodium est suivie par RMN ¹H et ¹³C. Après 10 minutes d'illumination, l'ajout de ce piègeur de radicaux n'a pas eu d'impact significatif sur les réactions secondaires de dégradation du glucose, en revanche, la conversion du glucose en gluconate de sodium diminue à 9 % sous illumination ou dans le noir, alors qu'en condition standards sans piègeur de radicaux, elle atteint 40 % dont 70 % sont attribuables à la photocatalyse. Toutefois, ces résultats sont à considérer avec précaution. En effet, il est difficile de conclure quant à l'influence de la présence du piègeur de radicaux sur la photo-oxydation sélective du glucose en gluconate de sodium dans la mesure où le tert-butanol peut potentiellement être adsorbé à la surface du catalyseur et ainsi occuper les sites actifs ou être dégradé par les trous d'électron à la surface de CeO₂. Par exemple, Gong et coll. rapportent une faible adsorption du tert-butanol à la surface de TiO₂.¹⁷⁸ Par contre, Zilberman et coll. rapportent, quant à eux, qu'il s'adsorbe à la surface de l'or.¹⁷⁹ D'autre part, les 9 % de conversion restants sont probablement issus de la réaction spontanée entre le glucose, NaOH et H₂O₂ produisant habituellement 10 – 15 % de gluconate de sodium.

B. Provenance des radicaux d'hydroxyles

Le signal DMPO-OH est observé indépendamment de la présence de catalyseur et de lumière. Son origine exacte a été étudiée en enregistrant des spectres RPE des différents mélanges en présence de DMPO, sous illumination standardisée A.M. 1,5G : 1) H₂O₂ seul en solution ; 2) H₂O₂ + NaOH ; 3) H₂O₂ + glucose + NaOH ; 4) H₂O₂ + glucose + NaOH + Au/CeO₂-Ph. Dans ces quatre cas, à t = 0 s, nous avons observé le signal RPE caractéristique du DMPO-OH (**Figure 74a**). L'évolution des signaux au cours du temps dépend des espèces en solution (**Figure 74b**).

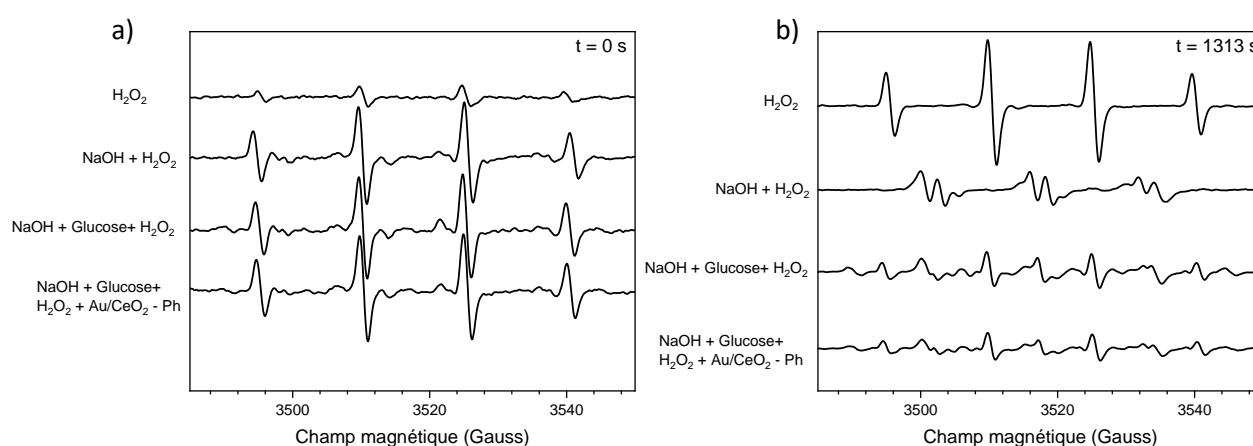


Figure 74 - Spectres RPE de différents milieux réactionnels en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante tracés à a) t = 0 s et b) t = 1313 s.

Dans le cas où H₂O₂ est seul, l'espèce DMPO-OH est formée et sa dégradation n'est pas observée. Dans le noir, nous observons le même comportement. L'addition de NaOH conduit à l'évolution rapide du signal du DMPO-OH vers un triplet de triplet que nous

attribuons à la dégradation du DMPO-OH en une autre espèce paramagnétique, probablement sous l'effet du pH (pH \sim 11,5). Le mélange H_2O_2 + glucose + NaOH conduit à la présence de signaux DMPO-OH et de signaux relatifs à la dégradation de cette espèce. Il en est de même pour le même mélange en présence de catalyseur. Lorsque H_2O_2 n'est pas impliqué, nous n'observons pas de signal. La formation de HO^\bullet est donc issue de la dissociation spontanée de H_2O_2 indépendante de l'irradiation et de la présence de catalyseur.

Avec le mélange H_2O_2 + glucose + Au/CeO₂-Ph, on obtient le même spectre que celui enregistré avec le H_2O_2 seul. Par contre, l'ajout du NaOH (mélange H_2O_2 + NaOH + glucose + Au/CeO₂-Ph) provoque la dégradation du DMPO-OH ce qui nous conduit à conclure que cette dernière est liée à la présence de NaOH et est indépendante de la présence de Au/CeO₂-Ph (**Figure 75**). La présence du glucose et du photocatalyseur semble néanmoins ralentir le processus de dégradation du DMPO-OH.

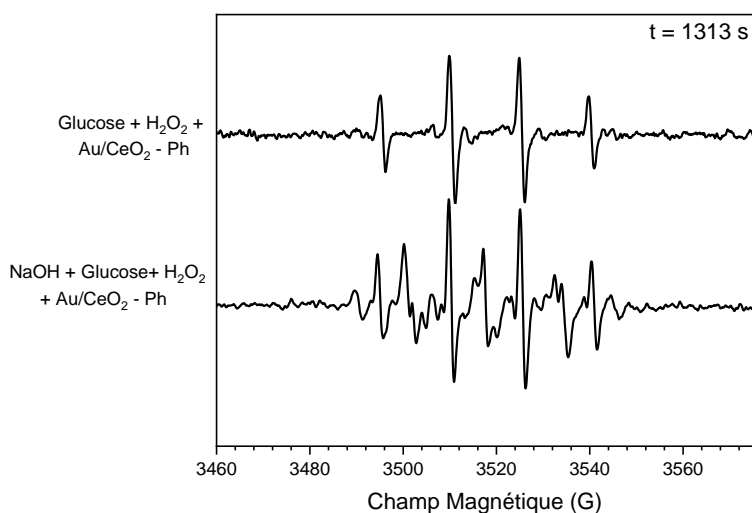


Figure 75 - Spectres RPE d'une solution de H_2O_2 + NaOH + glucose + Au/CeO₂-Ph et H_2O_2 + glucose + Au/CeO₂-Ph en présence du DMPO, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante tracés à $t = 1313$ s.

C. Influence du photocatalyseur dans la production de radicaux

Il est difficile d'estimer la quantité de HO^\bullet formée car le système est hétérogène et le catalyseur tend à sédimenter rapidement au fond du tube lors de la préparation de l'échantillon. La quantité de catalyseur introduite dans le tube RPE est soumise à une erreur importante ne permettant pas l'analyse quantitative des résultats. Il est cependant possible de comparer les aires sous le pic mesurées au maximum d'intensité afin d'évaluer la quantité de radicaux formés en fonction du photocatalyseur impliqué en réaction.

Les aires sous le pic du DMPO-OH (3507 – 3513 G) calculées pour deux mélanges contenant CeO₂ ou Au/CeO₂-Ph en conditions standards sous illumination ont été comparées avec le spectre obtenu dans les mêmes conditions sans catalyseur afin d'étudier l'influence du matériau sur la production de radicaux (**Figure 76a**). En présence de Au/CeO₂-Ph, la quantité de HO^\bullet produit est supérieure à celle obtenue pour CeO₂ ou sans photocatalyseur. L'or semble

promouvoir la réaction de dégradation de H_2O_2 en HO^\bullet probablement *via* un mécanisme de type Fenton. Suh et coll. ont d'ailleurs démontré que la décomposition de H_2O_2 était supérieure à la surface de l'or comparée à TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 .¹⁸⁰ L'évolution de l'aire sous le pic correspondant à la dégradation du DMPO-OH (3498 – 3504 G) en fonction du matériau impliqué concorde avec celle du DMPO-OH, suggérant une fois de plus qu'il s'agit bien d'une molécule issue du DMPO-OH (*Figure 76b*).

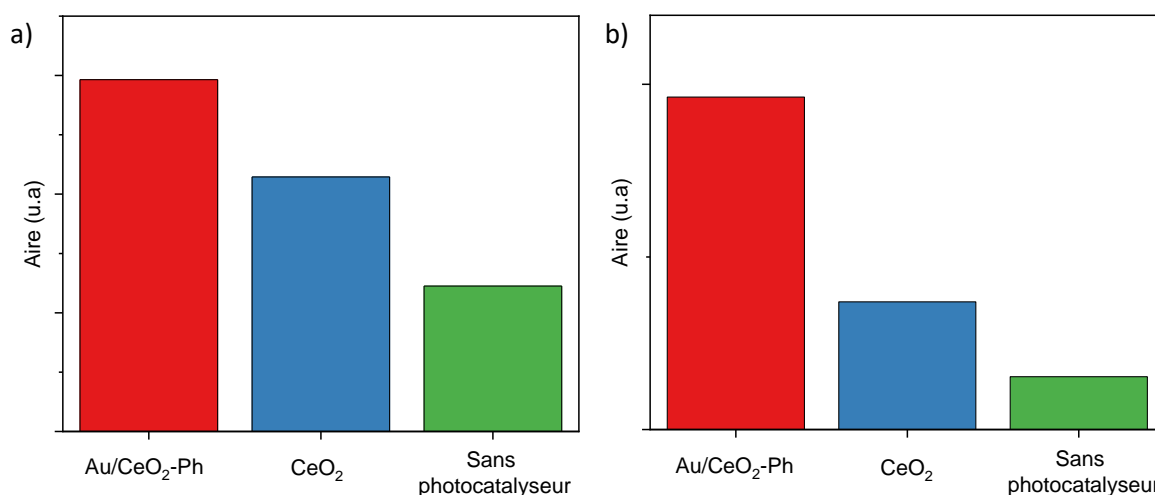


Figure 76 – a) Comparaison des aires sous le pic 3507 – 3513 G correspondant à DMPO-OH et b) comparaison des aires sous le pic 3498 – 3504 G correspondant à la dégradation du DMPO-OH, pour différents mélanges contenant Au/CeO₂-Ph, CeO₂ ou sans photocatalyseur en conditions standards sous illumination.

2. Suivi par RPE de la formation des espèces radicalaires carbonées pendant la réaction d'oxydation du glucose

La formation des radicaux carbonés est suivie de la même façon que précédemment en remplaçant le DMPO par le PBN (4 μL d'une solution de PBN à 0,028 M) dans la solution à analyser. Les spectres enregistrés sont caractérisés par la présence de six raies avec des constantes de couplage hyperfin $a_N = 15,93$ Gauss et $a_H = 3,64$ Gauss indiquant la présence d'une espèce radicalaire carbonée (*Figure 77*).

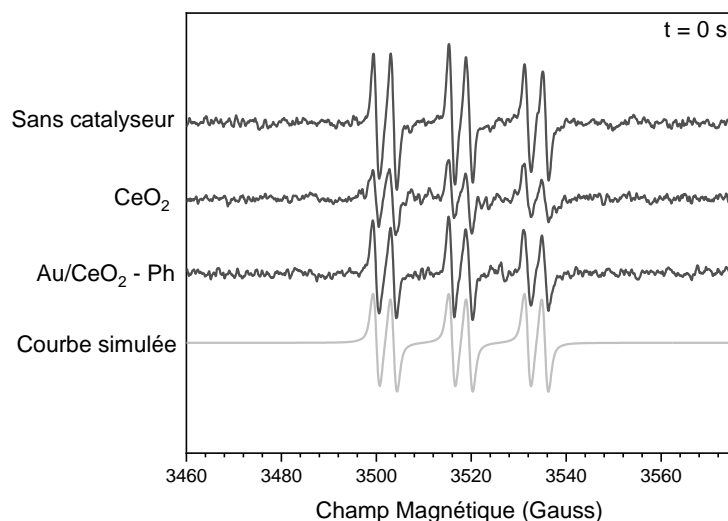


Figure 77 - Spectres RPE du milieu réactionnel en présence du PBN, de Au/CeO₂-Ph, CeO₂ ou sans photocatalyseur, irradié sous lumière standardisée A.M. 1,5G à température ambiante et courbe simulée.

Sa formation est indépendante de la présence du catalyseur Au/CeO₂-Ph et des conditions d'irradiation dans la mesure où elle est aussi observée avec le CeO₂ seul ou sans catalyseur, illuminé ou dans le noir. Ce radical carboné n'est pas formé lorsque le glucose n'est pas impliqué dans le mélange. Il ne s'agit donc pas d'une contamination extérieure mais provient très probablement des réactions de dégradation secondaires du glucose en présence de NaOH et H₂O₂, comme mise en évidence précédemment. La cinétique de formation/disparition de l'espèce radicalaire se présente sous la forme d'un plateau, indiquant que la réaction de formation est rapide et constante au cours du temps (Figure 78).

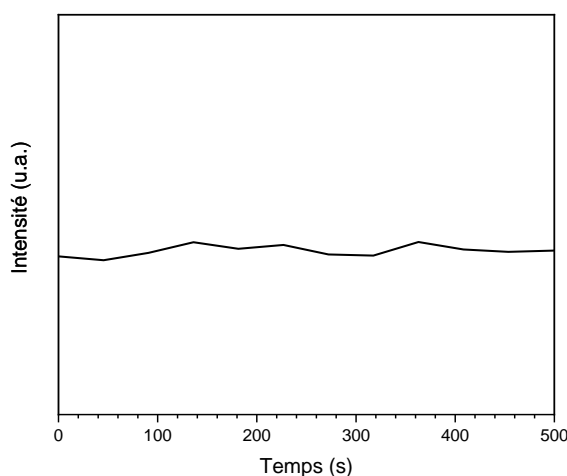


Figure 78 - Cinétique d'apparition de l'espèce radicalaire carbonée (3515 G).

L'évolution de l'aire sous le pic au maximum d'intensité en fonction du matériau impliqué montre que l'aire du pic est la plus faible en présence de CeO₂ (Figure 79).

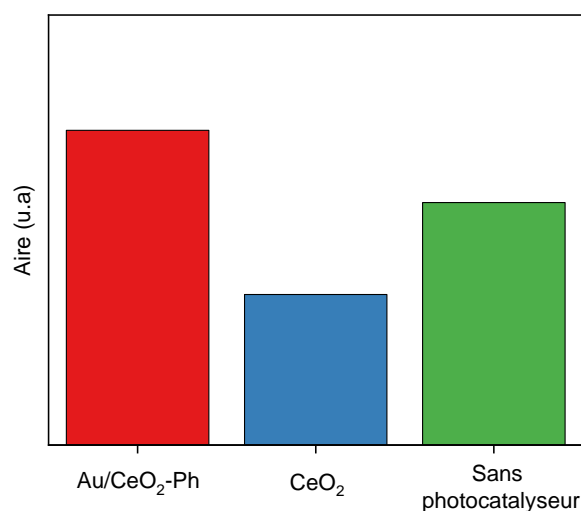


Figure 79 - Comparaison des aires sous le pic 3508 – 3526 G correspondant au radical carboné présent en solution pour différents mélanges contenant Au/CeO₂-Ph, CeO₂ ou sans photocatalyseur en conditions standards sous illumination.

Il est souvent rapporté dans la littérature que le CeO_2 peut être intégré dans les membranes des piles à combustible afin de piéger les radicaux oxygénés libres (HO^\bullet et HOO^\bullet) formés dans l'électrolyte et ainsi prolonger leur durée de vie.^{181,182} Il est possible que dans le cas présent, le CeO_2 agisse comme piègeur de radicaux carbonés et fasse ainsi diminuer la quantité de radicaux en solution. L'aire en présence de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ est comparable à celle obtenue sans photocatalyseur.

Afin de déterminer l'origine de la formation des radicaux carbonés provenant de la dégradation du glucose, nous avons remplacé le glucose de départ par du glucose marqué au carbone C^{13} en position C-1 ou C-6. Si le radical carboné contient un atome de carbone marqué, le signal RPE est modifié. En présence de glucose marqué en C-1, le signal RPE est formé de six raies similaires à celui obtenu avec le glucose non marqué (**Figure 80**).

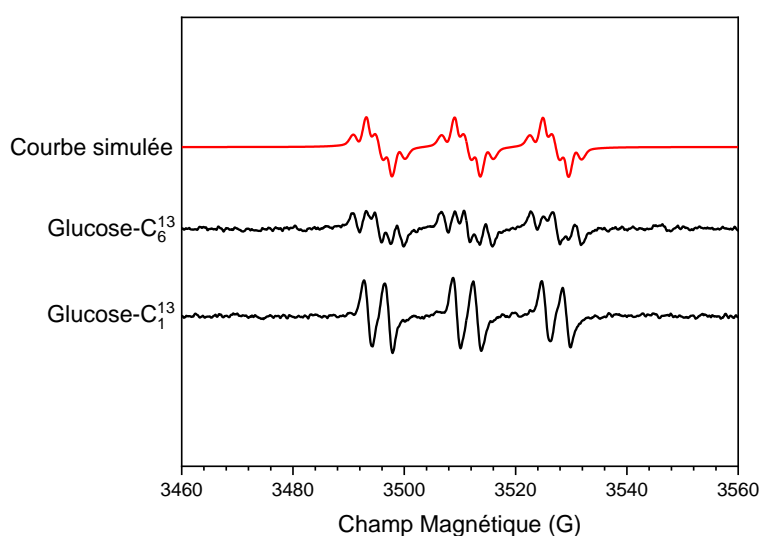


Figure 80 - Spectres RPE du milieu réactionnel contenant du glucose marqué en C-6 ou en C-1 en présence du PBN sous illumination (A.M. 1,5G) à température ambiante et courbe simulée.

La photo-oxydation du glucose en position C-1 n'est donc probablement pas issue d'un mécanisme impliquant des radicaux carbonés. En présence du glucose marqué en C-6, le signal enregistré est formé d'un triplet de quintuplets avec des constantes de couplage hyperfin déterminées par simulation numériques en utilisant le logiciel WinSim avec trois espèces radicalaires [1^{ère} ($a_N=15,86$ Gauss, $a_H=3,64$ Gauss, 77%), 2^{ème} ($a_N=15,86$ Gauss, $a_H=3,72$ Gauss, 11,7%), 3^{ème} ($a_N=15,86$ Gauss, $a_H=3,72$ Gauss, $a_{C13}=4,28$ Gauss, 11,3%)]. Cela suggère qu'une réaction impliquant la position C-6 est issue d'un mécanisme radicalaire.

Afin d'identifier les produits contenant le carbone C-6 du glucose, nous avons d'abord impliqué le glucose marqué en C-6 dans une réaction classique de photo-oxydation du glucose sous illumination (A.M.1,5G). Les produits porteurs d'un carbone marqué présentent des pics avec une modification de multiplicité sur le spectre RMN ^1H et une intensité exacerbée en RMN ^{13}C est. Les spectres RMN ^{13}C du glucose marqué en C-1 ou en C-6, du glucose non marqué et du gluconate de sodium dans le D_2O sont comparés avec ceux des bruts obtenus à partir du glucose marqué en C-1 ou en C-6 après 10 minutes d'illumination (**Figure 81**).

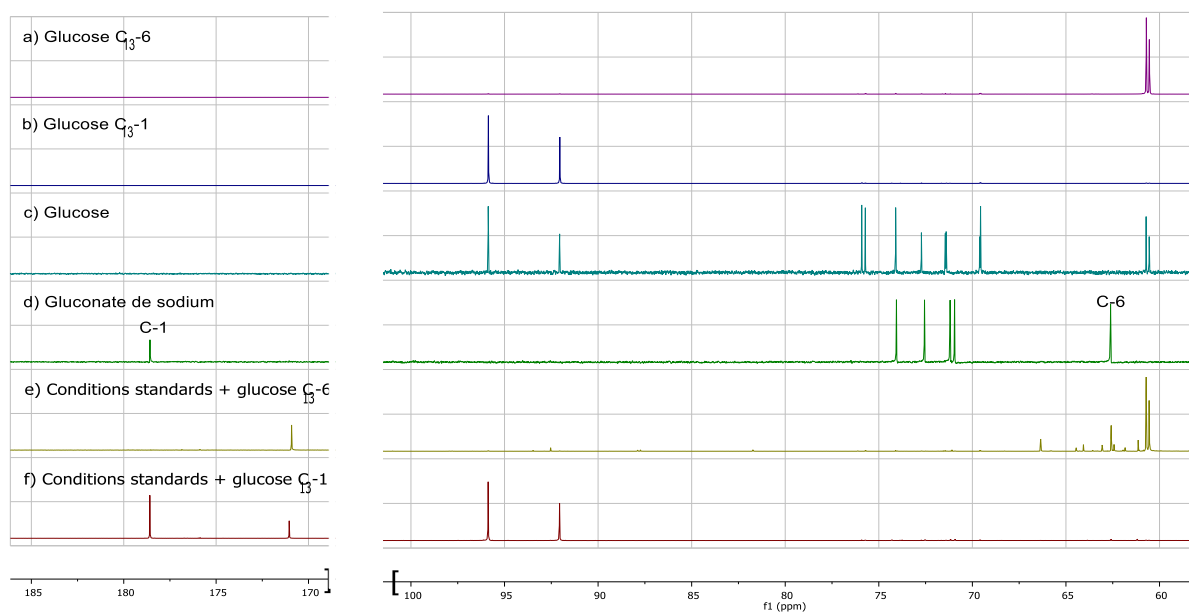


Figure 81 – Spectres RMN ^{13}C pour a) le glucose marqué en C-6, b) le glucose marqué en C-1, c) le glucose non marqué, d) le gluconate de sodium, e) le milieu réactionnel après 10 minutes d'illumination en conditions standards en présence du glucose marqué en C-6 ou f) du glucose marqué en C-1.

Les bruts réactionnels contiennent un mélange entre le glucose marqué et le gluconate de sodium. En présence du glucose marqué en C-1, l'intensité du pic à 178,6 ppm correspondant au C-1 du gluconate de sodium est très forte (**Figure 81d,f**). Cela confirme que le gluconate de sodium est issu de l'oxydation de la position C-1 du glucose. Sur le même spectre, un autre pic localisé à 171,0 ppm, correspondant au formiate de sodium, présente une forte intensité. D'autre part, en présence du glucose marqué en C-6, nous constatons également que ce pic est intense (**Figure 81e**). Ces deux résultats suggèrent que le formiate de sodium est issu de plusieurs mécanismes différents impliquant à la fois le C-1 et le C-6 du glucose. Cette conclusion est en accord avec l'hypothèse émise auparavant selon laquelle le formiate de sodium est le produit de la minéralisation de sucres plus petits issus du glucose.

Le spectre obtenu en présence du glucose marqué en C-6 montre la présence de beaucoup de pic de dégradation non identifiés entre 61 et 67 ppm contenant le carbone marqué. Les produits de dégradation contiennent donc majoritairement le carbone C-6 du glucose, ce qui corrobore l'hypothèse que les produits de dégradation sont majoritairement issus de coupures oxydantes successives à partir du C-1 (**Figure 82**).

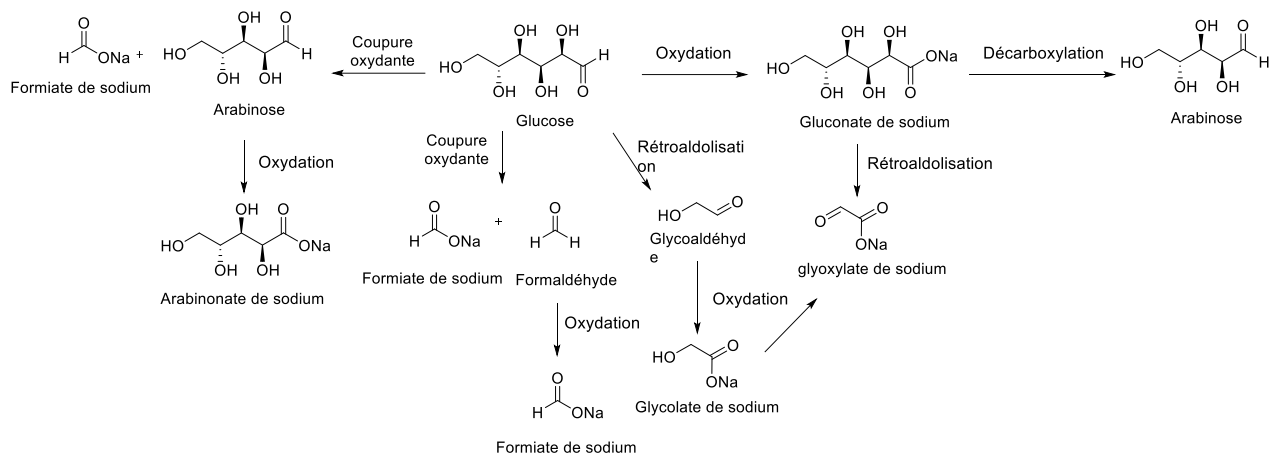


Figure 82 - Voies réactionnelles proposées pour la réaction d'oxydation du glucose selon les conditions standards.

Conclusions

A partir des études menées au cours de cette thèse, nous sommes en mesure d'apporter des éléments de réponse permettant de clarifier le mécanisme de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium en présence d'un catalyseur Au/CeO₂-Ph et sous l'action d'une lumière blanche standardisée (A.M. 1,5G).

Le mécanisme à l'origine de la photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium selon les conditions standards est complexe. La conversion est liée à deux contributions : la photocatalyse et la catalyse de surface. La compétition entre ces deux voies est régie par la taille et possiblement par le degré d'oxydation des nanoclusters d'or. Nous avons démontré que la croissance des nanoclusters d'or au cours de la réaction est responsable de la diminution de la contribution photocatalytique au profit de la catalyse de surface.

Les cinétiques obtenues en filtrant la lumière incidente grâce aux filtres passe-haut (330, 370, 435, 570, 830 nm) ont permis d'estimer le pourcentage de conversion lié à la photocatalyse, à la catalyse de surface et à l'activation thermique. Ces résultats ont mis en évidence l'évolution de chaque contribution en fonction du temps. L'activité photocatalytique est maximale aux temps courts (< 10 minutes) puis elle décroît pour laisser place à l'activation thermique et à la catalyse de surface, contribuant majoritairement pour des durées d'illumination plus longues. La catalyse de surface est due à la présence de nanoparticules d'or plus grosses à la surface de Au/CeO₂-Ph. L'activation thermique est liée au réchauffement du milieu réactionnel par la lumière du proche infra-rouge issue de la lampe, favorisant la conversion catalytique du glucose en gluconate de sodium à la surface des nanoparticules d'or.

D'autre part, les résultats présentés dans ce chapitre permettent de mettre en évidence une évolution de l'origine de l'activité photocatalytique en fonction du temps. Pour des durées d'illumination courtes (< 10 minutes), la réaction photocatalytique est prépondérante et provient de l'excitation de la bande interdite de CeO₂. Pour des durées plus longues d'illumination, l'activation des plasmons de surface de l'or semble contribuer en plus de l'activation de la bande interdite de CeO₂. Nos résultats semblent indiquer que cette évolution est liée à la croissance des nanoclusters d'or au cours de la réaction. En effet, les nanoclusters ne présentent pas de plasmons de surface mais des niveaux d'énergie discrets similaires à une molécule. Lors de la croissance, l'activation des plasmons de surface par la lumière du visible devient possible.

La RPE réalisée en présence de piègeurs de radicaux (DMPO et PBN) a mis en évidence la présence de radicaux HO[•] provenant de la dégradation de H₂O₂ et d'un radical carboné positionné sur le carbone C-6 du glucose. Ces signaux ont été observés sous illumination ou dans le noir, en présence ou non d'un photocatalyseur. Il est donc probable qu'aucun radical ne soit impliqué dans la réaction sélective de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium. Le radical carboné provient probablement des réactions de dégradation du glucose, minoritaires devant la photo-oxydation sélective, intervenant en début de réaction en présence de NaOH et H₂O₂.

