

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :
Seydou Hebié

Études électrochimiques des nanoparticules d'or : corrélation structure/activité

Directeur(s) de Thèse :
Kouakou Boniface Kokoh, Têko Wilhelmin Napporn

Soutenue le 18 novembre 2013 devant le jury

Jury :

Président	Christophe Petit	Professeur des Universités, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
Rapporteur	Mériem Anouti-Benaichouche	Professeur des Universités, Université de Tours
Rapporteur	Hynd Remita	Directrice de recherche, CNRS, Université de Paris-Sud Orsay
Membre	Kouakou Boniface Kokoh	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Têko Wilhelmin Napporn	Chargé de recherche, CNRS, Université de Poitiers
Membre	Jean-Michel Léger	Directeur de recherche, CNRS, Université de Poitiers

Pour citer cette thèse :

Seydou Hebié. *Études électrochimiques des nanoparticules d'or : corrélation structure/activité* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique, analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>



THÈSE

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Environnement - Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par :

Seydou HEBIÉ

Etudes électrochimiques des nanoparticules d'or : corrélation structure / activité

Directeurs de Thèse

K. Boniface KOKOH, Professeur
Têko W. NAPPORN, CR au CNRS

Soutenue le 18 Novembre 2013 devant la Commission d'Examen

JURY

Hynd REMITA	Directrice de Recherche au CNRS, Université Paris-Sud Orsay	Rapporteur
Mériem ANOUTI	Professeure, Université de Tours	Rapporteur
Christophe PETIT	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Président
Jean-Michel LÉGER	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Poitiers	Examineur
K. Boniface KOKOH	Professeur, Examineur Université de Poitiers	Examineur
Têko W. NAPPORN	Chargé de Recherche au CNRS, Université de Poitiers	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (UMR-CNRS 7285), dirigé par M^{me} Sabine Petit.

Je voudrais en premier lieu remercier M^{mes} Hynd REMITA, Directrice de Recherche au CNRS et Mériem ANOUTI, Professeure à l'Université de Tours pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je voudrais également remercier M. Christophe PETIT, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Dans un second temps, je voudrais remercier M. Jean Michel-Léger, ancien directeur du LaCCO pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Un mot très particulier pour mes directeurs de thèse M. Boniface Kokoh et M. Têko Napporn pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois ans tant au niveau humain que scientifique y compris l'année de mon Master. Leur disponibilité, leurs orientations, expériences et leur savoir-faire m'ont été d'un secours inestimable. Qu'ils reçoivent mes considérations distinguées. Ces derniers sont des personnalités exceptionnelles et des modèles exemplaires pour moi, ils sont d'une rigueur irréprochable. Leur caractère humain aura sans doute joué un rôle décisif pour le début de ma carrière professionnelle. Ils m'ont aidé à murir à travers la science et le social.

De « je vais te tirer les oreilles » à « je te tiens », M. Têko Napporn est de loin un directeur de thèse. Il ne fait aucune distinction entre la science et l'humanisme. C'est aussi un éducateur. Permettez-moi de vous considérer comme un tonton plutôt que mon directeur de thèse.

Je remercie M. Gregory Jerkiewicz responsable du laboratoire « Surface and Materials Electrochemistry, and Electrocatalysis » au Canada qui m'a accepté au sein de son laboratoire et m'a enseigné l'étude de la croissance des oxydes. Je remercie l'école doctorale Gay Lussac pour avoir financé mon séjour au Canada.

Je remercie également le CNRS et la Région Poitou-Charentes pour m'avoir octroyé une allocation me permettant ainsi d'effectuer cette thèse durant ces trois ans.

Je remercie M^{me} Claudia Gomes pour son aide précieuse pour les études de IRTF et M^{me} Karine Servat ma co-responsable de mon stage de Master.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les permanents de l'équipe, plus particulièrement à Habrioux Aurélien et Clément Comminges pour les moments d'échanges

scientifiques. Je remercie M. Jean-Christophe Guillon pour sa constante disponibilité à aider les étudiants en termes d'équipements.

Je remercie mes M^{me} Bayo Mabinty et le M. Bayo Karifa, enseignants à l'université de Ouagadougou, qui m'ont tout d'abord initié et qui m'ont ouvert les portes du métier de la recherche. Je ne saurais exprimer tout ce qu'ils ont fait pour moi.

J'adresse mes remerciements à Julie Rousseau et Stéphane du Service de la microscopie et aussi à Claude Rouvier, le souffleur de verre. Je n'oublie pas Michel Chauveau pour m'avoir confectionné des supports d'électrode unique.

Je remercie également Sabrina Biais, secrétaire de l'école doctorale Gay Lussac pour m'avoir rendu beaucoup de services entre autres les impressions, les photocopies et la reliure de mes documents.

Je voudrais dire grand merci à tous les collègues de promotion (Jiwei, Vanessa, Yohan, Joel), les amis que j'ai rencontrés au laboratoire, les « aînés », Patrick, Mario et Pradel et les plus « Jeunes » qui vont rester après mon départ : Thomas, Yaovi « Yaogan », Samuel, Anna et Nihat et à tous les autres que je n'ai pas mentionnés.

Je voudrais également remercier Julia et Nakkiran, des amis du Canada pour leurs aides précieuses durant mon séjour.

Finalement, je voudrais remercier ma famille, spécialement mes parents, ma mère Tené Sontié et mon père Kamon Hebié, mon frère (Fatogoma Hebié), ma sœur (Minata Hetié). Maman, si seulement tu pouvais lire entre ces lignes, tu comprendrais alors combien ton aide m'a apporté.

Tables des Matières

LA LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES	1
INTRODUCTION GENERALE	3
I : NOTIONS, CONCEPTS ET ETAT DE L'ART	7
I.1. L'HISTOIRE DES COLLOÏDES D'OR ET LEUR APPLICATION ANCESTRALE	9
I.2. LES PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES D'OR.....	11
I.2.1. Genèse du spectre d'extinction	12
I.2.2. Résonance plasmon de surface	12
I.2.2.1. La résonance plasmon de surface localisée des particules sphériques.....	14
I.2.2.2. La résonance de plasmon de surface localisée des particules ellipsoïdales	18
I.2.2.3. Effet de la morphologie de la particule sur la bande plasmon	19
I.2.2.4 Effet de la taille de la particule sur la bande plasmon	20
I.3. RELATION ENTRE TAILLE, STRUCTURE, MORPHOLOGIE ET COMPORTEMENT CATALYTIQUE DU MATERIAU	23
I.3.1. Influence de la structure sur la taille	24
I.3.2 Influence de la taille, de la forme sur le volume	26
I.3.3. Interdépendance de la taille et de la surface.....	27
I.3.4. Electrocatalyse et morphologie des nanoparticules	31
I.4 METHODES DE SYNTHESE DES NANOPARTICULES D'OR	33
I.4.1. Approche top-down	33
I.4.1.1. Méthode électrochimique.....	33
I.4.1.2. Ablation laser en phase aqueuse.....	34
I.4.2. Approche bottom-up	36
I.4.2.1. Méthode de Turkevich	36
I.4.2.2. La méthode de Brust	37
I.4.2.3. La méthode de Martin	37
I.4.2.4. Synthèse des nanoparticules sphériques par la méthode Slot	38
I.4.2.5. Méthode par radiolyse et la méthode photochimique.....	38
I.4.2.6. Méthodes de croissance par les germes	40
I.4.2.6.1. Le processus de nucléation et de croissance des nanoparticules	40
I.4.2.6.1.a La nucléation.....	41
I.4.2.6.1.b La croissance des germes	42
I.4.2.6.2. Synthèse des nanobâtonnets d'or par la méthode des germes	44
I.4.2.6.2.a Mécanisme de la croissance des nanobâtonnets d'or en l'absence d'ions d'argent.....	46
I.4.2.6.2.b Synthèse par croissance de germes en présence d'ions d'argent	48
I.4.2.6.3. Croissance des nanocuboïdes d'or en présence de l'ion cuivre (II).....	49
I.5. OXYDATION DU GLUCOSE.....	50
I.6. OXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE.....	53
I.7. CROISSANCE DES OXYDES SUR DES ELECTRODES D'OR PAR POLARISATION ANODIQUE.....	55
I.7. CONCLUSION	58
II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	60

I.1. NETTOYAGE DE LA VERRERIE	62
II.2. PURETES DES COMPOSES CHIMIQUES UTILISES ET LEURS FOURNISSEURS	63
II.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	63
II.4. MESURES DE SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE	65
II.4.1. Principe	65
II.4.2. Méthode	65
II.5. PRINCIPE DE BASE DE LA DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	67
II.5.1. Le diamètre hydrodynamique	68
II.5.2. Stabilité des suspensions colloïdales d'or	69
II.5.2.1 Définition du potentiel zêta	70
II.5.2.2. Principe de mesure du potentiel zêta	71
II.5.2.3. Méthode de mesure	72
II.6. METHODES ET CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	73
II.6.1. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel	73
II.6.1.1. Principe	73
II.6.1.2. Matériels et méthodes	73
II.6.1.2.a La cellule électrochimique utilisée	73
II.6.1.2.b Support d'électrode de travail	75
II.6.1.2.c Préparation de l'électrode de travail	76
II.6.1.2.d Procédure de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail	77
II.6.1.2.e Détermination de la surface active des électrodes à base de nanoparticules d'or	78
II.6.2. Caractérisation de la structure de surface des nanoparticules d'or par le dépôt sous potentiel d'adatom de plomb (Pb_{UPD})	79
II.6.2.1. Principe	80
II.6.2.2. Matériels et méthodes	82
II.7. ETUDE DE LA CROISSANCE DES OXYDES PAR POLARISATION ANODIQUE DES ELECTRODES DE $AuNBS$	82
II.8. OXYDATION DU GLUCOSE	83
II.9. OXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE	84
II.10. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE IN-SITU A TRANSFORMEE DE FOURIER	84
II.10.1. Appareillage	85
II.10.2. Cellule électrochimique	86
II.10.3. La méthode SPAIRS	87
III- SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES DES NANOPARTICULES D'OR	89
III.1 SYNTHESE DES NANOPARTICULES D'OR ($AuNPs$)	91
III.1.1. Synthèses des nanoparticules sphériques par la méthode dite de « Slot»	92
III.1.1.1 Mode opératoire et méthode	92
III.1.2. Synthèse des nanoparticules d'or à anisotropie de forme par la méthode dite de germes «seed-mediated»	93
III.1.2.1. Principe général	93
III.1.2.2. La synthèse des nanobâtonnets avec préparation de germes	94

III.1.2.3. Synthèse des nanobâtonnets par des germes générés in situ	95
III.1.2.4. Synthèse des nanobâtonnets en une seule étape.....	96
III.1.2.5. Synthèse des nanoparticules d'or en forme de cube	96
III.1.2.6. Synthèse de nanoparticules d'or de forme polyédrique	97
III.2. PROCEDURE DE SEPARATION ET NETTOYAGE DE NANOPARTICULES PAR CENTRIFUGATION	97
III.3. ETUDE MICROSCOPIQUE DES NANOPARTICULES D'OR	98
III.3.1. Nanobâtonnets d'or (AuNBs).....	99
III.3.2. Nanoparticules d'or de forme sphérique	103
III.3.2.1. Nanosphères d'or synthétisées en présence de CTAB	103
III.3.2.2. Nanosphères d'or synthétisées en présence de l'acide tannique ($M = C_{76}H_{52}O_{46}$) (AuNSs-st et AuNSs-ct)	105
III.3.3. Nanocuboides d'or (AuNCs).....	107
III.3.3 Nanopolyèdres d'or (AuNPoly)	109
III.4. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	109
III.4.1. Etude UV-Visible des solutions de nanobâtonnets d'or.....	110
III.4.2 Etude par UV-Visible des nanoparticules sphériques: effet de la taille	113
III.4.3. Comparaison des spectres UV-Visible des différentes formes de AuNPs	115
III.5. MESURE DE DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DDL).....	115
III.5.1. La taille hydrodynamique et le potentiel zêta des AuNPs en phase aqueuse	115
III.6. CONCLUSION.....	118
IV. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES NANOPARTICULES D'OR	121
IV.1. ETUDE VOLTAMMETRIQUE DES NANOMATERIAUX D'OR EN MILIEU ALCALIN	123
IV.1.1. Voltammogramme d'une électrode d'or polycristalline	123
IV.1.2. Voltammogrammes des nanoparticules d'or en milieu alcalin	125
IV.1.2.1. Voltammogramme du support d'embout de carbone.....	125
IV.1.2.2. Electrode d'or polycristallin et les tensioactifs	126
IV.1.2.3. Etude voltammétrique des nanobâtonnets d'or (AuNBs).....	128
IV.1.2.3.a Cas des nanobâtonnets obtenus par germe, AuNBs-A.....	128
IV.1.2.3.b. Comparaison des trois nanobâtonnets : effet du rapport d'aspect.....	129
IV.1.2.4. Etude voltammétrique des nanosphères d'or (AuNSs).....	130
IV.1.2.4.1. Cas de l'électrode obtenue avec des germes (AuNSs-1).....	130
IV.1.2.4.2. Comparaison des nanosphères d'or	130
IV.1.2.4.3 Etude voltammétrique des nanocubes (AuNCs) et des nanopolyèdres d'or (AuNPoly).....	132
IV.2. ETUDE VOLTAMMETRIQUE DES NANOPARTICULES EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE.....	133
IV.2.1. L'or polycristallin en milieu acide.....	133
IV.2.2. Cas des nanobâtonnets	133
IV.2.3. Cas des nanosphères	134
IV.2.4. Cas des nanopolyèdres.....	135
IV.3. DETERMINATION ELECTROCHIMIQUE DE LA STRUCTURE DE SURFACE DES AUNPS PAR LA TECHNIQUE DE DEPOT SOUS POTENTIEL DE PLOMB (UNDER POTENTIAL DEPOSITION, UPD)	136
IV.3.1. UPD du plomb sur une électrode d'or polycristallin.....	136
IV.3.2. Dépôt sous potentiel de plomb sur les électrodes de nanoparticules d'or	138

IV.3.2.1. Interaction entre le CTAB et les facettes des AuNBs	138
IV.3.2.2. Détermination électrochimique de la structure de surface des différents AuNBs.....	140
IV.3.2.3. Quantification des domaines orientés sur les AuNBs	141
IV.3.3. Détermination de la structure de surface des électrodes des nanosphères	144
IV.3.4. Détermination de la structure de surface des électrodes AuNPoly et AuNCs.....	145
IV.4. CONCLUSION	145
V. ETUDE DE LA CROISSANCE DES OXYDES SUR LES NANOBATONNETS D'OR EN MILIEU ALCALIN	147
V.2. GENERALITES SUR LE PROCESSUS D'ELECTROOXYDATION DE LA SURFACE.....	150
V.2.1. Oxydes de surface: effet de la borne supérieure	150
V.2.2. Processus d'électrooxydation de la surface	152
V.3. INFLUENCE DU POTENTIEL DE POLARISATION, DU TEMPS DE POLARISATION ET DE LA TEMPERATURE SUR LA CROISSANCE DES OXYDES D'OR	154
V.4. INFLUENCE DU POTENTIEL DE POLARISATION SUR LA CROISSANCE DES OXYDES D'OR.....	154
V.5. INFLUENCE DU TEMPS DE POLARISATION SUR LA CROISSANCE DES OXYDES D'OR.....	155
V.6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CROISSANCE DES OXYDES D'OR	156
V.7. INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA DENSITE DE CHARGE DES OXYDES DE SURFACE.....	157
V.8. CINETIQUE DE CROISSANCE DES OXYDES	158
V.8.1. CINETIQUE DE CROISSANCE LOGARITHMIQUE	159
V.8.2 CINETIQUE DE CROISSANCE LOGARITHMIQUE INVERSE	160
V.9 MECANISME DE LA CROISSANCE DES OXYDES D'OR	161
V.10. CONCLUSION.....	166
VI- OXYDATION ELECTROCATALYTIQUE DU GLUCOSE EN MILIEU ALCALIN SUR LES NANOMATERIAUX D'OR.....	170
VI.1. OXYDATION DU GLUCOSE SUR DES ELECTRODES DE NANOBATONNETS D'OR.....	172
VI.1.1. Oxydation du glucose sur des électrodes de l'échantillon AuNBs-A	172
VI.1.2. Effet du rapport d'aspect sur l'activité électrochimique des AuNBs pour l'oxydation du glucose.	173
VI.2. L'OXYDATION DU GLUCOSE SUR LES NANOPARTICULES DE FORME SPHERIQUE.	175
VI.2.1.Effet de la taille des nanosphères sur l'oxydation du glucose.	176
VI.3. L'OXYDATION DU GLUCOSE SUR LES NANOPARTICULES DE FORME POLYEDRIQUE	177
VI.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE PROCESSUS D'ELECTROOXYDATION DU GLUCOSE.....	178
VI.5. EFFET DE LA VITESSE DE VARIATION DE POTENTIEL SUR L'OXYDATION DU GLUCOSE SUR LES NANOMATERIAUX D'OR.....	181
VI.6. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR DE REFLEXION IN SITU A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	184
VI.6.1. L'électrooxydation du glucose sur des électrodes de nanobâtonnets d'or (AuNBs).....	184
VI.6.2. Interprétation des bandes des spectres obtenus	187
VI.6.3. L'électrooxydation du glucose sur des électrodes de nanosphères d'or (AuNSs).....	188
VI.6.4. L'électrooxydation du glucose sur une électrode des nanopolyèdres d'or (AuPoly)	191
VII- OXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE SUR LES NANOMATERIAUX D'OR.....	195

VII.1.L'ELECTROOXYDATION DE L'ACIDE FORMIQUE SUR DES NANOMATERIAUX D'OR EN MILIEU ACIDE.....	197
VII.1.1. Cas de l'électrode d'or massif	197
VII.1.2.Cas des nanobâtonnets d'or	198
VII.1.3. Cas de l'électrode de nanosphères d'or	200
VII.1.4. Cas d'une électrode des nanopolyèdres d'or	201
VII.2. EFFET DE LA TEMPERATURE	202
VII.3. EFFET DE LA VITESSE VARIATION DE POTENTIEL	204
VII.4. CONCLUSION	205
CONCLUSION GENERALE	206

La liste des abréviations et des symboles

Acac	acétylacétone
AuNP(s)	Nanoparticule (s) d'or
AuNB(s)s	Nanobâtonnet (s) d'or
AuNC(s)	Nanoparticule (s) de forme cuboïde
AuNPoly	Nanoparticule de forme polyédrique
AuNS(s)	Nanoparticule (s) de forme sphérique
CTAB	Bromure d'hexadecyltriméthyl-ammonium
e	Charge d'un électron ($-1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
g	accélération de la pesanteur ($9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$)
HAuCl ₄	Acide tétrachloroaurique
K _B	Constante de Boltzmann ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
N _A	Nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
ppm	Partie par million ($1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
S	Siemens $1\text{S} = 1 \Omega^{-1}$
RPS	Résonance plasmon de surface
t _{1/2}	Temps de demi-vie d'une population
MET	Microscopie Electronique en Transmission
UV/Vis	Ultraviolet / visible
Γ	Surface tension ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
ε	Permittivité absolue ε ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)
ε ₀	Permittivité du vide ($8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)
κ	Réciproque de la longueur de Debye (m^{-1})
ρ	Masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
σ	Conductivité électrique ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, l'or a été considéré comme un matériau inerte à l'état massif, mais à l'échelle nanométrique il possède des propriétés très inhabituelles : optiques, électroniques, photoniques, magnétiques et catalytiques. De nombreuses applications découlant de ces propriétés intrinsèques se développent dans des domaines variés tels que la physique, la chimie et la biotechnologie. L'imagerie médicale à partir des photons luminescents, le stockage d'informations, les détecteurs électrochimiques et la thérapie photothermique des cellules cancéreuses sont parmi tant d'autres des exemples notables des applications des nanoparticules d'or (AuNPs) [1-4]. Les propriétés intrinsèques des nanoparticules sont dues à un effet de confinement quantique (la grande réactivité des électrons de surface), à leurs petites tailles, leur architecture géométrique et aussi à leurs structures superficielles [5-9].

En électrocatalyse, ce matériau est un candidat potentiel pour l'oxydation de certains composés organiques comme les saccharides et les alcools dont les applications sont plus précisément dans le développement des systèmes de détection, des capteurs et des biopiles hybrides. Pour une meilleure activité électrocatalytique, ce matériau est aussi utilisé en milieu alcalin.

La littérature mentionne une forte dépendance à la structure superficielle du catalyseur sur la réaction d'électrooxydation de ces composés organiques [10-12]. Les informations structurales fines des nanomatériaux d'or non supportés peuvent être facilement révélées par des méthodes électrochimiques sensibles d'adsorption d'adatoms (par un dépôt sous potentiel) ce qui permet de corréler le comportement électrocatalytique avec l'état de surface. Le travail présenté dans ce manuscrit est une étude fondamentale de l'effet de la structure, de la morphologie et de la taille sur l'activité électrochimique des AuNPs utilisées comme matériau d'électrode. Cette étude passe par la conception et l'optimisation d'électrodes (c'est à dire des échantillons de AuNPs présentant différentes morphologies) dont les interfaces sont le siège de réactions électrochimiques. L'étape de caractérisation physicochimique qui suit leur synthèse est importante pour déterminer leur taille, leur forme ou encore leur structure de surface et leur activité électrochimique.

Le chapitre I introduit divers concepts importants utilisés dans les autres chapitres. Il sera consacré d'une part à la description et à la définition des différents phénomènes physiques découlant de l'interaction entre la lumière et les particules métalliques (AuNPs) puis d'autre part, à dresser un état de l'art indispensable à la compréhension de ce travail.

Dans le chapitre II, une description des différentes techniques expérimentales et des conditions réelles de synthèse des AuNPs par la voie chimique seront présentées. Ainsi, les techniques de caractérisation physicochimiques telles que la spectroscopie UV-visible, la microscopie électronique en transmission (MET), la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS en anglais), la spectroscopie infrarouge in situ à transformée de Fourier et la voltammétrie cyclique seront clairement décrites.

Les propriétés optiques des AuNPs découlent du phénomène de plasmon de surface qui résulte de l'interaction du rayonnement électromagnétique avec les AuNPs. Ainsi les propriétés d'absorption de la lumière par les AuNPs permettent de les caractériser par la technique de spectroscopie UV-visible. La dépendance de la taille et de la forme des AuNPs en milieu aqueux sur les spectres d'absorption UV-visible est montrée dans le chapitre III. Aussi, la stabilité des encres catalytiques par les mesures du potentiel zêta des solutions colloïdales y sont discutées. Enfin, les clichés de MET des échantillons de nanoparticules synthétisés sont présentés dans ce chapitre. L'analyse de ces nano-objets au microscope à haute résolution permet de révéler leur forme et leur nanostructure.

Le chapitre IV présente les interactions entre les AuNPs et leur milieu réactionnel à travers la voltammétrie cyclique (VC) ainsi que l'effet de la température. De plus, les paramètres cinétiques des différentes réactions seront déterminés. Une analyse de la structure de surface des AuNPs sera faite de façon électrochimique par la technique dite de "dépôt sous potentiel" (UPD) de plomb. En effet, le dépôt sous potentiel de plomb permettra non seulement d'accéder aux informations structurales des AuNPs mais aussi de quantifier les proportions des facettes cristallographiques révélées.

Une étude systématique de croissance des couches d'oxyde à la surface des nanobâtonnets (AuNBs) est présentée dans le chapitre V. La cinétique et le mécanisme d'oxydation électrochimique de la surface de ces nanomatériaux seront élucidés.

Le chapitre VI regroupera l'électrooxydation de la molécule de glucose sur les AuNPs ainsi que l'influence de la structure de surface, de la taille et de la morphologie de ces nanoparticules sur cette réaction. De plus, une étude plus approfondie sur les différents nanomatériaux par spectroscopie infra rouge in situ couplée à l'électrochimie en présence du glucose est aussi présentée. Ainsi les intermédiaires réactionnels et les produits formés ont pu être identifiés.

La réactivité électrochimique de la molécule d'acide formique sur les AuNPs en milieu acide sera présentée dans le chapitre VII ainsi que les paramètres cinétiques de l'électrooxydation de cette molécule.

I : Notions, concepts et état de l'art

I.1. L'histoire des colloïdes d'or et leur application ancestrale

Les nanosciences suscitent depuis une trentaine d'années une grande considération au sein de la communauté scientifique. Les propriétés chimiques et physiques des matériaux nanostructurés sont uniques et dans de nombreux cas, elles sont très fascinantes dans cette gamme de taille nanométrique.

Une nanoparticule est un ensemble d'édifices polyatomiques de taille variant entre 1 et 100 nm quelle que soit l'une des trois dimensions (x, y, z). Une solution contenant les nanoparticules est appelée une solution colloïdale. Le terme "solution colloïdale" ou simplement un colloïde a été introduit pour la première fois par Graham (dans la référence [13]).

Du fait de leur très petite taille, leur structure et leur forme, les NPs possèdent des propriétés uniques ou inattendues, différentes de celle du matériau massif. Ces nouvelles propriétés mènent à différentes applications potentielles dans des domaines variés allant de la physique, à la chimie et à la biotechnologie.

L'originalité des AuNPs n'était pas méconnue au moyen-âge par les souffleurs de verre. En effet, ces derniers teintaient les verres en de multiples couleurs en utilisant des AuNPs [14]. Cependant, le phénomène n'était pas expliqué ni bien compris. L'une des pièces révélatrice de ce savoir faire est la coupe Lycurgys, un magnifique objet décoratif romain datant environ du 4^{ème} siècle après Jésus-Christ [15-16]. Il a été également rapporté qu'à cette même époque, l'or sous forme colloïdale est apparu en Egypte et en Chine. En raison de la présence de nanoparticules d'or et d'argent dans le verre de cette tasse, elle apparaît verte lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (à la lumière du jour), tandis qu'elle se colore en « rouge rubis » éclatant lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur [14,16]. Ce changement de coloration suivant le sens de la lumière est dû à un phénomène physique appelé plasmon de surface. Ce phénomène va sera explicité dans le paragraphe I.2.



Lumière du jour

Lumière de l'intérieur

Figure I.1 : La Coupe de Lycurgue au «British Museum», Poterie romaine 400 ans après Jésus-Christ montre bien la couleur rouge de l'or nanométrique. Photographies de la coupe prises avec deux éclairages différents : en réflexion (gauche) et en transmission (droite) [16].

Les solutions d'or jusqu'au moyen-âge servaient aux traitements des maladies à travers leurs pouvoirs curatifs. D'ailleurs, le premier livre sur la solution colloïdale de l'or a été publié par le philosophe et médecin Francisci Antonnii en 1618. Ce livre regorge d'informations sur la préparation des solutions colloïdales d'or et de leurs usages en médecine. Ensuite, il s'est succédé un grand nombre de publications dans le domaine biomédicale. Des exemples sont référencés dans des revues bibliographiques [14,17]. Dans son livre « De Auro » publié en 1685, Andreas Cassius a illustré par des expériences, les merveilleuses propriétés des colloïdes d'or, leur production, les effets de leur forme et la physique qui en découle pour leur utilisation dans les arts [17]. Le violet de Cassius a été utilisé dans la fabrication de porcelaine de Meissen et porcelaine de la famille rose au alentour de 1720 en Chine.



Figure I.2 : Famille Rose, en 1723 [17]

Meissen cruche, en 1740 [17]

Solution de AuNPs de Michael Fa 1850 [18]

Jeremias Benjamin Richters avait suggéré en 1818 que les solutions buvables (qui était la dénomination d'une solution colloïdale à l'époque) de couleur rose ou pourpre contenaient

de l'or dans le plus petit degré de subdivision, alors que les solutions jaunes étaient obtenues lorsque les particules fines étaient agrégées [17].

En 1850, Michael Faraday un des pionniers de la synthèse colloïdale, prépare pour la première fois une solution colloïdale d'or en réduisant le chlorure d'or par le phosphore. Il a reconnu que la couleur rouge de la solution était due à la petite taille des particules [19-20]. Il a étudié ainsi les propriétés optiques des couches minces séchées, préparées à partir des solutions colloïdales et a observé les changements de couleur réversibles des films lors de leur compression mécanique [18].

Peu après, les travaux de Maxwell-Garnett [21] et de Mie [22] ont permis d'interpréter la coloration des verres du moyen-âge par des inclusions métalliques. Les propriétés optiques de petites particules de métaux nobles font apparaître une bande d'extinction (l'extinction est la somme de l'absorption et de la diffusion) dans le domaine du visible. Cette bande d'extinction est due à la résonance de plasmon de surface (RPS), qui correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction sous l'effet d'une onde électromagnétique. La largeur et la position spectrale de la RPS sont régies par les propriétés intrinsèques des particules c'est-à-dire leur composition, leur taille et leur forme mais dépendent aussi de leur environnement local. Cette caractéristique optique des nanoparticules de certains métaux nobles plus particulièrement celles d'or va être abordée dans le paragraphe suivant ainsi que l'influence des grandeurs physiques telles que la forme et la taille sur la RPS des AuNPs.

I.2. Les propriétés optiques des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or ont reçu une attention considérable ces dernières années [13,23-37], en raison de leurs propriétés uniques. Ces propriétés dépendent de la taille et de la forme et sont nettement différentes de celles du matériau massif [13,23,36-37]. Par exemple, une solution colloïdale de particules sphériques d'or de diamètre d'environ 10 nm est de couleur rouge rubis, tandis que l'accroissement de leur taille à près de 100 nm ou un changement dans le rapport d'aspect de nanobâtonnets en dispersion colloïdale donne une couleur bleue. Il faut remarquer que l'or massif est de couleur jaunâtre et la couleur de la solution colloïdale d'or qui dépend de la taille et de la forme des nanoparticules, est simplement une conséquence de la façon dont les nanoparticules interagissent avec la lumière. Les paramètres qui influencent les propriétés optiques seront mis en évidence.

I.2.1. Genèse du spectre d'extinction

L'interaction de la lumière avec la matière contenant des particules implique invariablement les phénomènes de diffusion et d'absorption, toutes deux étant des sources d'atténuation de l'intensité du faisceau qui traverse le milieu [38]. Une dispersion est alors causée par une hétérogénéité dans le système qui pourrait être provoquée simplement par la densité ou les fluctuations de concentration, ou par la présence de particules ou de gouttes de phase dispersée. Pour des particules dispersées dans un fluide, la diffusion par les fluctuations dans les milieux est beaucoup plus faible et peut être alors négligée pour des raisons pratiques. La diffusion est souvent accompagnée par une absorption, par laquelle, selon le matériau en question, certaines fréquences sont absorbées et dissipées, soit sous forme de chaleur ou d'autres processus internes dans les molécules ou dans les particules.

Un faisceau de lumière passant à travers une dispersion colloïdale de nanoparticules de métal sera atténué par un apport combiné de l'absorption et de la diffusion selon l'équation suivante :

$$I(z) = I_0 \exp(-n_0 C_{\text{ext}} z) \quad (\text{I.1})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, $I(z)$ est l'intensité du faisceau après avoir parcourue la longueur du trajet, z est l'intensité à l'intérieur de l'échantillon, n_0 est la densité en nombre de particule, C_{ext} ($C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{dif}}$) est la section transversale d'extinction d'une seule particule et est la somme de sections efficaces de l'absorption et de la diffusion. Le produit $n_0 C_{\text{ext}}$ est souvent considéré comme le coefficient d'extinction γ .

Le spectre d'absorption déterminée par la spectroscopie UV-visible est en fait une mesure de l'atténuation provoquée par une dispersion de nanoparticules d'or, et est donc liée à la section efficace d'absorption. Dans ce qui suit, sera élucidée la relation entre la taille et la forme de nanoparticules d'or aux sections d'extinction, établissant ainsi les bases physiques de leur réponse optique.

I.2.2. Résonance plasmon de surface

Les propriétés optiques des particules de métaux nobles sont originaires des plasmons de surface. Ces phénomènes se produisent lorsque le champ électromagnétique interagit avec les électrons de la bande de conduction et provoque une oscillation collective et cohérente des électrons. En conséquence, une forte bande d'absorption apparaît dans une région du spectre électromagnétique en fonction de la taille de la particule. Les effets de taille intrinsèques sont

dominants pour les particules de petites tailles et la largeur de la bande augmente quand la taille diminue. Il faut noter que l'absorption plasmon est absente pour le matériau massif, pour les atomes isolés ainsi que pour une nanoparticule de taille inférieure à 2 nm [39]. Pour les plus grosses particules, la largeur de la bande plasmon augmente également, en raison des effets de taille extrinsèque. Cette relation entre la largeur des bandes plasmons et le rayon r des particules sera décrite plus en détail dans la sous-section suivante.

Les excitations collectives des matériaux induisent des dipôles électriques ou magnétiques. Ces dipôles peuvent facilement se coupler avec une radiation électromagnétique. Le couplage fort entre ces ondes électromagnétiques et les excitations collectives des matériaux est appelé polariton [40-41]. Pour des films minces, à l'interface entre un métal et un diélectrique, le champ électromagnétique peut également se coupler à des oscillations de plasma d'électrons de conduction créant des polaritons de plasmons de surface. Ces polaritons de plasmons de surface sont dispersifs, propageant les excitations électromagnétiques à l'interface qui sont, évanescentes, confinées dans la direction perpendiculaire. En optique, le polariton décrit le croisement entre le faisceau de lumière et un mode propre au milieu. La résonance photon-matériau change complètement le caractère de la propagation électromagnétique. La résonance est une condition pour laquelle les fréquences et les vecteurs d'onde sont approximativement égaux. En réalité, le couplage est implicite dans les équations de Maxwell et exprimé dans la fonction diélectrique du matériau. Le calcul détaillé et une discussion des applications des polaritons de plasmon de surface est présenté dans le livre de Maier [42].

Lorsqu'un matériau conducteur ou un métal est placé dans un champ électromagnétique oscillant de rayonnement incident, le nuage d'électrons oscille comme illustré sur la Figure 3. Dans le cas d'une nanoparticule, la surface de la particule exerce une force de rappel efficace sur ces électrons (par analogie avec un amortisseur, un oscillateur harmonique forcé). Une résonance peut se produire conduisant à l'amplification du champ à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Cette résonance pour des particules d'or et d'argent se situe dans la région visible du rayonnement électromagnétique qui est responsable de leurs couleurs à la fois en lumière transmise ou réfléchie.

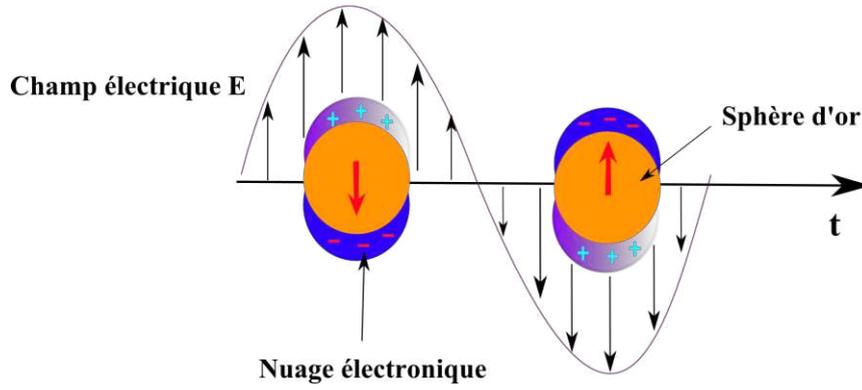


Figure I.3 : Oscillation périodique du nuage électronique de la surface des nanoparticules d'or induite par une radiation incidente. Figure reproduite de la ref. [39].

Gustave Mie [22] a d'abord expliqué ce phénomène de manière théorique en résolvant les équations de Maxwell pour un champ électromagnétique de rayonnement interagissant avec une particule métallique sphérique dans les conditions aux limites appropriées. En utilisant l'électrodynamique, il a appliqué une théorie électromagnétique exacte qui décrit l'extinction (absorption + diffusion) des particules sphériques d'une certaine taille donnée.

I.2.2.1. La résonance plasmon de surface localisée des particules sphériques

Un plasmon de surface localisé est induit par une onde électromagnétique externe. Lorsqu'une nanoparticule métallique interagit avec une radiation électromagnétique incidente, le champ électrique de la radiation provoque la conduction des électrons qui se mettent à osciller collectivement. Dans le modèle du plasma (qui se définit habituellement comme un gaz très ionisé, ou totalement ionisé), les électrons libres dans un métal peuvent être considérés comme un gaz de densité de particule se déplaçant sur le fond fixe de noyaux d'ions positifs. La fonction diélectrique du métal, $\epsilon(\omega)$ est liée à l'indice de réfraction n et le coefficient d'absorption k par les relations suivantes :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{I.2})$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ et } \epsilon_2 = 2 n k \quad (\text{I.3})$$

$$n^2 = \frac{1}{2} \epsilon_1 + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}, \quad \text{où } k = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (\text{I.4})$$

$\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal. Soit ϵ_d la fonction diélectrique du milieu entourant la sphère, une résonance apparaît lorsque $\epsilon_1 = -2\epsilon_d$ (condition de résonance). Elle est appelée la résonance de Mie.

Une description d'un calcul beaucoup plus simple de l'interaction électrostatique entre une particule de taille nanométrique a et un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ tel que $a \ll \lambda$ sera faite dans les paragraphes suivants.

Considérons tout d'abord, une sphère homogène et isotrope avec une fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, de rayon a , placée dans le champ électrique E avec ε_m , la constante diélectrique du milieu. La taille et la forme des NPs étudiées dans cette thèse étant importante, seule la description utilisant les concepts de l'électromagnétisme classique est nécessaire. L'approximation dipolaire électrique ou plus simplement dipolaire qui permet d'approximer les petites tailles par rapport à la longueur d'onde, consiste à considérer un champ électrique incident identique sur les dimensions de la nanoparticule mais oscillant au cours du temps [43]. En réponse à ce champ électrique E , la nanoparticule métallique est donc polarisée.

$$\vec{P} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \vec{E}_0 \quad (\text{I.5})$$

ce qui implique simplement que le champ appliqué présente un moment dipolaire à l'intérieur de la sphère. Cette expression peut encore être réécrite en fonction de la polarisabilité électronique α comme suit :

$$\vec{P} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a \vec{E}_0 \quad (\text{I.6})$$

ce qui implique alors que polarisabilité électronique est :

$$\alpha = 4\pi a^3 \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right] \quad (\text{I.7})$$

où $\varepsilon(\omega)$ et ε_m sont, respectivement, les constantes diélectriques du matériau composant la nanoparticule et de son milieu environnant. D'après Eq (I.5), la fonction diélectrique de l'or est fonction de la fréquence. Il est évident que la polarisabilité présente un caractère résonant lorsque les limites de la polarisabilité sont atteintes. Dans ce cas précis, la condition de résonance est vérifiée lorsque dénominateur $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ est minimum.

Pour les petites ou les faibles variations de $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ c'est-à-dire dans le cas où la partie imaginaire $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]$ est petite devant la partie réelle ou varie faiblement, la condition de résonance se simplifie comme suit :

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (\text{I.8})$$

Cette condition est appelée condition de Fröhlich et le mode associé est appelé le dipôle de plasmon de surface de la nanoparticule. Ce mode dépend de la constante diélectrique du milieu. Ainsi une variation du pic d'absorption d'une nanoparticule métallique entrainera des

variations locales dans le champ de réfraction, et peut être utilisée comme marqueur pour le suivi des changements d'indice de réfraction [44]. Dans le modèle de plasma, lorsque les électrons oscillent sous l'effet d'un champ électromagnétique appliqué, leur mouvement est amorti par l'intermédiaire de collisions qui se produisent à la fréquence de $1/\gamma_d$.

Les constantes diélectriques des matériaux découlent de leurs propriétés électroniques. Dans le cas des métaux nobles comme l'or, la réponse optique provient des électrons de la bande de conduction s-p mais aussi de la contribution de ceux des bandes inférieures comme la bande d. La contribution des électrons de la bande de conduction peut être décrite par un modèle d'électrons libres, appelé modèle de Drude [45]. Ce modèle décrit le mouvement des électrons par un oscillateur harmonique pour lequel la force de rappel est nulle. Ainsi, selon le modèle de Drude, la fonction diélectrique pour les électrons libres du métal dans un champ électrique incident oscillant à la fréquence ω peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_d)} \quad (\text{I.9})$$

où $\omega_p^2 = \frac{n_0 e^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}}$ est la fréquence de plasmon de gaz d'électrons libres, m_{eff} est la masse effective des électrons, e la charge d'un électron, la densité de nombre d'électron et ε_0 est la permittivité du vide.

$\gamma_d = \frac{1}{\tau}$, τ étant le temps de relaxation du gaz d'électrons libres. Les processus de diffusion électron-électron, électron-phonon et des électrons-défauts déterminent la valeur de γ_d , qui est une constante d'amortissement de ces phénomènes de diffusion du matériau massif. Cette grandeur est constante pour les matériaux massifs pour lesquels la fonction diélectrique est aussi constante.

Dans le cas des nanoparticules dont la taille est comparable au libre parcours moyen des électrons, les collisions d'électrons de conduction avec la surface de particules contribuent à la constante d'amortissement $\gamma_d(r)$ suivant l'expression :

$$\gamma_d(r) = \gamma_{d0} + \frac{A v_F}{r} \quad (\text{I.10})$$

où γ_{d0} est la constante d'amortissement du matériau massif, v_F est la vitesse des électrons de conduction au niveau d'énergie de Fermi et A est une constante de diffusion. La dépendance de la taille sur la constante d'amortissement rend invariant la constante diélectrique. Par conséquent la condition de résonance est fonction du rayon r des particules.

Johnson et Christy ont mesurés le constant diélectrique des métaux nobles pour les faibles longueurs d'onde [45-46]. Malgré la confirmation des mesures avec les données théoriques, la reproductibilité des mesures n'est pas garantie en considérant uniquement les électrons de conduction. En effet, la contribution des électrons de cœur doit également être prise en compte. En considérant cette nouvelle contribution la partie imaginaire de la constante diélectrique qui décrit la dissipation de l'énergie dans le métal reste relativement constante. Elle n'est modifiée qu'en dessous d'un seuil donné d'énergie, appelé seuil de transition interbande. Ce seuil est l'énergie minimale nécessaire pour qu'un électron de la bande de valence d soit promu dans la bande de conduction s-p.

En revanche, la partie réelle, reliée à la polarisation des ions constituant le métal, influe sur tout le spectre visible, indépendamment du seuil de transition interbande. La polarisabilité électronique n'est cependant pas une donnée physique facilement mesurable. Néanmoins, elle est reliée à deux processus dont les sections efficaces peuvent être mesurées expérimentalement : l'absorption et la diffusion de la lumière. Il peut être remarqué que la conséquence de cette polarisation résonante accrue est une amélioration de l'efficacité de la diffusion et de l'absorption de la lumière par des nanoparticules métalliques. Cela est évident si l'on examine les sections correspondantes pour la diffusion et l'absorption qui sont les composantes de la section transversale d'extinction (Voir l'Eq. (I.1) où $C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{dif}}$). Les sections efficaces correspondantes s'écrivent [38].

$$C_{\text{dif}} = V^2 \frac{24 \pi^3 \varepsilon_m^2}{\lambda^4} \left[\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2 \varepsilon_m} \right]^2 \quad (\text{I.11})$$

$$C_{\text{abs}} = V \frac{18 \pi \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\text{Im}(\varepsilon(\omega))}{|\varepsilon(\omega) + 2 \varepsilon_m|^2} \quad (\text{I.12})$$

où λ est la longueur d'onde incidente et V le volume de la nanoparticule considérée. Il est très difficile de distinguer les plus petites particules situées au fond des grandes bandes de diffusion de la lumière. Néanmoins, pour les petites particules ($a \ll \lambda$), l'absorbance est de l'ordre du volume (V) et la diffusion du volume au carré V^2 , par conséquent, l'absorbance domine la diffusion; tandis que la diffusion domine pour les particules de plus grandes tailles en raison de sa dépendance avec le carré du volume de la particule. C'est pourquoi, l'extinction mesurée expérimentalement à partir du spectrophotomètre UV-visible sera assimilée au spectre d'absorption. Pour les particules plus sphériques petites que 20 nm, l'expression d'extinction peut être écrite selon l'équation suivante [3,22,47] :

$$C_{\text{ext}} = \frac{24 \pi^2 a^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2 \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{I.13})$$

où C_{ext} est la section transversale d'extinction qui est liée au coefficient d'extinction par la constante diélectrique complexe du métal ε , donnée par l'Eq (I.2) ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$.)

La partie réelle de la constante diélectrique du métal détermine la position et sa partie imaginaire détermine la largeur de bande RPS. La résonance RPS a lieu lorsque $\varepsilon_1(\omega) = -2 \varepsilon_m$. Les nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre présentent une forte bande RPS dans le domaine visible tandis que les autres métaux présentent une large bande et faible dans la région UV [3]. La bande d'absorption est beaucoup plus intense pour les nanoparticules des métaux nobles (en particulier Au et Ag) que les autres métaux. L'intensité de la bande RPS et la longueur d'onde d'absorption dépend des facteurs qui influent sur la densité de la charge de l'électron sur la surface des particules. Ces facteurs sont entre autres la nature du métal, la taille des particules, la forme, la structure, la composition et la constante diélectrique du milieu environnant, comme décrit par la théorie de Mie [22].

I.2.2.2. La résonance de plasmon de surface localisée des particules ellipsoïdales

L'absorption de plasmon de surface est composée de deux bandes correspondant à l'oscillation des électrons libres le long et perpendiculairement à l'axe longitudinal du nanobâtonnet d'or (AuNBs) par exemple [47]. Le mode transversal (la composante transversale) montre une résonance autour de 520 nm tandis que la résonance du mode longitudinal (la composante longitudinale) se produit à une longueur d'onde supérieure qui dépend fortement du rapport d'aspect de la nanobâtonnet. La bande plasmon longitudinale (BPL) se décale vers le rouge lorsque le rapport d'aspect des AuNBs augmente.

Les nanobâtonnets d'or vont être assimilés à des ellipsoïdes afin de pouvoir appliquer la formule de Gans qui est l'extension de la théorie de Mie. La formule de Gans [48] pour les ellipsoïdes allongées et orientées de façon aléatoire dans l'approximation dipolaire peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\gamma}{N_p V} = \frac{2\pi \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_{j=A}^C \frac{(1/P_j^2) \varepsilon^2}{\left[\varepsilon_1 + ((1-P_j)/P_j) \varepsilon_m \right]^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{I.14})$$

où N_p représente la concentration en nombre de particules, V est le volume d'une seule particule, λ la longueur d'onde de la lumière dans le vide, et P_j est un facteur géométrique pour la particule ellipsoïde allongée le long des axes de l'espace.

A partir de ces expressions théoriques de Gans et des constantes diélectriques déterminées par John et Christy [46], Sharma et al. [39] ont calculés théoriquement les spectres d'absorption correspondant aux nanobâtonnets et ont montrés que la résonance transverse varie très peu tandis que la composante longitudinale se décale vers les valeurs de longueur d'onde plus élevées lorsque le rapport d'aspect de la nanobâtonnet augmente [49-51].

Eustis et El-sayed [28] ont montré que le décalage de la BPL vers le rouge obéit à une équation mathématique. Cette équation obtenue à partir de l'ajustement de longueur d'onde maximale en fonction du rapport d'aspect ou rapport de forme en considérant $\epsilon_m = 1,77$ a pour expression :

$$\lambda_{\max} = 96,9 RA + 385 \quad \text{(I.15)}$$

avec $RA = L/d$, où RA est le rapport d'aspect du AuNBs c'est-à-dire le rapport de la longueur (L) du bâtonnet sur son diamètre (d) du cylindre.

I.2.2.3. Effet de la morphologie de la particule sur la bande plasmon

Le mode d'oscillation des électrons de surface d'une particule est propre à sa géométrie. Une particule isotrope comme par exemple une particule sphérique aura un seul mode alors qu'une particule complexe ou anisotrope (par exemple un bâtonnet) aura plus d'un mode de fréquence de résonance. Une particule de forme bâtonnet ou ellipsoïdale, aura deux modes de résonance des électrons. Une composante transversale liée au diamètre et une composante longitudinale liée à la longueur du bâtonnet. Trois principaux modes de résonance ont été identifiés pour les particules en forme de triangle et en forme de plaque [52]. Ces modes de résonance ont été récemment définis comme étant des «plasmons de surface de courte portée stationnaires» [53]. Ainsi, en régulant la morphologie des nanoparticules d'or, il est possible de moduler la fréquence et le mode de RPS des nanoparticules dans un large domaine spectral comme montré sur la figure ci-dessous (Figure I.4). Dans les cas comparatifs présentés dans la littérature, la forme des nanoparticules d'or a un effet plus élevé sur les propriétés optiques que la taille [13,54-55]

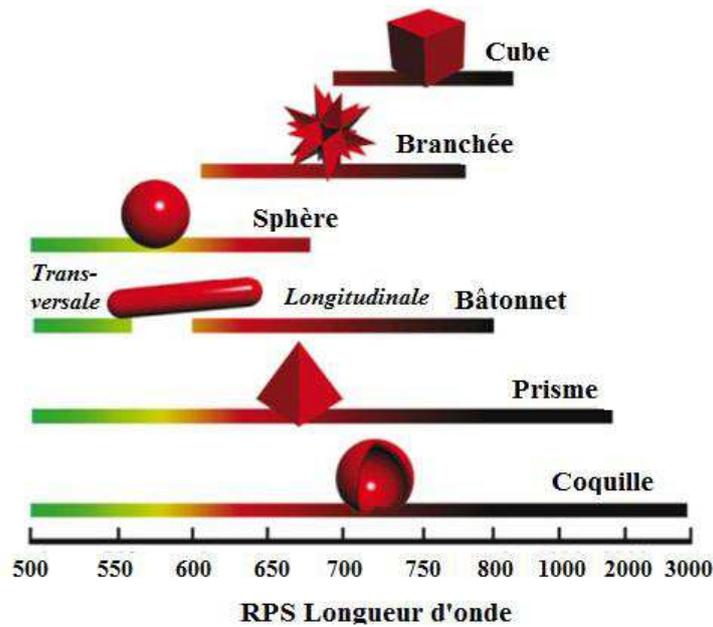


Figure I.4 : Domaines de longueur d'ondes indicatifs de la RPS de nanoparticules en fonction de la forme des nanoparticules d'or. Figure reproduite des ref. [55-56]

I.2.2.4 Effet de la taille de la particule sur la bande plasmon

Pour des solutions contenant des nanoparticules sphériques de tailles différentes mais supérieures à 2 nm, plus le diamètre de la particule est grand, plus la bande de résonance plasmon est décalée vers le rouge et vice-versa [47]. La largeur de la bande de plasmon est un bon indicateur de la dispersion en taille des colloïdes. Plus la largeur à mi-hauteur de la bande plasmon sera étroite, plus la dispersion sera bonne.

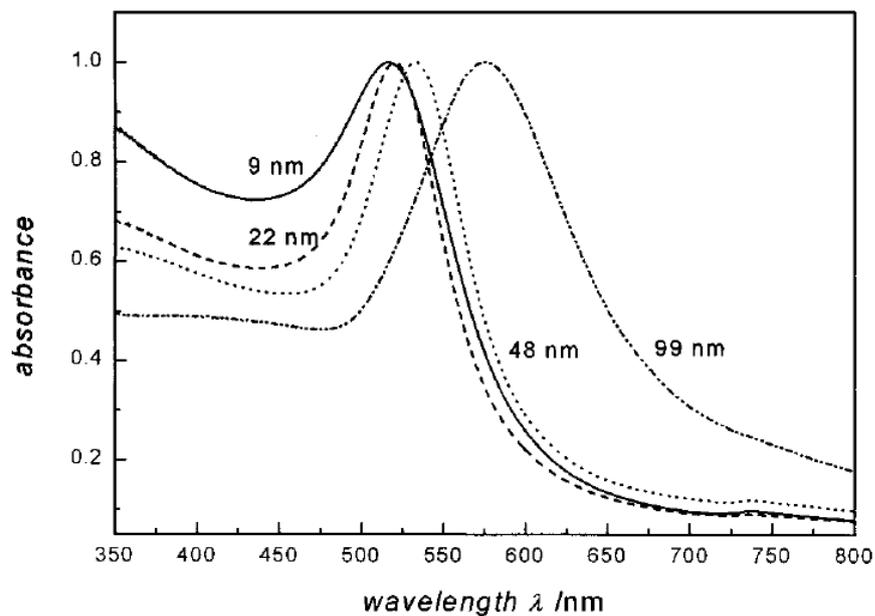
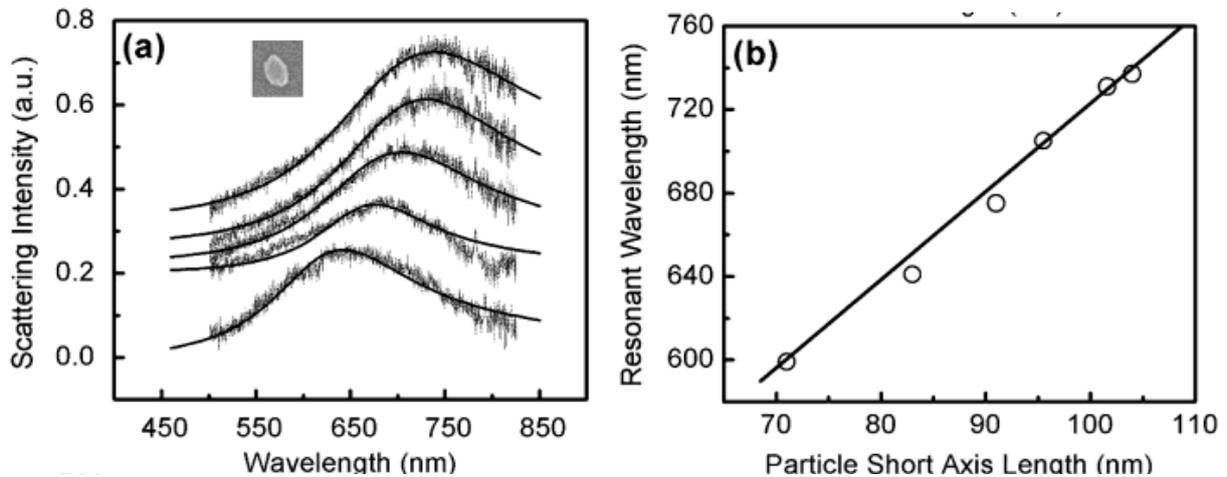


Figure I.5 : Dépendance de la position maximale de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules d'or. Figure reproduite de la ref. [47].

Un autre paramètre important qui détermine la réponse optique d'une solution colloïdale d'or est la distance inter-particules. Su et al. [57] ont déterminé l'influence de ce paramètre par des simulations numériques et par des expériences de couplage entre les paires de particules métalliques elliptiques. Une lumière évanescente produite par un faisceau lumineux subissant une réflexion interne totale (RIT) est utilisée pour exciter les plasmons de particules. Dans leurs expériences, un faisceau incident de lumière émis par une fibre optique multi-mode à partir d'une source de lumière blanche 75-W Xe sur un prisme à angle droit avec un angle résultant au total la réflexion interne. Les échantillons sont situés sur la surface supérieure du prisme, et de l'huile d'adaptation d'indice est utilisée entre le toucher des surfaces du substrat de l'échantillon et le prisme. Ce qui garantit la réduction de toute la lumière parasite de diffusion due aux défauts de surface et des particules de poussière. Ceci conduit à un contraste très élevé en champ sombre. La lumière diffusée par les nanoparticules métalliques est recueillie par un microscope optique avec une distance raisonnable de travail de l'objectif. À ce plan d'image, une petite ouverture est faite pour sélectionner des particules individuelles ou des paires de particules et sert aussi à bloquer la lumière diffusée par les particules et le substrat environnants. La lumière sortant est ensuite reproduit sur la fente d'entrée d'un système de spectromètre à réseau Spex 270M avec un dispositif thermique à couplage de charge refroidi électriquement, détecteur (CCD) (Princeton Instruments). Pour démontrer le contrôle de la longueur d'onde de résonance plasmon de particules individuelles, ils ont fabriqué des nanoparticules d'or bien séparées de différentes tailles. Habituellement, une couche mince de 5 nm de Cr est déposée avant le dépôt afin de promouvoir l'adhérence entre l'or et les substrats de quartz. L'épaisseur verticale des particules est maintenue à 30 nm. Pour étudier les effets de couplage de deux particules sur leur résonance plasmonique commun, des paires de particules avec différentes espacement interparticulaire et tailles ont été préparées. Le but de fabriquer des paires de particules elliptiques inclinées est de voir l'effet de l'angle d'inclinaison des attelages de plasmon. Pour les mesures des deux particules individuelles et les paires de particules, la polarisation de la lumière incidente du champ électrique est choisie parallèlement à l'axe x. Dans le procédé LFE (lithographie par faisceau d'électrons), les particules individuelles ou des paires de particules sont bien séparées les unes des autres et, par conséquent, des effets d'interférence multiparticulaires ou des interactions

dipolaires dites à longue portée sur le spectre mesures sont éliminés.



La Figure I.6 : (a) spectres de diffusion de particules elliptiques de Au avec des axes courts de 84, 91, 96, 102, et 104 nm. Le rapport d'aspect est maintenu à environ 1,55. (b) longueur d'onde de la résonance de plasmon mesurée en fonction de la longueur du petit axe de la particule. Figure reproduite de la ref [57].

La Figure I.6 (a) présente quelques spectres de diffusion mesurée typique de nanoparticules individuelles avec l'axe court variant de 84 à 104 nm et avec un rapport d'aspect d'environ 1,55. En raison de la RIT et de la forte diffusion de la résonance plasmon associée, les nanoparticules individuelles peuvent être facilement identifiées et distinguées de la poussière. Il est clair que le pic de la résonance plasmon est décalé de façon significative vers des valeurs plus grandes lorsque la taille des particules augmente. Un tracé de la longueur d'onde de résonance du pic en fonction la taille des particules indique une bonne relation linéaire (Figure I.6 (b)), en accord avec la théorie de diffusion de Mie. Le décalage de longueur d'onde en fonction de l'espacement de centre à centre entre deux particules de deux tailles différentes. Le déplacement du pic décroît rapidement avec l'augmentation de l'espacement des particules, atteignant zéro quand l'espacement des particules dépasse une certaine distance, ce qui indique la diminution du couplage plasmonique de champ proche entre ces deux particules elliptiques.

Ces auteurs ont également simulé le couplage de plasmon d'autres tailles de particules ayant le même rapport d'aspect. Ils ont observé que les décalages du pic de résonance sont significativement différents pour des particules de tailles différentes. Lorsque le décalage de pic est représenté par rapport à la longueur d'onde, l'écart est pondérée par la longueur de particule de petit axe, l'ensemble des points de données tombent sur une courbe commune (Figure I.7).

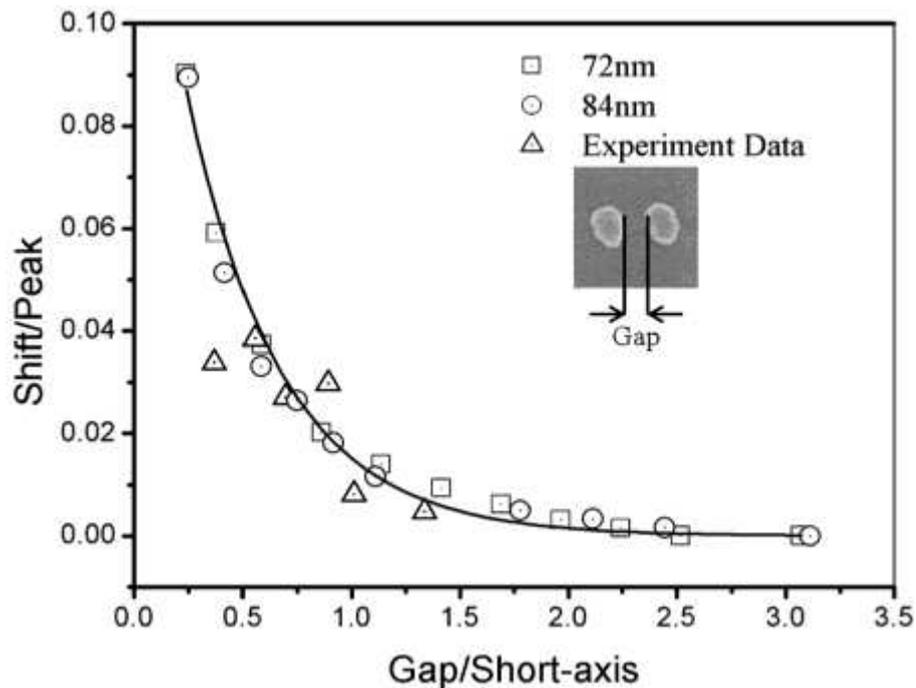


Figure I.7 : Comparaison des simulations par ordinateur et des mesures expérimentaux des changements de longueur d'onde de résonance en fonction de l'écart entre deux particules.

Il peut être observé que lorsque les écarts de particules dépassent environ 2,5 fois le petit axe des particules, le décalage des pics de plasmon tend vers zéro. La résonance plasmon des deux particules de Au sont couplées entre eux par effet tunnel de photons à travers l'espace entre eux. Ces auteurs ont ainsi montré que lorsque deux (ou plus) nanoparticules sont à proximité immédiate l'une de l'autre à moins de 2,5 fois le diamètre des particules, leurs résonances plasmons de surface localisées peuvent se coupler (couplage en champ proche), conduisant à un élargissement et un décalage vers le rouge de la bande plasmon longitudinale (BPL) [57]. Cette propriété peut être exploitée pour comprendre et suivre le processus d'agrégation des solutions colloïdales d'or par des mesures de spectroscopie UV-visible.

I.3. Relation entre taille, structure, morphologie et comportement catalytique du matériau

Depuis le récent regain d'activité dans la synthèse des nanoparticules d'or, les propriétés catalytiques et les applications de ces matériaux ont été mises en évidence par plusieurs investigations [6-9,58-64]. Les propriétés catalytiques inattendues des nanoparticules d'or sont dues en partie à l'effet de surface qui est directement la conséquence de la réduction de la

taille et à un effet d'orientation cristallographique des atomes à la surface induite par la forme de la particule. La morphologie et la structure sont des paramètres interdépendants et presque indissociables.

I.3.1. Influence de la structure sur la taille

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés catalytiques remarquables différentes de celles du matériau massif qui sont souvent attribués à leur taille c'est-à-dire de l'augmentation du rapport surface sur volume (S/V) [5-7,58,65-66]. La Figure I.8 illustre l'augmentation de la surface totale des AuNPs ainsi que leur taille en fonction du nombre d'atome de la nanoparticule [65]. A titre de comparaison, une solution colloïdale d'or contenant des nanoparticules de diamètre de 3 nm (soit environ 1000 atomes/particules) aura une surface totale d'or de 50 m²/g. Alors qu'une solution d'or contenant des nanoparticules d'or de 1 nm de diamètre (soit environ 20 atomes), aura une surface totale de 200 m²/g. Il y a une augmentation de surface d'un facteur quatre. Un aspect intéressant est que la diminution de la taille entraîne également une augmentation du nombre d'atomes de surface [67]. Ainsi, il peut être considéré que tous les atomes qui constituent une particule de 1 nm sont des atomes de surface [67]. Soient N_s le nombre d'atome de surface, N_t le nombre total d'atome, d le diamètre des nanoparticules (en nm) une loi empirique a été établie reliant les trois paramètres selon l'équation :

$$\frac{N_s}{N_t} = \frac{1}{d} \quad \text{(I.16)}$$

A travers ces exemples, il devient aisé de comprendre l'utilité de travailler avec le matériau finement divisé c'est-à-dire le matériau à l'échelle nanométrique.

L'augmentation de la surface induit des modifications des propriétés électroniques et catalytiques du métal. Les modifications liées aux propriétés électroniques, sont dues essentiellement à une très grande réactivité électronique des atomes de surface.

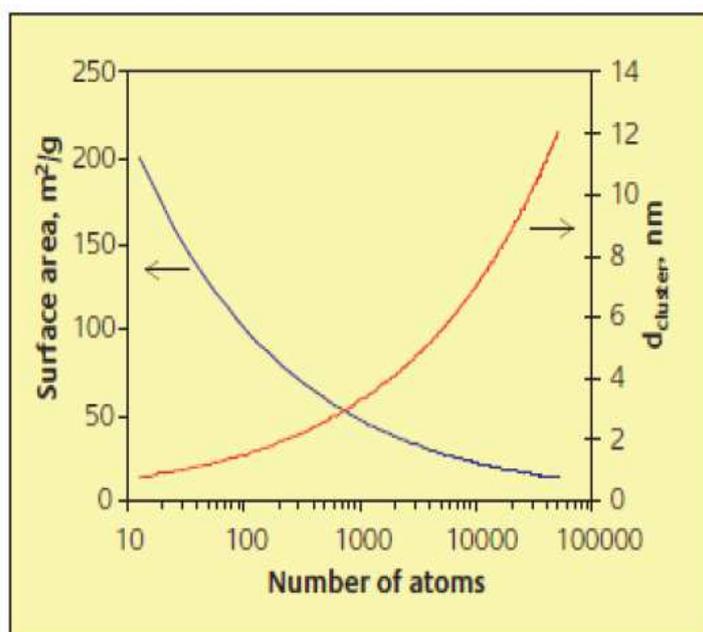


Figure I.8 : Surface totale des nanoparticules d'or sphériques (en bleu) et leur diamètre correspondant (en rouge) en fonction du nombre d'atomes qui les constituent. Figure reproduite de la ref. [65].

En effet, les atomes de surface sont liés à moins d'atomes (très peu de voisins) comparativement aux atomes de cœur, ce qui induit une différence de densité électronique donc une différence de réactivité chimique. Ces effets ont été clairement observés pour l'or. En effet, l'or à l'état massif est très stable et chimiquement quasi-inerte mais à l'état nanométrique, possède des propriétés catalytiques exceptionnelles dues en partie à la grande surface catalytique et à l'effet de confinement quantique [5-9,58,66,68-69]. Cette grande activité de l'or ne peut être seulement liée à l'effet de surface induit par la petite taille du matériau. La grande réactivité des nanoparticules est aussi liée à l'orientation de la structure cristallographique de la surface, donc à la coordination des atomes de surface [6-9,68]. Les nanoparticules de taille comprise entre 2 et 10 nm n'obéissent ni aux lois de chimie quantique, ni aux lois classiques de la physique comme la loi de la gravitation de Newton. En effet, les fortes liaisons chimiques créées entraînent une délocalisation des électrons de valence. Cette délocalisation peut varier avec la taille de la particule, ce qui peut être à l'origine des propriétés chimique et physique exceptionnelles [70]. L'augmentation de la réactivité des matériaux à l'échelle nanométrique est d'ailleurs une de leur propriété spécifique à l'origine de leurs applications en électrocatalyse. Un grand nombre de propriétés physiques (optiques, électroniques, magnétiques....) et chimiques (catalytiques) dépendant de la taille nanométrique des particules est mentionné dans la littérature [13,70-78].

I.3.2 Influence de la taille, de la forme sur le volume

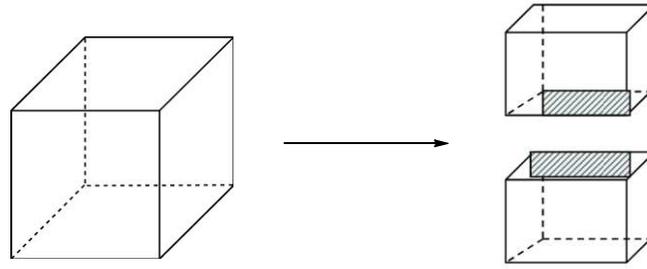
Les atomes qui composent l'intérieur d'une particule encore appelés atomes de cœur sont attirés ou repoussés dans toutes les directions par les autres atomes qui les entourent. Ces interactions stabilisent le système pour atteindre un état d'équilibre. De ce fait, une contraction du paramètre de maille est observée avec la diminution de la taille de la particule [67,79]. Cette contraction du réseau cristallin résulte proprement de la pression exercée vers l'intérieur de la particule par les atomes de cœur. La contraction est proportionnelle à la contrainte de surface et inversement proportionnelle à la taille de la particule [79]. Une des conséquences de ces attractions est la diminution de la distance atome-atome, qui pourrait aussi être à l'origine des propriétés particulières des nanoparticules comparées à celles du matériau massif. A titre d'exemple, la température de fusion de l'or massif de 1336 K chute drastiquement à 800 K pour les nanoparticules de 2,5 nm de taille [70,80].

Les atomes de surface quand à eux, sont attirés par des atomes de cœurs et des atomes d'autres particules isolées. Sur la surface exposée de la particule, les atomes de surface sont dans un état d'énergie plus élevée par rapport aux atomes de cœur. Cet excès d'énergie peut être décrit en termes d'énergie par unité de surface, s'exprimant en J/m^2 ou erg/cm^2 (un erg vaut $1 g \cdot cm^2 \cdot s^{-2}$, c'est-à-dire $10^{-7} J$). Cette grandeur est appelée alors énergie de surface [70,81]. L'existence de l'énergie de surface se manifeste sous la forme de la tension de surface qui peut être réduite en diminuant la zone de contact par une gouttelette de liquide ou un tensioactif.

L'énergie de surface (γ) est l'énergie nécessaire pour créer une unité de « nouvelle » surface (A).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, P, T} \quad (I.17)$$

Considérons une particule cubique scindée en deux parties égales. Les atomes positionnés sur les surfaces créées, ont tendance à se déplacer vers l'intérieur de la particule, car les liaisons sont coupées à la surface. L'énergie nécessaire pour ramener chaque atome à sa position de surface est égale au nombre de liaisons rompues N_b multiplié par la demi force de liaison f .



$$\gamma = \frac{1}{2} N_b f \rho_a \quad (\text{I.18})$$

Où ρ_a est la densité atomique de surface et N_b le nombre d'atomes par unité de surface sur la nouvelle surface.

Les énergies de surface (γ) associées aux différents plans cristallographiques du platine sont décrites ainsi : $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ [82]. Cet ordre justifie pleinement, d'un point de vue thermodynamique, la formation préférentielle de facettes (111) et (100) à la surface de nanoparticules des métaux cristallisant selon un système de type cubique à faces centrées. La forme classique des nanoparticules de platine observées est l'octaèdre tronqué [83]. Les particules adoptant cette forme thermodynamiquement stable montrent en surface des plans de type (111) et (100).

En revanche, la forme géométrique à faible énergie serait la forme sphérique montrant des plans de type (111) [70]. Lorsque la taille des particules devient suffisamment petite (de l'ordre du nanomètre) les particules des métaux solides peuvent changer leur forme extérieure, afin de réduire l'énergie de surface [81]. Les atomes de surface des nanoparticules peuvent acquérir une plus grande mobilité facilitant leur fusion par rapport aux grosses particules solides. Ainsi, l'effet de la morphologie influe sur la tension de surface entraînant ainsi une modification des propriétés physiques comme la chute des températures de fusion avec la diminution de la taille des particules [81].

I.3.3. Interdépendance de la taille et de la surface

L'effet de la taille sur la morphologie des nanoparticules métalliques a été largement discuté dans la littérature [79,84-85]. La forme d'équilibre d'un cristal macroscopique est unique dans les conditions d'équilibre thermodynamique selon le théorème de Wulff [86] décrit par :

$$\frac{\gamma(100)}{\gamma(111)} = \frac{d(100)}{d(111)} \quad (\text{I.9})$$

où $d(hkl)$ représente la distance entre les faces et le centre des nanoparticules et γ l'énergie de surface. Selon cette équation, la forme énergétiquement favorisée du cristal sera celle dont les distances des faces par rapport au centre du cristal sont proportionnelles à l'énergie de surface. Pour un métal tel que l'or de structure cubique à faces centrées, la forme d'équilibre est un octaèdre tronqué qui expose 6 faces carrées de symétrie (100) et 8 faces hexagonales de symétrie (111). Lorsque la taille augmente, les facettes peuvent évoluer et la forme sphérique est favorisée.

De nombreux groupes de recherches [86] ont montré que la construction de Wulff est un outil fiable pour identifier les meilleurs agrégats (clusters) cristallins de taille nanométrique. Dans tous les cas, même les formes optimales de Wulff sont très loin d'être sphériques et sont censés être des clusters. Pour les particules de grandes tailles, Mackay a proposé l'icosaèdre qui porte son nom pour répondre au problème de construction des formes quasi-sphériques [86]. Les clusters icosaédriques sont liés par des facettes (111) très condensées, optimisant ainsi l'énergie de surface. Cependant, ceci est obtenu au détriment d'une contribution de volume, puisque les distances inter-atomiques ne sont pas celles idéales : les liaisons radiales sont compressées, tandis que les liaisons formées entre couche dites intrashells sont détendues.

Les constructions de Wulff, de Mackay et de Doye [86] ont des formes bien déterminées à l'équilibre thermodynamique (température de 0 K). Ces constructions ne sont pas applicables à la synthèse de nanomatériaux du fait des conditions rigoureuses employées (température différentes de la température d'équilibre) et de l'environnement du milieu (l'utilisation d'un agent de surface et de solvant). En effet, les conditions expérimentales de la synthèse de nanomatériaux peuvent modifier considérablement la cinétique de croissance d'une face ou d'une autre par une adsorption sélective de composés organiques sur la dite face [87]. La Figure I.9 montre une représentation graphique des plans cristallins de bas indices de Miller pour les structures cubiques à faces centrées.

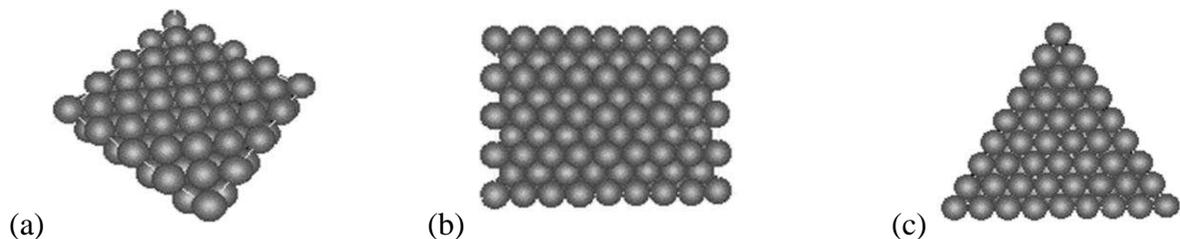


Figure I.9 : Représentation des orientations cristallines de bas indices de Miller pour un composé cfc comme l'or : (a) plan (100), (b) plan (110) et (c) plan (111).

La nature de la structure cristallographique des facettes exposées du matériau joue un rôle très important pour les réactions sensibles à la structure [8-9,60,88-89]. Même si les facteurs électroniques sont dissociables des facteurs géométriques, ils sont tous deux importants pour déterminer la réactivité du matériau. En effet, la structure électronique d'un atome à la surface d'un matériau peut être modifiée par les contraintes, l'alliage à un autre élément et la coordination. Hammer et Norskov [8] ont corrélé la structure électronique des atomes avec leurs propriétés catalytiques. Ils ont conclu que lorsque l'on considère les variations de la réactivité d'un métal ou d'un groupe particulier de métaux, le seul paramètre à prendre en compte est le centre de la bande d. Celui-ci est fortement lié à la fois à la stabilité des atomes et des molécules à la surface et aussi aux états d'énergie de transition pour les processus de surface. En effet, lorsque les atomes des métaux de transition sont faiblement coordonnés ou détendus, ils sont beaucoup plus réactifs que lorsqu'ils sont très coordonnés ou compressés [8].

En réalité une décroissance de la coordinance entraîne une augmentation de l'énergie d'adsorption et de la vitesse de dissociation d'un adsorbat [85]. D'une manière générale, le confinement quantique des électrons fait disparaître la structure électronique en bandes d'énergie au profit de niveaux électroniques discrets et conduit ainsi à des propriétés électroniques et optiques différentes de celles connues pour les matériaux massifs.

Cunningham et al. [6] ont montré que les nanoparticules d'or de taille inférieure à 1 nm peuvent exister sous deux formes cristallographiques : la forme cuboctaèdre et la forme icosaèdre. Ces particules ont montré une activité pour l'oxydation du monoxyde de carbone. M. Haruta [7] a montré que lorsque les nanoparticules d'or de tailles inférieures à 5 nm sont déposées sur certains oxydes métalliques sous forme de particules ultrafines, les sites situés aux extrémités présentent des activités et / ou sélectivités étonnamment élevés pour l'oxydation du CO et des hydrocarbures saturés, des composés organiques halogénés, des amines. La nature catalytique exceptionnelle de l'or supporté peut être expliquée par le fait que l'interface entre l'or et l'oxyde métallique agit comme un site pour activer au moins l'un des réactifs par exemple l'oxygène. Peu après, Britt Hvolbæk et al [9] ont montré par des calculs théoriques que les effets de taille sont essentiellement dus à une proportion non

négligeable de sites de faible coordination à savoir les atomes de coins et d'arêtes. Ces atomes sont particulièrement abondants sur les petites nanoparticules. Ces auteurs ont pu ainsi expliquer l'activité catalytique observée pour des nanoparticules d'or de 3 à 5 nm pour l'oxydation du monoxyde de carbone. La symétrie icosaédrique est la forme la plus active car cette réaction est sensible à la structure du matériau utilisé. L'évolution de la fraction de sites de surface par rapport au nombre d'atomes d'arêtes et de coins, de sites de symétrie avec la taille de particule est illustré sur la Figure I.10 [90].

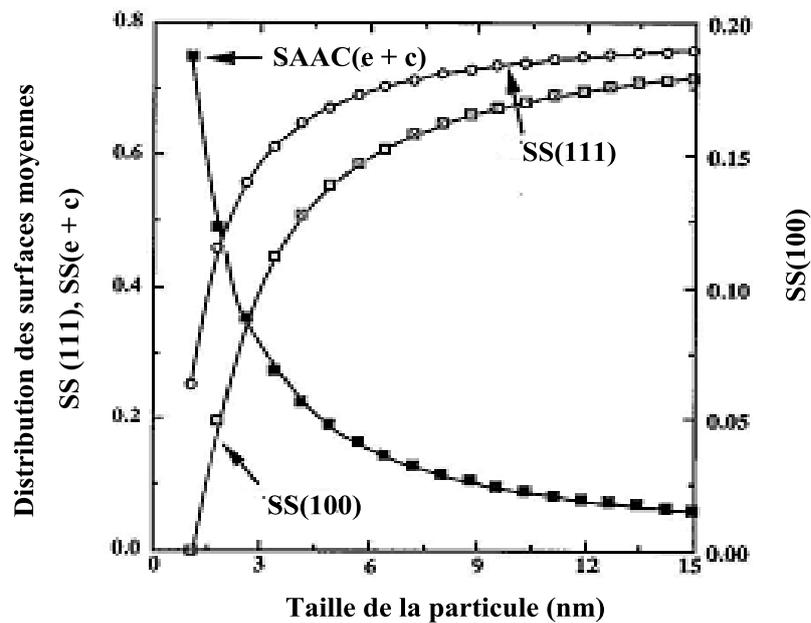


Figure I.10 : Évolution de la fraction de sites de surface, d'atomes d'arêtes et de coins SAAC (e + c), de sites de symétrie(111) (SS(111)) et de sites de symétrie (100) (SS(100)) avec la taille de particule [90].

La forme cinétique d'une particule est définie comme sa forme finale après la synthèse. Cette forme est strictement liée à la cinétique de croissance des différentes facettes. A titre d'exemple si les faces (100) croissent plus lentement que les faces (111), alors la forme finale du cristal sera un cube [91-92]. Il est communément admis que la forme des nanoparticules synthétisées dépend du rapport R de la cinétique de croissance le long de la direction (100) notée (G (100)) sur la cinétique de croissance le long de la direction (111) notée (G (111)) :

$$R = \frac{G(100)}{G(111)} \quad (\text{I.20})$$

Les tétraèdres et les décaèdres qui sont liés par les facettes les plus stables (111) seront formés lorsque R est égal à 1,73 et les cubes parfaits liés par les facettes les moins stables

(100) seront formés lorsque R sera de 0,58. Dans le cas des nanobâtonnets, R est inférieur à 0,58 [91-92]. Lors de la croissance d'une particule, du fait des conditions rigoureuses de synthèse (comme la grande facilité d'adsorption et de désorption d'un agent de surface comme le CTAB, la structuration des germes), la forme cinétique peut présenter des défauts de cristallisation [93]. Ces imperfections structurales ont été examinées par Wang et al. [93] sur les facettes latérales (110) des nanobâtonnets d'or (AuNBs). Toutefois, l'apparition de défauts sur ces surfaces modifie considérablement la réponse électrochimique.

Au vue de la variabilité et de la complexité des objets étudiés, il est très difficile de dissocier l'effet de la taille et celui de la structure cristallographique de surface sur les propriétés des nanoparticules. Dans la littérature, très peu de travaux portent sur les nanoparticules d'or non supportées. Cependant, certains travaux mentionnés dans ce travail, sont focalisés sur les voies de synthèse et les modifications des propriétés catalytiques des nanoparticules en fonction de leur taille. D'une manière générale, l'hétérogénéité des objets étudiés fait que l'effet de taille est mis en avant par de nombreux auteurs pour expliquer l'évolution de la réponse catalytique sur des nanoparticules d'or. Elucider l'effet de forme et de structure sur l'activité électrocatalytique des AuNPs passe systématiquement par une synthèse contrôlée afin d'obtenir des nanoparticules avec des orientations préférentielles de face.

I.3.4. Electrocatalyse et morphologie des nanoparticules

L'action d'un catalyseur consiste à diminuer l'énergie d'activation E_a d'une réaction thermodynamiquement possible (Figure I.11). Ainsi il augmente la vitesse de réaction (ou la sélectivité), c'est une action cinétique.

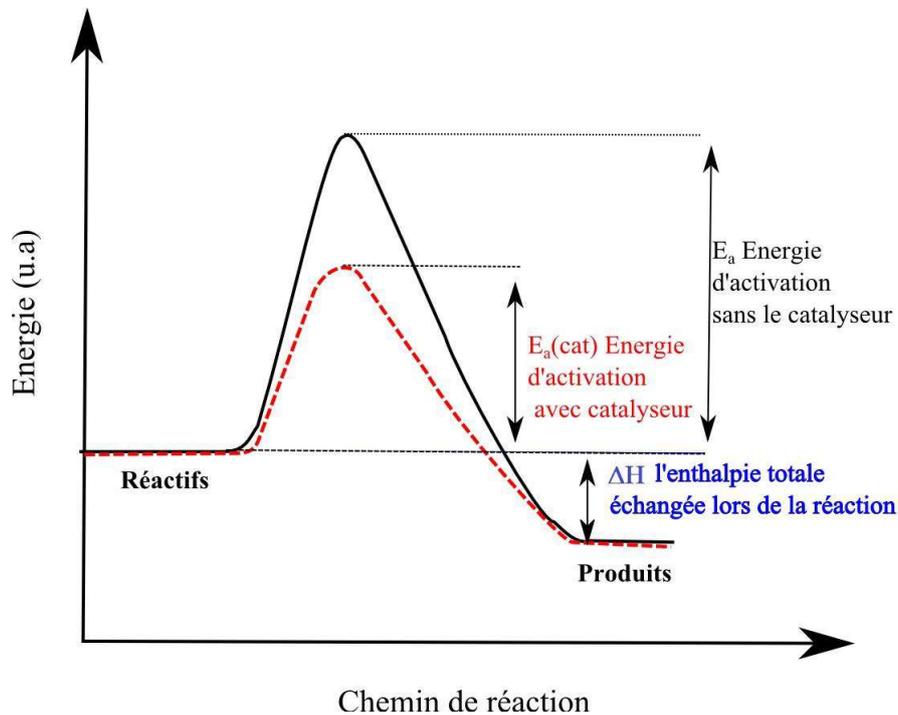


Figure I.11 : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_a sans catalyseur, $E_a(\text{cat})$ en présence d'un catalyseur et ΔH l'enthalpie totale échangée lors de la réaction.

En catalyse hétérogène, le réactif et le catalyseur ne sont pas dans la même phase physique. De ce fait, leur rencontre ne peut donc se faire qu'à l'interface entre les deux phases. La probabilité de rencontre mais aussi la cinétique de la réaction est d'autant plus grande que la surface de contact entre les deux phases est grande. Comme la réaction se passe à la surface du catalyseur, les caractéristiques de celle-ci sont cruciales pour sa réalisation. La forme, la structure et la surface du catalyseur jouent un rôle important. Il apparaît que les atomes de surface n'ont pas la même activité. Certains semblent plus actifs que d'autres. Ce constat a été fait pour la première fois par Taylor [94] en 1926. A ce jour, dans le domaine de la catalyse hétérogène, le concept de « site actif » est couramment utilisé pour distinguer les atomes de surface de leur activité catalytique. Les travaux de Boudart [88-89] ont permis de classer les réactions catalysées en deux groupes : celles sensibles et celles insensibles à la structure du catalyseur. Contrairement aux réactions sensibles à la surface, les réactions insensibles sont indépendantes de la taille et du mode de préparation du catalyseur (particules). En 1974, Manogue et al. [95] ont proposé de regrouper les réactions sensibles à la structure en trois sous catégories. Ainsi, une réaction est dite primaire lorsqu'elle requiert des sites de coordination particulière alors qu'une réaction sera dite secondaire lorsqu'elle est affectée par l'empoisonnement de la surface sur laquelle se déroulent les étapes élémentaires

de la réaction. Enfin, la troisième sous-catégorie de réaction est une réaction qui ne dépend que du nombre exact d'atomes qui constitue le cluster. Ces réactions sont également appelées les réactions principalement sensibles à la taille. Ces concepts de la catalyse hétérogène sont à présent intégrés dans le vocabulaire des électrochimistes pour expliquer les effets de taille et de structure des particules observés en électrocatalyse [80]. En effet, l'électrocatalyse est une catalyse hétérogène par le matériau d'électrode dont la surface est le siège des réactions de transfert de charge qui se passent à l'interface électrode/électrolyte sous l'effet d'un potentiel appliqué. La surface du catalyseur joue alors un rôle très important. Catalyser une réaction par un matériau d'électrode n'implique directement que les atomes de surface de ce matériau. La taille, la forme, la structure ou globalement la morphologie sont des paramètres caractéristiques qui influencent les propriétés électrocatalytiques des nanomatériaux [12,61-62].

De nombreuses méthodes de synthèse permettent la préparation des AuNPs de taille et de forme contrôlées. La compréhension des mécanismes de formation des particules est nécessaire à l'obtention d'échantillons présentant des surfaces désirées avec des tailles et des morphologies bien définies.

I.4 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'or

Les propriétés exacerbées des NPs métalliques sont très fortement influencées par des effets de taille, de forme et de structure, comme montré dans le paragraphe 3. Cette dépendance a motivé le développement d'une pléthore de méthodes de synthèse de AuNPs de taille et de forme diverses et contrôlées. Il existe deux approches : les méthodes « top-down » et les méthodes « bottom-up ». Les méthodes « top-down » permettent de partir du matériau massif puis le réduire en composés de plus en plus fins. Les méthodes « bottom-up » partent plutôt des entités chimiques les plus petits possibles comme les atomes ou les molécules qui s'assemblent pour former progressivement une nanoparticule.

I.4.1. Approche top-down

I.4.1.1. Méthode électrochimique

Les nanoparticules d'or de formes cubique [96], sphérique [97-99] et bâtonnet [98,100-102] ont été synthétisées par la méthode électrochimique en présence des agents de surface de

la famille de CTAB pour les nanoparticules de forme cubique et bâtonnet. L'ion bromure (contre-anion) joue un rôle très crucial. Le remplacement du CTAB par le CTAC conduit à la formation des nanoparticules de forme sphérique alors qu'un mélange de particules de formes bâtonnet et sphérique est obtenu en présence du CTAI [24]. Les nanoparticules de forme sphérique ont été synthétisées en présence du citrate de sodium ou de l'acide tannique. La formation des AuNPs se fait à travers une réaction d'oxydoréduction dans une cellule simple à deux électrodes [102-103]. Une plaque d'or est utilisée comme anode alors que la cathode est constituée d'une plaque de platine. Ces deux électrodes sont immergées dans la cellule électrochimique qui contient une solution aqueuse de CTAB comme l'électrolyte support. Pour la croissance des AuNBs, Yu et al. [102] ont utilisé une solution aqueuse de CTAB. Le $C_{16}TAB$ sert non seulement d'électrolyte support, mais aussi de stabilisant pour les nanoparticules pour empêcher leur surcroissance. Au cours de la synthèse, l'électrode d'or massif est dissoute en ions qui passent en solution. Ces ions sont ensuite réduits à la cathode de platine pour former les AuNPs. La croissance des AuNBs a lieu dans la région interfaciale de la cathode et à l'intérieur de la solution électrolytique. Un courant d'électrolyse de 3 mA est fixé durant tout le processus de croissance. La synthèse est réalisée sous ultrasons et à la température contrôlée de 38 °C. Une petite quantité d'acétone est nécessaire dans la solution électrolytique. Le mécanisme de croissance des AuNBs n'est pas connu à ce jour, cependant, il semblerait que le rôle de l'acétone est de faciliter l'insertion des co-surfactants (le bromure de tétraoctylammonium, C_8TAB) dans les réseaux micellaires de $C_{16}TAB$ et induire la croissance des AuNBs pour former le système Au- $C_{16}TAB$ - TC_8AB . Yu et al. [102] ont ainsi synthétisé des AuNBs avec des rapports d'aspects (le rapport de la longueur sur le diamètre du nanobâtonnet) variant de 1,3 à 5,1 en présence de $C_{10}TAB$.

Dans la procédure de synthèse des AuNCs par la voie électrochimique une quantité appropriée de la poudre de co-surfactant est versée au dessus de la solution et le débit de l'ajout d'acétone est contrôlé [96]. Huang et al. [96] ont préparé des AuNCs d'environ 30 nm de taille.

I.4.1.2. Ablation laser en phase aqueuse

L'ablation laser pulsé dans les liquides est apparue récemment comme un nouvel outil «vert» de synthèse de nanomatériaux colloïdaux et offre une solution au problème de toxicité des solutions des nanoparticules préparées en présence des agents de surface de la famille des CTAB. La méthode par ablation laser est une technique physico-chimique. Elle consiste à

focaliser un faisceau laser pulsé à travers une lentille sur un bloc de métal appelée cible plongée dans un liquide. Le laser va alors ablater la surface du métal en éjectant des particules dans le liquide formant ainsi une solution colloïdale de nanoparticules [104-105]. Dadras et al. [106] ont proposé de combiner l'irradiation laser avec des ultrasons.

Un avantage important de cette méthode physique de synthèse est son indépendance sur la chimie colloïdale qui permet d'éviter l'emploi de substances toxiques ou de sous-produits. En effet, les nanomatériaux peuvent être directement fabriqués à partir du matériau massif en présence ou en absence de tensioactifs qui sont généralement des composés toxiques. L'ablation laser permet la formation de deux populations différentes de nanoparticules (particules de petite et grande tailles) [107-108]. La taille moyenne des particules et la contribution relative sont fortement affectées par l'intensité ou la puissance du rayonnement. L'analyse des critères d'ablation sur la surface de la cible permet de relier l'apparition de ces populations à des mécanismes de photons et plasma induit par ablation [107]. Kabashin et al. [108] ont mis en évidence deux mécanismes différents de l'ablation d'un matériau dans un milieu aqueux dont les contributions relatives déterminent la distribution de la taille des particules produites. Le premier mécanisme, est associé à l'ablation femtoseconde thermique libre qui se manifeste à des fluences de laser relativement faibles $F < 400 \text{ J/cm}^2$ et conduit à des AuNPs monodispersées de très petites tailles (3 à 10 nm). Le second est attribué au chauffage induit par plasma et l'ablation de la cible. Ce dernier a lieu à la haute fluence du laser et donne des particules de plus grande taille et de plus large distribution de taille [108].

Dans le régime d'ablation laser femtoseconde, la taille des nanoparticules peut être contrôlée en faisant varier de manière efficace l'intensité du rayonnement pendant le processus de nano-synthèse. Les nanoparticules d'or de 4 nm plutôt que celles de 120 nm sont obtenues lorsqu'on diminue la fluence du laser vers les valeurs de seuil [108]. Un effet similaire peut être obtenu en modifiant la radiation en se concentrant sur la surface de la cible [109].

L'ablation laser dans l'eau pure donne généralement de grosses particules (20-300 nm) et fortement dispersé (50-300 nm) [110-111]. Ceci est due à la fois à l'agglomération post-ablation des nanoclusters et à l'éjection de grands fragments de la cible, bien qu'une variation du paramètre de rayonnement pourrait permettre le contrôle de la taille [111]. Il a été récemment démontré [104,111] que la taille des nanoparticules peut être considérablement réduite par l'utilisation de solutions aqueuses de tensioactifs, qui couvrent les particules juste après leur ablation en empêchant toute agglomération ultérieure. En utilisant l'ablation laser

nanoseconde, le dodécylsulfate de sodium SDS est le tensio-actif le plus efficace parmi ceux permettant de réduire la taille moyenne des AuNPs jusqu'à 5 nm [104]. L'ablation d'une cible d'or par rayonnement femtoseconde dans des solutions aqueuses de cyclodextrines (macrocycles construits à partir d'unités de glucopyrannose) a permis de synthétiser des AuNPs de taille moyenne de 2 nm et d'une étroite distribution de 1 nm [110]. Les AuNPs ont été aussi synthétisées par ablation laser dans le toluène [112], le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde ou encore l'acétonitrile [113].

L'influence de la présence de citrate de sodium, de l'acide chlorhydrique, de la soude sur la taille des AuNPs synthétisées par ablation laser en milieu aqueux a été étudiée [114]. Deux mécanismes principaux influencent la taille des AuNPs. Tout d'abord, l'interaction entre la surface des AuNPs fraîchement produites par ablation et la solution, détermine la chimie de surface qui se produira. Les interactions entre les AuNPs sous irradiation laser conduisent à la fusion des colloïdes d'or. La corrélation entre la taille AuNPs et le potentiel zêta des solutions colloïdales de AuNPs a montré que la taille des AuNPs produites par ablation laser peut être contrôlée par simple addition de divers agents tensioactifs à la solution aqueuse. Ces résultats ont montré que la taille finale des AuNPs produites par ablation laser en milieu liquide est principalement régie par le mécanisme de croissance de dépendance de la charge.

I.4.2. Approche bottom-up

Le principe général consiste à la réduction du sel d'or dans un milieu aqueux ou diphasique en présence d'un stabilisateur. Une fois que les atomes d'or sont formés, ils s'assemblent progressivement pour former des nanoparticules. La taille et la morphologie des AuNPs peuvent être contrôlées en jouant sur la quantité et les propriétés des agents réducteurs et stabilisants ainsi que la vitesse d'agitation.

Différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules ayant des formes contrôlées ont été présentées dans la littérature [24,96-102,115-117]. Les méthodes de synthèse par voie colloïdales sont de loin les plus utilisées. Le choix de la méthode dépend de l'application envisagée. Les méthodes couramment utilisées sont décrites ci-dessous.

I.4.2.1. Méthode de Turkevich

La méthode de Turkevich et al.[118] a été initialement mise au point dans les années 1951. Elle a été affinée par G. Frens dans les années 1970 [119]. Elle permet de synthétiser

des AuNPs de formes quasi-sphériques et mono-dispersées en suspension dans l'eau par petites quantités d'acide chloraurique et de solution de citrate de sodium. Le mélange est porté à chaud. L'ion citrate stabilise et empêche les nanoparticules de s'agglomérer en fournissant une répulsion électrostatique suffisante. En effet, ils s'adsorbent à la surface des particules en créant une couche chargée négativement. Ceci va introduire une répulsion électrostatique entre ces particules empêchant leur agrégation et donc permettre leur stabilisation. Les AuNPs de forme sphérique et de taille variant de 5 à 200 nm sont obtenues.

I.4.2.2. La méthode de Brust

Au début des années 90, Brust et Schiffrin [120] ont mis au point une méthode qui permet de synthétiser des AuNPs en milieu organique [120-121]. Cette méthode repose sur la réaction de l'acide chloraurique avec du bromure de tétraoctylammonium (TOAB) dans le toluène et le borohydrure de sodium. Après une agitation d'environ 10 minutes, un réducteur puissant comme le borohydrure de sodium NaBH_4 est ajouté. La solution devient alors rouge foncé indiquant la présence des AuNPs.

Dans ces conditions de synthèse, les nanoparticules d'or sont de très petites tailles, 2 à 6 nm de diamètre environ. Le NaBH_4 est l'agent réducteur alors que TOAB joue à la fois le rôle d'intermédiaire de transfert de phase et d'agent de surface.

Après 24 heures d'agitation, les deux phases sont séparées. La phase organique est lavée successivement avec de l'acide sulfurique dilué et de l'eau distillée.

I.4.2.3. La méthode de Martin

Cette méthode a été découverte récemment par le groupe de Eah en 2010 [122]. Il génère des AuNPs par la réduction du sel d'or HAuCl_4 avec le NaBH_4 en milieu aqueux dans lequel les agents de stabilisation (HCl et NaOH) sont présents dans des proportions bien déterminées. Même sans aucune utilisation d'agent de surface comme le citrate, les nanoparticules d'or synthétisées sont dispersées de manière stable. Les nanoparticules de 3,2 à 5,2 nm de diamètre sont synthétisées avec une distribution monodispersée de taille.

I.4.2.4. Synthèse des nanoparticules sphériques par la méthode Slot

Cette méthode initialement mis au point par Slot et Geuze [115] a été récemment revisité par notre groupe de recherche [123]. Selon les premiers auteurs, la méthode de réduction par le citrate en présence de l'acide tannique comme stabilisant permet d'obtenir de nanoparticules d'or sphérique monodispersées de taille variant de 3 à 17 nm.

Dans cette synthèse deux solutions sont préparées séparément, l'une contenant le précurseur métallique HAuCl_4 et l'autre contenant du citrate de trisodium et de l'acide tannique qui sont tous deux des agents réducteurs. De plus, l'acide tannique du fait de sa grande taille (longue chaîne carbonée) joue un rôle dans la stabilisation des AuNPs.

Slot et Geuze [115] ont mentionné que la concentration en acide tannique dans la solution réductrice, la température et le pH sont les paramètres importants pour contrôler la taille des nanoparticules. Lorsque le pH est compris entre 7,5 et 8 et la température fixée à 60 °C, les nanoparticules avec une bonne dispersion en taille peut être obtenue par simple variation de la quantité d'acide tannique [115]. Le processus de nucléation commence par la réduction du sel d'or par le citrate et la concentration en or augmente graduellement jusqu'à la sursaturation. Les germes issus de la nucléation croissent jusqu'à atteindre une taille de particule inversement proportionnelle à la racine cubique du nombre de germes formés.

Sur la base d'un modèle empirique (la méthodologie Taguchi de mise en œuvre des plans d'expériences [123-124]), Habrioux et al. [123] ont trouvé les conditions et les paramètres optimaux de synthèse des AuNPs susceptibles d'avoir une bonne activité électrochimique.

I.4.2.5. Méthode par radiolyse et la méthode photochimique

La méthode par radiolyse et la méthode photochimique sont des méthodes favorables à la synthèse de nanoparticules de taille, de forme et de structure contrôlées [125-130]. Elles consistent à la réduction d'ions métalliques en solution en atomes naissants qui subissent une nucléation contrôlée [131]. La réduction du précurseur ionique se fait sous irradiation de la solution avec un rayonnement électromagnétique. Ces méthodes présentent l'avantage de se réaliser dans des conditions physico-chimiques simples (température ambiante et en l'absence de contaminants) pour conduire à une réduction homogène.

La taille des particules peut être contrôlée en optimisant l'intensité du faisceau et la concentration ionique en solution. Plus le taux d'irradiation est élevée, plus les particules

formées seront petites [132]. Par cette méthode, des AuNPs d'une taille inférieure à 5 nm ont été synthétisées et optimisées pour des applications en catalyse [133].

Dans ces deux méthodes, les radicaux réducteurs, les électrons solvatés ou à l'état excité induit par le rayonnement lumineux ou ionisant sont utilisés pour réduire le précurseur métallique qui subit par la suite une nucléation et une croissance.

Dans le cas de la radiolyse, les électrons solvatés et les radicaux réducteurs sont générés par une excitation du solvant.

Dans l'approche photochimique, les précurseurs métalliques (sels ou complexes) peuvent être directement excités par la lumière et ensuite réduits. Ils peuvent également générer des intermédiaires photochimiques, comme des molécules et des radicaux excités qui vont réduire les précurseurs métalliques. Un certain nombre de constantes de vitesse des réactions transitoires à partir d'ions et de complexes métalliques a été déterminé pour la radiolyse pulsée et la photolyse laser. Les techniques de l'impulsion permettent de suivre, en particulier par spectroscopie de luminescence résolue en temps, les étapes de nucléation et de la cinétique de croissance des nanoparticules. Ces techniques permettent également d'étudier les propriétés optiques et de déterminer le potentiel de réduction des transitoires clusters métalliques [129,134].

Les AuNBs ont été synthétisées par la méthode de radiolyse [135-137]. Ces particules ont été directement synthétisées « in situ » dans des mésophases lamellaires [135-136]. Kim et al. [138] ont synthétisé des AuNBs par la méthode photochimique en présence de CTAB. Ces particules ont la même structure cristallographique que celles synthétisées par la méthode électrochimique [32]. Les AuNBs ont une direction de croissance [001] et les facettes latérales sont constituées essentiellement de plans (100) et (110). L'irradiation de la solution avec de la lumière UV pour une longue durée permet la formation de AuNBs plus courtes. Cela semble être lié à la transformation des AuNBs en cylindre de courte hauteur proche de la forme sphérique, thermodynamiquement plus stable [139]. Cette même constatation est faite pour les AuNBs obtenus par la synthèse électrochimique [140].

Plus récemment, le groupe de Remita [141] ont synthétisé des nanoparticules bimétalliques AuPt de taille comprise entre 2 et 3 nm en présence d'isopropanol et d'acide polyacrylique. Ces particules ont montré une bonne activité électrocatalytique pour l'oxydation du méthanol et pour la réduction du proton. Petit et al. [142] ont fabriqué des nanoparticules de métaux nobles par réduction de sel métallique avec le NaBH_4 ou Na_2S dans

des micelles inverses. Les micelles inverses sont formés en utilisant le (2-éthylhexyle) sulfosuccinate de sodium, couramment appelé le AOT ou un mélange du divalent : le di(2-éthyl-hexyle)sulfosuccinate de sodium (AOT/M(AOT)_z) [143]. Les micelles inverses fonctionnalisées sont utilisées pour contrôler la taille et la dispersité de particules semi-conductrices et métalliques. La taille des particules peuvent être contrôlées, soit par la quantité d'eau dans les gouttes, soit par le solvant utilisé pour former des micelles inverses. Le contrôle de la taille peut également se faire par l'addition des molécules macrocycle [144]. Les nanoclusters d'argent ont pu être également synthétisés selon cette voie [145].

Les nanoparticules peuvent être synthétisées par un procédé assisté par les micro-ondes dans un système à deux phases en présence de 1-dodécane-thiol en régulant efficacement la puissance des irradiations. Cependant, les interactions fortes entre ces particules et le tensio-actif est un obstacle pour leur utilisation en électrocatalyse [146].

Certains liquides ioniques peuvent servir à la synthèse des AuNPs. Anouti et al [147] ont synthétisé des AuNPs monodispersées dans le formiate d'octylammonium ou dans le bis(2-éthyl-hexyle) de formiate d'ammonium en milieu aqueux et en présence de diméthyle formamide (DMF). Dans cette synthèse, les deux liquides ioniques protiques sont utilisés comme des espèces redox actives pour la réduction du chlorure d'or (AuCl₃). Les AuNPs dans ces milieux peuvent avoir des applications dans des domaines variés tels que la biomédecine ou la catalyse. Leur application en électrocatalyse est en train d'être mise en évidence compte tenu des fortes interactions entre les particules et le liquide ionique.

I.4.2.6. Méthodes de croissance par les germes

La méthode de croissance par les germes a été développée pour synthétiser une large variété de particules nanostructurées mais surtout pour contrôler leur taille et leur forme [148-151]. Le processus se fait généralement en deux étapes : une étape de germination (nucléation) suivie par une étape de croissance. Les deux étapes peuvent être réalisées dans le même réacteur ou dans deux réacteurs séparés. Le contrôle des paramètres de ces réactions nécessite d'abord la compréhension des mécanismes susceptibles d'être mis en jeu.

1.4.2.6.1. Le processus de nucléation et de croissance des nanoparticules

Les processus de nucléation et de croissance sont largement discutés dans la littérature [152-153]. Il est admis qu'au moment où un cristal est visible à l'aide d'un microscope électronique il a déjà augmenté sa taille au delà de celle du stade de nucléation.

I.4.2.6.1.a La nucléation

Dans une synthèse typique des nanoparticules métalliques, le composé précurseur est décomposé ou réduit au degré d'oxydation zéro pour générer des atomes qui seront les maillons de départ pour la formation d'une nanoparticule. Pourtant, il est encore difficile de savoir exactement comment le nucléi et les nanoparticules évoluent à partir d'un précurseur. Lors de la synthèse par décomposition d'un sel précurseur, la nucléation a lieu en suivant le mécanisme proposé par La Mer et al. [152-154] illustré dans le diagramme de la Figure I.12.

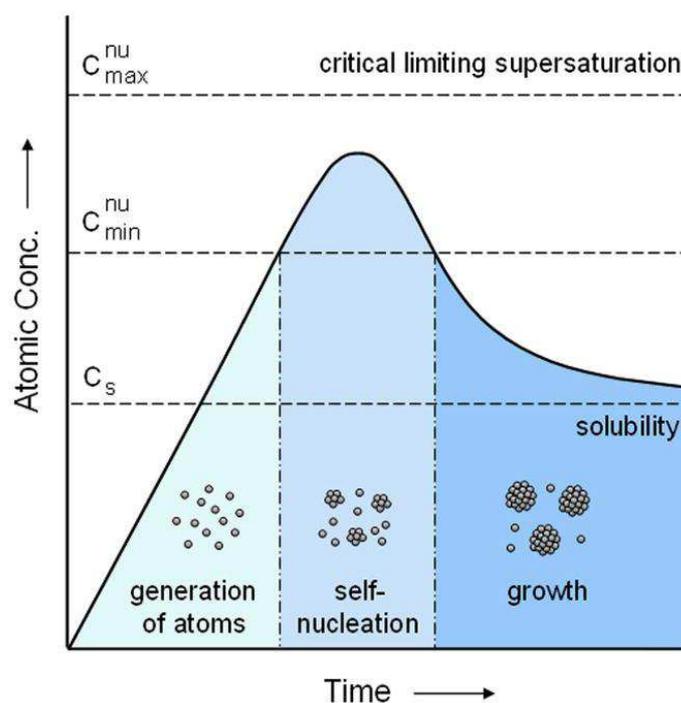


Figure I.12 : Formation d'un système monodisperse par germination spontanée et croissance : représentation des différentes étapes du mécanisme de nucléation/croissance proposé par LaMer.

Au cours de la nucléation, la concentration des atomes de métal augmente régulièrement au fur et à mesure que le précurseur est décomposé. La réaction de décomposition peut être favorisée par une augmentation de la température ou par des agitations ultrasoniques. Une fois que la concentration des atomes atteint un point de sursaturation, ces derniers commencent à

s'agréger en petits clusters via un processus d'auto nucléation dans le cas de la nucléation homogène. Une fois que les nucléis sont formés, ils croissent de manière rapide en consommant les atomes métalliques présents d'où la diminution de la concentration des atomes isolés dans la solution. Si la concentration diminue assez rapidement en dessous de la sursaturation, il n'y aura pas de formation de nouveaux nucléi et seuls ceux déjà présents dans le mélange réactionnel vont former des nanoparticules homogènes en taille.

Avec l'apport continu des atomes dus à la décomposition du précurseur métallique, le nucléi se développe en nanoparticule ou nanocristal de taille de plus en plus grande pour atteindre un état d'équilibre entre les atomes à la surface de la nanoparticule et les atomes dans la solution. Lors de la nucléation, une fois que les clusters atteignent une taille critique, les fluctuations structurelles nécessitent un apport important en énergie afin que le cluster se façonne dans une structure bien définie. Ce point critique correspond à la formation du germe. Les germes occupent une place importante dans la croissance des nanoparticules. En général, les germes peuvent prendre une structure monocristalline, tronquée, ou plusieurs fois maclées et tout ceci peut coexister dans la même synthèse. La clé pour obtenir une seule forme de nanoparticule est d'assurer un contrôle étroit de la population de germes avec différentes structures internes. Les facteurs thermodynamiques et cinétiques sont déterminants dans le contrôle du processus de germination. L'hétérogénéité des germes nanostructurés est déterminée par la thermodynamique statistique des énergies libres de surface de différentes espèces en association avec les effets cinétiques sur la génération et l'ajout d'atomes de métal à un nucléi.

1.4.2.6.1.b La croissance des germes

Dans l'étape de croissance des NPs, les conditions réactionnelles pour le contrôle de leur forme sont moins sévères étant donné que les germes sont souvent préformés dans une étape de synthèse, séparés et ensuite ajoutés au milieu de croissance. L'énergie d'activation pour la réduction du précurseur métallique sur une particule déjà formée est beaucoup plus faible que celle nécessaire à la nucléation homogène de germe dans la même solution [37]. Par conséquent, le contrôle de forme peut être considéré comme un processus de prolifération (surcroissance) des germes. Généralement les germes ont une structure cristalline bien définie [152-153,155]. La croissance de la particule se fait progressivement par réduction de précurseur métallique à la surface du germe. L'atome métallique formé se dépose sur la surface du germe puis diffuse jusqu'à atteindre un site sur lequel il trouvera des atomes de faible coordination. La particule augmente alors de taille. La faible coordination à la surface

du germe peut être un défaut de cristallisation à la surface, marche atomique ou une arête. La croissance de l'ensemble du cristal est contrôlée par une compétition entre une diminution de l'énergie apparente (ce qui favorise la croissance) et une augmentation de l'énergie de surface (ce qui favorise la dissolution). C'est cette interaction dynamique de croissance et de dissolution qui dicte l'évolution des germes dans les nanocristaux. En général, à partir des germes dits monocristallins, les octaèdres, les cuboctaèdres ou les cubes seront formés en fonction de la vitesse relative de croissance le long des directions (111) et (110). De plus, l'obtention d'une forme particulière et déterminée est fonction de la vitesse d'addition d'atomes métalliques sur les différentes faces cristallines. Ainsi le contrôle de la vitesse de croissance des faces cristallines permet une maîtrise de la forme finale. La stratégie générale pour contrôler l'anisotropie de forme au cours de la croissance des nanoparticules est de stabiliser une ou des facettes particulières à travers une interaction moléculaire (un agent de surface). Ainsi, la croissance sera limitée sur le plan du cristal où la liaison est forte mais sera favorisée sur celui du cristal où la liaison est faible. La chimisorption d'un agent de surface a une forte influence sur la forme et la structure finale de la nanoparticule. Les agents de surface sont utilisés pour leur affinité préférentielle pour une surface d'orientation particulière [156]. Ces molécules doivent avoir non seulement une grande affinité d'adsorption mais aussi une capacité à se désorber pour permettre à un atome de s'allier au cours du processus de croissance. Si au cours d'une synthèse les germes utilisés sont des octaèdres tronqués avec des faces cristallographiques (111) et (100), l'adsorption sélective d'un agent de surface sur les faces (100) va entraîner la diminution de la vitesse de croissance de ces faces et bloquer leurs accès. De cette manière, les atomes formés au cours de la nucléation vont se déposer préférentiellement sur les facettes (111) et entraîner l'élargissement des domaines (100). Ainsi, l'agent de surface joue un rôle important dans la cinétique de croissance des faces puisque son adsorption à la surface du germe diminue l'énergie libre de surface et favorise la stabilisation du cristal. Le choix du tensioactif ou agent de surface est donc essentiel pour contrôler la taille, la morphologie et la stabilité des particules. Une grande variété de molécules peuvent faciliter le contrôle de la forme, y compris les grands tensioactifs comme le bromure ou le chlorure d'hexadexylammonium (CTAB ou CTAC), les polymères et les biomolécules, des petites molécules telles que le gaz adsorbé et même des sels d'halogénures (KI, KBr). Les tensioactifs de la famille des CTAB sont les plus utilisés du fait de leur propriété micellaire stabilisante due à la longue chaîne carbonée. Aussi, ils libèrent un contre ion volumineux en solution qui contribue à la stabilisation des surfaces lorsqu'il est complexé

avec le Ag(I) [156]. Certains cations métalliques tout comme le tensioactif jouent un rôle dans le contrôle cinétique de la croissance des nanoparticules d'or. C'est le cas de l'ion argent (Ag(I)) qui est utilisé pour la prolifération des nanobâtonnets d'or [24,116,157-159] et de l'ion Cu(II) qui empoisonnent les facettes (110) et (111) des germes, ce qui favorise le développement des facettes (100) des cubes d'or [92].

1.4.2.6.2. Synthèse des nanobâtonnets d'or par la méthode des germes

Un très grand nombre d'articles couvre la synthèse des nanobâtonnets d'or par la méthode de croissance par les germes [25,160-162]. Une grande partie des investigations ont concerné le développement de la procédure de synthèse à savoir l'augmentation de la sélectivité (l'amélioration du rendement des particules anisotropes) et la compréhension du mécanisme de croissance des particules anisotropiques.

Le protocole de synthèse des AuNBs est le plus établi, en terme de degré de contrôle de la taille, de la forme et de la monodispersion. La croissance par germe a été de loin la plus efficace (et l'approche « populaire ») parmi les procédures rapportées dans la littérature pour la AuNBs. L'idée originale était que les tensioactifs tels que les micelles cationiques pourraient servir de « modèle souple » pour diriger la croissance et fournir une stabilité colloïdale à la synthèse [151]. Cependant, le rôle joué par les germes est également critique. En outre, la présence de petites quantités de nitrate d'argent dans la synthèse a un effet dramatique sur le rendement, la forme finale et la structure cristalline des particules [163]. Par conséquent, la synthèse des nanobâtonnets d'or sera passée en revue, avec un accent particulier sur la structure cristalline des germes et avec ou sans utilisation de nitrate d'argent durant l'étape de la croissance.

Les germes stabilisés par le citrate, et préparés à partir de la réduction du sel d'or par le borohydrure de sodium sont généralement utilisés pour la croissance des nanoparticules présentant une anisotropie de forme. Une question importante a été à l'origine des plans maclés observés sur ces nanobâtonnets. Une analyse microscopique détaillée effectuée par Liu et Guyot-Sionnest [164] a révélé que les germes d'or obtenu par le stabilisant citrate sont des particules multi-maclées (PMM) de diamètre moyen de 3 nm.

Pérez-Juste et al. [165] ont démontré que lorsque la température et la concentration de CTAB sont faibles, les nanobâtonnets de plus petit rapport d'aspect (1 à 6) peuvent être obtenus avec des rendements pouvant atteindre 50 %. Aussi, le rapport d'aspect peut être contrôlé avec précision en faisant varier la quantité de germe ajouté à la solution de

croissance. Il a été observé que la diminution de la cinétique de la réaction favorise la formation des nanobâtonnets. Ces auteurs ont également observé que le rapport d'aspect augmente linéairement au cours du processus de la croissance, ce qui n'est pas observée lorsque les ions Ag(I) sont présents pendant la réduction [25]. D'un point de vue structurel, les nanobâtonnets préparés avec les germes de structure multi-maclée en l'absence d'ions Ag(I) présentaient une section pentagonale et cinq fois maclé. L'ajout du nitrate d'argent au cours de la croissance des AuNBs à partir des germes de structure penta-maclée conduit à une augmentation du rendement des AuNBs et améliore considérablement le contrôle sur le rapport d'aspect. Un effet similaire avait été rapporté précédemment pour la synthèse AuNBs par voie électrochimique, où l'immersion d'une plaque d'argent dans la solution électrolytique était nécessaire pour contrôler le rapport d'aspect [102]. Murphy et al. [151] ont étudié l'influence de l'ajout du nitrate d'argent ou du cyclohexane à la solution de croissance. Ils ont constaté que cela a conduit à la formation de AuNBs dont 50 % sont des particules en forme de bipyramide. Faisant suite à ce travail, Liu et Guyot-Sionnest ont été capable de synthétiser des bipyramides monodispersées avec un rendement autour de 30 % et un rapport d'aspect de 5 [164]. Contrairement aux résultats obtenus à partir des germes préparés avec le citrate comme agent de surface, lorsque le CTAB est utilisé au cours de la réduction du HAuCl_4 par le borohydrure de sodium, les germes de petites tailles et de structures monocristallines sont obtenus. Nikoobakht et El-Sayed [163] ont été les premiers à utiliser les germes préparés à partir du CTAB (en présence de AgNO_3). Ils ont obtenu des AuNBs avec une structure monocristalline avec des rendements élevés. Cependant, une étude par microscopie électronique à haute résolution effectué par Liu et [164] a montré que ces germes avaient une structure monocristalline avec un diamètre d'environ 1,5 nm. En raison du rendement élevé de la synthèse des AuNBs à partir des germes de structure monocristalline, cette méthode de préparation des germes est devenue de loin la voie de synthèse la plus utilisée. Quel que soit le type de germe utilisé, il a été montré que la présence du AgNO_3 favorise la formation des AuNBs et augmente de façon spectaculaire le rendement des AuNBs (99 %). En variant la quantité de AgNO_3 , le rapport d'aspect peut passer de 1,5 à 5. Le rapport d'aspect peut également être contrôlée constamment par le maintien de la concentration de nitrate d'argent et en faisant varier la quantité des germes [25]. Une contribution importante vers la compréhension des rôles des ions Ag(I) et de la structure cristalline des germes est de nouveau fournie par Liu et Guyot-Sionnest [164], qui ont constaté que le rendement en

AuNBs augmente en régulant le pH de la réaction entre 2 et 4 et en augmentant le temps de réaction de 1 à 2 h.

Les AuNBs ont également été synthétisés en une seule étape sans utilisation de germes. Les germes sont générés in situ dans la même solution. Cette méthode, mise au point par Tollan et al. [166], est basée sur les propriétés réductrices et stabilisantes particulières de l'acétylacétone (acac) et des propriétés micellaires du CTAB. Ainsi, en présence de CTAB, de l'ion argent et à un pH modéré, le acac réduit le précurseur métallique et promeut la croissance des nanobâtonnets. La valeur du pH affecte la cinétique de croissance ainsi que les dimensions physiques des nanobâtonnets synthétisés. De plus, les concentrations d'acétylacétone et du nitrate d'argent par rapport à celle du précurseur métallique ont une influence sur le rapport d'aspect des nanobâtonnets. Kundu et al. [167] ont préparé des nanoparticules sphériques avec un rendement avoisinant 100 % en utilisant le acac comme agent de surface. Ce dicétone est un bon ligand organique chélaté. En présence du sel d'or HAuCl_4 , il peut se complexer pour former un chélate Au(III)-Acac très stable. Ces auteurs ont montré que les chélates Au(III)-Acac peuvent décomposer dans les conditions ambiantes pour donner des nanoparticules sphériques de taille variable (10-40 nm). Cette décomposition est dépendante de la valeur du pH. Elle est plus lente dans les conditions de pH élevé du fait de la facilité de transformation des ligands en des énoles. Dans ces conditions, les chélates sont stables et les tailles des particules sont plus petites.

Dans le cas de la synthèse des AuNBs, les chélates Au (III)-Acac en milieu basique donnent des énoles susceptibles de réduire le sel d'or. La cinétique de la réduction est dépendante de la valeur du pH. Lorsque le pH est supérieur à 10 la nucléation est rapide, les germes formés vont s'agréger très rapidement et la majorité des particules seront des sphères. Lorsque le pH est acide, les énoles sont instables. Il semblerait que les germes ainsi générés in situ vont ensuite croître dans les mêmes conditions que celles du processus de croissance par les germes en présence de CTAB et de Ag(I) en AuNBs [166].

I.4.2.6.2.a Mécanisme de la croissance des nanobâtonnets d'or en l'absence d'ions d'argent

La structure penta-maclé (décaèdre) des AuNBs synthétisées en l'absence de nitrate d'argent a été proposée par Lofton et Sigmund [168] comme l'origine de la croissance anisotrope. Dans ce processus, les germes de structure multi-maclée vont s'étirer, fournissant

ainsi une rupture suffisante de symétrie, de sorte que les bâtonnets se forment en raison de la pression accrue formé dans le réseau. Cette tension provient du fait qu'il existe un remplissage incomplet de l'espace lorsque cinq tétraèdres (angle tétraédrique = 70,531) sont placés l'un à côté de l'autre. Le réseau est tendu au cours du remplissage de l'espace [161]. Ainsi, dans le modèle proposé par Lofton et Sigmund [168], les facettes les plus tendues sont inhibées provoquant l'allongement du décaèdre dans la direction non tendue parallèlement aux plans maclés. Cela pourrait expliquer la rupture de symétrie de la croissance, mais n'explique pas la croissance des bâtonnets dans une direction. Pérez-Juste et al. [165] ont proposé un mécanisme de croissance des AuNBs à partir d'un modèle de champ électrique. Ce modèle attribue à la croissance des AuNBs un taux de transfert de masse d'ions d'or plus élevé à l'extrémité en raison de la double couche asymétrique autour de bâtonnet. Selon ces auteurs, le CTAB joue deux rôles principaux. Tout d'abord, les AuNBs sont chargées positivement du fait de la présence d'une double couche de l'agent tensio-actif cationique. Deuxièmement, les ions Au(I) (issue de la réduction de Au (III) par l'acide ascorbique) sont également liés par les micelles de CTAB dans la solution. Ainsi, la vitesse de croissance des germes d'or en présence du CTAB est contrôlée par le flux d'or chargés de micelles cationiques. Puisque les bâtonnets et les micelles possèdent des potentiels zêta très élevés (90 mV), la cinétique de transfert des ions Au(I) au bâtonnet doit être considérablement retardée. En effet, il est observé que les germes d'or croissent 1000 fois plus lentement en présence de CTAB. A cause du tensio-actif le potentiel de surface décroît plus rapidement à l'extrémité en raison de la courbure ultérieure. Par conséquent, le flux des micelles est plus élevé au niveau des pointes. Le calcul de la cinétique de la diffusion/migration des micelles vers les AuNBs dans la double couche confirme que le taux de rencontre est beaucoup plus élevé à l'extrémité. Bien que ce mécanisme peut expliquer pourquoi les extrémités des AuNBs croissent plus vite que les facettes latérales, elle n'explique pas la première rupture de symétrie nécessaire pour éviter la croissance sphérique. Gao et al. [169] ont proposé que les facteurs stériques et chimiques pourraient jouer un rôle important dans la détermination des interactions préférentielles entre les têtes de l'ammonium quaternaire cationique (CTAB) et les sites de croissance sur les bords latéraux et les facettes des AuNBs [169]. Ils ont mis en évidence, la possibilité que les tensioactifs contenant les complexes tels que [AuCTABr] s'adsorbent sur les facettes (100), alors que les paires non-complexées de CTAB ou les nouveaux atomes de Au issus de la réduction du sel d'or s'adsorbent sur les facettes (111) situées aux extrémités. La

discrimination entre les sites pourrait être due à la stabilité accrue de l'empilement compact des surfaces (111) par rapport aux sites des bords, qui contiendraient de nombreux défauts.

Comme les AuNBs croissent en longueur, le domaine des facettes latérales augmente en facilitant la formation d'une bicouche des molécules de CTAB à la surface du cristal. La première monocouche se lie avec les têtes de groupe polaire pointé sur la surface du AuNB et l'adsorption dans cette orientation est due à la présence des ions bromure chimisorbés. L'exposition des chaînes alkyles dans le solvant est énergétiquement défavorable et entraînerait l'adsorption d'une seconde couche de CTAB, avec des têtes de groupes de CTAB dirigées vers le solvant. Ainsi, la bicouche permettrait une stabilisation supplémentaire et une inhibition de la croissance, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'allongement des AuNBs est rapide une fois que l'anisotropie de forme est établie. Ce mécanisme de croissance est dénommé " zipping".

I.4.2.6.2.b Synthèse par croissance de germes en présence d'ions d'argent

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliciter le mécanisme par lequel les ions Ag(I) modifient la cinétique de croissance, la structure et le rendement des AuNBs. Il a été émis par Jana et al. [151], qu'en présence du CTAB, l'anion bromure précipite avec le Ag(I) pour former le AgBr lequel va s'adsorber à la surface des germes en croissance. Lorsque le AgBr, est adsorbé à la surface, les facettes cristallines sont masquées et par conséquent leur croissance est restreinte. Dans les conditions expérimentales (pH acide), le pouvoir d'adsorption de Ag(I) est beaucoup aisé et l'emporte sur la réduction des Ag(I) en atome de Ag [170]. En ajustant la quantité d'ions Ag(I) dans la solution de croissance, le rapport d'aspect des AuNBs peut être contrôlé. Celui-ci évolue linéairement avec la concentration en Ag(I) jusqu'à une valeur critique ou elle décroît de nouveau [163,165]. Sau et al. [157] ont montré que le rapport d'aspect ainsi que le diamètre des AuNBs diminue lorsque la quantité de germe dans la solution de croissance augmente.

A la suite de ces observations, Nikoobakht et al. [163] ont proposé que le CTAB forme une couche dont la taille dépend de sa concentration et de la force ionique de la solution. Ainsi, les ions Ag(I) situés entre les têtes polaires du CTAB peuvent être considérés comme autant de paires AgBr. De cette façon, la densité de charge des ions bromures est diminuée. Par conséquent, la répulsion entre têtes polaires voisines à la surface de l'or entraîne l'élongation du moule de CTAB [163]. Wang [171] avait montré que les monomères CTAB

ont une plus forte affinité pour les faces latérales qui étaient particulièrement favorisées comparativement aux faces des extrémités du fait des interactions de type van der Waals entre les chaînes apolaires de la queue de CTAB.

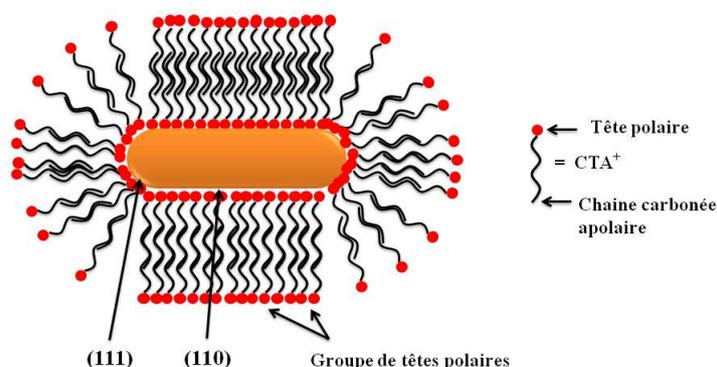


Figure I.13 : Représentation schématique du "zipping": la formation de la bicouche de C_nTA^+ sur la surface d'un nanobâtonnet peut favoriser la croissance unidirectionnelle [169].

Contrairement au mécanisme précédent, le groupe de Murphy [157,169] a proposé un mécanisme selon lequel une structure rigide de monomères de CTAB aide à maintenir une croissance unidirectionnelle selon le mécanisme «zipping». La présence des ions $Ag(I)$ contrôle la cinétique de réduction du sel d'or. En effet, l'adsorption du $AgBr$ sur les faces des nanocristaux d'or diminue la cinétique de réduction de l'or, favorise le développement des facettes latérales à haute énergie qui sont (110) et permet la croissance monocristalline des bâtonnets [164]. Pour rationaliser ces observations, il est proposé que ce soit le dépôt sous potentiel de $Ag(I)$ qui favorise la formation de ces facettes majoritaires [164]. Selon Guyot Sionnest et Liu [164], dans les conditions de synthèse (milieux acides) une monocouche d'argent peut se déposer sur les facettes latérales (110) et entraîne un empoisonnement de ces surfaces. La cinétique de croissance de ces facettes est alors ralentie et la croissance anisotrope se fait à partir des faces non argentées. Cela constitue la base du mécanisme de croissance unidimensionnelle des nanocylindres monocristallins [157,164].

1.4.2.6.3. Croissance des nanocuboïdes d'or en présence de l'ion cuivre (II)

Cette méthode repose pratiquement sur le même principe que celui de la synthèse des AuNBs à la seule différence que le cation $Ag(I)$ est remplacé par le cation $Cu(II)$. Sun et al. [92] ont montré que la formation des nanocuboïdes d'or (AuNCs) est liée à la fois à l'empoisonnement préférentielle des surfaces (111) par les cations $Cu(II)$ et le CTAB. En effet, la présence de ces deux entités affecte considérablement l'énergie de surface des différentes facettes du cristal en raison de leur adsorption préférentielle et par conséquent la

cinétique de croissance des différentes facettes du cristal. Comme décrit dans la littérature, les germes produits en présence et à forte concentration de CTAB possèdent les facettes (111) les plus accessibles au solvant puisque les facettes (100) semblent avoir une plus grande affinité avec le CTAB que les facettes (111) [172]. Lorsqu'on introduit dans la solution de croissance, des ions Cu(II), ceux-ci s'adsorbent préférentiellement sur les (111) facilement accessibles et diminue la cinétique de croissance dans cette direction à des degrés divers en fonction des concentrations des ions Cu(II). Par conséquent, les nanocuboïdes et les nanodecaèdres sont obtenus en fonction de la quantité d'ions Cu(II).

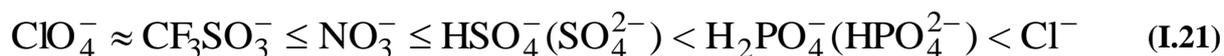
Ces auteurs ont montré que lorsque la concentration en Cu(II) est de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$, les ions Cu(II) sont absorbés sélectivement sur les facettes (111) et la cinétique de croissance dans la direction (111) est diminuée mais reste toujours supérieure à celle de la direction (100) d'où l'obtention des nanocuboïdes d'or. Cependant, lorsque la concentration des ions Cu(II) augmente jusqu'à $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$, la cinétique de croissance dans la direction (111) est encore beaucoup plus lente. Les plans (111) s'élargissent, puis un tétraèdre délimité par les plans les plus stables (111) est formé. Dans ce cas une particule de forme décaèdre est obtenue. Les nanocubes ont été également synthétisés par croissance des germes sans la présence du précurseur de forme [92,158]. Elle consiste à ajouter des germes dans une solution de croissance ne contenant ni l'ion Ag(I) ni l'ion Cu(II).

En résumé, la synthèse des nanoparticules d'or de forme contrôlée et présentant des orientations préférentielles de face se fait à partir des germes en présence d'agents de surface. Ceci permet d'assurer le contrôle de la cinétique et donc de la croissance de formes exposants une ou des structure(s) cristallographique(s) intéressantes pour catalyser les réactions électrochimiques. Les AuNPS qui seront synthétisés dans ce travail seront utilisés comme matériaux d'électrodes pour l'oxydation du glucose et de l'acide formique.

I.5. Oxydation du glucose

L'oxydation électrochimique du glucose sur les métaux nobles a déjà été explorée depuis les années 1970. Nikolaeva et al. [173] ont montré que l'électrooxydation du glucose sur l'or restait lente ou incomplète en milieu acide, appréciable en milieu neutre et favorisée en milieu basique. De plus, dans ces milieux, il s'avère que l'or est le matériau le plus actif pour l'oxydation du glucose [10]. Les conclusions de Nikolaeva et al. [173] ont depuis été confirmées par Essis-Yei [174] qui propose un mécanisme d'oxydation de la molécule de

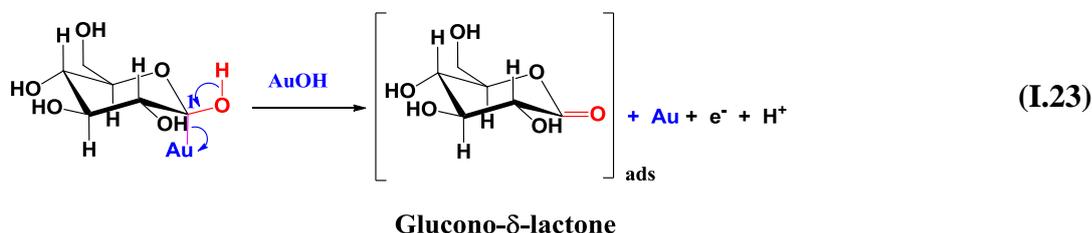
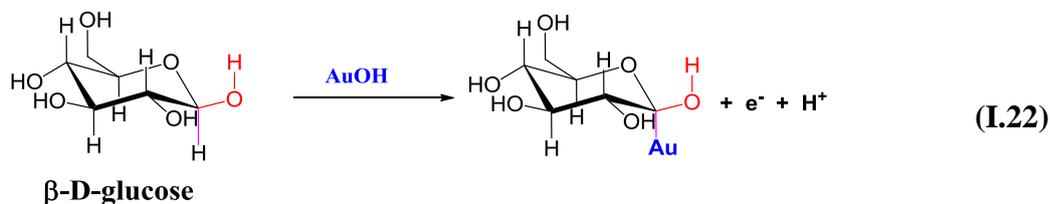
glucose analogue sur l'or et le platine massif. Par des études sur des surfaces d'électrodes monocristallines, Adzic et al. [10-11] ont montré que la réaction est sensible à la structure cristalline de la surface. Plus tard, Hsiao et al. [175] ont démontré que la faible électroactivité de l'or en milieu acide est due à la forte adsorption des anions qui empêchent dans certains cas, la formation des hydroxydes nécessaires à l'oxydation de la molécule de glucose. Les anions ont une affinité sur les électrodes d'or selon l'ordre suivant :



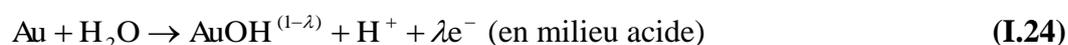
Plus tard Largeaud et al. [176] ont montré que le β -D-glucose est la forme anomérique la plus stable et la plus électrochimiquement réactive quel que soit le milieu électrolytique (acide, neutre ou basique). Ils ont également confirmé par HPLC et par spectroscopie infrarouge in situ que le produit final de l'oxydation du β -D-glucose est majoritairement de l'acide gluconique. Cette forte réactivité semble être liée à la configuration de la forme β -D-glucose qui permet l'approche la plus plane de la molécule à la surface de l'électrode.

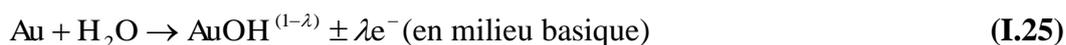
La réaction d'oxydation de la molécule de glucose sur une électrode d'or polycristalline se fait en deux étapes principales [11,173-175,177-178].

La première étape : la déshydrogénation de la molécule de glucose est l'étape cinétiquement limitante.



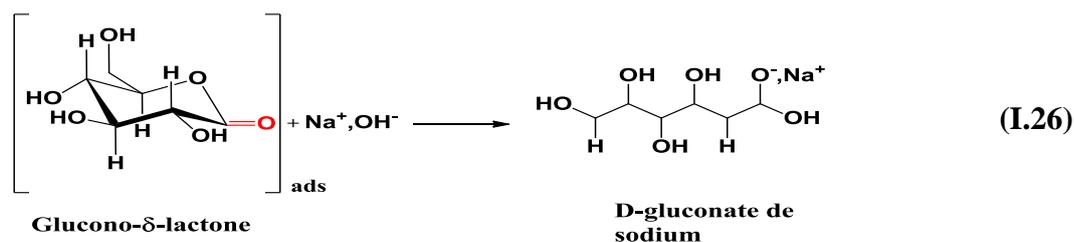
L'oxydation des espèces adsorbées nécessite la formation préalable des sites actifs AuOH à la surface de l'électrode [11,173-175,177-178]. La formation des espèces AuOH peut être mieux représentée par la réaction de transfert de charge partielle suivante :





λ est la fraction d'électron échangée au cours de la réaction d'électrooxydation de la surface de l'or.

La deuxième étape : Le glucono- δ -lactone formé à la surface de l'électrode se désorbe en milieu basique et subit une hydrolyse pour donner du gluconate.



Kokoh et al. [179-180] vont plus loin dans l'élucidation du mécanisme de la réaction d'électrooxydation du glucose sur une électrode polycristalline d'or et de platine modifiées au plomb. En effet, par des études plus approfondies de chromatographie, ils ont montré que l'acide gluconique n'était pas le seul produit d'oxydation du glucose. En présence d'adatomes de plomb, la concentration d'acide gluconique atteint son maximum au bout de 4 h d'électrolyse sur une électrode de Pt. Si la réaction se poursuit l'acide gluconique formé se transforme en acide céto-2-gluconique.

En effet, en présence du plomb déposé sur l'électrode d'or par la technique de dépôt sous potentiel (UPD), un système de type Pt-Pb_{ads} se forme. L'interaction entre l'électrode de Pt-Pb_{ads} et la molécule d'acide gluconique peut expliquer la formation de l'acide céto-2-gluconique. Les adatoms de Pb, déposés par UPD sur la surface de Pt peuvent se lier avec un atome d'oxygène du groupe de carboxylate et un atome d'oxygène du carbone C2 grâce à leurs orbitales «p» libres. Ensuite, le site libre de Pt adjacent peut déshydrogéner le carbone C2. La réactivité de Pb favorise sélectivement la formation de l'acide céto-2-gluconique sur une électrode de Pt et l'acide céto-2-glucarique sur une électrode d'or en raison de la proximité du groupe de carboxylate.

Contrairement à ce qui était reporté dans la littérature, ils ont pu identifier en plus de ce dernier l'acide oxalique, glucuronique, glyoxylique et tartarique et même des traces d'acide formique, de glycolique et de CO₂ après des électrolyses de longue durée allant jusqu'à 20 h.

Depuis l'avènement des nanotechnologies, l'étude de la réaction sur les nanomatériaux d'électrodes supportés sur du carbone a pris de l'essor [73,181-184]. Chen et al. [185] ont étudié la même réaction sur des électrodes nanostructurées de «nanobelts» et de «nanoplates» d'or dont les orientations cristallographiques respectives sont (110) et (111). Ils ont montré que les surfaces (110) sont plus actives que les surfaces (111). Plus récemment, Wang et al. [12] ont montré une dépendance de la forme du matériau sur la réaction. En effet, les particules de forme cubique de surface d'orientation préférentielle (100) sont plus actives que les dodécaèdres rhombiques de surface préférentielle (110) et les octaèdres (111). Ainsi, l'ordre de l'électroactivité des trois plans de bas indice de Miller pour l'électrooxydation du glucose est: $(100) \geq (110) \approx (111)$. Des électrodes d'or polycristallines modifiées par dépôts sous potentiel d'adatoms (Pb, Bi, Tl, Cd) ont également été étudiés [73,182,186-187]. Ces électrodes ont montré une amélioration de l'activité électrocatalytique des électrodes d'or par une augmentation des densités de courant d'oxydation et du taux de conversion du glucose.

A ce jour, aucune corrélation n'a encore été clairement faite entre la forme des nanoparticules d'or et leur électroactivité pour l'oxydation du glucose.