Nous pouvons proposer un mécanisme de photo-oxydation du glucose libre à la surface de Au/CeO₂-Ph sous illumination standardisée (**Figure 83**). Les trous d'électrons localisés sur le CeO₂ seraient donc majoritairement responsables de l'activité photocatalytique de Au/CeO₂-Ph. Cette hypothèse ouvre beaucoup de possibilités quant à la modification de la sélectivité de la réaction de photo-oxydation du glucose. En effet, en modifiant la nature du semi-conducteur, il est possible de modifier la position de la bande de valence et ainsi d'avoir accès à des potentiels d'oxydation différents permettant potentiellement de modifier d'autres positions du sucre. Les nanoclusters d'or favoriseraient, quant à eux, l'adsorption du glucose à la surface du photocatalyseur et la séparation des charges. La réaction photo-induite se produirait donc au point triple entre les nanoclusters d'or, le CeO₂ et le milieu comprenant le sucre (**1**). En relation avec la littérature, nous pensons que le glucose est adsorbé sous la forme d'un diol géminé,⁶⁹ puis le trou d'électron en surface de CeO₂ oxyderait directement le C-1 du glucose, réaction facilitée cinétiquement par la surface d'or. L'électron promu à la bande de conduction de CeO₂ serait piégé soit directement par H₂O₂, soit transféré dans les nanoclusters d'or puis capté par H₂O₂ (**2**). En complément à la réaction au point triple, après croissance des nanocluster d'or, une petite partie du glucose serait photo-oxydée à la surface des nanoparticules *via* la résonance des plasmons de surface (**3**). D'autre part, les nanoparticules d'or présentes à la surface de CeO₂ participent également à la conversion du glucose en gluconate de sodium et à la consommation des produits issus de réactions de dégradation secondaires par le biais d'un mécanisme exclusivement catalytique (**4**).

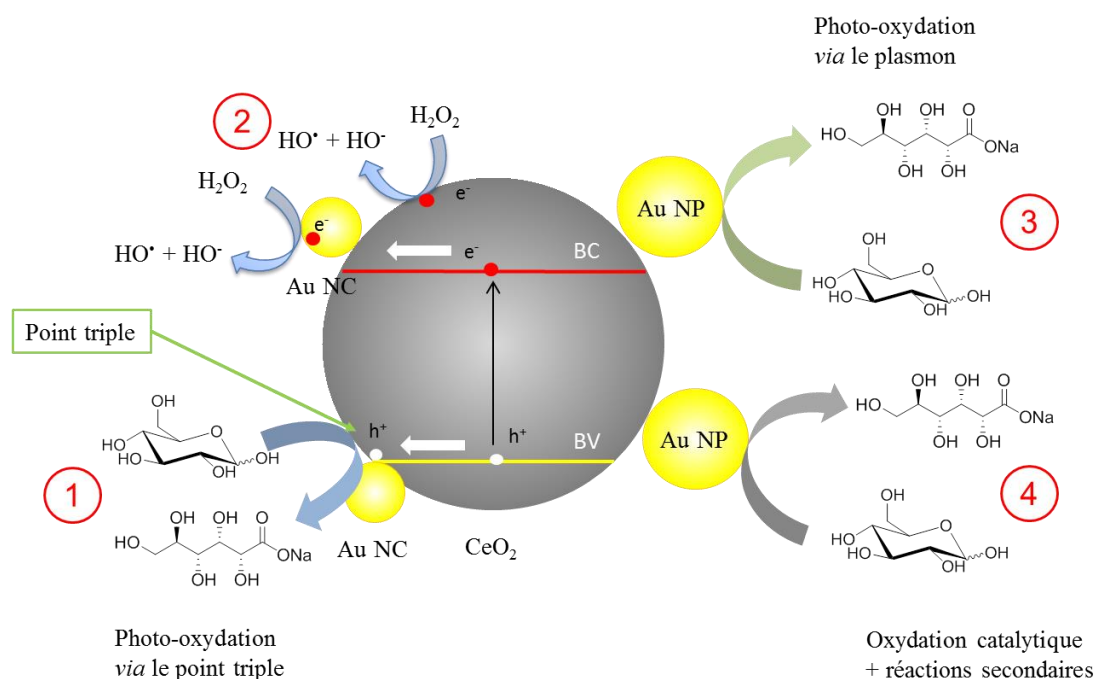


Figure 83 - Proposition d'un mécanisme de photo-oxydation du glucose libre à la surface de Au/CeO₂-Ph sous illumination standardisée (A.M. 1,5G).

**Chapitre 4 : L'oxydation photocatalytique
du glucose appliquée à différentes conditions
et à différents matériaux**

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'élucider certains aspects mécanistiques de la réaction de photo-oxydation du glucose à partir de Au/CeO₂-Ph sous lumière blanche standardisée. Plus particulièrement, il a été démontré que la compétition entre la photocatalyse et la catalyse est influencée par la taille des nanoclusters d'or déposés par photoréduction sur la surface de CeO₂. L'évolution rapide de cette taille au cours de la réaction constitue une limitation importante au développement à plus grande échelle de cette approche pour la modification d'autres positions du sucre. En effet, la catalyse de surface due aux nanoparticules d'or, engendrant exclusivement l'oxydation en position C-1, prend rapidement le pas sur la photocatalyse. Dans le cas où la photo-oxydation de la position C-6 serait aussi atteinte, la présence des deux produits oxydés en solution poserait problème car des mélanges, difficiles à séparer par purification, seraient obtenus. (**Figure 84**). La contribution photocatalytique est régie en grande partie par l'activation de la bande interdite de CeO₂. La position C-1 du glucose est oxydée par le trou d'électron localisé dans la bande de valence de CeO₂. En conséquence, en modifiant la position énergétique de la bande de valence, et donc le pouvoir oxydant du photocatalyseur, nous évaluerons dans ce chapitre la possibilité de pouvoir oxyder sélectivement d'autres fonctions du sucre, telle que la C-6.

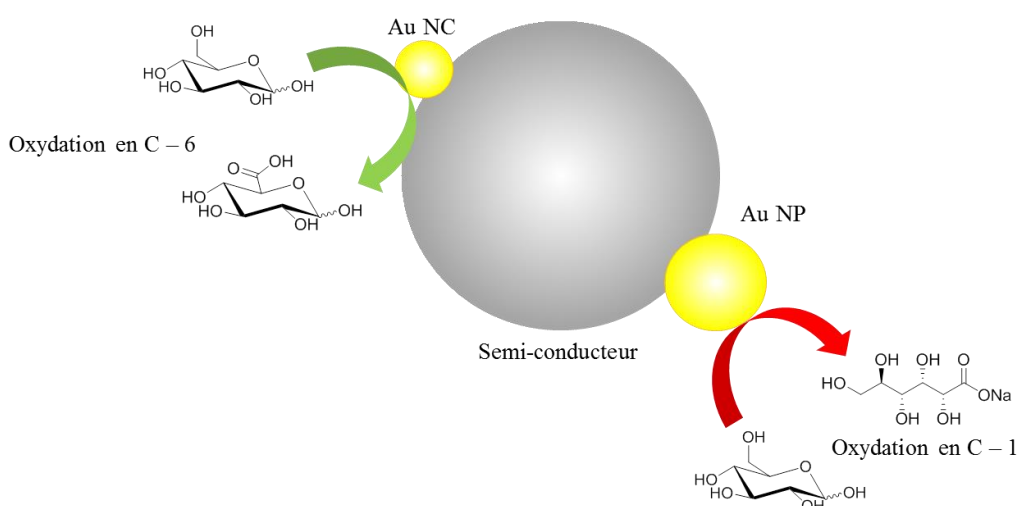


Figure 84 - Représentation schématique possible de la photo-oxydation du glucose en position C-6 à l'interface entre les nanoclusters d'or et le semi-conducteur, et de l'oxydation en C-1 catalysée par les nanoparticules d'or.

Ce dernier chapitre constitue plutôt une ouverture à mon travail de thèse. Il a pour vocation d'explorer la possibilité de promouvoir dans le temps la photocatalyse et en parallèle de modifier la sélectivité de la réaction d'oxydation du glucose. Dans ces objectifs, l'idée proposée en première étape consiste en la stabilisation des nanoclusters d'or dans le temps afin d'éviter la croissance de ces derniers par agrégation. L'approche simple pour cela est le contrôle de la température du milieu réactionnel. D'autre part, le CeO₂ est à l'origine de la séparation des charges, nous avons volontairement introduit des défauts ponctuels dans la structure de bande du CeO₂ pour étendre son absorbance et potentiellement prolonger le temps de vie de l'état excité. Enfin, la dernière approche consiste à explorer d'autres semi-conducteurs pour évaluer l'effet de la modulation du pouvoir oxydant de la bande de valence.

Nous nous sommes intéressés en premier lieu aux photocatalyseurs suivants : Au/Fe₃O₄, Au/Fe₃O₄/CeO₂, Au/g-C₃N₄ et Au/BiOCl dont nous décrivons les premiers résultats pour la réaction de photo-oxydation du glucose.

I. Amélioration de l'activité photocatalytique

1. Influence du contrôle de la température sur la réaction photocatalytique

En conditions classiques, la température du milieu atteint 37 °C après 10 minutes dans le noir ou sous illumination. La décomposition de H₂O₂, selon la réaction de Fenton est exothermique. Dans cette partie, la température du milieu réactionnel a été contrôlée tout au long de la réaction photocatalytique dans le but d'évaluer la possibilité de maximiser la contribution photocatalytique de Au/CeO₂-Ph dans le temps et d'étudier l'influence de ce paramètre sur la photo-oxydation du glucose.

Deux températures différentes, 5 °C et 20 °C, ont été étudiées et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sans contrôle de la température (37 °C). Après 10 minutes de réaction, à 5 °C ou à 20 °C, la conversion du glucose en gluconate de sodium ne dépasse pas 5 % sous illumination ou dans le noir (*Figure 85a*).

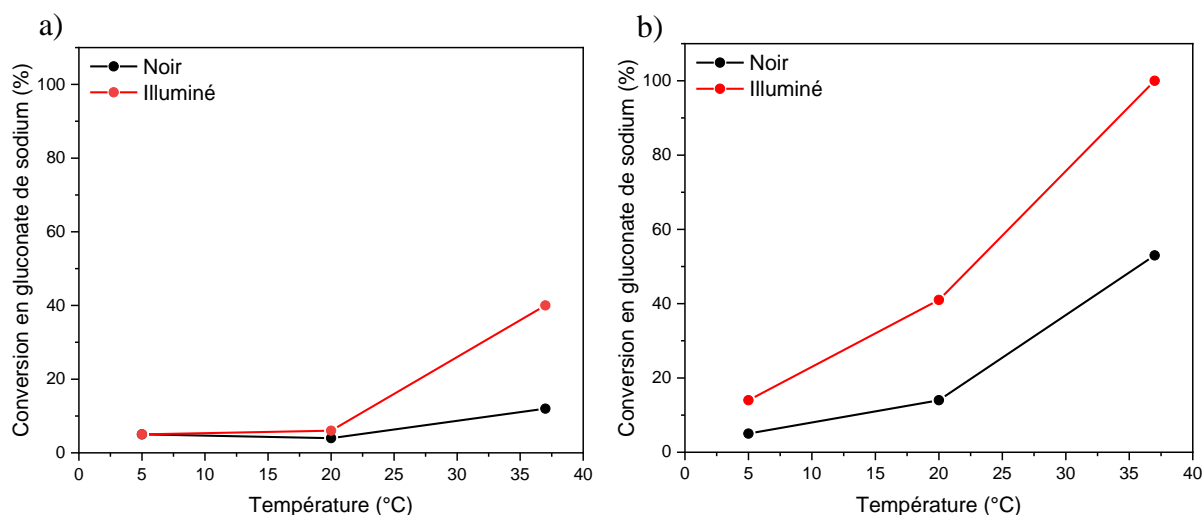


Figure 85 - Evolution de la conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction de la température du milieu réactionnel pour a) 10 minutes et b) 1 heure de réaction.

Après 1 heure de réaction, la conversion à 5 °C atteint 15 % sous illumination, en revanche elle stagne à 5 % dans le noir. A 20 °C, la conversion sous illumination atteint 41 % tandis que dans le noir elle ne dépasse pas 15 % (*Figure 85b*). Par ailleurs, même à basse température, nous observons un changement de couleur du photocatalyseur (du jaune au violet). L'écart de conversion sous illumination et dans le noir après 1 heure de réaction pourrait donc être expliqué par la contribution catalytique propre à la formation de nanoparticules d'or au cours de la réaction.

Ces résultats s'opposent à ceux obtenus sans contrôle de la température qui atteignent 40 % après 10 minutes puis 100 % après 1 heure d'illumination. La quantité et la nature des sous-produits ne semblent pas être affectées par le contrôle de la température. En revanche, leur minéralisation totale paraît plus lente malgré le fait que ces réactions soient difficiles à quantifier à partir des spectres RMN du proton seuls.

Nous n'avons pas constaté une amélioration de la contribution photocatalytique par le contrôle de la température du milieu réactionnel, cependant les résultats obtenus donnent des informations supplémentaires concernant le mécanisme de photo-oxydation du glucose. Nous avons précédemment démontré que la conversion du glucose en gluconate de sodium était reliée à l'activation de la bande interdite de CeO_2 par la lumière UV. Les présents résultats suggèrent, quant à eux, qu'une partie non négligeable de la conversion du glucose en gluconate de sodium serait liée à la température. La catalyse photothermale, a été rapporté par Zhang et coll. dans le contexte de leur étude sur la production de méthane à partir de la réduction de CO_2 thermo-assistée et de l'oxydation de H_2O photo-assistée à l'aide du photocatalyseur Au-Ru/TiO_2 .¹⁸³ Certains auteurs mettent en évidence la contribution photothermique en faisant varier la puissance d'illumination et en observant l'impact sur la conversion. Si la réaction est induite par un processus photo-induit de transfert de charge, il existe alors une relation de proportionnalité entre la puissance lumineuse et le taux de conversion.¹⁸⁴ Dans notre cas, afin de vérifier si la réaction est régie par un effet photothermique, la puissance d'illumination a été atténuée en utilisant un filtre de densité optique O.D. 0,6, transmettant 25 % de la puissance initiale, soit 25 mW/cm^2 . La température atteint $37 \text{ }^\circ\text{C}$ et elle est constante dans les trois cas étudiés ($P = 0 ; 25 ; 100 \text{ mW/cm}^2$). Après 10 minutes, la conversion en gluconate de sodium évolue de manière proportionnelle avec la puissance d'illumination (**Figure 86**).

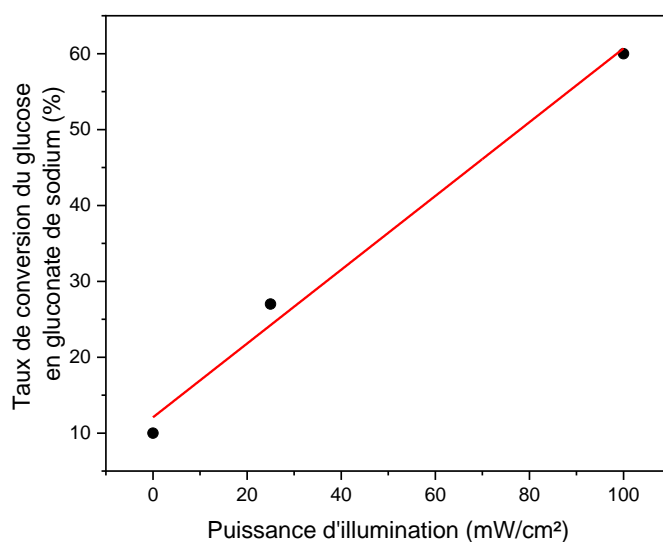


Figure 86 - Evolution du taux de conversion du glucose en gluconate de sodium en fonction de la puissance d'illumination.

Cela confirme notre première hypothèse selon laquelle la photo-oxydation du glucose est majoritairement liée à un processus de transfert de charge photo-induit, et s'oppose aux

résultats obtenus à basse température. En effet, il est nécessaire de garder à l'esprit qu'en abaissant la température du milieu réactionnel la séparation des charges dans la bande interdite de CeO_2 est ralentie. Cela peut avoir un impact sur les propriétés photocatalytiques du matériau. La cinétique d'approche du glucose peut également être ralentie par la diminution de température. Cela a un impact sur la physisorption de la molécule à la surface de l'or et par conséquent sur la réaction de photo-oxydation.

2. Création de défauts dans la bande interdite de CeO_2

A. Synthèse et caractérisation du CeO_2 noir

Récemment, l'utilisation du TiO_2 noir en photocatalyse a attiré une attention toute particulière de la part de la communauté. Ce matériau, obtenu par hydrogénation du TiO_2 sous température, est constitué d'un cœur cristallin de TiO_2 et d'une coquille amorphe hydrogénée. Le TiO_2 noir présente la particularité d'absorber la lumière du visible et d'améliorer la séparation et le transfert des charges aux interfaces.¹⁸⁵ Dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques de $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$ en ajoutant des défauts ponctuels dans la structure et en étendant l'absorption du matériau au domaine du visible, nous avons synthétisé du CeO_2 noir en analogie avec le TiO_2 noir décrit dans la littérature. Le CeO_2 noir, dénommé b- CeO_2 dans la suite du manuscrit, a été préparé en nous inspirant de la méthode proposée par Chen et coll.¹⁸⁶ : le CeO_2 (1 g ; 5,8 mmol) et le NaBH_4 (375 mg ; 9,9 mmol) sont broyés au mortier pendant 30 minutes, puis le mélange est calciné sous argon à 350 °C pendant 1 heure. Le solide est lavé avec de l'eau ultra-pure et séché une nuit à 60 °C. Le matériau obtenu est gris foncé (**Figure 87**).

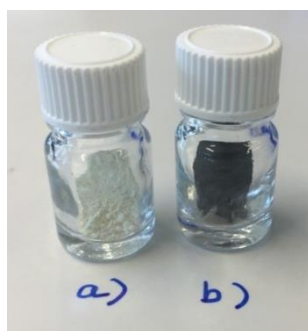


Figure 87 - Photographie de a) CeO_2 commercial et b) du CeO_2 noir (b- CeO_2).

Les clichés MET montrent la formation d'une coquille amorphe autour des nanoparticules de CeO_2 dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 60 nm (**Figure 88**). Ce traitement réducteur tend également à promouvoir l'agrégation des nanoparticules de CeO_2 dont la taille peut dépasser les 500 nm.

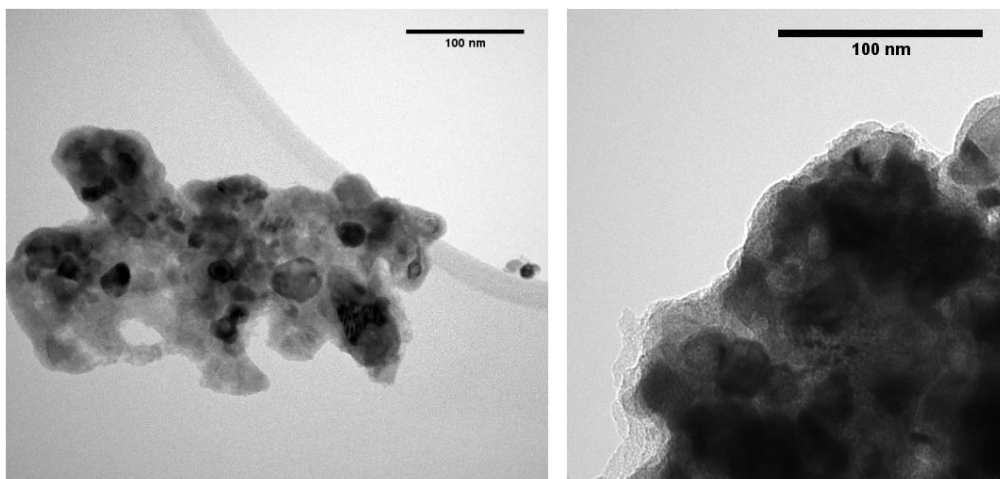


Figure 88 – Clichés de microscopie électronique en transmission de b-CeO₂.

Le diffractogramme des rayons X montre une diminution de l'intensité des pics de diffraction après traitement (**Figure 89**). Néanmoins, la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (111) est la même pour les deux échantillons. Ceci ne laisse pas transparaître de différence de cristallinité des nanoparticules de CeO₂. Chen et coll. ont rapporté un déplacement des pics de diffraction vers les bas angles après traitement, qu'il attribuent à une distorsion de la maille de CeO₂.¹⁸⁶ Dans notre cas, nous n'observons pas, à première vue, de déplacement des pics de diffraction.

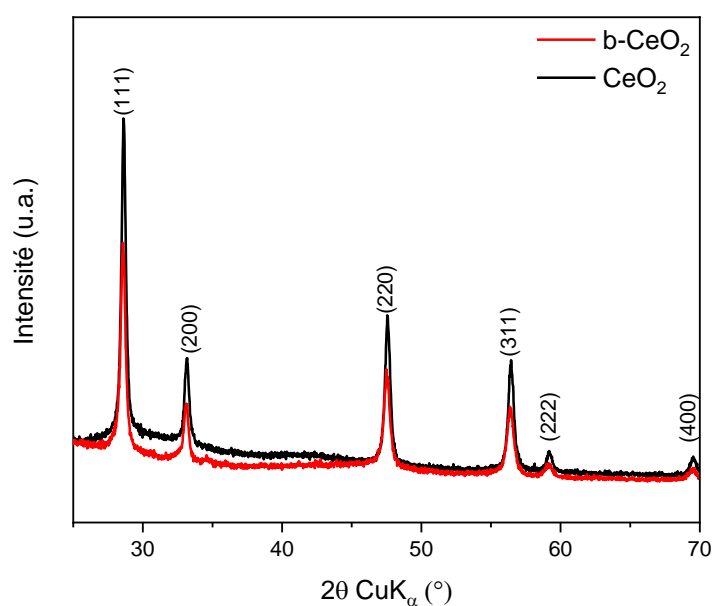


Figure 89 - Comparaison du diffractogramme des rayons X de b-CeO₂ (rouge) et de CeO₂ commercial (noir).

En comparaison avec le CeO₂ commercial, le spectre de réflexion diffuse de b-CeO₂ montre la transition habituelle aux alentours de 370 nm et une diminution importante de la réflectance dans la partie du visible (450 – 800 nm) (**Figure 90a**).

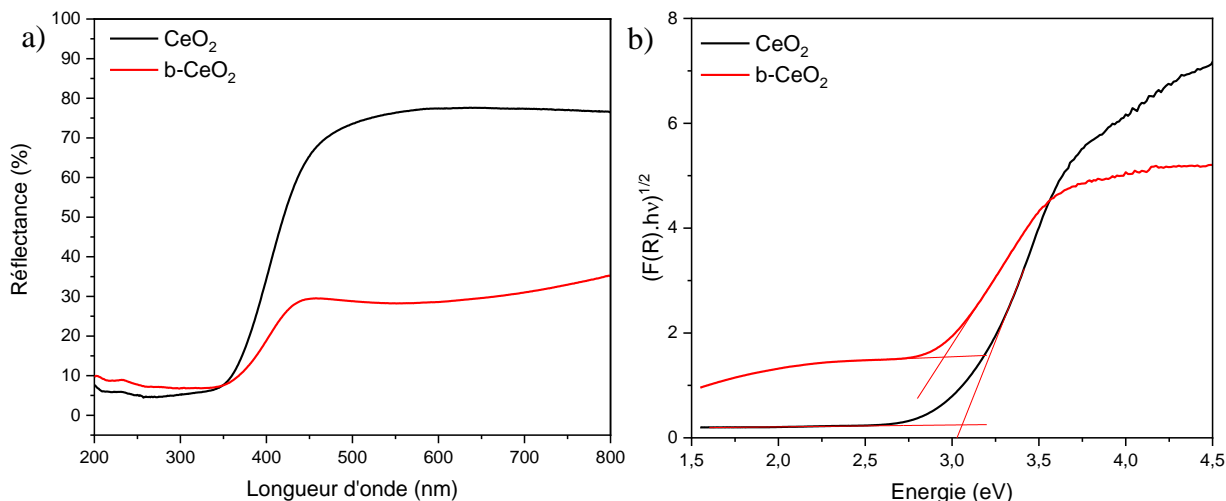


Figure 90 – a) Comparaison du spectre de réflexion diffuse de b-CeO₂ (rouge) et de CeO₂ commercial (noir) et b) diagramme de Tauc correspondant.

Cette augmentation de l'absorbance dans le visible est en accord avec la couleur gris foncé du matériau. Elle est attribuée à la coquille amorphe entourant les nanoparticules de CeO₂ qui absorbe toute la partie du visible.¹⁸⁶ L'énergie de la bande interdite de b-CeO₂ est de 2,9 eV (**Figure 90b**). Cette valeur est légèrement réduite par rapport à celle obtenue avant traitement (3,0 eV) et par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature (3,1 eV).¹⁸⁶ On peut estimer possible que c'est en partie en raison de la création de défauts électroniques peu profonds. A ce titre, c'est pleinement en accord avec l'importante augmentation de l'énergie d'Urbach passant de 134 meV à 529 meV pour le b-CeO₂ (**Figure 91**). Cette différence importante est le fruit du désordre électronique créé par le traitement réducteur du NaBH₄ qui conduit à l'amorphisation de la surface des particules.

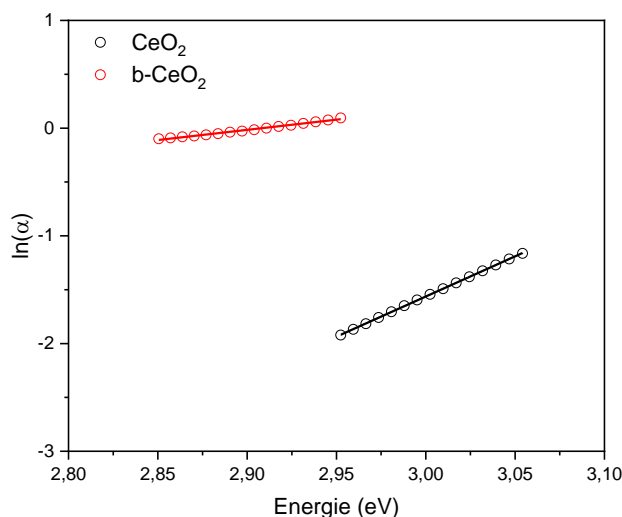


Figure 91 – Comparaison du tracé d'Urbach pour le b-CeO₂ (rouge) et le CeO₂ commercial (noir).

Le spectre d'émission mesuré pour b-CeO₂ et CeO₂ commercial a été mesuré pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 370 nm. Le spectre présente la même bande large qui atteint son maximum à 435 nm dans le deux cas et qui peut s'étendre jusqu'à 700 nm. La

différence majeure provient de l'intensité de la PL qui est significativement plus importante dans le cas du b-CeO₂ (**Figure 92**).

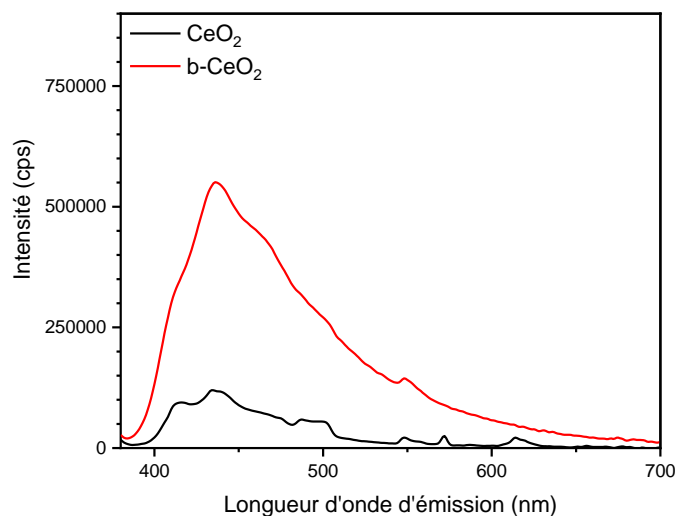


Figure 92 – Comparaison du spectre d'émission à l'état stationnaire de b-CeO₂ (rouge) et de CeO₂ commercial (noir). Excitation : 370 nm, pas : 1 nm, ouverture des fentes : 2 nm.