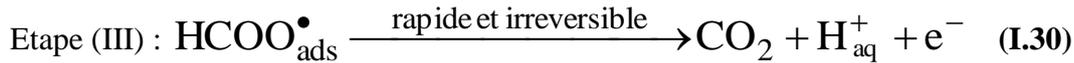
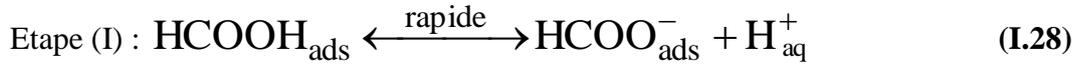
I.6. Oxydation de l'acide formique

L'acide formique est considéré comme une molécule modèle car il possède un seul carbone et est un intermédiaire de l'oxydation du méthanol. Son oxydation sur les métaux nobles a été largement étudiée [188-190] et met en jeu seulement deux électrons selon la réaction globale suivante en milieu aqueux acide :



L'oxydation de l'acide formique sur des électrodes d'or et de platine peut se faire suivant deux réactions possibles : une réaction électrochimique directe et une réaction chimique [188-189]. Il a été montré que l'or présente une faible électroactivité pour cette réaction comparé au platine [190]. Malgré sa faible réactivité sur l'or, cette molécule a été étudiée pour son importance dans la compréhension du mécanisme d'oxydation de petites molécules organiques (ayant un seul carbone). En effet, le phénomène d'empoisonnement de la surface due à la forte adsorption d'intermédiaires réactionnels comme le CO, ne se produit pas sur des électrodes d'or [190-192]. De plus ce matériau a l'avantage d'être insensible aux différents produits de décomposition de l'acide formique (intermédiaires réactionnels) que sont le HCHO et le HCOO-COOH [193]. Cependant, le mécanisme exact de la réaction

d'électrooxydation du HCOOH est encore un sujet controversé. Selon Crépy et al. [193], sur les électrodes d'or massif, ce mécanisme comporte une seule étape limitante purement faradique selon les équations :



où les indices "aq" et "ads" désignent respectivement les espèces solvatées en solution et les espèces adsorbées sur l'électrode.

Ce mécanisme ne met pas en jeu une interaction de la molécule de HCOOH avec les hydroxydes OH_{ads} car dans la zone de potentiel d'oxydation de l'acide formique, l'oxydation de la surface de l'or n'est pas observée. L'étape (I) correspond à la dissociation de la molécule d'acide formique pour donner un anion symétrique $\text{HCOO}_{\text{ads}}^{-}$ lequel sera stabilisé par résonance à la surface de l'électrode. L'étape (II) correspond à un transfert électronique et sera alors l'étape déterminante de la réaction. Enfin l'étape (III) conduira à la formation de CO_2 par un second transfert électronique totalement irréversible, puisque le potentiel d'équilibre correspondant à la réaction globale n'est jamais atteint.

Récemment Cheng et al. [189] ont suivi la même réaction avec une Nanobalance Electrochimique à Cristal de Quartz (EQCN). Avec des électrodes d'or, ils ont conclu que l'oxydation de l'acide formique :

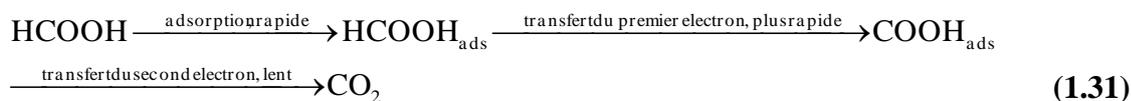
(1) dans la région de la double couche comporte une oxydation directe de l'intermédiaire adsorbée (probablement HCOO^{-}).

(2) dans la région des oxydes est catalysée par les oxydes tels que AuOH et AuO, formés à la surface de l'électrode d'or. Cette catalyse est bloquée par l'intercalation des adatoms (espèces oxygénées) dans le réseau métallique.

La présence de HCOOH ne perturbe pas la formation et la réduction de la couche d'oxyde finale sur l'électrode d'or bien que le processus d'oxydation soit en parallèle avec la formation et la réduction des oxydes.

Xiang et al. [190] ont étudié la cinétique de décomposition de HCOOH avec la méthode de potentiel programmé. Un mécanisme à deux étapes a été proposé. Un premier transfert d'électron a lieu avec l'adsorption de HCOOH ($\text{HCOOH}_{\text{ads}}$). Les étapes d'adsorption de

HCOOH et d'oxydation de l'intermédiaire COOH_{ads} sont des étapes limitantes [190]. Ceci aboutit au mécanisme suivant :



Récemment, en corrélant les données obtenues par spectroscopie, par simulation théorique (DFT) et par électrochimie, Beltramo et al. [194] ont montré que l'étape de la réaction de décomposition du HCOOH à bas potentiel 0,7-1,3 V vs.ERH implique la réaction d'adsorption des anions formiates. Bien que quelques travaux aient été effectués sur des électrodes polycristallines d'or, la réactivité de HCOOH sur des surfaces des nanoparticules d'or à taille et forme contrôlées n'a pas encore été étudiée.

I.7. Croissance des oxydes sur des électrodes d'or par polarisation anodique

Le développement des films hydroxydes / oxydes de métaux nobles sur des électrodes de Au, Pt, Pd et Rh massifs ont été largement étudiées à des potentiels positifs [195-202] en raison de l'intervention des oxydes dans les réactions électrochimiques de décomposition de l'eau, le dégagement du chlore ou encore tout processus anodique [203-205]. L'intérêt découle de la présence d'un film d'oxyde sur l'électrode dont la composition chimique et la structure électronique de surface déterminent les propriétés électrocatalytiques de l'interface solide/électrolyte. L'oxyde de surface affecte la cinétique du transfert des électrons à l'interface mais également la thermodynamique de la réaction dans la double couche. Aussi, les oxydes modifient les propriétés électroniques de la surface métallique et influencent le comportement d'adsorption des intermédiaires réactionnels et/ou des produits [206-212]. D'une manière générale, les oxydes influencent donc les propriétés de surface du métal noble.

Le processus de croissance d'oxyde sur le métal noble se réfère aux conditions de polarisation qui affectent le mécanisme et la cinétique de la réaction.

La formation d'un film d'oxyde par polarisation anodique à la surface d'un métal noble (M) en milieu alcalin se fait par déposition croissante des espèces OH ou O sur l'électrode d'un métal M formant ainsi un système à deux dimensions (2-D) (voir la Figure I.14). Cette étape est suivie par une transformation progressive de l'état 2-D des espèces électroadsorbées [196,203,205] en un système à 3-D. Au cours de ces processus 2-D, la croissance du film d'oxyde se produit selon le mécanisme dit de «turn-over» qui implique le changement de

place entre les espèces OH ou O et les atomes de surface, puis entre ces derniers et ceux du réseau cristallin. Ce déplacement des espèces OH ou O et atomes de M conduit à la formation d'un film compact quasi-3-D qui croît pour donner un film d'oxyde multicouche hydraté. Le processus est électrochimiquement irréversible [204,208,213-218].

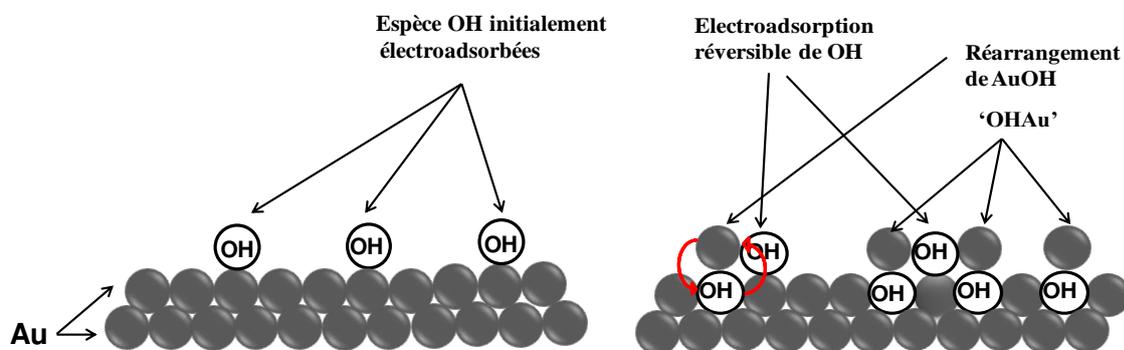
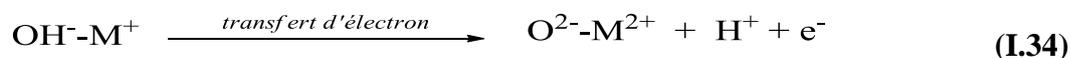


Figure I.14 : Diagramme schématique de dépôt superficiel des espèces OH ou O sur une électrode de Au avec une transformation progressive de l'état 2-D de l'espèce électroadsorbée en un état quasi-3-D, état correspondant à l'étape d'échange de place [208].

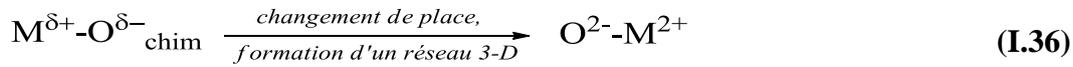
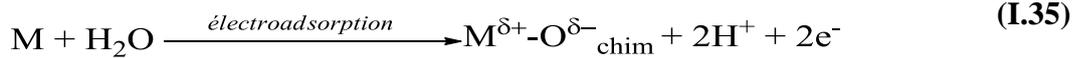
Tremiliosi-Filho et al. [195] ont montré par éllipsométrie in situ que les oxydes de surface possèdent deux couches de structures différentes. Dans un milieu alcalin, la première est la couche intérieure (phase α) qui croît jusqu'à atteindre une épaisseur limite d'une monocouche de AuO ou Au(OH)₂. La deuxième est la couche externe (phase β) qui se développe au dessus de la couche α sans aucune limite d'épaisseur et jusqu'à plus de 100 équivalents de monocouches de Au₂O₃ ou Au(OH)₃. La couche interne est anhydre et la couche externe peut être hydratée [195].

En milieu acide deux mécanismes de l'électrooxydation de la surface des métaux nobles bivalents sont connus [196,207-208,219].

La première voie comprend les étapes suivantes:



La seconde voie implique les étapes suivantes [196,199,220]:



Dans le cas typique de l'or, il a \u00e9t\u00e9 d\u00e9montr\u00e9 qu'\u00e0 des potentiels de polarisation $E > 1,5$ V, un oxyde contenant Au est form\u00e9 selon l'\u00e9quation [221] :



La nature de l'esp\u00e8ce \u00e9lectro-attracteur OH_{chem} ou O_{chem} (dans la voie 1 ou 2) se traduit par une charge partielle n\u00e9gative sur OH ou O en raison de la r\u00e9partition de densit\u00e9 \u00e9lectronique et du transfert de charge partielle entre le m\u00e9tal M et une esp\u00e8ce OH ou O, ou $M^{\delta+}-O^{\delta-}$ ou $M^{\delta+}-OH^{\delta-}$. Cette derni\u00e8re est compl\u00e9t\u00e9e apr\u00e8s l'\u00e9laboration d'un r\u00e9seau quasi-3D gr\u00e2ce \u00e0 un processus d'\u00e9change de place comme sch\u00e9matis\u00e9 sur le diagramme de la figure I.11 [199-200,208]. Il n'y a pas de crit\u00e8res g\u00e9n\u00e9raux qui permettent une pr\u00e9diction d'un m\u00e9canisme de croissance des oxydes sur un m\u00e9tal noble. Par une \u00e9tude avec la nanobalance \u00e9lectrochimique \u00e0 cristal de quartz, Birss et al. [222] ont conclu que l'\u00e9tape initiale du d\u00e9veloppement des oxydes de Pt n'implique pas les esp\u00e8ces OH_{ads} mais conduit directement \u00e0 la formation de PtO ou PtO₂. R\u00e9cemment, la corr\u00e9lation des investigations par spectroscopie Auger (AES), par voltamm\u00e9trie cyclique (VC) et par nanobalance \u00e0 cristal de quartz (EQCN) r\u00e9alis\u00e9es par Jerkiewicz et al. [199,220] ont permis de d\u00e9montrer sans \u00e9quivoque que PtO est l'oxyde initialement form\u00e9 au cours du processus d'\u00e9lectrooxydation de Pt.

La croissance des oxydes sur les m\u00e9taux nobles d\u00e9pend fortement du contr\u00f4le des param\u00e8tres exp\u00e9rimentaux tels que le potentiel et le temps de polarisation, la temp\u00e9rature et le milieu \u00e9lectrolytique. Le champ \u00e9lectrique qui s'\u00e9tablit \u00e0 l'interface m\u00e9tal-\u00e9lectrolyte ob\u00e9it \u00e0 une cin\u00e9tique de croissance logarithmique ou logarithmique inverse [196,200]. L'\u00e9tape limitante de la croissance des couches d'oxydes est souvent le transport du cation (M^{z+}) ou anion (O^{2-}), ou le transfert d'\u00e9lectrons \u00e0 travers l'oxyde [196]. L'applicabilit\u00e9 de l'un des deux m\u00e9canismes d\u00e9pend de l'\u00e9paisseur de la couche d'oxyde. Ces couches ont des propri\u00e9t\u00e9s \u00e9lectronique, magn\u00e9tique, optique et de structure diff\u00e9rentes.

I.7. conclusion

Il a été amplement démontré que les propriétés optiques, électroniques et catalytiques dépendent de la taille, de la forme et de la structure cristallographique (la coordination des atomes de surface) des nanoparticules. Une diminution de la taille de la particule conduit à une augmentation de la surface catalytique.

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser les nanoparticules d'or. La méthode dite de germes est de loin la méthode la plus utilisée dans la littérature pour l'obtention des nanoparticules à forme et taille contrôlées. La nucléation ou germination homogène se fait de manière spontanée en solution alors que la croissance orientée de la particule se fait au contraire au contact "d'impuretés" comme le Ag(I) ou le Cu(II) ou encore des agents de surface comme (CTAB). Dans tous les cas, la nature des germes et du tensio-actif jouent un rôle déterminant dans la formation des AuNPs à forme contrôlée. Ainsi la formation des différentes formes de nanoparticules est sans doute le résultat de l'empoisonnement préférentiel de certaines facettes cristallographiques des germes par le tensio-actif ou les cations métalliques ajoutés. Lorsque les "impuretés" sont adsorbées sur une facette, sa croissance est inhibée au détriment des autres faces.

Toutefois des caractérisations de surface sont nécessaires pour élucider le processus de croissance et par conséquent la structure cristallographique.

Les électrodes d'or ont une forte activité pour l'électrooxydation du glucose et sont actives pour l'oxydation d'acide formique. Les deux réactions sont sensibles à la structure du matériau d'électrode. Les facettes (100) sont les plus actives pour cette réaction.

La formation de la couche d'oxyde par polarisation anodique des électrodes des métaux nobles (comme l'or) s'effectue avec un processus à plusieurs étapes dont la clé est la formation d'une structure 2-D via l'électroadsorption d'espèces oxygénées (OH^- ou H_2O).

Dans cette thèse, les nanoparticules d'or de taille et de forme contrôlées seront synthétisées par des méthodes colloïdales. Cette méthode à faible coût permet de préparer de façon parfaitement reproductible une grande variété de forme de nanoparticule d'or en solution avec une distribution de taille assez étroite et avec des concentrations en particules particulièrement appréciables pour la préparation des encres catalytiques. Pour réussir ce challenge, les AuNPs devront être stabilisées par des tensioactifs tels que l'acide tannique ou le CTAB. L'utilisation des nanoparticules présentant des morphologies bien définies et des domaines d'orientations préférentielles comme matériaux d'électrodes, permet de mettre

clairement en évidence les effets de structure sur les réactions électrochimiques comme les réactions d'oxydation du glucose ou de l'acide formique sur les nanomatériaux.

II. Protocoles expérimentaux

Dans ce chapitre, toutes les procédures expérimentales mises en place et utilisées pendant cette thèse sont décrites. Il est divisé en deux parties : une première partie qui décrit la mise en œuvre expérimentale, les techniques de caractérisation physicochimique (la microscopie électronique en transmission MET, la spectroscopie UV-visible et la diffusion dynamique de la lumière DLS) et une seconde partie qui décrit la procédure électrochimique employée pour caractériser les nanoparticules d'or. Dans cette section, différentes techniques élaborées pour étudier les réactions qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte (la voltammétrie cyclique, VC) sont présentées. La technique de spectroscopie infrarouge in situ couplée à l'électrochimie qui permet d'identifier les produits et les intermédiaires réactionnels, y est également présentée.

I.1. Nettoyage de la verrerie

Une grande partie du matériel utilisé en électrocatalyse est en verre. Ce matériel électrochimique est sensible à toute trace d'impureté. De ce fait, le nettoyage de la verrerie est d'une grande importance tant pour les synthèses des nanoparticules que pour le système électrochimique (la cellule et les fioles). En effet, la présence des cations ou des germes métalliques adsorbés sur le verre peut « anticiper » la croissance des particules et donc entraîner une modification des processus de germination et de croissance. Par conséquent, l'étape de nettoyage du matériel utilisé pour la synthèse s'avère déterminante pour assurer la répétabilité et la reproductibilité des expériences. Toute trace de composé organique doit être évitée. En effet, lorsqu'un composé organique est adsorbé sur les parois internes de la cellule électrochimique, il se solubilise dans l'électrolyte puis s'adsorbe à la surface de l'électrode de travail et donc modifie son signal électrochimique en milieu électrolytique support. Pour pallier cela, les nanoparticules synthétisées sont nettoyées plusieurs fois par centrifugation pour éliminer les composés organiques adsorbés à leur surface et aussi les traces de cations métalliques ayant servi comme agents de forme lors de la synthèse. Le nettoyage du matériel de travail est donc essentiel et doit être fait avant toutes expériences.

Au sein de notre laboratoire, la solution de nettoyage de la verrerie est une solution fortement oxydante de permanganate de potassium acidifiée. Cette procédure répond aux normes environnementales, d'hygiène et de sécurité en vigueur. Tout d'abord, la verrerie est plongée dans une solution acidifiée de permanganate de potassium pendant au moins 12h. Cette première étape permet d'oxyder toute la matière organique adsorbé sur la verrerie. Ensuite, elle est sortie et rincée par une solution réductrice de peroxyde d'hydrogène contenant 1/3 d'un mélange H_2SO_4/H_2O (50/50 v/v) et 2/3 d'une solution de peroxyde

d'hydrogène pur. Finalement, la verrerie est abondamment rincée à l'eau ultra pure MilliQ Millipore (dont la résistivité est de 18.2 MΩ.cm à 20 °C) bouillante avant d'être immergée dans de l'eau ultra pure.

Outre, la propreté du matériel utilisé pour la synthèse des AuNPs, la pureté des produits utilisés est aussi un facteur important qui influence la réussite de la synthèse.

II.2. Puretés des composés chimiques utilisés et leurs fournisseurs

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des composés chimiques utilisés au cours des travaux de cette thèse. Il est utile de le mentionner ici puisque la réussite de la synthèse des nanobâtonnets d'or par exemple dépend de la pureté du CTAB utilisée et donc du fournisseur.

Produits chimique et leurs puretés	Fournisseurs
CTAB ((C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br) (> 99,5 %)	Fluka
HAuCl ₄ .3H ₂ O (99,9%), NaBH ₄ (99%), D-(+)-glucose (99,5 %), citrate de trisodium (99 %), Acide tannique (C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆), NaOH (97 %)	Sigma-Aldrich®
Acétyl acétone (C ₅ H ₈ O ₂ , 99,5 %); H ₂ SO ₄ (96 %), Pb(NO ₃) ₂ (99,5 %)	Merck
Acide ascorbique (> 99 %); acide formique (HCOOH, 97 %)	Alfa Aesar
Nitrate d'argent (AgNO ₃ , > 99 %)	Fisher Scientific
HClO ₄ (70 %)	VWR

Tous les réactifs mentionnés ci-dessus ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire. Il faut également rappeler que toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm à 20 °C).

II.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour observer la taille et la morphologie des nanoparticules préparées. La microscopie électronique haute résolution (METHR) est faite sur des particules isolées dans le but d'observer la répartition des atomes de surface.

Dans ce qui suit, les méthodes de microscopie mises en œuvre pour l'observation des échantillons ainsi que le principe de fonctionnement de l'appareil sont décrites.

Le microscope électronique en transmission permet d'observer la taille et la forme des nanoparticules. Son principe de fonctionnement est similaire à celui de microscopie optique classique qui met en jeu les interactions entre la matière et la lumière (photons). Étant donné que les particules sont de taille nanométrique (plus faible que la longueur d'onde de la lumière) il est donc nécessaire d'utiliser des électrons comme source de lumière.

Les analyses ont été faites avec un microscope JEOL 2100 UHR (200 kV) à émission thermoélectronique équipé d'un filament LaB6 comme canon à électrons. Les électrons sont d'abord produits dans la source LaB6 et accélérés dans le canon à électrons. Ensuite, les électrons extraits vont être accélérés à nouveau sous l'effet de la tension accélératrice appliquée entre la cathode et l'anode. Dans la colonne du microscope le faisceau électronique est focalisé sur des lentilles électromagnétiques. Ceci permet d'avoir un faisceau cohérent qui traverse d'abord l'échantillon. Ensuite, le faisceau traverse les lentilles intermédiaires et la lentille de projection avant d'arriver à la chambre d'observation. Cette chambre est composée d'un écran fluorescent et d'une caméra numérique permettant l'acquisition et l'enregistrement des images. La traversée de l'échantillon par le faisceau d'électrons (l'interaction) est dépendante de l'épaisseur et de la densité de la zone. Une photographie d'un microscope électronique transmission et une représentation schématique de son principe de fonctionnement sont montrés à la Figure II.1.

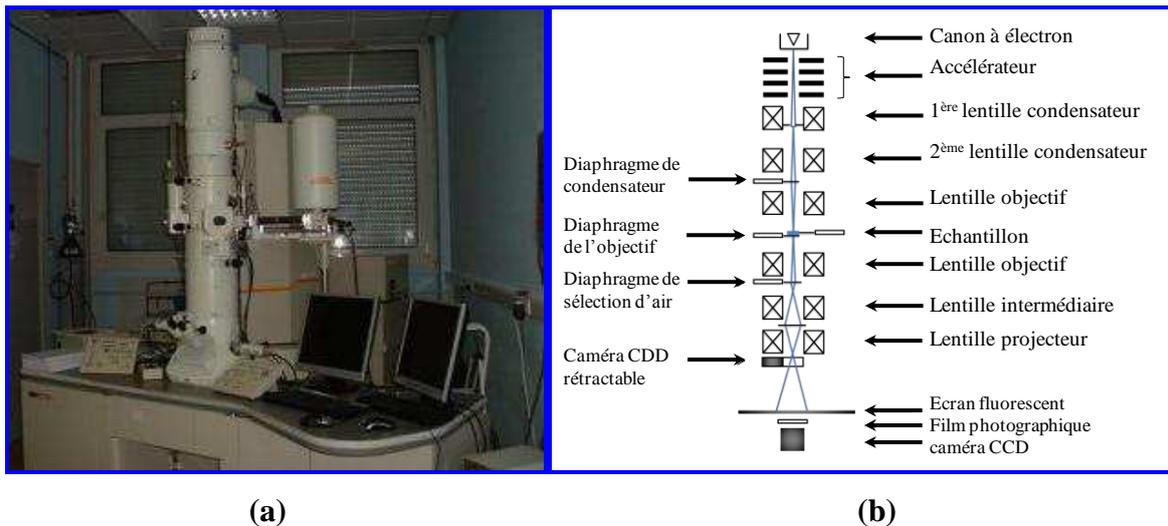


Figure II.1 : (a) photographie d'un microscope électronique transmission, (b) Schéma du mode de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission

Au cours de l'interaction entre les électrons et l'échantillon, les électrons transmis vont servir à la formation d'une image dite en transmission. Quand aux électrons diffractés (par les différents plans cristallins), ils vont interférer avec les électrons transmis pour former les images de microscopie en haute résolution. Le microscope utilisé pour ce travail a une résolution maximale de 0,19 nm.

L'échantillon est préparé par dépôt d'une goutte de solution de AuNPs (dépourvue de tensioactifs) sur une grille de cuivre carbonée. La grille est séchée dans l'atmosphère ambiante avant d'être introduite dans la chambre d'observation.

Il est important de remarquer que le MET permet d'obtenir des images en deux dimensions sur des objets qui sont normalement tridimensionnels.

II.4. Mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible

II.4.1. Principe

Le principe est basé sur les propriétés d'absorption de la lumière par la matière lorsque celle-ci interagit avec le rayonnement électromagnétique. Dans le cas d'une molécule, l'interaction entre les rayonnements électromagnétiques et la molécule provoquent des transitions électroniques ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow \pi^*$) entre les différents niveaux d'énergie de la molécule. Par contre, dans le cas d'une nanoparticule, les transitions électroniques dans l'UV-visible mettent en jeu les énergies les plus importantes du fait de l'excitation des électrons de surface.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or proviennent des vibrations collectives et cohérentes des électrons libres du métal localisés à l'interface pour certaines longueurs d'onde d'excitation. C'est le phénomène de résonance plasmon de surface. Ce plasmon dépend de la densité de charge électronique et d'après la théorie de Mie, la constante diélectrique définit l'allure des spectres observés. Les plasmons peuvent avoir plusieurs modes de résonance suivant la taille et surtout la forme des nanoparticules.

II.4.2. Méthode

Les spectres d'absorption des solutions de AuNPs ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Helios Omega UV-vis/proche infrarouge de Thermo Fisher. Les cellules

ou cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées pour toutes les mesures. Chaque échantillon a été préparé par dilution de 1 mL de l'échantillon de nanoparticule d'or fraîchement préparées avec 3 mL d'eau ultra pure. Le signal d'absorption UV-visible a été enregistré dans le domaine spectral de 400 nm à 1100 nm. Grâce au pouvoir d'absorption du rayonnement dans l'UV-Vis des AuNPs, la concentration massique des encres catalytique est déterminée quantitativement à partir de la loi de Beer-Lambert.

En effet, lorsqu'une lumière monochromatique traverse une solution absorbante de AuNPs de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l cm, une partie de ce rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'autre partie est transmise. L'intensité d'une lumière transmise obéit à la loi suivante :

$$I = I_0 e^{-klC} \quad (\text{II.1})$$

Cette équation peut encore se réécrire comme suit :

$$\log(I_0/I) = klC/2,3 = \epsilon l C \quad (\text{II.2})$$

donc finalement:

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{II.3})$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I est l'intensité transmise, l est l'épaisseur de la cuve (en cm), C est la concentration des espèces absorbantes (mol. L^{-1}) et k est une constante caractéristique de l'échantillon, ϵ est le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée).

L'application de la loi de Beer-Lambert pour un ensemble de spectres UV-visible des solutions de AuNPs de concentrations variées d'un même échantillon permet de déterminer quantitativement la concentration de la solution colloïdale d'or initiale (C_0) des AuNPs anisotropiques. La connaissance de C_0 permet par la suite de déduire la concentration de l'encre catalytique.

Pour les AuNPs de forme sphérique (les germes) où la totalité du sel d'or n'a pas eu le temps de réagir, la valeur de la concentration C_0 ne peut donc pas être déterminée avec exactitude. Dans ce cas, la concentration en nanoparticules en solution est déterminée de la façon suivante [223] :

D'abord la section efficace d'extinction C_{ext} en μm^2 est déterminée à partir de l'interface «Mie Scattering Calculator» de l'Oregon Medical [224]. Cet interface permet de calculer la section efficace d'extinction C_{ext} en μm^2 à partir des informations ci-dessous :

- Diamètre de sphère en μm (qui correspond au diamètre mesuré par le MET).
- La valeur de la longueur d'onde de 0,400 μm (400 nm)
- La valeur de l'indice de réfraction dans le milieu, celle-ci est de 1,34 pour l'eau.
- L'indice réel de sphère dont la valeur est de 1,47
- L'indice imaginaire de réfraction de l'or dont la valeur est de -1,952

Lorsque toutes ces données sont rentrées dans l'interface de Oregon Medical, celui-ci donne la valeur de la section efficace d'extinction C_{ext} en μm^2 .

La concentration molaire, C_{AuNPs} des AuNPs est ensuite déterminée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$C_{\text{NPs}} = 10^{11} \frac{A \ln 10}{N_a \cdot \tau} \quad (\text{II.4})$$

où N_a est le nombre d'Avogadro ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et A est l'Absorbance à 0,400 μm (400 nm), pour une cuve de trajet optique de 1 cm.

Relation entre la concentration massique en or, C_{Au} et la concentration en nanoparticule d'or, C_{AuNPs} .

$$C_{\text{Au}} = \frac{n_{\text{Au}}}{V} \text{ avec } n_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} \text{ et } m_{\text{Au}} = \rho_{\text{Au}} \cdot V_{\text{Au}}$$

$$C_{\text{Au}} = \frac{\rho_{\text{Au}} V_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}} \cdot V} \text{ avec } V_{\text{Au}} = n_{\text{NPs}} \cdot V_{\text{NPs}} \text{ et } n_{\text{NPs}} = n_{\text{NPs}} N_a$$

$$C_{\text{Au}} = \frac{\rho_{\text{Au}} \cdot n_{\text{NPs}} \cdot V_{\text{NPs}} \cdot N_a}{M_{\text{Au}} \cdot V} \text{ avec } V_{\text{NPs}} = \frac{4}{3} \pi R_c^3 \text{ et } C_{\text{NPs}} = \frac{n_{\text{NPs}}}{V}$$

$$C_{\text{Au}} = \frac{4 \pi R_c^3 \cdot \rho_{\text{Au}} \cdot N_a}{3 M_{\text{Au}}} C_{\text{NP}}$$

avec $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Au}} = 19300 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ et R_c , le rayon de la nanoparticule en dm.

II.5. Principe de base de la diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), ou diffusion quasi-élastique de la lumière (QLS) ou encore appelée spectroscopie par corrélation de photons (PCS) est une technique d'analyse spectroscopique permettant de mesurer la taille des particules dans le domaine submicronique. Elle est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules. Par

cette technique, le diamètre hydrodynamique des AuNPs est déterminé et le potentiel zêta des encres catalytiques est mesuré.

II.5.1. Le diamètre hydrodynamique

Les petites particules en suspension sont soumises à un mouvement aléatoire appelé mouvement brownien. Ce mouvement aléatoire est modélisé par la relation de Stokes-Einstein, qui est donnée ci-dessous dans sa forme la plus couramment employée dans l'analyse granulométrique:

$$D_h = \frac{K_B T}{3\pi \eta D_t} \quad (\text{II.5})$$

relation de Stokes-Einstein qui lie le coefficient de diffusion mesurée par diffusion dynamique de la lumière et la taille des particules.

où D_h représente le diamètre hydrodynamique, D_t est le coefficient de diffusion transversal (mesuré par diffusion dynamique de la lumière), k_B est la constante de Boltzmann (qui est connue), T est la température thermodynamique (qui est contrôlée) et η est la viscosité dynamique (qui est connue).

Le diamètre hydrodynamique ou diamètre de Stokes est une dimension physique qui se réfère à la notion de mouvement de la particule dans un fluide. Il correspond au diamètre d'une sphère qui aurait le même coefficient de diffusion translationnelle que celui de la particule. Le rayon de cette sphère encore appelé rayon hydrodynamique représente le cœur de la particule entouré de sa double couche de solvation (couche de contre ions). Une modification de la force ionique du milieu environnant entraîne une variation du diamètre hydrodynamique. Le rayon hydrodynamique d'un soluté par exemple est le rayon d'une sphère dure qui diffuse à la même vitesse que celle du soluté. Il est étroitement liée à la mobilité du soluté, en tenant compte non seulement de la taille, mais aussi des effets de solvant. Par exemple, une nanoparticule plus petite en solution peut avoir un rayon d'hydrodynamique supérieur à son rayon réel due à la couche ionique qui l'entoure.

Les diamètres hydrodynamiques mesurés et leurs indices de polydispersité correspondants permettent d'apprécier la distribution en taille de l'échantillon.

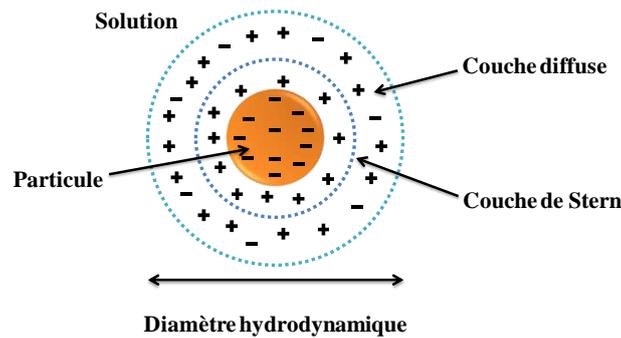


Figure II.2 : Représentation du diamètre hydrodynamique de la particule

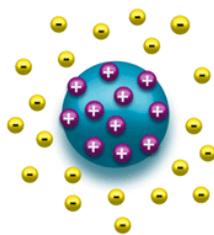
Les calculs sont mis en œuvre par le logiciel de l'instrument Malvern. Cependant, cette équation permet de souligner certains points essentiels. Tout d'abord, la température de l'échantillon apparaît directement dans l'équation et constitue donc un paramètre important. La température est d'autant plus importante que la viscosité, qui apparaît également dans l'équation, dépend fortement de la température. Enfin la relation rappelle que la taille des particules qui est déterminée par diffusion dynamique de la lumière est la taille hydrodynamique, c'est-à-dire la taille d'une sphère qui diffuserait la lumière de la même façon que sa particule.

II.5.2. Stabilité des suspensions colloïdales d'or

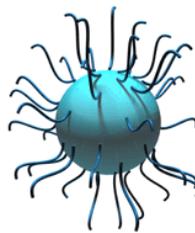
La stabilité d'un système colloïdal dépend des interactions qui ont lieu entre les particules mais aussi entre les particules et le solvant. Les effets électrostatiques et stériques au sein de la suspension sont les plus souvent responsables de la stabilisation des systèmes colloïdaux.

Stabilisation électrostatique : elle est basée sur les répulsions électrostatiques. Elle consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules en diminuant la force ionique du milieu.

Stabilisation stérique : elle consiste à ajouter un agent stabilisant (CTAB, acide tannique...) à la solution pour qu'il s'adsorbe à la surface des particules colloïdales. L'adsorption du tensioactif à la surface de la particule crée alors une barrière stérique empêchant ainsi les particules de s'agglomérer.



Stabilisation électrostatique



Stabilisation stérique

Figure II.3 : Illustration des stabilisations des solutions colloïdales d'or

II.5.2.1 Définition du potentiel zêta

Le potentiel zêta représente la charge globale que la particule acquiert dans la solution dans laquelle elle est immergée. Dans un système simple, il peut être lié à la charge de surface de la particule. La valeur du potentiel zêta donne une indication sur la stabilité potentielle du système colloïdal.

Le potentiel zêta correspond également au potentiel électrostatique des particules puisqu'il contrôle les interactions de charge. Autrement dit la valeur du potentiel zêta indique la force de répulsion existante et permet de prédire la stabilité à long terme de la suspension. De ce fait, le potentiel zêta est mesuré à l'extérieur de la double couche ionique de solvatation et non à la surface des nanoparticules.

D'une manière générale, la dispersion et la stabilité d'une suspension sont régies par un équilibre entre les forces électrostatiques répulsives et les forces attractives de van der Waals. Aussi, la charge de surface d'une nanoparticule d'or dépend de son environnement c'est-à-dire des molécules qui l'entourent. Dans le cas où les particules sont dans un liquide, la charge de surface est liée à l'ionisation des groupes chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption de surfactants ioniques ou des espèces chargées. Ainsi, l'apparition d'une charge à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale, ce qui entraîne une augmentation de la concentration en contre ions au voisinage de la surface de la particule. Ce comportement purement lié à l'effet électrostatique crée une double couche électrique autour de la particule. La première couche, la plus proche à la surface de la particule est appelée la couche de Stern. Elle comporte des ions solidement liés à la particule. La seconde couche externe est plus diffuse. Elle présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques et les mouvements thermiques aléatoires.

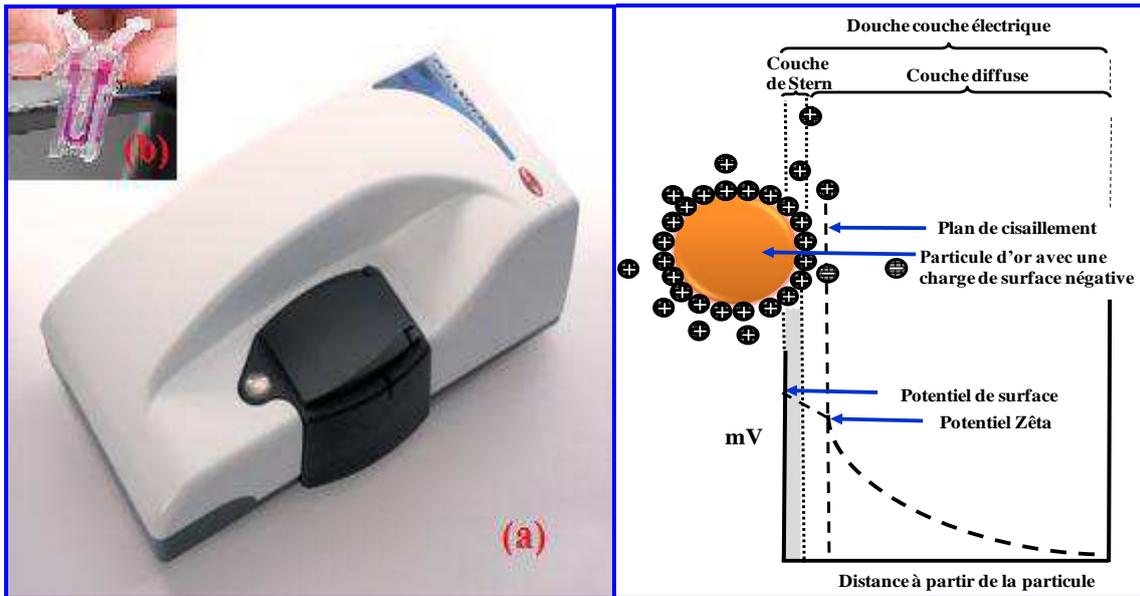


Figure II.4 (a) photographie du zétamètre nano-ZS; (b) une cellule de mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta est mesuré au niveau du plan externe glissant de la particule situé à la limite de la couche diffuse. Comme représenté sur la Figure II.4, le potentiel électrostatique diminue considérablement lorsque l'on s'éloigne de la surface de la particule. Le potentiel zêta est l'une des principales forces qui interviennent dans les interactions entre particules. Les particules ayant un potentiel zêta élevé de même polarité (positive ou négative) se repoussent.

Le potentiel zêta influe directement sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte mais aussi sur la stabilité des émulsions et des suspensions colloïdales. Classiquement, une suspension ayant un potentiel zêta supérieure à $|30 \text{ mV}|$ est stable (les particules se repoussent mutuellement) dans le cas contraire la suspension est instable et on tend vers l'agrégation des particules [225-226]. La conductivité du matériau, la concentration en additif ou la force ionique du milieu et le pH sont des paramètres qui affectent le potentiel zêta [227-228].

II.5.2.2. Principe de mesure du potentiel zêta

La taille hydrodynamique efficace et le potentiel zêta des nanoparticules d'or ont été mesurés à l'aide d'un zétamètre de type Zetasizer Nano-ZS modèle ZEN 3600 de Malvern. Il est équipé d'un laser rouge de longueur d'onde 632,8 nm en mode standard et en option un

laser vert de 532 nm. Il possède un détecteur de photodiode à avalanche quantique d'efficacité > 50 % à 532 nm. La gamme de taille des particules mesurable est de 0,3 nm à 10 µm. Le principe de cet instrument est basé sur les méthodes multiples de diffusion de la lumière, il détecte la variation de concentration dans le colloïde en balayant en transmission et en rétrodiffusion, tout l'échantillon. La suspension colloïdale est introduite dans une cellule de mesure laquelle est placée sur la trajectoire du faisceau laser. Les fluctuations de l'intensité diffusée par les particules sont liées à leur taille et à leur forme. Un angle de détection de 175 ° par rapport au faisceau laser a été utilisé pour la mesure de la taille.

Un traitement mathématique basé sur la théorie de la spectroscopie de corrélation de photons permet de déterminer la taille moyenne des nanoparticules. Le potentiel zêta quand à lui est mesuré en appliquant un champ électrique à travers la dispersion. Sous l'effet de ce champ, les particules au sein de la dispersion migrent vers l'électrode de charge opposée à une vitesse proportionnelle à l'amplitude du potentiel zêta. Le déphasage d'un faisceau laser incident provoqué par les particules en mouvement est mesuré par la mobilité de la particule. Cette mobilité est convertie en potentiel zêta par l'application de la théorie de Smoluchowski ou Huckel en tenant en compte de la viscosité du solvant [225].

Le potentiel zêta est en fait une mesure de la mobilité électrophorétique des nanoparticules. De nombreux indices permettent d'interpréter les résultats comme le facteur de polydispersité qui indique la répartition des particules.

II.5.2.3. Méthode de mesure

Un volume de 1,2 mL d'une solution de AuNPs nettoyées par centrifugation de concentration de 5 µg.mL⁻¹ est introduit dans la cellule de mesure pour évaluer la taille hydrodynamique efficace. Toutes les tailles mesurées sont basées sur la moyenne de l'intensité. L'intensité de la taille moyenne des particules est obtenue en utilisant une méthode d'analyse par les moindres carrés non négatifs. Pour chaque échantillon, la mesure a été effectuée avec un temps d'exécution fixe de 10 s.

II.6. Méthodes et caractérisations électrochimiques

II.6.1. Voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel

La voltammétrie cyclique (VC) à variation linéaire de potentiel est une technique qui permet de déterminer l'interaction entre le matériau et le milieu électrolytique dans lequel il se trouve. Elle permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se produisent à l'interface électrode/électrolyte par application d'un potentiel. Les travaux électrochimiques de cette thèse sont basés en grande partie sur cette technique.

II.6.1.1. Principe

Le principe de la voltammétrie cyclique consiste à faire varier de façon linéaire le potentiel de l'électrode de travail (matériau à étudier) entre deux limites et à enregistrer le courant. Le signal électrochimique résultant est un voltammogramme. Tout phénomène de transfert de charge se traduit par un pic. Ce transfert de charge peut être une réaction de réduction ou une réaction d'oxydation. La forme du voltammogramme est strictement dépendante de la nature du matériau d'électrode, de l'électrolyte support, des espèces en solution et de leur concentration, de la vitesse de variation du potentiel et de la température.

Le montage utilisé pour cette étude comprend une cellule à trois électrodes. Une électrode de travail qui est le matériau dont la surface est le siège des réactions à étudier, une électrode de référence (électrode réversible d'hydrogène, ERH) permettant le contrôle du potentiel de l'électrode de travail et enfin, une contre électrode dont le rôle est de faire circuler les électrons produits ou consommés à l'électrode de travail. Le potentiostat utilisé au cours des expériences de voltammétrie classique est le potentiostat analogique «EG&G Princeton Applied research Model 362» interfacé, contrôlé par un ordinateur.

II.6.1.2. Matériels et méthodes

II.6.1.2.a La cellule électrochimique utilisée

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule conventionnelle en pyrex à trois électrodes et munie d'une double paroi qui permet de contrôler la température de la cellule à l'aide de l'utilisation d'un fluide caloporteur.

Les accessoires de la cellule comprennent :

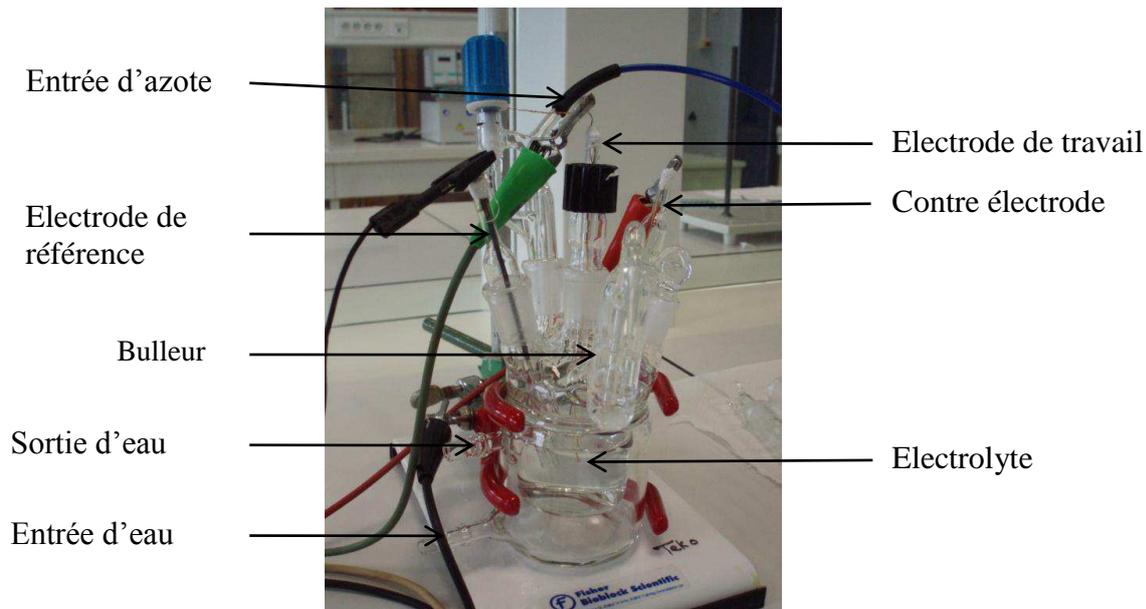


Figure II.5 : Schéma de la cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes

- Une électrode de travail composée d'une tige de carbone (de 3 mm de diamètre) dont l'une des extrémités sert comme support des échantillons de AuNPs.
- Une électrode réversible à hydrogène ou ERH qui est utilisée comme référence reliée à la cellule électrochimique via le pont de Luggin (c). Cette électrode est fraîchement préparée avant chaque expérience. Dans ce manuscrit toutes les valeurs de potentiel sont exprimées par rapport à cette référence (ERH).
- Une contre électrode ou électrode auxiliaire constituée d'une plaque de carbone vitreux. La surface de celle-ci est plus grande que celle de l'électrode de travail afin de ne pas être limité par les phénomènes électrochimiques à sa surface.
- Une quatrième électrode constituée d'un fil de platine ou d'or polycristallin peut être utilisée lors de l'insertion de l'électrode de travail à potentiel contrôlé. Elle sert uniquement à éviter des sauts de potentiel lors de l'introduction de l'électrode de travail dans l'électrolyte.
- Un dégazeur ou barboteur dont le capillaire plonge au fond de la cellule et permet d'y introduire un gaz inerte (N_2 , Ar, He) ou non (CO) et un bulleur de sortie permet de vérifier le passage des différents gaz utilisés au sein de l'électrolyte. Il permet aussi de vérifier l'étanchéité de la cellule.

Toutes les solutions électrolytiques sont préparées en utilisant de l'eau ultra pure MilliQ® dont la résistivité est de 18,2 MΩ.cm (Millipore). Les solutions d'acide sulfurique 0,5 mol.L⁻¹ et d'acide perchlorique 0,1 mol.L⁻¹ sont préparées par dilution d'acide sulfurique 96 % (Suprapur, Merck) et d'acide perchlorique 70 % (VWR). La solution de soude 0,1 mol.L⁻¹ est obtenue par la dissolution des pastilles de NaOH (97 %) fournie par Sigma-Aldrich®. Les solutions de glucose de 10 mmol.L⁻¹ et d'acide formique de 0,1 mol. L⁻¹ sont préparées respectivement par la dissolution du D-(+)-glucose et par dilution de l'acide formique respectivement dans des électrolytes de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ préalablement préparés. Avant de commencer toute expérience électrochimique, l'électrolyte support est désaéré pendant 30 mn par bullage d'azote.

II.6.1.2.b Support d'électrode de travail

En plus de la propreté de tout le système électrochimique, celle de l'électrode de travail est essentielle pour la réussite des expériences électrochimiques. Le support de carbone vitreux utilisé doit avoir une surface bien polie et très propre. Le plus souvent, le support d'électrode de travail est constitué d'un embout de carbone vitreux serti dans un cylindre de Téflon. Ce système présente des limites d'utilisation dues au fait que les impuretés peuvent s'incruster facilement et même rester dans les interstices générées durant le processus de polissage de l'embout de carbone avec de l'alumine. Aussi, le catalyseur non supporté ou l'électrolyte support peuvent également s'infiltrer très facilement dans ces interstices durant les utilisations successives de l'embout. Il a été observé dans ce dernier cas de figure que le voltammogramme enregistré montrait une influence de la réaction de réduction d'oxygène dans le domaine de bas potentiel.

Au cours des travaux de cette thèse un nouveau support d'électrode de travail a été spécialement conçu pour éradiquer ce problème d'infiltration de l'électrolyte. Les différentes étapes du montage de ce support d'électrode de travail sont décrites dans la Figure II.6.

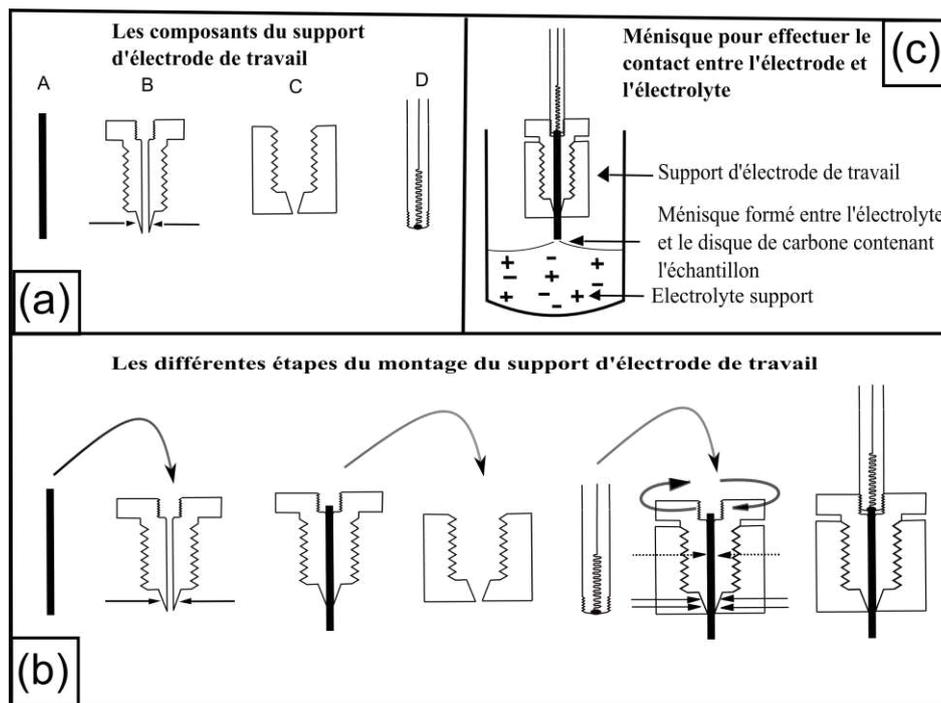


Figure II.6 : (a) composants du support l'électrode de travail, (b) représentation schématique des différentes étapes du montage du support d'électrode de travail (c) formation du ménisque entre la surface de l'électrode de travail et l'électrolyte.

Une fois que le support d'électrode est bien monté, le disque de carbone (l'extrémité de la tige de carbone) est poli respectivement avec de l'alumine A3 (0,5 μm) puis A1 (0,1 μm) et rincé plusieurs fois avec de l'eau ultra pure sous agitation aux ultrasons. Il est ensuite plongé dans une solution d'acide sulfurique-eau 50:50 en volume, puis rincé plusieurs fois à l'eau ultrapure. Enfin, un voltammogramme du support d'électrode de travail est enregistré en milieu électrolytique support pour s'assurer de la propreté de tout le système électrochimique.

II.6.1.2.c Préparation de l'électrode de travail

Après le processus de séparation et de nettoyage des AuNPs par centrifugation, le culot recueilli constitue l'encre catalytique du matériau d'étude. Dans un premier temps, l'encre est homogénéisée pendant 10 mn aux ultrasons. Ensuite, un volume de 5 μL d'encre est déposé à l'aide d'une micro seringue puis soigneusement étalé à l'aide de la pointe de la seringue sur toute la surface du disque de carbone vitreux (disque du support d'électrode). Le dépôt est ensuite séché sous un flux d'azote à la température ambiante. Le choix de la quantité de l'encre déposé sur l'embout n'est pas fait de façon aléatoire ni de façon arbitraire. Des expériences préliminaires ont été d'abord réalisées avec des quantités variables d'encre

déposées. Ces expériences ont pour but de déterminer la quantité nécessaire d'encre qui peut non seulement couvrir toute la surface du disque de carbone mais aussi qui permet d'obtenir un signal électrochimique lisible et reproductible.

Une fois que l'encre déposée sur le support d'électrode de travail est séchée, le système est ensuite soigneusement introduit dans la cellule électrochimique. Le contact entre le catalyseur et l'électrolyte se fait à partir d'un ménisque. Le ménisque permet ainsi de contrôler l'interface électrode-électrolyte. Ainsi, la contribution de la réaction parasite du support en carbone peut être soustraite.

II.6.1.2.d Procédure de nettoyage électrochimique de l'électrode de travail

Avant d'enregistrer un voltammogramme propre, qui est caractéristique d'un échantillon donné, un processus de nettoyage électrochimique est effectué. Ce processus permet d'éliminer les traces de composés ayant servi à la synthèse des nanoparticules. Il consiste à réaliser une quinzaine de cycle de voltammétrie à une vitesse élevée de variation linéaire de potentiel de 100 mV.s^{-1} en milieu électrolytique support. Ce cyclage permet d'oxyder plus facilement les polluants organiques ou les restes de tensio-actif adsorbés sur les nanocatalyseurs et qui n'ont pas pu être éliminés par le processus de centrifugation. Cette étape requiert une attention particulière car un cyclage prolongé dans le domaine de potentiel de formation des oxydes peut entraîner une agglomération des nanoparticules non supportés.

L'efficacité de cette technique est montrée plus loin dans le chapitre III à partir de la technique de l'UPD sur des électrodes nettoyées et non nettoyées sur lesquelles sont adsorbées des molécules de tensioactifs.

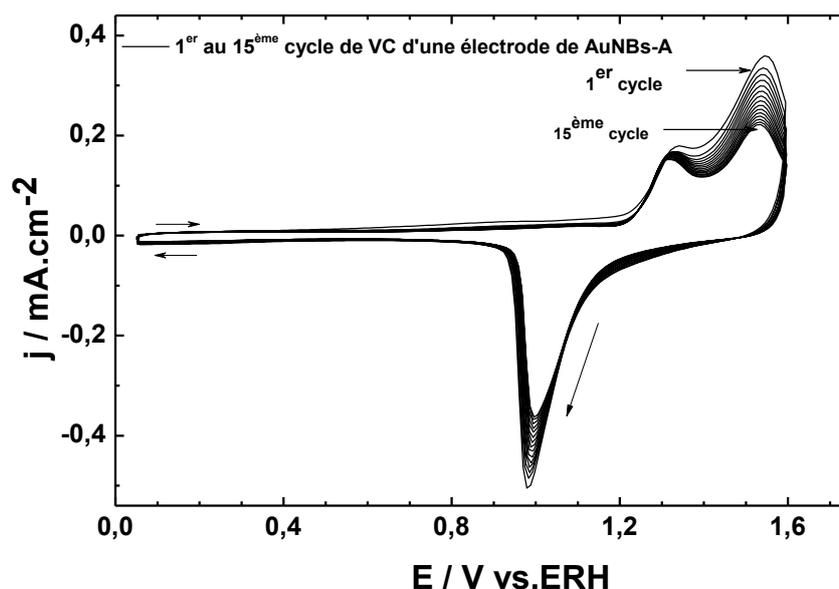


Figure II.7 : Procédure électrochimique de nettoyage : évolution des voltammogrammes cycliques successifs d'une électrode de nanobatonnet d'or (AuNBs-A) en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 100 mV.s⁻¹ et à température contrôlée de 20°C.

Sur la Figure II.7 les courants d'oxydation diminuent progressivement jusqu'à se stabiliser. Cette diminution de courant correspond à une réorganisation de la surface catalytique après élimination des résidus de tensio-actif.

Une fois que le processus de nettoyage est terminé, l'électrode de travail est placée dans une autre cellule contenant l'électrolyte support pour garantir la propreté du système. Ce processus de nettoyage est effectué avant le début de chaque expérience électrochimique.

II.6.1.2.e Détermination de la surface active des électrodes à base de nanoparticules d'or

Dans tout le manuscrit, les courants mesurés sont normalisés en densités de courant à partir de la surface active de chaque électrode. La surface active des nanocatalyseurs d'or a été déterminée à partir de la charge correspondant à la réduction des oxydes au cours de la variation linéaire de potentiel. La contribution de la charge provenant du support de carbone vitreux a été soustraite pour n'obtenir que la valeur de la charge faradique à la surface des nanoparticules métalliques. La valeur de la surface active (S_A) a été calculée en utilisant l'équation :

$$S_A = \frac{Q_{\text{échangée}}}{Q_0} \quad (\text{II.6})$$

La charge échangée au cours de la réduction des oxydes de surface $Q_{\text{échangée}}$ (μC) est déterminée selon l'expression :

$$Q_{\text{échangé}} = \frac{1}{v} \int i(E) dE \quad (\text{II.7})$$

S_A (cm^2) est la surface active du nanocatalyseur, Q_0 ($\mu\text{C.cm}^{-2}$) représente la charge correspondant à la réduction d'une monocouche d'oxyde d'or sur une électrode lisse polycristalline et v (mV.s^{-1}) est la vitesse de variation de potentiel. Cette charge dépend du pH et aussi de la limite supérieure de potentiel choisie. Dans le cas des travaux de cette thèse, la charge Q_0 utilisée vaut 386 et 482 $\mu\text{C.cm}^{-2}$ respectivement pour les milieux de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} et NaOH 0,1 mol.L^{-1} [219,229-231]. Avec une vitesse de variation de potentiel de 50 mV.s^{-1} , les domaines de potentiels d'étude sont de 0,05 à 1,65 V pour le milieu acide et de 0,05 à 1,60 V pour le milieu alcalin.

II.6.2. Caractérisation de la structure de surface des nanoparticules d'or par le dépôt sous potentiel d'adatom de plomb (Pb_{UPD})

La microscopie électronique en transmission à haute résolution est une technique qui fournit des informations sur la morphologie des échantillons et indirectement sur la structure cristallographique des échantillons. Cependant, cette technique ne permet pas d'examiner un grand nombre de particules.

La technique électrochimique de dépôt sous potentiel d'un adsorbant (le matériau adsorbé est appelé un adatome) est un outil puissant de caractérisation électrochimique de la structure cristallographique superficielle du matériau d'électrode [232-239]. Elle consiste à adsorber une monocouche d'un adatome de plomb à un potentiel supérieur de son potentiel thermodynamique (ou potentiel de Nernst) de réduction de l'ion. Le dépôt sous potentiel (Underpotential Deposition en anglais UPD) du plomb (Pb_{UPD}) est un outil de caractérisation qualitatif et quantitatif de la structure de surface des nanomatériaux d'or.

Dans le cas précis de Pb_{UPD} sur l'or, la réaction est sensible à la structure de surface de ce matériau ce qui permet donc de révéler les plans cristallographiques de bas indice de Miller ((111), (110) et (100)). De plus, la technique présente l'avantage de permettre, à des valeurs

de potentiel élevées (supérieures à 1 V/ ERH), l'élimination des contaminants (tensioactifs) à la surface de l'électrode.

II.6.2.1. Principe

L'électrosorption d'ions métalliques sur des substrats à des potentiels plus positifs que le potentiel réversible de dépôt de Nernst est connu sous le nom de dépôt sous potentiel. Il permet le contrôle du dépôt à la surface de métal par simple application d'une différence de potentiel [240-245].

La technique consiste à adsorber progressivement une sous-couche ($0 \leq \theta \leq 1$) ou une monocouche complète ($\theta = 1$) d'un adatome (Pb, Ag, Bi, Ge, Cu, H⁺) sur un substrat lors d'une surtension positive (c'est-à-dire à un potentiel supérieur au potentiel de réduction de l'ion métallique). θ est le taux de recouvrement du substrat. Dans sa forme la plus simple, elle se réfère à la réaction :



L'indice hkl est une indication de l'orientation cristalline de la surface du substrat. La surtension positive à laquelle se dépose ou se dissout l'adatome est considéré comme une conséquence directe de la grande énergie de liaison du métal déposé (M_1) à la surface du substrat ($M_{2,hkl}$), plutôt qu'avec la surface d'un même métal. Dans ce cas, le processus d'électrosorption du métal M_1 va générer de fortes interactions adatome/substrat. Les interactions et la charge partielle de transfert du métal électroadsorbé peuvent être mises en évidence à partir des isothermes de Frumkin [246]. Motheo et al. [247] ont suivi par adsorption UV-Visible les dépôts sous potentiel de plomb sur des électrodes des monocristaux d'or. Ils ont conclu que les processus électrochimiques mis en jeu avec les adatoms sont des réactions dites sensible à la surface, c'est-à-dire que le potentiel de pic (oxydation ou réduction) dépend de la structure de surface du matériau catalytique. Hernandez et al. [232,248] ont étudié le dépôt sous potentiel sur des électrodes monocristallines en milieu basique et ont trouvé que les charges correspondantes à l'adsorption d'une monocouche d'adatoms de plomb étaient de 444, 330 et 340 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement pour les plans (111), (110) et (100).

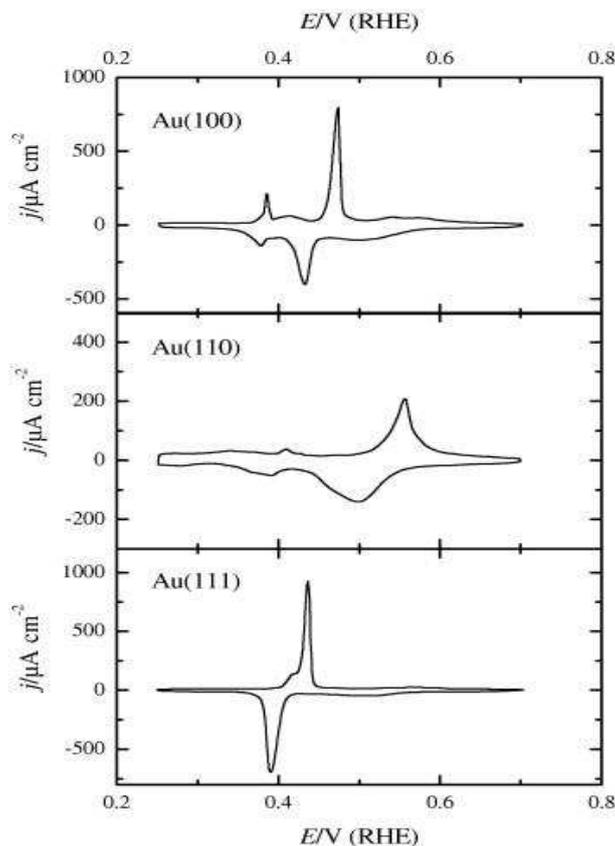


Figure II.8 : Voltammogrammes des électrodes monocristallines d'or (100), (110) et (111) en milieu $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} + \text{Pb } (\text{NO}_3)_2 \text{ 1 mmol.L}^{-1}$ enregistré à 50 mV.s^{-1} à 25°C . Dépendance de la structure de surface sur le potentiel de dépôt de plomb [239].

D'autre part, Hernandez et al. [232] ont montré que le dépôt d'un film de PbO_2 en milieu basique peut contribuer à éliminer des impuretés organiques à la surface des électrode d'or. En effet, le dépôt d'un film de PbO_2 se produit à des valeurs de potentiels inférieures à $1,10 \text{ V}$ ce qui empêche donc l'oxydation de la surface de l'or à très haut potentiel ($1,8 \text{ V}$) et favorise celle des polluants organiques.

Compte tenu du fait qu'un atome de plomb est 20% plus grand qu'un atome d'or, le dépôt ne peut pas se faire atome par atome. Toney et al. [249] ont analysé par diffraction des rayons X la structure d'une monocouche de plomb sur une surface de $\text{Au}(111)$. Ils ont observé que les atomes de plomb déposés sur l'or forment une structure de type hexagonal démesurée (dite «incommensurate» en anglais). En combinant l'électrochimie à la microscopie à effet tunnel (STM), la même structure a été observée par Schmidt et al. [238] pour une électrode de $\text{Au}(100)$. La structure hexagonale compacte démesurée a été trouvée par Hernandez et al. [232] pour $\text{Au}(110)$.

II.6.2.2. Matériels et méthodes

La caractérisation électrochimique de la structure de surface ainsi que la proportion des domaines orientés des nanoparticules sont effectuées sur des électrodes propres de AuNPs. L'effet du tensioactif sera montré par l'utilisation d'électrodes contenant initialement de traces de CTAB adsorbés non nettoyées par le processus électrochimique.

Le plomb est un bon adatome pour cette étude du fait de son affinité à différents potentiels avec toutes les facettes de bas indice de Miller.

L'électrolyte est préparé en dissolvant le $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans une solution de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'électrode est plongée dans l'électrolyte sous potentiel contrôlé de $0,25 \text{ V vs.ERH}$. A cet effet, une deuxième électrode de travail (fil d'or) est montée en parallèle avec l'électrode des nanoparticules pour éviter que les nanoparticules subissent un saut de potentiel lors de l'introduction dans l'électrolyte et décrochent de l'électrode. Cette deuxième électrode est retirée une fois que l'électrode des nanoparticules est immergée dans l'électrolyte. Les voltammogrammes sont enregistrés entre $0,85$ et $0,25 \text{ V vs.ERH}$. En inversant les bornes de cette manière, le plomb sera déposé lors de la variation négative de potentiel et dissous (désorption) lors de la variation positive de potentiel.

Pour tous les catalyseurs, l'effet de la vitesse de variation linéaire de potentiel (v) a été étudié pour des valeurs entre 5 mV.s^{-1} et 200 mV.s^{-1} et à la température contrôlée de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'effet de la température sur les différents processus électrochimiques a été étudié en faisant varier la température de 5 à $55 \text{ }^\circ\text{C}$ à vitesse constante de 20 mV.s^{-1} . Un signal électrochimique stable s'obtient après cinq à sept cycles de voltammétrie. Les études se font à des températures douces à cause de la dégradation thermique du glucose qui intervient vers $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas de l'acide formique, les températures d'études ne peuvent dépasser $69 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.7. Etude de la croissance des oxydes par polarisation anodique des électrodes de AuNBs

Le principe de la croissance des oxydes sur des électrodes de nanobâtonnets d'or par polarisation anodique est basé sur une combinaison programmée de deux séries de voltammétrie à variation linéaire de potentiel VBL_A et VBL_R séparées par une polarisation de l'électrode (chronoampérométrie) pendant un temps t_p à une valeur de potentiel E_p .

La première série voltammétrique se fait entre deux valeurs limites de potentiels, E_i et E_p avec $E_i \leq E_p$ (la portion A de la boucle). Cette étape permet d'observer l'interaction du matériau avec les espèces OH et O. Lorsque le potentiel atteint sa valeur E_p , celle-ci reste constante pendant un temps t_p au cours duquel est enregistré la réponse en courant en fonction du temps (chronoampérométrie, portion B). Durant cette étape, les oxydes croissent à la surface de l'or. En intégrant le courant d'oxydation résultant par rapport au temps t_p , les charges équivalentes d'oxydes et le nombre de monocouches d'oxydes formées sont déterminés. Les oxydes formés sont ensuite réduits par la deuxième série voltammétrique VBL_R (portion C).

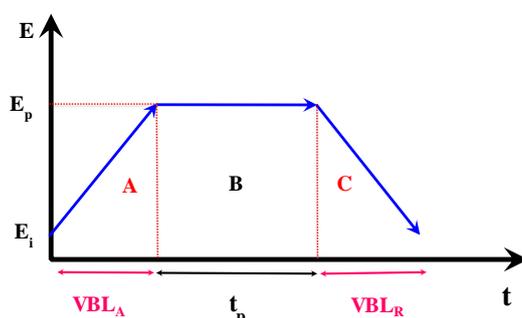


Figure II.9 : Diagramme illustrant la procédure de l'étude de la croissance des oxydes d'or

Les expériences sont réalisées à différentes températures (15, 25, 35 et 45 °C) et à $1,2 \leq E_p \leq 1,8$ V et $1 \leq t_p \leq 10^4$ s.

Les données obtenues sont traitées à partir des lois logarithmique de la croissance des oxydes développées par Conway et al. [219] et puis revisitées par le groupe de Jerkiewicz [196,200-201]. Ce traitement permet de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde formée et le champ électrostatique résultant du dipole formé par l'ion métallique Au^{III} et l'ion O^{2-} .

Toutes les expériences électrochimiques dans ce manuscrit ont été réalisées à température contrôlée à l'aide d'un thermostat (Haake D1) munie d'un thermocouple de type K (80 TK Fluke).

II.8. Oxydation du glucose

Le glucose est un composé organique renouvelable. Son oxydation complète en dioxyde de carbone (CO_2) donne 24 électrons par molécule [250-251]. L'oxydation partielle de cette molécule peut cogénérer de l'énergie durable. Une valeur ajoutée de la réaction d'oxydation

du glucose est la formation des produits que sont l'acide gluconique, l'acide glucuronique et l'acide glucarique [177-178,252-258]. La littérature mentionne que la réaction d'électrooxydation du glucose sur les électrodes métalliques est sensible à la nature et à la surface du matériau d'électrode [259-261]. La réaction est fortement favorisée en milieu basique [254]. Il s'avère donc intéressant d'étudier la réactivité du glucose sur les nanoparticules de taille et de forme contrôlées.