L'exaltation de la luminescence sur le CeO₂ noir résulte de la création de défauts ponctuels conduisant à l'augmentation du nombre de défauts électroniques après le traitement réducteur, validant ainsi les hypothèses ci-dessus. En outre, la dynamique de fluorescence a été mesurée par comptage simple photon (TCSPC). Les déclin de CeO₂ commercial et de b-CeO₂ sont assez similaires (**Figure 93**).

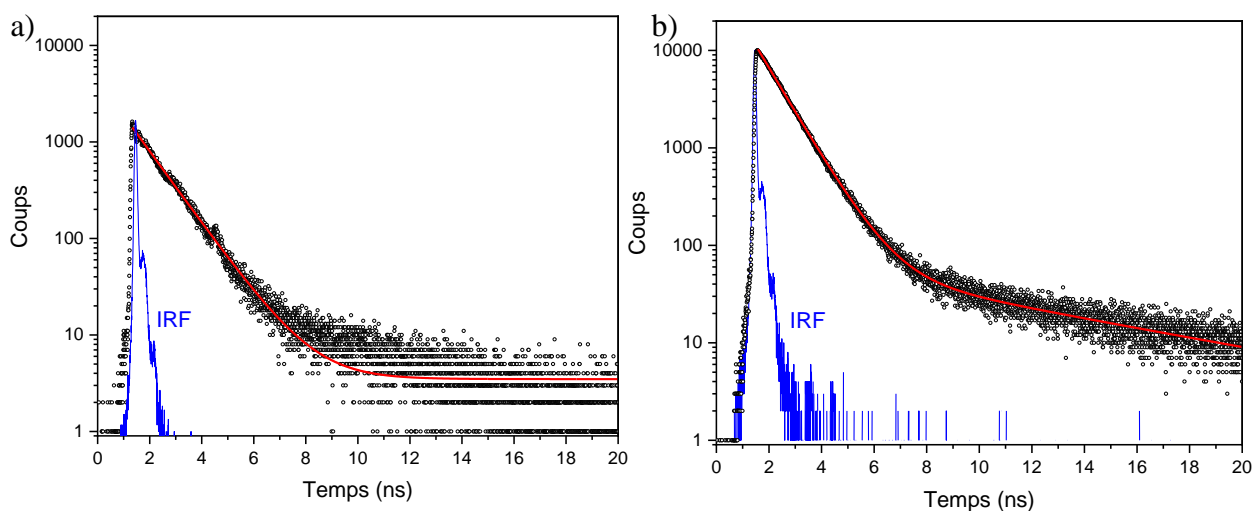


Figure 93 - Déclin de fluorescence de a) CeO₂ commerciale et b) b-CeO₂. Excitation : 375 nm à 20MHz, Emission : 440 nm, filtre passe-haut à 395 nm. Energie du laser : 2 mW à 20 MHz. IRF 90 ps sur BaSO₄.

Toutefois, la majeure différence entre les deux courbes concerne bien l'émission bien plus importante dans le cas du b-CeO₂ puisque le déclin présenté a été acquis en 3 heures alors que le CeO₂ commercial a nécessité environ 26 heures d'acquisition. Le déclin montre assez clairement deux temps différents dans la décroissance exponentielle. Les temps de vie ont été déterminés précisément après reconvolution du déclin avec le déclin expérimental

(IRF). La fonction utilisée est une somme d'exponentielles exprimée de la façon suivante : $f(t) = \sum_0^i A_i e^{(-t/\tau_i)}$.

La reconvolution du déclin du CeO₂ commercial a été réalisée avec une seule composante en raison du faible rapport signal sur bruit de la composante longue, et ceci bien que visuellement on puisse deviner l'existence d'une seconde composante. Le temps de vie moyen de l'état excité est de 1,17 ns (**Tableau 13**). Cette dynamique est attribuée à la recombinaison monomoléculaire des charges entre les électrons piégés sous la bande de conduction et les trous d'électron localisés dans la bande de valence. La reconvolution du déclin du b-CeO₂ est plus simple en raison du meilleur rapport signal du bruit sur les temps longs. Elle a été réalisée en utilisant une fonction bi-exponentielle. La première contribution est majoritaire avec fraction en amplitude de 93,9 % pour un temps de 0,93 ns. Cette valeur est sensiblement la même que celle mesurée sur l'échantillon avant réduction (**Tableau 13**). La deuxième composante est minoritaire et a un temps de vie de 8,30 ns. L'origine des deux contributions est un sujet encore ouvert à ce stade des travaux. Toutefois, on peut estimer possible que la contribution rapide provient des défauts dans le cœur (bulk) de l'échantillon puisque la dynamique n'est pas affectée par la réduction. La seconde contribution pourrait résulter des pièges de surface dont les charges seraient plus fortement localisées.

Matériau	Composantes	f (%)	τ (ns)	χ ²
CeO ₂	1	100	1,17	2,18
b-CeO ₂	1	93,9	0,93	1,25
	2	6,1	8,30	

Tableau 13 - Temps de vie (τ), fraction en intensité (f(%)) de CeO₂ commercial et de b-CeO₂ et facteurs de fiabilité (χ²) correspondants.

B. Caractérisation et propriétés photocatalytiques de Au/b-CeO₂ obtenu par photodépôt

Notre étude souligne clairement que les nanoclusters d'or sont essentiels à la conversion du glucose en gluconate de sodium. Dans cette optique, nous avons déposé de l'or à la surface de b-CeO₂ par photoréduction en suivant le même protocole que pour Au/CeO₂-Ph. Le spectre de réflexion diffuse de Au/b-CeO₂ comparé à celui de b-CeO₂ montre d'une part une augmentation de l'absorbance dans le visible entre 400 et 800 nm où la réflectance est inférieure à 15 % et d'autre part l'apparition d'une bande plasmonique à 555 nm (**Figure 94a**). Ceci suggère que l'or a été déposé sous la forme de nanoparticules dont le diamètre excède 2 nm, contrairement au cas du CeO₂ commercial qui, lui, conduit à des nanoclusters d'or de diamètre inférieur à 1 nm. La valeur de la bande interdite de Au/b-CeO₂ est de 3,1 eV (**Figure 94b**). La différence avec la valeur de b-CeO₂ suggère soit que le processus de photodépôt a une influence sur la position des bandes de b-CeO₂ soit que le traitement a conduit à la passivation des défauts électroniques dans la bande interdite de b-CeO₂.

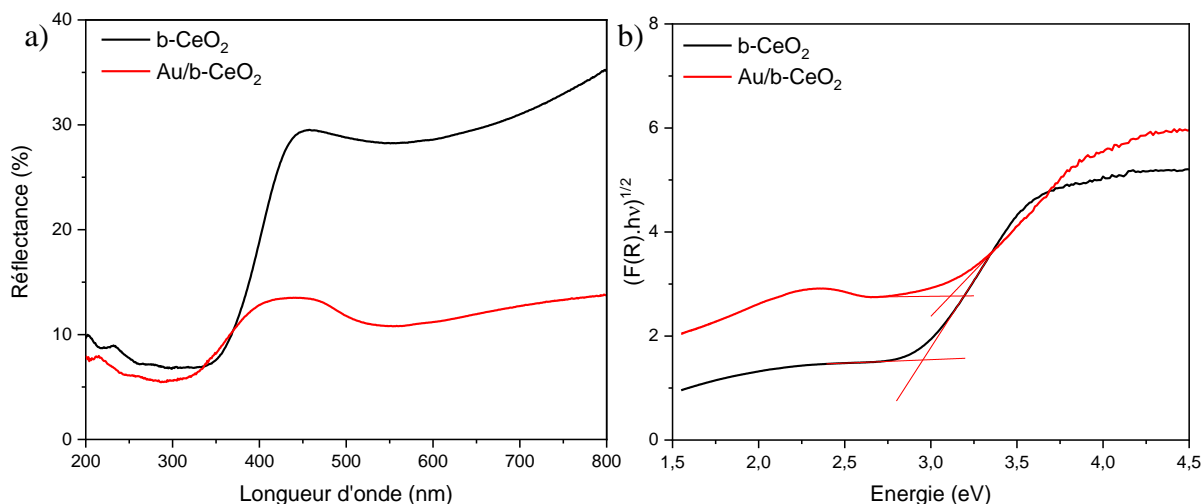


Figure 94 – Comparaison entre Au/b-CeO₂ (rouge) et b-CeO₂ seul (noir) a) du spectre de réflexion diffuse et b) du diagramme de Tauc correspondant.

Wahlström et coll. ont démontré que les lacunes d'oxygène à la surface de TiO₂ (rutile, 110) sont des sites de nucléation préférentiels pour les clusters d'or.¹⁸⁷ Ils ont d'ailleurs tiré une corrélation entre la quantité d'or déposée et la quantité de défauts du TiO₂. Dans notre cas, il est probable qu'une interaction similaire intervienne dans la mesure où le CeO₂ est aussi un matériau pouvant être lacunaire en oxygène. En effet, la quantité d'or déposée sur la surface de b-CeO₂ est égale à $4,9 \pm 0,20$ % en masse pour 5 % introduits initialement. Habituellement, la moitié de l'or introduit est déposé à la surface du CeO₂ commercial. Il est donc probable que les défauts créés à la surface de CeO₂ par le traitement réducteur soient propices à la nucléation/croissance de l'or, expliquant la présence de plus grosses nanoparticules.

Le diffractogramme des rayons X de Au/b-CeO₂ comporte des pics de diffraction supplémentaires localisés à 38,2°, 44,4° et 64,6° qui sont caractéristiques de l'or (**Figure 95**).

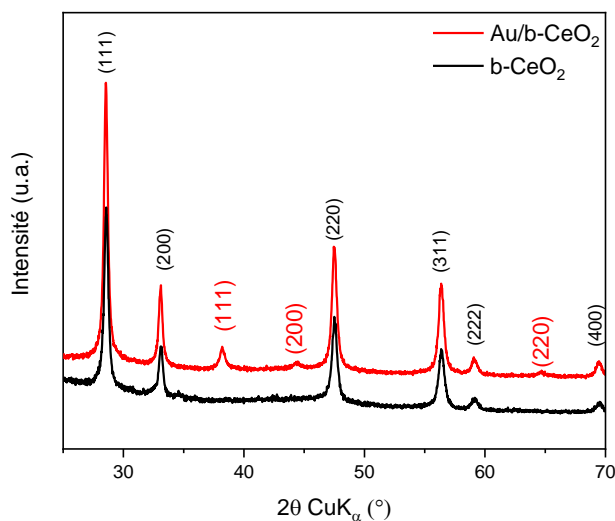


Figure 95 – Comparaison du diffractogramme des rayons X de Au/b-CeO₂ (rouge) et b-CeO₂ (noir).

Habituellement, ces pics de diffraction n'apparaissent pas sur le diffractogramme de Au/CeO₂ ce qui confirme bien les résultats précédents, c'est-à-dire que l'or est en quantité plus importante et que la taille des nanoparticules est plus grosse. C'est exactement ce que l'on voit sur les clichés MET où la taille des nanoparticules d'or mesurée est comprise entre 3 et 10 nm avec un diamètre moyen de 6,2 nm (*Figure 96*).

Les propriétés photocatalytiques de ce matériau ont été étudiées avec le glucose selon les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La conversion du glucose en gluconate de sodium après 10 minutes d'illumination est de 23 %. Le même taux de conversion est obtenu dans le noir. Nous n'avons pas observé l'apparition de nouveaux produits d'oxydation. Le Au/b-CeO₂ n'est donc pas un matériau qui présente de bonnes propriétés photocatalytiques pour la réaction de photo-oxydation du glucose. Ce résultat est la conséquence directe de la taille élevée des nanoparticules d'or qui n'est pas propice à une bonne activité photocatalytique. De plus, les images MET montrent que la couche amorphe à la surface de CeO₂ semble avoir disparue et cela peut avoir une conséquence négative sur la recombinaison des charges dans la bande interdite du semi-conducteur. Les clichés mettent également en évidence une désolidarisation des nanoparticules d'or du CeO₂ (*Figure 96*). Ce mauvais contact entre les nanoparticules et la surface du semi-conducteur empêche très clairement le processus de transfert de charge du CeO₂ vers l'or et corroborent à nouveau l'hypothèse selon laquelle la réaction de photo-oxydation sélective du glucose se ferait au point triple entre le CeO₂, l'or et la solution.

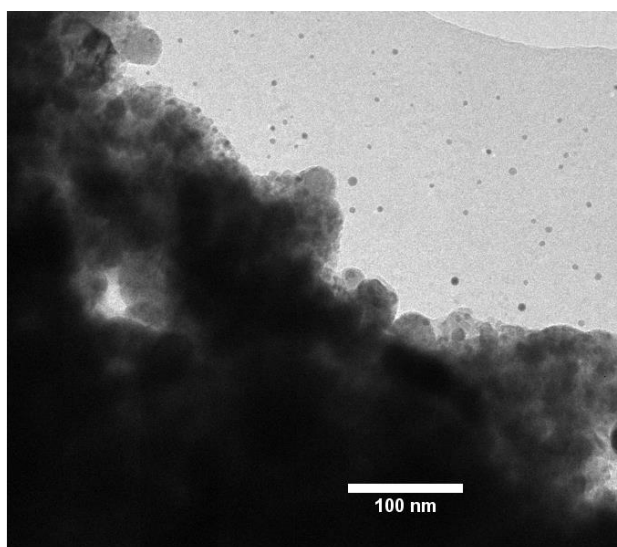


Figure 96 - Cliché de microscopie électronique en transmission de Au/b-CeO₂.

3. Influence du solvant sur la réaction photocatalytique

Les conditions expérimentales sont évidemment déterminantes pour l'efficacité de la réaction. Bien que l'eau soit le solvant de choix pour des raisons d'impact environnemental et de solubilisation des sucres libres, ce n'est par contre pas forcément le meilleur milieu pour la photochimie en raison de la possibilité de produire des radicaux hydroxyles et de l'oxygène ou de l'hydrogène issus de la photolyse de l'eau. La structure de bande de CeO₂ étant proche

de celle du TiO₂, cette réaction secondaire est totalement envisageable d'un point de vue thermodynamique et par conséquent, peut entrer en compétition avec la réaction de photo-oxydation souhaitée. En outre, la formation de radicaux libres hautement oxydants peut conduire à des réactions de suroxydations, et donc à une mauvaise sélectivité pour l'oxydation du sucre en position anomère.

Il nous a donc semblé intéressant de diminuer la proportion d'eau au profit d'un autre solvant. De plus, il a été rapporté dans la littérature que la conformation d'un sucre est dépendante du solvant dans lequel il se trouve.¹⁸⁸ La disponibilité du groupement hydroxyle en C-6 peut notamment être modifiée par rotation autour de l'angle ω (O6-C6-C5-O5). Ce phénomène, appelé « effet gauche », est dépendant du solvant utilisé. Sur cette base, il pourrait être possible d'impacter la sélectivité, et idéalement permettre une oxydation de l'hydroxyle en position 6, en modifiant la géométrie d'approche du sucre *via* l'introduction d'un autre solvant. Colmenares et coll. ont comparé la réaction de photo-oxydation du glucose à l'aide de TiO₂ dans des mélanges de solvants eau/acétonitrile de proportions variables et ont démontré que l'efficacité et la sélectivité de la réaction étaient affectées.¹⁵ Nous nous sommes appuyés sur ces travaux et avons remplacé l'eau ultra-pure par un mélange eau/acétonitrile (10/90 v/v). La procédure est identique aux conditions standards sauf que le mélange est co-évaporé à l'eau afin de retirer l'acétonitrile avant d'être lyophilisé.

De façon inattendue, dans ce mélange eau/acétonitrile et en absence d'or, le glucose est converti en gluconate de sodium en quantité significative sous illumination. A titre de comparaison, dans l'eau et sans catalyseur, sous illumination ou dans le noir, le glucose est converti en gluconate de sodium à hauteur d'environ 5 % (**Tableau 14 ; Entrée 1**). Cette réaction est issue de la dégradation minoritaire du glucose en présence de NaOH et de H₂O₂. Or, dans le mélange H₂O/CH₃CN (10/90) la conversion en gluconate de sodium atteint 51 % sous illumination et 76 % dans le noir en absence de catalyseur (sans CeO₂ ou Au/CeO₂) (**Tableau 14 ; Entrée 2**). L'ajout de CeO₂ ne change pas ce résultat puisque dans l'eau, 5 % du glucose est converti sous illumination et dans le noir, alors que dans le mélange H₂O/CH₃CN (10/90), la conversion atteint 49 % sous illumination et 56 % dans le noir (**Tableau 14 ; Entrées 3 et 4**). Par conséquent, le milieu réactionnel lui-même permet d'obtenir, sans catalyseur et sans illumination, une conversion non négligeable du sucre en aldonate correspondant. La présence d'acétonitrile peut avoir des conséquences sur la sphère de solvation du glucose. Il est potentiellement moins solvato et donc plus susceptible de réagir avec le milieu environnant. La concentration des radicaux hydroxyles en solution peut potentiellement être influencée par la présence d'acétonitrile. D'autre part, la conversion supérieure obtenue dans le noir pourrait s'expliquer par la promotion sous illumination d'une autre réaction que la production de gluconate de sodium, par exemple une réaction de dégradation du glucose.

La présence de pics supplémentaires a été observée sur les spectres RMN du proton sous illumination ou dans le noir, en présence de CeO₂ ou sans catalyseur. Ils sont probablement majoritairement issus de la dégradation de l'acétonitrile en acétate de sodium

par les radicaux HO[•] formés en solution. L'analyse du milieu réactionnel par RPE en utilisant la méthode « spin-trapping » serait judicieuse par la suite pour confirmer cette hypothèse.

Entrée	Catalyseur	Composition H ₂ O/CH ₃ CN (V:V)	Conversion en gluconate de sodium sous illumination (%)	Conversion en gluconate de sodium dans le noir (%)
1	-	100/0	5	5
2		10/90	51	76
3	CeO ₂	100/0	5	5
4		10/90	49	56
5	Au/CeO ₂ -Ph	100/0	40	12
6		10/90	11	28

Tableau 14 - Influence du solvant sur la conversion du glucose en gluconate de sodium après 1 heure sous illumination et dans le noir sans catalyseur, pour CeO₂ ou pour Au/CeO₂-Ph.

En revanche, lorsque Au/CeO₂-Ph est utilisé, des résultats surprenants ont également été observés. La conversion en gluconate de sodium dans l'eau est de 40 % dont 70 % issus de la photocatalyse (**Tableau 14 ; Entrée 5**) alors que dans le mélange eau/acétonitrile (10/90), la conversion chute à 11 % sous illumination et 28 % dans le noir (**Tableau 14 ; Entrée 6**). L'ajout d'acétonitrile, lorsque ce catalyseur à l'or est utilisé, semble avoir des conséquences délétères sur la réaction, la conversion (sous illumination notamment) étant divisée par 4. En outre, dans tous les cas, la conversion obtenue dans le noir est supérieure à celle obtenue sous illumination, la réaction d'oxydation n'est donc pas photocatalysée et la synergie acétonitrile + illumination semble même être néfaste pour la réaction. Comme précédemment, l'analyse par RMN ¹H et ¹³C a mis en évidence la présence d'acétate de sodium. Cependant, en présence d'or, un grand nombre d'autres produits secondaires n'ont pu être identifiés, sans doute issus de la réaction de dégradation de l'acétonitrile.

Ces réactions de dégradation, présentes uniquement en présence du catalyseur Au/CeO₂-Ph, sont donc catalysées par l'or et sont probablement cinétiquement plus favorables que l'oxydation du glucose, ce qui explique la chute observée dans la conversion du glucose. En outre, l'illumination semble également favoriser cette dégradation, ce qui a également pour conséquence une moins bonne oxydation du glucose lorsque le milieu est illuminé. Enfin, la formation du glucarate de sodium et/ou du glucuronate de sodium n'a pu être obtenue. Ainsi, le remplacement de l'eau par un mélange eau/acétonitrile (10/90) n'a pas permis, dans nos conditions, d'améliorer l'efficacité ni de prouver la possibilité de modifier la sélectivité de la réaction d'oxydation.

II. Synthèse de nouveaux matériaux pour la modification sélective du glucose

Dans le cadre d'un Partenariat Hubert Curien (PHC) entre la France (LRCS CNRS UMR 7314 et LG2A CNRS UMR 7378) et l'Égypte (NRC), de nouveaux photocatalyseurs ont été proposés pour la modification des sucres libres en milieu aqueux.

1. Synthèse, caractérisation et propriétés optiques des supports étudiés (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, g- C_3N_4 , BiOCl)

A. Synthèse des matériaux

L'association de particules magnétiques aux photocatalyseurs est à l'origine de ce projet. L'approche est intéressante dans la mesure où, en appliquant un champ magnétique externe, elle pourrait permettre le recyclage du catalyseur. La magnétite (Fe_3O_4) est connue pour sa nature ferrimagnétique qui lui confère un magnétisme permanent. C'est en outre un semi-conducteur, qui peut potentiellement présenter une activité photocatalytique pour l'oxydation du glucose. Le premier objectif du projet était donc d'utiliser la magnétite comme support de l'or afin de bénéficier de ses propriétés magnétique pour le recyclage. Le second objectif a été la synthèse d'un matériau $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ permettant potentiellement d'exploiter les propriétés optiques des deux semi-conducteurs *via* l'hétérojonction isotype. Deux matériaux supports ont donc été préparés par Emad K. Radwan (chercheur au département "Pollution de l'eau" au NRC) pendant son séjour dans nos laboratoires : Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$. Dans l'objectif de préparer des nanoparticules de Fe_3O_4 , du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (198,8 mg ; 1 mmol) et du FeCl_3 (324,4 mg ; 2 mmol) sont dissous dans 10 mL d'eau ultra-pure et le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes à température ambiante. La solution ammoniacale aqueuse (15 mL) est ajoutée rapidement dans le milieu réactionnel puis le mélange est agité vigoureusement pendant 30 minutes. Les nanoparticules sont séparées par décantation magnétique à l'aide d'un aimant puis rincées plusieurs fois à l'eau ultra-pure et à l'éthanol et séchées une nuit à 60 °C. Par la suite, le $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ a été synthétisé en s'inspirant de la méthode rapportée par Mirzaei et coll. pour la synthèse de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.¹⁸⁹ Dans notre cas, le g- C_3N_4 a été remplacé par le CeO_2 commercial. La procédure est la suivante : le CeO_2 commercial (1 g, 5,8 mmol) est dispersé dans un mélange éthanol/eau ultra-pure (150 mL) par sonication (10 minutes). Parallèlement, le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (198,8 mg ; 1 mmol) et le FeCl_3 (324,4 mg ; 2 mmol) sont dissous dans 10 mL d'eau ultrapure, puis cette solution est ajoutée à la dispersion de CeO_2 . Le mélange est agité pendant 30 minutes. La solution ammoniacale aqueuse (15 mL) est ajoutée rapidement dans le milieu réactionnel puis le mélange est de nouveau agité pendant 30 minutes. Les nanoparticules formées sont séparées par décantation magnétique à l'aide d'un aimant puis rincées plusieurs fois à l'eau ultra-pure et à l'éthanol et séchées une nuit à 60 °C.

Par ailleurs, en modulant le potentiel de la bande de valence du semi-conducteur, la sélectivité de la réaction d'oxydation peut également être modifiée. C'est pourquoi d'autres matériaux d'intérêt, connus pour leurs propriétés photocatalytiques, ont été préparés dans le cadre du même projet, à savoir BiOCl DF (Defect Free), BiOCl OV (Oxygen Vacancies) et g-

C₃N₄. La synthèse de BiOCl comportant des lacunes d'oxygène (OV), inspirée des travaux de Li et coll.,¹⁹⁰ est la suivante : le Bi(NO₃)₃.5H₂O (1,4552 g ; 3 mmol) est dissout dans de l'éthylène glycol (160 mL) contenant du KCl (223,7 mg ; 3 mmol). Le mélange est transféré dans un autoclave en téflon (50 mL) puis il est chauffé à 160 °C pendant 12 heures à une rampe de 5 °C/min. Le précipité est collecté et lavé avec de l'eau ultra-pure et de l'éthanol. Le solide est séché à 80 °C. La synthèse de BiOCl sans défauts (DF) est inspirée des travaux de Xie et coll.¹⁹¹ Le Bi(NO₃)₃.5H₂O (1,940 g ; 4 mmol) est dissout dans de l'éthylène glycol (40 mL) contenant du KCl (372,8 mg ; 5 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 10 minutes. Le mélange est transféré dans un autoclave en téflon (50 mL) puis il est chauffé à 160 °C pendant 12 heures à une rampe de 5 °C/min. Le précipité est collecté et lavé avec de l'eau ultra-pure et de l'éthanol. Le solide est séché à 60 °C. La procédure de préparation de g-C₃N₄, inspirée des travaux de Mirzaei et coll.,¹⁸⁹ consiste à placer de l'urée dans un creuset hermétique et de le chauffer à 550 °C pendant 4 heures à une rampe de 5 °C/min. Le solide est ensuite dispersé dans de l'eau ultra-pure par sonication puis il est centrifugé et séché à 80 °C sous vide.

La caractérisation des matériaux et le dépôt d'or à leur surface selon la procédure de photoréduction décrite précédemment ont été réalisés par nos soins.

B. Caractérisation et propriétés optiques

Les matériaux synthétisés par nos partenaires ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible, de fluorescence à l'état stationnaire, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et/ou par microscopie électronique à balayage.

Les clichés obtenus par MET montrent pour Fe₃O₄ des nanoparticules d'une taille homogène en moyenne de 8 nm, calculée à partir d'un échantillon représentant le comptage d'une centaine de nanoparticules (**Figure 97a**). La morphologie de ces particules s'apparente à des sphères. En ce qui concerne le matériau Fe₃O₄/CeO₂, la structure cœur-coquille voulue n'est pas parfaite. Des amas de nanoparticules de Fe₃O₄ recouvrent que partiellement les nanoparticules de CeO₂ (**Figure 97b**).

Les clichés de g-C₃N₄, quant à eux, montrent la présence d'amas de particules filamenteuse enchevêtrée formant un ensemble dont la taille peut dépasser plusieurs micromètres (**Figure 97c**).

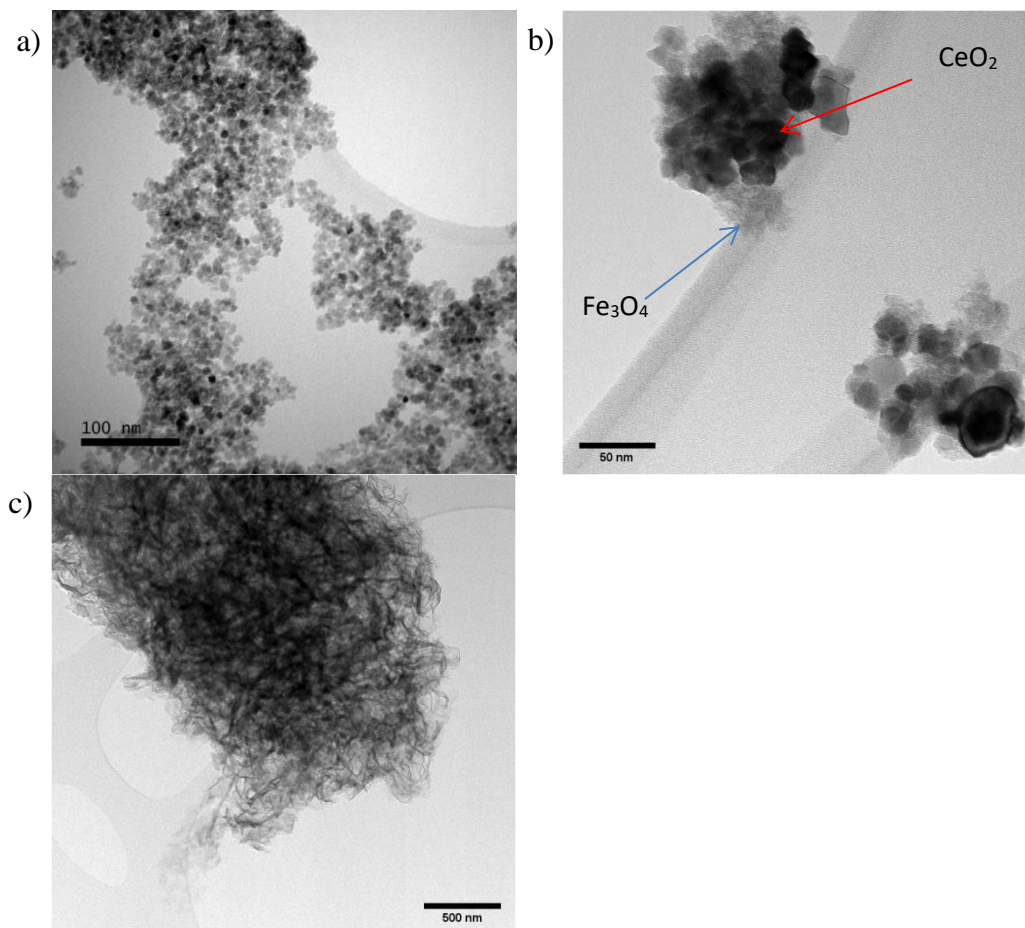


Figure 97 – Clichés de microscopie électronique en transmission de a) Fe_3O_4 , b) Fe_3O_4/CeO_2 et c) $g-C_3N_4$.