Les travaux présentés dans ce manuscrit pour l'électrooxydation du glucose en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sur les électrodes de AuNPs ont été réalisés sur des électrodes dites «propres». L'électrode de travail est d'abord nettoyée par quelque cycle de voltammétrie dans une cellule électrochimique en milieu support NaOH 0,1 mol.L⁻¹ comme décrit dans le processus de nettoyage. Une autre cellule électrochimique contenant une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + glucose 10 mmol.L⁻¹ précédemment désaérée par de l'azote est ensuite utilisée pour l'électrooxydation du glucose. Les voltammogrammes sont ensuite enregistrés à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel et à différentes températures.

II.9. Oxydation de l'acide formique

L'or montre une activité faible pour l'oxydation directe de l'acide formique comparée à celle sur l'électrode de platine [190]. L'oxydation de l'acide formique sur des électrodes d'or est néanmoins d'une grande importance dans la compréhension des mécanismes d'oxydation des petites molécules d'intérêt pour l'électrocatalyse. De plus, les électrodes à base d'or sont peu sensibles à l'empoisonnement des surfaces. Ce phénomène retarde l'oxydation de l'acide formique sur des électrodes de Pt [190-192].

La méthode expérimentale est similaire à celle décrite pour l'oxydation du glucose. La solution électrolytique est constituée de HCOOH 0,1 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Les voltammogrammes sont ensuite enregistrés à différentes vitesses de variation linéaire de potentiel et à différentes températures.

II.10. La spectroscopie infrarouge in-situ à transformée de Fourier

Cette technique est très utile en électrocatalyse. Elle permet de recueillir des informations essentielles comme la nature et la structure des intermédiaires réactionnels adsorbés ou les produits formés pendant la réaction électrochimique. La connaissance des

chemins réactionnels pour différentes réactions permet d'élucider et d'établir les mécanismes des réactions.

Dans le cas de l'oxydation du glucose sur les AuNPs de taille et de forme contrôlées, l'objectif est de pouvoir identifier les bandes de vibrations caractéristiques de l'intermédiaire réactionnel et du ou des produits d'oxydation. Une comparaison des intensités des bandes de vibrations du gluconolactone (connu comme un des intermédiaires) et de l'acide gluconique (comme un des produits) des spectres obtenus pour les différentes AuNPs permet de mettre en évidence les effets de taille et de structure sur la réaction.

La spectroscopie infrarouge couplée à l'électrochimie permet donc la détection des espèces en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Un voltammogramme est donc enregistré au cours de l'acquisition des spectres infrarouges. D'un point de vue pratique, la vitesse de variation linéaire de potentiel doit être faible pour permettre l'acquisition et l'enregistrement des spectres IR en cours d'expériences. Les méthodes couramment appliquées en électrocatalyse sont la réflectance totale atténuée (ATR) et la spectroscopie d'absorption en réflexion. Dans le dernier cas, le faisceau est réfléchi sur la surface de l'électrode de travail, permettant ainsi d'observer les différentes vibrations en fonction du potentiel. La méthode ATR permet d'obtenir également des spectres très propres car la contribution de la couche d'électrolyte n'est pas observée. Dans cette méthode, le rayon incident arrive par le dessous de l'électrode ce qui impose des films très fins afin de voir les réactions ayant lieu sur le catalyseur.

II.10.1. Appareillage

Les expériences de spectroscopie infrarouge in-situ réalisées dans le cadre de cette thèse ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS 66V. Ce spectromètre est équipé d'une source de rayonnement infrarouge continue (Globar) en carbure de tungstène ou de silicium, d'un interféromètre de Michelson comportant une lame séparatrice en KBr, d'un diaphragme et d'un détecteur HgCdTe (MCT) fonctionnant à basse température qui doit être préalablement refroidi à l'azote liquide. La partie porte échantillon de ce spectromètre a été réadaptée afin de pouvoir accueillir une cellule électrochimique.

Pour s'affranchir de la vapeur d'eau et du dioxyde carbone (CO₂) atmosphériques au cours des analyses, la chambre d'incidence du rayonnement infrarouge est maintenue sous vide à l'aide d'une pompe (pression d'environ 10⁻³ mbar).

Le principe de fonctionnement du spectromètre est basé sur l'émission d'un rayonnement infrarouge à l'aide de la source Globar. Ce rayonnement entre dans un interféromètre de Michelson, formé d'une lame séparatrice en KBr et semi-transparente. L'interféromètre de Michelson divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux. L'un, est réfléchi vers un miroir fixe (situé au-dessus) et l'autre est transmis vers un miroir mobile (situé derrière). Ce dernier a donc un parcours optique fixe. Les mêmes radiations (réfléchi et transmise) sont ensuite réfléchies sur la séparatrice qui va de nouveau réfléchir ou transmettre une partie du signal vers le compartiment échantillon puis le détecteur. Le signal enregistré est un interférogramme correspondant à la variation d'intensité en fonction du déphasage du déplacement du miroir. Celui-ci est par suite converti en un spectre d'absorption infrarouge (la variation d'intensité en fonction du nombre d'onde) par l'opération mathématique de transformée de Fourier [262].

II.10.2. Cellule électrochimique

La Figure II.10 montre le schéma de la cellule électrochimique spécialement conçue au laboratoire pour les expériences de FTIR in situ. Elle comporte à sa base une fenêtre en fluorure de calcium CaF_2 transparente aux rayonnements infrarouge moyen (1000 à 4000 cm^{-1}). Elle se compose d'une contre électrode (fil de platine de grande surface), d'une électrode de référence réversible à hydrogène (ERH) reliée à la solution électrolytique par un capillaire et un tube en verre dont l'extrémité est accolée par un disque de carbone vitreux de 8 mm. Ce disque en carbone constitue le support d'électrode de travail. C'est sur ce dernier que sont déposées les encres de catalyseurs. La géométrie de la cellule permet de pouvoir mettre l'électrode de travail très proche de la fenêtre en CaF_2 . Cette opération permet de minimiser la couche d'électrolyte afin que le rayonnement infrarouge puisse réfléchir sur l'électrode.

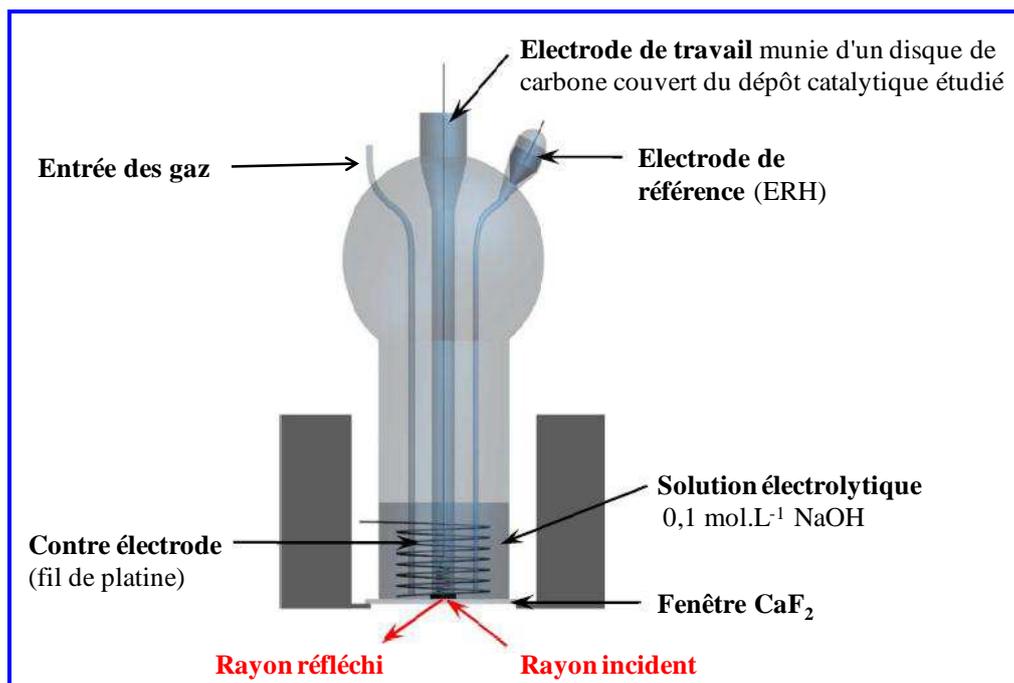


Figure II.10 : Schéma d'une cellule électrochimique pour l'étude in-situ par spectroscopie infrarouge.

II.10.3. La méthode SPAIRS

La méthode de spectroscopie infrarouge employée dans ce travail est la méthode SPAIRS, acronyme issu de sa dénomination en anglais (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) [263-266]. La technique a été précédemment décrite en détail dans la littérature [267]. En effet, elle permet de suivre in-situ la présence d'intermédiaires réactionnels adsorbés ainsi que les produits formés au cours d'une variation de potentiel. La méthode consiste à appliquer une variation lente de potentiel à l'électrode de travail (inférieure ou égale à 1 mV.s^{-1}) en enregistrant simultanément les réflectivités tous les 50 mV et tous les 50 s par accumulation d'un grand nombre de spectres (entre 256 et 512). Les réflectivités enregistrées résultent de l'accumulation de n interférogrammes traités par transformée de Fourier.

Les spectres ont été enregistrés entre 1000 et 4000 cm^{-1} (domaine de l'infrarouge moyen) avec une résolution du spectromètre de 4 cm^{-1} . Les spectres finaux sont obtenus par le calcul de la réflectivité relative ($\Delta R/R$) selon l'équation (II.9).

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{E_i} - R_{E_{ref}}}{R_{E_{ref}}} \quad (\text{II.9})$$

où $R_{E_{ref}}$ est la réflectivité enregistrée à un potentiel où il n'existe pas d'espèces adsorbées en surface provenant du glucose (au potentiel initial) et R_{E_i} est la réflectivité enregistrée au cours de la variation de potentiel.

Les différentes techniques de caractérisations précédemment décrites seront utilisées dans cet ordre pour caractériser d'abord les nanoparticules synthétisées en solution, ensuite étudier leurs comportements électrochimiques en milieux supports et en présence de la molécule de glucose et de l'acide formique. Les produits et les intermédiaires de la réaction d'oxydation de la molécule seront identifiés par la spectroscopie infrarouge. Une telle stratégie permettra de faire une corrélation entre la structure et l'activité de nanoparticules d'or pour l'oxydation de ces deux molécules.

III- Synthèses et caractérisations physicochimiques des nanoparticules d'or

Introduction

L'électrocatalyse est la catalyse par le matériau d'électrode. Elle vise à abaisser l'énergie d'activation (E_a) d'une réaction chimique par un transfert d'électrons à la surface du matériau. Ainsi, la taille, la morphologie et la structure du matériau d'électrode jouent un rôle très important puisque sa surface est le siège des réactions électrochimiques. La connaissance des propriétés morphologiques et structurales du matériau est cruciale pour la compréhension des comportements catalytiques vis-à-vis d'une réaction donnée.

Dans ce chapitre, les méthodes de synthèse des AuNPs utilisées sont décrites suivies de la méthode de séparation et de purification pour enlever le tensioactif.

Les observations des différentes tailles et des différentes morphologies des AuNPs par la microscopie électronique en transmission sont présentées. Les structures de surface de ces échantillons observées par la microscopie haute résolution sont également présentées.

Dans un quatrième temps, les résultats de la spectroscopie UV-visible des échantillons des AuNPs en milieu aqueux sont présentés.

Enfin, les tailles hydrodynamiques et le potentiel zêta des AuNPs en solution sont étudiés.

III.1 Synthèse des nanoparticules d'or (AuNPs)

L'utilisation des NPs non supportées en électrocatalyse nécessite la synthèse reproductible d'échantillons présentant la meilleure sélectivité possible en taille et en forme. Il est donc très important de maîtriser parfaitement tous les paramètres voire toutes les conditions de synthèse. La littérature mentionne plusieurs méthodes de synthèse des AuNPs. Cependant, toutes les méthodes ne permettent pas d'obtenir des nanoparticules suffisamment propres pour des applications en électrocatalyse du fait de la forte adsorption du tensioactif utilisé. Le choix des méthodes repose dans un premier temps sur les applications envisagées. Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, le tensioactif doit être facile à éliminer afin de libérer tous les sites actifs du matériau. Les nanoparticules de forme sphérique ont été synthétisées par la méthode dite de Slot alors que les nanoparticules anisotropiques ont été synthétisées par des méthodes dite de germes en présence de CTAB.

III.1.1. Synthèses des nanoparticules sphériques par la méthode dite de « Slot »

La méthode de synthèse dite de « Slot » (cette appellation découle du nom de l'auteur de la dite synthèse) est largement utilisée au sein de notre laboratoire. Elle est d'un grand intérêt du fait de sa simplicité, de sa très grande reproductibilité et de son faible coût. De plus, les AuNPs synthétisées sont très facile à nettoyer. En effet l'agent stabilisant qui est l'acide tannique contient dans sa structure beaucoup de liaisons avec la fonction éther qui peuvent être hydrolysées en milieu acide [268].

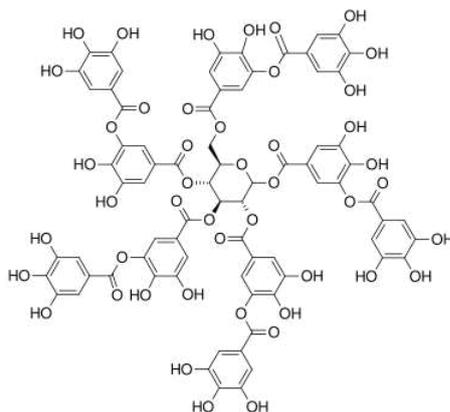
La méthode est basée sur les propriétés réductrices du citrate de sodium et du fort pouvoir stabilisant d'un polyphénol qui est l'acide tannique. La méthode consiste en la réduction du sel d'or en phase aqueuse par le citrate de sodium en présence de l'acide tannique qui joue le rôle de stabilisant (l'agent de forme et de structure). De cette manière, il est possible d'obtenir des nanoparticules d'or de forme sphérique avec une distribution de taille assez étroite. Les différents réactifs utilisés pour cette synthèse sont : le sel d'or, l'acide tannique, le citrate de trisodium, l'hydroxyde de sodium et l'eau ultrapure.

III.1.1.1 Mode opératoire et méthode

Le protocole de cette synthèse est conforme à celui décrit par Slot et Geuze [115]. Il consiste à mélanger deux types de solutions. Une solution de sel d'or qui sert de précurseur et une solution réductrice constituée d'un mélange d'acide tannique (de formule brute $C_{76}H_{52}O_{46}$) et de citrate de sodium dans les proportions suivantes :

- **Sel d'or ($HAuCl_4$)** : dilution de 1 mL d'une solution aqueuse à 1 % (en masse) de $HAuCl_4$ dans 79 mL d'eau ultra pure.
- **Solution réductrice** : mélange de 4 mL d'une solution aqueuse à 1 % (en masse) de citrate de trisodium avec 12 mL d'une solution aqueuse à 1 % (en masse) d'acide tannique. Le pH de cette solution est ajusté entre 7,5 et 8 par ajout de quelques gouttes d'une solution 0,1 mol. L^{-1} d'hydroxyde de sodium (NaOH).

Les deux solutions sont plongées dans un bain thermostaté à 60 °C. Une fois la température uniforme, les deux solutions sont mélangées dans un flacon. Ce mélange reste 10 min dans le bain à 60 °C. La taille des AuNPs peut être facilement régulée en faisant varier la concentration de l'acide tannique. La structure de cette macromolécule est représentée ci-dessous.



La structure de la molécule d'acide tannique ($C_{76}H_{52}O_{46}$)

III.1.2. Synthèse des nanoparticules d'or à anisotropie de forme par la méthode dite de germes «seed-mediated»

Différentes tailles et formes (bâtonnets, cubes et polyèdres) de AuNPs ont été synthétisées par voie colloïdale en présence du bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB) [92,157-158]. Le contrôle de la taille, de la forme et de la structure des nanomatériaux nécessite la maîtrise des paramètres cinétiques et thermodynamiques des systèmes. De plus, la croissance des différentes formes de nanoparticules est le résultat des interactions entre le surfactant (CTAB) et les facettes cristallographiques des germes. Aussi, le contrôle de la cinétique de croissance est crucial pour l'obtention de la forme souhaitée.

Le CTAB stabilise les AuNPs grâce à une bicouche cationique stabilisante qui se forme entre les têtes polaires du CTA^+ et la nanoparticule en croissance [165,169]. Toutefois des analyses structurales et morphologiques détaillées sont nécessaires pour élucider et comprendre ces phénomènes.

Un tel contrôle des paramètres de synthèse permet d'obtenir des AuNPs présentant des surfaces d'orientations cristallographiques préférentielles. Ces nanoparticules sont ensuite utilisées comme catalyseurs pour des réactions électrochimiques. Les réactivités de surface des nanoparticules d'or non supportées sont très peu étudiées dans la littérature.

III.1.2.1. Principe général

La méthode de la croissance par les germes repose sur le processus de la nucléation/croissance habituel à la seule différence que les deux solutions (solution des germes et solution de croissance) sont préparées dans deux contenants différents.

Les germes sont introduits dans la solution de croissance contenant des quantités appropriées de CTAB, de sel d'or (ion métallique), d'acide ascorbique et de traces de cations métalliques (Ag(I) et/ou Cu(II)). Les germes introduits dans la solution de croissance agissent comme un catalyseur pour la réduction de l'ion métallique en atome d'or qui se dépose progressivement sur les facettes des germes suivant une direction de croissance bien précise. La stabilisation des nanoparticules est assurée grâce à l'attraction électrostatique stabilisante du CTA^+ et aux effets stériques dus à la longue chaîne carbonée de cette molécule. Cependant, le contrôle de la morphologie et de la structure cristallographique est lié à la présence de Ag(I) et Cu(II). En effet, les cations Ag(I) se précipitent avec les anions bromure Br^- pour former le bromure d'argent (AgBr). Ce précipité peut former d'une façon épitaxiale des monocouches sur le nanobâtonnet en croissance et ralentir la cinétique globale de la croissance. Mais à ce jour, aucune couche d'argent n'a été détectée sur les nanobâtonnets d'or. Les cations Cu(II) favorisent le développement de facettes (100) tout en diminuant la cinétique de croissance des facettes (111) et (110). L'affinité du CTAB avec les différentes facettes cristallographiques suit l'ordre suivante $(100) \approx (110) > (111)$ [165,172].

III.1.2.2. La synthèse des nanobâtonnets avec préparation de germes

Cette synthèse se fait en deux étapes. Deux solutions sont nécessaires à la fabrication des nanobâtonnets.

- **La préparation des germes:** Dans un flacon de 125 mL, sont introduite 0,125 mL d'une solution de HAuCl_4 10 mmol.L⁻¹ et 3,75 mL d'une solution aqueuse de CTAB 0,1 mol.L⁻¹. Le mélange est homogénéisé manuellement pendant 30 s. Puis 0,3 mL d'une solution de NaBH_4 dite "ice-cold en Anglais" à 0,05 mol.L⁻¹ sont ajoutés à la solution. Le mélange est agité vigoureusement pendant deux minutes. La solution ice-cold de NaBH_4 est obtenue en solidifiant dans la neige carbonique ou dans un bain d'azote liquide, une solution aqueuse de NaBH_4 . Lors de la fonte du NaBH_4 solide, le liquide produit est ajouté au mélange réactionnel. La cinétique de production d'hydrogène de cette solution est plus lente que celle préparée à la température ambiante. Après l'ajout de la solution de NaBH_4 , le mélange initial de couleur orangée vire au brun clair indiquant ainsi la formation des germes. Ces germes sont des nanoparticules sphériques ou quasi sphériques de très petites tailles. La solution est laissée à 27 °C dans un bain thermostaté pendant au moins 2 h avant sa première utilisation. Les germes ainsi préparés vont servir de centre de nucléation des nanoparticules à anisotropie de forme.

- **Préparation de la solution de croissance des nanobâtonnets d'or:** Elle consiste à mélanger dans l'ordre les différentes solutions suivantes : 4,75 mL de CTAB 0,1 mol.L⁻¹, 0,2 mL de HAuCl₄ 0,1 mol.L⁻¹ et 30 µL de AgNO₃ 0,01 mol.L⁻¹. Le mélange apparaît jaune orangé. Ensuite, 37 µL d'une solution d'acide L-ascorbique (AA) 0,1 mol.L⁻¹ fraîchement préparé est ajouté à la solution. La solution devient alors incolore du fait de la réduction partielle des ions Au(III) en ions Au(I).

Enfin, 10 µL de la solution de germe est ajouté à la solution de croissance et le mélange est agité doucement pendant 10 s. Le mélange est ensuite gardé au repos pendant au moins 3 h dans un bain thermostaté à 27 °C. Peu après l'ajout des germes (environ 2 mn), la solution de croissance initialement incolore vire au violet indiquant la formation des AuNBs. La solution des AuNBs est stable pendant un mois lorsqu'elle est gardée dans un bain thermostaté maintenu à 27 °C. Les nanobâtonnets formés par cette méthode seront appelées AuNBs-A.

Dans la solution de croissance, le CTAB est l'agent stabilisant. Il s'adsorbe préférentiellement sur les faces (100) et (110) des germes permettant la croissance sur les faces terminales (111) [269].

L'acide ascorbique est un réducteur doux et ne permet que la réduction des ions Au^{III} en ions Au^I. De plus lors de l'ajout des germes, il permet la réduction de l'or (Au^I en Au⁰) sur les nucléis (germes) [39].

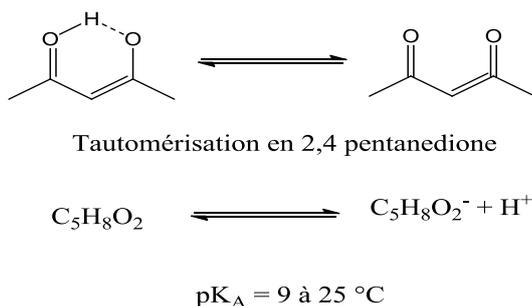
III.1.2.3. Synthèse des nanobâtonnets par des germes générés in situ

Cette synthèse a été développée durant cette thèse [235]. La solution de croissance est préparée comme dans le cas précédent. La partie innovante de cette synthèse consiste à préparer les germes directement dans cette solution de croissance. Ainsi une solution "ice-cold" de borohydrure de sodium est directement introduite dans la solution. La réduction du sel d'or par le NaBH₄ génère des germes qui vont servir de centre de nucléation des AuNBs.

5 µL de la solution de NaBH₄ à 0,05 mol.L⁻¹ est directement ajouté à la solution de croissance et le mélange est agité vigoureusement pendant 1 min. Le mélange est ensuite gardé dans un bain thermostaté à 27 °C pendant au moins 2 h. Tout comme dans la synthèse précédente, la solution de croissance vire au violet, 3 mn après l'ajout de NaBH₄. Les nanobâtonnets ainsi obtenus par cette méthode seront notés AuNBs-B. Une étude de l'effet de la quantité de NaBH₄ sur la forme des nanobâtonnets est présentée plus loin dans ce document.

III.1.2.4. Synthèse des nanobâtonnets en une seule étape

Comme son nom l'indique, cette méthode se fait en une étape et ne nécessite pas la préparation de la solution de germes. Les AuNBs sont directement formés dans la même solution en présence d'un seul agent réducteur (acétylacétone, acac) et d'un surfactant (CTAB). Les formes tautomères énol et cétone de l'acétylacétone coexistent en solution. Cette molécule possède également une faible acidité.



Quelques propriétés de l'acétylacétone

Le pH de la solution est un paramètre important puisque sa valeur influence la vitesse de formation et la croissance des bâtonnets. Plus précisément, 2 mL d'une solution de tampon carbonate de sodium (pH = 10) 0,1 mol.L⁻¹ est conjointement utilisé avec 5 mL d'une solution aqueuse de CTAB 0,2 mol.L⁻¹. Dans cette solution, est ajouté 0,05 mL d'une solution de H₂AuCl₄ 0,1 mol L⁻¹. Le mélange résultant prend une teinte orangée. Cette coloration se traduit par la substitution des ions chlorures Cl⁻ du sel d'or par des ions bromures Br⁻ du CTAB formant ainsi un complexe d'halogénure métallique AuBr₄⁻. Ensuite, 9 µL d'une solution de nitrate d'argent 0,1 mol.L⁻¹ est ajouté au mélange. Par la suite, 0,05 mL d'une solution de l'acac 0,35 mol.L⁻¹ est ajouté au mélange. La solution orangée se décolore rapidement indiquant la réduction de Au(III) en Au(I). Après environ 10 minutes, la solution vire progressivement au rouge-violet indiquant ainsi la formation des AuNBs. L'échantillon obtenu par ce procédé sera nommé AuNBs-C.

III.1.2.5. Synthèse des nanoparticules d'or en forme de cube

Cette synthèse est similaire à la synthèse des nanobâtonnets par la méthode de germe. L'agent de forme AgNO₃ est remplacé par du CuSO₄. En effet, 5 mL d'une solution de CTAB 0,020 mol.L⁻¹ est mélangé avec 1,25 mL de de H₂AuCl₄ 0,002 mol.L⁻¹ et 12,5 µL d'une

solution de CuSO_4 de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. $0,75 \text{ ml}$ d'une solution d'acide ascorbique $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ fraîchement préparée est ajoutée ensuite à la solution. Après le mélange des réactifs, la solution de couleur orangée vire à l'incolore. $1,25 \mu\text{L}$ d'une solution de germe est enfin ajoutée à la précédente solution. Le mélange est conservé dans un bain à $27 \text{ }^\circ\text{C}$. La couleur de la solution change progressivement de l'incolore au rouge-violet 2 à 10 mn après l'addition des germes. Ce changement de couleur de la solution de croissance indique la formation des nanocuboïdes d'or (AuNCs).

Les ions Cu(II) s'adsorbent sur les facettes des germes précurseurs et ralentissent la cinétique de la réduction. Il faut 2 à 10 min pour que la solution de croissance se colore en rouge-violet en présence de l'ion cuivrique. De toute évidence, les ions Cu(II) jouent un rôle critique dans le contrôle de la cinétique de réduction. Par conséquent, la morphologie des AuNPs résultant de la synthèse dépend de leur présence.

III.1.2.6. Synthèse de nanoparticules d'or de forme polyédrique

La procédure de synthèse est quasi-similaire à celle décrite pour préparer les nanocubes d'or (AuNCs). Dans cette synthèse les deux agents de forme (Ag(I) et Cu(II)) sont conjointement ajoutés dans des proportions équimolaires.

Typiquement, une quantité de $12,5 \mu\text{L}$ des solutions de nitrate d'argent de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et de sulfate de cuivre de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutées à la solution de croissance. $1,25 \mu\text{L}$ de la solution de germe est ensuite ajoutée à la solution de croissance à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La couleur de la solution change au brun-pourpre. La présence simultanée des deux agents de structure permet de promouvoir la croissance des particules sous forme polyèdre (AuNPoly).

III.2. Procédure de séparation et nettoyage de nanoparticules par centrifugation

La procédure la plus importante avant l'utilisation des AuNPs comme des nanomatériaux d'électrodes est leur purification (l'élimination du tensioactif) puis leur séparation en tailles et/ou formes. Les AuNPs sont séparées et nettoyées par centrifugations successives. La centrifugation des AuNPs nécessite des conditions strictes afin d'éviter leurs agglomérations. De ce fait, la température, la vitesse de rotation et le temps de la centrifugation sont des paramètres qui influencent le processus et doivent être convenablement choisis.

- **Centrifugation des AuNBs:** 5 mL de chaque échantillon de AuNBs sont centrifugés une première fois à 10000 rpm pendant 12 min à la température fixe de 27 °C. Le premier culot contenant des grosses sphères et quelques longs AuNBs est éliminé. Le surnageant contenant les nanobâtonnets de taille uniforme est ensuite soumis à deux nouvelles centrifugations à 14000 rpm. A la fin de chacune des deux nouvelles étapes, le surnageant est éliminé et le culot est dilué dans 2 mL d'eau ultra-pure.

- Pour le nettoyage des nanoparticules de forme sphérique synthétisées par la méthode Slot : Une première centrifugation est réalisée à 10000 rpm pendant 12 mn. Le surnageant contenant des petites particules sphériques est ensuite séparé de la partie inférieure contenant de plus grosses particules. Les deux populations de particules sont ensuite soumises à deux nouvelles centrifugations à 15000 rpm pendant 12 mn. Les culots sont nettoyés après chaque centrifugation et dilués dans 2 mL d'eau ultra pure.

- Le nettoyage des germes nécessite trois centrifugations à 15300 rpm du fait de la faible concentration en particules mais aussi de la forte adsorption du CTAB à leur surface.

- Quant aux échantillons de AuNCs et AuNPoly, ils sont centrifugés trois fois de suite à 10000 rpm.

Les AuNPs nettoyées sont diluées dans un faible volume d'eau milliQ et stockées dans un pilulier propre pour leur utilisation en électrochimie. Il faut noter que ces solutions de nanoparticules propres ne peuvent pas être conservées longtemps car les particules s'agglomèrent facilement à cause de l'élimination du tensioactif.

III.3. Etude microscopique des nanoparticules d'or

Les images de microscopie présentées dans ce manuscrit ont été obtenues en mode "champ clair", c'est-à-dire que les particules observées forment des projections dont le contraste est plus élevé que le fond continu gris causé par le film carboné de la grille. Il est donc important de contrôler l'épaisseur de la couche d'échantillon déposé sur la grille de carbone. Par exemple, un échantillon mal nettoyé c'est-à-dire contenant une quantité importante de tensioactif ou une grille surchargée ne permettra pas une bonne observation de l'échantillon puisque le contraste de l'image dépend de l'épaisseur de l'échantillon mais aussi de la nature des éléments traversés par le faisceau d'électrons. Du point de vue électrochimique, une dispersion non homogène des nanoparticules sur un support électrode peut contribuer à la diminution de leur surface catalytique.

En raison de la très faible quantité des particules observées dans un échantillon, l'utilisation de la microscopie comme un outil de caractérisation suppose une parfaite homogénéité de l'échantillon.

III.3.1. Nanobâtonnets d'or (AuNBs)

La Figure III.1 montre les images MET des trois types de AuNBs synthétisés par la méthode classique de germes (AuNBs-A), par celle de germes formés in-situ (AuNBs-B) et par la méthode en une seule étape (AuNBs-C). Sur ces images, tous les échantillons de AuNBs sont quasi-homogènes en taille et en forme. Cependant, quelques particules d'autres formes sont présentes dans l'échantillon de AuNBs-B. A partir de ces observations, le rendement de la synthèse a été estimé en faisant le rapport du nombre des particules de forme bâtonnet sur le nombre total des particules compté sur le cliché de MET. Les AuNBs présentés sur ces images sont très bien dispersés sur la grille carbonée. Les rendements obtenus après la purification des nanoparticules par centrifugation sont de 92, 85 et proche 98 % respectivement pour les AuNBs-A, les AuNBs-B et les AuNBs-C.

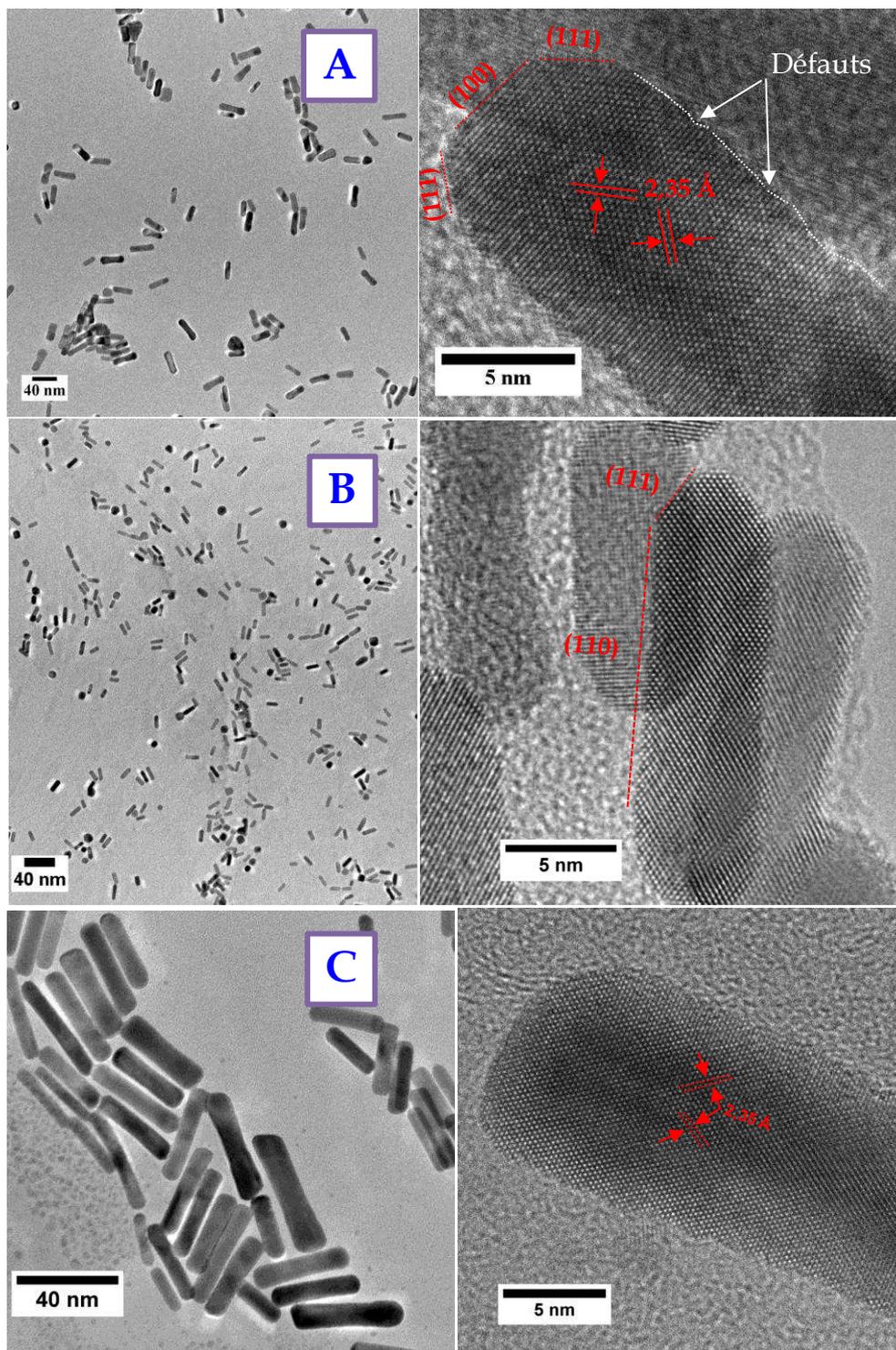


Figure III.1 : Images MET et METHR obtenues avec les échantillons de AuNBs synthétisés par trois méthodes : (A) AuNBs-A, (B) AuNBs-B et (C) AuNBs-C.

A partir des images de microscopie, le diamètre moyen et la longueur de AuNPs ont été mesurés en utilisant le logiciel libre Image J® version 1.43u. Dans l'échantillon AuNBs-A, les bâtonnets ont une longueur moyenne de $33,2 \pm 6,0$ nm et un diamètre moyen de $10,2 \pm 1,5$ nm. Dans celui de AuNBs-B, les bâtonnets mesurés ont respectivement une longueur et un

diamètre moyen de $14,2 \pm 2,9$ nm et de $5,8 \pm 1,2$ nm. Pour l'échantillon de AuNBs-C, longueur moyenne des bâtonnets est de $34,3 \pm 0,1$ nm et le diamètre est de $6,6 \pm 3,8$ nm. Ainsi, la longueur des nanobâtonnets évolue comme suit: $L_{\text{AuNBs-C}} > L_{\text{AuNBs-A}} > L_{\text{AuNBs-B}}$. Les rapports de formes calculés pour ces trois échantillons sont de $4,8 \pm 0,3$ pour l'échantillon AuNBs-C, $3,3 \pm 0,7$ pour l'échantillon AuNBs-A et de $2,5 \pm 0,7$ pour les AuNBs-B.

Les images de microscopie en haute résolution permettent de distinguer trois types de plans de bas indice de Miller sur les AuNBs-A. La facette (100) se retrouve à l'extrémité du AuNBs et les plans (110) situés sur les faces latérales. Cependant, les défauts sont observés sur la facette latérale de la nanoparticule (Figure III.1.A) [93]. La présence de ces défauts de cristallisation modifie la structure initiale de départ des facettes latérales. Ceci indique que les structures de surface des AuNBs ne peuvent pas être considérées comme des structures monocristallines. L'échantillon de AuNBs-B et AuNBs-C présentent des facettes (111) situées aux extrémités et des facettes latérales (110). Il a été démontré que dans les structures métalliques de type cfc comme pour l'or, la rupture de symétrie des germes par la formation de macles introduit une anisotropie dans la forme de la nanoparticule [161,168]. Ceci est couplé avec l'adsorption préférentielle du CTAB sur les facettes (100) qui conduit à la formation des nanobâtonnets [161]. Les défauts de cristallisation sont aussi observés sur les AuNBs-B et C comme pour les AuNBs-A.

Dans ces synthèses la différence de forme des nanobâtonnets obtenues serait due au nitrate d'argent et à la nature des germes produits. Dans ce travail, une étude sur la morphologie des germes n'a pas été faite.

La Figure III.2 représente les distributions des grandeurs physiques (la longueur, le diamètre et du rapport d'aspect) des AuNBs. Ces grandeurs physiques ont été obtenues à partir des images de microscopie de la Figure III.1.

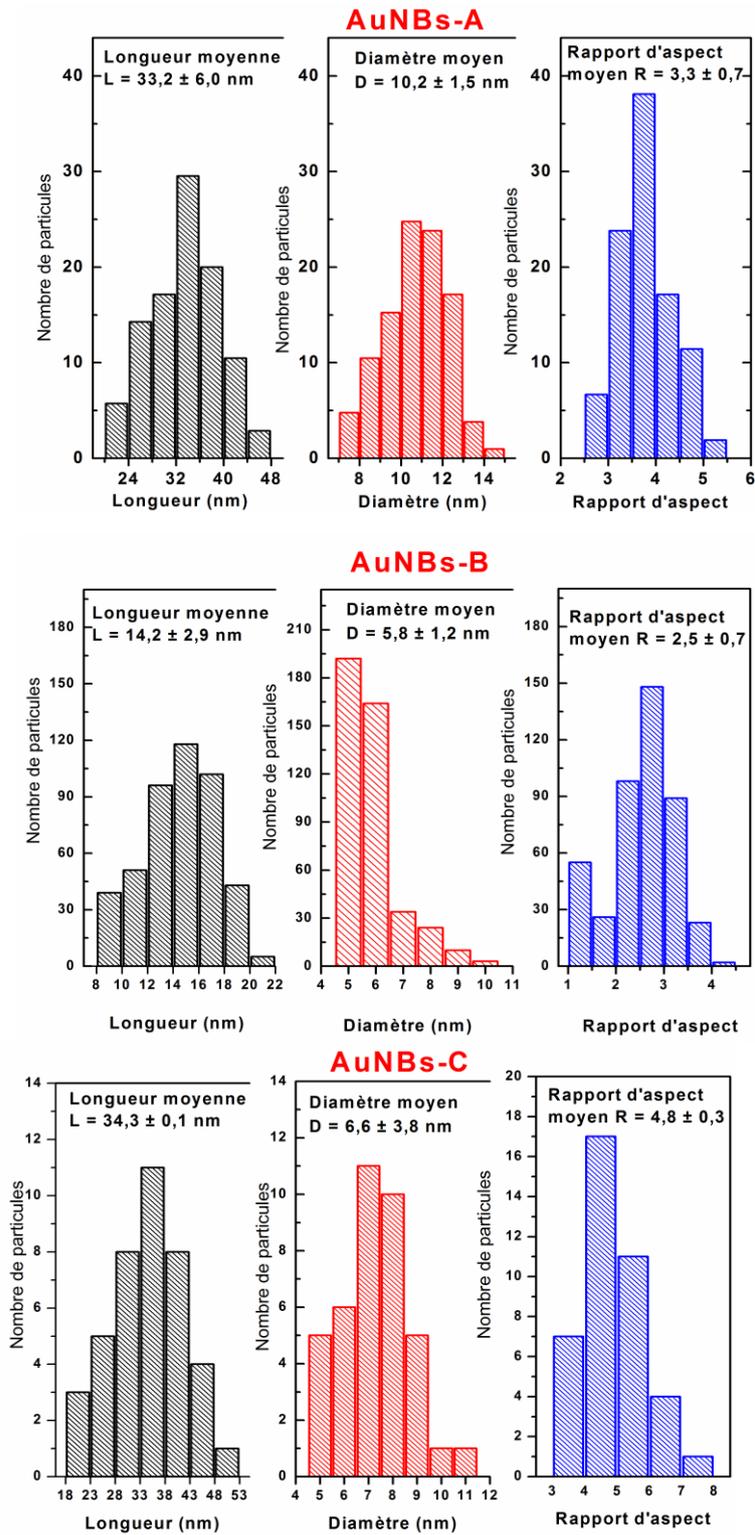


Figure III.2 : Distributions en longueur, en diamètre et le rapport de forme réalisés à partir des images MET des échantillons de AuNBs-A (A), de AuNBs-B (B), et de AuNBs-C (C). La valeur de l'écart-type est donnée dans chaque cas.

La taille moyenne des nanoparticules est déterminée à partir de la moyenne arithmétique définie selon l'équation (III.1).

$$D_m = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{III.1})$$

Cette méthode de détermination de la taille moyenne des particules présente l'avantage de s'abstenir d'une quelconque hypothèse sur la forme des nanoparticules. Elle sera utilisée dans tout le manuscrit pour la détermination des dimensions des nanoparticules.

L'écart-type est donnée par la formule suivante (III.2) :

$$\sigma = \sqrt{V} \quad (\text{III.2})$$

où V ou σ^2 est la variance statistique qui est donnée par la relation (III.3) :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (d_i - D_m)^2}{n-1} \quad (\text{III.3})$$

Toutes les dimensions mesurées (longueur et diamètre des AuNBs), montrent une bonne homogénéité et une bonne dispersion des échantillons avec des écart-types relativement faibles.

III.3.2. Nanoparticules d'or de forme sphérique

Différentes tailles de AuNPs de forme sphérique ont été synthétisées soit en présence du CTAB soit en présence de l'acide tannique.

III.3.2.1. Nanosphères d'or synthétisées en présence de CTAB

La Figure III.3 présente des images MET des particules d'or de forme sphérique préparées par la réduction du sel d'or par le NaBH_4 en présence du CTAB comme agent de surface. Sur ces images, l'échantillon noté AuNSs-1 correspond à la solution des AuNPs (germes) préparés après une journée. L'échantillon AuNSs-20 correspond à la solution des germes ayant vieilli pendant 20 jours.

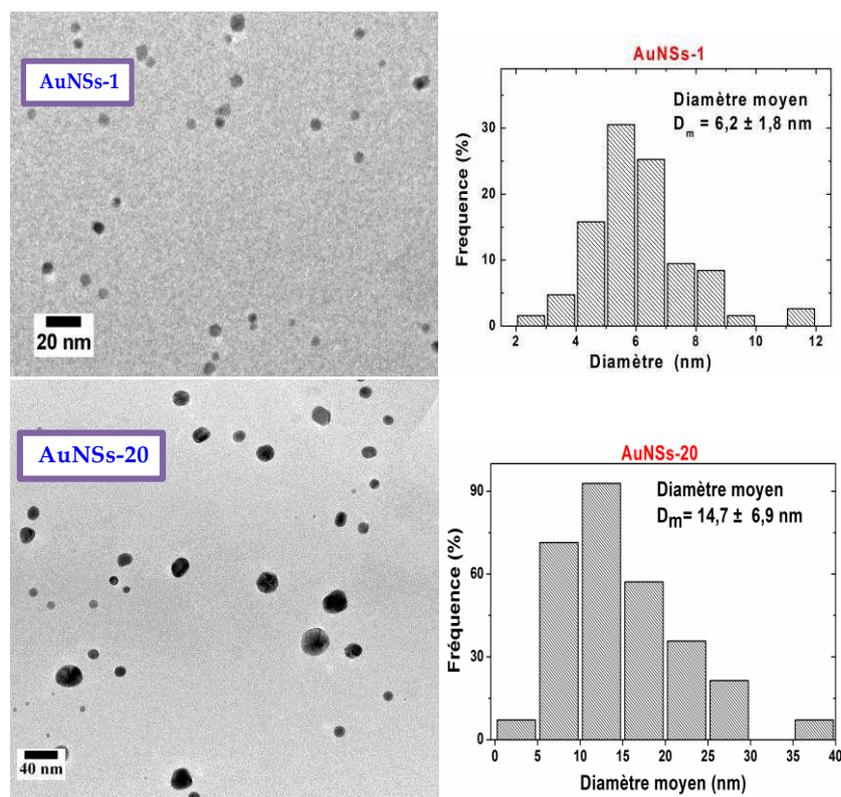


Figure III.3 : Images de MET et distributions en taille correspondant aux échantillons de AuNSs-1 et AuNSs-20.

La taille moyenne des AuNSs-1 est de $6,2 \pm 1,8$ nm alors que celle des AuNSs-20 est de $14,7 \pm 6,9$ nm. De plus, les dispersions de échantillon de AuNSs-1 présentent une distribution en taille étroite contrairement à celles de AuNSs-20.

Dans l'échantillon AuNSs-20, deux types de populations de AuNPs sont observées. Les AuNPs de très petites tailles (quelque nm) et des nanoparticules de très grande taille. Les petites particules sont probablement issues des germes qui n'ont pas subi de croissance après leur formation. Cependant, les particules de grande taille sont celles qui ont crû avec une présence locale d'ion métallique ou sont le résultat d'une fusion de particules. L'absence d'agent de forme comme les ions de Ag et de Cu peut aussi favoriser cette croissance désordonnée. Les observations faites sur cet échantillon permettent de mettre en évidence l'effet de surcroissance dû au vieillissement des germes. Cet effet de surcroissance est donc un paramètre très important qui à long terme, affecte la forme des AuNPs.

La Figure III.4 présente deux images MET à haute résolution des nanoparticules des deux échantillons (AuNSs-1 et AuNSs-20).

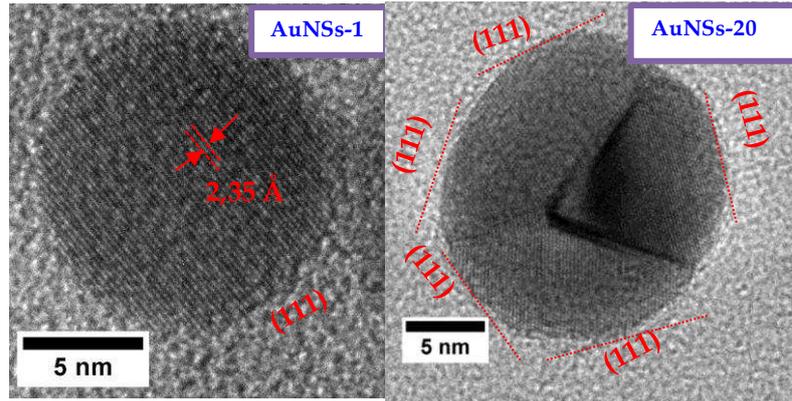


Figure III.4 : Images de METHR des AuNPs obtenues avec les échantillons de AuNSs-1 et AuNSs-20.

Les réseaux de franges clairs indiquent la nature monocristalline des nanoparticules d'or. La mesure de l'espace interplanaire pour toutes les franges du réseau est de 2,35 Å, ce qui est en accord avec le plan (111) du réseau cubique à faces centrées (cfc) de l'or [92]. Par contre, les images HRTEM de l'échantillon AuNSs-20, réalisées sur plusieurs particules montre que la plupart des particules sont nanostructurées. Les particules sont des décaèdres délimités par cinq plans (111). Du fait de l'hétérogénéité de cet échantillon, tous les domaines orientés (plans de bas indices de Miller) sont présents sur certaines particules observées ce qui pourrait leur conférer un caractère polycristallin comme le matériau massif.

D'une manière générale, la formation des facettes est due à une limitation de l'énergie de surface des particules lors de l'orientation cristallographique vers de bas indices de Miller. Les énergies de surface (γ) associées aux différentes facettes cristallographiques des métaux de type cfc suivant l'ordre suivant : $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$ [270]. Cet ordre justifie pleinement, d'un point de vue thermodynamique, la formation préférentielle de facettes (111) à la surface des AuNSs (germes).

III.3.2.2. Nanosphères d'or synthétisées en présence de l'acide tannique ($M = C_{76}H_{52}O_{46}$) (AuNSs-st et AuNSs-ct)

Ces échantillons sont obtenus par la méthode Slot décrite précédemment. Deux échantillons sont sélectionnés après la centrifugation d'une solution de synthèse de AuNPs. Le surnageant provenant de la centrifugation constitue l'échantillon AuNSs-st et le culot est noté AuNSs-ct.

La Figure III.5 présente les distributions de tailles des particules d'or des échantillons AuNSs-st et AuNSs-ct. Les nanoparticules de l'échantillon AuNSs-st sont sphériques et ont un diamètre moyen de 4,2 nm. Cet échantillon présente aussi une distribution plus étroite en taille que celle de l'échantillon AuNSs-ct. Le diamètre moyen des nanoparticules est de 5,5 nm.

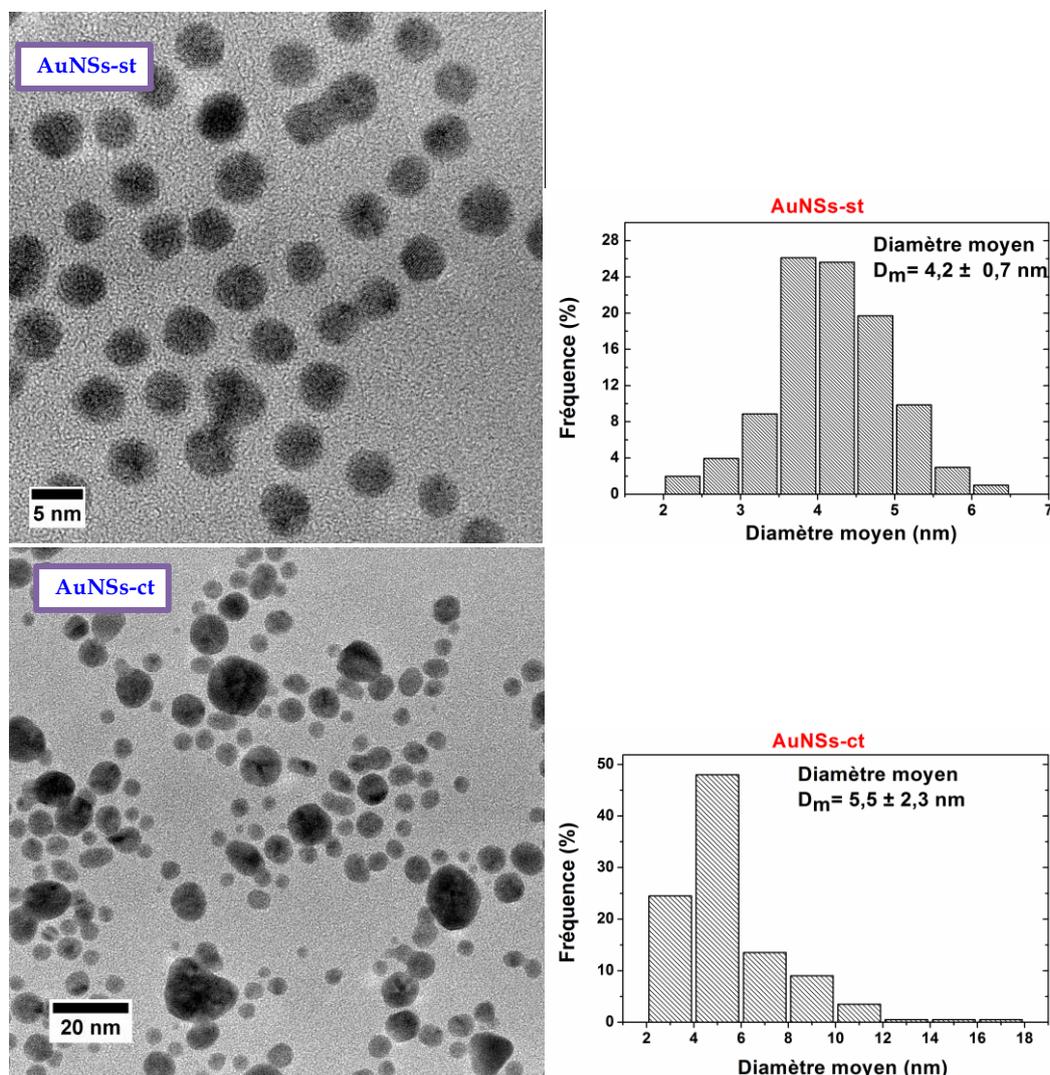


Figure III.5 : Images MET et distributions en taille correspondant aux AuNPs de forme sphérique, AuNSs-st et AuNSs-ct, synthétisées par la méthode Slot.

La Figure III.6 présente des images en haute résolution des nanoparticules d'or des échantillons AuNSs-st et AuNSs-ct. Toutes les nanoparticules des deux échantillons sont bien facettées. Les facettes (111) sont majoritaires dans les deux échantillons de nanoparticules.

En effet, les nanoparticules obtenues par la méthode Slot sont majoritairement des décaèdres. La cinétique de croissance dans la direction $\{100\}$ semble être alors supérieure à celle dans la direction $\{111\}$ ce qui favorise le développement des facettes (111) .

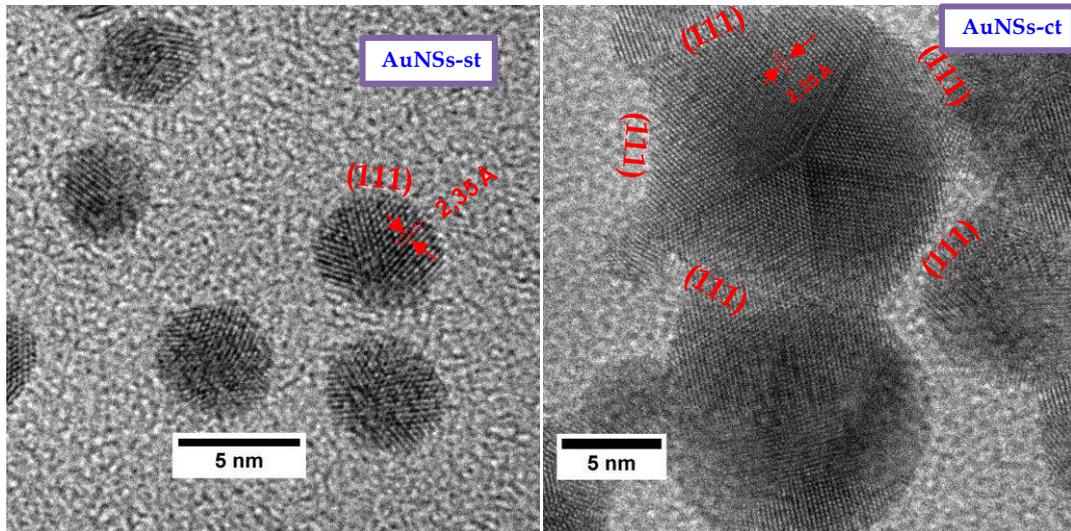


Figure III.6 : Images MET des nanoparticules des échantillons de AuNSs-st et de AuNSs-ct obtenues en haute résolution.

III.3.3. Nanocuboides d'or (AuNCs)

La Figure III.7 montre les images de MET d'un échantillon de AuNCs synthétisé par la méthode des germes en présence de cation Cu(II). A partir de cette image, des projections carrées sont observées. Une microscopie en haute résolution permet d'observer que l'échantillon est composé de nanoparticules cuboïdes avec des arêtes de 29,2 nm (mesurées de bord en bord). La surface de ces particules est presque uniforme mais leurs coins et leurs bords sont légèrement tronqués [92] ce qui induit la présence d'autres facettes.

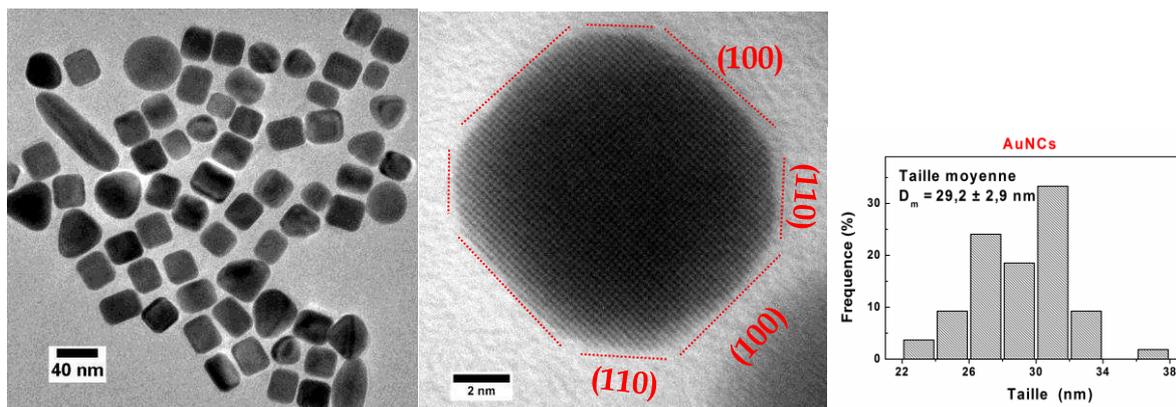


Figure III.7 : Images MET, METHR et distributions en taille correspondantes des AuNCs synthétisées par la méthode par les germes.

Le rendement de la synthèse de cet échantillon avoisine les 84 % et est inférieur à ceux des nanobâtonnets. La synthèse des nanocuboïdes est plus complexe car plusieurs paramètres dont la concentration d'ion Cu(II) joue un rôle important dans l'obtention de la forme. Lorsque les ions Cu(II) sont introduits dans la solution de croissance, ils s'adsorbent préférentiellement sur les facettes (111) parce qu'elles sont accessibles au solvant et inhibent la croissance de cette direction à des degrés divers en fonction de sa concentration [92]. Par conséquent, pour des concentrations élevées d'ions Cu(II), des décaèdres sont plutôt obtenus et pour des concentrations proche de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ des particules sous forme cuboïdes sont observées [92].

Dans le cas de la synthèse des nanobâtonnets d'or, Murphy et al. [158] ont constaté qu'une augmentation de la concentration de l'acide ascorbique AA entraîne une diminution du rendement des AuNBs. Par analogie avec la synthèse des nanocubes de platine dans les systèmes Pt^0 -polymères, rapporté par El-Sayed et al. [271], une explication similaire peut être donnée pour le processus de formation des nanocubes d'or. En effet, les germes d'or produits en présence du CTAB sont facettés majoritairement avec les plans (111) qui sont les faces les plus stables et accessibles au solvant [272]. Les molécules de CTAB s'adsorbent plus fortement sur les faces (100) que sur les faces (111) [172]. Ainsi, la plus faible concentration de CTAB ($0,002 \text{ mol.L}^{-1}$ soit 50 fois inférieure à celle utilisée pour la synthèse des AuNBs) et une plus grande concentration de AA ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) favorise une formation rapide et le dépôt de Au^0 sur les plans (111). Ceci conduit à la disparition des plans (111) et la formation de faces (100) d'où la formation des particules de formes cubiques.

Il a été mentionné dans la littérature que des nanocubes d'or peuvent être obtenues directement par la méthode de germes sans la présence d'ions cuivriques [158]. Plusieurs

essais effectués en suivant minutieusement le protocole expérimental ont conduit à un échec. Aucune particule cubique n'a été obtenue.

III.3.3 Nanopolyèdres d'or (AuNPoly)

Cette dénomination polyédrique vient du fait que ces particules ne présentent aucune forme géométrique régulière. La Figure III.8 montre les images en haute résolution d'un échantillon de AuNPs de forme polyédrique. L'échantillon a été synthétisé par la méthode des germes en présence d'un mélange équimolaire des ions Ag(I) et Cu(II). Les nanoparticules observées sont polyédriques de taille moyenne de 36,8 nm avec une distribution très étroite. Ces particules possèdent majoritairement les orientations cristallographiques (111) et de nombreuses marches atomiques.

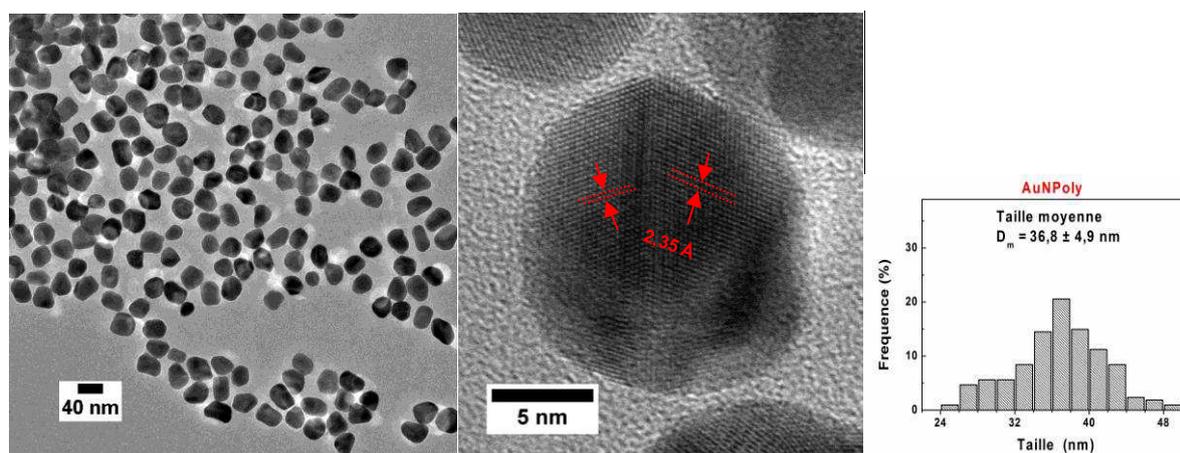


Figure III.8 : Images MET, METHR et distributions en taille des AuNPoly synthétisées par la méthode par les germes en présence de Cu(II) et de Ag(I).

En effet dans les explications ci-dessus, les effets de Cu(II) et Ag(I) sur les croissances des nanoparticules d'or ont bien été identifiés. La conjugaison des deux donne lieu à un "désordre" dans la croissance qui conduit à l'obtention d'un polyèdre.

III.4. Spectroscopie UV-visible

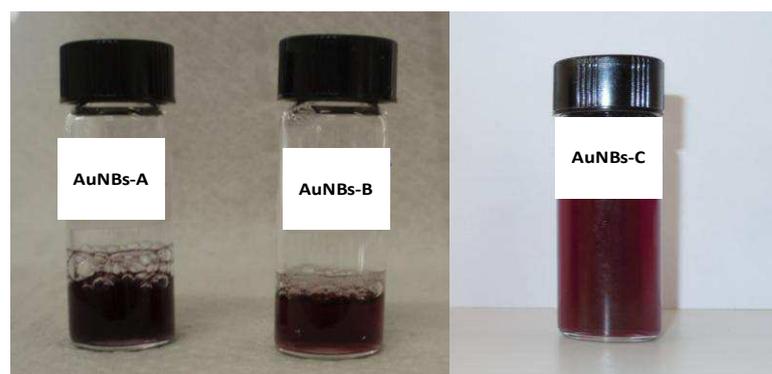
La spectroscopie UV-visible est une technique indispensable pour l'étude des solutions colloïdales de AuNPs due à la bande de résonance plasmon de surface (RPS) qui est très sensible à la taille, à la forme et à l'environnement autour des particules [47,273]. Les

solutions des nanoparticules d'or sont colorées du rouge au violet à cause de l'interaction entre la lumière et les électrons de surface des nanoparticules.

Après les étapes de séparation et de nettoyage des échantillons de AuNPs, les suspensions de AuNPs sont diluées convenablement avec de l'eau ultra pure puis homogénéisées aux ultrasons. Afin de garantir une fiabilité des résultats en UV-Visible, aucune sédimentation des suspensions ne doit être observée.

III.4.1. Etude UV-Visible des solutions de nanobâtonnets d'or

La Figure III.9 montre les spectres UV-visible des trois échantillons de AuNBs propres dans de l'eau. Deux pics sont clairement observés pour tous les trois échantillons [102,157] et correspondent aux deux composantes de la résonance plasmon de surface (RPS) des AuNBs. Le premier pic apparaît autour 535 nm et est caractéristique de la composante transversale de la RPS. Le second pic apparaît dans le domaine des longueurs d'onde élevées et correspond à la composante longitudinale de la RPS. Cette composante est observée précisément à 750 nm pour les AuNBs-B, à 792 nm pour les AuNBs-A et à 870 nm pour les AuNBs-C. Ainsi, la position de la bande longitudinale de plasmon (BP_L) se décale vers le rouge lorsque le rapport d'aspect des AuNBs augmente [28,148]. Cette variation de l'absorbance de la composante longitudinale du plasmon (BP_L) explique le changement de couleur de violet au violet foncé lorsque le rapport d'aspect des AuNBs augmente de 2,5 à 4,8 (Figure III.9).



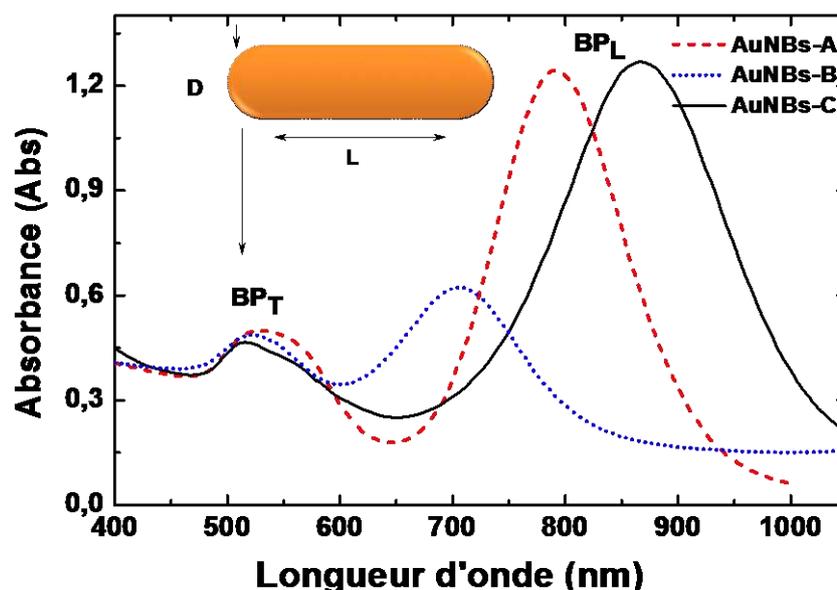


Figure III.9 : Photos des solutions de nanobâtonnets et les spectres d'absorption UV-visible des AuNBs en solution : GNRs-A (en tiret), GNRs-B (en pointillée) et GNRs-C (en trait plein). Conditions : $\frac{1}{4}$ en volume de la solution non centrifugée de nanoparticules d'or + $\frac{3}{4}$ d'eau, longueur du chemin optique, $l = 1\text{cm}$

Les pics de la composante longitudinale des spectres UV-visibles des trois échantillons sont intenses et les largeurs à mi-hauteur correspondantes sont faibles. Ces observations permettent également de confirmer l'étroite distribution en forme des nanobâtonnets observées en MET (Figure III.2).

La méthode de synthèse de nanobâtonnets développée pendant ces travaux permet d'avoir des particules de faible rapport de forme. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, rapide et efficace. La méthode consiste à réduire une partie de l'ion Au(I) en solution en Au(0) (germes). Les germes ainsi générés in situ croissent directement dans la même solution de croissance.

La Figure III.10 montre les spectres UV-visible de quatre solutions de AuNBs-B préparées par la méthode des germes générés in situ avec un volume de solution de borohydrure de sodium 10mmol.L^{-1} , variant de 5 à 20 μL .