Enfin, la morphologie et la taille des particules de $BiOCl$ (DF) a été observée par microscopie électronique à balayage. Le matériau se présente sous la forme d'amas sphériques de micro-fleurs (**Figure 98a**) et semblent être divisées en deux familles de tailles différentes : la première centrée à $5 \mu m$ et la seconde entre 1 et $3 \mu m$ (**Figure 98b**). Les gammes de taille sont relativement élevées, réduisant la surface active du matériau, ce qui peut être un paramètre déterminant pour obtenir une bonne activité photocatalytique.

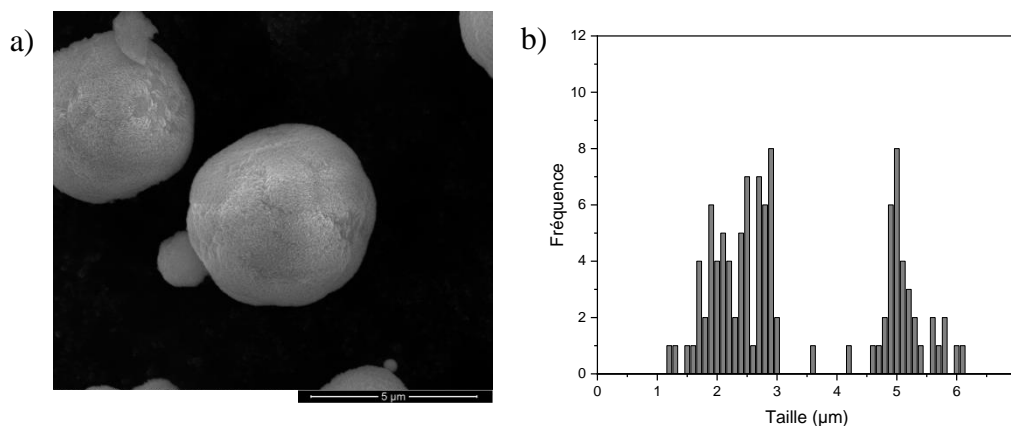


Figure 98 - a) Cliché de microscopie électronique à balayage de $BiOCl$ DF et b) la distribution de taille correspondante.

La pureté et l'état de cristallinité de ces matériaux ont été vérifiés par diffraction des rayons X sur poudre. Les oxydes ferriques sont généralement constitués de différentes phases telles que FeO, α -Fe₂O₃, β -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄.¹⁹² Dans le cas de Fe₃O₄ synthétisé au laboratoire, les pics de diffraction sont larges et de faible intensité. Cela indique un faible état de cristallinité de l'échantillon et une taille de particules réduite, en accord avec les clichés de MET (**Figure 97a**). Le diffractogramme de Fe₃O₄/CeO₂ est très similaire à celui de CeO₂ (**Figure 99a**). Toutefois, le diffractogramme ne montre pas de pics relatifs à Fe₃O₄, ce qui suggère soit que l'épaisseur des amas est trop faible pour diffracter correctement (17 % molaire de Fe₃O₄), ce qui nous semble peu probable, soit que ce dernier est amorphe par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de BiOCl DF et BiOCl OV sont identiques et l'ensemble des pics de diffraction correspond à la phase en accord avec la littérature (**Figure 99b**).¹⁹⁰

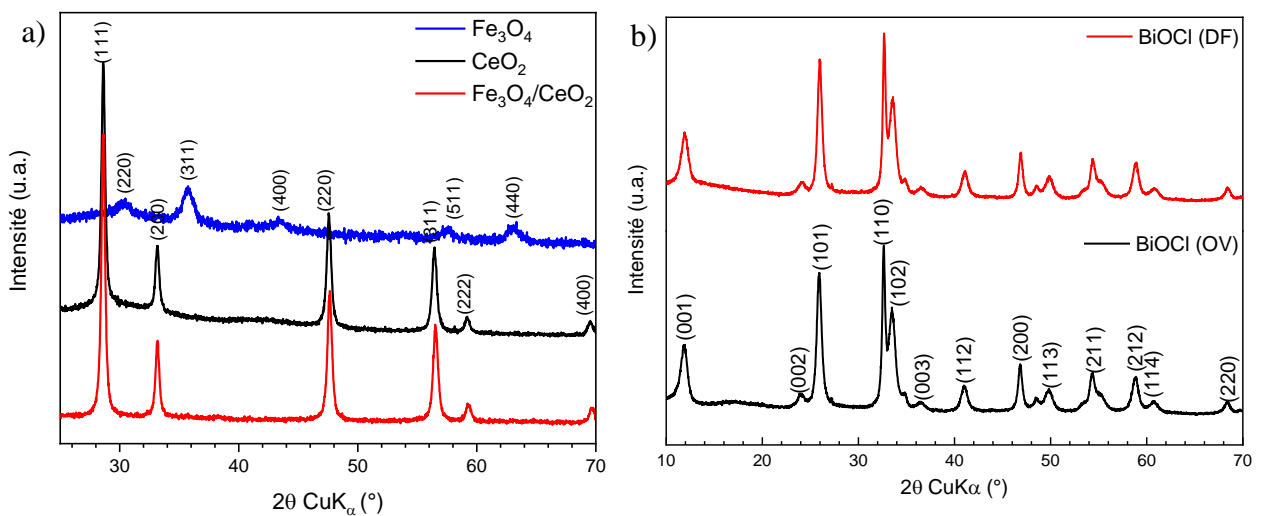


Figure 99 - Diffractogrammes des rayons X sur poudre de a) Fe₃O₄/CeO₂ comparé à CeO₂ commercial et Fe₃O₄, b) BiOCl (DF) comparé à BiOCl (OV).

Le g-C₃N₄ est un matériau 2D correspondant à l'empilement de feuillets composés de 2 motifs principaux : la triazine (**Figure 100a**) et l'heptazine (**Figure 100b**).

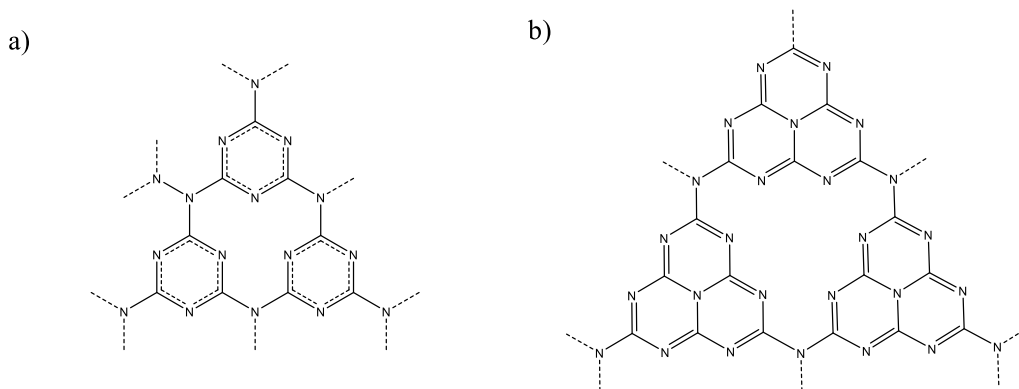


Figure 100 - Motifs présents dans la structure du g-C₃N₄ : a) la triazine et b) l'heptazine.

Les unités périodiques de triazine sont séparées par un atome de carbone trivalent présentant une lacune. Les unités périodiques de l'heptazine sont séparées par un groupement amino tertiaire.¹⁹³ La structure heptazine est énergétiquement plus favorable que la structure triazine, il est donc communément admis que les unités heptazine sont les plus rencontrées dans le g-C₃N₄.^{193,194} La structure graphitique de g-C₃N₄ est montrée par le diffractogramme des rayons X qui présente un pic de diffraction fin et intense à 27,5° correspondant au plan (002) et qui permet de déterminer la distance de séparation entre les plans, soit 3,2 Å dans notre cas, et un deuxième pic à 12,8° correspondant au plan perpendiculaire (100) (**Figure 101**). La bosse (10-20°) indiquant habituellement la présence d'un matériau amorphe dans l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit probablement du porte échantillon en silice.

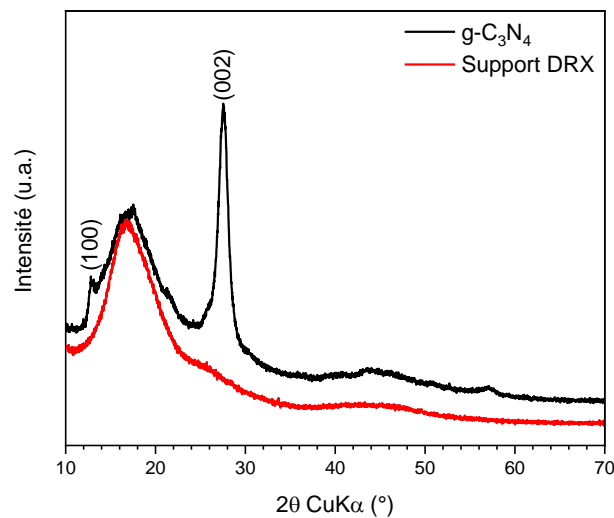


Figure 101 - Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de g-C₃N₄ (noir) et du support seul (rouge).

Les spectres de réflexion diffuse enregistrés entre 200 et 800 nm sont représentés sur la **Figure 102a**.

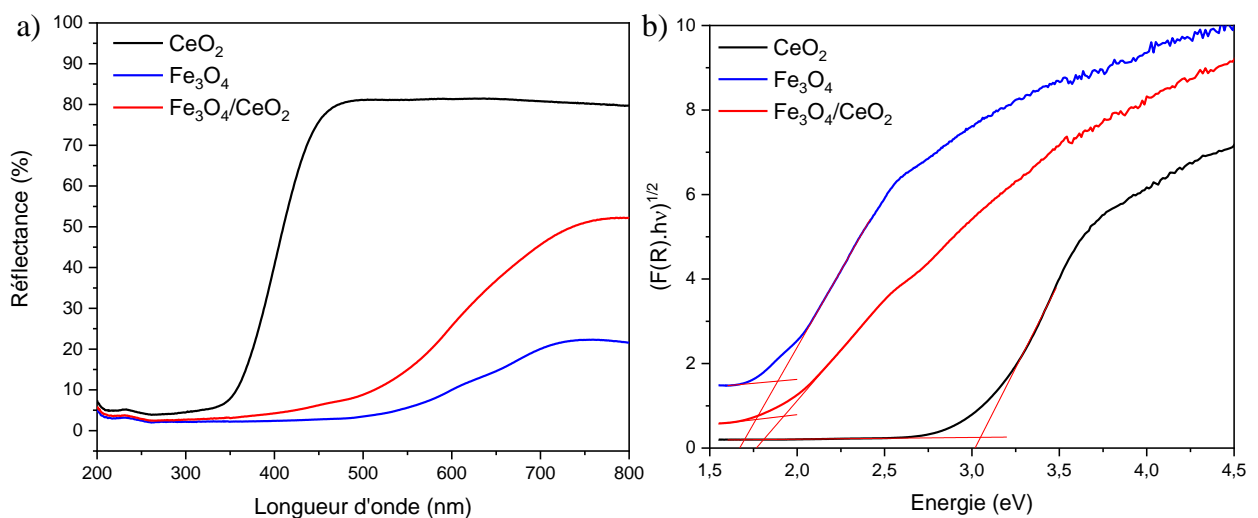


Figure 102 – a) Comparaison des spectres de réflexion diffuse pour Fe₃O₄/CeO₂ (rouge), CeO₂ commercial (noir) et Fe₃O₄ (bleu), et b) diagrammes de Tauc correspondants.

Les valeurs de bandes interdites ont été déterminées comme précédemment à partir de la fonction de Kubelka-Munk et en considérant que toutes les transitions électroniques sont indirectes ($n = 2$). Le spectre de réflexion diffuse de Fe_3O_4 montre un seuil de réflexion à 550 nm conduisant à une valeur de bande interdite de 1,9 eV en accord avec la littérature (Figure 102a,b).¹⁹⁵

L'enrobage de CeO_2 par du Fe_3O_4 a pour conséquence de diminuer la réflectance dans la région du visible. La transition de CeO_2 est masquée par l'absorbance de Fe_3O_4 , la transition mesurée pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ est donc celle de Fe_3O_4 à 1,9 eV.

Les spectres de réflexion de BiOCl (DF) et de BiOCl (OV) présentent un seuil de réflectance à 350 nm avec une largeur de bande interdite de 3,4 eV pour les deux matériaux en accord avec la littérature (Figure 103).¹⁹⁶ Le BiOCl (DF) est un peu plus réfléchissant. L'absence de modification importante de la largeur de bande interdite indique que le matériau OV n'est que très faiblement lacunaire en oxygène. Les valeurs d'énergie d'Urbach calculées pour BiOCl (DF) et BiOCl (OV) sont respectivement de 220 meV et 280 meV, suggérant en effet que la quantité de défauts électroniques dans le OV n'est que légèrement supérieure.

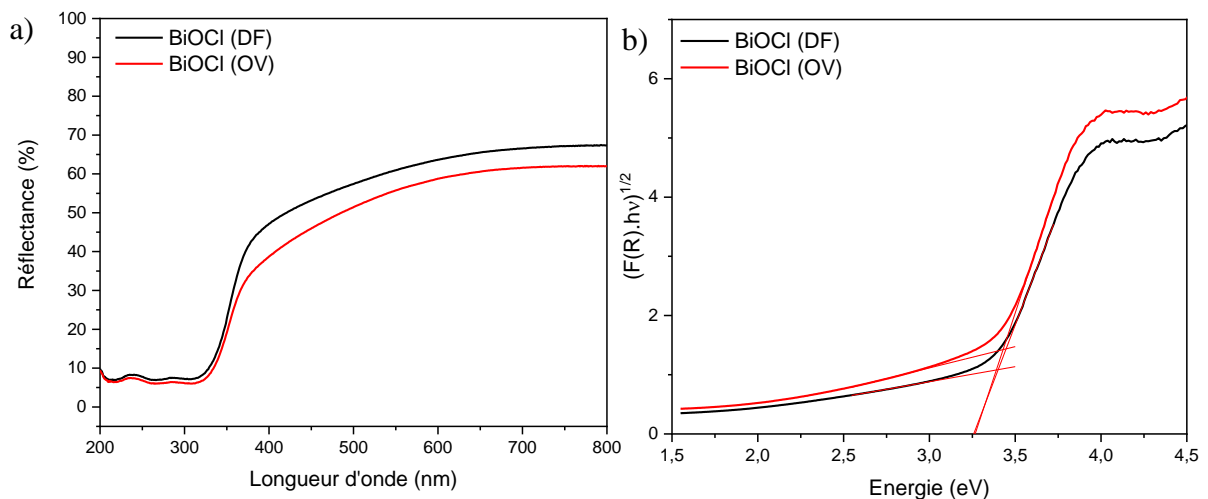


Figure 103 – a) Spectres de réflexion diffuse de BiOCl (DF) (noir) et BiOCl (OV) (rouge) et b) diagrammes de Tauc correspondants.

Le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ absorbe dans les UV avec un seuil de réflectance aux alentours de 400 nm (Figure 104a). L'énergie de la bande interdite est de 3,0 eV (Figure 104b). Cette valeur est un peu plus élevée que les 2,7 eV rapportée dans la littérature par Mirzaei et coll..¹⁸⁹ Toutefois, Zuluaga et coll. ont démontré à partir de calculs théoriques que la valeur de la bande interdite dépend étroitement de la configuration de l'empilement des feuillets au sein du matériau et que cette dernière peut varier entre 2,8 à 3,2 eV.¹⁹⁷

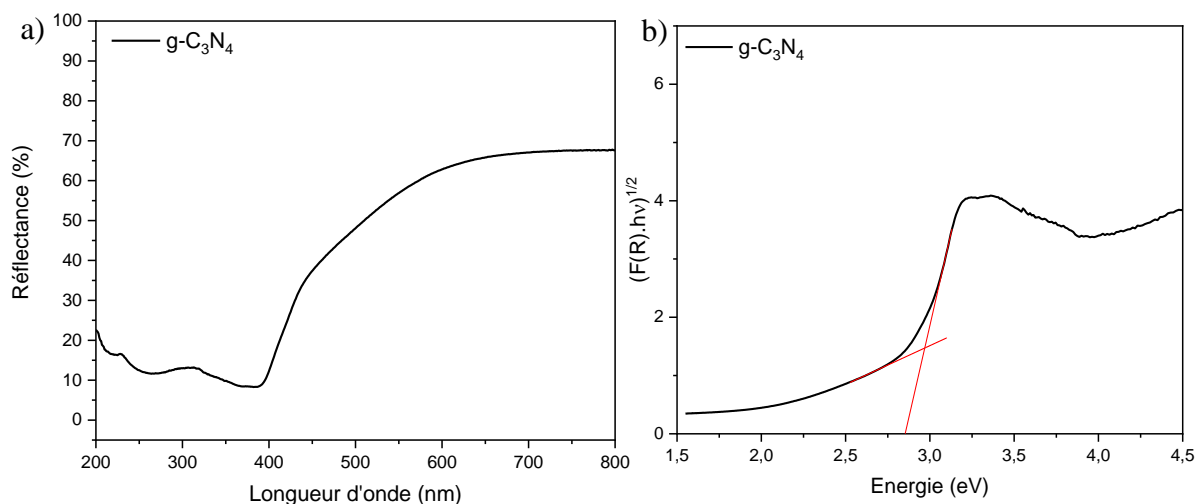


Figure 104 - a) Spectre de réflexion diffuse et b) diagramme de Tauc de $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Pour compléter la caractérisation de ces matériaux, des cartographies d'excitation/émission ont été acquises pour les supports à l'état solide afin de donner une vue générale de la photoluminescence de chaque matériau. La photoluminescence de CeO_2 commercial est d'abord mesurée comme référence. Le CeO_2 présente une large bande d'émission entre 400 et 480 nm dont les maximums d'excitation et d'émission sont situés respectivement à 396 nm et à 441 nm (**Figure 105a**). La luminescence de Fe_3O_4 n'a pas été détectée. Il est possible que ce matériau ne présente que très peu de défauts dans sa bande interdite donc pas de recombinaison radiative.

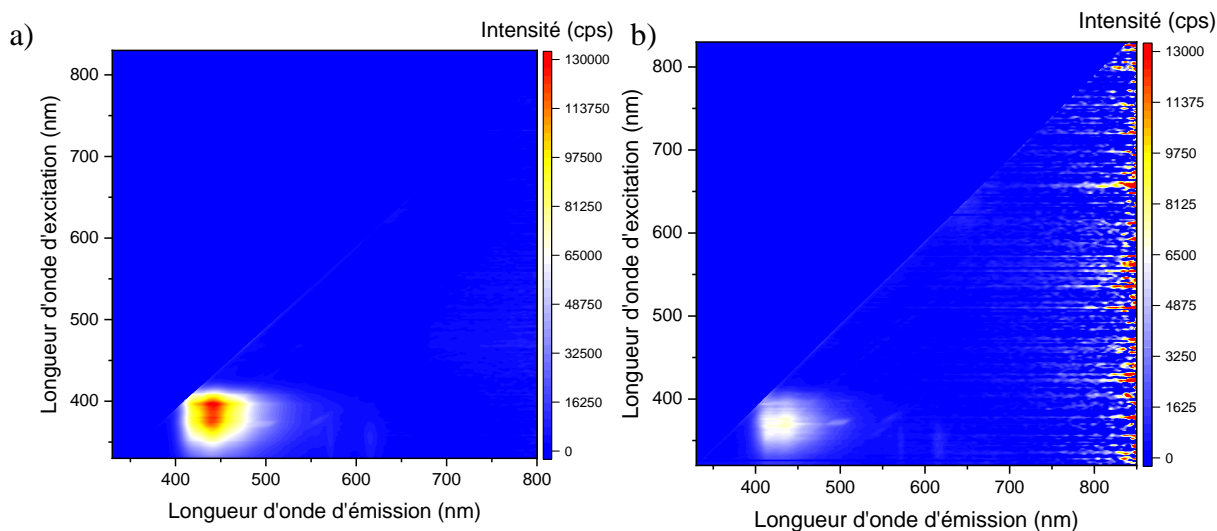


Figure 105 - Cartographies d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour a) CeO_2 et b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm. Note : l'intensité est 10 fois inférieure pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$.

Dans le cas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$, la photoluminescence de CeO_2 et de Fe_3O_4 est divisée par 10 (de 130000 à 13000 coups par seconde) (**Figure 105b**). Cela pourrait potentiellement s'expliquer par la passivation des défauts ponctuels du CeO_2 par la coquille de Fe_3O_4 ou par un transfert de charges entre Fe_3O_4 et CeO_2 . En théorie, la position respective des bandes de

Fe_3O_4 et de CeO_2 rend possible l'injection d'un électron de la bande de conduction de CeO_2 dans la bande de conduction de Fe_3O_4 (**Figure 106**).

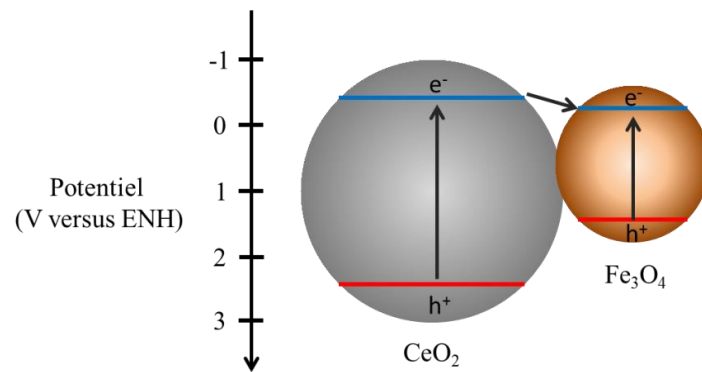


Figure 106 - Proposition de mécanisme de transfert de charges au sein de l'hétérojonction entre Fe_3O_4 et CeO_2 .

Les cartographies d'excitation/émission de BiOCl (OV) et BiOCl (DF) montrent une émission large située entre 500 et 700 nm avec un maximum à 570 nm en émission et 468 nm en excitation pour BiOCl (DF) et 580 nm en émission et 468 nm en excitation pour BiOCl (OV) (**Figure 107a,b**). Le maximum d'émission est déplacé de 10 nm entre BiOCl (DF) et BiOCl (OV).

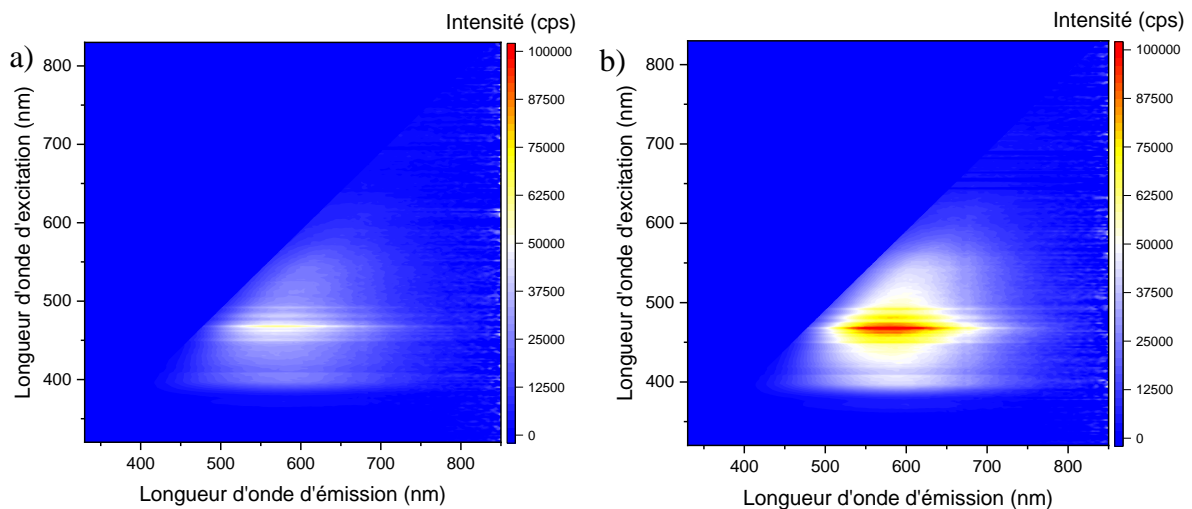


Figure 107 - Cartographies d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour a) BiOCl (DF) et b) BiOCl (OV) à l'état solide ; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm.

L'intensité de PL de BiOCl (OV) est exacerbée en comparaison du BiOCl sans défaut. En raison de la transition électronique indirecte de la bande interdite, la contribution radiative résulte de la recombinaison des charges dans des états piégés, notamment *via* les défauts de surface. L'émission large souligne que la distribution énergétique de ces pièges est importante et particulièrement profond dans la bande interdite puisque cette distribution s'établit entre 2,5 eV et 1,75 eV alors que la transition BV-BC est de 3,40 eV. La PL plus intense pour le BiOCl (OV) montre bien que ce dernier contient plus de défauts ponctuels.

Le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est un matériau beaucoup plus luminescent que les autres échantillons. Il présente une large bande d'émission très intense située entre 450 et 600 nm dont le maximum d'excitation et d'émission sont respectivement de 396 nm et 516 nm en bon accord avec la littérature (*Figure 108*).¹⁸⁹ Par conséquent, ceci montre que, comparé à BiOCl , les niveaux piégés sont moins fortement distribués en énergie et plus proches du bord de bande.

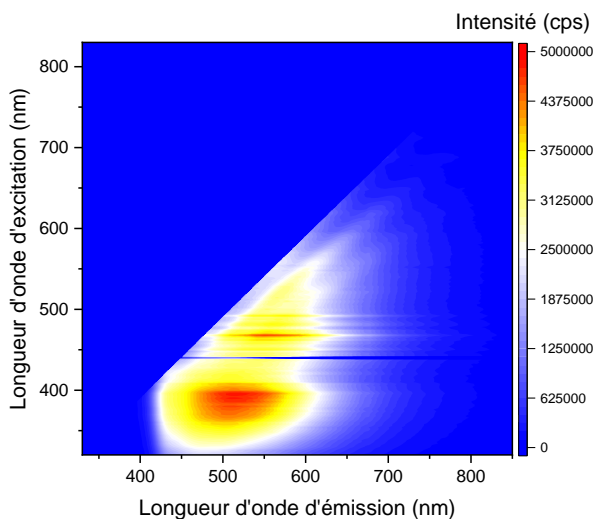


Figure 108 - Cartographie d'excitation / émission par spectroscopie de fluorescence à l'état stationnaire pour $g\text{-C}_3\text{N}_4$ à l'état solide ; pas de mesure 2 nm, ouverture des fentes d'excitation et d'émission : 2 nm.

2. Caractérisation et propriétés optiques des photocatalyseurs ($\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Au}/\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Au/BiOCl , $\text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4$)

Le dépôt d'or à la surface des matériaux décrits ci-dessus a été réalisé selon la procédure de photoréduction détaillée dans le chapitre 2.

A. $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

La méthode de photoréduction a permis de déposer 3,20 % ($\pm 0,02$ %) d'or en masse à la surface de Fe_3O_4 . Cette valeur est supérieure à ce qui est habituellement obtenu avec CeO_2 , à savoir 2,20 % ($\pm 0,01$ %) en masse. Les clichés MET montrent des amas de nanoparticules de Fe_3O_4 pouvant atteindre 1 μm et qui présentent à leur surface des nanoparticules d'or dont la distribution de taille est située entre 5 et 40 nm. La distribution suit une gaussienne centrée à 16,3 nm (*Figure 109a,b*).