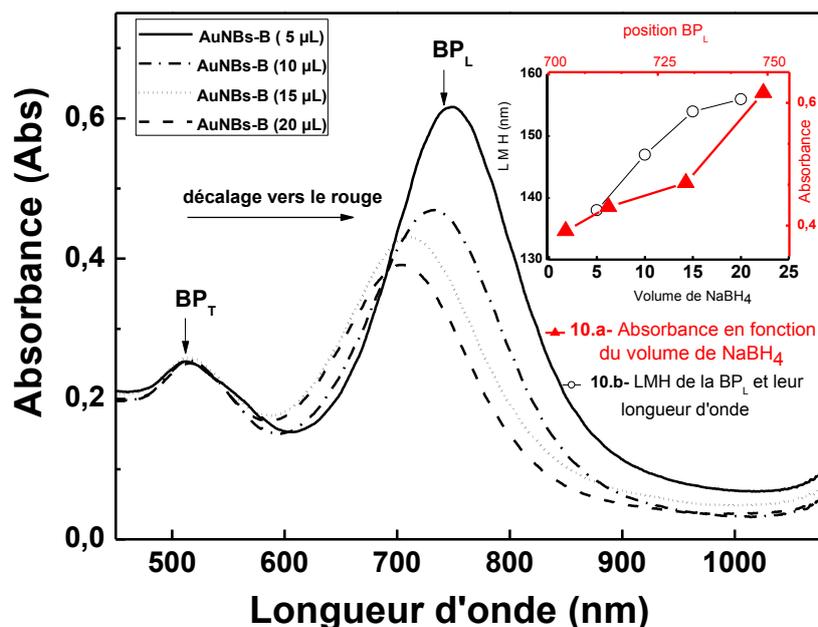


Figure III.10 : Les spectres d'absorption UV-visible des solutions de AuNBs-B préparées par la méthode des «germes in situ». Les courbes insérées dans les spectres montrent l'influence de la quantité de NaBH_4 sur la synthèse. Conditions : $\frac{1}{4}$ en volume de la solution non centrifugée de nanoparticules d'or + $\frac{3}{4}$ d'eau, longueur du chemin optique, $l = 1 \text{ cm}$

Les courbes (10a et 10b) insérées dans le graphique des spectres UV-Vis montrent que la quantité de NaBH_4 a un effet critique sur le rendement de la synthèse ainsi que sur le contrôle de la longueur des AuNBs. La courbe 10b représente la largeur à mi-hauteur de la BP_L en fonction de leur longueur d'onde maximale de la bande. Il apparaît que, lorsque la quantité de NaBH_4 augmente, le rendement des AuNBs diminue et se traduit par un élargissement de la largeur à mi-hauteur. En effet, une concentration relativement élevée de NaBH_4 (un puissant réducteur) réduit de manière spontanée le sel métallique et accélère le processus de nucléation. Ainsi, les germes de grosses tailles sont formés. De plus, si la quasi-totalité initiale de sel d'or est réduit, les germes formés n'auront pas assez de précurseur métallique pour leur croissance. L'effet de la quantité de germe sur le rendement des synthèses de AuNBs est rapporté dans la littérature [24,148,157,274]. Ceci expliquerait la présence des nanoparticules de forme sphérique et de forme cubique dans l'échantillon préparé avec $20 \mu\text{L}$ de NaBH_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une diminution de la concentration de NaBH_4 entraîne un décalage de la bande plasmon longitudinale (BPL) vers le rouge comme le montre la courbe 10a. Cela se reflète également dans la diminution de la largeur à mi-hauteur (courbe 10b). Un bon rendement de synthèse a

été obtenu lorsqu'une quantité minimale de 5 μL de NaBH_4 0,05 mol.L^{-1} a été ajouté à la solution de croissance, préparée dans les mêmes conditions que celle présentée dans le

paragraphe III.1.2.2. Le rapport molaire $\left(\frac{n_{\text{HAuCl}_4^-}}{n_{\text{NaBH}_4}} \right)$ dans ces conditions optimales est de

40. L'analyse de ces résultats révèle clairement que les germes formés in-situ jouent un rôle important dans la cinétique de croissance des nanobâtonnets. La sélectivité de la synthèse peut être obtenue en contrôlant efficacement la quantité de NaBH_4 .

Par la suite, les travaux de caractérisations électrochimiques seront faits sur des échantillons de AuNBs-B synthétisés avec 5 μL de NaBH_4 0,05 mol.L^{-1} .

Au cours de cette thèse, un essai de synthèse avec l'eau lourde a été effectué. Dans les mêmes conditions expérimentales, en remplaçant H_2O par D_2O , les AuNBs de plus grande taille ont été obtenus. La présence du deutérium semble renforcer le pouvoir stabilisateur du CTAB due à l'augmentation de viscosité de la solution. Les nanobâtonnets synthétisés dans ces conditions peuvent avoir un grand intérêt dans la fonctionnalisation des surfaces des nanoparticules d'or. La possibilité d'utiliser de l'eau lourde facilite la caractérisation de la fonction organique greffée par des techniques comme la RMN et IFTIR puisque le milieu aprotique permettra d'éviter toutes les interférences de la bande de vibration de la molécule d'eau. Cependant, les échantillons préparés en présence de D_2O sont très difficiles à nettoyer à cause de la viscosité de la solution et de la forte interaction entre le CTAB avec les surfaces de AuNPs. Ceci limite l'utilisation de ces matériaux en électrochimie.

III.4.2 Etude par UV-Visible des nanoparticules sphériques: effet de la taille

La Figure III.11 montre les spectres d'absorption UV-visible des solutions aqueuses des différentes nanoparticules sphériques obtenues. Les AuNSs-1 et AuNSs-20 ont été synthétisées par la réduction du sel métallique avec le NaBH_4 en présence de CTAB alors que les AuNSs-st et AuNSs-ct ont été préparées en présence de l'acide tannique.

Les AuNPs présentent en solution une bande caractéristique de résonance plasmon de surface (RPS) intense avec un maximum autour de 520 nm [47,273]. La position du maximum de la bande RPS dépend de la taille des particules.

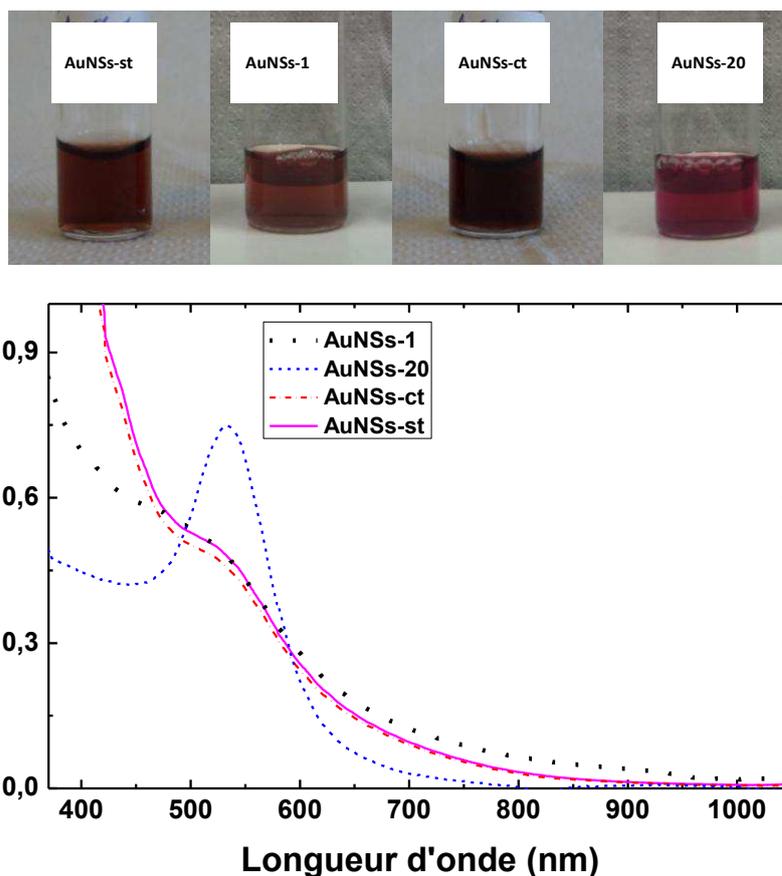


Figure III.11: Les spectres d'absorption UV-visible des solutions de AuNSs synthétisées par la réduction du sel d'or par le borohydrure de sodium (AuNSs-1 et AuNSs-20) et par la réduction citrate en présence d'acide tannique (AuNSs-st et AuNSs-ct). Conditions : $\frac{1}{4}$ en volume de la solution non centrifugée de nanoparticules d'or + $\frac{3}{4}$ d'eau, longueur du chemin optique, $l = 1\text{cm}$

Les échantillons AuNSs-st, AuNSs-ct et AuNSs-1, présentent une bande plasmon très atténuée (après soustraction de la contribution intrabande) en raison de la petite taille des particules. En conséquence, une augmentation du taux de collision électrons-surface est observée avec ces particules contrairement à celles de plus grande taille [275-276]. Il est aussi observé une différence de couleur entre les quatre solutions de nanoparticules sphériques. En effet, les tailles des particules entre ces échantillons sont de 4,2; 5,5; 6,2 et 14,7 nm.

L'augmentation de la taille des particules entraîne des décalages des longueurs d'onde des bandes de plasmon vers le rouge [3].

III.4.3. Comparaison des spectres UV-Visible des différentes formes de AuNPs

La Figure III.12 montre les spectres d'absorption UV-visible des solutions de différentes formes de nanoparticules d'or (sphérique, polyédrique, bâtonnet et cubique). Dans le domaine de longueur d'onde comprise entre 500 et 600 nm, tous les échantillons présentent une bande de RPS. Les AuNCs montrent une autre excitation de résonance plasmon à 660 nm, qui correspond à la mode de résonance de plasmon longitudinal due à la petite quantité de particules anisotropes obtenues pendant la synthèse (Figure III.7). La solution de AuNBs présente une bande additionnelle vers 800 nm qui est caractéristique de leur anisotropie de forme.

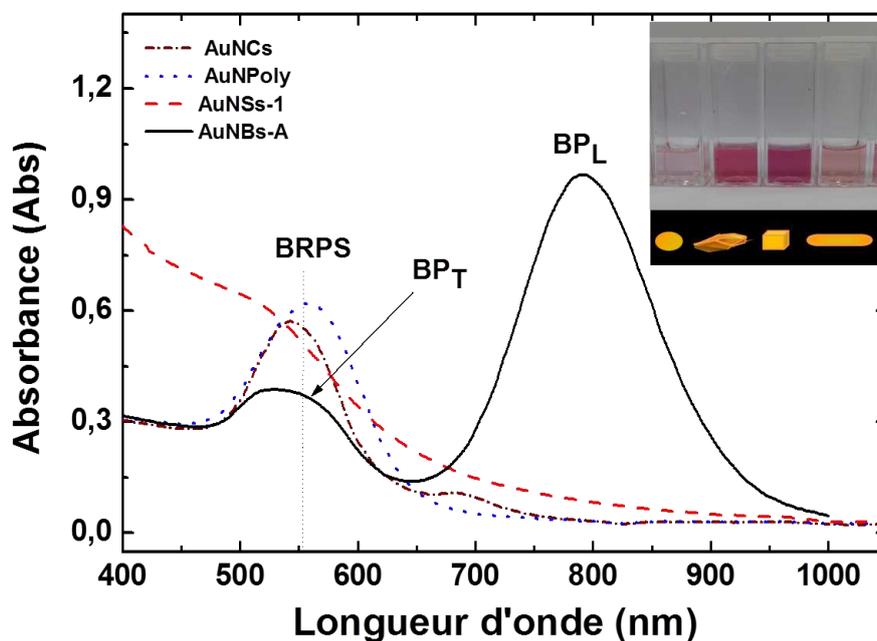


Figure III.12 : Les spectres d'absorption UV-visible des solutions de AuNSs-1, AuNCs, AuNPoly et AuNBs-A : dépendance de la forme sur la bande RPS. Conditions : $\frac{1}{4}$ en volume de la solution non centrifugée de nanoparticules d'or + $\frac{3}{4}$ d'eau, longueur du chemin optique, $l = 1\text{cm}$

III.5. Mesure de diffusion dynamique de la lumière (DDL)

III.5.1. La taille hydrodynamique et le potentiel zêta des AuNPs en phase aqueuse

En complément des expériences de microscopie et de spectroscopie UV-visible, les diamètres hydrodynamiques moyens D_H de tous les échantillons de AuNPs soigneusement nettoyés ont été déterminés par DLS ainsi que le potentiel zêta de ces solutions. Pour assurer

ces mesures, les solutions colloïdales doivent être stables et homogènes. L'agrégation des particules conduit à une modification de leur structure de surface et à une augmentation de leur taille. De ce fait, prédire l'agrégation des AuNPs en solution colloïdale après l'élimination du surfactant est un bon moyen pour garantir leurs propriétés.

La taille, la forme et la stabilité des nanoparticules en suspension colloïdale dépend de l'environnement local, c'est-à-dire du solvant et de sa composition [277]. Par conséquent, l'étude de la stabilité des particules dépourvues de tensioactif est essentielle.

Dans cette étude, la mesure du potentiel zêta des échantillons a été effectuée pour la compréhension de la stabilité de la solution des AuNPs libres en milieu aqueux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 ainsi que le diamètre moyen D_m des particules obtenus par microscopie.

Solutions de AuNPs	Bande d'absorption de plasmon (nm)		D_m (nm)	D_H (nm)	$D_H - D_m$ (nm)	Potentiel zêta (mV)
	BP _T	BP _L				
			Rapport <i>d'aspect</i>			
AuNBs-A	535	793	3,3 ± 0,6	36,7	—	44,7 ± 19,1
AuNBs-B	535	750	2,5 ± 0,7	20,1	—	33,6 ± 21,2
AuNBs-C	535	870	4,8 ± 0,3	27,5	—	46,1 ± 19,0
	SPR					
AuNSs-1	521		6,2 ± 1,8	37,0	30,8	74,6 ± 11,3
AuNSs-20	534		14,7 ± 6,9	42,4	27,7	73,9 ± 14,7
AuNCs	555		29,2 ± 2,9	53,8	24,6	25,6 ± 10,0
AuNPoly	560		36,8 ± 4,9	58,9	22,1	27,8 ± 5,42
CTAB	—		—	—	—	58,9 ± 11,9
Acide Tannique	—		—	—	—	-40,0 ± 18,7
AuNSs-st	519		4,2 ± 0,7	10,3	6,1	-36,7 ± 9,8
AuNSs-ct	523		5,5 ± 2,3	11,7	6,2	-31,6 ± 9,0

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres physiques obtenus par la spectroscopie UV-visible (position des bandes plasmon), la microscopie électronique en transmission (D_m taille moyenne de la particule) et la DLS (D_H Hydrodynamique de la particule nettoyée dans l'eau et le potentiel zêta).

Les valeurs mesurées du potentiel zêta des solutions contenant seulement le CTAB ou l'acide tannique montrent que les charges issues de ces deux molécules en solution sont respectivement positive et négative. Elles orientent le potentiel zêta des solutions colloïdales de nanoparticules.

Les valeurs du potentiel zêta des différentes solutions de AuNPs montrent que tous les échantillons sont très stables dans l'eau à l'exception de AuNCs et de AuNPoly qui sont à la limite du domaine de stabilité. Les valeurs de potentiel zêta sont supérieures à +30 mV pour les particules synthétisées en présence de CTAB ou inférieures à -30 mV pour les échantillons synthétisés en présence d'acide tannique.

Ces valeurs de potentiel zêta supérieures à la valeur absolue de 30 mV montrent que des répulsions électrostatiques entre particules et ions en solution sont suffisantes pour assurer leur stabilité [81].

Les AuNSs-1 et AuNSs-st sont les plus stables avec des valeurs de potentiel zêta respectives de $+74,6 \pm 11,3$ mV et de $-36,7 \pm 9,8$ mV. Cette grande stabilité serait liée à leurs petites tailles qui leur faciliteraient le mouvement brownien assurant la mesure DLS.

Les valeurs de potentiel zêta des AuNBs indiquent que les AuNBs-C ($46,1 \pm 19,0$ mV) sont les plus stables suivis des AuNBs-A ($44,7 \pm 19,1$ mV) et enfin, les AuNBs-B ($33,6 \pm 21,2$ mV). Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Park et al. [278] en évaluant le potentiel zêta des bâtonnets courts et longs par électrophorèse sur le gel d'Agarose. Ces auteurs ont calculé le potentiel zêta des particules à partir de l'analyse de Ferguson résultant de l'application des théories classiques d'électrophorèse pour des sphères et des cylindres. Ils ont démontré que les théories utilisées pour des particules cylindriques ont des limites d'application dues à la longueur du cylindre. Ainsi, aucune correction de charge de relaxation n'existe.

Les diamètres hydrodynamiques D_H mesurés par la DLS sont supérieurs à ceux estimés par le MET (voir le Tableau 1). Ceci est sans doute dû à la contribution des couches ioniques adsorbées à la surface des AuNPs. Cette contribution ionique n'intervient pas dans la mesure par microscopie. La couche ionique formée à partir du CTAB confère aux particules synthétisées en présence de ce composé, un diamètre hydrodynamique plus important. En assimilant les formes des AuNBs à des cylindres, les volumes des AuNBs calculés à partir de la longueur et de la largeur déterminée par la microscopie sont respectivement de 10845 nm^3

pour les AuNBs-A, 1499 nm³ pour les AuNBs-B et 4691 nm³ pour les AuNBs-C. Il ressort que le diamètre Hydrodynamique des AuNBs est strictement lié au volume du nanobâtonnet c'est-à-dire les dimensions réelles des AuNBs. La valeur de D_H évolue dans le même ordre que le volume des AuNBs.

Par ailleurs, le nombre de couches de la molécule de CTAB adsorbé sur les faces latérales peut être évalué en considérant que la longueur de la chaîne de CTAB vaut 2,41 nm. La longueur de la molécule de CTAB a été calculée en additionnant les différentes longueurs des chaînes H-C, C-C et C-N qui la constituent. Ainsi, les nombres de couche de CTAB calculés sont de 5,5, 3,0 et 4,3 respectivement pour les échantillons de AuNBs-A, AuNBs-B et de AuNBs-C. Cette forte adsorption du CTAB sur les AuNBs-A et AuNBs-C pourrait expliquer leur stabilité (valeurs de potentiel zêta élevées).

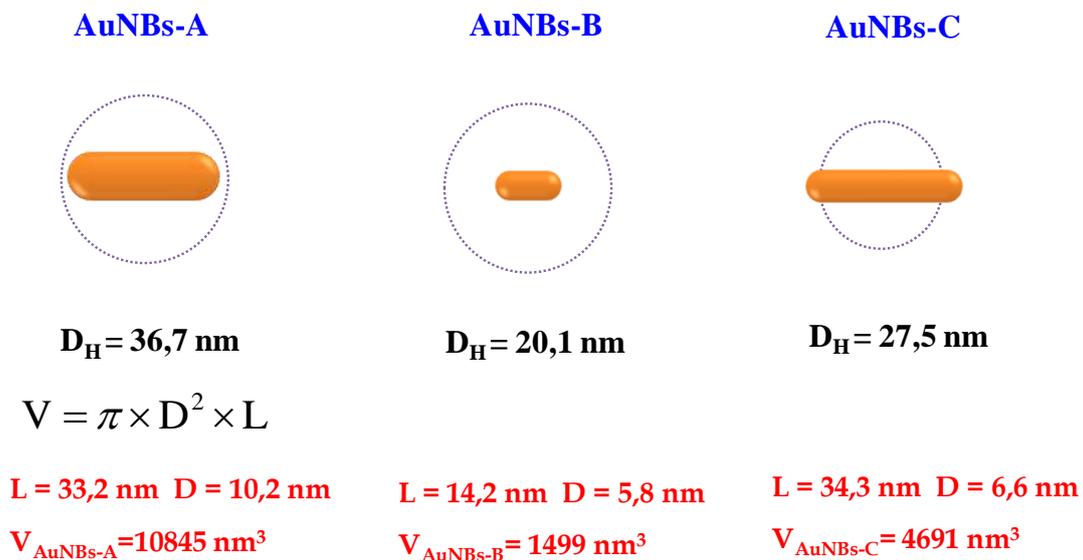


Figure III.13 : Les diamètres hydrodynamiques représentés à partir des diamètres et des longueurs des AuNBs obtenus par le MET.

III.6. Conclusion

Différentes formes de nanoparticules d'or ont été synthétisées par des méthodes chimiques soit en présence de l'acide tannique soit en présence du CTAB. La formation des différentes formes de nanoparticules est le résultat d'une cinétique de croissance contrôlée de germes stabilisés par des agents de surface.

Les formes sphériques synthétisées en présence de l'acide tannique présentent majoritairement des plans (111). Cependant celles obtenues en présence de CTAB présentent initialement des facettes (111) puis après vieillissement montrent la présence des facettes (110) avec des tailles de particules proches de 15 nm.

Les AuNBs ont été synthétisés avec un rapport d'aspect variant entre 2,5 à 4,8. Les AuNBs-B et AuNBs-C présentent majoritairement les facettes (111) et (110). Les AuNBs-A possèdent en plus de ces deux types de plans, les plans (100).

Les nanoparticules cubiques tronquées (cuboïdes) préparées montrent des orientations cristallographiques (100) et (110) d'après les observations par microscopie. L'ion Cu(II) joue un rôle important dans la phase de croissance de cette synthèse.

Lorsque les deux agents de surface à savoir Ag(I) et Cu(II) sont simultanément en présence, des nanoparticules sous forme de polyèdre sont obtenues. Ces nanomatériaux possèdent majoritairement des facettes (111).

Les échantillons de AuNPs purifiées présentent une grande stabilité dans l'eau. Les AuNSs sont les plus stables du fait de leurs petites tailles et de leur forme. La présence de CTAB et d'acide tannique influencent le potentiel zêta des solutions colloïdales qui les contiennent.

Les caractérisations effectuées par microscopie (MET), par la spectroscopie UV-visible, puis par la technique DLS permettent de confirmer la taille, la morphologie et la stabilité des nanomatériaux synthétisés.

La caractérisation électrochimique de ces nanomatériaux est maintenant nécessaire pour en déduire leur surface exposée, leur interaction avec des molécules comme le glucose, l'acide formique.

IV. Caractérisations électrochimiques des nanoparticules d'or

Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique des AuNPs. Elle permet d'avoir la réponse électrochimique de l'interaction entre les nanoparticules et le milieu électrolytique. En outre, elle permet d'accéder très rapidement aux caractéristiques morphologiques et structurales des matériaux étudiés.

L'étude dans les milieux basique et acide est présentée ainsi que l'influence des paramètres fondamentaux de la voltammétrie cyclique. Les paramètres cinétiques et le processus qui gouvernent les réactions d'oxydation/réduction de la surface sont déterminés.

Le dépôt sous potentiel d'adatoms de plomb sur les différents AuNPs est également étudié. Cette technique permettra d'approcher la nature des faces cristallographiques des nanomatériaux.

IV.1. Etude voltammétrique des nanomatériaux d'or en milieu alcalin

IV.1.1. Voltammogramme d'une électrode d'or polycristalline

La voltammétrie cyclique (VC) à variation linéaire de potentiel reste sans aucun doute la technique la plus simple et la plus rapide pour avoir accès aux caractéristiques de surface des matériaux étudiés. La VC donne des informations sur l'état de surface du matériau et son interaction avec les espèces présentes dans le milieu réactionnel. La surface du matériau d'électrode est alors un facteur clé de l'étude puisqu'elle est le siège des réactions.

L'or polycristallin sera utilisé comme un matériau de référence pour cette étude. La Figure IV.1 présente le voltammogramme typique d'une électrode d'or massif en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ à la température contrôlée de 25 °C. Le profil voltammétrique observé est bien connu dans la littérature.

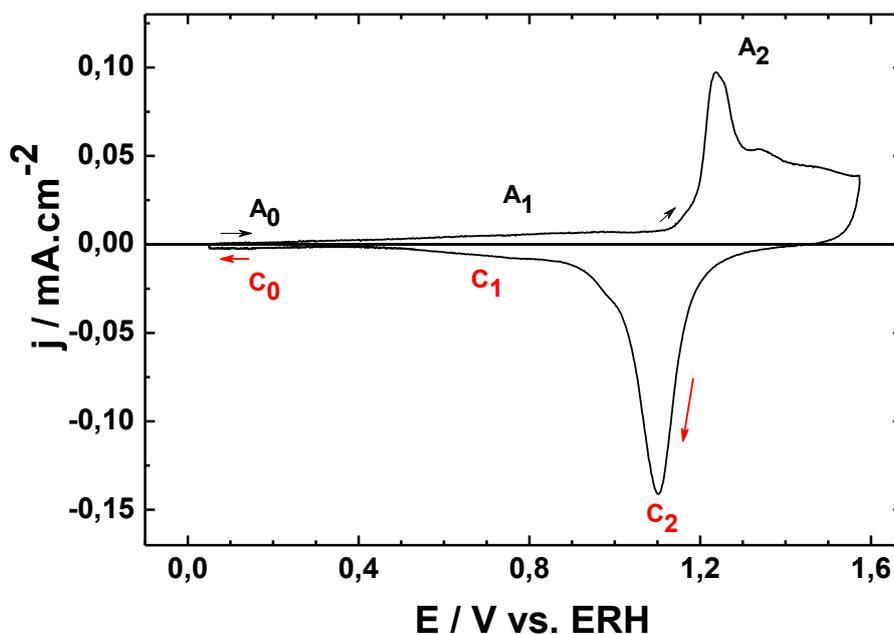


Figure IV.1 : Voltammogramme d'une électrode d'or polycristallin en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à température contrôlée de 20 °C.

Ce voltammogramme présente trois importantes régions: la région de la double couche, celle de l'adsorption des hydroxydes puis celles de l'oxydation et de réduction de la surface.

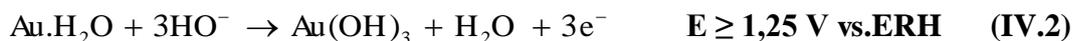
Le courant de double couche capacitive, très faible, est enregistré entre 0,05 et 0,3 V vs.ERH. Aucun phénomène de transfert de charge n'est observé dans cette région de potentiel. Ceci confirme que l'or polycristallin n'adsorbe ni ne désorbe de l'hydrogène. Au cours de la variation positive de potentiel, un courant faradique est enregistré entre 0,3 à 1,1 V vs.ERH. Il est lié à l'adsorption des espèces hydroxydes OH⁻ avec un transfert partiel d'électron qui peut être mesuré par des méthodes potentiodynamiques [11,231]. L'équation de la réaction d'électroadsorption des espèces hydroxydes à la surface du matériau s'écrit [11]:



Le comportement de l'électrode d'or dans cette région de potentiel dépend aussi de sa structure cristalline comme l'ont montré Hamelin et al. [279-282] sur les monocristaux d'or Au(111) et Au(100).

Au cours de la variation positive de potentiel et pour des potentiels plus élevés ($E > 1,2$ V vs. ERH), trois principaux pics d'oxydation sont observés à 1,25 V; 1,35 V et 1,50 V. Le pic dont le maximum apparaît autour de 1,2 V est caractéristique de la contribution des plans (111). La nature des oxydes formés dépend entre autre de la structure cristalline de l'électrode.

Certains auteurs parlent de la formation d'oxydes supérieurs selon l'équation suivante [221,283] :



Lors de la variation négative de potentiel, les oxydes d'or formés sont réduits de manière irréversible et le pic correspondant atteint un maximum à 1,1 V vs.ERH. La réduction des oxydes est suivie par la désorption des hydroxydes puis la double couche.

IV.1.2. Voltammogrammes des nanoparticules d'or en milieu alcalin

L'étude par voltammétrie cyclique de la réactivité des surfaces des nanoparticules a été réalisée en utilisant un embout de carbone vitreux comme support comme indiqué dans le chapitre précédent.

IV.1.2.1. Voltammogramme du support d'embout de carbone

La Figure IV.2 présente le voltammogramme du disque de carbone utilisé comme support des échantillons de AuNPs. Ce voltammogramme est enregistré en milieu alcalin NaOH 0,1 mol.L⁻¹ à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 25 °C. Le signal électrochimique enregistré montre un courant capacitif sur tout le domaine de potentiel allant de 0,05 V à 1,6 V vs.ERH.

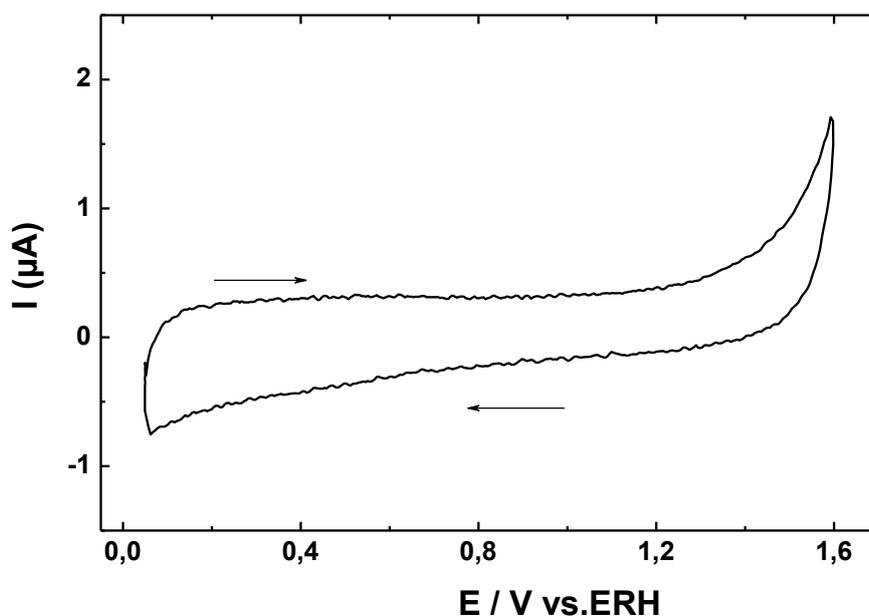


Figure IV.2 : Voltammogramme du support de carbone vitreux en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 25 °C.

Parfois, deux pics d'oxydo-réduction peuvent être observés vers 0.6 V vs.ERH. Ces pics sont attribués aux groupes quinone/hydroquinone qui se trouvent aux extrémités des plans de graphène dans le carbone. La transformation de quinone en hydroquinone et vice versa est beaucoup plus favorable en milieu acide qu'en milieu basique. La très faible activité électrochimique du carbone dans le milieu alcalin est due à la très faible quantité d'ions H⁺ dans cet électrolyte [284].

Une fois que la propreté du système est vérifiée, les nanoparticules sont déposées sur l'embout et séchées selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. Une fois le dépôt sec, l'électrode est transférée dans la cellule électrochimique. L'insertion de l'électrode est effectuée sous contrôle de potentiel, typiquement à 0,2 V vs.ERH. Afin d'éviter tout saut de potentiel lors de l'introduction de l'électrode de travail, une dérivation avec une deuxième électrode de travail (fil d'or) est faite. Ce fil est lentement sorti de l'électrolyte lorsque l'électrode de travail y est introduite.

Une étude électrochimique des AuNPs impose le choix d'un domaine de potentiel approprié afin d'éviter la dénaturation des AuNPs par la reconstruction de la surface causée par la réaction de dégagement d'oxygène. Dans ce travail, le domaine de potentiel a comme borne inférieure un potentiel fixé à 0,05 V vs. ERH et une borne supérieure de 1,6 V vs.ERH.

IV.1.2.2. Electrode d'or polycristallin et les tensioactifs

L'interaction entre une surface d'or et les tensioactifs utilisés pour ce travail a été étudiée. Cette investigation permet de savoir la modification du voltammogramme de l'or en milieu basique en présence du CTAB ou de l'acide tannique. Ceci permettra de prévenir la présence de traces de ces molécules sur les nanoparticules d'or.

La Figure IV.3 montre les voltammogrammes d'une électrode d'or polycristallin en milieu basique puis en présence du CTAB ou de l'acide tannique. La présence de CTAB dans l'électrolyte engendre un décalage de l'oxydation de la surface de l'or vers les potentiels anodiques. Ce décalage en potentiel indique que le CTAB s'adsorbe à la surface de l'or et empêche l'oxydation de la surface. Le pic d'oxydation décalé est plus important en courant et pourrait être dû à l'oxydation du CTAB en plus de l'oxydation de la surface. Ainsi au cours de

la variation négative de potentiel, la charge correspondant à la réduction des oxydes est très faible comparée à celle de l'or dans l'électrolyte support seul. La présence de CTAB diminue de 50 % la surface active de l'or. Certains sites d'or sont donc occupés par le CTAB limitant la formation et la réduction des oxydes.

La présence de l'acide tannique ne conduit pas à un décalage conséquent de potentiel, mais à l'apparition d'un pic d'oxydation vers 0,95 V puis d'une diminution de la charge correspondant à l'oxydation de surface. La présence de l'acide tannique entraîne aussi une diminution de la surface active d'environ 45 %.

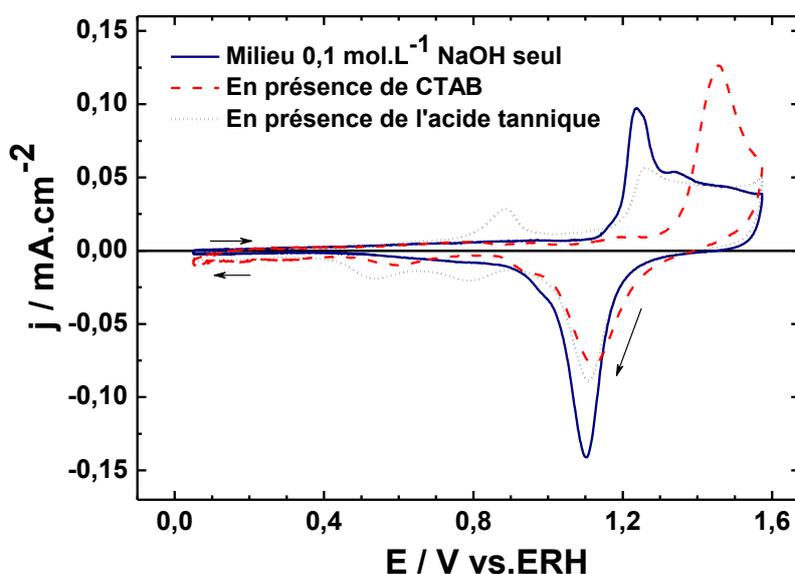


Figure IV.3 : Voltammogramme d'une électrode polycristalline en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (en trait plein), en présence d'acide tannique 4 μmol.L⁻¹ (en pointillé) et en présence de CTAB 15 μmol.L⁻¹ (en tirets), enregistrés à 20 mV.s⁻¹ et à température contrôlée de 20 °C.

Le CTAB tout comme l'acide tannique ont une forte interaction avec l'or d'où la nécessité de bien nettoyer les nanoparticules. Ainsi un traitement électrochimique a été mis au point pour éliminer le tensioactif résiduel tout en conservant toutes les propriétés spécifiques des nanoparticules. Ce traitement consiste à effectuer quinze (15) cycles de voltammétrie à 100 mV.s⁻¹ en milieu électrolytique support afin d'éliminer le tensioactif résiduel adsorbé à la surface des AuNPs. Dans tout le manuscrit, les voltammogrammes des AuNPs présentés seront des voltammogrammes propres c'est-à-dire enregistrés après le processus de nettoyage électrochimique.

IV.1.2.3. Etude voltammétrique des nanobâtonnets d'or (AuNBs)

IV.1.2.3.a Cas des nanobâtonnets obtenus par germe, AuNBs-A

La Figure IV.4 présente le voltammogramme des nanobâtonnets synthétisés par la méthode des germes (AuNBs-A). Au cours de la variation positive de potentiel, deux domaines distincts peuvent être observés. Un premier domaine est constitué d'une double couche de plus faible épaisseur allant de 0,05 V à 1,2 V. Le second domaine se situe au niveau des potentiels élevés, deux pics d'oxydation de la surface sont observés respectivement à 1,3 V et 1,5 V [235].

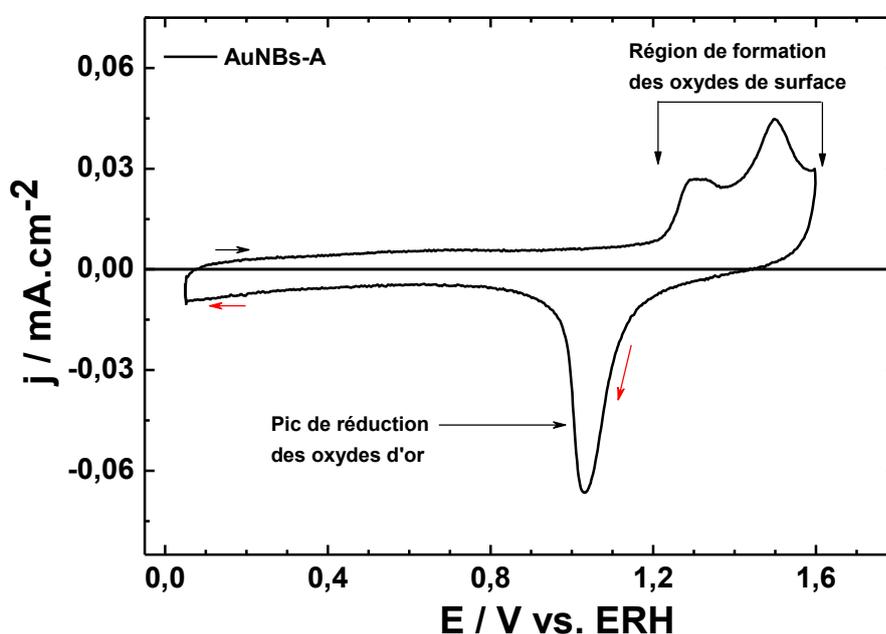


Figure IV.4 : Voltammogramme d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 20 °C.

Comparativement au voltammogramme d'une électrode d'or polycristalline qui présente trois pics d'oxydation situés respectivement à 1,25, 1,35 et 1,5 V, l'électrode de AuNBs-A ne présente que deux pics d'oxydations localisés à 1,25 et 1,45 V. Le premier pic d'oxydation de la surface de AuNBs-A situé à 1,25 V peut donc être attribué à la contribution de la structure polycristalline avec une prédominance des facettes (111) comme suggéré dans la littérature. Le deuxième pic situé à 1,45 V vs. ERH est également observé sur les voltammogrammes de monocristaux d'or (100) et (110) [281,285].

Contrairement aux pics d'oxydation observés lors de la variation positive de potentiel et qui semblent être influencés par la structure des nanoparticules, le processus de réduction des oxydes ne présente qu'un seul pic dont le maximum est à 1 V vs. ERH.

IV.1.2.3.b. Comparaison des trois nanobâtonnets : effet du rapport d'aspect

La Figure IV.5 présente la superposition des voltammogrammes des trois échantillons de AuNBs. Il peut être observé que les densités de courant correspondant à l'oxydation de la surface sont plus élevées pour l'échantillon AuNBs-C et AuNBs-A. En effet ces nanobâtonnets ont un rapport d'aspect plus élevé. La valeur élevée de la densité de courant est aussi due à la présence de (110) ou (100). Lors de la variation négative de potentiel, un seul pic correspondant à la réduction des oxydes est observé comme pour l'or polycristallin. Cependant, le maximum de ce pic est décalé de 100 mV par rapport à celui de l'or massif. En effet il est observé avec les monocristaux à bas indice de Miller que, la position du pic de réduction des oxydes dépend fortement de la structure cristalline des nanoparticules [235,286].

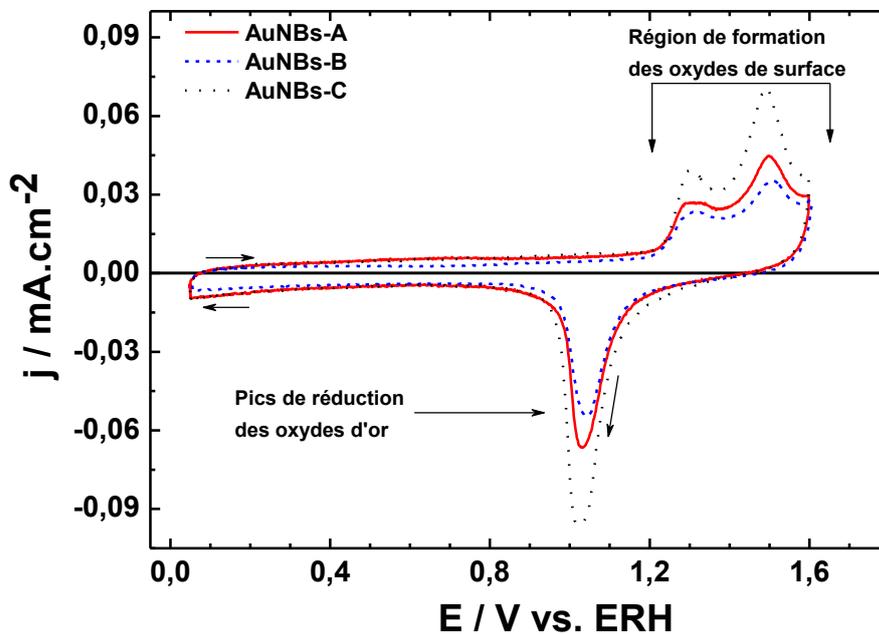


Figure IV.5 : Voltammogrammes des nanobâtonnets d'or en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistrés à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 20 °C.

Van Veen et al. [287] ont aussi montré qu'il existe une relation étroite entre la taille des nanoparticules et leur potentiel de réduction des oxydes. Dans le présent travail, les deux

paramètres peuvent être liés à savoir qu'une augmentation de la longueur des nanobâtonnets conduit à une augmentation des plans cristallographiques liés à ce décalage.

IV.1.2.4. Etude voltammétrique des nanosphères d'or (AuNSs)

IV.1.2.4.1. Cas de l'électrode obtenue avec des germes (AuNSs-1)

La Figure IV.6 montre le voltammogramme d'une électrode de AuNSs-1 en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C. A la différence du voltammogramme d'une électrode massif, la double couche est plus épaisse pour l'électrode de AuNSs-1 et est plus proche de celle observée pour le support de carbone. Ce voltammogramme montre aussi une région d'oxyde élargie sans un pic bien défini. En effet l'oxydation de la surface débute à un potentiel plus faible que celui de l'électrode d'or massif. Ceci peut s'expliquer par la grande réactivité des électrons de surface qui favorisent une affinité avec les espèces oxygénées comme les hydroxydes.

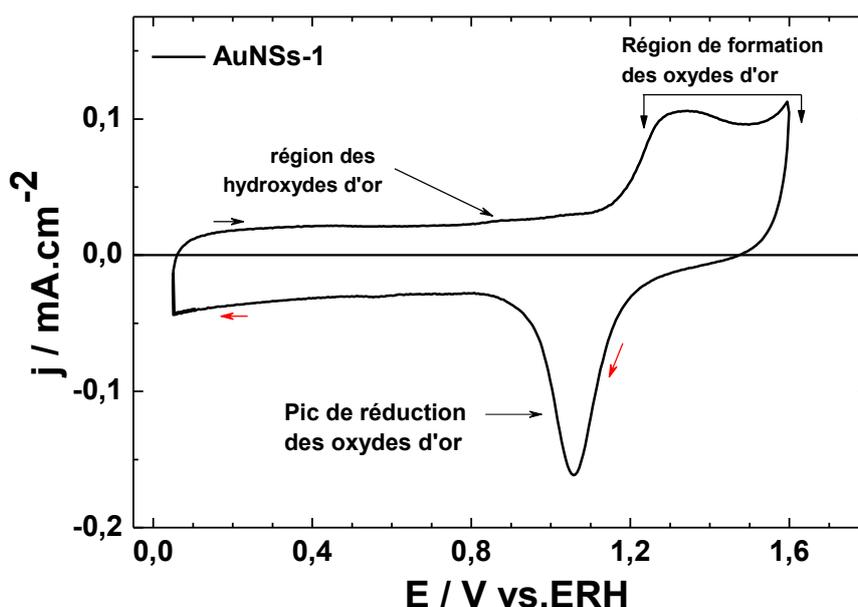


Figure IV.6 : Voltammogramme d'une électrode de AuNSs-1 en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

IV.1.2.4.2. Comparaison des nanosphères d'or

La Figure IV.7 montre les voltammogrammes obtenus pour les échantillons de nanoparticules d'or sphériques, AuNSs-st (4,2 nm), AuNSs-1 (6,2 nm), AuNSs-20 (14,7 nm)

dans les mêmes conditions que précédemment. Un domaine de double couche plus large (proche de celle du support carboné) est observé pour les petites sphères (AuNSs-st et AuNSs-1) alors qu'une double couche plus fine (proche de celle de l'or massif) est observée pour l'échantillon de grande taille (AuNSs-20). Cette double couche très épaisse est due en partie à la contribution du support carbone d'une part et du très faible caractère métallique des petites nanoparticules d'or. Ce faible caractère métallique a été déjà observé par la spectroscopie UV-visible dans le paragraphe III.4.2 où les spectres UV-visible présentent des pics d'absorptions très large avec une forte contribution de l'intra bande. L'oxydation de la surface commence plus tôt (dès 0,8 V) pour les petites particules. Le potentiel du début de dégagement d'oxygène évolue avec la taille des particules ce qui confirme l'affinité des particules de petites tailles avec l'oxygène.

En revanche pour les grosses nanoparticules sphériques la double couche très fine s'explique par le caractère métallique très prononcé de ces matériaux.

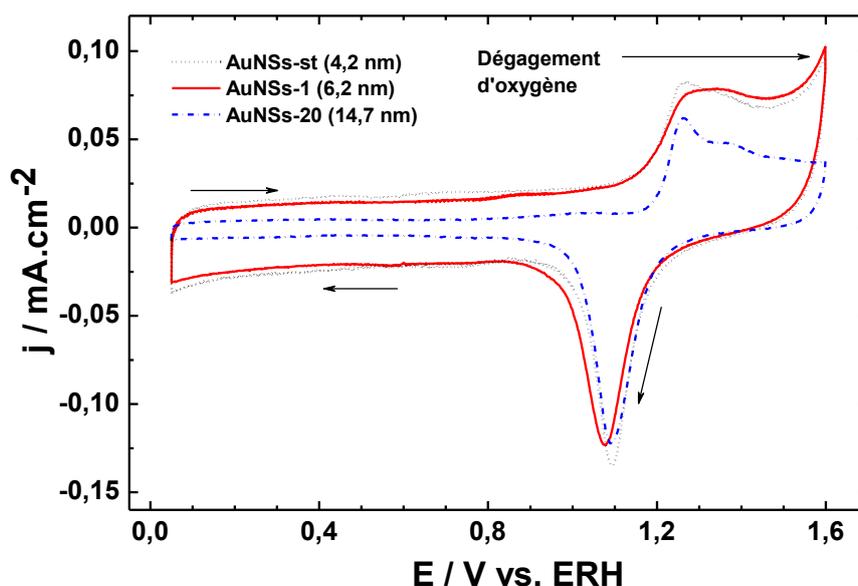


Figure IV.7 : voltammogrammes des nanosphères d'or de différentes tailles en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

Il est également observé que le comportement de l'électrode AuNSs-20 est similaire à celui de l'or massif notamment pour la région de formation des oxydes où un pic à 1,2 V est plus mieux défini. En effet, lorsque la taille de la particule augmente, les domaines cristallins évoluent et les propriétés de surface des particules tendent vers celles du matériau massif. Cette tendance est sans doute due au nombre moyen des atomes de faible coordination à la

surface du matériau. Ainsi le potentiel de réduction des oxydes diminue avec la taille [281,286].

IV.1.2.4.3 Etude voltammétrique des nanocubes (AuNCs) et des nanopolyèdres d'or (AuNPoly)

La Figure IV.8 montre les voltammogrammes des nanocubes (AuNCs) et des nanopolyèdres (AuNPoly) d'or dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Deux pics d'oxydation sont observés pour les AuNCs tandis que deux pics et un épaulement peuvent être distingués pour des nanoparticules de forme polyédrique. Ces dernières présentent une double couche plus fine avec un domaine de potentiel correspondant à l'adsorption des hydroxydes, mieux défini. Tout comme le massif, les polyèdres montrent un premier pic de formation des oxydes vers 1,2 V mais avec un épaulement. Cet épaulement peut être dû à la différence de taille du même domaine cristallin. Un second pic d'oxydation observé vers 1,5 V semble être lié à la structure (110) par analogie au comportement des monocristaux en milieu NaOH.

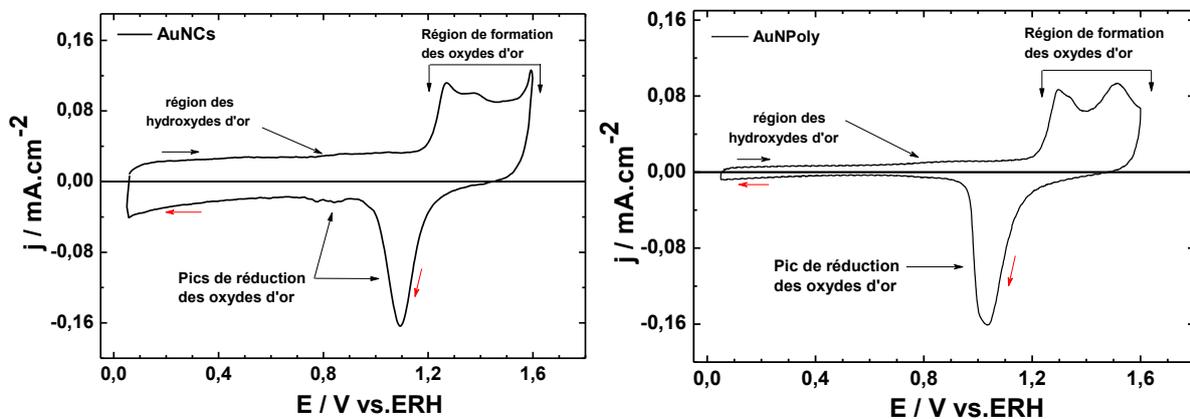


Figure IV.8 : voltammogrammes obtenus pour les échantillons de AuNCs et AuNPoly milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

En plus du premier pic qui apparaît à 1,25 V, les nanocuboïdes présentent un second pic de formation d'oxydes centré à 1,35 V et qui est caractéristique des plans (100). Au cours de la variation négative de potentiel, deux pics de faible courant correspondant à la réduction des oxydes sont observés entre 0,90 et 0,75 V. Ceci confirme la présence des plans (100). Ces observations confirment les résultats de la HRTEM sur la structure cristallographique de surface des AuNCs et AuNPoly.

IV.2. Etude voltammétrique des nanoparticules en milieu acide sulfurique

IV.2.1. L'or polycristallin en milieu acide

La Figure IV.9 montre le voltammogramme typique d'une électrode d'or polycristalline en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistré à 20 mV.s^{-1} et à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comparé à celui obtenu en milieu alcalin, le voltammogramme présente les mêmes caractéristiques avec la particularité que les densités de courant dans la double couche sont très faibles. L'oxydation de la surface a lieu à partir de $1,35 \text{ V}$ et est caractérisée par plusieurs processus de transfert de charge. Le principal pic d'oxydation centré à $1,4 \text{ V vs.ERH}$ est caractéristique des facettes (111) et le second pic situé à $1,5 \text{ V}$ est caractéristique des plans (100) [280]. L'adsorption de la molécule d'eau suivie de son oxydation sont les processus qui conduisent à la formation des oxydes à la surface de l'or [10-11,288].

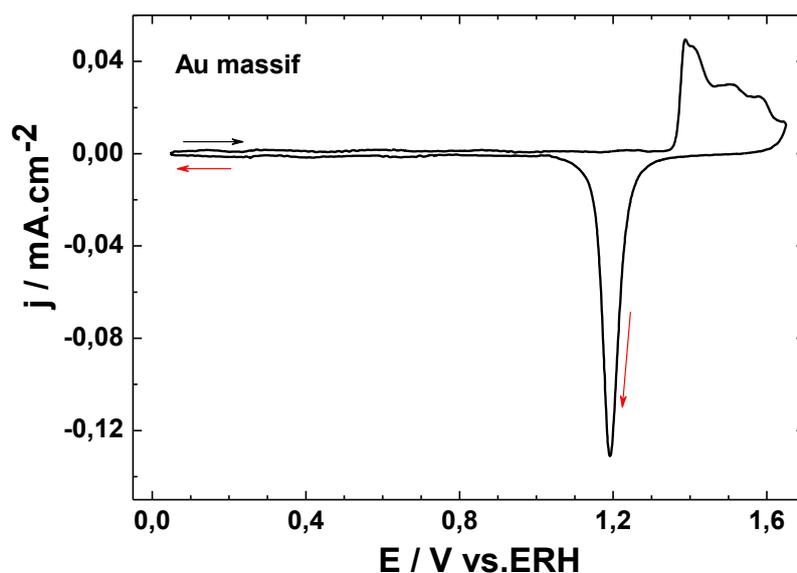


Figure IV.9 : Voltammogramme d'une électrode d'or polycristallin en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistré à 20 mV.s^{-1} et à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.2. Cas des nanobâtonnets

La Figure IV.10 représente les voltammogrammes des trois échantillons de AuNBs en milieu acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Tous les voltammogrammes sont enregistrés à 20 mV.s^{-1} à la température contrôlée de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

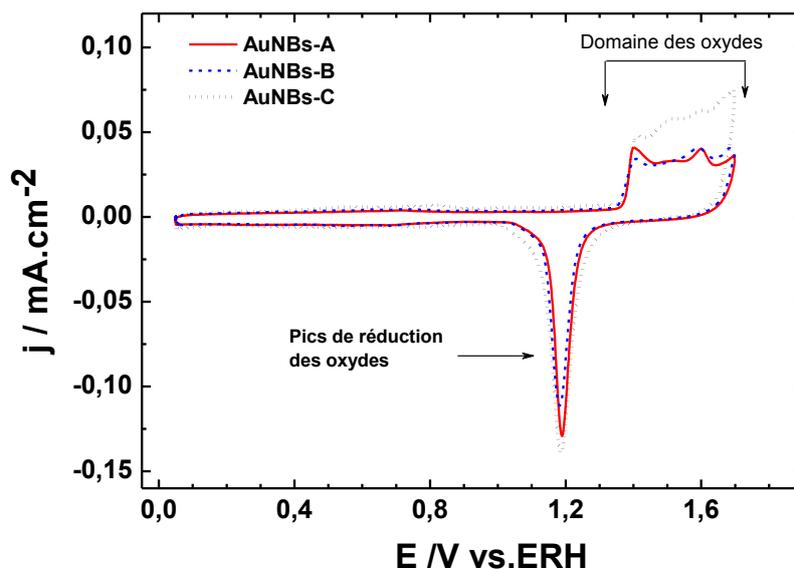


Figure IV.10 : Voltamogrammes des nanobâtonnets d'or en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistré à 20 mV.s^{-1} et à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Trois régions caractéristiques sont observées :

- La région de la double couche (où le courant résiduel est un courant capacitif)
- Une région de formation des oxydes qui présente un massif de trois pics d'oxydation.

La multiplicité des pics d'oxydation est due à l'hétérogénéité de la surface des AuNPs en terme de sites exposés. Ceci est en accord avec les observations de microscopie haute résolution des AuNBs qui présentent des structures de surfaces différentes. De plus, il peut être remarqué que la formation des oxydes sur des électrodes d'or se fait à des potentiels beaucoup plus élevés en milieu acide ($E > 1,3 \text{ V}$) qu'en milieu basique ($E > 1,2 \text{ V}$) pour les AuNPs (paragraphe IV.1.2).

- Les oxydes d'or sont réduits en un pic de réduction à $1,2 \text{ V vs ERH}$.

IV.2.3. Cas des nanosphères

L'effet de la taille des particules sur leur réponse électrochimique dans la région d'oxydation de la surface en milieu acide sulfurique a été observé. Comme dans le cas du milieu alcalin, les mêmes conclusions peuvent être affirmées à l'exception de l'adsorption des hydroxyles. Dans le cas des nanoparticules sphériques, une augmentation de la taille entraîne un comportement plus proche de celui du matériau massif.

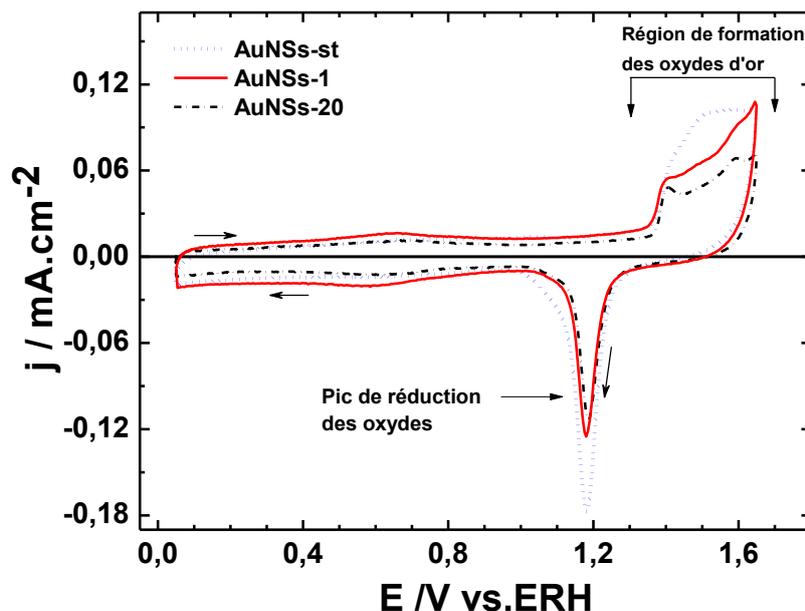


Figure IV.11 : Voltamogrammes des nanosphères d'or (AuNSs-1, AuNSs-st et AuNSs-20) en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ enregistré à 20 mV.s^{-1} et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.4. Cas des nanopolyèdres

Le comportement électrochimique des nanoparticules à forme polyédrique en milieu acide sulfurique est montré sur la figure IV.12. Ce comportement est similaire à celui des autres nanoparticules notamment pour la double couche mais aussi la région d'oxydation de la surface. Malgré l'hypothèse de l'hétérogénéité de la surface, le comportement de ce matériau n'est pas le même que pour l'or polycristallin. L'influence des plans (111) et (110) sur la réponse électrochimique est aussi visible.

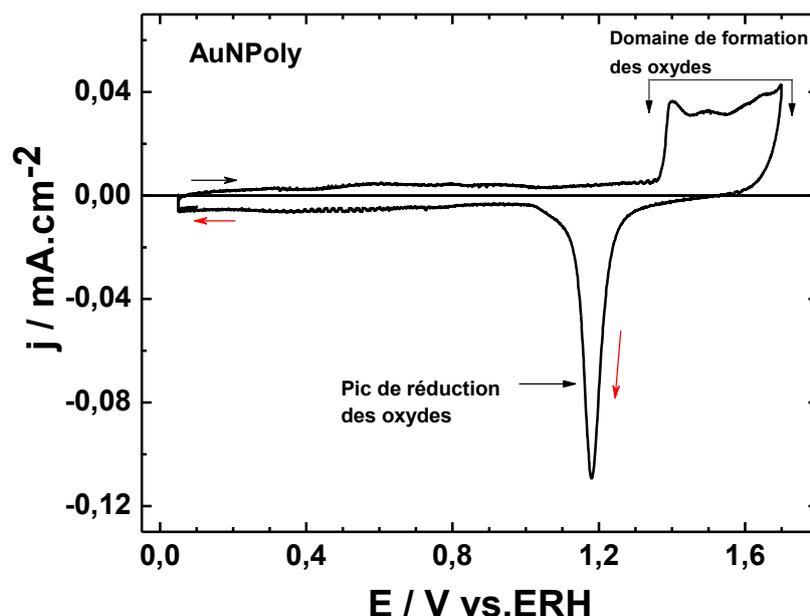


Figure IV.12: Voltammogramme des nanoparticules polyédriques en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹, enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à température contrôlée de 20 °C.

IV.3. Détermination électrochimique de la structure de surface des AuNPs par la technique de dépôt sous potentiel de plomb (Under Potential Deposition, UPD)

La technique de dépôt sous potentiel consiste à réduire sur une surface un ion métallique par adsorption d'une monocouche d'un adatome à un potentiel plus élevé que celui de Nernst correspondant à la réduction de l'ion métallique. Plusieurs éléments chimiques comme le Pb, le Cu, le Bi, Ge, etc... sont utilisés pour cette technique [187,229,232,238,289-290]. C'est le plomb qui a été choisi pour ce travail. Les dépôts sous potentiel de Pb sont réalisés à partir d'une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ contenant du nitrate de plomb $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)$. L'adatome de plomb a été choisi du fait de son adsorption/désorption préférentielle sur les plans cristallographiques de bas indice de Miller [232]. En effet, sur les sites de chaque plan cristallographique, le Pb s'adsorbe et se désorbe (dépôt de monocouche et sa dissolution) à des potentiels bien définis.

IV.3.1. UPD du plomb sur une électrode d'or polycristallin

La Figure IV.13 présente le voltammogramme d'une électrode d'or polycristallin en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ en présence de 1 mmol.L⁻¹ de Pb^{2+} . L'UPD du plomb a lieu dans le domaine de potentiel entre 0,2 et 0,8 V c'est-à-dire dans la région de la double couche de l'or.

Au cours de la variation négative de potentiel, le dépôt de la monocouche de plomb a lieu et sa dissolution est observée pendant la variation positive de potentiel.

Au cours de la variation négative de potentiel, trois pics de dépôt sont observés respectivement entre 0,55 et 0,5 V, 0,45 V et 0,4 V. Le large pic observé entre 0,55 et 0,5 V est caractéristique du dépôt de plomb sur les facettes (110). Le dépôt du plomb sur les plans (100) se fait vers 0,45 V tandis que les plans (111) adsorbent le plomb vers 0,4 V. Un épaulement de pic observé vers 0,35 V est attribué au plan (100). Le caractère réversible du processus se produit au cours de la variation positive de potentiel. La dissolution ou désorption du Plomb a lieu à 0,41 V, 0,47 V et 0,57 V vs ERH respectivement pour les plans (111), (100) et (110). Le petit épaulement observé à 0,37 V est attribué à la dissolution sur le plan (100) [232].

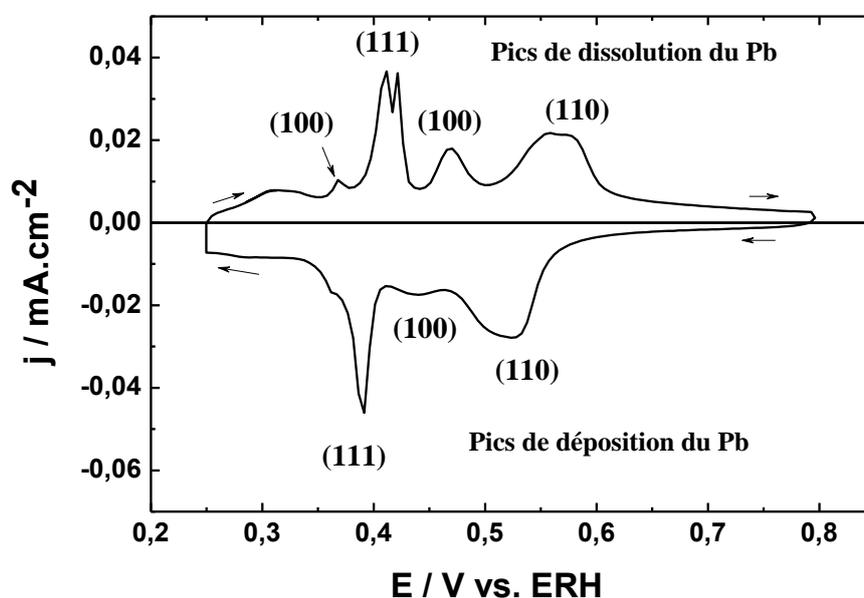


Figure IV.13 : UPD du Plomb sur Au massif, en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Pb(NO₃)₂ 1 mmol.L⁻¹ enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

Il est observé que tous les plans cristallins (111), (100) et (110) sont présents à la surface de l'or polycristallin. Ceci confirme le caractère polycristallin de l'or massif. Ce résultat confirme les travaux de Hernández et al. [232]. D'après ces auteurs, la duplicité du pic correspondant au plan (111) serait due à des tailles de domaines différents. Ainsi le pic apparaissant au plus bas potentiel (0,406 V vs ERH) correspondrait aux domaines les plus étroits et le pic à 0,42 V vs ERH serait attribué aux domaines les plus étendus. Les potentiels des pics d'adsorption et de désorption de Pb sur l'or polycristallin seront utilisés comme une référence pour l'attribution des facettes cristallographiques des AuNPs.

IV.3.2. Dépôt sous potentiel de plomb sur les électrodes de nanoparticules d'or

Les images HRTEM obtenues pour tous les échantillons de AuNPs montrent que tous les matériaux synthétisés sont nanostructurés. La structure de surface de ces AuNPs est donc caractérisée par voie électrochimique selon la méthode décrite ci-dessus.

IV.3.2.1. Interaction entre le CTAB et les facettes des AuNBs

Les nanobâtonnets d'or ont été synthétisés en présence du CTAB utilisé comme tensioactif. Il a été démontré dans ce travail que le tensioactif résiduel affecte l'activité des nanomatériaux. Pour comprendre la façon dont le CTAB interagit avec les différentes facettes des AuNBs, trois électrodes du même échantillon (AuNBs-A) ont été préparées de trois manières différentes :

- le premier échantillon AuNBs-A-1 est issu du dépôt sur l'embout de carbone, de l'encre obtenue directement après centrifugation.
- le deuxième AuNBs-A-2 est préparé comme la première puis a subi un processus de nettoyage électrochimique décrit dans le chapitre précédent.
- enfin, le troisième échantillon, AuNBs-A-3 est obtenu après formation et dissolution d'une couche de PbO_2 à haut potentiel.

La Figure IV.14 montre les voltammogrammes de dépôt sous potentiel d plomb sur ces trois échantillons de AuNBs-A.

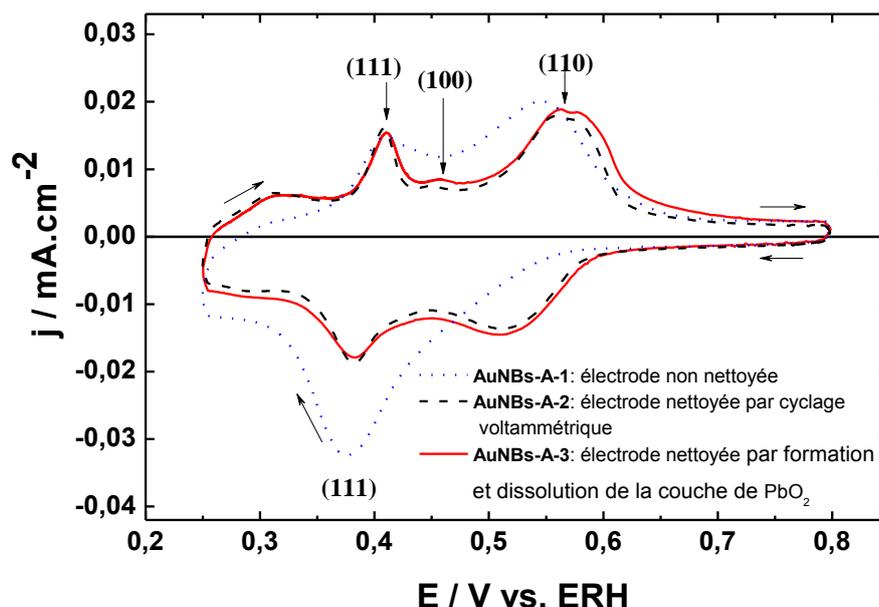


Figure IV.14 : Profils voltammétriques du dépôt sous potentiel de Pb sur différents AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol L⁻¹ + 1 mmol.L⁻¹ Pb(NO₃)₂, enregistrée à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

- **Cas de l'électrode AuNBs-A-1**

Au cours de la variation négative de potentiel entre 0,8 et 0,25 V, un seul pic de dépôt de Pb est observé autour de 0,4 V. Ce pic apparaît à un potentiel où le dépôt d'une couche de Pb a lieu sur la facette (111). Aucun pic clairement défini correspondant au dépôt sur les facettes (110) et (100) n'est observé. La présence du CTAB résiduel empêche et/ou retarde ce processus sur ces deux facettes. En effet, la présence d'un épaulement entre 0,45 et 0,55 V justifie cette hypothèse. Il est également reporté dans la littérature que la molécule de CTAB interagit de manière spécifique avec les facettes de l'or dans l'ordre (100) ≈ (110) > (111) [25,172]. La faible interaction entre le CTAB et les facettes (111) pourrait expliquer le fait que le dépôt de Pb soit favorisé sur cette facette. Au cours de la variation positive de potentiel, deux pics de dissolution sont observés et correspondent à la désorption du Pb respectivement sur les facettes (111) et (110). La présence de ce dernier pic (110) confirme l'hypothèse que le plomb s'était déposé sur cette facette au cours de la variation négative de potentiel mais à un potentiel plus bas et donc proche de celui des sites (111).

- **Cas de l'électrode AuNBs-A-2**

Tout comme pour l'électrode AuNBs-1, au cours de la variation négative de potentiel deux pics de dépôt de plomb sont clairement observés sur sites (111) et (110) [232]. Le pic correspondant à la déposition du plomb sur les facettes (100) n'est pas observé. L'absence de ce pic est probablement due à la petite taille des domaines sur les nanoparticules par rapport à leurs tailles sur les monocristaux. En revanche, au cours de la variation positive de potentiel, les trois pics caractéristiques des facettes (111), (100) et (110) sont observés. Ce résultat confirme les observations de la microscopie électronique en transmission.

- **Cas de l'électrode AuNBs-A-3**

Dans le troisième cas où les AuNBs ont été nettoyées par le processus de formation/dissolution d'une couche de PbO₂, le voltammogramme correspondant se superpose à celui de l'électrode AuNBs-A-2 nettoyée par voltammétrie cyclique.

Il peut être conclu que le traitement électrochimique adopté pour nettoyer les nanoparticules d'or est approprié pour éliminer le CTAB résiduel fortement adsorbé à leur surface.

IV.3.2.2. Détermination électrochimique de la structure de surface des différents AuNBs

La Figure IV.15 montre les profils UPD de différentes électrodes de AuNBs préalablement nettoyées par le traitement électrochimique.