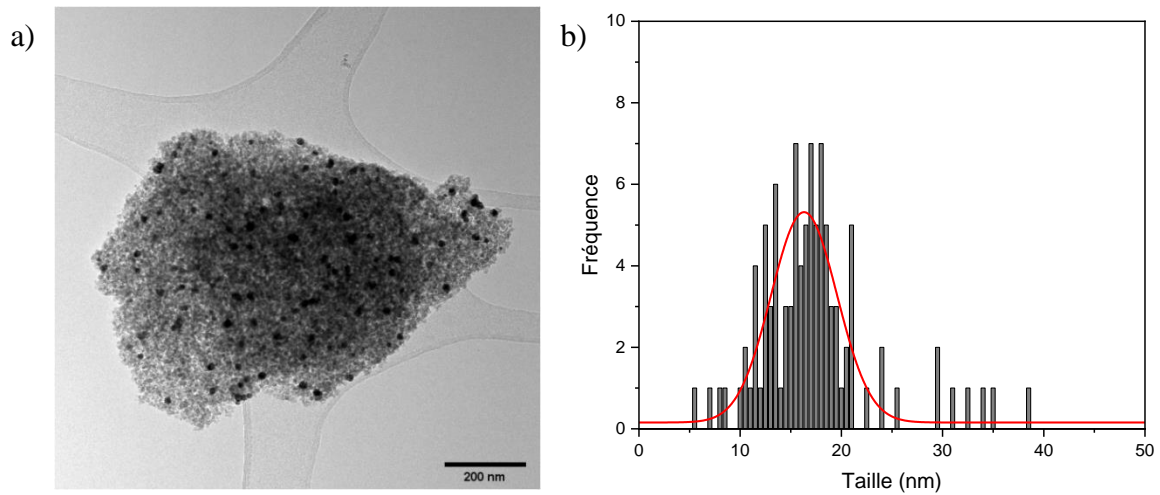


Figure 109 - a) Cliché de microscopie électronique en transmission de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ et b) distribution de taille des nanoparticules d'or correspondante.

Le diffractogramme des rayons X de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ ne montre pas d'évolution à la suite du dépôt des nanoparticules d'or (**Figure 110**). Les nanoparticules d'or ne sont pas visibles sur le diffractogramme.

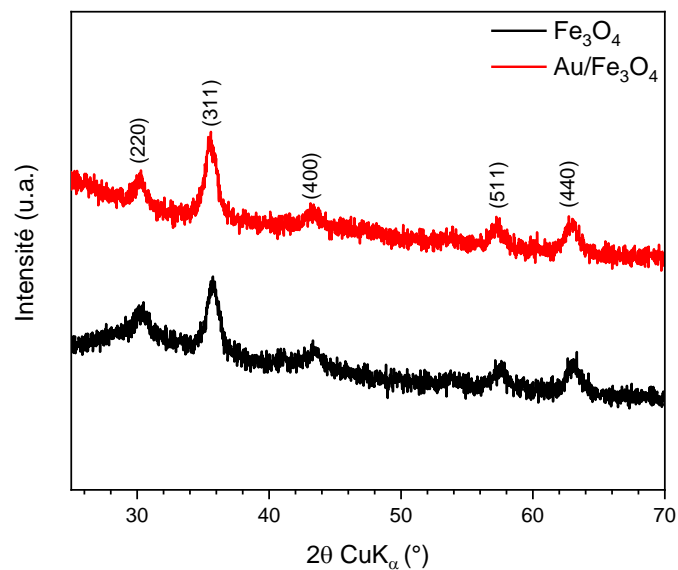


Figure 110 – Comparaison du diffractogramme des rayons X sur poudre de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ (rouge) comparé à Fe_3O_4 (noir).

Le spectre de réflexion diffuse du matériau $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ ne montre pas la présence d'une bande plasmonique caractéristique de la présence des nanoparticules d'or dans la région du visible (**Figure 111a**). Compte tenu de la taille des nanoparticules, nous ne sommes pas en présence de nanoclusters possédant des niveaux d'énergie discrets incompatibles avec le phénomène de résonance des plasmons de surface. Il est probable que la bande plasmonique ne soit pas observée en raison de l'absorbance de Fe_3O_4 entre 200 et 700 nm. Le dépôt de nanoparticules d'or à la surface de Fe_3O_4 n'a pas d'influence sur la valeur de la bande interdite qui est toujours de l'ordre de 1,90 eV (**Figure 111b**).

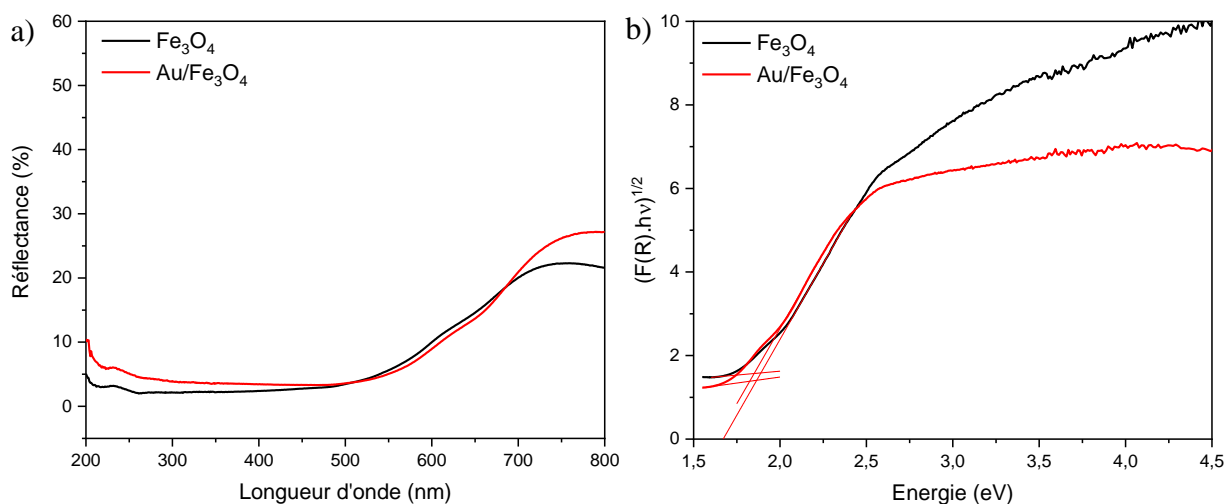


Figure 111 – a) Spectre de réflexion diffuse de $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ (rouge) comparé à Fe_3O_4 seul (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.

B. $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$

La quantité d'or déposée à la surface de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ est de 2,10 % ($\pm 0,05$ %) en masse. Cette valeur est identique à celle obtenue pour $\text{Au/CeO}_2\text{-Ph}$. Les images MET montre une taille des nanoparticules d'or déposées à la surface du matériau comprise entre 0,5 et 1,5 nm (**Figure 112a, c**). Ces nanoclusters sont localisés à la surface des nanoparticules de CeO_2 non recouvertes par Fe_3O_4 . On mentionnera que dans ce cas l'erreur de mesure est assez importante car la taille a été estimée à partir d'un petit échantillon de 40 nanoparticules d'or. Il semble néanmoins que des nanoparticules d'or de taille plus importante entre 3 et 10 nm ont également été formées à la surface de Fe_3O_4 (**Figure 112b**).

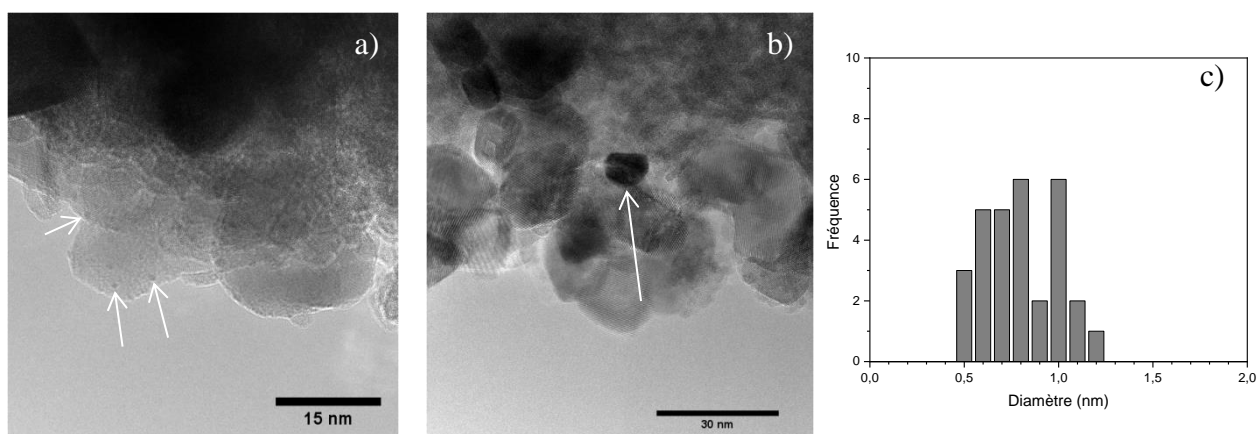


Figure 112 - Clichés de microscopie électronique en transmission illustrant la présence a) de nanoclusters d'or à la surface de CeO_2 et b) de nanoparticules d'or à la surface de Fe_3O_4 . c) la distribution de taille associée aux nanoclusters.

Tout comme précédemment, le diffractogramme des rayons X sur poudre mesuré pour $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ ne montre pas de modification structurale liée au processus de photoréduction (**Figure 113**).

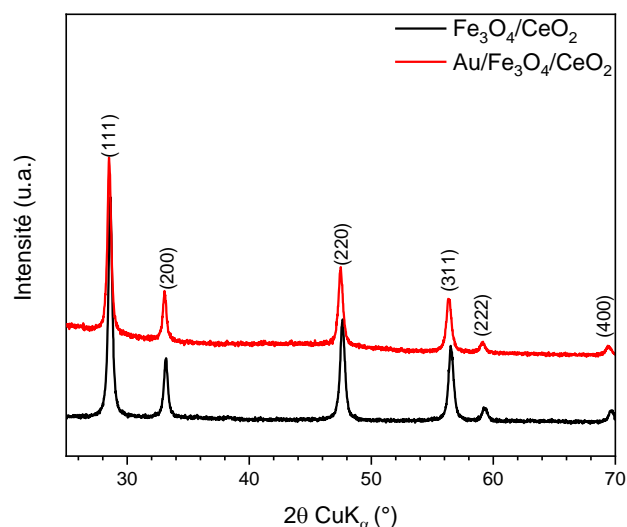


Figure 113 - Diffractogramme des rayons X de Au/Fe₃O₄/CeO₂ (rouge) comparé à Fe₃O₄/CeO₂ (noir).

Il semble néanmoins que certains pics de diffraction soient légèrement déplacés vers les bas angles, suggérant une modification dans la maille cristalline de CeO₂ soit par intercalation d'un atome d'or ou en raison du traitement subi par CeO₂ lors du processus de photodépôt.

Le spectre de réflexion diffuse est également similaire à celui du support seul (**Figure 114a**). Dans ce cas nous sommes en présence, en partie, de nanoclusters d'or dont la taille d'excède pas 1,5 nm qui ne présentent pas de bande plasmonique. L'absorbance des plus grosses nanoparticules d'or est probablement masquée par l'absorbance une nouvelle fois du Fe₃O₄ (**Figure 114b**).

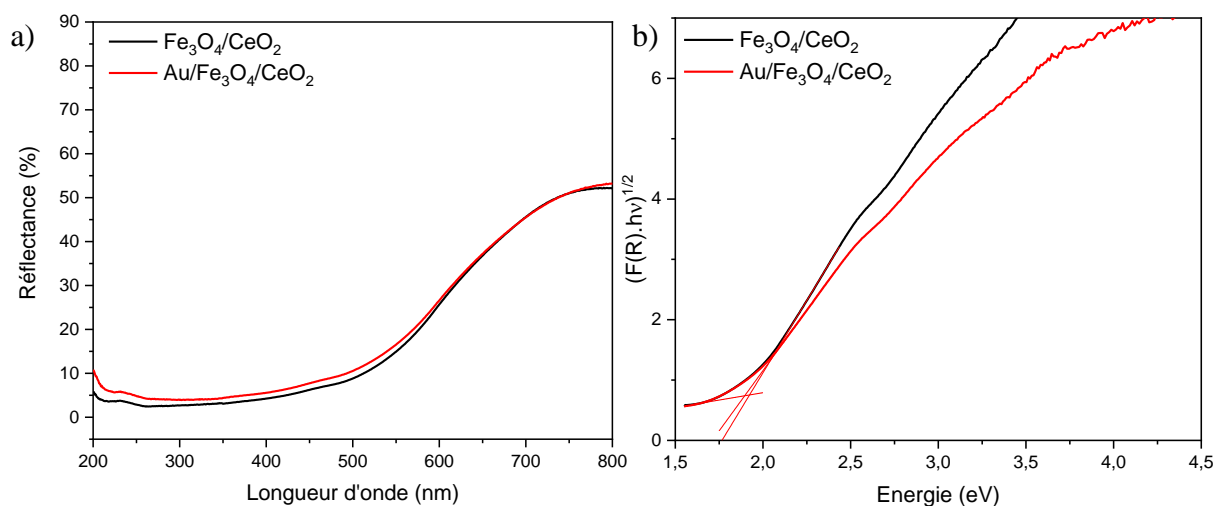


Figure 114 - a) Spectres de réflexion diffuse de Au/Fe₃O₄/CeO₂ (rouge) et de Fe₃O₄/CeO₂ seul (noir), et b) diagrammes de Tauc correspondants.

C. Au/g-C₃N₄

La quantité d'or déposée à la surface de g-C₃N₄ par photoréduction est de 1,20 % (± 0,01 %) en masse. Cette valeur est très inférieure à celles obtenues sur les autres supports. Les

clichés MET montrent des amas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dont la taille excède plusieurs micromètres, les nanoparticules d'or déposées à la surface sont plutôt réparties d'une manière homogène (**Figure 115a**). La distribution de taille des nanoparticules d'or suit une fonction gaussienne centrée à 3,1 nm et dont la largeur à mi-hauteur est égale à 2,1 nm (**Figure 115b**). Ces résultats suggèrent que $g\text{-C}_3\text{N}_4$ présente moins de sites de nucléation que CeO_2 , favorisant localement la croissance des nanoparticules d'or.

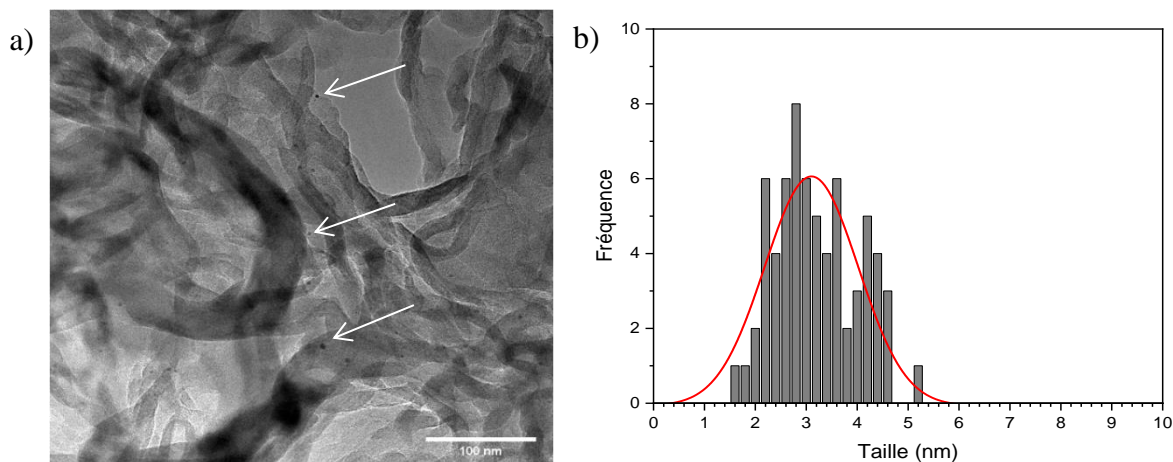


Figure 115 – a) Cliché de microscopie électronique en transmission de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ et b) Distribution de taille des nanoparticules d'or

Le diffractogramme des rayons X de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ montre un léger élargissement du pic (002) à mi-hauteur comparé à $g\text{-C}_3\text{N}_4$ seul. Cela suggère que le processus de photoréduction a causé l'aggrégation des particules de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En revanche, la position du pic reste la même dans les deux cas, il n'y a donc pas eu d'intercalation d'or entre les feuillets (**Figure 116**).

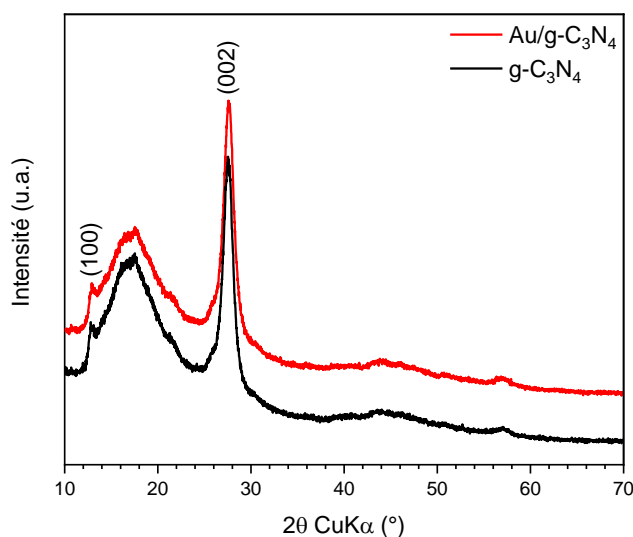


Figure 116 - Diffractogramme des rayons X de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ (rouge) comparé à $g\text{-C}_3\text{N}_4$ seul (noir).

Le spectre de réflexion diffuse de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4$ montre une augmentation de l'absorbance entre 400 et 800 nm qui peut résulter de la contribution supplémentaire des

plasmons de surface des nanoparticules d'or (**Figure 117a**).¹⁹⁸ Il n'y a toutefois aucune modification de l'énergie de bande interdite qui est d'environ 3,0 eV (**Figure 117b**).

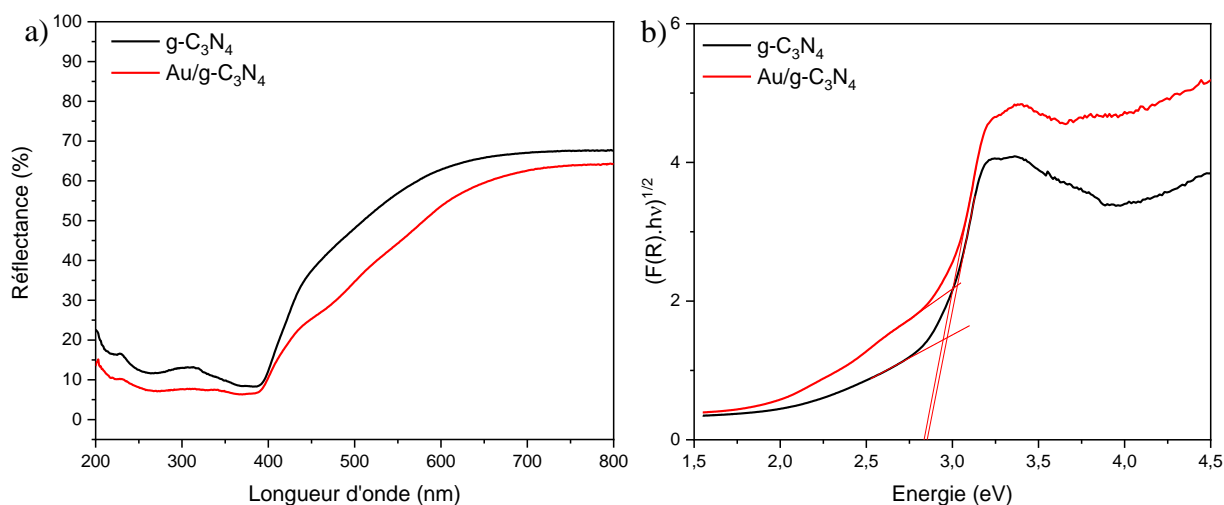


Figure 117 – a) Spectre de réflexion diffuse de Au/g-C₃N₄ (rouge) comparé à celui de g-C₃N₄ seul (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.

D. Au/BiOCl

Les résultats préliminaires obtenus lors des tests photocatalytiques pour BiOCl (DF) seul semblaient montrer que ce matériau était le plus prometteur pour l'obtention de nouveaux sucres oxydés. Afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur, une attention particulière a été accordée à l'obtention de particules de BiOCl de taille plus réduite. En effet, en pratique, il est généralement admis qu'une taille de particules importante contribue à diminuer l'activité photocatalytique du matériau en raison d'une diminution de la surface spécifique, d'une augmentation de la distance de migration des charges et de l'augmentation de la recombinaison des charges dans le semi-conducteur. Dans ce cas précis, l'épaisseur des particules contenant un empilement de feuillets de BiOCl est un paramètre clef pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques.¹⁹⁹

Pour cette raison, nos partenaires du NRC du Caire ont travaillé sur la synthèse de BiOCl (DF) afin de réduire la taille des grains. Pour cela, la durée du traitement a été réduite à 3 heures permettant de diminuer la taille des grains à environ 20 nm alors qu'initialement elle était comprise entre 1 et 6 μm (**Figure 118**). Ce nouvel échantillon a été appelé BiOCl (NP) et a été utilisé dans le reste de l'étude.

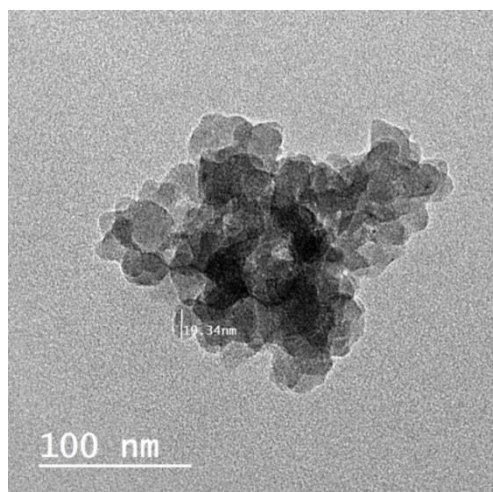


Figure 118 - Cliché de microscopie électronique en transmission de BiOCl (NP) issu des données envoyées par nos partenaires du NRC au Caire.

L'énergie de la bande interdite de BiOCl (NP) est de 3,30 eV et l'énergie d'Urbach de 192 meV. Ce sont des valeurs en bon accord avec les autres poudres (**Figure 119**).

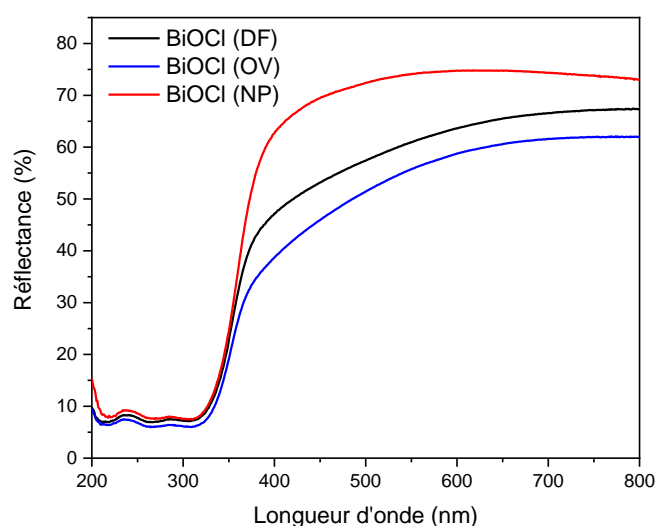


Figure 119 – Spectres de réflexion diffuse de BiOCl (DF) (noir), BiOCl (OV) (bleu) et BiOCl (NP) (rouge).

Le processus de photoréduction a permis de déposer 2,80 % ($\pm 0,04$ %) d'or en masse à la surface de BiOCl (NP). Les clichés MET montrent que le BiOCl (NP) se présente sous la forme d'amas de nanoparticules mesurant plusieurs micromètres. Il apparaît que le processus de photoréduction a eu un impact sur la dispersion du matériau. L'exposition de BiOCl (NP) au faisceau d'électron du microscope engendre une croissance des grains et la formation de nanoparticules sphériques qui finissent par éclater (**Figure 120**). Wu et coll. ont rapporté que BiOCl subissait une évolution cristalline au sein de la particule sous l'effet du faisceau d'électron dans le MET.²⁰⁰ Ces auteurs rapportent la formation de nanobulles provenant d'un dégagement gazeux issu de la dégradation du matériau sous l'effet de faisceau d'électron.²⁰⁰ Dans notre cas, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'un phénomène similaire.

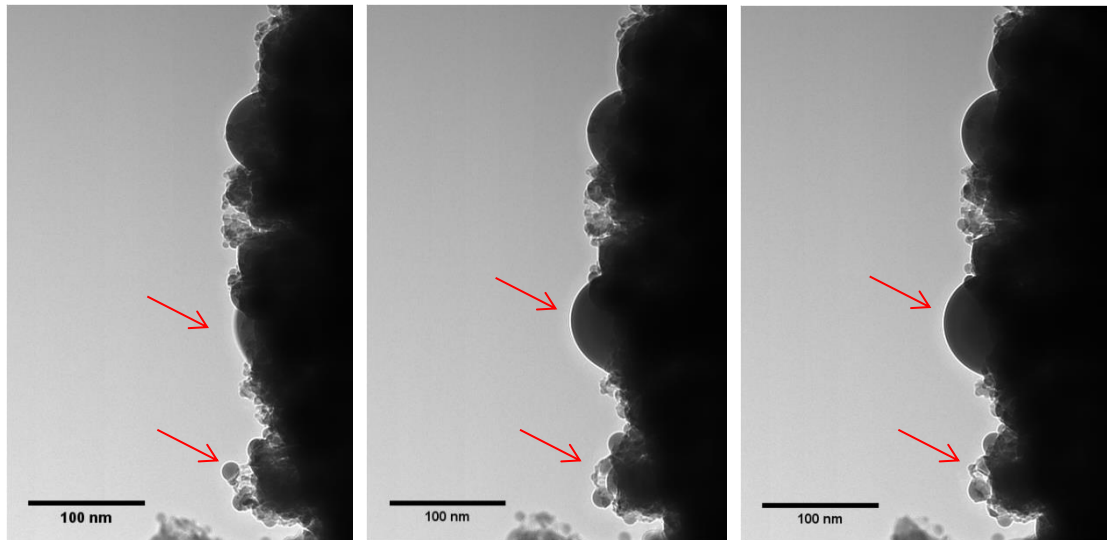


Figure 120 - Evolution de la morphologie de BiOCl (NP) sous le faisceau d'électron. Clichés pris à 30 secondes d'intervalle.

Les nanoparticules d'or sont uniformément dispersées à la surface de BiOCl (NP). Leur taille moyenne calculée pour une centaine de nanoparticules est de 3,8 nm. Toutefois, il semble que le processus de photoréduction n'a pas donné lieu à un contact intime entre les nanoparticules d'or et BiOCl (NP). Les clichés MET montrent une désolidarisation des nanoparticules d'or du support (**Figure 121**).

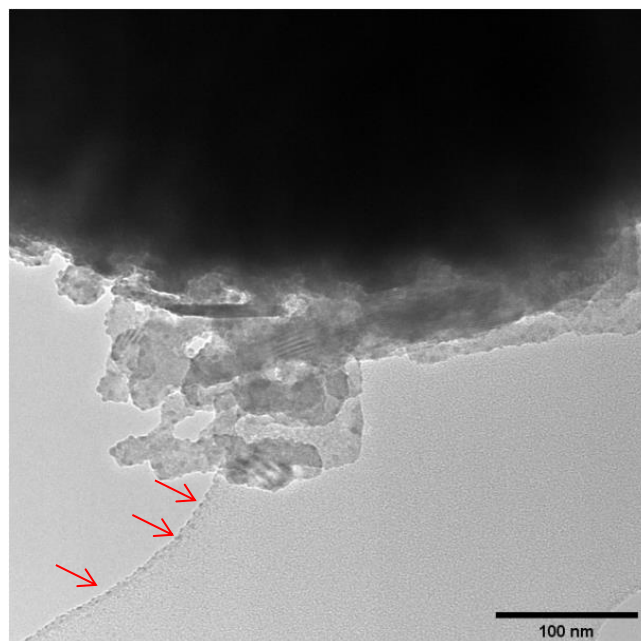


Figure 121 - Cliché de microscopie électronique en transmission de Au/BiOCl (NP). Les nanoparticules désolidarisées sont mises en évidence par les flèches rouges.