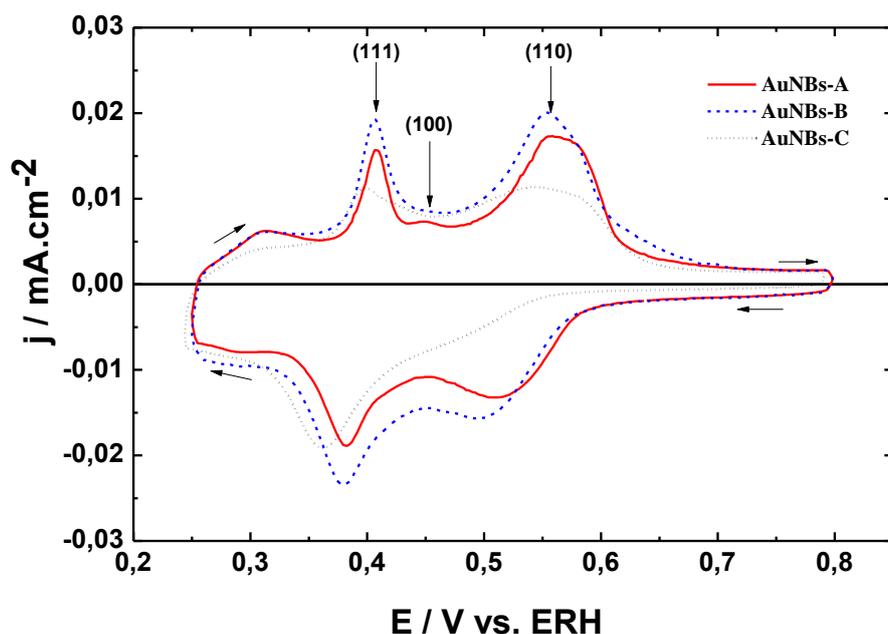


Figure IV.15 : Profils voltammétriques du dépôt sous potentiel de plomb sur différentes électrodes de AuNBs en milieu $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1 mmol.L}^{-1}$ enregistrée à 20 mV.s^{-1} et à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il peut être observé que les facettes (100) ne sont pas présentes sur les échantillons AuNBs-B et AuNBs-C. Ces résultats confirment les observations de la microscopie à haute résolution. Les AuNBs-B et AuNBs-C ne présentent que des orientations préférentielles (110) et (111). L'absence du pic caractéristique de facette (100) a été associée à la présence des faces latérales arrondies avec une symétrie proche de (110) plutôt que les facettes (100), comme initialement prévu selon le modèle de croissance des AuNBs par la méthode électrochimique [291]. En revanche, le pic de désorption du Pb sur la facette (100) est observé pour les AuNBs-A confirmant ainsi les images de microscopie en haute résolution qui montrent la présence des trois orientations (111), (110) et (100).

Il faut noter que le pic de dissolution du plomb sur le plan (110) peut apparaître plus large que celui du plan (111) à cause des différents domaines présents sur les facettes latérales des AuNBs. Les résultats de la HRTEM où les défauts de cristallisation étaient mis en évidence sur les facettes latérales des AuNBs sont ainsi confirmés.

L'adsorption du plomb sur les facettes (110) dépend également du rapport d'aspect des AuNBs. En effet, une augmentation de la longueur du nanobâtonnet conduit à une diminution de l'interaction du Pb avec les facettes (110). Cette diminution de l'interaction pourrait s'expliquer par l'augmentation des défauts le long des facettes latérales.

Il peut être observé qu'un faible dépôt de plomb sur les facettes (110) soit accompagné d'un dépôt plus conséquent de plomb sur la facette (111) (voir la Figure IV.15) puis inversement. Marković et al. [61] ont montré que les atomes de Pb sont déposés de façon démesurée dans les interstices de la maille d'or «selon le terme Anglais incommensurate islands». Il s'en suit alors une augmentation de la contrainte de compression dans la zone où le plomb est déposé du fait de l'augmentation de la quantité du plomb à la surface. La contrainte est maximale au maximum du pic de dépôt (111). Ceci correspond à la formation d'une monocouche démesurée et complète (une couche compressée). Dans les profils voltammétriques, les pics de dépôt du plomb sur les facettes (111) sont très bien définis dû à la formation d'une transition de phase ordre-désordre bien définie [292].

IV.3.2.3. Quantification des domaines orientés sur les AuNBs

Le tableau IV.1 présente pour chaque facette cristallographique la charge correspondant au dépôt et à la dissolution de Pb sur les différents AuNBs. Le taux de recouvrement de ces électrodes y est également présenté. Au total, neuf électrodes des trois échantillons de AuNBs-A ont été préparées comme suit :

- Les électrodes AuNBs-A-1, AuNBs-B-1 et AuNBs-C-1 sont issus du dépôt sur l'embout de carbone, de l'encre obtenue directement après centrifugation.
- Les électrodes AuNBs-A-2, AuNBs-B-2 et AuNBs-C-2 sont préparées comme les précédentes puis nettoyées par le processus de traitement électrochimique (cyclage voltammétrique).
- Enfin, les électrodes AuNBs-A-3, AuNBs-B-3 et AuNBs-C-3 sont obtenues après la formation et dissolution d'une couche de PbO₂ à haut potentiel (entre 0,05 et 1,8 V

Les données expérimentales ont été traitées avec le logiciel Origin[®] version 9.0. Les charges ont été obtenues par intégration de la courbe sous les pics déconvolués correspondant à la déposition ou à la dissolution de Pb sur chaque surface cristallographique. La contribution due à la double couche de carbone a été soustraite.

Electrodes de AuNBs	Charges des pics ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)						Charges totales ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)		Taux de recouvrement
	(111)		(100)		(110)		déposition	désorption	θ
	dépo.	dés.	dépo.	dés.	dépo.	dés.			
AuNBs-A-1	145,4	55,4	0	0	52	202,8	197,4	258	0,47
AuNBs-A-2	82,9	40,3	9,4	14,9	114,6	151,1	206,9	206,3	0,49
AuNBs-A-3	77,4	39,1	10,3	22,3	129,7	166,3	217,4	227,7	0,52
AuNBs-B-1	104,2	59	0	0	0	77,3	104,2	136,3	0,25
AuNBs-B-2	97,7	47,9	0	0	35,6	101,9	133,3	149,8	0,32
AuNBs-B-3	29,6	37,5	0	0	98,16	106,5	127,7	144	0,30
AuNBs-C-1	420,6	161,7	0	0	47,8	488,8	468,3	650,6	1,16
AuNBs-C-2	308,3	173,3	0	0	345	480	653,3	653,3	1,56
AuNBs-C-3	248,3	155	0	0	405	495	653,3	650	1,56

Tableau IV.1 : Densités de charges totales des dépôts et de dissolution de Pb sur les facettes des AuNBs et le taux de recouvrement du Pb à la surface des AuNBs.

Etant donné que les AuNBs ne présentent principalement que les trois plans de bas indice de Miller, la charge de $440 \mu\text{C.cm}^{-2}$ a été prise comme une référence pour le dépôt d'une monocouche de Pb sur les AuNBs [61,293-294]. En effet cette charge correspond au dépôt d'une monocouche de Pb sur une électrode d'or polycristallin. Le ratio entre la densité de charge totale calculée à partir des pics de déposition du Pb et la charge correspondante au dépôt d'une monocouche de Pb sur une électrode d'or polycristallin, soit $440 \mu\text{C.cm}^{-2}$ donne le taux de recouvrement ou le nombre de monocouche de plomb déposé [234].

A partir du tableau IV.1, il peut être observé que la charge correspondant au dépôt du plomb sur la facette (110) est inférieure à celle calculée pour un dépôt sur la facette (111) pour les électrodes de AuNBs propres. Ceci est en accord avec les résultats obtenus avec les monocristaux d'or. En effet, il faut une densité de charge de $400 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour adsorber une monocouche de plomb sur une électrode de Au(110) contre $444 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une électrode de Au(111) [232].

Pour les électrodes AuNBs-1 (électrode contenant encore du CTAB résiduel), le taux de recouvrement du plomb déposé est beaucoup plus faible comparé aux deux autres types d'électrodes. En effet, le CTAB est fortement adsorbé sur les facettes des AuNBs et sa présence affecte le dépôt de plomb. Il peut être remarqué que la charge correspondant au dépôt du plomb dépend de la nature de la facette des AuNBs. En considérant le processus de croissance des AuNBs décrite par Murphy et al. [157], les facettes (111) et (100) sont situées à l'extrémité des AuNBs ce qui est en accord avec les résultats de microscopie. Par conséquent, les facettes latérales des nanobâtonnets d'or devraient présenter une structure de type (110). De ce fait, la charge correspondant à la dissolution du plomb sur les facettes (111) et (100) devrait être inférieure à celle obtenue pour la facette (110). Ceci est en bon accord avec les résultats présentés dans tableau IV.1.

Les taux de recouvrement du Pb sont de 0,49 pour les AuNBs-A et 0,32 pour le AuNBs-B. Ceci suggère qu'au cours du dépôt, les atomes ont une tendance à former une répartition de type hexagonal disproportionné sur la surface de l'or. En revanche, les plus longs AuNBs-C montrent une valeur de taux de recouvrement élevé de 1,56, suggérant un arrangement hexagonal compact de la couche de plomb déposée. Les résultats obtenus confirment ceux rapportés dans la littérature [232,290].

A partir du tableau 1, il peut être constaté que les rapports $Q_{\text{ads}}(110)/Q_{\text{ads}}(111)$ diminuent lorsque la longueur des AuNBs augmente ($0,4$ (AuNBs-C) $<$ $1,4$ (AuNBs-A) $<$ $2,8$ (AuNBs-B)). Ces données confirment clairement que la présence de CTAB bloque certains sites impliqués dans le dépôt sous potentiel de plomb. De faibles valeurs de taux de recouvrement de 0,47 pour AuNBs-A-1, 0,27 pour AuNBs-B-1, et de 1,16 pour AuNBs-C-1 sont observées. Le processus de nettoyage par formation/dissolution de PbO_2 est efficace pour l'élimination du CTAB résiduel sur les AuNPs. Il a été observé que le taux de recouvrement des électrodes augmente de 6 à 20 % lorsqu'elles sont nettoyées par formation/dissolution de PbO_2 que lorsqu'elles sont nettoyées par traitement électrochimique.

IV.3.3. Détermination de la structure de surface des électrodes des nanosphères

La Figure IV.16 présente les voltammogrammes des électrodes des nanosphères de différentes tailles en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ en présence de 1 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺. Deux pics de dépôt de plomb sur les plans (110) et (111) sont observés à 0,51 V et 0,4 V vs.ERH. Le dépôt du plomb sur ces deux facettes résulte de l'hétérogénéité de la structure de surface des AuNSs. De plus, la faible intensité des courants de dépôt/dissolution du plomb pour les petites sphères (AuNSs-st et AuNSs-1) correspondant aux domaines bidimensionnels d'orientation (111) et (110) indique une très faible orientation globale de surface.

Les deux électrodes AuNSs-st et AuNSs-1 ne montrent pas un pic significatif correspondant à la facette (100). Toutefois, ce pic est un peu plus visible pour l'échantillon de AuNSs-20 à 0,46 V. Il serait probable que lorsque la taille des nanoparticules augmente, tous les plans cristallins deviennent plus étendus et la structure de la particule se rapproche de celle du matériau massif.

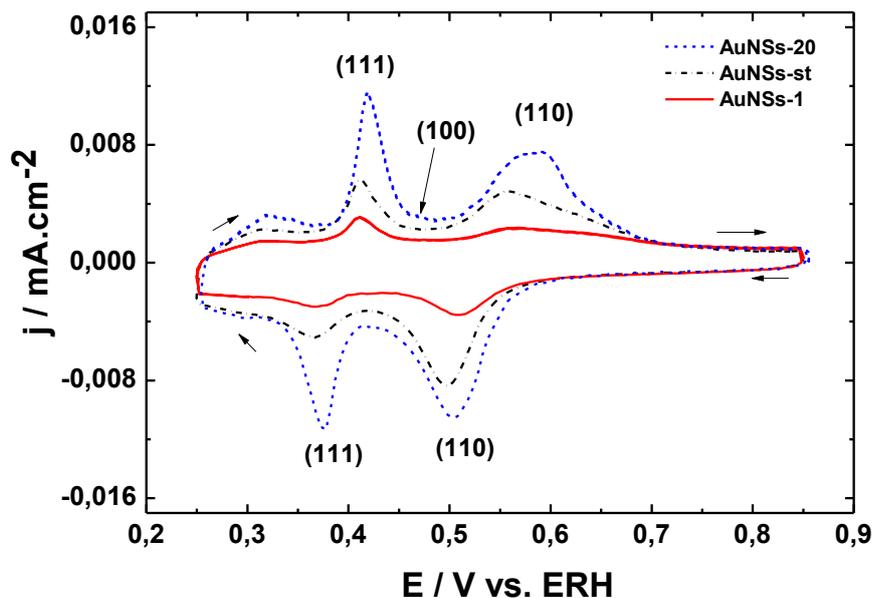


Figure IV.16 : Profils voltammétriques du dépôt sous potentiel du plomb sur des électrodes propres de AuNSs en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + Pb(NO₃)₂ 1 mmol.L⁻¹, enregistrée à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

IV.3.4. Détermination de la structure de surface des électrodes AuNPoly et AuNCs

La Figure IV.17 présente les voltammogrammes des électrodes de AuNCs et AuNPoly en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ en présence de 1 mmol.L⁻¹ de Pb²⁺.

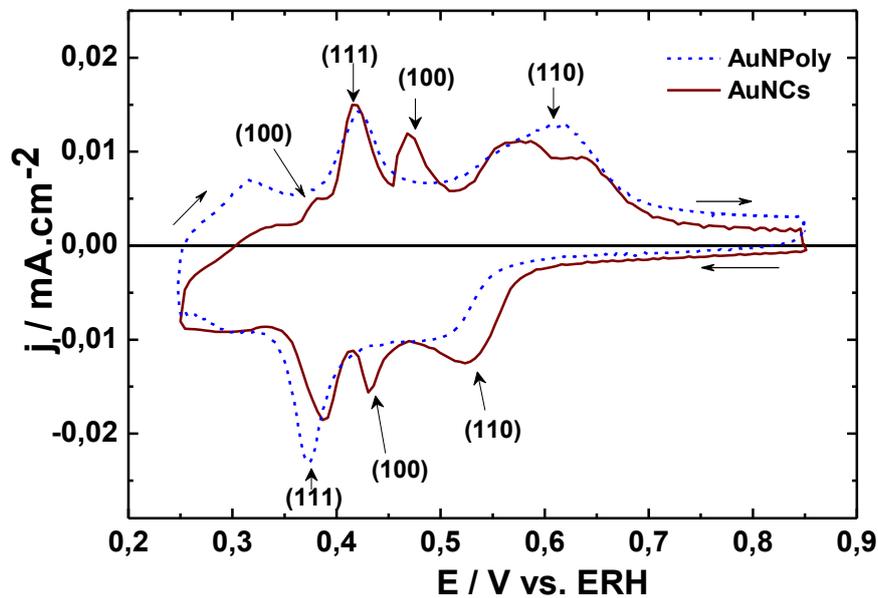


Figure IV.17 1: Profils voltammétriques du dépôt sous potentiel du plomb sur des électrodes propres de AuNCs et AuNPoly en milieu NaOH 0,1 mol L⁻¹ + Pb(NO₃)₂ 1 mmol.L⁻¹, enregistrée à 20 mV.s⁻¹ et à 20 °C.

Trois pics de dépôt et de dissolution du plomb correspondant aux plans (111), (110) et (100) sont observés pour l'échantillon de AuNCs [232,235]. Ce dernier plan est caractéristique de la forme cubique. Par contre, ce pic n'est pas observé pour l'échantillon de AuNPoly. Les facettes (111) et (110) des AuNCs proviennent des bords tronqués et de la contribution des particules non cubiques. Ces résultats confirment également les observations de microscopie à haute résolution présentées précédemment.

IV.4. Conclusion

La caractérisation électrochimique des échantillons des AuNPs a été effectuée en milieux alcalin et acide. La voltammétrie cyclique a permis de déterminer le comportement électrochimique des différentes nanoparticules. Elle révèle que l'interaction du matériau d'électrode avec le milieu électrolytique dépend fortement de la forme, de la structure et de taille des nanoparticules d'or. La formation des oxydes de surface se fait à plus faible

potentiel pour les particules de petites tailles à cause de leur affinité avec l'oxygène. L'étape de transfert électronique à l'interface électrode AuNPs/électrolyte des réactions de formation et de réduction des oxydes de surface est contrôlée par une adsorption.

Le dépôt sous potentiel de plomb a permis de mettre en évidence de façon électrochimique les sites actifs et les plans cristallins à la surface des AuNPs. Cette technique a permis de confirmer les observations de microscopie à haute résolution et élucider les structures de surface des différentes AuNPs.

Il a été observé que le CTAB interagit plus fortement sur les facettes (100) de l'or en général. L'adsorption du CTAB sur les plans (100) empêche l'accès à ces sites. Le milieu alcalin est celui qui permet d'obtenir des signaux bien distincts pour l'UPD du plomb.

V. Etude de la croissance des oxydes sur les nanobâtonnets d'or en milieu alcalin

Ces travaux ont été réalisés dans le laboratoire de «Surface and Materials Electrochemistry, and Electrocatalysis» au Canada sous la direction de G. Jerkiewicz suite à une collaboration scientifique entre son laboratoire et notre équipe. Mon séjour a été possible grâce à l'école doctorale Gay Lussac qui accompagne et soutient les doctorants dans le cadre de son programme de mobilité internationale.

Ce chapitre présente la formation des oxydes par polarisation anodique d'une électrode de nanobâtonnets d'or AuNBs. Ces nanobâtonnets sont ceux qui ont été synthétisés par la méthode des germes. Il est divisé en trois parties :

- la première concerne les généralités et les études préliminaires de la croissance des oxydes d'or. Le processus d'électrooxydation de la surface de AuNBs-A par voltammétrie cyclique est détaillé.
- dans la deuxième partie, les influences des conditions expérimentales notamment la température, le temps et le potentiel de polarisation sur la densité de charge des oxydes de surface sont présentées.
- la troisième partie concerne la cinétique et le mécanisme de la réaction d'oxydation. Ainsi les paramètres tels que l'épaisseur de la couche d'oxyde et le potentiel électrique généré par ces oxydes sont déterminés.

La taille, la structure et la morphologie des nanoparticules affectent leur comportement électrochimique. Par exemple, les nanobâtonnets d'or ont montré différentes réactivités de surface surtout avec le dépôt sous potentiel du plomb. Les oxydes de surface sont souvent déterminants pour l'accomplissement de certaines réactions d'oxydation électrochimique.

Pour les nanobâtonnets d'or, en raison de leur taille nanométrique et l'effet de confinement quantique, leurs propriétés intrinsèques telles que l'énergie de surface sont très différentes de celles du matériau massif [295-299]. L'étude de la croissance des oxydes d'or par la polarisation anodique des électrodes de nanoparticules d'or est un sujet passionnant du point de vue fondamental et/ou dans la compréhension de leurs propriétés électrocatalytiques.

Dans la littérature la croissance des oxydes sur des électrodes de métaux nobles a été étudiée [195-196,199-200,202-203,300]. Cependant, aucun travail n'a encore été publié sur une étude systématique de la croissance des oxydes sur les nanoparticules. Les travaux présentés dans ce chapitre montrent pour la première fois, les études systématiques de la croissance des oxydes sur des électrodes de nanobâtonnets d'or.

V.2. Généralités sur le processus d'électrooxydation de la surface

V.2.1. Oxydes de surface: effet de la borne supérieure

Avant de commencer les études de la croissance des oxydes par polarisation anodique dans des conditions contrôlées de température, de potentiel et de temps de polarisation, le comportement global de la formation des oxydes d'or sur une électrode de AuNBs-A a été étudié par voltammétrie cyclique.

La Figure V.1 présente les effets de la borne supérieure réalisés sur électrode de AuNBs-A. Les voltammogrammes ont été enregistrés en milieu électrolytique NaOH 0,1 mol.L⁻¹ à 50 mV.s⁻¹ et à une température contrôlée de 25 °C.

En fixant la borne inférieure à 0,05 V et en faisant varier la borne supérieure de 0,30 à 1,80 V vs ERH, trois régions sont clairement distinguées comme commenté dans le chapitre précédent:

- Une région de double couche capacitive située entre 0,05 et 1,25 V où les densités de courants anodiques sont très faibles.
- Une seconde région située dans le domaine des potentiels élevés ($E \geq 1,25$ V). Deux pics d'oxydations situés respectivement à 1,3 V et 1,5 V sont observés. Ces derniers correspondent aux pics de formation des oxydes supérieurs (AuO, Au(OH)₂, Au₂O₃ ou Au(OH)₃) [235]. Après l'étape de formation des oxydes, le dégagement de l'oxygène a lieu à partir de 1,6 V

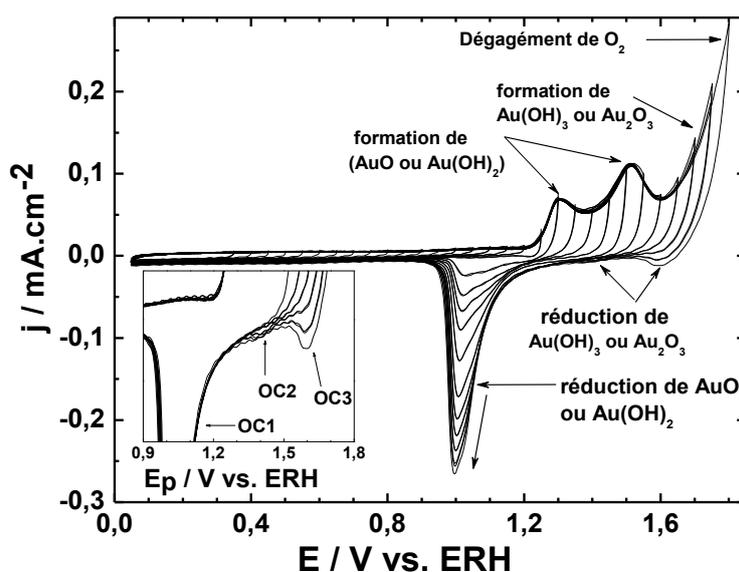


Figure V.1 : Série de voltammogrammes cycliques d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistré à 50 mV.s⁻¹ et à température contrôlée de 25 °C. Graphe inséré:

progression des états d'oxydes d'or OC1, OC2 et OC3 et des changements des profils de formation/réduction des oxydes en fonction de la limite supérieure de potentiel (E_p).

L'OC est l'abréviation en Anglais de «oxide cathodic». Lorsque la limite supérieure du potentiel augmente le pic correspondant à la réduction des oxydes se décale vers les valeurs de potentiel les moins positifs [195,197,203-204,207-208,301-304]. Au cours de la variation positive de potentiel, le film d'oxyde formé pour $E \leq 1,6$ V est réduit en un seul pic de réduction des oxydes dénommée OC1 (voir la Figure ci-dessus).

Lorsque la limite supérieure de potentiel dépasse 1,6 V, la densité de charge d'oxyde correspondante à la formation du premier état d'oxyde (OC1) atteint progressivement sa limite et deux nouveaux pics de réduction des oxydes apparaissent. Ces nouveaux pics sont beaucoup moins intenses. Le pic dénommé OC2 situé à 1,4 V apparaît lorsque la borne supérieure atteint 1,70 V tandis que le pic OC3 situé à 1,6 V apparaît lorsque la limite supérieure de potentiel atteint 1,75 V (voir le zoom de la Figure V.1).

L'apparition de ces deux nouveaux pics OC indique la formation de nouveaux états d'oxydation supérieur probablement les oxydes $\text{Au}(\text{OH})_3$ ou Au_2O_3 . Cette suggestion est bien justifiée puisque le voltammogramme du carbone vitreux enregistré dans les mêmes conditions ne présente aucun pic de réduction des oxydes. De plus, un comportement similaire a été observé pour l'électrode de Pd massif. Le second pic de réduction a été attribué à la réduction de l'espèce PdO_2 [201].

La Figure V.2 montre les courbes de la densité de charge des oxydes, q_{ox} , en fonction de la limite supérieure de potentiel, E_p . Les densités de charges des oxydes, q_{ox} , ont été calculées par intégration des pics de réduction des oxydes des différents voltammogrammes issus de la variation de la limite supérieure de potentiel. Le seul pic OC1 a été intégré pour représenter la courbe C1. Les pics OC1 et OC2 ont été intégrés pour représenter la courbe C2. Et enfin, la courbe C3 a été représenté en faisant la sommation des charges des trois pics.

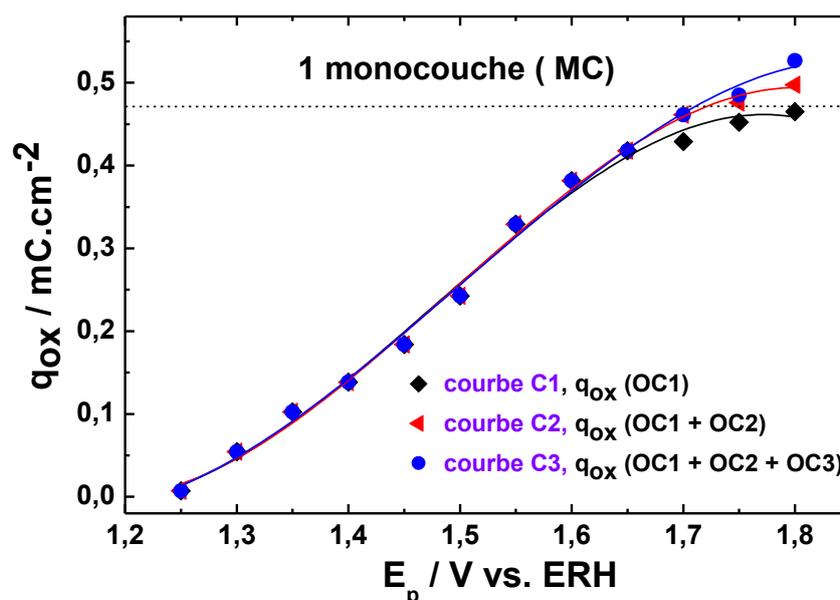


Figure V.2 : Variation de la densité de charge des oxydes, q_{ox} en fonction de la limite supérieure de potentiel, E_p .

Il apparaît clairement que la densité de charge des oxydes, q_{ox} , augmente lorsque la limite supérieure du potentiel augmente [195,197,203-204,207-208,301-304]. De plus, les trois courbes montrent qu'à partir de la valeur de potentiel de 1,65 V vs ERH, une monocouche (1 MC) de OH est électroadsorbée sur l'électrode d'or. Les états d'oxydation OC2 et OC3 commencent respectivement à se former qu'après la formation de la première monocouche de AuO (la plage de potentiel où la courbe C1 est constante). Ces états d'oxyde désigneraient probablement la formation d'état plus oxydé comme $Au(OH)_3$ ou Au_2O_3 . Ils sont observés lorsque la limite supérieure de potentiel est de 2 V vs ERH sur de l'or polycristallin [195]. L'apparition de cet état oxyde et/ou hydroxyde à des potentiels beaucoup plus faibles ($1,65 \text{ V} \leq E \leq 2 \text{ V}$) serait liée à la plus grande réactivité de la surface des AuNBs-A comparée à celle du matériau massif.

V.2.2. Processus d'électrooxydation de la surface

Dans le cas des métaux nobles, le comportement caractéristique de la formation/réduction d'une monocouche d'oxyde est l'hystérésis. C'est la différence observée dans les domaines de potentiel de formation et de réduction d'une monocouche sur les voltammogrammes. L'hystérésis dans les processus de formation/réduction d'une monocouche d'oxyde est attribuée aux changements graduels de la nature de la couche d'oxyde [208].

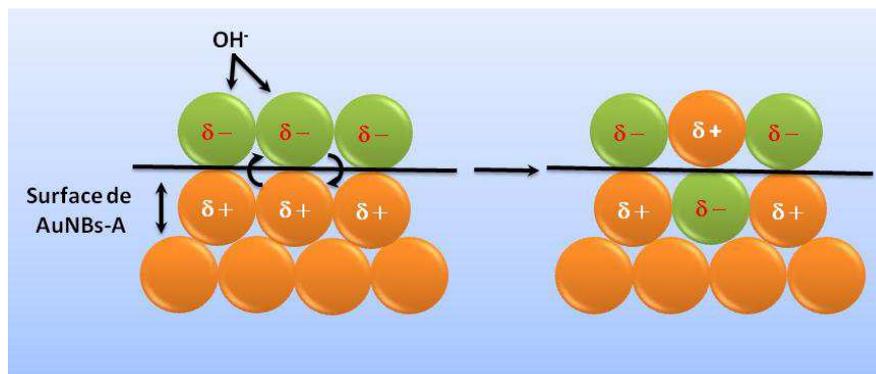


Figure V.3 : Représentation schématique de l'état de la surface de l'électrode après électrooxydation. Illustration de la réaction d'échange de lieu impliqué dans le processus de formation d'une monocouche d'oxyde.

Certains atomes d'or de surface (cercles jaunes) échangent leurs positions contre celles des espèces oxygénées adsorbées (cercles verts). Il est évident que si ces espèces sont chargées comme l'indiqué sur ce schéma, la réaction d'échange de position conduit à une réduction importante de l'énergie électrostatique de répulsion.

Au cours du processus de croissance de l'oxyde, les espèces dipolaires ($\text{Au}^{\delta+}\text{-OH}^{\delta-}$) sont produites. Lorsqu'un certain taux de recouvrement est atteint, les atomes se repoussent. Ces répulsions augmentent l'énergie nécessaire pour générer d'autres dipôles additionnels. Par conséquent, le potentiel augmente avec l'accroissement du taux de recouvrement. La rotation de certains dipôles de surface, selon un processus appelé échange de place réduit une grande partie de la répulsion latérale dans la couche d'oxyde de surface (Figure V.3). Il en résulte alors un dépôt de surface plus stable. Durant la variation négative de potentiel, la couche dipolaire est progressivement réduite. Dans ce cas, aucune barrière de répulsion électrostatique n'est développée et un pic de réduction plus intense est observé. Un autre facteur qui peut également contribuer à l'effet d'hystérésis est l'évolution de l'activité des atomes de surface du métal au cours des réactions oxydation/réduction [283].

Trois types (ou états d'activité) d'atomes d'or peuvent être considérés, à savoir :

- Les atomes de cœur (Au^0), ils ont peu de rapport avec la réaction à la surface.
- Les atomes de surface (Au^*), qui sont plus actifs que ceux du cœur.
- Les atomes déplacés de surface (Au^{**}), qui se trouvent dans un état d'activité encore plus élevé car ils sont générés initialement dans un état de faible indice de coordination de réseau au cours du processus d'échange de place de l'oxyde de surface.

Outre, les différents états d'activité des atomes de surface de l'or, la formation des oxydes d'or par polarisation anodique des électrodes de AuNBS-A peut être influencée par les conditions expérimentales.

V.3. Influence du potentiel de polarisation, du temps de polarisation et de la température sur la croissance des oxydes d'or

Des oxydes d'or ont été formés par polarisation anodique dans des conditions suivantes : $1,2 \text{ V} \leq E_p \leq 1,8 \text{ V}$ pour des variations de potentiel $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$ pour $1 \leq t_p \leq 10^4 \text{ s}$ et $15 \leq T \leq 45 \text{ }^\circ\text{C}$. Bien que la croissance des oxydes nécessite un temps de polarisation suffisamment long (jusqu'à 10^4 s), la réduction des oxydes formés se fait en un seul cycle transitoire de voltammétrie à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Etant donné que ces trois paramètres influencent la croissance des oxydes d'or et leurs propriétés physicochimiques, des analyses sur la cinétique et le mécanisme doivent être effectuées en utilisant un ensemble de données expérimentales. Dans ces travaux, sous des conditions expérimentales évoquées ci-dessus, (140 x 4) expériences de croissance des oxydes ont été réalisées, donc le même nombre d'électrodes. Les données brutes collectées ont été utilisées pour analyser la densité de charge des oxydes q_{ox} en fonction de E_p , de t_p et de T .

V.4. Influence du potentiel de polarisation sur la croissance des oxydes d'or

La Figure V.4 présente une série de voltammogrammes pour des oxydes formés à $t_p = 10^4 \text{ s}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1,2 \text{ V} \leq E_p \leq 1,80 \text{ V}$.

Les résultats révèlent que, lors de polarisation anodique, les oxydes formés sont caractérisés par la présence du pic de réduction, OC1 (pour $1,2 \text{ V} \leq E_p \leq 1,65 \text{ V}$). De plus, lorsque le potentiel de polarisation augmente, la densité de charge, q_{ox} augmente linéairement et le pic de réduction des oxydes se décale vers des valeurs de potentiel plus faibles.

Lorsque la valeur de E_p dépasse $1,65 \text{ V}$ ($E_p \geq 1,65 \text{ V}$) le processus de formation des oxydes devient complexe. Trois nouveaux états d'oxydation désignés par les pics de réductions OC2, OC3 et OC4 sont observés sur les profils de voltammétrie en raison de l'augmentation du potentiel de polarisation, E_p . La densité de la charge totale des oxydes augmente de façon rapide. La courbe insérée dans la Figure V.4 montre que la relation q_{ox} en fonction de E_p n'est pas linéaire.

Tremiliosi-Filho et al. [195] ont étudié la croissance de l'oxyde par polarisation anodique d'une électrode d'or massif en milieu alcalin. Ils ont observé quatre différents états d'oxydes sur le profil de voltammétrie. Les derniers états d'oxyde commencent à se développer lorsque le premier (OC1) atteint sa limite de croissance. Les résultats similaires sont observés dans les travaux de cette thèse.

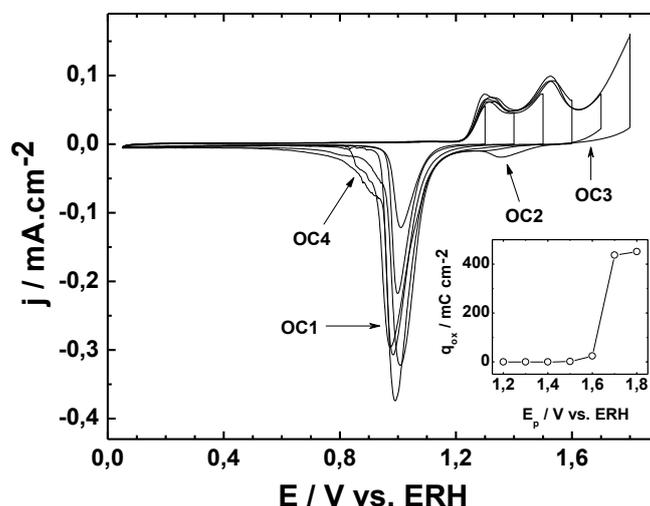


Figure V.4 : Série voltammogrammes d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol L⁻¹ enregistré à $V = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ et à $T = 35 \text{ °C}$: Effet de l'augmentation de E_p variant de 1,2 à 1,8 V pour $t_p = 10^4 \text{ s}$. Densité de charge des oxydes q_{ox} en fonction de E_p (courbe insérée).

V.5. Influence du temps de polarisation sur la croissance des oxydes d'or

Les Figures V.5a et V.5b représentent les voltammogrammes montrant l'effet du temps de polarisation sur la croissance des oxydes. Le temps de polarisation t_p a varié de 1 à 10^4 s tout en gardant les autres paramètres constants. Deux études sont présentées: (a) $E_p = 1,3 \text{ V}$ et $T = 25 \text{ °C}$, (b) $E_p = 1,8 \text{ V}$ et $T = 25 \text{ °C}$.

Dans tous les cas, une augmentation du t_p entraîne une augmentation de la densité de charge correspondant à OC1. Dans le premier cas (a), la densité de charge de OC1 augmente de 0,104-0,250 mC.cm⁻² soit une augmentation de 58 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, le potentiel du pic de réduction des oxydes se décale vers des valeurs les plus faibles (décalage de 30 mV) lorsque le temps de polarisation varie de 1 s à 10^4 s . Dans le second cas (b), les résultats indiquent que le prolongement de t_p de 1 à 10^4 s entraîne une augmentation de q_{ox} de 0,4-175 mC.cm⁻², donc une augmentation de 99,7 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Il est observé que q_{ox} augmente avec le $\log t_p$ de façon non linéaire. De plus, trois

autres pics de réductions apparaissent (OC2, OC3 et OC4). Ce résultat indique que l'oxyde AuO n'est pas la seule espèce d'oxyde formée dans ces conditions expérimentales.

Les états d'oxyde OC2, OC3 et OC4 sont très sensibles aux conditions expérimentales. Il peut être constaté qu'une augmentation de t_p entraîne une augmentation de l'intensité du pic OC2 et une disparition progressive du pic OC3.

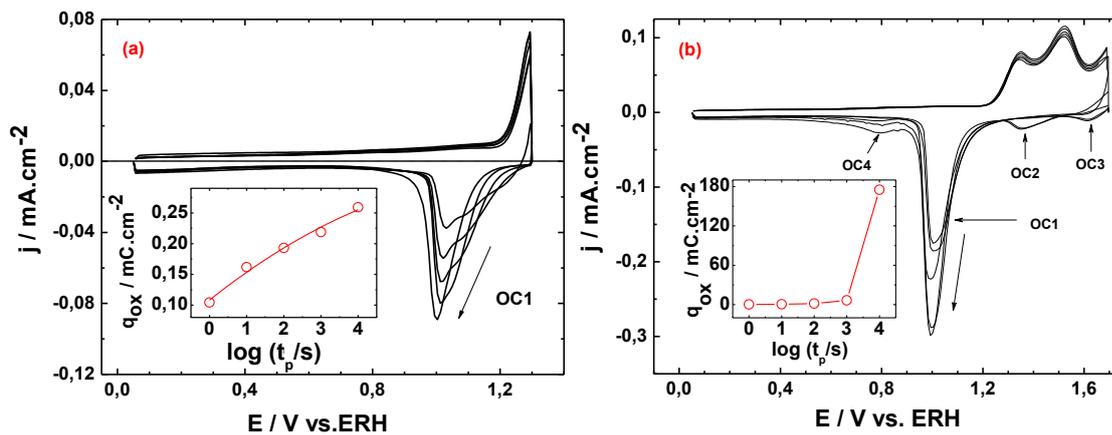


Figure V.5 : Série de voltammogrammes d'une électrode de AuNBs-A en milieu alcalin $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ enregistrés à $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ et à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $E_p = 1,3 \text{ V}$, (b) $E_p = 1,8 \text{ V}$. Densité de charge q_{ox} , en fonction de t_p (courbes insérées).

V.6. Influence de la température sur la croissance des oxydes d'or

La Figure V.6 présente les voltammogrammes de formation des oxydes sur AuNBs-A en milieu NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Ces profils montrent l'effet de la température T sur la cinétique de croissance des oxydes pour des valeurs de $E_p = 1,6 \text{ V}$, de $t_p = 10^3 \text{ s}$ et des températures comprises entre $15 \text{ et } 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

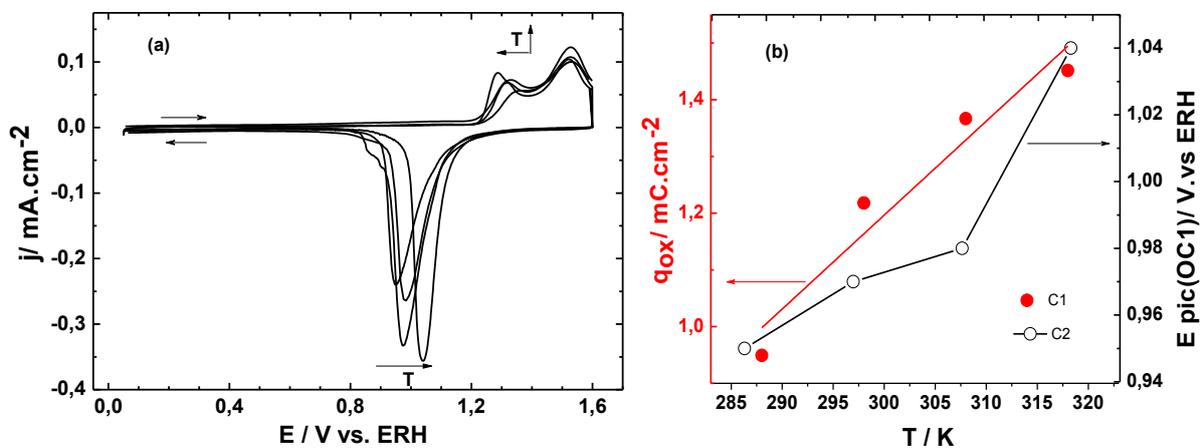


Figure V.6 : (a) Série de voltammogrammes d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistrés à 50 mV s⁻¹: effet de la variation de T (15 ≤ T ≤ 45 °C) sur le comportement de la croissance des oxydes pour E_p = 1,60 V et t_p = 10³ s. (b) Densité de charge d'oxyde q_{ox} en fonction de T (C1); la position du pic OC1 en fonction de T (C2).

Il peut être observé clairement qu'une augmentation de T entraîne une augmentation de q_{ox} de 0,95-1,45 mC.cm⁻² (Figure. V.6b, courbe C1) soit une augmentation de 34 % de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le pic OC1 qui correspond à la réduction de l'espèce AuO se décale de 10 mV vers les potentiels les plus élevés lorsque la température T augmente (la Figure V.6a). De plus, le début d'oxydation de la surface s'observe à plus bas potentiel lorsque la température augmente. Le décalage du pic de réduction des oxydes vers des potentiels plus élevés avec l'augmentation de la température a été observé pour des électrodes de Au, de Pd, de Pt massif [196,200,216]. En revanche, ce comportement diffère de celle observée pour le Rh [202,300]. Ce comportement est dû à la diminution de l'hystérésis due à une augmentation de la température [196,216]. Conway et al. [216] ont étudié le système Pt-oxyde. Ils ont conclu que l'hystérésis dans le profil de voltammétrie cyclique est due au mécanisme d'échange de place au niveau de l'interface par laquelle l'oxyde développe sa structure quasi-3D.

V.7. Influence des conditions expérimentales sur la densité de charge des oxydes de surface

La croissance des oxydes sur les nanobâtonnets par polarisation anodique à 1,2 ≤ E_p ≤ 1,8 V, t_p ≤ 10⁴ s et à 15 ≤ T ≤ 45 °C conduit à des films d'oxydes dont les densité de charge, q_{ox} varient de 0,002 à 567 mC.cm⁻². Il faut rappeler que la densité de charge correspondant à la formation d'une monocouche de AuO (1 MC de AuO) équivaut à 0,482 mC.cm⁻² [229-230]. Ainsi, toutes les valeurs de q_{ox} rapportées dans ce chapitre se réfèrent aux oxydes dont l'épaisseur varie entre 0,04 et 56 MC équivalent de AuO. La littérature mentionne qu'en milieu basique et pour E_p ≤ 2 V, l'état d'oxyde inférieur (AuO) se développe avec une épaisseur limite de 1 MC [195]. Les valeurs de q_{ox} rapportés dans ces travaux sont inférieures ou égales à 0,482 mC.cm⁻² dont 1 MC de AuO, pour E_p ≤ 1,6 V quel que soit le temps de polarisation t_p. Pour E_p ≥ 1,6 V, les densités de charge sont supérieures à la valeur de 0,482 mC cm⁻². Ceci indique que l'oxyde supérieur (Au₂O₃) devrait également se former dans ces

conditions. D'ailleurs ces caractéristiques sont clairement visibles sur les voltammogrammes avec l'apparition des pics de réduction OC2, OC3 et OC4.

En milieu acide, il a été constaté que la seule caractéristique des oxydes sur les profils voltammétriques est OC1. Dans ce cas, deux hypothèses ont été émises. La première suppose que l'oxyde Au_2O_3 ne se développe pas et AuO croît sans atteindre une épaisseur limite. La seconde hypothèse suppose que le pic caractéristique (OC2) de Au_2O_3 sur le profil voltammétrique est faible et chevauche avec celui de OC1, occultant ainsi l'identification de l'oxyde supérieur [195-196].

Dans le cas présent où les travaux sont effectués en milieu basique sur les AuNBs, les états d'oxydes supérieurs sont clairement distingués par les pics OC2, OC3 et OC4 sur les voltammogrammes. Il est concevable qu'un oxyde supérieur (Au_2O_3 ou $\text{Au}(\text{OH})_3$) se développe à la surface d'une électrode de AuNBs-A pour $E_p \geq 1,6 \text{ V}$ à cause de l'électrooxydation «précoce» de la surface des nanoparticules comparée à celle de l'or massif. Les oxydes supérieurs se forment à partir de 1,8 V et 2 V sur une électrode d'or massif. Les oxydes supérieurs se développent suite à une nouvelle oxydation d'une couche d'oxyde AuO existante. Cette nouvelle oxydation forme un oxyde Au_2O_3 donnant ainsi un système à deux couches : une couche inférieure ou l'état α , constituée de l'espèce AuO, la plus ancienne et une couche supérieure ou l'état β , comprenant l'espèce Au_2O_3 [195]. L'oxyde initialement formé provient d'un oxyde ou d'un hydroxyde, le métal étant dans son état d'oxydation le plus bas. Il est important de noter que le comportement qualitatif rapporté pour les AuNBs-A est cohérent avec les résultats déjà reportés pour la formation de fines couches d'oxydes à la surface de métaux nobles comme le Rh, le Au et le Pt [196,202,300,305-306].

La modélisation des résultats a été faite sur l'hypothèse que les conditions expérimentales actuelles conduisent principalement à la croissance de deux types d'oxydes. L'état d'oxyde inférieur (AuO) pour des valeurs de $E_p \leq 1,6 \text{ V}$ et la croissance des deux états d'oxydes pour des valeurs de $E_p \geq 1,6 \text{ V}$. Ces hypothèses permettent de déterminer les valeurs de q_{ox} pour l'ensemble des expériences.

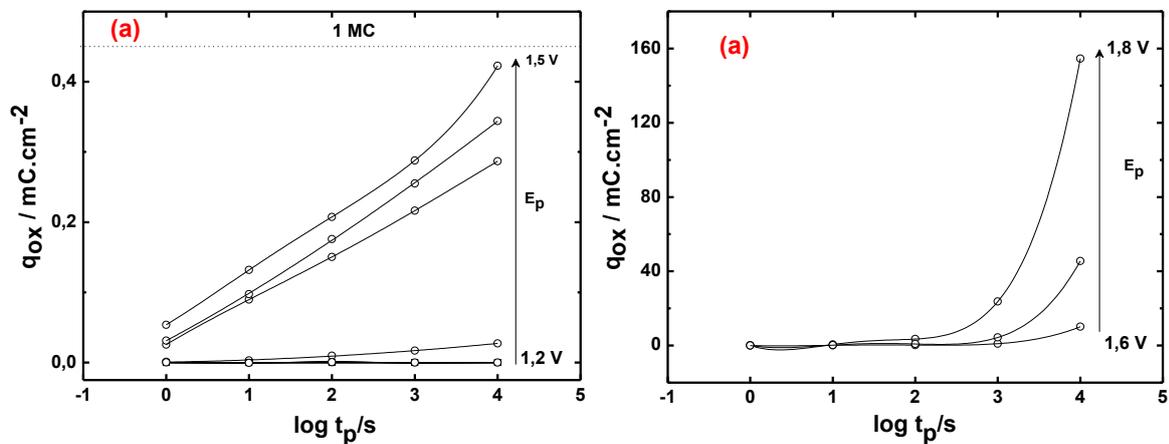
V.8. Cinétique de croissance des oxydes

À présent, il est bien établi que la croissance de fines couches d'oxyde de métaux nobles, d'épaisseur d'une sous-monocouche ou d'une monocouche suit la cinétique de croissance logarithmique ou logarithmique inverse [196,200-201,219,302]. Les tracés de q_{ox}

et $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ pour un grand nombre de valeurs de t_p permet d'élucider les deux mécanismes de croissance d'oxyde. Ainsi, une relation linéaire de q_{ox} vs $\log t_p$ ou $1/q_{ox}$ vs $\log t_p$ implique qu'un des deux mécanismes de croissance est applicable. Il peut être observé une région non linéaire pour les tracés q_{ox} en fonction de $\log t_p$ ou $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ dans la région de transition de phase c'est-à-dire la région où la transition d'une loi de croissance vers une autre a lieu.

V.8.1. Cinétique de croissance logarithmique

Les figures V.7a. et V.7b présentent les tracés de q_{ox} en fonction de $\log t_p$ respectivement pour $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats montrent qu'une augmentation de E_p et/ou t_p conduit toujours à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Dans le cas d'une polarisation à $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs de q_{ox} varient de 0,07 à 154 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que dans le cas d'une polarisation à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs de q_{ox} varient de 0,48 à 179 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Une augmentation de T de $10\text{ }^\circ\text{C}$ pour $E_p = 1,5\text{ V}$ et pour les plus faibles t_p entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de $\sim 8\text{ MC}$. D'autre part, une augmentation de T de $10\text{ }^\circ\text{C}$ pour $E_p = 1,8\text{ V}$ et encore pour les plus faibles t_p entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de $\sim 50\text{ MC}$.



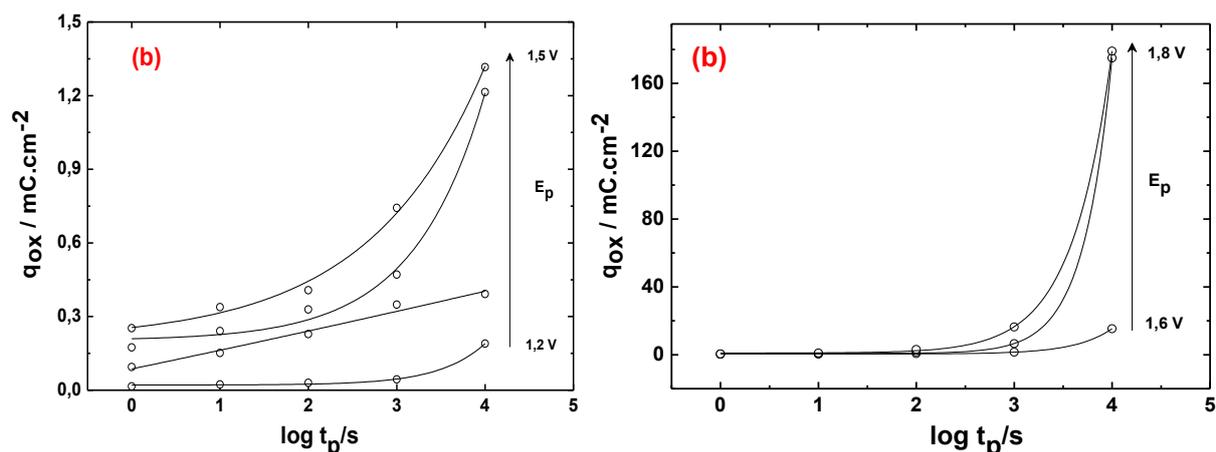


Figure V.7 : Densités de charges q_{ox} correspondant à la croissance des oxydes d'or en fonction de $\log t_p$ pour un ensemble de valeurs de potentiels E_p comprises entre 1,2 et 1,8 V: (a) $T = 15\text{ °C}$ et (b) $T = 25\text{ °C}$

Comme prévu, l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente de façon importante lorsque le temps de polarisation, t_p devient de plus en plus grand et lorsque les autres paramètres expérimentaux, E_p et T sont constants. Une analyse des tracés de q_{ox} en fonction de $\log t_p$ révèle que, indépendamment de T , ces tracés sont linéaires pour les faibles valeurs de potentiels tant que les valeurs de q_{ox} ne dépassent pas $0,482\text{ mC.cm}^{-2}$ soit 1 MC de AuO. D'autre part, dès que q_{ox} atteint une valeur correspondante à 1 MC de AuO, les tracés commencent à s'écarter de la linéarité. Cette observation permet de suggérer que la croissance des fines couches d'oxydes à la surface des AuNBs-A suit la cinétique logarithmique. Par contre si l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, la cinétique logarithmique n'est plus applicable [196,307]. La transition entre le comportement linéaire et le comportement de croissance non-linéaire a lieu pour des valeurs $0,482\text{ mC.cm}^{-2} \leq q_{ox} \leq 1,2\text{ mC.cm}^{-2}$. Ces résultats suggèrent qu'une loi logarithmique de croissance pourrait être applicable aux couches d'oxyde dont la densité de charge peut atteindre jusqu'à $0,482\text{ mC.cm}^{-2}$.

V.8.2 Cinétique de croissance logarithmique inverse

Les Figures V.8a et V.8b présentent les tracés de $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ respectivement pour $T = 15$ et 25 °C . Les résultats montrent que les tracés $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ donnent des relations linéaires dans le cas où la densité de charge des oxydes est de 1 MC ou plus de AuO ($q_{ox} \geq 0,482\text{ mC.cm}^{-2}$). D'autre part, elles révèlent des non linéarités pour des valeurs de $q_{ox} \leq 0,482\text{ mC.cm}^{-2}$. Ces relations impliquent que la loi cinétique de croissance logarithmique inverse et son mécanisme de croissance sont applicables aux oxydes

dont la densité de charge est supérieure à $0,482 \text{ mC.cm}^{-2}$ [195-196,307]. Les Figures V.8a et V.8b présentent seulement deux ensembles de données pour deux températures qui sont 15 et 25 °C, mais les tendances révélées dans ces graphiques sont qualitativement et quantitativement représentatifs de l'ensemble de tous les comportements observés pour tous les 140 expériences.

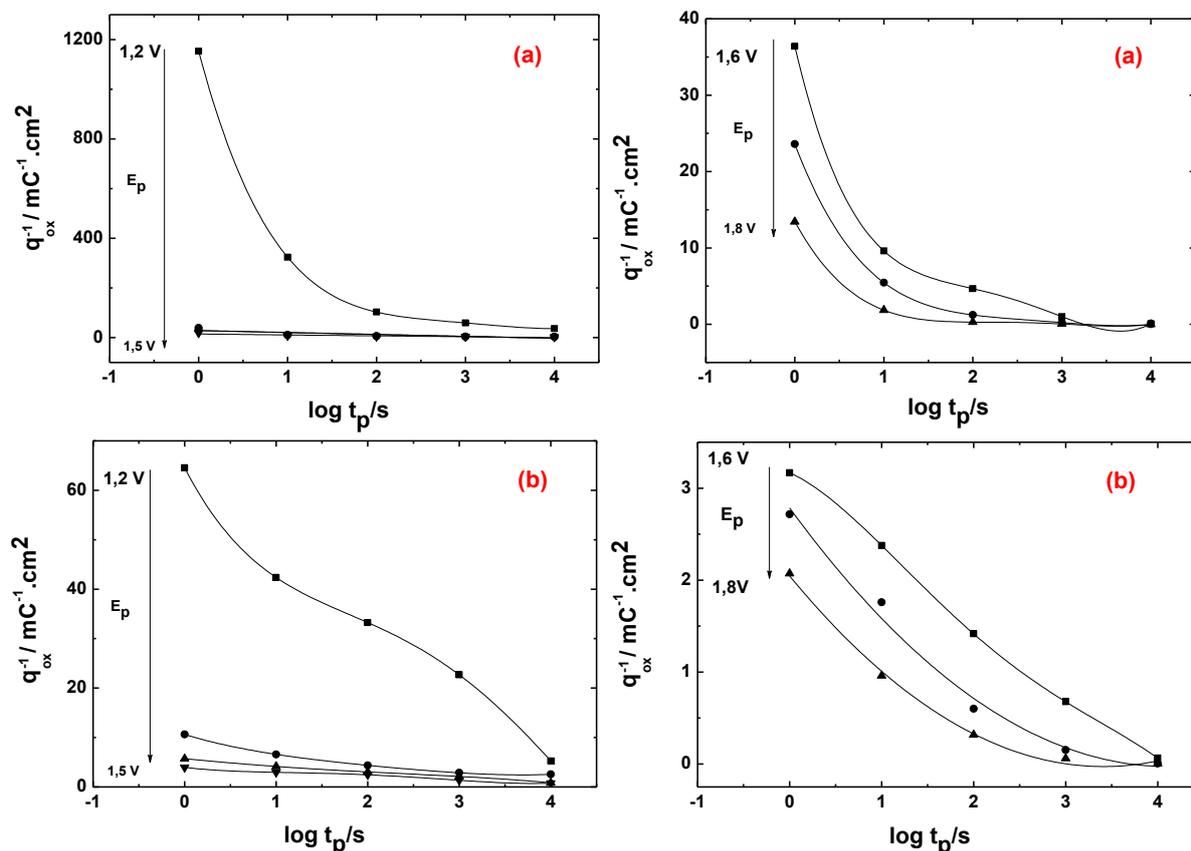


Figure V.8 : Courbes q_{ox}^{-1} en fonction de $\log t_p$ pour un ensemble de valeurs de potentiels E_p situés dans la gamme de 1,2-1,8 V; (a) $T = 15^\circ\text{C}$ et (b) $T = 25^\circ\text{C}$

V.9 Mécanisme de la croissance des oxydes d'or

L'ensemble complet des valeurs de densité de charge d'oxyde, q_{ox} obtenues pour une série de valeurs de E_p , t_p et de T permet de modéliser le mécanisme et la cinétique de croissance des couches d'oxydes en utilisant les théories de la croissance d'oxydes existants [196,200-202,219,300,302,308-310].

Il est bien connu que la croissance de la première couche d'oxyde d'or en milieu alcalin implique en premier lieu une électroadsorption de monocouche d'espèces OH, suivie en un

second lieu par un transfert d'électrons pour former l'espèce $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$. La nature électro-attracteur de OH_{chim} ou O_{chim} chimisorbé résulte de la charge partielle négative sur le OH ou sur le O en raison de la répartition de densité électronique et d'un transfert de charge partielle à l'interface entre l'Au et les espèces OH ou O, $\text{Au}^{\delta+}-\text{OH}^{\delta-}$ ou $\text{Au}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$. Ce processus est accompagné par la formation d'un dipôle de surface [196,307]. Ce moment dipolaire établit un potentiel de surface, χ , qui est différent de celle du substrat AuNBs-A avant la formation O_{chim} . Une fois que le dipôle de surface est établi, les espèces $\text{Au}^{\delta+}$ et $\text{O}^{\delta-}$ peuvent éventuellement changer de place via le mécanisme interfacial d'échange de place. L'échange de place est accompagnée par l'achèvement du transfert de charge de Au à O_{chim} avec la formation d'un réseau quasi 3-dimensions comprenant Au^{2+} et O^{2-} . Un mécanisme correspondant à la réaction d'oxydation de la surface des AuNBs-A est proposé sur la Figure V.9 (A).

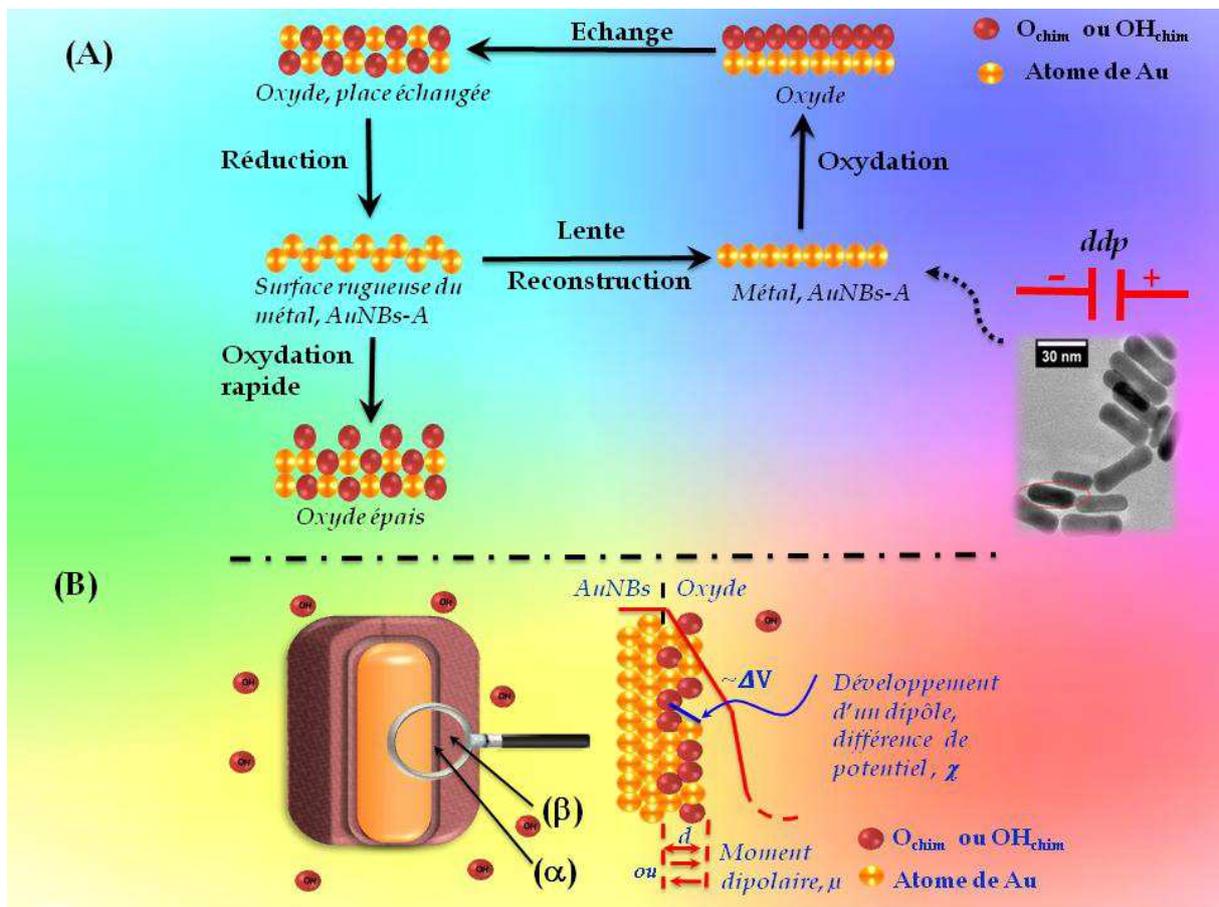


Figure V.9 : (A) Mécanisme de croissance des oxydes sur les nanobâtonnets d'or. (B). Illustration du modèle épais des films d'oxydes formés en milieu basique et modèle de surface d'électrode de AuNBs-A partiellement oxydée.

Selon le modèle du film épais d'oxyde représenté sur la Figure V.9 (B), ce film est constitué de l'oxyde le film quasi-2D ayant une épaisseur limite une monocouche de AuO ou Au(OH)₂ soit la couche α et du film d'oxyde quasi-3D, Au₂O₃ ou Au(OH)₃ soit la couche β , résidant au-dessus de celui-ci. Ce dernier modèle illustre également le profil de la différence de potentiel interfaciale, y compris la dépendance du taux de recouvrement des composants du potentiel de surface, χ , résultant des dipôles de surface Au-OH et des dipôles OH-Au issus de l'échange de lieu.

Conway et al. [219] ont développé une théorie de l'échange de place et ont montré que le processus donne lieu à une cinétique de croissance logarithmique. Ils ont indiqué que l'échange de place est gouverné par un champ électrique qui s'établit comme un potentiel de surface développé. Par conséquent, l'approche théorique de Conway (V.1) permet de déterminer le moment dipolaire de l'espèce Au^{δ+}-O^{δ-}_{chim}. Toutes les données obtenues dans ces travaux ont été traitées à l'aide de cette équation (Annexe II):

$$\ln\left(\frac{dRTA\varepsilon_0}{kN_A^2 2\beta\mu^2}\right) + \frac{2N_A^2\beta\mu^2}{dRTF\varepsilon_0}q_{ox} = \frac{2(\chi_0 - \Delta\phi)\beta\mu}{dRT} + \ln(t_p + \tau') \quad (\text{V.1})$$

où d est l'épaisseur de la couche d'oxyde (en m), A est la surface active (en m²), ε_0 est la permittivité du vide $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, k est la constante de vitesse (en s⁻¹), β est le facteur de symétrie, χ_0 est le potentiel de surface initial avant la chimisorption des espèces O (en V), $\Delta\phi$ est la différence de potentiel électrostatique entre la couche de dipôle de AuO (en V), μ est le moment dipolaire de surface (en Cm), τ' est une constante d'intégration dont la valeur est supposée être nulle et les autres paramètres sont des constantes physiques standard (Q dans l'équation de Conway et al. [219] a été remplacé par la densité de charge q_{ox} , donc $Q \equiv q_{ox}$ en C.cm⁻²). Le moment dipolaire de surface μ , peut être facilement calculé à partir de la pente de la droite q_{ox} vs $\log t_p$ qui est théoriquement égale à $1,151d RT F \varepsilon_0 / N_A^2 \beta \mu^2$. Les données cristallographiques montrent que l'épaisseur d'une MC de AuO est de $5,0 \text{ \AA}$ [311]. La connaissance de cette valeur facilite alors la conversion de la densité de charge q_{ox} en épaisseur de la couche d'oxyde d . Les valeurs de d calculées ont été ensuite substitués dans l'équation (V.1).

Le taux de recouvrement des oxydes a été calculé à partir de l'équation (V.2) pour quatre différentes températures.

$$\theta_{ox} = 2\theta_{O_{chim}} = \frac{q_{ox}}{482\mu C.cm^{-2}} \quad (V.2)$$

$\theta_{O_{chim}}$ est le taux de recouvrement des O_{chim} et le coefficient (2) provient du fait qu'une MC de O_{chim} correspond à 2 MC de AuO en raison d'échange de place qui crée une structure de surface en forme d'un échiquier.

La connaissance du taux de recouvrement permet de calculer les rapports du moment dipolaire interfacial par rapport au taux de recouvrement des espèces oxygénées (O_{chim}) noté $\mu\theta_{ox}^{-1}$. Les valeurs obtenues se situent dans la gamme de 1,35-1,6 D. Elles sont indépendantes de la valeur de E_p et elles sont proches de celles obtenues avec une électrode d'or polycristallin [196].

Les valeurs de $\mu\theta_{ox}^{-1}$ semblent raisonnables compte tenu du fait que les couches d'oxyde ne sont pas très épaisses et qu'il y a un effet d'écran provenant de la structure d'oxyde quasi-3D formée par les espèces Au^{2+} et O^{2-} .

Etant donné que la valeur de la tension de surface de l'or est faible ($1,41 J.m^{-2}$), l'amplitude des dipôles de surface suffit pour favoriser l'échange de place en perturbant la surface des AuNBs-A et en créant un réseau de surface quasi-3D.

Comme la croissance de l'oxyde continue sous l'augmentation de E_p et/ou t_p , un film plus épais d'oxyde se développe. Dans ces conditions, la migration du cation métallique (Au^{II}) du métal vers l'oxyde à l'interface métal/oxyde devient une étape cinétiquement déterminante de vitesse. Ainsi, la migration du cation Au^{II} à l'interface donne lieu à la cinétique logarithmique inverse [195-196,199-201,300,302,309]. L'équation (9) décrit la vitesse cinétique de croissance d'oxyde (dd/dt) qui est limitée par la migration du cation métallique. Ce processus a été quantifié mathématiquement par Mott et Cabrera par la formule suivante [196,200,302,309] :

$$\frac{dd}{dt} = N\Omega v \exp\left(\frac{-H}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qa'V}{dk_B T}\right) \quad (V.3)$$

En tenant en compte du fait que le dipôle $Au^{\delta+}-O^{\delta-}$ est dans un état solide et qu'il existe des effets d'écran en raison de la présence d'un réseau quasi 3-D à la surface, il peut être

conclu que la valeur de μ obtenue est tout à fait raisonnable du point de vue physique. D'autre part, il a été proposé dans la littérature que la croissance d'oxyde de métaux nobles peut suivre une loi logarithmique même pour des épaisseurs d'oxyde supérieure à 1 MC [207,214,219]. Cependant, les résultats obtenus dans ces travaux indiquent que cette théorie n'est applicable que pour des couches d'oxyde dont l'épaisseur ne dépasse pas une monocouche et seulement dans le cas où une relation linéaire est observée pour le tracé de q_{ox} en fonction de $\log t_p$. Il est important de souligner que la formule proposée par Conway et al. [219], n'est applicable que lorsqu'il y a des variations de potentiel de surface due à la réorientation du dipôle de surface via le mécanisme d'échange de place. Lorsque l'oxyde de surface atteint une épaisseur de 1 MC, le potentiel de surface qui apparaît dans l'équation (3) devient constant (ou presque constant).

$$\frac{dd}{dt} = N\Omega\nu \exp\left(\frac{-H}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qa'V}{dk_B T}\right) \quad (\text{V.4})$$

où N est la densité surfacique d'atomes, Ω est le volume d'oxyde par atome de métal, ν est la fréquence de vibration de l'atome métallique de surface ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$),

$H = H_i + U$, où H_i est l'enthalpie de solution du cation dans l'oxyde et U est la barrière d'énergie d'activation pour la diffusion des cations du métal dans l'oxyde;

V/d est le champ électrique à travers l'oxyde; a' est la distance entre le cation métallique et le niveau supérieur de l'énergie d'activation;

($a' = 2,018 \text{ \AA}$), q est la charge du cation métallique (en C), et k_B est la constante de Boltzmann.

Mott et Cabrera ont abouti à l'équation réarrangée suivante reliant $1/d$ et $\ln t_p$:

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{d_1} \ln\left(\frac{d_1 u}{d_L^2}\right) + \frac{1}{d_1} \ln t_p \quad (\text{V.5})$$

où $d_1 = qa'V/k_B T$, $u = N\Omega\nu \exp(-H/k_B T)$ et d_L est l'épaisseur limite d'oxyde. Il est observé que dans le cas de la croissance des oxydes sur les AuNBs-A, les valeurs de l'inverse de la densité de charge d'oxyde, $1/q_{ox}$, tracés en fonction du $\log t_p$ donnent des relations linéaires pour $E_p \geq 1,5 \text{ V}$. Ces relations linéaires de $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ impliquent l'applicabilité de la cinétique de croissance des oxydes logarithmique inverse au système Au/AuO. Afin

d'effectuer une analyse quantitative et pour valider l'application de la théorie de Mott-Cabrera [196,200,309], il est nécessaire de convertir les valeurs de densité de charge, q_{ox} en épaisseur d'oxyde [196,200-201,302]. Du fait que l'épaisseur d'oxyde, d soit proportionnelle à la densité de charge d'oxyde, q_{ox} , il est évident que la pente des tracés de $1/q_{ox}$ en fonction de $\log t_p$ ($2,3026k_B T/qa'V$ où 2,302 provient de la conversion du \ln en \log) puisse permettre de déterminer la chute de potentiel V à travers l'interface et ensuite l'intensité de champ électrique E .