Le diffractogramme des rayons X de Au/BiOCl (NP) présente des pics de diffraction supplémentaires à $38,2$; $44,4^\circ$ et $64,6^\circ$ caractéristiques de l'or. Le processus de photodépôt n'a pas d'effet sur la structure cristalline de BiOCl (NP) (**Figure 122**).

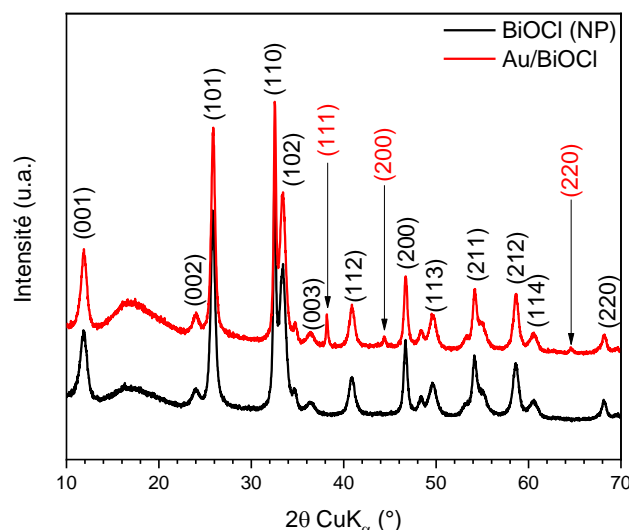


Figure 122 – Comparaison du diffractogramme des rayons X sur poudre de Au/BiOCl (NP)(rouge) et BiOCl (NP) (noir).

Le spectre de réflectance de Au/BiOCl montre une augmentation de l'absorbance dans la région allant de 350 à 800 nm avec l'apparition d'une bande plasmonique dont le maximum est situé à 525 nm. Par ailleurs, après dépôt des nanoparticules d'or, la bande d'absorbance de BiOCl est déplacée de 30 nm vers le bleu (**Figure 123a**). Toutefois, il apparaît un déplacement important de la valeur de la bande interdite passant de 3,3 eV avant dépôt à 3,7 eV après dépôt (**Figure 123b**). Une hypothèse plausible serait un effet de type Stark où le champ électrique local créé par les nanoparticules d'or aurait un effet sur le positionnement des bords de bande en surface du matériau.

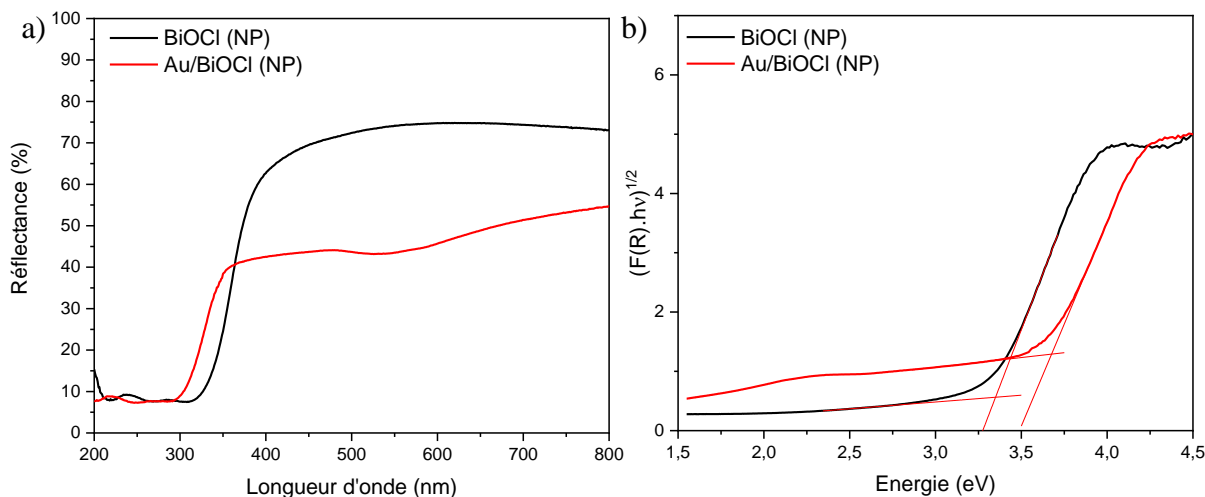


Figure 123 – a) Spectres de réflexion diffuse de Au/BiOCl (NP) (rouge) et BiOCl (NP) (noir) et b) diagrammes de Tauc correspondants.

3. Propriétés photocatalytiques des matériaux étudiés

Dans un premier temps, les propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs ont été étudiées pour la réaction d'oxydation du glucose. Aucun des matériaux supports étudiés n'a

conduit à la photo-oxydation du glucose. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse émise plus tôt selon laquelle l'or assure l'efficacité et la sélectivité de la réaction. Les produits de dégradation habituels, issus de la réaction spontanée entre le glucose, le NaOH et le H₂O₂, ont également été formés. Sans la présence d'or, ils ne sont pas dégradés dans le milieu.

Les résultats obtenus pour les photocatalyseurs obtenus après dépôt d'or à la surface des semi-conducteurs par le processus de photoréduction, après 10 minutes de réaction dans les conditions d'illumination A.M.1,5G sont regroupés dans le **Tableau 15**. La photo-oxydation de la position C-6 du glucose n'a jamais été atteinte, soit parce que le potentiel d'oxydation de cette position est trop élevé par rapport au niveau de la bande de valence, soit parce que la disponibilité de la position C-6 au point triple n'est pas favorisée. Des calculs *ab initio* par DFT sont en cours pour essayer de déterminer le potentiel d'oxydation du C-6 et des autres fonctions. Par conséquent, seule la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium a été étudiée. La conversion du glucose est estimée en prenant en compte la formation du gluconate de sodium, et des autres sucres formés : l'arabinose et l'arabinonate de sodium. Les autres produits de dégradation identifiés sur les spectres RMN, tels que l'acide formique, le glyoxylate de sodium et le formaldéhyde sont des co-produits issus de la conversion du glucose en sucres oxydés plus petits et ne sont donc pas pris en compte dans le calcul de la conversion. La conversion est calculée en comparant l'aire des pics H₁α (δ = 5,24 ppm, d, J = 3,8 Hz) et H₁β (δ = 4,65 ppm, d, J = 7,9 Hz) du glucose résiduel à l'aire des pics H₂ (δ = 4,13 ppm, d, J = 3,7 Hz) du gluconate de sodium, H₂ (δ = 4,24 ppm, d, J = 1.7 Hz) de l'arabinonate de sodium et H₂ (δ = 4.52 ppm, d, J = 7.8 Hz) de l'arabinose. La sélectivité de la réaction de photo-oxydation du glucose est estimée en comparant l'aire des pics H₂ du gluconate de sodium à ceux des autres sucres : l'arabinonate de sodium et l'arabinose. Il est important de spécifier que le gluconate de sodium est le seul produit formé stable dans le milieu réactionnel. Il est donc possible que l'estimation de la sélectivité pour la formation des produits issus de la coupure du glucose soit erronée. Le taux de photocatalyse est calculé en comparant la conversion obtenue dans le noir à celle sous illumination.

Les résultats obtenus ont été comparés à la réaction de photo-oxydation avec Au/CeO₂-Ph qui conduit à 41 % de conversion avec 85 % de sélectivité pour le gluconate de sodium et 73 % de photocatalyse (**Tableau 15 ; Entrée 1**).

Le matériau Au/Fe₃O₄ conduit à la conversion totale du glucose en 10 minutes d'illumination avec une excellente sélectivité (> 99 %) pour le gluconate de sodium. Néanmoins, ce résultat n'est pas issu de la photo-activation du matériau car une conversion et une sélectivité similaires sont obtenues dans le noir (**Tableau 15 ; Entrée 2**). Cela peut potentiellement s'expliquer par la taille élevée des nanoparticules d'or déposées à la surface de Fe₃O₄ (16,3 nm), favorisant la catalyse de surface.

Entrée	Photocatalyseur	Conversion (%)	Sélectivité C-1 ox./Cp. ox. (%)	Taux de photocatalyse (%)
1	Au/CeO ₂	41	85/15	73
2	Au/Fe ₃ O ₄	> 95	99/1	14
3	Au/Fe ₃ O ₄ /CeO ₂	91	99/1	50
4	Au/g-C ₃ N ₄	13	23/77	n.a.
5	Au/BiOCl (NP)	6	1/99	n.a.

Tableau 15 - Conversion et sélectivité de la réaction d'oxydation du glucose après 10 minutes sous illumination (blanc) ou dans le noir (gris) appliqué à différents photocatalyseurs.

La conversion obtenue sous illumination avec Au/Fe₃O₄/CeO₂ (91 %) est nettement supérieure à celle mesurée pour Au/CeO₂-Ph (41 %) (**Tableau 15 ; Entrée 3**). Nous avons observé que le Fe₃O₄ ne recouvrait pas totalement le CeO₂ et que les nanoclusters d'or étaient formés à la surface du CeO₂. Il est possible que la séparation des charges soit stabilisée par la jonction entre les deux semi-conducteurs prolongeant ainsi la durée de vie du trou d'électron à la surface du CeO₂ et donc sa disponibilité pour réagir avec le glucose adsorbé à la surface des nanoclusters d'or. Cependant, la présence de grosses nanoparticules d'or peut participer aussi à améliorer la conversion *via* une contribution catalytique. D'ailleurs, le taux de photocatalyse de 50 % est légèrement inférieur à celui obtenu pour Au/CeO₂-Ph.

Dans le cas de g-C₃N₄, la conversion obtenue est égale à 13 % avec une sélectivité de 23 % pour le gluconate de sodium (**Tableau 15 ; Entrée 4**). Les mêmes résultats sont obtenus dans le noir. Ces valeurs sont équivalentes à celles obtenues pour la même réaction sans catalyseur. Malgré la présence avérée de nanoparticules d'or à la surface de g-C₃N₄ (1,2 % en masse) et dont la taille moyenne, égale à 3,1 nm, est propice à la catalyse de surface, la conversion sélective du glucose en gluconate de sodium n'est pas atteinte dans le noir. Il est probable que le g-C₃N₄ ait une chimie de surface différente qui ne permette l'adsorption des molécules de glucose à la surface de l'or. En ce qui concerne la contribution de la lumière, une des raisons pour lesquelles l'oxydation du glucose n'est pas atteinte y compris sous illumination pourrait être que le potentiel de la bande de valence de g-C₃N₄ ne soit pas suffisant pour oxyder le glucose en gluconate de sodium (**Figure 124**). Des études théoriques sont actuellement en cours (C. Cézard, MCF LG2A) pour déterminer le potentiel d'oxydation des différentes fonctions hydroxyles du glucose.

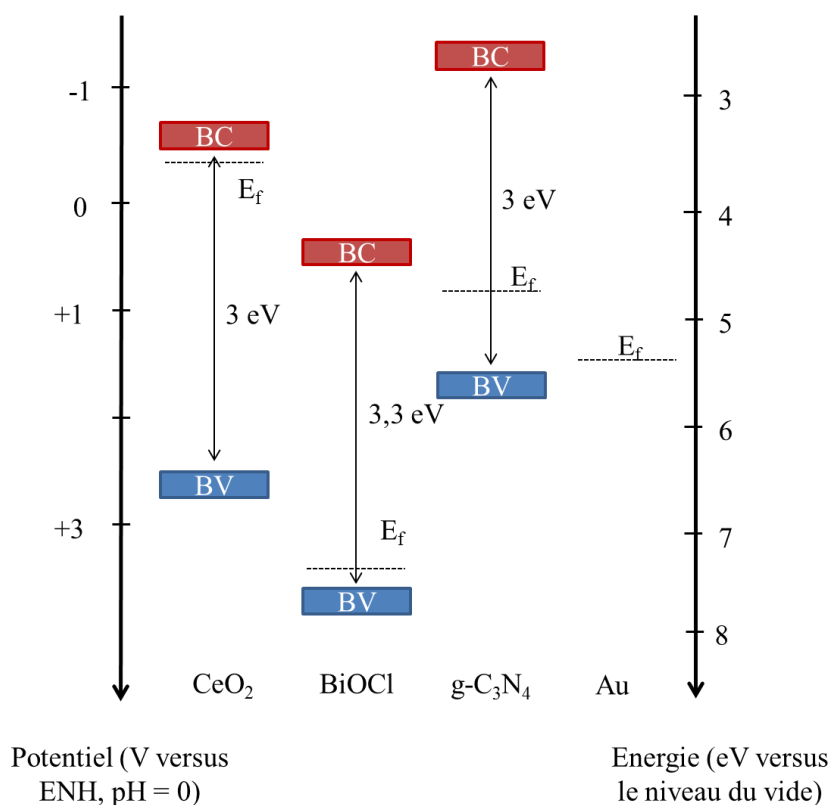


Figure 124 - Schéma des positions des bandes de valence (BV), des bandes de conduction (BC) et des niveaux de Fermi (E_f) des matériaux utilisés (CeO_2 , $BiOCl$, $g-C_3N_4$ et Au).²⁰¹⁻²⁰⁷

L'implication de Au/ $BiOCl$ (NP) dans la réaction de photo-oxydation a conduit à la conversion de seulement 6 % du glucose avec 0 % de sélectivité pour le gluconate de sodium (**Tableau 15 ; Entrée 5**). La position des bandes de $BiOCl$ est très proche de celles de CeO_2 , il est fort probable que le potentiel d'oxydation du glucose se trouve entre ces deux extrema. En revanche, pour un semi-conducteur de type p, le niveau de Fermi se trouve proche de la bande de valence. La position relative du niveau de Fermi de $BiOCl$ et de celui de l'or conditionne la disponibilité des porteurs de charge. Dans le cas présent, la fonction de travail de $BiOCl$ est supérieure à celle de l'or. En conséquence, lors du contact entre les deux matériaux, la courbure de bande est descendante et les électrons sont accumulés à la surface de $BiOCl$ (**Figure 125**). Or, la réaction de photo-oxydation nécessite la disponibilité des trous d'électrons, ce qui n'est pas le cas ici. Le résultat expérimental obtenu est donc cohérent avec cette hypothèse.

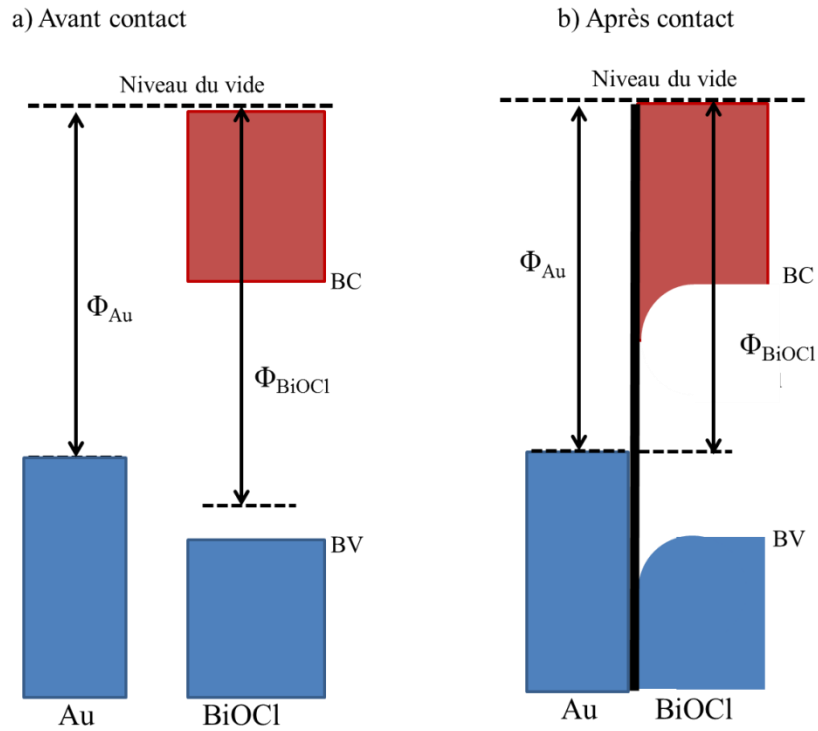


Figure 125 - Schéma illustrant le contact entre un semi-conducteur de type p (BiOCl) et un métal (Au) dans le cas où $\Phi_{\text{Au}} < \Phi_{\text{BiOCl}}$. a) avant contact et b) après contact.

Cependant, même dans le noir où la catalyse de surface via les nanoparticules d'or pourrait être atteinte, nous n'obtenons pas de conversion. Il est souvent rapporté dans la littérature que les atomes de chlore à la surface de BiOCl peuvent être dissociés en réagissant avec les porteurs de charge générés sous illumination UV.²⁰⁸ La libération de chlore dans le milieu réactionnel pourrait avoir pour conséquence l'empoisonnement de la surface des nanoparticules d'or et leur désactivation.^{84,209}

Conclusions

Nous avons précédemment émis l'hypothèse que la compétition entre la catalyse de surface et la photocatalyse étaient dépendantes de la taille des particules d'or déposées sur le CeO₂. Il a été démontré que les nanoclusters d'or de Au/CeO₂-Ph subissaient une croissance au cours de la réaction de photo-oxydation du glucose. Dans ce chapitre, afin de favoriser la réaction photo-induite devant la catalyse de surface, nous avons dans un premier temps cherché à stabiliser le phénomène de croissance en contrôlant la température du milieu réactionnel. La diminution de la température du milieu réactionnel de 37 °C à 5 °C n'a pas eu pour conséquence l'amélioration du taux de photocatalyse. Nous avons cependant observé une baisse de la conversion du glucose en gluconate de sodium de 40 % à 15 % après 10 minutes d'illumination. Ce résultat suggère qu'une partie de la conversion du glucose sous illumination est due à un effet photo-thermique. Cependant, l'évolution linéaire de la conversion en fonction de la puissance d'illumination suggère que la réaction est dirigée par un phénomène de transfert de charge. Nous avons donc émis l'hypothèse que la diminution de l'activité photocatalytique observée à basse température est probablement plutôt liée à un ralentissement de la séparation des charges dans le semi-conducteur et/ou à une mauvaise physisorption du glucose à la surface de l'or.

Par la suite, toujours dans l'optique de prolonger la disponibilité des porteurs de charge et ainsi favoriser la contribution photocatalytique devant la contribution catalytique, nous avons cherché à créer des défauts ponctuels dans la bande interdite du CeO₂. La synthèse de CeO₂ noir a permis la création d'une couche de CeO₂ amorphe d'une épaisseur comprise entre 5 et 60 nm à la surface du matériau. Le dépôt d'or à la surface du CeO₂ noir par photoréduction conduit à la formation de grosses nanoparticules d'or dont le diamètre moyen est situé à 6,2 nm. La conversion du glucose en gluconate de sodium atteint 23 % après 10 minutes sous illumination ou dans le noir. La disparition de l'effet photocatalytique est attribuée à la taille élevée des nanoparticules d'or.

Dans le but d'améliorer l'efficacité de la photocatalyse, nous avons tenté de limiter la quantité d'eau dans les conditions de photolyse. Pour se faire nous avons utilisé un mélange de solvant eau/acétonitrile (10/90 v/v). Contrairement à ce qui était attendu, la conversion du glucose dans ces conditions opératoires, en présence d'or, y compris dans le noir (donc reliée uniquement à la catalyse de surface) diminue drastiquement. Il semble qu'une compétition cinétique ait lieu entre la dégradation de l'acétonitrile et l'oxydation du glucose, toutes deux catalysées par l'or. En outre, la présence d'acétonitrile dans le milieu réactionnel inhibe totalement la contribution photocatalytique, conduisant à une meilleure conversion du glucose en gluconate de sodium dans le noir que sous illumination. Par ailleurs, bien que le solvant ait une influence sur la conformation du sucre, ni le glucuronate de sodium, issu de l'oxydation de l'hydroxyle en position 6 du glucose, ni le glucarate de sodium (glucose dont les positions 1 et 6 sont oxydées) n'ont été obtenus.

Enfin, de nouveaux matériaux (Fe₃O₄, Fe₃O₄/CeO₂, BiOCl (Defect Free), BiOCl (Oxygen Vacancies), g-C₃N₄) ont été préparés dans le cadre d'un Partenariat Hubert Curien

(PHC) entre la France et l'Égypte en vue de modifier la sélectivité de la réaction de photo-oxydation du glucose en modulant le pouvoir oxydant du semi-conducteur. Nous avons donc déposé de l'or sur les semi-conducteurs synthétisés, selon le processus de photoréduction décrit précédemment. Les matériaux ont par la suite été caractérisés et impliqués dans la réaction de photo-oxydation du glucose sous illumination standardisée (A.M. 1,5G) afin d'évaluer leurs propriétés photocatalytiques. La photo-oxydation de la position C-6 du glucose n'a été atteinte avec aucun des matériaux synthétisés. Le Au/Fe₃O₄/CeO₂ est le seul matériau présentant une activité photocatalytique pour la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium. Cela est probablement dû à la présence de nanoclusters d'or à la surface du matériau. Les autres semi-conducteurs présentent à leur surface des nanoparticules d'or de taille plus élevée qui ne favorisent pas la contribution photocatalytique devant la catalyse de surface. Ce résultat confirme une nouvelle fois l'hypothèse émise au cours de cette thèse, selon laquelle la taille des nanoclusters d'or est un facteur clé pour l'activité photocatalytique du matériau. En outre, ces résultats suggèrent que le dépôt d'or à la surface des supports est indépendant du semi-conducteur utilisé. Le mécanisme de photodépôt est potentiellement indépendant des charges générées dans la bande interdite du semi-conducteur lors de l'illumination. La nucléation se fait probablement au niveau des défauts de surface et conditionne la formation de nanoclusters.

Conclusion générale

Dans le contexte environnemental actuel, les sucres et leurs dérivés sont des candidats idéaux pour le remplacement de molécules pétrosourcées. Néanmoins, afin que cette alternative soit économiquement et écologiquement viable, une glycochimie plus en accord avec les principes de la chimie verte mettant en jeu des procédés respectueux de l'environnement et permettant de réduire la consommation d'énergie doit être développée. La photocatalyse hétérogène est une technique peu coûteuse et respectueuse de l'environnement qui représente une solution idéale aux préoccupations environnementales à condition qu'elle puisse être conduite sous conditions d'illumination réalistes. Les résultats obtenus précédemment dans le cadre de la thèse de Mehdi Omri ont permis de mettre en évidence les propriétés photocatalytiques de Au/CeO₂ pour la réaction de photo-oxydation des sucres libres sous lumière blanche standardisée A.M. 1,5G. Mes travaux de thèse sont axés sur l'étude des mécanismes photocatalytiques impliqués dans cette réaction dans le but de développer de nouvelles méthodologies permettant d'élargir les applications de cette transformation.

Le photocatalyseur Au/CeO₂ a été synthétisé selon deux procédures différentes : la méthode de dépôt-précipitation, employée dans le cadre de la thèse de Mehdi Omri et la photoréduction. Elles conduisent à des matériaux dont les propriétés photocatalytiques sont différentes. Les catalyseurs préparés par dépôt-précipitation ne sont pas en réalité photo-actifs et conduisent à une conversion totale du glucose en gluconate de sodium en 10 minutes *via* un processus purement catalytique. Les matériaux obtenus par photoréduction sont photo-actifs et convertissent environ 35 % du glucose en gluconate de sodium en 10 minutes d'illumination standardisée alors que seulement 10 % est converti dans le noir.

Il a été démontré que la réaction de photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium, d'apparence sélective après conversion totale, présente en réalité une réaction secondaire conduisant à la minéralisation d'une infime partie du glucose. Cette dernière est issue d'une réaction spontanée entre le glucose, NaOH et H₂O₂ en milieu aqueux et indépendante des conditions d'illumination. Plusieurs composés de dégradation ont été identifiés en quantité négligeable dans le milieu réactionnel : l'arabinose, l'arabinonate de sodium, le glycolate de sodium, le glyoxylate de sodium, le formaldéhyde et le formiate de sodium. Ces sous-produits sont par la suite tous minéralisés à la surface des nanoparticules d'or. L'étude par résonance paramagnétique électronique a mis en évidence la présence de radicaux HO[•] issus de la dégradation de H₂O₂ et d'un radical carboné. La production de ces radicaux est indépendante des conditions d'illumination. Les résultats obtenus suggèrent que les radicaux produits ne sont pas impliqués dans la réaction de photo-oxydation sélective du glucose. Néanmoins, il a été démontré que le radical carboné formé contient le carbone C-6 du glucose, il est donc probable que la présence de radicaux soit responsable de l'infime dégradation subie par le glucose.

Mes travaux ont permis de mettre en évidence la complexité du mécanisme impliqué dans la réaction d'oxydation sélective du glucose sous illumination standardisée. La conversion du glucose en gluconate de sodium est régie par deux mécanismes concurrents : la

photocatalyse et la catalyse de surface. Nous avons émis l'hypothèse que la compétition entre ces deux voies était *a priori* régie par la taille et possiblement le degré d'oxydation des nanoclusters d'or présents à la surface de CeO₂.

Il a été prouvé, par filtration de la lumière incidente, que l'activité photocatalytique provient majoritairement de la séparation des charges induite par les UV et que la contribution photocatalytique évolue au cours du temps. Elle est maximale aux temps courts (< 10 minutes) puis décroît au profit de la catalyse de surface qui devient majoritaire pour des durées d'illumination plus longues. En outre, il a été démontré que ce phénomène est lié à la croissance des nanoclusters d'or au cours de la réaction. La source de l'activité photocatalytique évolue également avec le temps. Pour des durées d'illumination courtes (< 10 minutes), l'activation de la bande interdite de CeO₂ par les ultra-violets régie majoritairement la photocatalyse. Pour des durées d'illumination plus longues, après la croissance des nanoclusters d'or, l'activation des plasmons de surface de l'or par la lumière du visible prend part à la photocatalyse en plus de CeO₂. Nos travaux suggèrent qu'aux temps courts, les trous d'électrons localisés sur le CeO₂ sont responsables de l'activité photocatalytique du matériau. Les nanoclusters d'or assurent l'adsorption du glucose à la surface du photocatalyseur et la sélectivité de la réaction de photo-oxydation. Nous estimons que la transformation a lieu au point triple entre les nanoclusters d'or, le CeO₂ et la solution (**Figure 126**).

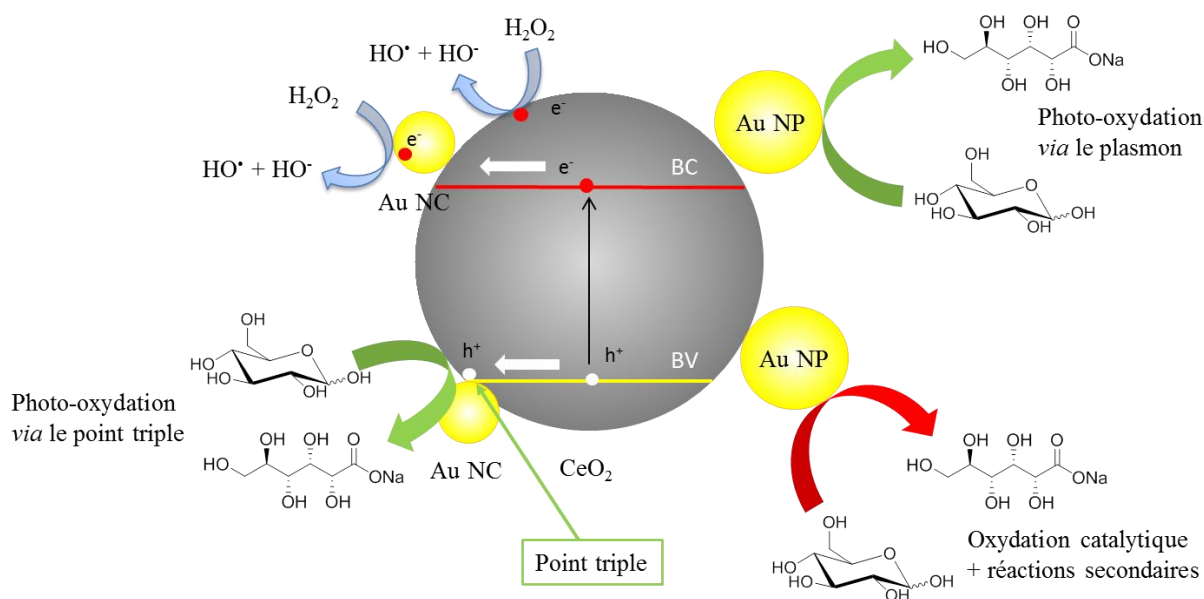


Figure 126 - Proposition d'un mécanisme de photo-oxydation du glucose libre à la surface de Au/CeO₂-Ph sous illumination standardisée (A.M. 1,5G).