Les résultats des Figures V.7 et V.8 ont été traités à l'aide de la théorie de Mott-Cabrera et la chute de potentiel V à travers la couche d'oxyde déterminé varie de 0,208-0,627 V dépendant du E_p et T (voir le tableau V.1). Ensuite, les valeurs de la chute de potentiel ont été divisées par l'épaisseur d'oxyde pour déterminer l'intensité du champ électrique E , qui s'est développée à travers l'interface.

T (°C)	V (V)	d (nm)	$10^9 E$ (V.m ⁻¹)
15	0,208-0,432	1,17-2,32	0,142-0,173
25	0,325-0,461	1,62-2,89	0,165-0,188
35	0,404-0,476	1,98-3,34	0,197-0,210
45	0,552-0,627	2,06-3,54	0,203-0,234

Tableau V.1 : Résumé des paramètres cinétiques de la croissance des oxydes d'or directement obtenus de l'application de la théorie de Mott-Cabrera des résultats expérimentaux pour $1,2 \leq E_p \leq 1,8$ V

Les résultats montrent que l'intensité du champ électrique est toujours dans la gamme de $0,14-0,23 \cdot 10^9$ V m⁻¹, en accord avec celles obtenus selon le mécanisme de Mott-Cabrera [196,200-201,302,309]. Bien que la chute de potentiel à travers l'interface dépende des conditions expérimentales (il augmente lorsque E_p et T tendent vers des valeurs plus élevées), le champ reste constant car une augmentation de V est assistée par une augmentation de d , conduisant ainsi à la même intensité de champ pour différentes températures.

V.10. Conclusion

La polarisation anodique des électrodes AuNBs-A à des potentiels, E_p , allant de 1,2 à 1,8 V vs ERH, pour des temps de polarisation, t_p , allant jusqu'à 10^4 s et à des valeurs de températures comprises entre 15 et 45 °C, conduit à la formation de fines couches d'oxyde de

surface. Leur épaisseur a été évaluée en fonction de la densité de charge, q_{ox} , en fonction de leurs profils de voltammétrie cyclique. Pour des valeurs de $E_p \leq 1,6$ V, la croissance de l'oxyde se fait en deux étapes alors que la réduction n'en implique qu'une. Pour des valeurs de $E_p \geq 1,6$ V, les voltammogrammes d'oxydation/réduction de la surface révèlent quatre pics caractéristiques de OC (OC1 situé entre 0,9 et 1,2 V, OC2 et OC3 comprises entre 1,0 et 1,70 V et OC4 à 0,85 V). Le pic OC1 est affecté à la réduction de l'oxyde AuO et alors que le OC2, le OC3 et le OC4 sont associés au développement de l'état d'oxyde Au₂O₃. Une augmentation de E_p et/ou de t_p décale le potentiel du pic OC1 vers des valeurs de potentiel plus faibles alors qu'une augmentation de la température T le décale vers les valeurs de potentiel élevées. Dans tous les cas, une augmentation des valeurs de T, de E_p et/ou de t_p , implique celle de la valeur de la densité de charge d'oxyde q_{ox} . Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, q_{ox} varie de 0,04 à 560 mC.cm⁻²; après conversion, ces densités de charge correspondent respectivement à une monocouche, MC, de AuO et à 400 MC de Au₂O₃. Des augmentations de E_p et de t_p conduisent à des oxydes thermodynamiquement plus stables. Les courbes de q_{ox} en fonction de $\log t_p$ sont linéaires pour $q_{ox} \leq 0,482$ mC.cm⁻². Ainsi, la croissance de l'oxyde est : soit logarithmique avec le temps quand $q_{ox} \leq 0,482$ mC.cm⁻² et logarithmique inverse quand $q_{ox} \geq 0,482$ mC.cm⁻². La croissance de l'oxyde se produit lorsque la variation positive de potentiel est stoppée dans la région de potentiel conduisant à la formation d'oxyde. De la même manière, la réduction de l'oxyde se poursuit lorsqu'on arrête le balayage négatif dans la région de potentiel conduisant à la réduction de l'oxyde. Les résultats indiquent que la réduction se produit à $E \leq 0,85$ V vs ERH.

La formation d'oxyde pour $1,2 \leq E_p \leq 1,5$ V et pour $t_p \leq 10^4$ s a lieu selon la cinétique de croissance d'oxyde logarithmique et le processus est limité par l'échange de place à l'interface des atomes de surface $O_{chim}^{\delta-}$ et $Au^{\delta+}$. Le changement de place à l'interface se produit avec l'accomplissement simultanée de la redistribution de la charge et le développement d'une structure quasi-tridimensionnel comprenant les espèces Au^{2+} et O^{2-} . La polarisation des électrodes de AuNBs-A à $E > 1,50$ V et pour $t_p \leq 10$ s a une cinétique de croissance des oxydes en logarithme inverse. Le processus est limité par la migration du cation métallique dans l'oxyde à l'intérieur de l'interface métal/oxyde. Le passage de la cinétique logarithmique à la cinétique logarithmique inverse est associé au développement de l'oxyde Au₂O₃ au dessus de la première monocouche d'oxyde AuO initialement formée. Le moment dipolaire de surface qui entraîne l'échange de place est de 1,45 D et le champ

électrique E qui favorise la migration de Au^{II} dans l'interface est de l'ordre de $0,14$ à $0,23 \times 10^9 \text{ V m}^{-1}$.

Annexe I

L'équation (V.1) a été premièrement proposée par Conway et al. [219]. Elle a été ensuite modifiée par Dall'Antonia, Tremiliosi-Filho et Jerkiewicz [201]. De plus, dans la formule décrivant la vitesse cinétique d'échange de place dans l'interface entre $\text{M}^{\delta+}$ et $\text{O}^{\delta-}$ (ou $\text{OH}^{\delta-}$) dans l'équation (13) dans le traitement de Conway [219] il faut ajouter une constante d'Avogadro, N_A , afin que l'ensemble des unités dans l'expression soit simplifiée.

$$v = k \exp \left[- \left(\frac{2\mu\beta\Delta\varphi}{dRT} \right) \right] \quad (\text{V.6})$$

Ceci est dû au fait que l'énergie potentielle des dipôles de surface qui est proportionnelle à RT et qui apparaît dans le dénominateur correspond à une mole de dipôle. Par conséquent, la variation de l'énergie potentielle du nombre correspondant à N_A de dipôles de surface en raison de l'échange de place entraînée par un champ électrique doit également être multipliée par N_A . Ainsi, l'équation décrivant la vitesse de changement de place d'une mole de dipôle de surface est donnée par la formule suivante:

$$v = k \exp \left[- \left(\frac{2\mu\beta N_A \Delta\varphi}{dRT} \right) \right] \quad (\text{V.7})$$

Si l'équation de Conway et al. [219] était appliquée, par exemple pour un seul dipôle, alors la constante des gaz, R , devrait être remplacée par la constante de Boltzmann, k_B , dans l'équation (13). Afin d'être cohérent et avoir les mêmes unités SI dans toutes les équations, la permittivité du vide, ϵ_0 , a été introduite dans l'équation (15) [219]. Cette équation décrit le changement du potentiel de surface, en fonction du taux de recouvrement de la surface en espèce OH ou O . Sa forme corrigée est donnée par l'équation suivante:

$$\Delta\chi_t = \chi_0 - 4\pi N_A \mu \left(\frac{q_{\text{ox}}}{F \epsilon_0} \right) \quad (\text{V.8})$$

où q_{ox} est la densité de charge.

Après substitution de l'équation (V.8) dans l'équation (V.6) et l'intégration de la résultante, on obtient l'équation (V.1).

$$\ln\left(\frac{dRTA\varepsilon_0}{k N_A^2 2\beta\mu^2}\right) + \frac{2N_A^2\beta\mu^2}{dRTF\varepsilon_0} q_{ox} = \frac{2(\chi_0 - \Delta\phi)\beta\mu}{dRT} + \ln(t_p + \tau') \quad (\text{V.1})$$

VI- Oxydation électrocatalytique du glucose en milieu alcalin sur les nanomatériaux d'or

Dans ce chapitre sont exposés les résultats obtenus sur l'oxydation du glucose sur les électrodes de nanoparticules d'or en milieu alcalin.

Une première partie est consacrée à l'étude de la réaction par la voltammétrie cyclique. L'effet de la température ainsi que celui de la vitesse de variation de potentiel sur cette réaction ont été mis en évidence.

Dans la seconde partie, la réaction a été suivie par spectroscopie infra rouge in situ à transformée de Fourier.

Ces études sont réalisées en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de 10 mmol.L⁻¹ de glucose et à différentes températures contrôlées.

VI.1. Oxydation du glucose sur des électrodes de nanobâtonnets d'or

VI.1.1. Oxydation du glucose sur des électrodes de l'échantillon AuNBs-A

La Figure VI.1 montre le voltammogramme d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de glucose 10 mmol.L⁻¹.

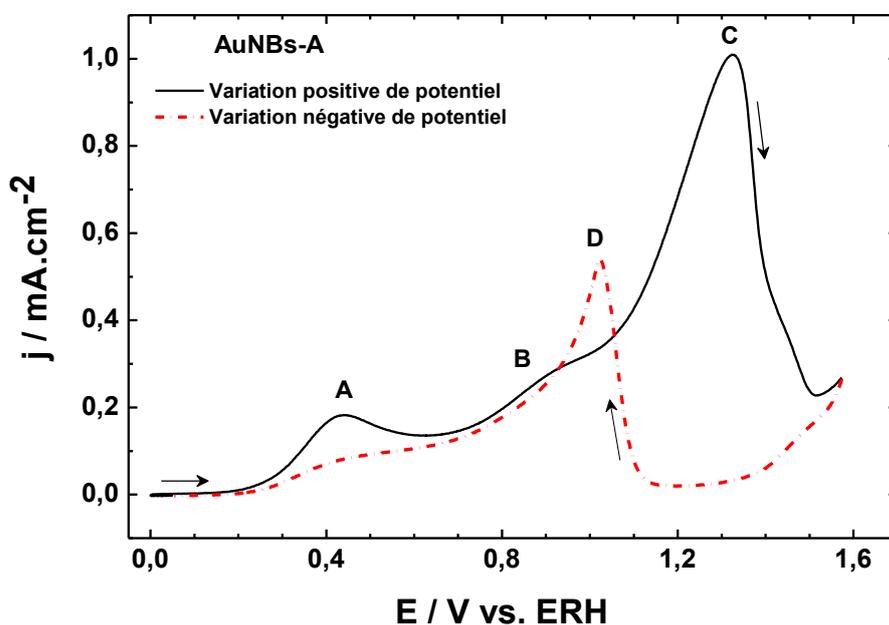


Figure VI.1 : Voltammogramme d'une électrode de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de 10 mmol.L⁻¹ de D-glucose enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 25°C

La variation positive de potentiel révèle trois pics d'oxydation dont l'un à 0,42 V vs ERH est attribué au processus de déshydrogénation du glucose adsorbé. Cette réaction produit du gluconolactone qui reste adsorbé à la surface des nanoparticules d'or comme il a été déjà mentionné dans la littérature pour l'or massif [11,175-176,288,312]. Cette espèce est obtenue après adsorption du glucose par son carbone anomérique. Il est connu dans la littérature qu'à partir de cette espèce adsorbée, plusieurs réactions peuvent avoir lieu: (i) une hydrolyse de cette espèce qui donne le gluconate en milieu alcalin ou l'acide gluconique en milieu acide comme expliqué dans le chapitre I; (ii) une oxydation électrochimique (avec processus de transfert de charge) pour donner en plus du gluconate (milieu basique) d'autres produits comme le glucuronate sont identifiés [10,12,175-176,179,183,288,312-313]. Le pic observé à 1,3 V vs ERH peut être donc attribué à l'oxydation du glucose et/ou de ses intermédiaires adsorbés. La surface de l'électrode préalablement recouverte d'oxydes à potentiels élevés est suffisamment active pour une réaction d'oxydation. Ainsi au cours de la variation négative de potentiel, après la réduction des oxydes de surface un autre pic d'oxydation est observé vers 1,0 V. Ce pic correspond également à l'oxydation de la molécule de glucose et des espèces intermédiaires adsorbées [175,312,314].

VI.1.2. Effet du rapport d'aspect sur l'activité électrochimique des AuNBs pour l'oxydation du glucose.

La Figure VI.2 montre la variation positive de potentiel des voltammogrammes des trois échantillons de AuNBs dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus.

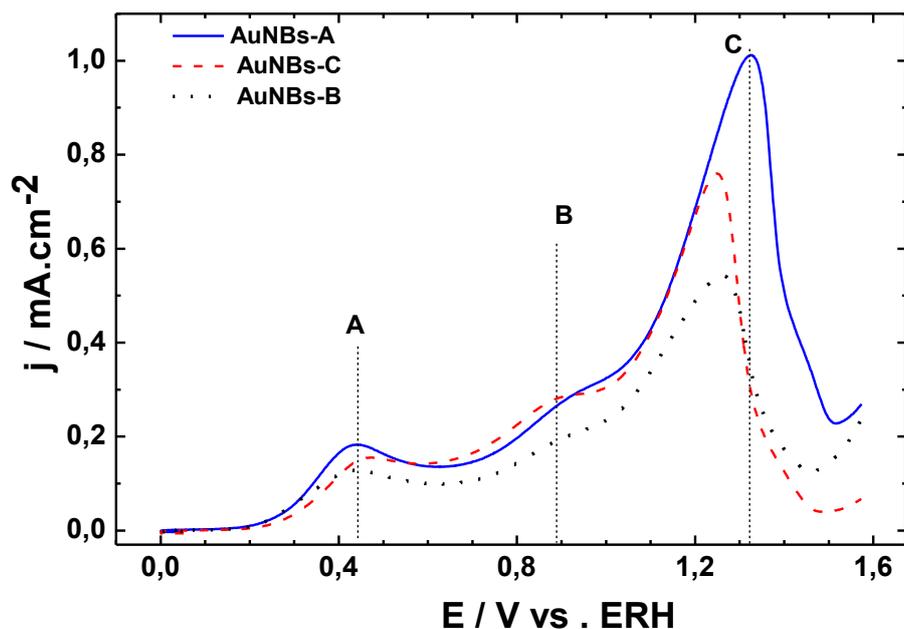


Figure VI.2 : Variation positive des voltammogrammes des trois électrodes de AuNBs en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + 10 mmol.L⁻¹ de glucose enregistrés à 20 mV.s⁻¹ à la température contrôlée de 25 °C.

Il peut être observé que la densité de courant du pic A qui est associé à la déshydrogénation du carbone anomérique de la molécule de glucose est plus élevée pour l'échantillon de AuNBs-A comparativement aux autres nanobâtonnets. Il en est de même pour le pic C dont la densité de courant est plus intense pour l'échantillon AuNBs-A. Cette densité de courant atteint 1,0 mA.cm⁻². Cette valeur est deux fois plus élevée que celle obtenue AuNBs courts (AuNBs-B) (Figure VI.2). Un épaulement (pic B) correspondant à l'oxydation de la gluconolactone est observé pour les trois AuNBs. Il est généralement admis que les sites AuOH présents à la surface de l'or agissent comme les espèces actives pour l'oxydation du glucose [315]. Par conséquent, l'oxydation de la gluconolactone dépend fortement du nombre de sites AuOH à la surface. Dans le domaine de potentiel élevé, la quantité des hydroxydes et des oxydes de surface est importante et les molécules adsorbées de gluconolactone ou de glucose sur l'or peuvent agir avec les sites de AuOH à la surface de l'électrode pour donner des produits d'oxydation après un processus à plus de deux (2) électrons avec le clivage de la liaison carbone-carbone [315]. D'après Hamelin et al. [279], la reconstruction de la surface a lieu entre 0,8 V et 1 V vs ERH. Cette reconstruction favorise la formation de plusieurs sites d'hydroxydes ou oxydes qui seront impliqués dans la transformation des sucres.

Dans la littérature, Wang et al. [12] ont étudié l'effet de la structure des AuNPs sur l'activité de la réaction d'oxydation du glucose. Aussi, les travaux de Adzic et al. [10] et de

Hsiao et al. [11,288] sur les monocristaux d'or ont montré que la réaction d'oxydation du glucose est sensible à la surface cristallographique. L'ordre d'activité des plans cristallographiques est le suivant : (100) > (110) > (111).

Dans ce travail réalisé sur les AuNPs présentant différentes structures cristallographiques, l'étude de l'activité et sa corrélation avec la structure des nanoparticules est essentielle. Par conséquent, l'amélioration de l'activité obtenue avec les AuNBs-A pour la réaction d'oxydation du glucose serait liée à la contribution des facettes (100) qu'elles présentent et qui sont favorables pour cette réaction. En revanche, l'activité des AuNBs-C serait liée au plus grand nombre de sites (110) situés le long des facettes latérales de ces AuNBs. Il a été montré dans le chapitre IV par l'UPD que la valeur du rapport $Q_{\text{ads}}(110)/Q_{\text{ads}}(111)$ pour AuNBs-C est supérieure à celle de AuNBs-B. La détermination des intermédiaires réactionnels pourrait permettre de comprendre la réaction d'oxydation du glucose sur les différentes nanoparticules. Ceci est abordé plus loin dans ce chapitre.

VI.2. L'oxydation du glucose sur les nanoparticules de forme sphérique.

La Figure VI.3 montre le voltammogramme d'une électrode de AuNSs-st en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de glucose 10 mmol.L⁻¹. Le début du processus d'oxydation du glucose commence autour de 0,4 V mais atteint un maximum très étendu de 2 mA.cm⁻² à partir de 0,6 V. Cette valeur de densité de courant est 10 fois plus élevée que celles obtenues avec les nanobâtonnets. Le pic B est décalé de 0,25 V vers les valeurs positives de potentiel suivi du pic C qui apparaît sous forme d'un épaulement du pic B. Il apparaît clairement que le comportement électrochimique des nanosphères AuNSs-st est différent de celui des nanobâtonnets. La structure cristallographique ainsi que la taille des nanoparticules pourraient expliquer cette différence d'activité.

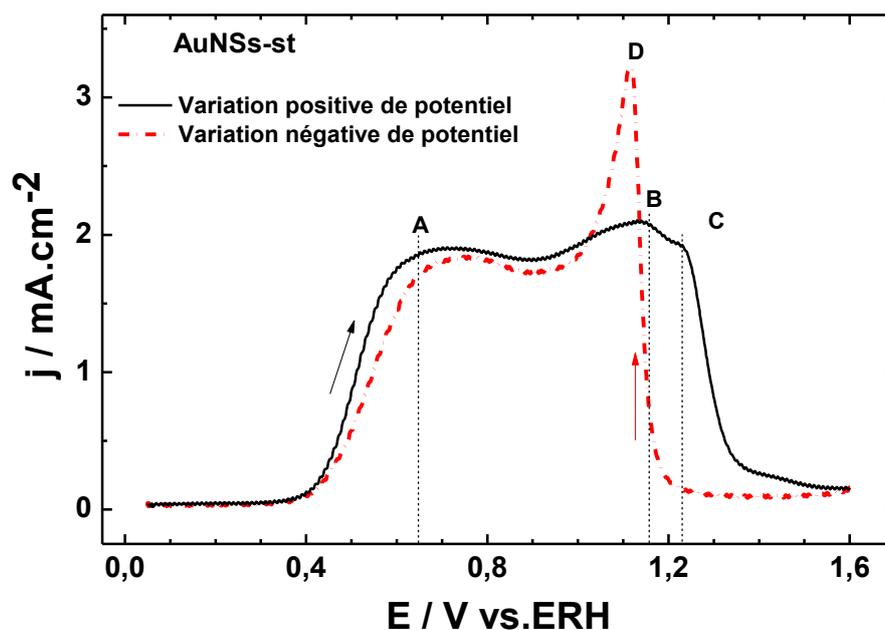


Figure VI.3 : Voltammogramme d'une électrode de AuNSs-st en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + 10 mmol.L⁻¹ de D-glucose enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à la température contrôlée de 25°C.

VI.2.1.Effet de la taille des nanoparticules sur l'oxydation du glucose.

La Figure VI.4 montre la variation positive de potentiel des voltammogrammes des trois échantillons de nanoparticules (AuNSs) dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus.

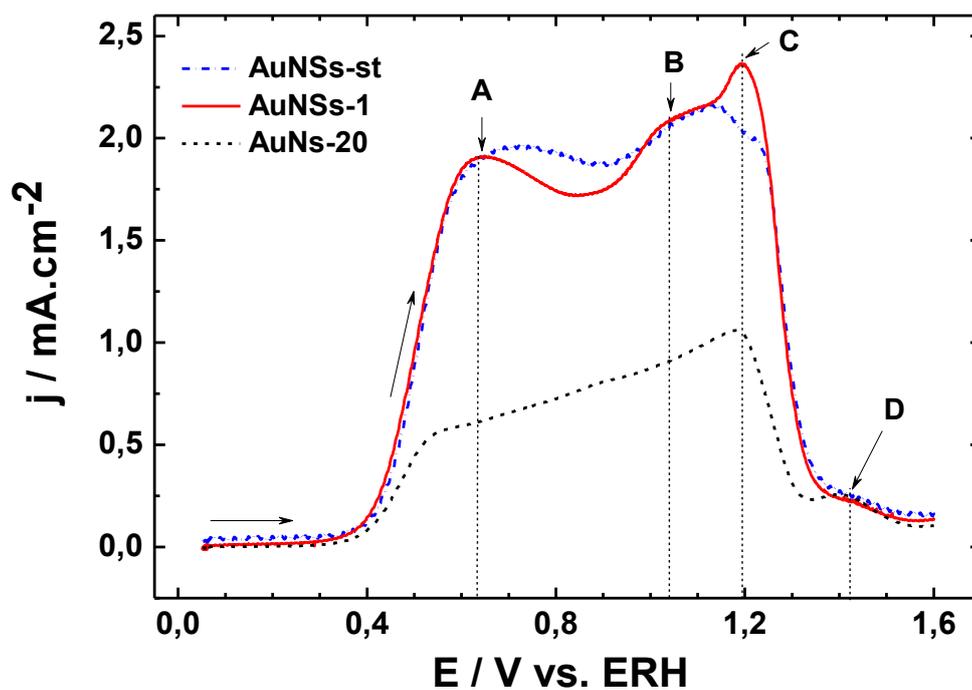


Figure VI.4 : Variation positive de potentiel des voltammogrammes des nanosphères en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ + 10 mmol.L⁻¹ de D-glucose enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 25 °C.

Les nanosphères (AuNSs-st) de taille moyenne de 4,2 nm et les AuNSs-1 de taille moyenne de 6,2 nm sont très actives pour la réaction d'oxydation du glucose avec des densités de courant qui sont similaires et deux fois supérieures à celles observées pour les AuNSs-20 de 14,7 nm. Cette activité des petites particules sphériques serait liée à leur structure mais aussi à leur taille qui leur confère une densité électronique de surface différente. Le voltammogramme des AuNSs-20 présente un quatrième pic situé dans la région de formation des oxydes. Il a été montré dans un chapitre précédent que le comportement de ce matériau était proche de celui du massif.

VI.3. L'oxydation du glucose sur les nanoparticules de forme polyédrique

La Figure VI.5 présente le voltammogramme d'une électrode de AuNPoly dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. Les nanoparticules de formes polyédriques présentent un comportement très proche de celles des nanobâtonnets avec des densités de courant d'oxydation comparables.

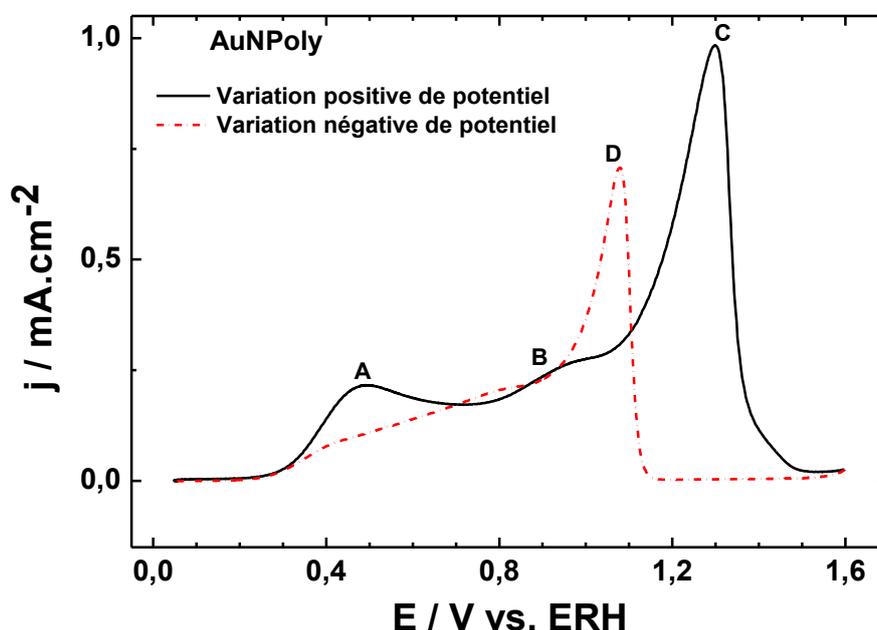


Figure VI.5 : Voltammogramme d'une électrode de AuNPoly en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de glucose 10 mmol.L⁻¹, enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 25 °C.

VI.4. Influence de la température sur le processus d'électrooxydation du glucose

La réaction d'oxydation du glucose est réalisée à des températures variant de 5 à 45 °C, température à partir de laquelle le glucose subit une dégradation thermique. Le but de cette étude est de déterminer pour chaque pic d'oxydation, l'enthalpie apparente d'activation de la réaction sur les AuNPs. En effet, la valeur de l'enthalpie donne une indication sur l'étape cinétiquement limitante du processus d'oxydation. Conformément à la littérature, une valeur d'énergie apparente inférieure à 50 kJ.mol⁻¹ impliquerait un processus gouverné par la diffusion alors qu'une valeur de E_a supérieure à 50 kJ.mol⁻¹ signifierait un processus cinétiquement limité par l'adsorption [316].

La Figure VI.6 montre les voltammogrammes des électrodes AuNBs-A relatifs à l'étude de l'effet de la température. La même étude a été faite sur tous les nanomatériaux et un comportement similaire a été observé.

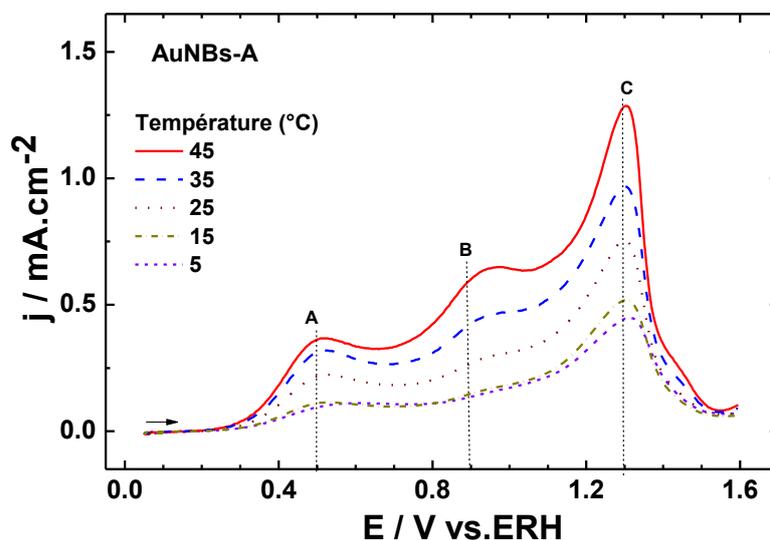


Figure VI.6 : Variation positive de potentiel sur des électrodes de AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence de glucose 10 mmol.L⁻¹ enregistrés à 20 mV.s⁻¹ et à différentes températures.

Il est observé que les maxima des densités de courant des pics A, B et C augmentent avec la température. L'augmentation des densités de courant avec la température traduit en effet le phénomène d'activation de la réaction par la chaleur [174,317].

L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du glucose a été évaluée à partir de la loi d'Arrhenius. En effet, l'énergie d'activation apparente peut être déterminée expérimentalement en tant qu'un paramètre cinétique sensible de la réaction [318]. Elle peut être évaluée à partir des données obtenues par voltammétrie cyclique. Il suffit pour cela

d'utiliser les densités de courant d'oxydation à un potentiel donné en appliquant la loi d'Arrhénius :

$$j_p = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{VI.1})$$

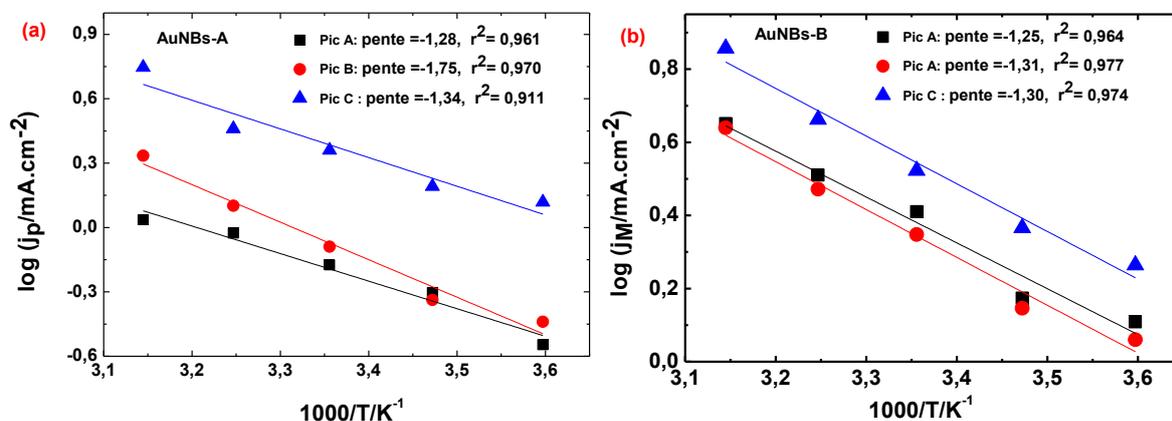
Ainsi l'énergie d'activation peut être exprimée selon l'équation :

$$E_a = -2,3R \left(\frac{\partial \log(j_p)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)_{E,C,pH}} \right) \quad (\text{VI.2})$$

où $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, E_a en kJ.mol^{-1} lorsque les tracés sont en fonction de $(1000 / T)$, T est la température (en Kelvin), E est le potentiel où a lieu la réaction et C , est la concentration du glucose.

L'énergie apparente d'activation E_a de l'étape limitante de la réaction est déterminée à partir de la pente de la droite $\log(j_p)$ en fonction de l'inverse de la température $(1/T)$.

Les différents voltammogrammes obtenus à partir des études faites sur les différents nanomatériaux, ont permis de tracer les courbes $\log(j_p)$ en fonction de $(1/T)$.



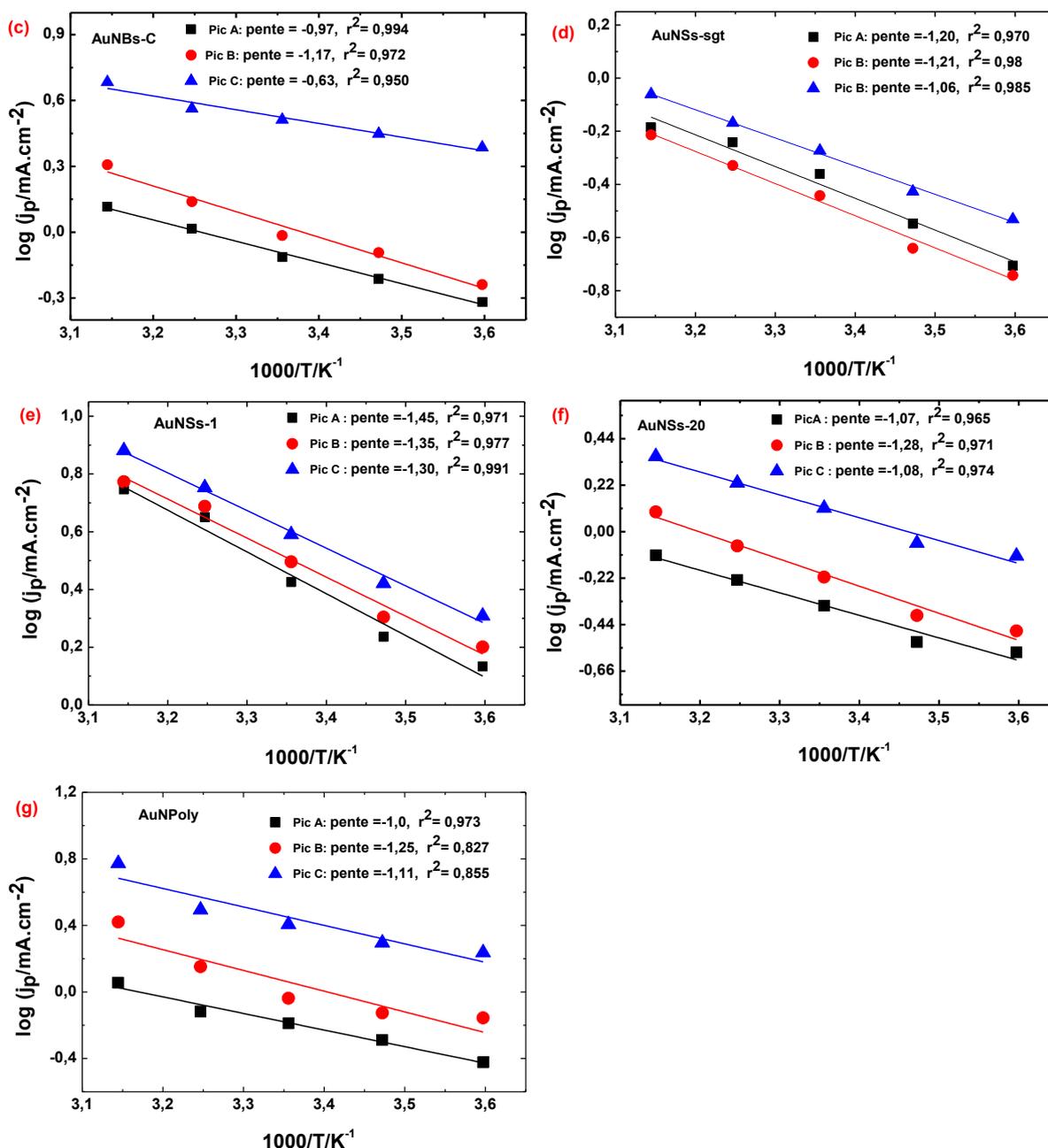


Figure VI.7 : Tracés des droites $\log(j_p)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour toutes les électrodes de AuNPs

Les valeurs des pentes obtenues à partir des droites d'Arrhenius permettent de calculer les énergies d'activation dont les valeurs sont consignées dans le tableau ci-dessous.

		Energies d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)					
Catalyseurs	Bâtonnets			Sphères			Polyèdre
	AuNBs-A	AuNBs-B	AuNBs-C	AuNSs-st	AuNSs-1	AuNSs-20	AuNPoly

Pics							
A	24,5	23,9	18,5	23,0	27,7	20,5	19,1
B	33,5	25,0	22,5	23,1	25,8	24,5	23,9
C	25,6	24,9	12,0	20,3	24,9	20,6	21,2

Tableau VI.1 : Valeurs des énergies apparentes d'activation (E_a) calculées pour chaque pic de voltammétrie et pour tous les nanomatériaux.

Toutes les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des pentes des droites d'Arrhénius sont entre 12 et 33 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs sont inférieures à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce qui indique que tous les processus d'oxydation ayant lieu dans les domaines de potentiel correspondant au pic A, B, C sont limités par la diffusion.

VI.5. Effet de la vitesse de variation de potentiel sur l'oxydation du glucose sur les nanomatériaux d'or

L'étude de l'effet de la vitesse de variation de potentiel a été réalisée entre 5 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir des voltammogrammes obtenus, les courbes $\log(j_{\text{max}}) = f(\log v)$ renseignent sur l'étape limitante qui contrôle le transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte. Ainsi, la valeur de la pente permet de prédire la nature du processus. En effet, si les tracés sont des droites de pente égale à 1, le processus étudié est régi par l'adsorption pure, alors qu'une pente de 0,5 impliquerait plutôt un processus contrôlé par la diffusion. Une pente entre 0,5 et 1 indique un processus contrôlé par un couplage d'adsorption diffusion, tandis qu'une pente inférieure à 0,5 impliquerait un mécanisme complexe.

La Figure VI.8 montre les voltammogrammes des électrodes de AuNBs-A enregistrés à différentes vitesses de variation de potentiel.

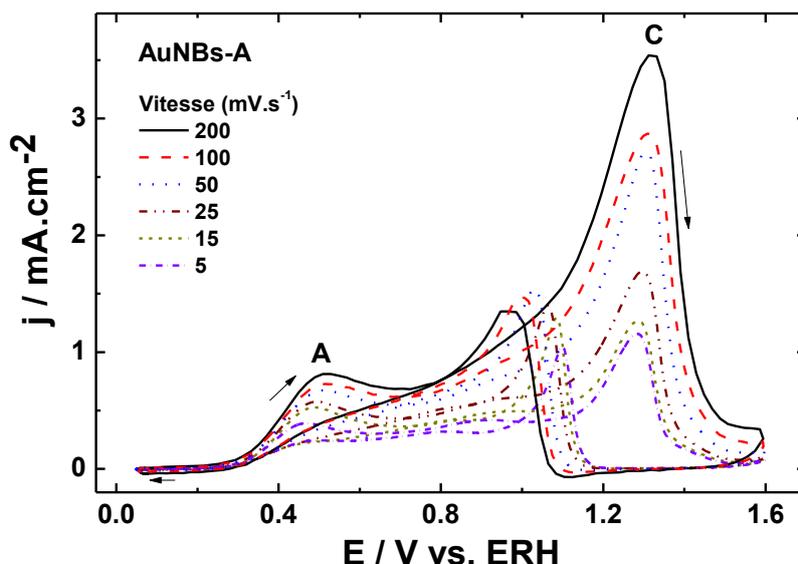
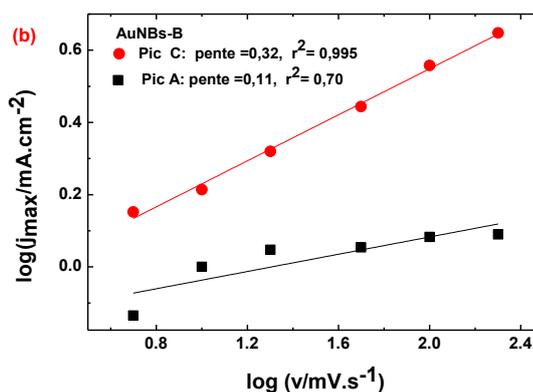
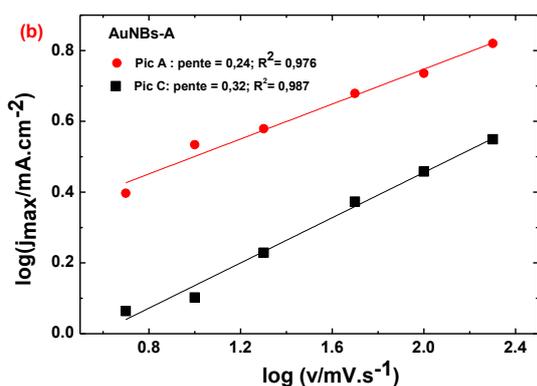


Figure VI.8 : Voltammogrammes des nanobâtonnets AuNBs-A en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹, enregistrés à différentes vitesses de variation de potentiel et à 25 °C.

Il est à noter qu'une augmentation de la vitesse de variation de potentiel conduit à un décalage des pics d'oxydation A, B, et C vers les valeurs positive de potentiel et inversement pour le pic D. Ceci s'explique par le fait qu'une vitesse de variation de potentiel élevée ne permet pas de voir tous les processus lents ou encore ceux pouvant être observés à l'état stationnaire. La limitation par un processus de diffusion ou d'adsorption peut être connue en traçant les courbes $\log(j_{\max}) = f(\log(v))$.



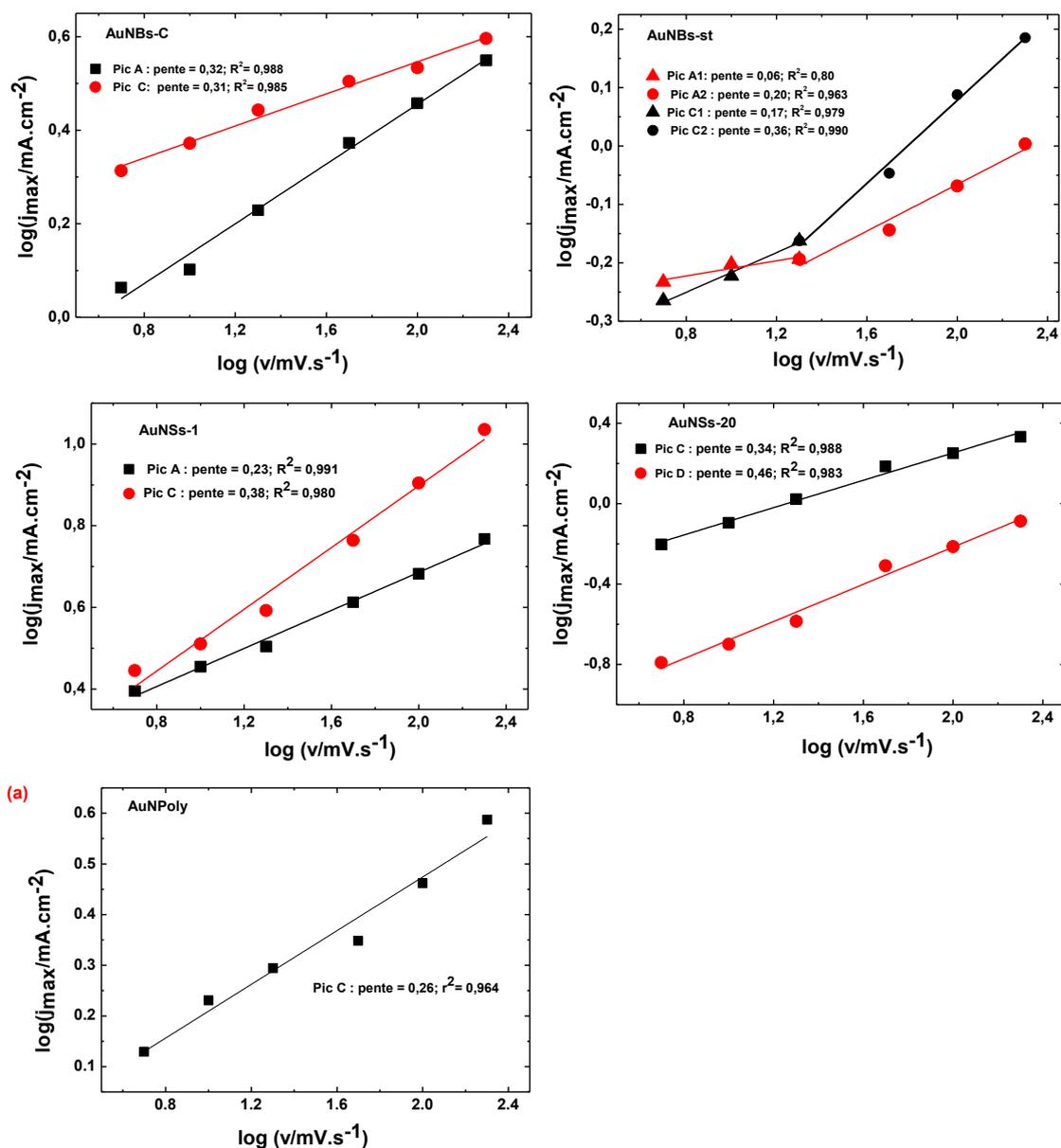


Figure VI.9 : Courbes $\log(j_{\max}) = f(\log(v))$ issues des voltammogrammes des différentes nanoparticules.

Il est observé que les tracés de $\log(j_{\max}) = f(\log v)$ pour les pics A et C sont inférieurs à 0,5 quel que soit le matériau de AuNPs. Pour les voltammogrammes des polyèdres, la courbe a été seulement tracé pour le pic C à cause des faibles variations de courant du pic A. Les résultats permettent de conclure que les mécanismes d'oxydation sont complexes. Des résultats similaires ont été obtenus avec une électrode d'or polycristallin [319]. A notre connaissance, les conditions expérimentales et les matériaux permettant d'avoir un processus unique ne sont pas encore identifiés.

VI.6. Etude par spectroscopie IR de réflexion in situ à transformée de Fourier

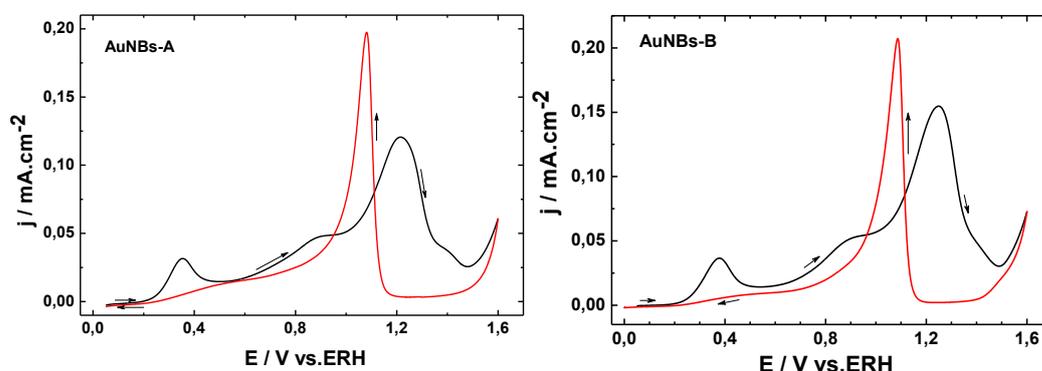
La spectroscopie infrarouge de réflexion à transformée de Fourier in situ, sous sa variante SPAIRS (Single Potential Alteration Infrared Reflectance Spectroscopy) [267,320-321], a été utilisée pour l'étude de l'électrooxydation de la molécule de glucose sur des nanoparticules d'or, en milieu basique ($\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Cette étude par spectroscopie a pour objectif l'identification des intermédiaires réactionnels adsorbés ou non et des produits finaux de la réaction d'électrooxydation.

Toutes les mesures ont été effectuées en milieu $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de 10 mmol.L^{-1} de glucose. Les réflectivités sont enregistrées tous les 50 mV , entre $0,05$ et $1,6 \text{ V}$ vs. ERH pour un cycle voltammétrique enregistré à 1 mV.s^{-1} . Les spectres enregistrés ont été exprimés en variation relative de réflectivité ($\Delta R/R$).

VI.6.1. L'électrooxydation du glucose sur des électrodes de nanobâtonnets d'or (AuNBs)

Les voltammogrammes de la Figure VI.10 ont été enregistrés à une faible vitesse de variation de potentiel pendant l'électrooxydation du glucose en milieu basique dans la cellule de spectroélectrochimie. Dans cette cellule, une mince couche de solution électrolytique est confinée entre l'électrode de travail (les échantillons) et la fenêtre en CaF_2 de la cellule. La comparaison des voltammogrammes obtenus en cellule électrochimique classique (enregistrés à 5 mV.s^{-1}) avec ceux de cette mesure, permet d'affirmer que le même processus électrochimique a lieu. Par conséquent, les spectres SPAIRS obtenus sont représentatifs du mécanisme l'électrooxydation du glucose.



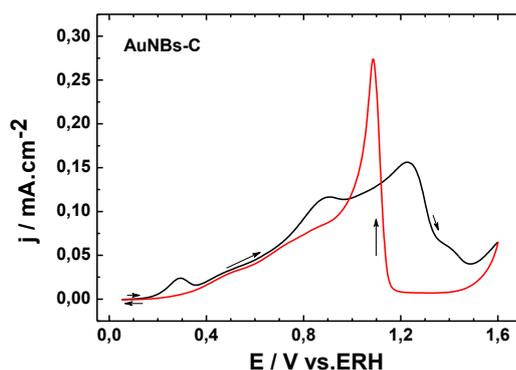
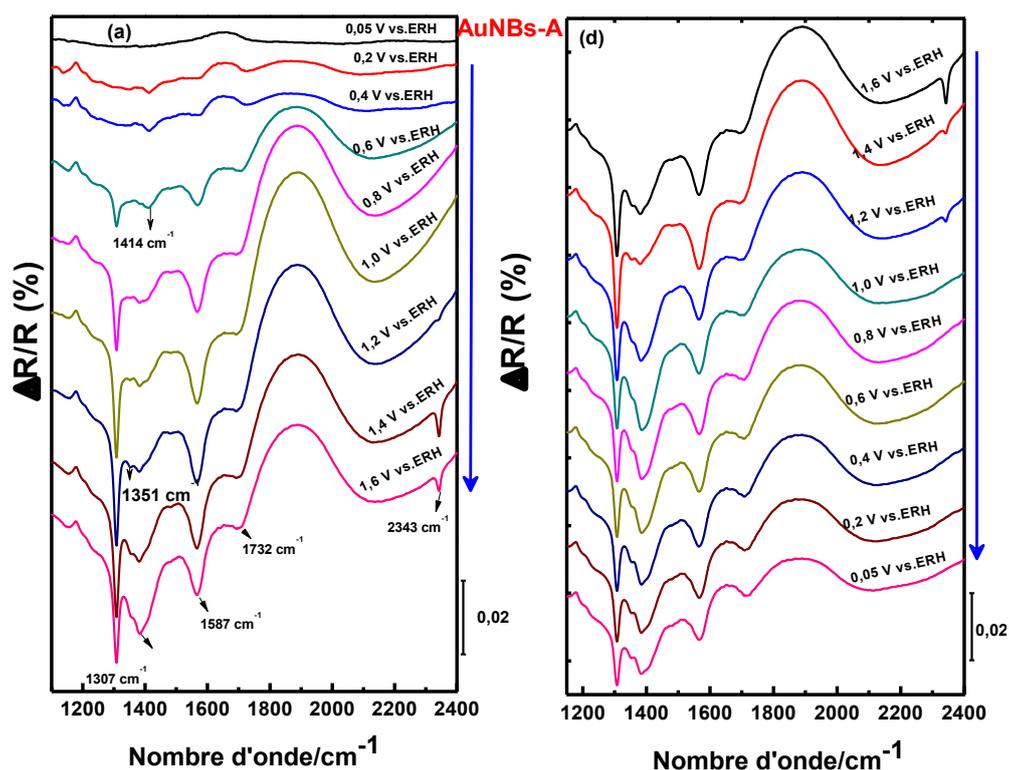


Figure VI.10 : Voltammogrammes des électrodes de AuNBs-A, AuNBs-B et AuNBs-C en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ et en présence du glucose 10 mmol.L⁻¹ enregistrés à 1 mV.s⁻¹ et à température ambiante dans la cellule de spectroélectrochimie.

La Figure VI.11 présente les spectres SPAIR enregistrés pendant l'oxydation du glucose (10 mmol.L⁻¹) en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sur des électrodes de AuNBs.



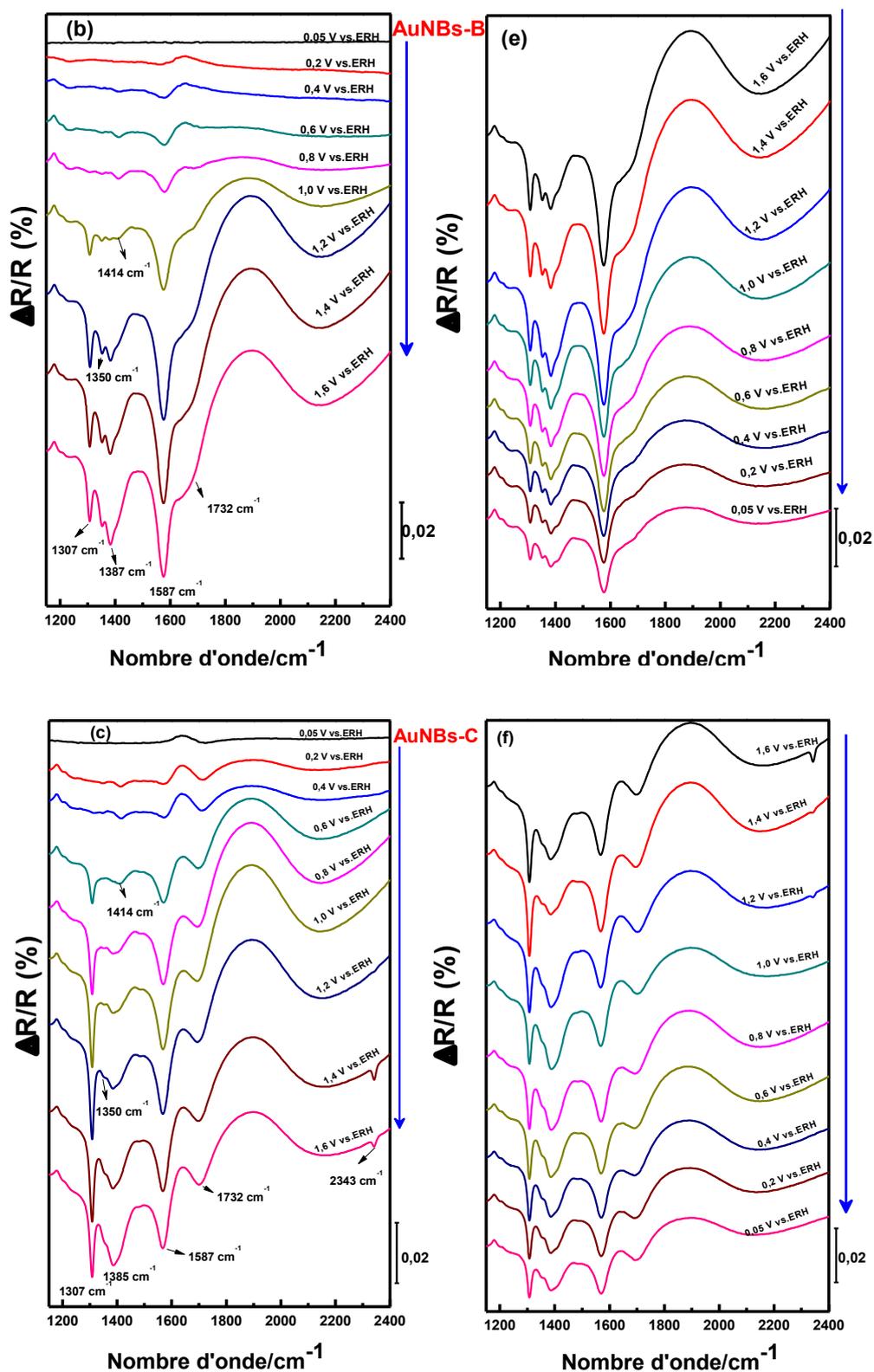


Figure VI.11 : Spectres SPAIR enregistrés pendant l'oxydation du glucose (10 mmol.L⁻¹) en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sur les électrodes de AuNBs: (a), (b) et (c) spectres enregistrés au cours de la variation positive du potentiel de 50 mV à 1600 mV vs ERH; (d), (e) et (f)

spectres enregistrés au cours de la variation négative du potentiel de 1600 mV à 50 mV vs ERH.

Les observations faites sur les trois séries de spectres obtenus pour les nanobâtonnets d'or, représentés sur la Figure VI.12 sont quasiment les mêmes. Lors de la variation positive de potentiel, les premiers spectres, c'est-à-dire entre 0,2 V et 0,6 V vs. ERH comportent un groupe de trois bandes à environ, 1414 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} et 1732 cm^{-1} . Lorsque le potentiel devient plus positif de nouvelles bandes apparaissent. Les premières à environ 1307 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} apparaissent entre 0,6 V et 1.0 vs. ERH dépendant du matériau d'électrode et la dernière apparaît à 2443 cm^{-1} lorsque le potentiel atteint 1,2 V vs. ERH. Cette bande n'est pas observée pour l'échantillon de AuNBs-B.

Au cours de la variation négative du potentiel, la plupart des intensités des bandes diminuent progressivement. La bande à 2443 cm^{-1} disparaît complètement alors que celle à 1732 cm^{-1} reste quasiment constante pendant cette variation négative du potentiel.

VI.6.2. Interprétation des bandes des spectres obtenus

L'électrooxydation du glucose a été largement étudiée depuis les années 90 [10-11,175-176,288,312,322-323]. En particulier, les travaux menés par F. Largeau ont permis de déterminer les bandes caractéristiques des composés dérivés du glucose en solution [312].

Ainsi, il est possible d'apporter des précisions sur l'évolution des spectres SPAIRS de la Figure VI.11. Les deux bandes observées à 1414 cm^{-1} et à 1587 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation symétrique $\nu_s(\text{O-C-O})$ et à l'élongation antisymétrique $\nu_{as}(\text{O-C-O})$ du gluconate. Ceci indique clairement la formation du gluconate sur toute la gamme de potentiel, c'est-à-dire de 0,2 V vs. ERH jusqu'à la limite supérieure du potentiel (1,6 V vs. ERH), tout autant lors de la variation négative de potentiel. La bande située à 1732 cm^{-1} observée à partir de 0,2 V vs. ERH au cours de la variation positive de potentiel correspond à une élongation $\nu(\text{C=O})$. Cette bande est caractéristique de la présence de δ -gluconolactone [176,322]. Lorsque cette lactone se désorbe de la surface de l'électrode, elle diffuse en solution où elle subit une hydrolyse ouvrant ainsi sa forme cyclique en groupe carboxylique. Les bandes observées à 1307 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations des carboxylates et de leurs dérivés. L'apparition de ces bandes dont les composés ne sont pas encore déterminées montre qu'il y'aurait probablement un clivage de la liaison C-C de la molécule de gluconolactone pour former des acides carboxyliques à nombre d'atome de

carbone inférieur à 6. Toutefois des analyses de chromatographie sont nécessaires pour déterminer la nature de ce composé afin de proposer un mécanisme plausible de la réaction d'oxydation du glucose sur les nanoparticules d'or de taille et forme contrôlées. Toutefois des mesures de chromatographie en phase liquide (HPLC) doivent être faites afin de confirmer cette assertion. Kokoh et al. [179-180] ont étudié l'oxydation du glucose sur des électrodes d'or massif. Ils ont pu identifier par chromatographie ionique en phase liquide plusieurs produits dont les acides gluconique, oxalique, glucuronique, glyoxilique, tartarique et même des traces d'acide formique, de l'acide glycolique et du CO₂ après des électrolyses de longue durée allant jusqu'à 20 h en milieu acide. Enfin, la dernière bande présente à 2343 cm⁻¹ indique la présence du CO₂ résultant de l'oxydation du CO adsorbé. Cependant, la bande caractéristique du CO adsorbé n'est pas observée. En effet, cette bande a été observée sur les nanoparticules de platine vers 2052 cm⁻¹ [323]. Sa présence traduirait dans ce cas une adsorption de la fonction carbonate d'un intermédiaire ou d'un produit de la réaction. D'autre part, la présence de cette bande située 2343 cm⁻¹ indique manifestement le changement un pH localement acide à l'interface de l'électrode, au cours de la déshydrogénation de la molécule du glucose.

Un petit décalage des bandes vers les nombres d'onde plus bas est observé. Ceci permet de confirmer que les intermédiaires réactionnels sont adsorbés à la surface de l'électrode.

Le gluconate qui est le produit principal de la réaction d'oxydation du glucose peut avoir deux origines. Il peut résulter, après désorption, de l'hydrolyse en solution de la gluconolactone, ou il peut être formé en parallèle par l'oxydation électrochimique des intermédiaires adsorbés.

VI.6.3. L'électrooxydation du glucose sur des électrodes de nanosphères d'or (AuNSs)

Tout comme l'étude présentée au paragraphe précédent, l'électrooxydation du glucose sur les échantillons des AuNSs a été menée par voltammétrie couplée à la spectroscopie infrarouge in situ. Les voltammogrammes obtenus en cellule de spectroélectrochimie pour ces échantillons ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment.

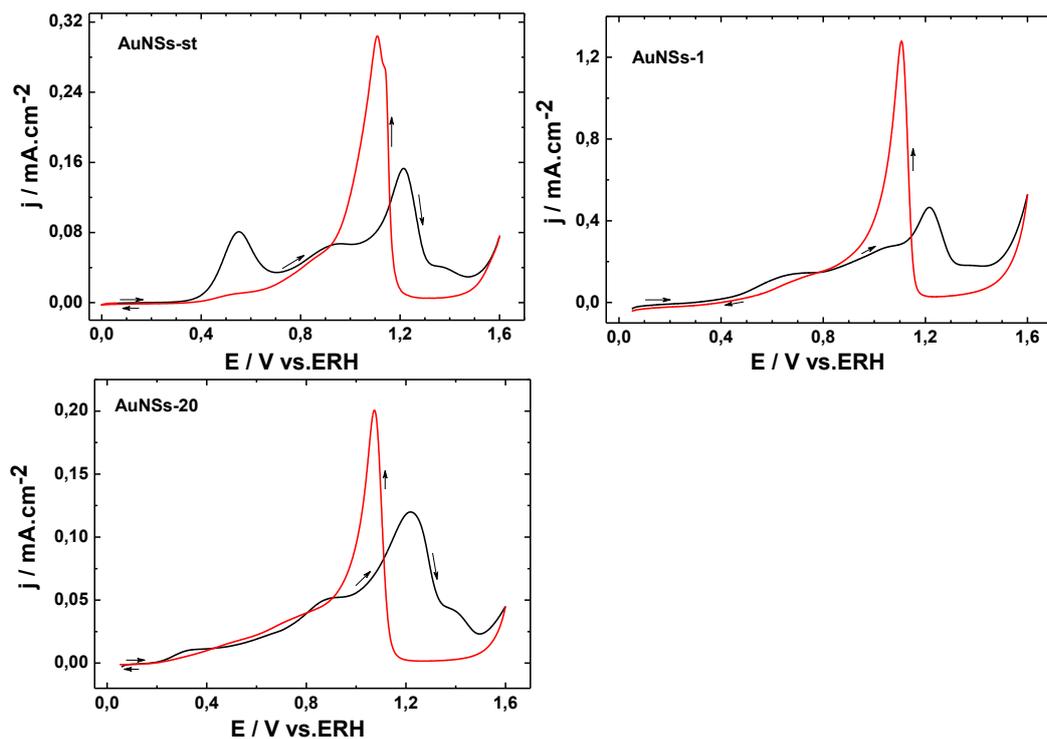
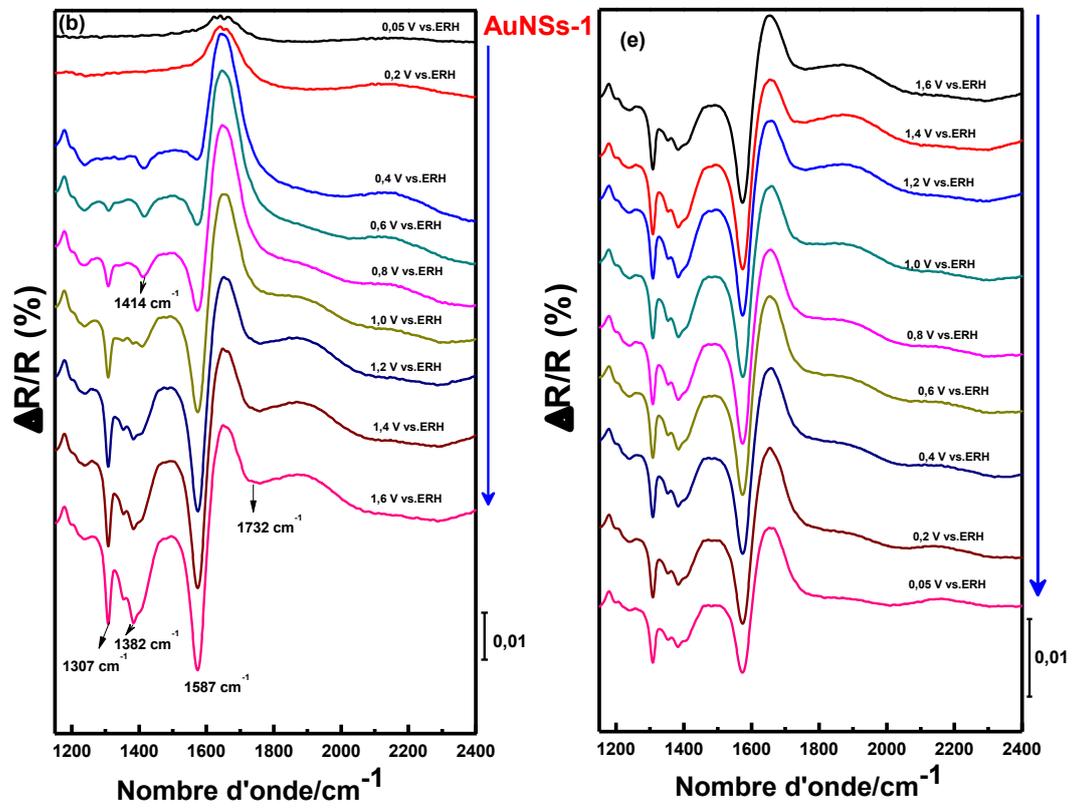
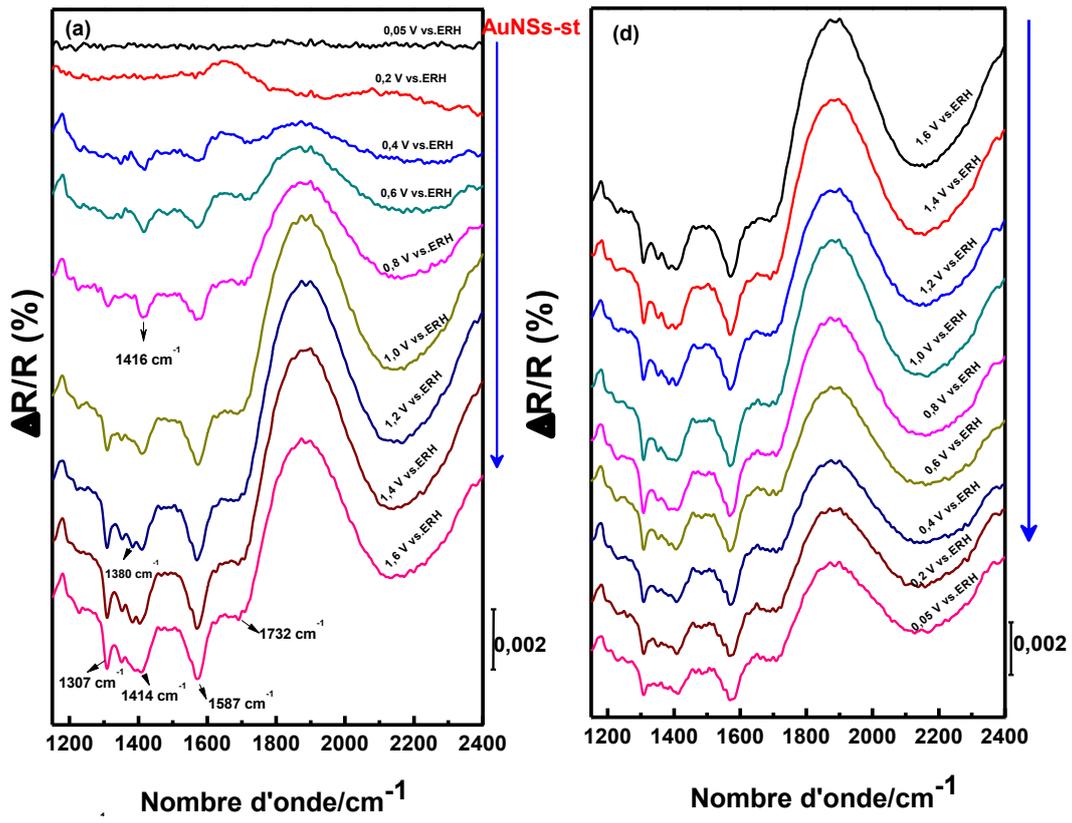


Figure VI.12 : Voltammogrammes obtenus en cellule de spectroélectrochimie pour les échantillons de AuNSs en milieu NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence du glucose 10 mmol.L^{-1} enregistrés à 1 mV.s^{-1} et à température ambiante.

Les voltammogrammes présentés sur la Figure VI.12 ont des allures semblables à ceux des AuNSs enregistrés dans une cellule électrochimique classique à la vitesse de variation linéaire de potentiel de 5 mV.s^{-1} . Cette observation confirme la propriété du système spectroélectrochimique. Les spectres SPAIRS obtenus sont représentatifs du mécanisme de l'électrooxydation du glucose.