Par ailleurs, des alternatives à CeO₂ ont été proposées afin de modifier la sélectivité de la réaction de photo-oxydation en modulant le pouvoir oxydant de la bande de valence du semi-conducteur. Utilisés seul, Fe₃O₄, Fe₃O₄/CeO₂, BiOCl ou g-C₃N₄ ne conduisent pas à la photo-oxydation du glucose en gluconate de sodium et après le dépôt d'or non plus. La raison principale est que lorsque la nature du semi-conducteur est modifiée, le dépôt d'or par photoréduction ne conduit pas systématiquement à l'obtention de nanoclusters d'or à la

surface du semi-conducteur. Seul Au/Fe₃O₄/CeO₂ présente de l'or de taille assez réduite pour conduire à une activité photocatalytique pour l'oxydation du glucose. Ces travaux dégagent sans ambiguïté qu'une attention particulière doit être consacrée à la synthèse de nanoclusters d'or de taille maîtrisée à la surface des semi-conducteurs.

La complexité du mécanisme impliqué dans la réaction de photo-oxydation du glucose a été soulignée tout au long de ce manuscrit. Ce travail, à visée exploratoire, a contribué à la clarification d'un mécanisme réactionnel possible. Néanmoins, d'autres expériences seraient nécessaires pour proposer un mécanisme complet. Une perspective importante de ce travail serait d'explorer un peu plus dans le détail la spectroscopie de photoluminescence résolue en temps, en particulier *via* le nouveau montage de TRPL disponible au laboratoire, dans le but d'évaluer la vitesse du transfert de charge entre l'or et le CeO₂ mais également vis-à-vis du glucose. Ce montage est équipé d'une caméra Streak de résolution 1 ps et d'un laser accordable fs 80 MHz du type ytterbium. Dans l'hypothèse où les phénomènes impliqués seraient plus rapides que la picoseconde, d'autres possibilités existent notamment par des techniques d'up-conversion, dont la résolution temporelle peut descendre à une centaine de femtosecondes.

Dans une seconde perspective à ce travail, une attention particulière doit être consacrée aux analyses électroniques du photocatalyseur. En particulier, ce travail ne permet pas d'éclaircir suffisamment bien le(s) degré(s) d'oxydation de l'or selon les méthodes de préparation et selon l'avancement de la réaction. Ce point est pris au sérieux. Des doutes sont émis sur la stabilité du degré d'oxydation des nanoclusters d'or sous ultra-haut vide. Nous sommes actuellement en discussion avec l'UCCS de Lille pour obtenir un temps d'expérience sur un NAP-XPS qui présente l'avantage de pouvoir réaliser des mesures XPS dans des conditions quasi-ambiantes et potentiellement *in situ* dans le milieu. Ces analyses donneraient accès à l'évolution du degré d'oxydation des nanoclusters d'or au cours du processus photocatalytique et permettraient, le cas échéant, de corrélérer l'évolution du rapport Au⁺/Au⁰ avec l'activité photocatalytique du matériau. A savoir que des analyses avaient été faites en amont de mon travail de thèse et qui avaient montrées que le degré d'oxydation de l'or obtenu par dépôt-précipitation évoluait d'un rapport Au⁺/Au⁰ de 15/85 à 0/100 après 5 cycles de réactions photocatalytiques. Les interactions entre les réactifs et le photocatalyseur pourraient, quant à elles, être suivies de manière *ex situ* et *in situ* grâce à la diffusion Raman permettant l'identification de la structure de la molécule adsorbée à la surface de l'or. Il serait alors possible d'évaluer avec plus de précision le mécanisme opérant en solution aux abords du photocatalyseur.

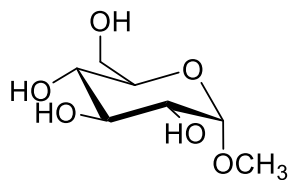
Enfin, il existe probablement des paramètres optimaux de taille et de degré d'oxydation de nanocluster d'or pour lesquelles l'activité photocatalytique serait prépondérante. Il est nécessaire d'étudier plus en détails ces paramètres afin d'obtenir un matériau dont l'activité photocatalytique pour la réaction de photo-oxydation du glucose serait exacerbée. En ce qui concerne la stabilité du photocatalyseur dans le temps, une parade à la réorganisation des nanoclusters d'or pour former des agrégats doit être trouvée. Une stratégie possible est l'immobilisation de ces derniers sur la surface de CeO₂ par exemple *via* des

groupements thiols connus pour interagir fortement avec l'or d'un côté et les oxydes de l'autre. Des travaux seront nécessaires pour obtenir les meilleures conditions et également choisir le meilleur bras espaceur afin d'assurer un transfert électronique suffisamment efficace entre le semi-conducteur et l'or.

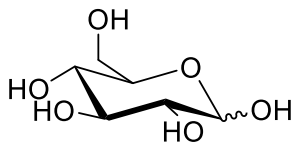
Le développement de nouveaux matériaux efficaces pour la photo-oxydation du glucose en position C-6 est très intéressant dans la mesure où ils donnent accès à des molécules à haute valeur ajoutée (uronates, aldarates etc.). Notre étude a démontré que l'obtention de matériaux photo-actifs n'était pas aisée et que, outre l'obtention de nanoclusters d'or à la surface des semi-conducteurs, une attention particulière devait être apportée au positionnement de la bande de valence par rapport au potentiel d'oxydation de la position C-6 du glucose. Des calculs *ab initio* par DFT sont actuellement en cours dans le but de sélectionner un semi-conducteur potentiellement capable d'oxyder la position C-6 et ainsi pouvoir orienter le développement d'une méthodologie pour le dépôt de nanoclusters d'or sur ce matériau.

Enfin, ces travaux permettent d'envisager la conception de procédures visant à inclure des groupements d'intérêt dans la structure du sucre afin d'avoir accès à d'autres molécules à haute valeur ajoutée. Ce travail s'inscrit dans la thèse de Lucie Quéhon issue du projet ANR JCJC CARBOPHOTON obtenu en 2019 par Gwladys Pourceau dont l'objectif est le développement de réactions d'oxydation/estérification et d'oxydation/amidation one-pot sous illumination standardisée, applicables aux oligosaccharides.

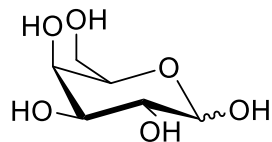
Annexe 1



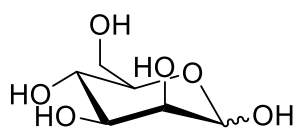
α -D-méthylglucoside



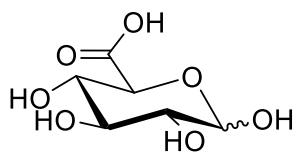
D-glucose



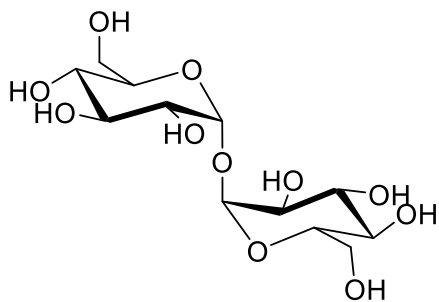
D-galactose



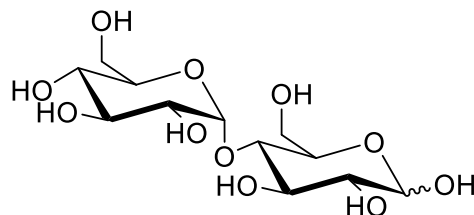
D-mannose



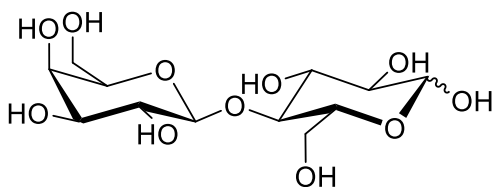
Acide D-glucuronique



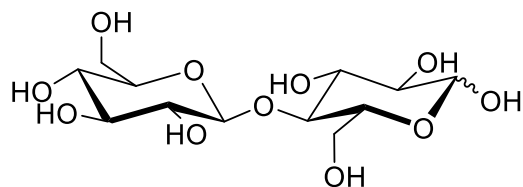
α,α -D-Tréhalose



D-maltose



D-lactose



D-cellobiose

Partie expérimentale

I. Matériel

Les tests photocatalytiques ont été réalisés à l'aide d'une lumière blanche standardisée AMG.1,5G (100 mW/cm²) grâce à un simulateur solaire Oriel LCS-100 (Xenon, classe ABB).

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER 400 MHz possédant une cryosonde. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par millions (ppm). Les constantes de couplage, notées *J*, sont exprimées en Hz. Les analyses sont faites dans le D₂O. Le taux de conversion pour la réaction d'oxydation a été déterminé en comparant l'aire du signal du H₂ de l'aldonate à l'aire des signaux résiduels des H₁ (α et β) du sucre de départ.

La quantité d'or déposée à la surface des différents matériaux a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. Après dissolution du métal dans de l'eau régale (HCl/HNO₃ ; 3:1 v/v), la teneur en métal des catalyseurs a été déterminée avec un spectromètre d'absorption atomique (AAS) Perkin Elmer AAnalyst 300 équipé d'une lampe en or (λ = 242,8 nm, avec une largeur de fente de 0,7 nm).

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'une anti-cathode en cuivre (rayonnement K_α fonctionnant à 40 kV - 40 mA). Les diffractogrammes ont été recueillis sur la gamme de 2θ de 25 à 70° avec un pas de 0,02°.

La surface spécifique des matériaux a été mesurée par adsorption/désorption d'azote. Avant analyse, l'échantillon est dégazé sous vide (1 mm Hg) pendant 3 heures à 150 °C. Par la suite, l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote est mesurée à la température de l'azote liquide par un porosimètre Micrometrics ASAP 2020.

Les images de microscopie électronique en Transmission (MET) ont été prises en mode « bright-field », sur un microscope Philips TECNAI 200F20. Les échantillons ont été préparés en dispersant un peu de solide dans de l'éthanol et en déposant une goutte de la dispersion sur la grille de microscopie en cuivre avec un support en carbone « holey » ou « lacey ». La grille est laissée sécher 15 heures avant analyse.

Les analyses par RPE ont été réalisées grâce à un spectromètre Bruker (Elexsys E500) en bande X fonctionnant en ondes continues (CW) à une fréquence fixe de 9,87 GHz. La technique du « spin-trapping » est utilisée pour la détection des espèces radicalaires en solution. Les piègeurs de radicaux utilisés sont le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide ; 2 mol/L) utilisé pour la détection des radicaux oxygénés et le PBN (N-tert-butyl-α-phenylnitron ; 0,028 mol/L). Les spectres RPE ont été mesurés dans le noir ou sous illumination standardisée A.M. 1,5G, à température ambiante.

Les mesures de masse haute résolution (ESI-HRMS) ont été faites grâce à un spectromètre SYNAPT G2-Si-Q-TOF haute résolution équipé d'une source d'ionisation par électrospray (ESI). L'échantillon analysé (1 μ L) est introduit par injection directe dans la phase mobile (H_2O ; 80 %, méthanol ; 20 %) avec un débit de 0,25 mL/min.

La fluorescence à l'état stationnaire sur poudre a été mesurée grâce à un fluorimètre FLS980 (Edinburgh Instruments) équipé d'un double monochromateur d'excitation et d'émission. Cet appareil est équipé d'une diode laser 80 ps et d'un détecteur MCP-PMT refroidi qui permet la mesure des déclins de fluorescence. Dans notre cas, la longueur d'onde d'excitation est fixée à 375 nm.

Les mesures de réflexion diffuse ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis-NIR Agilent Cary5000 (175 – 3300 nm) équipé d'une sphère d'intégration interne DRA-900 en position « D ». Dans notre cas, les mesures de la valeur de bande interdite ont été réalisées par le biais de pastilles de KBr contenant 2% en masse de matériau.

II. Méthodes de synthèse

Les produits chimiques (D-glucose, NaOH, CeO_2 < 50 nm, $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$, (ACS, 99,99%, Au 49,0% min), H_2O_2 (ACS, solution à 30 % en masse, non stabilisé) ont été commandé chez Sigma-Aldrich, Acros ou Alfa Aesar. Ils ont été utilisés tels que reçu, sans purification complémentaire.

1. Synthèse de Au/ CeO_2 par dépôt-précipitation

Le CeO_2 (1 g ; 5,8 mmol) est dispersé dans 50 mL d'eau ultra-pure. Le pH est ajusté à 9 à l'aide d'une solution de NaOH (0,1 mol/L). Le mélange est porté à 70°C. En parallèle, le $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ (20 mg ; 5 mmol) est dissout dans 50 mL d'eau ultra-pure. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la dispersion précédente. Le pH est à nouveau ajusté à 9 avec la solution de NaOH (0,1 mol/L), puis le mélange est agité vigoureusement, à 70°C pendant 2 heures. Le mélange est refroidi naturellement jusqu'à température ambiante. Le solide est filtré sur une membrane en nylon (0,25 μ m) et lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à disparition complète des ions chlorures. Le solide est séché sous vide à 100°C pendant une nuit puis calciné pendant 3 heures à 300°C. Le solide obtenu est violet/bleu. Il est caractérisé par MET, AAS, DRX, porosimétrie et spectroscopie UV-visible.

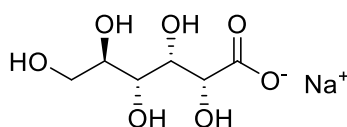
2. Synthèse de Au/ CeO_2 par photoréduction

Le CeO_2 (200 mg ; 1,2 mmol) est dispersé dans 10 mL de d'eau ultra-pure dans une cellule double paroi en quartz thermostatée à 25 °C et le milieu est mis sous argon. L'atmosphère inerte et le contrôle de la température sont maintenus pendant le processus de photoréduction. Le $H AuCl_4$ (23,6 mg ; 0,059 mmol) est dissout dans 3 mL d'eau ultra-pure pour obtenir une solution à 0,02 mol/L. Un volume de 267 μ L de cette solution est introduit goutte à goutte dans le milieu de telle sorte que la quantité d'or déposée corresponde à 5 % en

masse. Le milieu est ensuite illuminé pendant 6 heures sous lumière blanche standardisée (A.M. 1,5G). Le solide est ensuite filtré (filtre nylon ; 0,25 μm), lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à disparition des chlorures et séché 60 heures à 37°C. Le solide obtenu est de couleur jaune. Il est caractérisé par MET, AAS, DRX, porosimétrie et spectroscopie UV-visible.

3. Photo-oxydation du glucose

Le D-glucose (250 mg ; 1,38 mmol ; 1 eq), le NaOH (55,4 mg ; 1,38 mmol ; 1eq) et la catalyseur (2,5 mg) sont placés dans un tube en Pyrex® et dissous dans 5 mL d'eau ultrapure et le milieu est agité jusqu'à dissolution complète du glucose et de la base. Le peroxyde d'hydrogène (0,2 mL ; 1,94 mmol ; 1,4 eq) est alors introduit et le milieu est directement illuminé par une lumière blanche standardisée pour une durée de 10 minutes. Le photocatalyseur est ensuite filtré sur membrane 0,2 μm et le filtrat est lyophilisé. La poudre obtenue après lyophilisation est blanche et elle est analysée par RMN ^1H , ^{13}C et spectrométrie de masse.



Gluconate de sodium

Aspect : Solide blanc

Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$

Masse molaire : 218 g/mol

^1H NMR (400 MHz, D_2O) : δ 4.13 ppm (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, H2), 4.04 ppm (t, $J = 3.7$ Hz, 1H, H3), 3.85 – 3.80 ppm (m, 1H, H6), 3.79 – 3.74 ppm (m, 2H, H4 et H5), 3.69 – 3.63 ppm (m, 1H, H6').

^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) : δ 178.6 ppm (C_1), 74.0 ppm (C_2), 72.5 ppm (C_4), 71.1 ppm (C_5), 70.9 ppm (C_3), 62.6 ppm (C_6).

HRMS (mode négatif ; m/z) : $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 - \text{H}]^-$: 195,0479 pour 195,0501 calculé.

HRMS (mode positif ; m/z) : $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na} + \text{H}]^+$: 219,0465 pour 219,0477 calculé.

Références

1. World Population Growth - Our World in Data. Disponible sur : <https://ourworldindata.org/world-population-growth>. (Consulté le : 24 Août 2021)
2. World Energy Consumption Statistics | Enerdata. Disponible sur : <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>. (Consulté le : 24 Août 2021)
3. Energy Production and Consumption - Our World in Data. Disponible sur : <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>. (Consulté le : 24 Août 2021)
4. The Physical Science Basis Summary for Policymakers Working Group I contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
5. CO₂ emissions - Our World in Data. Disponible sur : <https://ourworldindata.org/co2-emissions>. (Consulté le : 24 Août 2021)
6. Lichtenthaler, F. W. & Peters, S. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry. *Comptes Rendus Chim.* **7**, 65–90 (2004).
7. Clark, J. H. & Deswarte, F. E. I. *Introduction to chemicals from biomass : Second Edition*. (2015).
8. Chatterjee, C., Pong, F. & Sen, A. Chemical conversion pathways for carbohydrates. *Green Chem.* **17**, 40 (2015).
9. Anastas, P. T. & Warner, J. C. Green chemistry : theory and practice. *Oxford Univ. Press* **30**, 135 (1998).
10. Renewable Energy - Our World in Data. Disponible sur : <https://ourworldindata.org/renewable-energy>. (Consulté le : 24 Août 2021)
11. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. & Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **114**, 9919–9986 (2014).
12. Kumaravel, V., Mathew, S., Bartlett, J. & Pillai, S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Appl. Catal. B Environ.* **244**, 1021–1064 (2019).
13. Omri, M., Sauvage, F., Busby, Y., Becuwe, M., Pourceau, G. & Wadouachi, A. Gold Catalysis and Photoactivation: A fast and selective procedure for the oxidation of free sugars. *ACS Catal.* **8**, 1635–1639 (2018).
14. Zhou, B., Song, J., Zhang, Z., Jiang, Z., Zhang, P. & Han, B. Highly selective photocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals to carboxyl compounds over Au/TiO₂. *Green Chem.* **19**, 1075-1081 (2017).
15. Colmenares, J. C., Magdziarz, A. & Bielejewska, A. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. *Bioresour. Technol.* **102**, 11254–11257 (2011).

16. Colmenares, J. C. & Magdziarz, A. Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO₂ photocatalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **366**, 156–162 (2013).
17. Da Vià, L., Recchi, C., Gonzalez-Yañez, E. O., Davies, T. E. & Lopez-Sanchez, J. A. Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **202**, 281–288 (2017).
18. Colinge J.P. & C.A., C. *Physics of semiconductor devices*. (Kluwer Academic Publishers, 2002).
19. Sze, S. M. & Ng, K. K. Physics and properties of semiconductors-A review. *Phys. Semicond. Devices* 5–75 (2006).
20. Ding, C., Shi, J., Wang, Z. & Li, C. Photoelectrocatalytic water splitting: Significance of cocatalysts, electrolyte, and interfaces. *ACS Catal.* **7**, 675–688 (2017).
21. Marcus, Y. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (2014).
22. Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015).
23. Deskins, N. A., Rousseau, R. & Dupuis, M. Defining the role of excess electrons in the surface chemistry of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **114**, 5891–5897 (2010).
24. Martinez, U. & Hammer, B. Adsorption properties versus oxidation states of rutile TiO₂ (110). *J. Chem. Phys.* **134**, 194703 (2011).
25. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* (2003).
26. Stevanovic, A. & Yates, J. T. Electron Hopping through TiO₂ powder: A study by photoluminescence spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24189–24195 (2013).
27. Sell, K., Barke, I., Polei, S., Schumann, C., Von Oeynhausen, V. & Meiwes-Broer, K. H. Surface photovoltage of Ag nanoparticles and Au chains on Si(111). *Phys. Status Solidi Basic Res.* **247**, 1087–1094 (2010).
28. Zhang, Z. & Yates, J. T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev.* **112**, 5520–5551 (2012).
29. Mittal, M., Gupta, A. & Pandey, O. P. Role of oxygen vacancies in Ag/Au doped CeO₂ nanoparticles for fast photocatalysis. *Sol. Energy* **165**, 206–216 (2018).
30. Daghrrir, R., Drogui, P. & Robert, D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 3581–3599 (2013).
31. Wu, W., Jiang, C. & Roy, V. A. L. Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale Rev.* **7**, 38-58 (2015).
32. Kusmierk, E. A CeO₂ semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review. *Catalysts* **10**, 1435 (2020).

33. Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W. N. & Hwang, B. J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* **1**, 243–267 (2016).
34. Ji, P., Zhang, J., Chen, F. & Anpo, M. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO₂ under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **85**, 148–154 (2009).
35. Aslam, M., Qamar, M. T., Tahir Soomro, M., Ismail, Iqbal M. I., Salah, N., Almeelbi, T., Gondal, M. A. & Hameed, A. The effect of sunlight induced surface defects on the photocatalytic activity of nanosized CeO₂ for the degradation of phenol and its derivatives. *Appl. Catal. B Environ.* **180**, 391–402 (2016).
36. Sun, C., Hong Li ab, A. & Chen ab, L. Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8475 (2012).
37. Fu, Q., Weber, A. & Flytzani-Stephanopoulos, M. Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature water-gas shift. *Catal. Lett.* **77**, 87–95 (2001).
38. Jasinski, P., Suzuki, T. & Anderson, H. U. Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **95**, 73–77 (2003).
39. Park, S., Vohs, J. M. & Gorte, R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature* **404**, 265–266 (2000).
40. Morimoto, T., Tomonaga, H. & Mitani, A. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles. *Thin Solid Films* **351**, 61–65 (1999).
41. Liu, X., Zhou, K., Wang, L., Wang, B. & Li, Y. oxygen vacancy clusters promoting reducibility and activity of ceria nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3140–3141 (2009).
42. Della Mea, G. B., Matte, L. P., Thill, A. S., Lobato, F. O., Benvenuti, E. V., Arenas, L. T., Jürgensen, A., Hergenröder, R., Poletto, F. & Bernardi, F. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_{2-x}, 0 < x < 0.5) nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **422**, 1102–1112 (2017).
43. Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X. & Wang, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *J. Memb. Sci.* **472**, 167–184 (2014).
44. Bajorowicz, B., Kobylański, M. P., Malankowska, A., Mazierski, P., Nadolna, J., Pieczyńska, A. & Zaleska-Medynska, A. Application of metal oxide-based photocatalysis. *Metal Oxide-Based Photocatalysis* 211–340 (Elsevier, 2018).
45. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
46. Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z. & Yang, X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Adv. Mater.* **31**, 1901997 (2019).
47. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. *Chem. Rev.* **117**, 11302–11336 (2017).

48. Yamakata, A., Jhon, J., Vequizo, M. & Matsunaga, H. Distinctive behavior of photogenerated electrons and holes in anatase and rutile TiO₂ powders. *J. Phys. Chem.* **119**, 24538–24545 (2015).
49. Wang, D., Zhao, L., Guo, L.-H. & Zhang, H. Online detection of reactive oxygen species in ultraviolet (UV)-irradiated nano-TiO₂ suspensions by continuous flow chemiluminescence. *Anal. Chem.* **86**, 10535–10539 (2014).
50. Diesen, V. & Jonsson, M. Formation of H₂O₂ in TiO₂ photocatalysis of oxygenated and deoxygenated aqueous systems: A probe for photocatalytically produced hydroxyl radicals. *J. Phys. Chem. C* **118**, 10083–10087 (2014).
51. Janczyk, A., Krakowska, E., Stochel, G. & Macyk, W. Singlet oxygen photogeneration at surface modified titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15574–15575 (2006).
52. Carter, E., Carley, A. F. & Murphy, D. M. Evidence for O₂-radical stabilization at surface oxygen vacancies on polycrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **111**, 10630–10638 (2007).
53. Makino, K., Hagiwara, T. & Murakami, A. A mini review: Fundamental aspects of spin trapping with DMPO. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 37*, 657–665 (1991).
54. Yamazakis, I., Piette, L. H. & Grover, T. A. Kinetic studies on spin trapping of superoxide and hydroxyl radicals generated in NADPH-cytochrome P-450 reductase-paraquat systems. Effect of iron chelates. *J. Biol. Chem.* **265**, (1990).
55. Villamena, F. A. & Zweier, J. L. Superoxide radical trapping and spin adduct decay of 5-tert-butoxycarbonyl-5-methyl-1-pyrroline N-oxide (BocMPO): kinetics and theoretical analysis. *J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1340–1344 (2002).
56. Di Credico, B., Bellobono, I. R., D'Arienzo, M., Fumagalli, D., Redaelli, M., Scotti, R. & Morazzoni, F. Efficacy of the reactive oxygen species generated by immobilized TiO₂ in the photocatalytic degradation of diclofenac. *Int. J. Photoenergy* 2015, 1–13 (2015).
57. Saito, H. & Nosaka, Y. Mechanism of singlet oxygen generation in visible-light-induced photocatalysis of gold-nanoparticle-deposited titanium dioxide. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15656–15663 (2014).
58. Kakuma, Y., Nosaka, A. Y. & Nosaka, Y. Difference in TiO₂ photocatalytic mechanism between rutile and anatase studied by the detection of active oxygen and surface species in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18691–18698 (2015).
59. Nakamura, R. & Nakato, Y. Primary intermediates of oxygen photoevolution reaction on TiO₂ (Rutile) particles, revealed by in situ FTIR absorption and photoluminescence measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1290–1298 (2004).
60. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. & Keck, W. M. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995).

61. Knorr, F. J., Mercado, C. C. & McHale, J. L. Trap-state distributions and carrier transport in pure and mixed-phase TiO₂: Influence of contacting solvent and interphasial electron transfer. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12786–12794 (2008).
62. Leytner, S. & Hupp, J. T. Evaluation of the energetics of electron trap states at the nanocrystalline titanium dioxide/aqueous solution interface via time-resolved photoacoustic spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **330**, 231–236 (2000).
63. Park, H., Kim, H.-I., Moon, G.-H. & Choi, W. Photoinduced charge transfer processes in solar photocatalysis based on modified TiO₂. *Energy Environ. Sci* **9**, 411–433 (2016).
64. Colmenares, J. C. & Luque, R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. *Chem. Soc. Rev* **43**, 765–778 (2014).
65. Liyanage, A. D., Perera, S. D., Tan, K., Chabal, Y. & Balkus, K. J. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y-doped CeO₂ nanorods. *ACS Catal.* **4**, 577–584 (2014).
66. Franchi, D. & Amara, Z. applications of sensitized semiconductors as heterogeneous visible-light photocatalysts in organic synthesis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 15405–15429 (2020).
67. Pina, C. Della, Falletta, E. & Rossi, M. Update on selective oxidation using gold. *Chem. Soc. Rev* **41**, 350–369 (2012).
68. Della Pina, C., Falletta, E., Prati, L. & Rossi, M. Selective oxidation using gold. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2077–2095 (2008).
69. Zope, B. N., Hibbitts, D. D., Neurock, M. & Davis, R. J. Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis. *Science.* **330**, 74–78 (2010).
70. Davis, S. E., Zope, B. N. & Davis, R. J. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green Chem.* **14**, 143–147 (2012).
71. Davis, R. J., Davis, S. E. & Ide, M. S. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chem.* **15**, 1–268 (2013).
72. Louis, C. Gold nanoparticles: Recent advances in CO oxidation. Dans *Nanoparticles and Catalysis* 475–503 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008).
73. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.* **16**, 405–408 (1987).
74. Biella, S., Prati, L. & Rossi, M. Selective oxidation of D-Glucose on gold catalyst. *J. Catal.* **206**, 242–247 (2002).
75. Saliger, R., Decker, N. & Prüße, U. D-Glucose oxidation with H₂O₂ on an Au/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **102**, 584–589 (2011).

76. Omri, M., Pourceau, G., Becuwe, M. & Wadouachi, A. Improvement of Gold-Catalyzed Oxidation of Free Carbohydrates to Corresponding Aldonates Using Microwaves. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2432–2438 (2016).
77. Yan, W., Zhang, D., Sun, Y., Zhou, Z., Du, Y., Du, Y., Li, Y., Liu, M., Zhang, Y., Shen, J. & Jin, X. Structural sensitivity of heterogeneous catalysts for sustainable chemical synthesis of gluconic acid from glucose. *Chin. J. Catal.* **41**, 1320–1336 (2020).
78. British Museum - The Lycurgus Cup. Disponible sur : https://research.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=lycurgus+cup&page=1. (Consulté le : 7 Avril 2020)
79. Barber, D. J. & Freestone, I. C. An investigation of the origin of the colour of lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry* **32**, 33–45 (1990).
80. Faraday, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Barkian Lect.* 145–181 (1857).
81. Nair, A. K., Mayeen, A., Shaji, L. K., Kala, M. S., Thomas, S. & Kalarikkal, N. Optical characterization of nanomaterials. in *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies* 269–299 (Elsevier, 2018).
82. Moores, A. & Goettmann, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.* **30**, 1121–1132 (2006).
83. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
84. Haruta, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *J. Catal.* **115**, 301–309 (1989).
85. Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T. & Haruta, M. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catal. Letters* **44**, 83–87 (1997).
86. Haruta, M. Catalysis of Gold Nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* **6**, 102–115 (2002).
87. Chan, S. C. & Barteau, M. A. Preparation of highly uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ supported nanoparticle catalysts by photodeposition. *Langmuir* **21**, 5588–5595 (2005).
88. Wenderich, K. & Mul, G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review. *Chem. Rev.* **116**, 14587–14619 (2016).
89. Murphy, P. J., Stevens, G. & Lagrange, M. S. The effects of temperature and pressure on gold-chloride speciation in hydrothermal fluids: A Raman spectroscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 479–494 (2000).
90. Zanella, R., Delannoy, L. & Louis, C. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A Gen.* **291**, 62–72 (2005).

91. Tsubota, S., Cunningham, D. A. H., Bando, Y. & Haruta, M. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **91**, 227–235 (1995).
92. 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.* **134**, 6309–6315 (2012).
93. Udia, C., Silva, G., 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 886–910 (2011).
94. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L. & Tyuliev, G. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. *J. Mol. Catal. A Chem.* **263**, 32–38 (2007).
95. Wu, J. J. & Tseng, C. H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Appl. Catal. B Environ.* **66**, 51–57 (2006).
96. Wu, M., Chen, W.J., Shen, Y.H., Huang, F.Z., Li, C.H. & Li, S.K. In situ growth of matchlike ZnO/Au plasmonic heterostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting. *ACS appl. Mater. Interfaces* **6**, 15052–15060 (2014).
97. Pluchery, O., Vayron, R. & Van, K.-M. Laboratory experiments for exploring the surface plasmon resonance. *J. Phys* **32**, 585–599 (2011).
98. Gold Nanoparticles for Sensing (I) - EN Nanovex Biotechnologies SL. Disponible sur : <https://www.nanovexbiotech.com/gold-nanoparticle-sensing/>. (Consulté le : 9 Juin 2021)
99. Caucheteur, C. Plasmon de surface : principes physiques et applications. *Tech. l'ingénieur AF* **3 565** (2014).
100. Shang, H., Huang, S., Li, H., Li, M., Zhao, S., Wang, J., Ai, Z. & Zhang, L. Dual-site activation enhanced photocatalytic removal of no with Au/CeO₂. *Chem. Eng. J.* **386**, 1240472 (2020).
101. Jiang, D., Wang, W., Sun, S., Zhang, L. & Zheng, Y. Equilibrating the plasmonic and catalytic roles of metallic nanostructures in photocatalytic oxidation over Au-modified CeO₂. *ACS Catal.* **5**, 613–621 (2015).
102. Choudhury, B. & Choudhury, A. Ce³⁺ and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **131**, 666–671 (2012).
103. Shang, L., Dong, S. & Nienhaus, G. U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: Synthesis and biological applications. *Nano Today* **6**, 401–418 (2011).
104. Hei Yau, S., Varnavski, O. & Goodson Iii, T. An ultrafast look at Au nanoclusters. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1506–1516 (2013).

105. Alvarez, M. M., Khoury, J. T., Schaaff, T. G., Shafigullin, M., Vezmar, I. & Whetten, R. L. Critical sizes in the growth of Au clusters. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 91–98 (1997).
106. Hostetler, M. J., Wingate, J. E., Zhong, C. J., Harris, J. E., Vachet, R. W., Clark, M. R., David L. J., Green, S. J., Stokes, J. J., Wignall, G. D.; Glish, G. L., Porter, M. D., Evans, N. D. & Murray, R. W. Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir* **14**, 17–30 (1998).
107. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J. & Whyman, R. Synthesis of Thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801–802 (1994).
108. Jin, R. Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters. *Nanoscale* **2**, 343–362 (2010).
109. Zheng, J., Nicovich, P. R. & Dickson, R. M. Highly fluorescent noble-metal quantum dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 409–431 (2007).
110. Cui, M., Zhao, Y. & Song, Q. Synthesis, optical properties and applications of ultra-small luminescent gold nanoclusters. *Trends Anal. Chem.* **57**, 73–82 (2014).
111. Yau, S. H., Varnavski, O., Gilbertson, J. D., Chandler, B., Ramakrishna, G. & Goodson Iii, T. Ultrafast optical study of small gold monolayer protected clusters: a closer look at emission. *J. Phys. Chem.* **114**, 15979–15985 (2010).
112. Ragauskas, A. J. *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* **311**, 484–489 (2006).
113. Omri, M., Sauvage, F., Golonu, S., Wadouachi, A. & Pourceau, G. Photocatalyzed Transformation of free carbohydrates. *Catalysts* **8**, 672 (2018).
114. Bhaumik, P. & Dhepe, P. L. Conversion of biomass into sugars. in *RSC Green Chemistry*, 1–53 (Royal Society of Chemistry, 2016).
115. Hayes, D. J. M. Biomass composition and its relevance to biorefining. in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals* 27–65 (Elsevier Inc., 2013).
116. Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem. Soc. Rev* **41**, 1538–1558 (2012).
117. McNeil, B., Archer, D.B., David B., Giavasis, I. & Harvey, L.M. *Microbial production of food ingredients, enzymes, and nutraceuticals.* (2013).
118. Ketchie, W. C., Murayama, M. & Davis, R. J. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts. *Top. Catal.* **44**, 307–317 (2007).
119. Casanova, O., Iborra, S. & Corma, A. Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts. *ChemSusChem* **2**, 1138–1144 (2009).

120. Bond, G. C., Louis, C. & Thompson, D. T. Catalysis by gold - catalysis science series vol.6. in *Imperial College Press* (Imperial College Press, 2006).
121. Mirescu, A., Berndt, H., Martin, A. & Prüße, U. Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **317**, 204-209 (2007).
122. Rautiainen, S., Lehtinen, P., Vehkamäki, M., Niemelä, K., Kemell, M., Heikkilä, M. & Repo, T. Microwave-assisted base-free oxidation of glucose on gold nanoparticle catalysts. *Catal. Commun.* **74**, 115-118 (2016).
123. Lei, W., Zhang, T., Gu, L., Liu, P., Rodriguez, J. J., Liu, G. & Liu, M. Surface-structure sensitivity of CeO₂ nanocrystals in photocatalysis and enhancing the reactivity with nanogold. *ACS Catal.* **5**, 4385-4393 (2015).
124. Li, B., Zhang, B., Nie, S., Shao, L. & Hu, L. Optimization of plasmon-induced photocatalysis in electrospun Au/CeO₂ hybrid nanofibers for selective oxidation of benzyl alcohol. *J. Catal.* **348**, 256-264 (2017).
125. Gellé, A. & Moores, A. Plasmonic nanoparticles: Photocatalysts with a bright future. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **15**, 60-66 (2019).
126. Li, J., Cushing, S.K., Chu, D., Zheng, P., Bright, J., Castle, C., Manivannan, A. & Wu, N. Distinguishing surface effects of gold nanoparticles from plasmonic effect on photoelectrochemical water splitting by hematite. *J. Mater. Res.* **31**, 1608-1615 (2016).
127. Class ABB Small Area Solar Simulator. Disponible sur : <https://www.newport.com/f/small-area-solar-simulators>. (Consulté le : 15 Avril 2021)
128. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. status solidi* **15**, 627-637 (1966).
129. Davis, E. A. & Mott, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag.* **22**, 903-922 (1970).
130. Kubelka, P. & Munk, F. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys.* **12**, 593-601 (1931).
131. Urbach, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
132. Tiwari, S., Bajpai, G., Srivastava, T., Viswakarma, S., Shirage, P., Sen, S. & Biring, S. Effect of strain due to Ni substitution in CeO₂ nanoparticles on optical and mechanical properties. *Scr. Mater.* **129**, 84-87 (2017).
133. Ishida, T., Kinoshita, N., Okatsu, H., Akita, T., Takei, T. & Haruta, M. Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 9265-9268 (2008).
134. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R. & Louis, C. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634-7642 (2002).

135. Thompson, D. New Advances in gold catalysis Part II*. *Gold bulletin*. **32**, 12-19 (1999).
136. Zanella, R. & Louis, C. Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. in *Catalysis Today* **107–108**, 768–777 (Elsevier, 2005).
137. Akita, T., Lu, P., Ichikawa, S., Tanaka, K. & Haruta, M. Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures. *Surf. Interface Anal.* **31**, 73–78 (2001).
138. Schumacher, B., Plzak, V., Kinne, M. & Behm, R. J. Highly active Au/TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability. *Catal. Letters* **89**, 109–114 (2003).
139. Tanaka, A., Hashimoto, K. & Kominami, H. Preparation of Au/CeO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation by green light. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14526-14533 (2012).
140. Human Metabolome Database. Disponible sur : <https://hmdb.ca/>. (Consulté le : 20 Avril 2021)
141. Lee, J., Saha, B. & Vlachos, D. G. Pt catalysts for efficient aerobic oxidation of glucose to glucaric acid in water. *Green Chem.* **18**, 3815–3822 (2016).
142. Zhao, H., Liu, P., Wu, X., Wang, A., Zheng, D., Wang, S., Chen, Z., Larter, S., Li, Y., Su, Bao L., Kibria, M.G. & Hu, J. Plasmon enhanced glucose photoreforming for arabinose and gas fuel co-production over 3DOM TiO₂-Au. *Appl. Catal. B Environ.* **291**, 120055 (2021).
143. Zhou, B., Song, J., Wu, T., Liu, H., Xie, C., Yang, G. & Han, B. Simultaneous and selective transformation of glucose to arabinose and nitrosobenzene to azoxybenzene driven by visible-light. *Green Chem.* **18**, 3852–3857 (2016).
144. Singh, A. K., Singh, S. & Kumar, A. Hydrogen energy future with formic acid: A renewable chemical hydrogen storage system. *Catal. Sci. Technol* **6**, 12–40 (2016).
145. Arjona, N., Trejo, G., Ledesma-GarcíaGarcía, J., Arriaga, L. G. & Guerra-BalcázarBalc, M. An electrokinetic-combined electrochemical study of the glucose electro-oxidation reaction: effect of gold surface energy. *RSC Adv.* **6**, 15630-15638 (2016).
146. Comotti, M., Della Pina, C., Falletta, E. & Rossi, M. Aerobic oxidation of glucose with gold catalyst: Hydrogen peroxide as intermediate and reagent. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 313–316 (2006).
147. Mohammadzadeh, A., Khoshghadam-Pireyousefan, M., Shokrianfard-Ravasjan, B., Azadbeh, M., Rashedi, H., Dibazar, M. & Mostafaei, A. Synergetic photocatalytic effect of high purity ZnO pod shaped nanostructures with H₂O₂ on methylene blue dye degradation. *J. Alloys Compd.* **845**, 156333 (2020).

148. Da Silva, A. C. Almeida, M. R., Rodriguez, M., Machado, A. R. Teixeira de Oliveira, L. C. A. & Pereira, M. C. Improved photocatalytic activity of δ -FeOOH by using H_2O_2 as an electron acceptor. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **332**, 54–59 (2017).
149. Gopi, E., Gravel, E. & Doris, E. Direct aerobic oxidation of alcohols into esters catalyzed by carbon nanotube-gold nanohybrids. *Nanoscale Adv.* **1**, 1181–1185 (2019).
150. Golonu, S., Pourceau, G., Quéhon, L., Wadouachi, A. & Sauvage, F. Insight on the contribution of plasmons to gold-catalyzed solar-driven selective oxidation of glucose under oxygen. *Sol. RRL* **4**, 2000084 (2020).
151. Ae, S. K. K., Dela, A. T., Ae, R., Ae, S. H., Ae, R. M., Werchmeister C. & Claus H. Aerobic oxidation of alcohols over gold catalysts: Role of acid and base. *Catal. Letters* **126**, 213–217 (2008).
152. Xing, S., Li, T., Gao, Y. & Liu, J. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO_2 . *Optik (Stuttg.)* **183**, 266–272 (2019).
153. Cui, Z., Wang, W., Zhao, C., Chen, C., Han, M., Wang, G., Zhang, Y., Zhang, H. & Zhao, H. Spontaneous redox approach to the self-assembly synthesis of Au/ CeO_2 plasmonic photocatalysts with rich oxygen vacancies for selective photocatalytic conversion of alcohols. *ACS appl. Mater. Interfaces* **10**, 31394–31403 (2018).
154. Koda, S., Taguchi, K. & Futamura, K. Effects of frequency and a radical scavenger on ultrasonic degradation of water-soluble polymers. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 276–281 (2011).
155. Von Gunten, U. & Hoigne, J. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol* **28**, 1234–1242 (1994).
156. Fischbacher, A., Von Sonntag, J., Clemens Von Sonntag, & Schmidt, T. C. The $\bullet OH$ radical yield in the $H_2O_2 + O_3$ (Peroxone) reaction. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 9959–9964 (2013).
157. Abad, A., Concepción, P., Corma, A. & García, H. A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 4066–4069 (2005).
158. Davies, N. M. & Jamali, F. Pharmacological protection of NSAID-induced intestinal permeability in the rat: effect of tempo and metronidazole as potential free radical scavengers. *Hum. Experimental Toxicol.* **16**, 345–349 (1997).
159. Arvanitopoulos Labros D, N., Greuel Michael P, N., King Brian M, N., Shim Anne K, N. & Harwood H James, N. ‘Living’ and controlled radical polymerization. *J. Phys. Org. Chem.* **685**, 316–331 (1995).
160. Naik, N. & Braslau, R. Synthesis and applications of optically active nitroxides. *Tetrahedron* **54**, 667–696 (1998).
161. Buettner, G. R. & Oberlby, L. W. The apparent production of superoxide and hydroxyl radicals by hematoporphyrin and light as seen by spin-trapping. *FEBS Lett.* **121**, 161–164 (1980).

162. Das, K. C. & Misra, H. P. Hydroxyl radical scavenging and singlet oxygen quenching properties of polyamines. Dans *Molecular and Cellular Biochemistry* **262**, (Kluwer Academic Publishers, 2004).
163. Smith, W. F. Kinetic Evidence for both quenching and reaction of singlet oxygen with triethylamine in pyridine solution. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 186–190 (1972).
164. Redmond, R. W. & Kochevar, I. E. Spatially resolved cellular responses to singlet oxygen. *Photochem. Photobiol.* **82**, 1178-1186 (2006).
165. Muangrat, R., Onwudili, J. A. & Williams, P. T. Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and H₂O₂. *Bioresour. Technol.* **101**, 6812–6821 (2010).
166. Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C. H., Henry, C. R. & Louis, C. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* **222**, 357–367 (2004).
167. Zwijnenburg, A., Goossens, A., Sloof, W. G., Crajé M.W. J., Van Der Kraan, A. M., Jos De Jongh, L., Makkee, M. & Moulijn, J. A XPS and Mössbauer characterization of Au/TiO₂ propene epoxidation catalysts. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9853–9862 (2002).
168. Horvath, H. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* **110**, 787–799 (2009).
169. Zhou, M., Wei, Z., Qiao, H., Zhu, L., Yang, H. & Xia, T. Particle size and pore structure characterization of silver nanoparticles prepared by confined arc plasma. *J. Nanomater.* **968058** (2009).
170. Rayalu, S. S., Jose, D., Mangrulkar, P. A., Joshi, M., Hippargi, G., Shrestha., K. & Klabunde, K. Photodeposition of AuNPs on metal oxides: Study of SPR effect and photocatalytic activity. *Int. J. Hydrogen Energy* (2014).
171. Jabłoński, A. Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes. *Nature* **131**, 839–840 (1933).
172. Frackowiak, D. The Jablonski diagram. *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.* **2**, 399-408 (1988).
173. Xu, S., Chen, R., Zheng, C. & Huang, W. Excited state modulation for organic afterglow: Materials and applications. *Adv. Mater.* **28**, 9920–9940 (2016).
174. Sun, C., Li, H., Zhang, H., Wang, Z. & Chen, L. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology* **16**, 1454–1463 (2005).
175. Zheng, J., Petty, J. T. & Dickson, R. M. High quantum yield blue emission from water-soluble Au 8 nanodots. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8880-7781 (2003).
176. Kalita, A., Deka, K. & Kalita, M. P. C. On the influence of Raman scattering of water in the photoluminescence measurement of water dispersed ZnO nanocrystals. *Methods Appl. Fluoresc.* **5**, 027001 (2017).

177. Fontmorin, J. M., Burgos Castillo, R. C., Tang, W. Z. & Sillanpää, M. Stability of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction. *Water Res.* **99**, 24–32 (2016).
178. Gong, X. & Teoh, W. Y. Modulating charge transport in semiconductor photocatalysts by spatial deposition of reduced graphene oxide and platinum. *J. Catal.* **332**, 101–111 (2015).
179. Zilberman, G. The adsorption of t-butanol on gold — an electrochemical and electrochemical quartz microbalance study. *J. Electroanal. Chem.* **502**, 100–108 (2001).
180. Suh, M., Bagus, P. S., Pak, S., Rosynek, M. P. & Lunsford, J. H. Reactions of hydroxyl radicals on titania, silica, alumina, and gold surfaces. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2736–2742 (2000).
181. Trogadas, P., Parrondo, J. & Ramani, V. CeO₂ surface oxygen vacancy concentration governs in situ free radical scavenging efficacy in polymer electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5098–5102 (2012).
182. Lawler, R., Cho, J., Chul Ham, H., Ju, H., Woo Lee, S., Young Kim, J., Il Choi, J. & Soon Jang, S. CeO₂ (111) surface with oxygen vacancy for radical scavenging: a density functional theory approach. *J. Phys. Chem* **124**, 20950–20959 (2020).
183. Zhang, L., Kong, G., Meng, Y., Tian, J., Zhang, L., Wan, S., Lin, J. & Wang, Y. Direct coupling of thermo- and photocatalysis for conversion of CO₂–H₂O into fuels. *ChemSusChem* **10**, 4709–4714 (2017).
184. Mateo, D., Cerrillo, J. L., Durini, S. & Gascon, J. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **50**, 2173–2210 (2021).
185. Cai, J., Wang, Y., Zhu, Y., Wu, M., Zhang, H., Li, X., Jiang, Z., Meng, M. In situ formation of disorder-engineered TiO₂ (B)-Anatase heterophase junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 15 (2015).
186. Chen, Z., Ding, Y., Fang, N. & Liu, C. Fabrication and photocatalytic activities of dark brown CeO₂ with a crystalline-core/disordered-shell heterostructure. *Mater. Res. Express* **5**, 065905 (2018).
187. Wahlström, E., Lopez, N., Schaub, R., Thostrup, P., Rønnow, A., Africh, C., Laegsgaard, E., Nørskov, J. K. & Besenbacher, F. Bonding of gold nanoclusters to oxygen vacancies on Rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026101 (2003).
188. Kirschner, K. N. & Woods, R. J. Solvent interactions determine carbohydrate conformation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **98**, 10541–10545 (2001).
189. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F. & Yerushalmi, L. Magnetic fluorinated mesoporous g-C₃N₄ for photocatalytic degradation of amoxicillin: Transformation mechanism and toxicity assessment. *Appl. Catal. B Environ.* **242**, 337–348 (2019).
190. Li, H., Qin, F., Yang, Z., Cui, X., Wang, J., Zhang, L. New reaction pathway induced by plasmon for selective benzyl alcohol oxidation on BiOCl possessing oxygen vacancies. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3513–3521 (2017).

191. Xie, F., Zhang, Y., He, X., Li, H., Qiu, X., Zhou, W., Huo, S. & Tang, Z. First achieving highly selective oxidation of aliphatic alcohols to aldehydes over photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* **6**, 13236–13243 (2018).
192. Deotale, A. J. & Nandedkar, R. V. Correlation between particle size, strain and band gap of iron oxide nanoparticles. *Mater. Today Proc.* **3**, 2069–2076 (2016).
193. Wen, J., Xie, J., Chen, X. & Li, X. A review on g-C₃N₄ -based photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **391**, 72–123 (2017).
194. Kroke, E., Schwarz, M., Horath-Bordon, E., Kroll, P., Noll, B., Norman, A. D. Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures. *New J. Chem.* **26**, 508–512 (2002).
195. El Ghandoor, H., Zidan, H. M., Khalil, M. M. H. & Ismail, M. I. M. synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 5734–5745 (2012).
196. Cui, D., Wang, L., Xu, K., Ren, L., Weng, L., Yu, Y., Du, Y. & Hao, W. Band-gap engineering of BiOCl with oxygen vacancies for efficient photooxidation properties under visible-light irradiation. *J. Mater. Chem. A* **6**, 2193–2199 (2018).
197. Zuluaga, S., Liu, L. H., Shafiq, N., Rupich, S. M., Veyan, J. F., Chabal, Y. J. & Thonhauser, T. Structural band-gap tuning in g-C₃N₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 957–962 (2015).
198. Xue, J., Ma, S., Zhou, Y., Zhang, Z. & He, M. Facile photochemical synthesis of Au/Pt/g-C₃N₄ with plasmon-enhanced photocatalytic activity for antibiotic degradation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9630–9637 (2015).
199. Tian, F., Zhang, Y., Li, G., Liu, Y. & Chen, R. Thickness-tunable solvothermal synthesis of BiOCl nanosheets and their photosensitization catalytic performance. *New J. Chem.* **39**, 1274–1280 (2015).
200. Wu, S., Sun, J., Yang, S. Z., He, Q., Zhang, L. & Sun, L. Evolution of oxyhalide crystals under electron beam irradiation: An in situ method to understand the origin of structural instability. *Inorg. Chem.* **57**, 8988–8993 (2018).
201. Zhu, B., Zhang, J., Jiang, C., Cheng, B. & Yu, J. First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **207**, 27–34 (2017).
202. Fonin, M., Pentcheva, R., Dedkov, Yu S., Sperlich, M., Vyalikh, D. V., Scheffler, M., Rüdiger, U. & Güntherodt, G. Surface electronic structure of the Fe₃O₄ (100): Evidence of a half-metal to metal transition. *Phys. Rev. B* **72**, 104436 (2005).
203. Yang, Z.-M., Huang, G.-F., Huang, W.-Q., Wei, J.-M., Yan, X.-G., Liu, Y.-Y., Jiao, C., Wan, Z. & Pan, A. Novel Ag₃PO₄/CeO₂ composite with high efficiency and stability for photocatalytic applications. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1750-1756 (2014).
204. Yu, W., Xu, D. & Peng, T. Enhanced photocatalytic activity of g-C₃N₄ for selective CO₂ reduction to CH₃OH via facile coupling of ZnO: a direct Z-scheme mechanism. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19936–19947 (2015).

205. Sachtler, W. M. H., Dorgelo, G. J. H. & Holscher, A. A. The work function of gold. *Surf. Sci.* **5**, 221–229 (1966).
206. Zhang, D., Tan, G., Wang, M., Li, B., Dang, M., Wang, Y., Zhang, B., Ren, H. & Xia, A. The formation of direct Z-scheme Ag/BiOCl/AgIO₃ heterojunction and its degradation stability. *Appl. Surf. Sci.* **530**, 147228 (2020).
207. Kong, L., Jiang, Z., Lai, H. H. C., Xiao, T. & Edwards, P. P. Does noble metal modification improve the photocatalytic activity of BiOCl? *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **23**, 286–293 (2013).
208. Chen, F., Liu, H., Bagwasi, S., Shen, X. & Zhang, J. Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **215**, 76–80 (2010).
209. Zhang, C., Liu, L., Cui, X., Zheng, L., Deng, Y. & Shi, F. Chlorine as an indicator in the controllable preparation of active nano-gold catalyst. *Sci. Rep.* **3**, 1503 (2013).

Résumé

Les sucres constituent 75 % de la biomasse végétale. Après modifications, ils peuvent conduire à des molécules à haute valeur ajoutée. Néanmoins, la glycochimie conventionnelle est généralement peu respectueuse des principes de la chimie verte. Dans l'optique de produire des molécules biosourcées, au sein de notre équipe, nous étudions, notamment l'utilisation de catalyseurs sélectifs photo-activables. Les travaux de cette thèse sont axés sur l'étude des mécanismes impliqués dans la réaction de photo-oxydation sélective du glucose sous illumination standardisée (Air Mass 1,5G), à partir de Au/CeO₂. La compréhension de ces mécanismes est indispensable, tant d'un point de vue fondamental que plus appliqué. Le Au/CeO₂ préparé par photoréduction, présente de bonnes propriétés photocatalytiques. Les travaux rapportés montrent qu'il existe une compétition cinétique entre l'activité photocatalytique et l'activité catalytique de Au/CeO₂ dans la réaction de photo-oxydation du glucose. Celle-ci dépend de la taille des nanoclusters d'or et évolue au cours du temps. D'autre part, l'activité photocatalytique est liée à l'activation de la bande interdite de CeO₂. Une étude par RPE montre que les radicaux produits en solution ne sont pas impliqués dans la réaction de photo-oxydation sélective du glucose mais probablement dans une réaction de dégradation secondaire. D'autres photocatalyseurs, tels que Au/g-C₃N₄, Au/TiO₂, Au/BiOCl, Au/Fe₃O₄ ou Au/Fe₃O₄/CeO₂, ont été synthétisés dans le but de modifier la sélectivité de la réaction par modulation du pouvoir oxydant du support. Cette étude, toujours en cours, constitue une première tentative de modification de la sélectivité de la réaction.

Abstract

Carbohydrates share 75 % of the total plant biomass resources. After chemical modifications, high added value molecules can be obtained. Nevertheless, the conventional glycochemistry does not comply completely with the green chemistry principles. With the aim of producing biosourced molecules, one possible approach of integration of photo-activated catalyst to achieve selective transformation of sugars was investigated in my Ph-D. More specifically, my work is focusing on the mechanisms involved in the selective photo-oxidation of glucose under standard white light illumination (Air Mass 1,5G) using Au/CeO₂. A better understanding of the involved mechanisms is an essential unit block to deepen the fundamental knowledge in this rising field. The Au/CeO₂ synthesized by photoreduction exhibits good photocatalytic properties with respect to glucose oxidation. My work highlights the evidence of a kinetic competition between surface-driven catalysis and photocatalytic activity upon glucose photo-oxidation. The experimental results suggest that the size of gold nanoclusters is governing this competition and that the latter is a function of time. Our results support that this photo-oxidation stems from CeO₂ bandgap excitation. ESR highlights the existence of radical species formed in solution, which are rather involved in a glucose degradation reaction than in the selective oxidation. Other photocatalysts such as Au/g-C₃N₄, Au/TiO₂, Au/BiOCl, Au/Fe₃O₄ or Au/Fe₃O₄/CeO₂, were prepared to explore the possibility to modify the reaction selectivity by controlling the oxidation strength of the valence band of the semiconductor. The preliminary results, still in progress, constitute a first attempt to modify the selectivity of the photo-oxidation reaction.