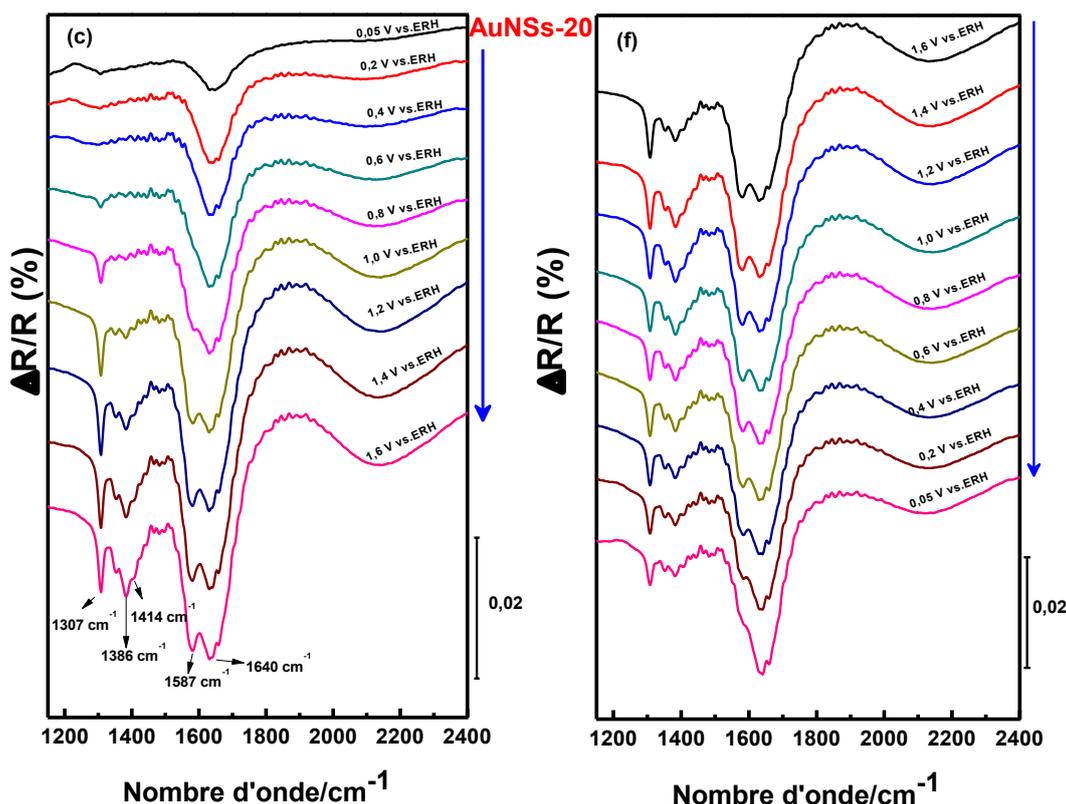


Figure VI.13: Spectres SPAIRS de l'oxydation du glucose 10 mmol.L^{-1} en milieu $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sur les échantillons de AuNSs enregistrés tous les 50 mV entre 50 mV à 1600 mV vs. ERH et à $v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$: (a) (b), (c), variation positive de potentiel, (d) (e), (f) variation négative du potentiel.

Les spectres de la Figure VI.13 présentent les bandes caractéristiques du gluconate situées à 1414 cm^{-1} et à 1587 cm^{-1} . Ces bandes apparaissent au cours de la variation positive de potentiel à partir de 0,4 V pour les AuNSs-st, 0,6 V pour les AuNSs-1 et 1,2 V pour les AuNSs-20. La petite bande à 1386 cm^{-1} résulte du décalage de la bande observée à 1414 cm^{-1} . De plus, il est remarqué que les bandes caractéristiques du CO adsorbé à 2052 cm^{-1} sur l'or ainsi que du CO_2 à 2343 cm^{-1} sont absentes. Toutefois, la bande caractéristique des acides carboxylique et dérivés est présente à 1307 cm^{-1}

VI.6.4. L'électrooxydation du glucose sur une électrode des nanopolyèdres d'or (AuPoly)

La Figure VI.14 présente le voltammogramme obtenu pour les nanoparticules d'or de forme polyédrique en présence du glucose enregistré à 1 mV.s^{-1} . Il montre presque les mêmes caractéristiques que les mesures précédentes dans les mêmes conditions sauf que les densités de courant entre 0,2 et 0,8 V sont plus faibles (surtout pour le pic à 0,4 V) que pour les autres

nanoparticules. Plusieurs épaulements sont également observés au cours de la variation positive de potentiel. La faible densité de courant obtenue à 0,4 V suppose que très peu de gluconolactone ait été formé pendant le cycle voltammétrique. Ceci peut être vérifié l'activité de ces matériaux par des mesures infrarouge in situ.

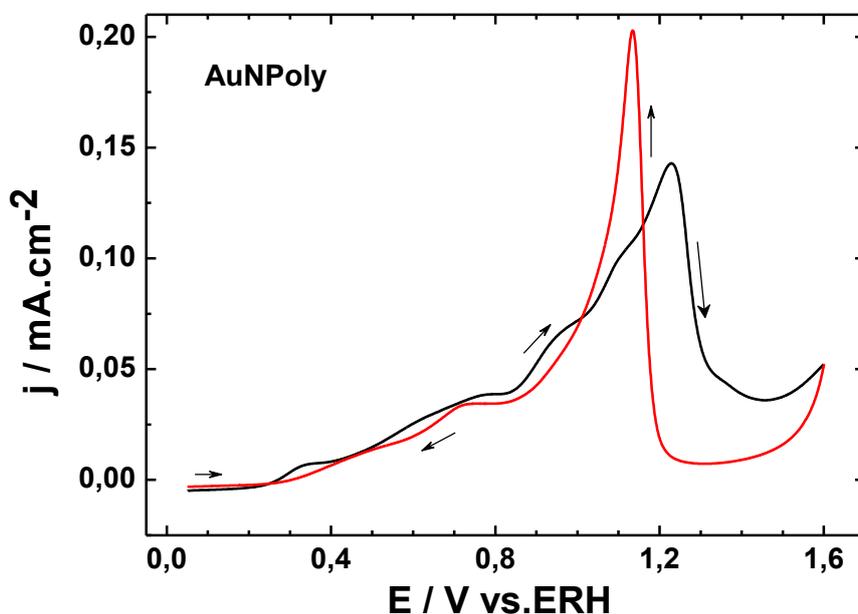


Figure VI.14 : Voltammogramme de l'oxydation du glucose (10 mmol.L^{-1}) en milieu NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sur une électrode de AuNPoly enregistré à 1 mV.s^{-1} .

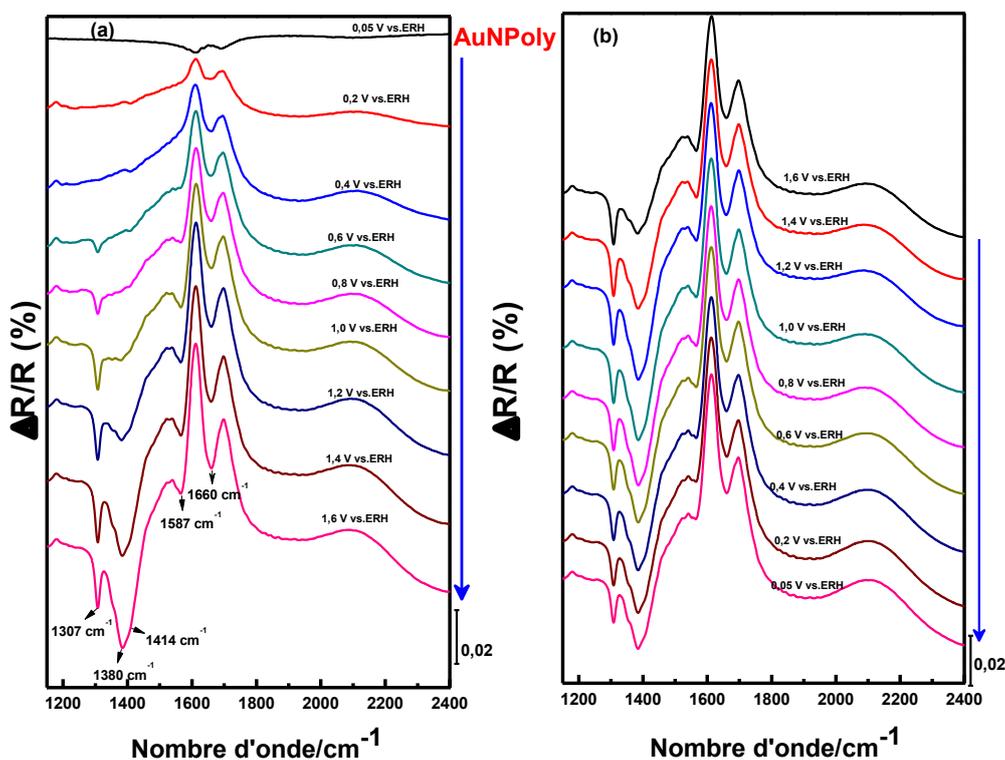


Figure VI.15 : Spectres SPAIRS de l'oxydation du glucose en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sur une électrode de AuNPoly à la température ambiante: (a) variation positive de potentiel (b) variation négative de potentiel.

La Figure VI.15 présente les spectres IR obtenus sur les nanocatalyseurs d'or de forme polyédrique. Il en ressort que ces catalyseurs présentent des caractéristiques semblables à celles des AuNBs. Cependant, les bandes correspondantes à la formation du gluconolactone située à 1732 cm⁻¹ et à l'adsorption du CO provenant de l'oxydation dissociative de la molécule de glucose ne sont pas observées [323]. L'absence de ces deux bandes est en accord avec le comportement en voltammétrie cyclique surtout pour le pic à 0,4 V. Aussi l'absence de la bande du gluconolactone serait due à la faible activité des AuNPoly comparée aux autres matériaux pour la réaction de déshydrogénation de la molécule de glucose.

VI.7. Conclusion

Dans ce chapitre, l'oxydation du glucose sur les AuNPs a été étudiée en milieu NaOH 0,1 mol.L⁻¹. L'oxydation de la molécule de glucose est sensible à la taille, à la structure et à la forme des AuNPs [324].

Le processus d'oxydation commence à des potentiels plus bas (vers 0,3 V) pour les AuNBs et AuNPoly. En revanche, de fortes densités de courant sont enregistrés pour les AuNSs.

Les AuNBs-A sont les plus actives dues au fait qu'elles possèdent les facettes (100) favorables pour cette réaction. Cependant la forte activité des AuNSs-st et AuNSs-1 serait lié a un effet électronique induit par leur petite taille. L'étude de l'influence de la température a été réalisée. Les valeurs des énergies d'activation sont inférieures à 50 kJ.mol⁻¹ ce qui permet de conclure que les processus d'oxydation sont cinétiquement limités par la diffusion.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence des deux bandes caractéristiques du gluconate aux alentours de 1414 et 1583 cm⁻¹, au cours de l'oxydation du glucose sur tous les catalyseurs. Il y a aussi une bande caractéristique de la δ -gluconolactone à 1732 cm⁻¹. La δ -gluconolactone constitue donc le produit primaire de la réaction dont l'hydrolyse en solution conduit à la formation du gluconate. Pour les AuNBs-A et AuNBs-C, la bande caractéristique du CO₂ à 2343 cm⁻¹ est observée. Sa présence sur le spectre est due au film mince de l'interface électrode/solution dans la cellule spectroélectrochimique où un

pH local acide s'explique par le processus de déshydrogénation du glucose. Cette bande serait probablement due à un intermédiaire réactionnel adsorbé possédant la fonction carbonate. Une bande a été observée vers 1307 cm^{-1} qui est caractéristique des acides carboxyliques et dérivés. Le composé correspondant n'est pas observé dans la littérature. Toutefois les analyses de chromatographies sont nécessaires pour identifier la nature de ce produit.

VII- Oxydation de l'acide formique sur les nanomatériaux d'or.

De nos jours, l'acide formique (HCOOH) est reconnu comme un additif alimentaire sûr. Cette molécule est utilisée dans cette étude comme une molécule sonde pour caractériser électrochimiquement les nanoparticules d'or de taille et de forme contrôlées. Comparativement au méthanol, sa faible diffusion à travers la membrane selon le processus appelé cross-over permet d'envisager son utilisation dans les piles à combustible à oxydation directe de l'acide formique (d'après l'acronyme de l'appellation anglaise direct-Formic Acid fuel cell DFAFC) [325]. Cependant l'or n'est pas le matériau le mieux indiqué pour cette application. Les études de l'oxydation de cette molécule sur l'or permettent surtout de comprendre les différentes étapes d'oxydation nécessaires à la formation du CO₂.

Dans ce chapitre est présentée une étude voltammétrique des différents paramètres qui influencent l'oxydation de l'acide formique sur les nanomatériaux fabriqués en milieu acide.

VII.1.L'électrooxydation de l'acide formique sur des nanomatériaux d'or en milieu acide

VII.1.1. Cas de l'électrode d'or massif

La Figure VII.1 présente les voltammogrammes d'une électrode d'or polycristallin en milieu 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ et en présence de HCOOH 0,1 mol.L⁻¹.

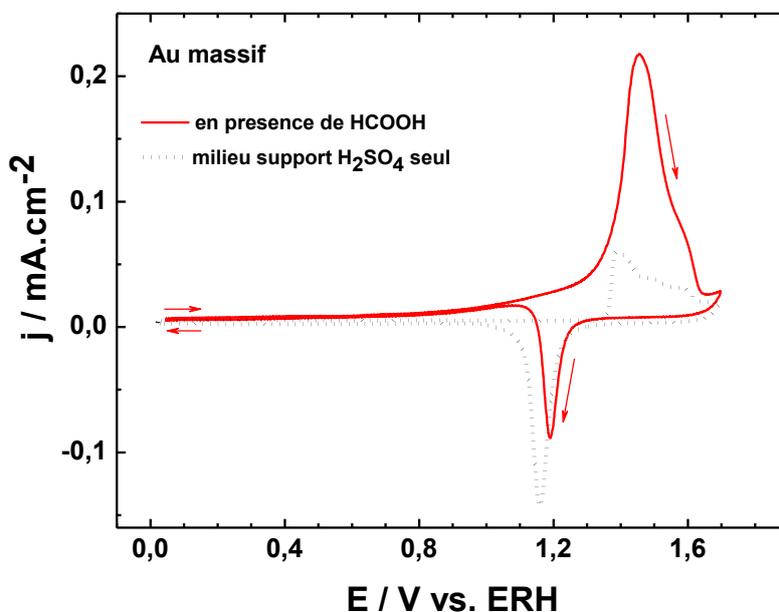


Figure VII.1 : Voltammogrammes d'une électrode d'or polycristallin en milieu H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ et en présence de HCOOH 0,1 mol.L⁻¹ enregistrés à 20 mV.s⁻¹ et à 25 °C.

Au cours de la variation positive de potentiel, l'oxydation de l'acide formique commence vers 0,70 V vs ERH sur une électrode d'or massif. Le courant d'oxydation augmente constamment jusqu'à atteindre son maximum de $0,22 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 1,45 V vs ERH. Il est remarqué que la valeur maximale de courant est atteinte après le potentiel correspondant à celui d'oxydation de la surface en milieu support seul. Un épaulement est également observé vers 1,5 V vs ERH. Il peut être dû à une combinaison de l'oxydation de la surface et l'oxydation de l'acide formique [326-327]. A 1,65 V, le courant d'oxydation diminue et atteint presque la même valeur que celui du milieu support. L'acide formique adsorbé est totalement oxydé et la surface est presque couverte d'oxydes, d'où la présence d'un pic de réduction des oxydes observés pendant la variation négative de potentiel. Cependant, cette densité de courant est inférieure à celle observée en milieu support seul. La présence d'acide formique perturberait la réduction électrochimique des oxydes de surface [189-190,193].

Il a été montré que par l'intermédiaire d'une réaction chimique, l'acide formique peut réduire directement des oxydes à la surface de l'or [189]. Aussi, il a été prouvé que la réaction chimique de réduction des oxydes est dominante à des vitesses de variation de potentiel très faibles ou lorsque cette vitesse est supérieure à 100 mV.s^{-1} [189]. Il est alors important de choisir une vitesse de potentiel qui ne favorise pas cette réaction. Dans ce travail, 20 mVs^{-1} semble être convenable montré dans les paragraphes suivants.

VII.1.2.Cas des nanobâtonnets d'or

- L'électrode de AuNBs-A

La Figure VII.2 montre le voltammogramme d'une électrode de AuNBs-A dans les mêmes conditions que précédemment. Le voltammogramme est similaire à celui obtenu pour une électrode polycristallin d'or avec des densités de courant d'oxydation similaire.

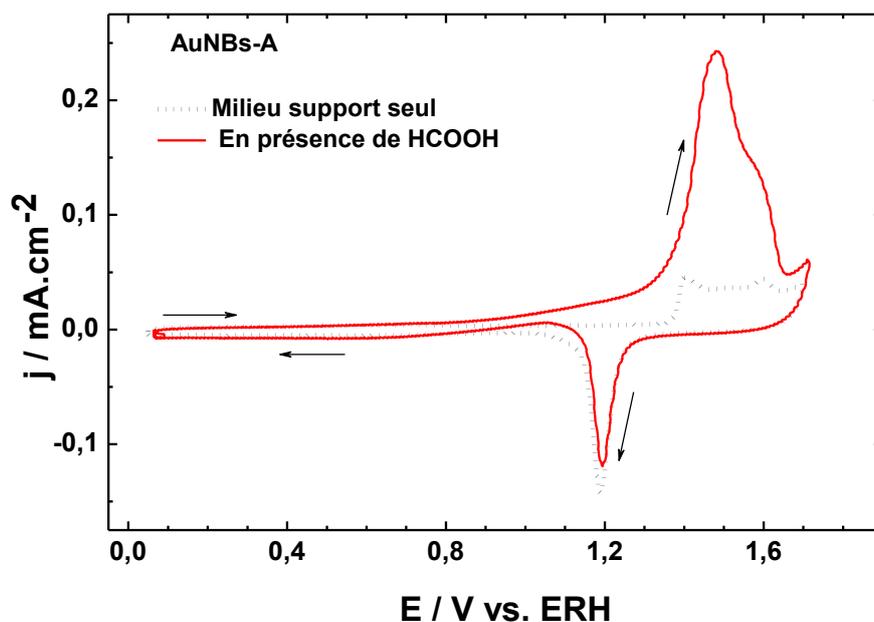


Figure VII.2 : Voltammogrammes d'une électrode de nanobâtonnet AuNBs-A en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et en présence de HCOOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lors de la variation négative de potentiel, le pic de réduction des oxydes présente une faible densité de courant comparé à celui obtenu en milieu support seul. Un faible courant d'oxydation peut être visible vers $1,0 \text{ V}$ vs ERH.

- Effet de rapport d'aspect des nanobâtonnets

La Figure VII.3 présente la superposition des voltammogrammes des trois nanobâtonnets d'or dans les mêmes conditions que celles mentionnées ci-dessus.

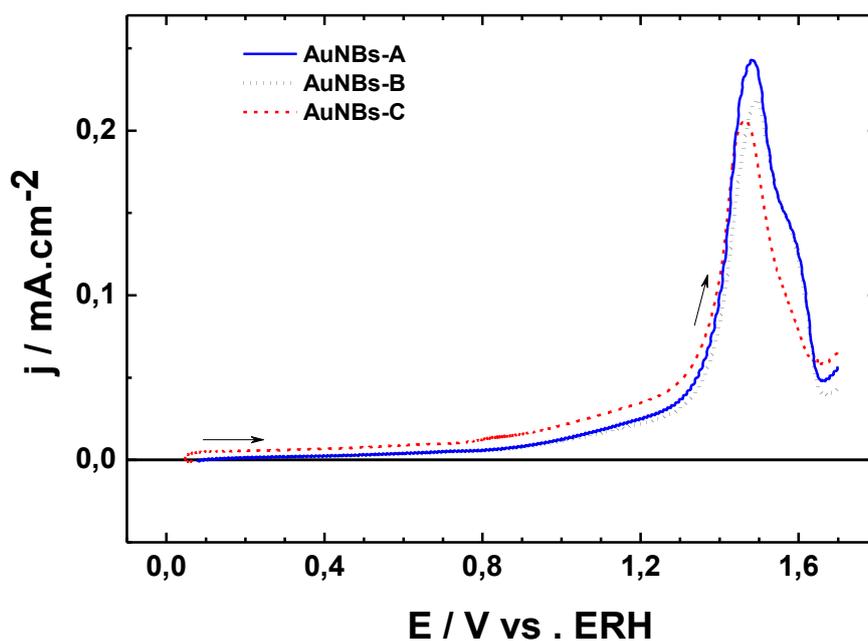


Figure VII.3 : Voltammogrammes des trois électrodes de AuNBs en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ en présence de HCOOH 0,1 mol L⁻¹, enregistrés à 20 mV.s⁻¹ et à 25 °C.

Les densités de courant d'oxydation sont du même ordre de grandeur avec une valeur légèrement supérieure pour l'électrode AuNBs-A. Cela est sans doute lié à la présence des facettes (100) supplémentaires que possèdent ces nanobâtonnets comme il a été montré dans les chapitres précédents. Aucun effet significatif du rapport d'aspect n'a pu être observé.

VII.1.3. Cas de l'électrode de nanosphères d'or

- L'électrode AuNSs-st

La Figure VII.4 présente le voltammogramme d'une électrode de AuNSs-st en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ en présence de HCOOH 0,1 mol L⁻¹. Celui-ci est similaire au voltammogramme de l'électrode polycristallin d'or. Le comportement de cette électrode est aussi le même que pour les électrodes étudiées plus haut.

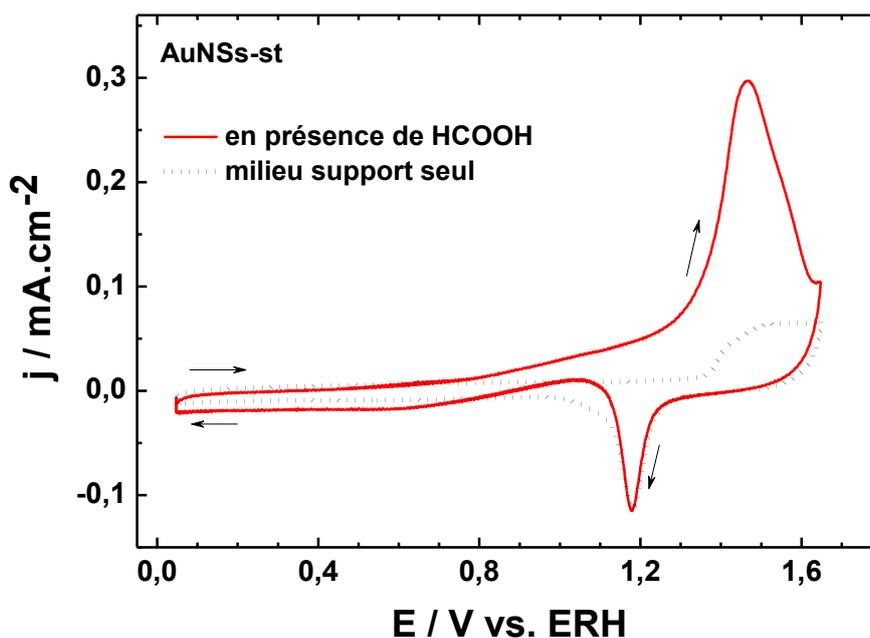


Figure VII.4 : Voltammogrammes d'une électrode de nanosphère d'or (AuNSs-st) en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ en présence de HCOOH 0,1 mol L⁻¹, enregistré à 20 mV.s⁻¹ et à 25 °C.

- Effet de la taille des AuNSs

Bien que le profil des voltammogrammes soit le même, la taille des nanoparticules peuvent influencer leur activité. En effet, la superposition des voltammogrammes des trois AuNSs révèle que les nanoparticules de petite taille ont une meilleure activité comparée à celles des plus grandes (Figure VII.5). En effet, les AuNSs-st sont de très petites tailles (4,2 nm). L'activité de ces nanoparticules pourrait être liée à la réactivité des électrons de surface (l'effet électronique important).

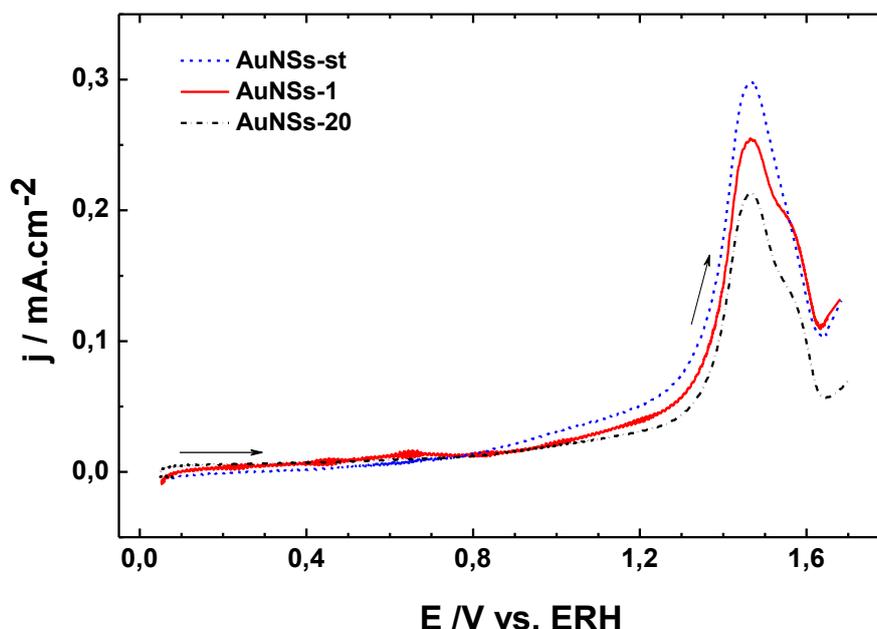


Figure VII.5 : Voltammogrammes des électrodes des nanosphères en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de HCOOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enregistrés à 20 mV.s^{-1} et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

VII.1.4. Cas d'une électrode des nanopolyèdres d'or

Ces particules présentent en majorité des facettes (111) et (110). Il a été montré dans la littérature que ces facettes sont moins actives pour à l'oxydation de de l'acide formique. En effet la figure montre le voltammogramme d'une électrode de AuNPoly dans les mêmes conditions que celles de l'or polycristallin. Ce voltammogramme est similaire à celui de l'électrode d'or polycristallin mais avec des densités de courant plus faibles. Ces faibles courants confirment la présence des facettes (111) et (110).

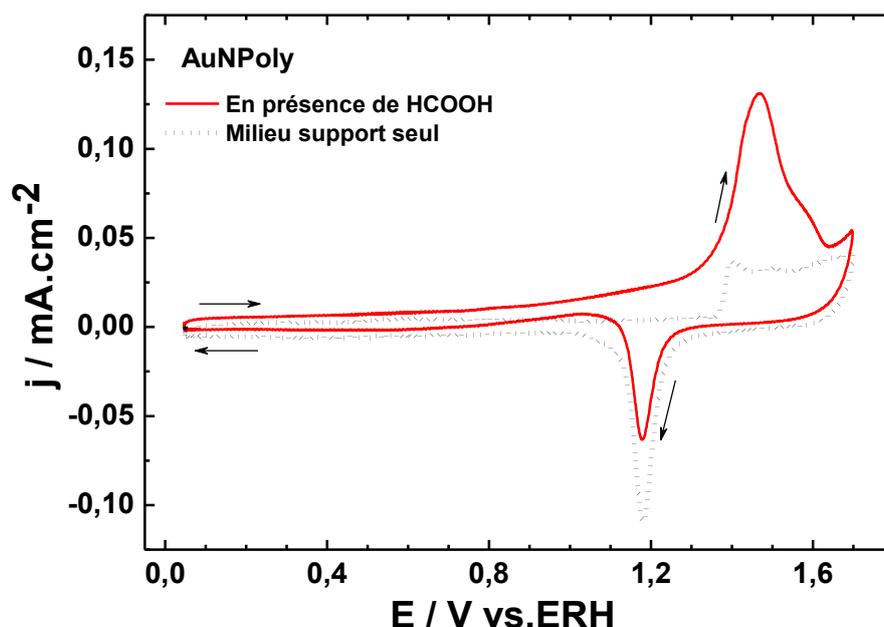


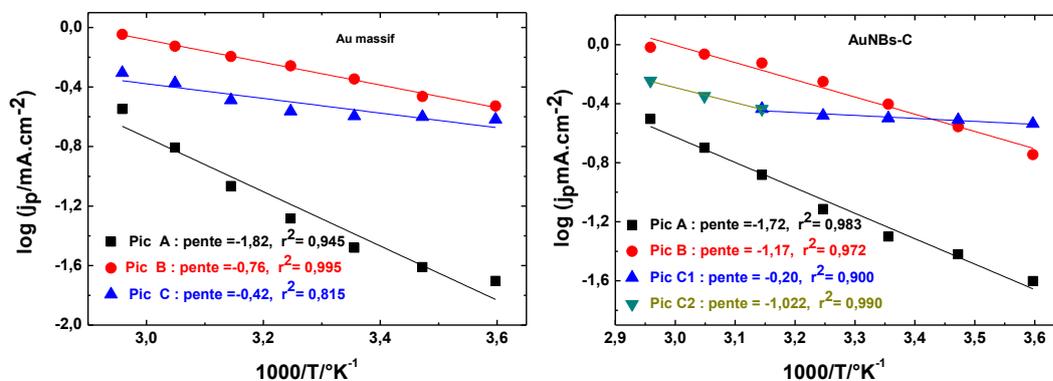
Figure VII.6 : Voltammogramme d'une électrode de AuNPoly en milieu H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de HCOOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, enregistré à 20 mV.s^{-1} et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

VII.2. Effet de la température

Cette étude a été réalisée à des températures variant de 5 à $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Tout comme dans le cas de la molécule de glucose (chapitre précédent) les maxima des densités de courant du pic d'oxydation augmentent avec la température et se décalent vers les potentiels plus faibles. Les pics d'oxydation de l'acide formique sont bien définis à $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de l'acide formique a été évaluée à partir de la loi d'Arrhenius pour trois valeurs de potentiel ($1,1 \text{ V}$, $1,45 \text{ V}$ et $1,55 \text{ V}$).

La courbe $\log(j) = f(1/T)$ représentée sur la Figure VII.7 donne une ou deux droites suivant les électrodes et le domaine des températures.



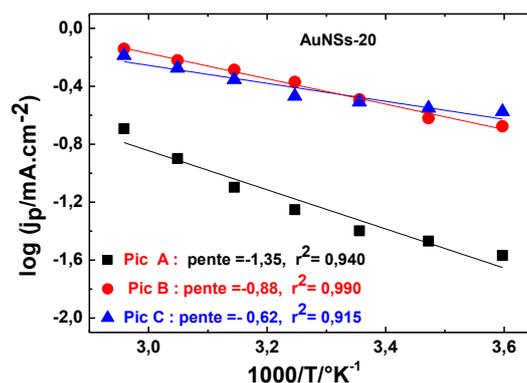


Figure VII.7 : Courbes $\log j_p = f(1/T)$

Les valeurs calculées des énergies apparentes d'activation à partir des droites d'Arrhenius sont consignées dans le tableau VII.1

Catalyseurs		Energies d'activation (kJ.mol ⁻¹)		
		Au massif	AuNBs-B	AuNSs-20
Potentiel (V)				
1,1		34,8	32,9	25,8
1,45		14,5	22,4	16,8
1,55		8,0	3,8 (C1) et 19,5 (C2)	11,9
β		0,7	0,3	0,5

Tableau VII.1 : Valeurs des énergies d'activation en fonction du potentiel des pics d'oxydation.

Les valeurs de l'enthalpie apparente d'activation sont très faibles. Ces valeurs varient de 4 et 35 kJ mol⁻¹ indiquant que l'oxydation de l'acide formique à la surface AuNPs est une réaction contrôlée de par la diffusion [189]. De plus, l'énergie d'activation apparente E_a diminue lorsque le potentiel augmente. Ainsi, le calcul du coefficient de transfert β , soit est possible à partir de l'équation :

$$\beta = F^{-1} \frac{\partial(\Delta E_a)}{\partial E_{c,pH}}$$

Les valeurs de β sont faibles pour les AuNPs que pour l'or polycristallin. Ce qui indique que E_a varie très peu avec le potentiel pour ces électrodes. Pour l'oxydation de l'acide formique sur l'or, il a été montré que le processus faradique varie en fonction du logarithme de la vitesse de variation de potentiel [326-328]. L'étude de l'effet de la vitesse de variation de potentiel est capitale dans la détermination du mécanisme de la réaction.

VII.3. Effet de la vitesse variation de potentiel

L'étude de l'influence de la vitesse de variation de potentiel a été réalisée entre 5 et 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figure VII.8 montre les différentes courbes $\log j_{\max} = f(\log v)$ pour toutes les électrodes étudiées ci-dessus à différentes vitesses de 5 à 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

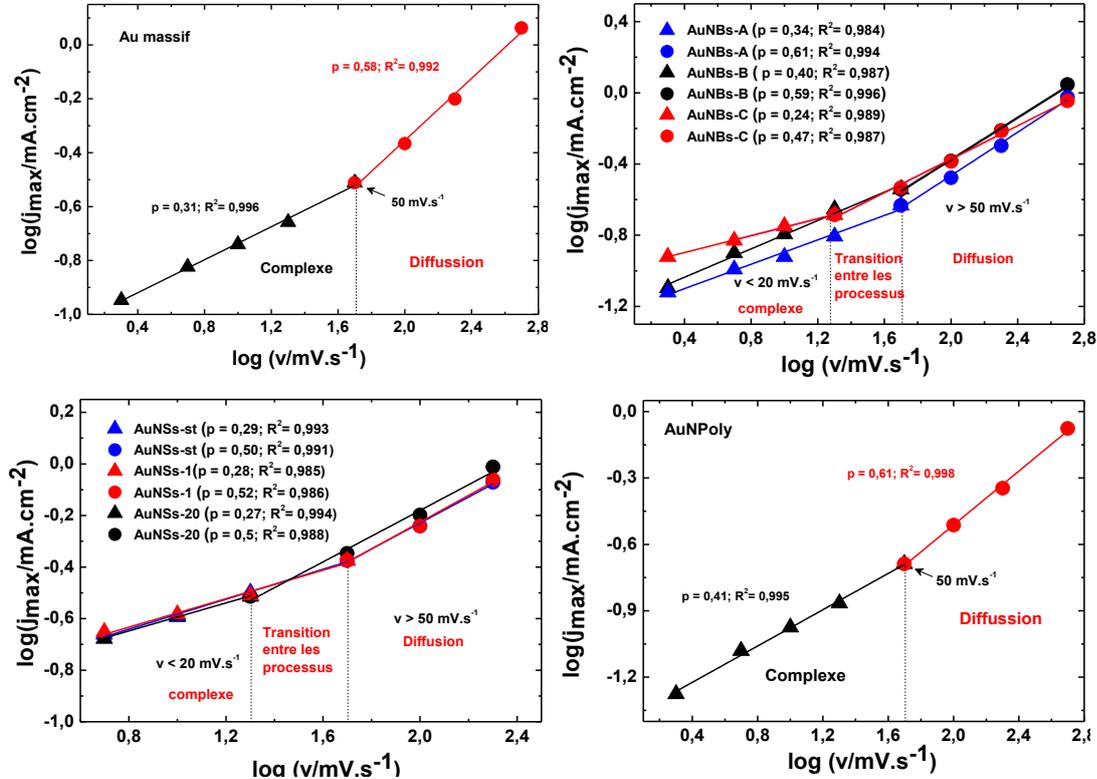


Figure VII.8 : courbes $\log(j_{\max}) = f(\log v)$ pour toutes les électrodes de nanoparticules d'or

Il est observé que les tracés de $\log(j_{\max}) = f(\log v)$ présentent tous deux pentes :

- Cas de l'or polycristallin : Une pente de valeur inférieure à 0,5 lorsque la vitesse de variation de potentiel inférieure ou égale à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et une seconde de valeur égale à 0,5 pour les vitesse de variation de potentiel supérieure ou égale à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La réaction d'oxydation de l'acide formique serait gouvernée par la diffusion pour des valeurs de vitesse de variation de potentiel supérieure à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et complexe pour des vitesses plus faibles.
- Dans le cas des AuNBs, la transition entre les deux processus se fait entre $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour les AuNBs-C, la transition a lieu à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que pour le AuNBs-A et AuNBs-B, la transition a lieu à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Pour les AuNSs-20, la transition a lieu à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour AuNSs-st et AuNSs-1.

- Dans le cas de polyèdres la réaction est limitée par la diffusion lorsque la vitesse est supérieure à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et elle est complexe pour des vitesses plus faibles.

Le comportement observé pour les différentes électrodes serait probablement liés à la structure cristallographique des AuNPs.

VII.4. Conclusion

L'oxydation de l'acide formique a été réalisée sur des électrodes de AuNPs. La réaction d'électrooxydation commence vers $0,7 \text{ V}$ vs ERH et le pic principal d'oxydation se situe vers $1,45 \text{ V}$ vs ERH. La réaction est peu sensible à la structure et à la taille des nanoparticules d'or. Le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'acide formique est complexe ou limité par la diffusion en fonction de la vitesse de variation de potentiel. La transition entre ces deux processus a lieu entre 20 et $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conclusion générale

Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont de plus en plus citées dans une variété illimitée d'applications à cause de leurs propriétés optiques exceptionnelles issues en partie de leur densité électronique de surface. Ces propriétés dépendent surtout de la taille et de la forme des nanoparticules. Par conséquent, l'objectif de cette thèse est de comprendre l'effet de la taille, de la structure et de la morphologie sur l'activité électrochimique de ces nanoparticules utilisées comme matériau d'électrode. Ainsi, les nanoparticules de taille et de forme contrôlée ont été synthétisées par des méthodes colloïdales dont deux nouvelles développées au cours de cette thèse. Les nanoparticules sphériques ont été obtenues par les méthodes des germes et de Slot. En vieillissant, ces nanoparticules s'agglomèrent en solution malgré la présence d'un tensio-actif. Les particules issues de ces synthèses sont aussi petites que 4 nm. L'obtention des germes est la première étape d'une des méthodes de synthèse des nanobâtonnets. Trois méthodes dont la méthode des germes ont été utilisées pour la fabrication des nanobâtonnets. Les travaux de cette thèse ont montré que des nanobâtonnets peuvent être obtenus en ajoutant directement le borohydrure de sodium à la solution de croissance. Ainsi, la longueur et le rendement de la forme des AuNBs peuvent être contrôlés en ajustant la quantité de borohydrure de sodium. Des AuNBs avec un rapport d'aspect de 2,5 ont été obtenus avec un volume de 5 μL de NaBH_4 10^{-2} mol.L^{-1} . La méthode des germes permet d'avoir des nanobâtonnets ayant un rapport d'aspect de 3,3 tandis que la méthode en une seule étape donne des particules plus longues avec un rapport d'aspect de 5. La croissance des nanoparticules à forme nécessite la présence d'un tensio-actif ainsi qu'un agent de forme. Le présent travail a montré le rôle important de l'ion Ag(I) sans lequel les nanobâtonnets ne peuvent être obtenus avec un bon rendement. Les nanocubes sont fabriqués en présence de l'ion Cu(II) . Leur synthèse avec un rendement élevé n'est assez reproductible que pour des particules de grande taille. La présence des ions Ag(I) et Cu(II) dans la solution de croissance a permis de synthétiser les nanoparticules de forme polyédrique.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible des solutions colloïdales présente toutes les composantes de résonance de plasmon de surface en fonction de la forme des particules. Ainsi deux composantes ont pu être observées pour les nanobâtonnets dont la composante longitudinale caractéristique de l'anisotropie de forme.

Les échantillons de AuNPs purifiés présentent une grande stabilité dans l'eau comme l'ont prouvé les mesures du potentiel zêta. Les AuNSs sont les plus stables du fait de leur

forme et de leurs petites tailles. La présence de CTAB et d'acide tannique influencent le potentiel zêta des solutions colloïdales qui les contiennent.

L'observation des nanomatériaux synthétisés par microscopie électronique en transmission montre les différentes formes espérées avec des structures cristallines de surface bien définies. Une distribution de taille assez étroite a pu être obtenue pour toutes les formes de particules.

Les interactions entre les AuNPs et leur milieu réactionnel ont été étudiées à travers la voltammétrie cyclique (VC). Il a été démontré que la formation des oxydes de surface dépend fortement de la structure, de la taille et de la forme des AuNPs. Il a été observé pour les nanoparticules sphériques que lorsque la taille de la particule est petite, les pics d'oxydation de la surface ne sont pas bien définis. De plus, la réaction de dégagement d'oxygène a lieu à bas potentiel sur ces électrodes. Ceci confirme la forte affinité des nanoparticules de petites tailles avec l'oxygène. En revanche lorsque la taille des AuNPs augmente les domaines cristallins évoluent et le comportement du matériau d'électrode tend vers celui de l'or massif.

Une analyse de la structure de surface des AuNPs a été faite de façon électrochimique par le dépôt sous potentiel de plomb (UPD). Ainsi les formes sphériques synthétisées en présence de l'acide tannique présentent majoritairement des plans (111). Cependant celles obtenues en présence de CTAB présentent initialement des facettes (111) puis après vieillissement montrent la présence des facettes (110) avec des tailles de particules proches de 15 nm. Les AuNBs présentent majoritairement les facettes (111) et (110). Les domaines orientés (100) ont été également observés sur les AuNBs-A. Les nanoparticules cubiques tronquées (cuboïdes) montrent des orientations cristallographiques (100) et (110). Les facettes (111) ont été majoritairement observées sur les AuNPoly. Les résultats obtenus ont permis non seulement de confirmer les observations de la microscopie haute résolution mais aussi de quantifier les proportions des facettes cristallographiques révélées. Cette étude a permis de montrer que le CTAB a une plus grande affinité avec les facettes (100) que pour les autres facettes des nanobâtonnets. D'autre part, la polarisation anodique des électrodes de AuNBs-A a conduit à la formation de fines couches d'oxydes de surface sur les nanobâtonnets d'or. L'épaisseur de ces films d'oxyde a été évaluée en fonction de la densité de charge, q_{ox} , en fonction de leurs profils de voltammétrie cyclique. L'étude a montré que deux étapes caractérisent la croissance de l'oxyde alors que leur réduction n'en implique qu'une ou quatre selon la valeur du potentiel supérieur fixé. La valeur de la charge correspondant à la formation de l'oxyde augmente avec les valeurs de potentiel de polarisation, E_p , et/ou du temps de

polarisation, t_p . De plus, la position du pic de réduction des oxydes se décale vers les valeurs de potentiel plus faibles. Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, la densité de charge des oxydes, q_{ox} varie de 0,04 à 560 $mC.cm^{-2}$. Les investigations sur l'oxydation de l'acide formique sur ces nanomatériaux d'or montrent que cette réaction est très peu sensible à leur taille et à leur structure cristalline. Dans le cas de l'oxydation de la molécule de glucose, la réaction est sensible à la taille, à la forme et à la structure des AuNPs. Le processus d'oxydation commence dès 0,3 V sur les AuNBs et les AuNPoly mais avec des densités de courant beaucoup faible que celles enregistrées pour les nanosphères. Les AuNBs-A sont les plus actifs à cause de la présence des facettes (100) favorables à cette réaction. Cependant la forte activité des AuNSs-st et AuNSs-1 serait liée à un effet électronique induit par leur petite taille. Les réactions d'oxydation sont complexes pour tous les matériaux. En ce qui concerne les produits obtenus, l'analyse par spectroscopie infrarouge a mis en évidence la formation de la δ -gluconolactone comme principal intermédiaire de réaction. Une bande a été observée vers 1307 cm^{-1} qui est caractéristique des acides carboxyliques et dérivés. Toutefois, le composé correspondant n'a pas pu être identifié. Par conséquent, des analyses par chromatographie semblent nécessaires pour identifier la nature de ce produit.

Les résultats obtenus au cours de thèse ouvrent d'énormes perspectives en termes d'étude d'interactions entre les AuNPs et toute molécule organique. Ainsi, il serait très utile de coupler la technique électrochimique et une technique spectroscopique telle que la diffusion Raman exaltée en surface (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS en anglais). En effet les AuNPs exhibent des propriétés optiques inattendues à cause de leur taille et de leur forme qui engendrent des phénomènes de résonance plasmonique. Le SERS peut alors être utilisé pour comprendre les phénomènes de surface notamment les processus de transfert de charge entre à l'interface surface-molécule. En amplifiant le signal électromagnétique dû à la résonance plasmon de surface de l'or qui est située dans le domaine du visible, le SERS couplé à l'électrochimie permettra de corréler les propriétés optiques des AuNPs à leurs activités électrocatalytiques.

Aussi, les applications des AuNPs synthétisées en biotechnologie peuvent être envisagées. En effet, grâce à une collaboration entre notre équipe et avec M. Bertrand, Maître de conférences à l'IC2MP, j'ai été impliqué dans un projet de fonctionnalisation des AuNPs avec des molécules thérapeutiques. Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants. La possibilité de préparer les AuNPs dans de l'eau lourde (D_2O) et/ou directement en présence de

la molécule thérapeutique permet d'envisager plusieurs applications dans le domaine biologique.

Résumé

Les propriétés inattendues des nanoparticules d'or font que le contrôle de leur taille, de leur forme et/ou de leur morphologie devient essentiel pour une application ciblée. Des formes variées de nanoparticules en solution colloïdale ont été synthétisées. L'analyse de ces solutions par spectroscopie UV-Visible montre que les nanoparticules anisotropes ont deux bandes plasmoniques. Aussi, le potentiel zêta mesuré révèle que les solutions sont stables dans les conditions d'étude. La caractérisation par la microscopie électronique en transmission a permis d'observer que leur surface présente différentes orientations cristallographiques. Le dépôt sous potentiel du plomb par voltammétrie cyclique a révélé les sites cristallographiques à la surface de ces nanomatériaux. Ces matériaux présentent des proportions de surface orientée (111), (110) et (100) et de défauts cristallins en accord avec les résultats de microscopie. L'étude électrochimique dans l'électrolyte support montre que la formation des oxydes sur ces nanomatériaux dépend de leur structure. La cinétique de croissance des couches d'oxyde sur les nanobâtonnets d'or dépend fortement du potentiel, du temps de polarisation et de la température. Des différentes formes structurales des nanomatériaux d'or synthétisés et en présence de molécules modèles telles que le glucose et l'acide formique, les nanosphères présentent l'activité la plus forte pour l'oxydation du glucose ; tous les nanomatériaux sont moins actifs pour l'oxydation de l'acide formique. Les analyses par FTIR in situ mettent en évidence la gluconolactone comme intermédiaire de cette réaction et la forte influence de la structure de surface.

Mots clés : Nanoparticules d'or, taille, forme, structure de surface, dépôt en sous potentiel (upd), croissance des oxydes, glucose, acide formique, oxydation, électrocatalyse.

Title: Electrochemical studies of gold nanoparticles: structure / activity correlation

Abstract

Due to the unusual properties of gold nanoparticles, the control of their size, their shape and /or their morphology for a well-targeted application becomes essential. Various shape controlled particles in colloidal solutions were synthesized. The analysis of such solution by UV-visible spectroscopy shows that the anisotropic particles exhibit two surface plasmon resonance bands. In addition, the zeta potential measurements reveal that such solutions are stable in the experimental conditions. It is clearly observed by the transmission electron microscopy characterization of these nanomaterials that their surface has different crystallographic orientations. The under potential deposition (upd) of lead by cyclic voltammetry revealed the surface crystallographic sites which present different ratio of orientated surface (111), (110), (100) and defaults confirming the microscopy results. The cyclic voltammetry in supporting electrolyte shows that the oxides formation on these nanomaterials depends strongly on their structure. On gold nanorods, an extensive study of the kinetic of the oxide layers growth shows that this process is affected by the polarization potential and time as well as temperature. The nanospheres exhibited high activity toward the glucose oxidation, while all the synthesized nanomaterials presented low activity toward the formic acid oxidation. Gluconolactone appears as the main intermediate species during the oxidation of glucose which is a surface structure dependent process.

Keywords: Gold nanoparticles, size, shape, surface structure, under potential deposition (upd), oxides growth, glucose, formic acid, oxidation, electrocatalysis

References

- [1] W.I. Choi, A. Sahu, Y.H. Kim, G. Tae, *Annals of Biomedical Engineering* 40 (2012) 534.
- [2] A.M. Alkilany, L.B. Thompson, S.P. Boulos, P.N. Sisco, C.J. Murphy, *Advanced Drug Delivery Reviews* 64 (2012) 190.
- [3] X. Huang, M.A. El-Sayed, *Journal of Advanced Research* 1 (2010) 13.
- [4] X.H. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, M.A. El-Sayed, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 2115.
- [5] M. Haruta, *Nature* 437 (2005) 1098.
- [6] D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Catalysis* 177 (1998) 1.
- [7] M. Haruta, *Catalysis Today* 36 (1997) 153.
- [8] B. Hammer, J.K. Nørskov, in: H.K. Bruce C. Gates (Ed.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2000, p. 71.
- [9] B. Hvolbæk, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Nano Today* 2 (2007) 14.
- [10] R.R. Adzic, M.W. Hsiao, E.B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 260 (1989) 475.
- [11] M.W. Hsiao, R.R. Adžić, E.B. Yeager, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996) 759.
- [12] J. Wang, J. Gong, Y. Xiong, J. Yang, Y. Gao, Y. Liu, X. Lu, Z. Tang, *Chemical Communications* 47 (2011) 6894.
- [13] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* 104 (2004) 293.
- [14] F.E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q.A. Pankhurst, K.P. Martinek, *Nature* 407 (2000) 691.
- [15] D.J. Barber, I.C. Freestone, *Archaeometry* 32 (1990) 33.
- [16] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bull* 40 (2007) 270.
- [17] L.B. Hunt, *Gold Bull* 9 (1976) 134.
- [18] J. Jellinek, *Faraday Discussions* 138 (2008) 11.
- [19] D. Thompson, *Gold Bull* 40 (2007) 267.
- [20] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857) 145.
- [21] J.C.M. Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* 203 (1904) 385.
- [22] G. Mie, *Annalen der Physik* 330 (1908) 377.
- [23] M.A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* 34 (2001) 257.
- [24] C.J. Murphy, T.K. Sau, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, T. Li, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 13857.
- [25] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1870.
- [26] A. Alekseeva, V. Bogatyrev, B. Khlebtsov, A. Mel'nikov, L. Dykman, N. Khlebtsov, *Colloid Journal* 68 (2006) 661.
- [27] X.C. Jiang, M.P. Pileni, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 295 (2007) 228.
- [28] S. Eustis, M.A. El-Sayed, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 1.
- [29] P. Jain, X. Huang, I. El-Sayed, M. El-Sayed, *Plasmonics* 2 (2007) 107.
- [30] J.H. Song, F. Kim, D. Kim, P. Yang, *Chemistry – A European Journal* 11 (2005) 910.
- [31] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 668.
- [32] S. Link, M.A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 8410.
- [33] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 3073.
- [34] S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 1165.
- [35] S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *Chemical Physics Letters* 315 (1999) 12.

- [36] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chemical Reviews* 105 (2005) 1025.
- [37] M.A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* 37 (2004) 326.
- [38] C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, p. 1.
- [39] V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 65 (2009) 1.
- [40] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, *Reports on Progress in Physics* 70 (2007) 1.
- [41] C. Kittel, *Physique de l'état solide* in Dunod (Ed.), Paris, 1998.
- [42] *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (2007) 53.
- [43] S.A. Maier, *Book* (2007) 1.
- [44] M.H. Rashid, R.R. Bhattacharjee, T.K. Mandal, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 9684.
- [45] M.B. Jérémy, *Université de Lyon* (2012).
- [46] P.B. Johnson, R.W. Christy, *Physical Review B* 6 (1972) 4370.
- [47] S. Link, M.A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4212.
- [48] R. Gans, *Annalen der Physik* 342 (1912) 881.
- [49] S. Link, M.A. El-Sayed, M.B. Mohamed, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10531.
- [50] A. Brioude, X.C. Jiang, M.P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 13138.
- [51] K. Park, *School of Polymer, Textile and Fiber Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta* (2006).
- [52] J.E. Millstone, S.J. Hurst, G.S. Métraux, J.I. Cutler, C.A. Mirkin, *Small* 5 (2009) 646.
- [53] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F.J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nano Letters* 10 (2010) 902.
- [54] L.M. Liz-Marzan, *Langmuir* 22 (2006) 32.
- [55] M. Chanana, M. Liz-Marzán Luis, *Coating matters: the influence of coating materials on the optical properties of gold nanoparticles*, *Nanophotonics*, 2012, p. 199.
- [56] M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, *Gold Bull* 41 (2008) 195.
- [57] K.H. Su, Q.H. Wei, X. Zhang, J.J. Mock, D.R. Smith, S. Schultz, *Nano Letters* 3 (2003) 1087.
- [58] M. Haruta, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 3.
- [59] B. Hammer, J.K. Nørskov, *Nature* 376 (1995) 238.
- [60] J. Rossmeisl, Z.W. Qu, H. Zhu, G.J. Kroes, J.K. Nørskov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 607 (2007) 83.
- [61] N.M. Marković, P.N. Ross Jr, *Surface Science Reports* 45 (2002) 117.
- [62] B.B. Blizanac, M. Arenz, P.N. Ross, N.M. Marković, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 10130.
- [63] B.B. Blizanac, C.A. Lucas, M.E. Gallagher, M. Arenz, P.N. Ross, N.M. Marković, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2003) 625.
- [64] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 2897.
- [65] Y. Niu, L.K. Yeung, R.M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 6840.
- [66] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102.
- [67] K. Kinoshita, in: J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer US, 1982, p. 557.
- [68] B.R. Cuenya, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3127.
- [69] X.Y. Liu, M.H. Liu, Y.C. Luo, C.Y. Mou, S.D. Lin, H.K. Cheng, J.M. Chen, J.F. Lee, T.S. Lin, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 10251.
- [70] K.J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 12142.
- [71] R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray, *Langmuir* 25 (2009) 13840.
- [72] X.C. Jiang, A. Brioude, M.P. Pileni, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 277 (2006) 201.

- [73] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, H. Kusuda, A. Kubo, Y. Kuwahara, I. Taniguchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 590 (2006) 37.
- [74] X. Huang, S. Neretina, M.A. El-Sayed, *Advanced Materials* 21 (2009) 4880.
- [75] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14078.
- [76] G.A. Justin, Y. Zhang, S. Mingui, R. Sclabassi, *Biofuel cells: a possible power source for implantable electronic devices*, Engineering in Medicine and Biology Society, 2004. IEMBS '04. 26th Annual International Conference of the IEEE, 2004, p. 4096.
- [77] P.V. Baptista, G. Doria, P. Quaresma, M. Cavadas, C.S. Neves, I. Gomes, P. Eaton, E. Pereira, R. Franco, in: V. Antonio (Ed.), *Progress in Molecular Biology and Translational Science*, Academic Press, 2011, p. 427.
- [78] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chemical Reviews* 104 (2003) 293.
- [79] M. Lahmani, P. Houdy, C. Bréchnignac, *Les nanosciences: Volume 2 : Nanomatériaux et nanochimie*, Belin, 2012.
- [80] K. Kinoshita, *Small-Particle Effects and Structural Considerations for Electrocatalysis*, Modern Aspects of Electrochemistry, Plenum Press, 1982.
- [81] N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashū, *Superfine Particle Technology*, Springer London, 1992, p. 21.
- [82] Z.L. Wang, *Particle & Particle Systems Characterization* 18 (2000) 406.
- [83] S. Brimaud, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, Université de Poitiers, 2008.
- [84] C.R. Henry, *Progress in Surface Science* 80 (2005) 92.
- [85] S.C. Ganguly, *Polymer International* 54 (2005) 616.
- [86] F. Baletto, R. Ferrando, *Reviews of Modern Physics* 77 (2005) 371.
- [87] H. Song, F. Kim, S. Connor, G.A. Somorjai, P. Yang, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2004) 188.
- [88] M. Boudart, *Chemical Reviews* 95 (1995) 661.
- [89] M. Boudart, in: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1969, p. 153.
- [90] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, 1992.
- [91] J.M. Petroski, Z.L. Wang, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 3316.
- [92] J. Sun, M. Guan, T. Shang, C. Gao, Z. Xu, J. Zhu, *Crystal Growth & Design* 8 (2008) 906.
- [93] Z.L. Wang, R.P. Gao, B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 5417.
- [94] H.S. Taylor, *The Journal of Physical Chemistry* 30 (1925) 145.
- [95] W.H. Manogue, J.R. Katzer, *Journal of Catalysis* 32 (1974) 166.
- [96] C.-J. Huang, Y.-H. Wang, P.-H. Chiu, M.-C. Shih, T.-H. Meen, *Materials Letters* 60 (2006) 1896.
- [97] H.Y. Ma, B.S. Yin, S.Y. Wang, Y.L. Jiao, W. Pan, S.X. Huang, S.H. Chen, F.J. Meng, *Chemphyschem* 5 (2004) 68.
- [98] M.K. Sharma, A.S. Ambolikar, S.K. Aggarwal, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012).
- [99] L.M. Shen, J.L. Yao, R.A. Gu, *Spectroscopy and Spectral Analysis* 25 (2005) 1998.
- [100] S.S. Chang, C.L. Lee, W.C. Lai, C.R.C. Wang, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 215 (1998) U441.
- [101] S.X. Huang, H.Y. Ma, X.K. Zhang, F.F. Yong, X.L. Feng, W. Pan, X.N. Wang, Y. Wang, S.H. Chen, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 19823.
- [102] Y.Y. Yu, S.S. Chang, C.L. Lee, C.R.C. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 6661.
- [103] M.T. Reetz, W. Helbig, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 7401.
- [104] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 5114.
- [105] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 12589.
- [106] S. Dadras, P. Jafarkhani, M.J. Torkamany, J. Sabbaghzadeh, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 025405.

- [107] A.V. Kabashin, M. Meunier, *Journal of Physics: Conference Series* 59 (2007) 354.
- [108] A.V. Kabashin, M. Meunier, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 7941.
- [109] A.V. Kabashin, P. Delaporte, A. Pereira, D. Grojo, R. Torres, T. Sarnet, M. Sentis, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 454.
- [110] A.V. Kabashin, M. Meunier, C. Kingston, J.H.T. Luong, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 4527.
- [111] F. Mafune, J.-y. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H. Sawabe, *J. Phys. Chem. B.* 105(22) (2001) 5114.
- [112] V. Amendola, G.A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 23125.
- [113] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 7232.
- [114] D. Riabinina, J. Zhang, M. Chaker, J. Margot, D. Ma, *Size Control of Gold Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquid Media*, 2012.
- [115] J.W. Slot, H.J. Geuze *Eur J Cell Biol.* (1985) 38.
- [116] C.J. Orendorff, L. Gearheart, N.R. Jana, C.J. Murphy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 165.
- [117] C.J. Murphy, A.M. Gole, S.E. Hunyadi, J.W. Stone, P.N. Sisco, A. Alkilany, B.E. Kinard, P. Hankins, *Chemical Communications* (2008) 544.
- [118] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* 11 (1951) 55.
- [119] G. Frens, *Kolloid-Z.u.Z.Polymere* 250 (1972) 736.
- [120] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 801.
- [121] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* 7 (1994) 801.
- [122] M.N. Martin, J.I. Basham, P. Chando, S.-K. Eah, *Langmuir* 26 (2010) 7410.
- [123] A. Habrioux, S. Hebié, T. Napporn, J. Rousseau, K. Servat, K.B. Kokoh, *Electrocatal* 2 (2011) 279.
- [124] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J.M. Léger, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7157.
- [125] W. Abidi, H. Remita, *Recent Patents on Engineering* 4 (2010) 170.
- [126] S. Remita, G. Picq, J. Khatouri, M. Mostafavi, *Radiation Physics and Chemistry* 54 (1999) 463.
- [127] T. Redjala, H. Remita, G. Apostolescu, M. Mostafavi, C. Thomazeau, D. Uzio, *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* 61 (2006) 789.
- [128] T. Redjala, G. Apostolecu, P. Beaunier, M. Mostafavi, A. Etcheberry, D. Uzio, C. Thomazeau, H. Remita, *New Journal of Chemistry* 32 (2008) 1403.
- [129] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, a. Marie-Odile Delcourt, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 1239.
- [130] J. Attia, S. Remita, S. Jonic, E. Lacaze, M.C. Faure, E. Larquet, A. Goldmann, *Langmuir* 23 (2007) 9523.
- [131] J. Belloni, J. Amblard, M.O. Delcourt, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 91 (1994) 351.
- [132] J. Belloni, H. Remita, 2008.
- [133] J.L. Marignier, J. Belloni, M.O. Delcourt, J.P. Chevalier, *Nature* 317 (1985) 344.
- [134] J. Belloni, *Catalysis Today* 113 (2006) 141.
- [135] W. Abidi, *Nanoparticules métalliques induites par radiolyse: confinement et auto-assemblage*, 2010.
- [136] W. Abidi, B. Pansu, R. Krishnaswamy, P. Beaunier, H. Remita, M. Imperor-Clerc, *RSC Advances* 1 (2011) 434.
- [137] W. Zaidi, *These de doctorat, université d' Amiens*, 2013.
- [138] F. Kim, J.H. Song, P. Yang, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 14316.
- [139] P.V. Kamat, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7729.
- [140] S. Link, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 7867.
- [141] M. Mirdamadi-Esfahani, M. Mostafavi, B. Keita, L. Nadjo, P. Kooyman, H. Remita, *Gold Bull* 43 (2010) 49.
- [142] M.P. Pileni, I. Lisiecki, L. Motte, C. Petit, *Res Chem Intermed* 17 (1992) 101.

- [143] H.Q. Li, G.Q. Sun, Y. Gaot, Q. Jiang, Z. Jia, Q. Xin, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 15192.
- [144] M.P. Pileni, I. Lisiecki, L. Motte, C. Petit, J. Cizeron, N. Moumen, P. Lixon, in: P. Lagner, O. Glatter (Eds.), *Trends in Colloid and Interface Science VII*, Steinkopff, 1993, p. 1.
- [145] C. Petit, P. Lixon, M.P. Pileni, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 12974.
- [146] C. Gutierrez-Wing, R. Esparza, C. Vargas-Hernandez, M.E. Fernandez Garcia, M. Jose-Yacamán, *Nanoscale* 4 (2012) 2281.
- [147] M. Anouti, A. Mirghani, J. Jacquemin, L. Timperman, H. Galiano, *Ionics* (2013) 1.
- [148] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 4065.
- [149] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chemical Communications* (2001) 617.
- [150] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 2313.
- [151] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Advanced Materials* 13 (2001) 1389.
- [152] A.R. Tao, S. Habas, P.D. Yang, *Small* 4 (2008) 310.
- [153] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 1.
- [154] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* 72 (1950) 4847.
- [155] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* 4 (2009) 143.
- [156] N. Semagina, L. Kiwi-Minsker, *Catalysis Reviews* 51 (2009) 147.
- [157] T.K. Sau, C.J. Murphy, *Langmuir* 20 (2004) 6414.
- [158] T.K. Sau, C.J. Murphy, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 8648.
- [159] C.J. Murphy, T.K. San, A.M. Gole, C.J. Orendorff, J.X. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi, T. Li, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 13857.
- [160] J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1870.
- [161] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1783.
- [162] P. Alexandridis, *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011) 15.
- [163] B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 1957.
- [164] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 22192.
- [165] J. Pérez-Juste, L.M. Liz-Marzán, S. Carnie, D.Y.C. Chan, P. Mulvaney, *Advanced Functional Materials* 14 (2004) 571.
- [166] C. Tollan, J. Echeberria, R. Marcilla, J. Pomposo, D. Mecerreyes, *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009) 1241.
- [167] S. Kundu, A. Pal, S. Ghosh, S. Nath, S. Panigrahi, S. Praharaaj, S. Basu, T. Pal, *Journal of Nanoparticle Research* 7 (2005) 641.
- [168] C. Lofton, W. Sigmund, *Advanced Functional Materials* 15 (2005) 1197.
- [169] J.X. Gao, C.M. Bender, C.J. Murphy, *Langmuir* 19 (2003) 9065.
- [170] T. Pal, De, N.R. Jana, N. Pradhan, R. Mandal, A. Pal, A.E. Beezer, J.C. Mitchell, *Langmuir* 14 (1998) 4724.
- [171] Z.L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1153.
- [172] C.J. Johnson, E. Dujardin, S.A. Davis, C.J. Murphy, S. Mann, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 1765.
- [173] N.N. Nikolaeva, O.A. Khazova, Y.B. Vasil'ev, *Elektrokhimiya* 19 (1983).
- [174] L. H. Essis-Yei, 1987.
- [175] M.W. Hsiao, R.R. Adzic, E.B. Yeager, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 357.
- [176] F. Largeaud, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 397 (1995) 261.
- [177] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, N.N. Nikolaeva, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 196 (1985) 105.
- [178] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, N.N. Nikolaeva, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 196 (1985) 127.
- [179] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1333.
- [180] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, H. Huser, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1909.
- [181] K.B. Kokoh, N. Alonso-Vante, *J Appl Electrochem* 36 (2006) 147.

- [182] M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 189.
- [183] M. Pasta, F. La Mantia, Y. Cui, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5561.
- [184] M. Pasta, R. Ruffo, E. Falletta, C.M. Mari, C.D. Pina, *Gold Bull* 43 (2010) 57.
- [185] Y. Chen, W. Schuhmann, A.W. Hassel, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 2036.
- [186] S.B.A. Zekerya DURSUN¹, Isao TANIGUCHI², *Turk. J. Chem.* 32 423.
- [187] S.B. Aoun, G.S. Bang, T. Koga, Y. Nonaka, T. Sotomura, I. Taniguchi, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 317.
- [188] A.K. Vijh, B.E. Conway, *Chemical Reviews* 67 (1967) 623.
- [189] S.-I. Cheng, B.-I. Wu, C.-s. Cha, *J. Electroanal. Chem.* 431 (1997) 243.
- [190] J. Xiang, B.-L. Wu, S.-L. Chen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517 (2001) 95.
- [191] J. Jiang, A. Kucernak, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4545.
- [192] D. Lee, H.Y. Jang, S. Hong, S. Park, *Journal of Colloid and Interface Science* 388 (2012) 74.
- [193] G. Crépy, C. Lamy, S. Maximovitch, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 54 (1974) 161.
- [194] G.L. Beltramo, T.E. Shubina, M.T.M. Koper, *ChemPhysChem* 6 (2005) 2597.
- [195] G. Tremiliosi-Filho, L.H. Dall'Antonia, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 422 (1997) 149.
- [196] G. Tremiliosi-Filho, L.H. Dall'Antonia, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 1.
- [197] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 339 (1992) 123.
- [198] Y.E. Sung, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, A. Zolfaghari, S. Blais, G. Jerkiewicz, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1019.
- [199] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, Y.-S. Park, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1451.
- [200] M. Alsabet, M. Grden, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 589 (2006) 120.
- [201] L.H. Dall'Antonia, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 502 (2001) 72.
- [202] F. Villiard, G. Jerkiewicz, *Solid-Liquid Electrochemical Interfaces*, American Chemical Society, 1997, p. 323.
- [203] G. Jerkiewicz, J.J. Borodzinski, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90 (1994) 3669.
- [204] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 43 (1973) 9.
- [205] B.E. Conway, T.C. Liu, *Langmuir* 6 (1990) 268.
- [206] Damjanov.A, T.H.V. Setty, J.O. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society* 113 (1966) 429.
- [207] K.J. Vetter, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 34 (1972) 131.
- [208] B.E. Conway, *Progress in Surface Science* 49 (1995) 331.
- [209] A. Damjanovic, A. Dey, J.O.M. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society* 113 (1966) 739.
- [210] V.I. Birss, A. Damjanovic, *Journal of The Electrochemical Society* 130 (1983) 1688.
- [211] V.I. Birss, A. Damjanovic, P.G. Hudson, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 1621.
- [212] V.I. Birss, A. Damjanovic, *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 113.
- [213] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1051.
- [214] K.J. Vetter, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 34 (1972) 141.
- [215] B.E. Conway, *Theory and principles of electrode processes*, Ronald Press Co., New York, 1965.
- [216] B.E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozłowska, B.V. Tilak, *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990) 8361.
- [217] J.W. Schultze, K.J. Vetter, *Electrochimica Acta* 18 (1973) 889.

- [218] J.W. Schultze, M. Haga, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 104 (1977) 73.
- [219] B.E. Conway, B. Barnett, H. Angersteinkozłowska, B.V. Tilak, *Journal of Chemical Physics* 93 (1990) 8361.
- [220] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, B.E. Conway, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1613.
- [221] K. Juodkazis, J. Juodkazyt, V. Jasulaitien, A. Lukinskas, B. Šebeka, *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 503.
- [222] V.I. Birss, M. Chang, J. Segal, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 355 (1993) 181.
- [223] C. Durand-Gasselin, Université Pierre et Marie Curie (2012).
- [224] P. S, http://omlc.ogi.edu/calc/mie_calc.html.
- [225] Malvern., A technical note from Malvern instruments:.
- [226] J.C.Y. Kah, A. Zubieta, R.A. Saavedra, K. Hamad-Schifferli, *Langmuir* 28 (2012) 8834.
- [227] H. Liu, N. Pierre-Pierre, Q. Huo, *Gold Bull* 45 (2012) 187.
- [228] J.S.K.a.J.C.K. L. H. Bac, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 28 (2011) 117.
- [229] M.O. Finot, G.D. Braybrook, M.T. McDermott, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 466 (1999) 234.
- [230] U. Oesch, J. Janata, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 1237.
- [231] A.N. Kahyaoglu, Université de Poitiers (1981).
- [232] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (2009) 2256.
- [233] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 12651.
- [234] J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 243 (1988) 419.
- [235] S. Hebié, L. Cornu, T.W. Napporn, J. Rousseau, B.K. Kokoh, *The Journal of Physical Chemistry C* (2013) 9872.
- [236] E. Kirowa-Eisner, Y. Bonfil, D. Tzur, E. Gileadi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 552 (2003) 171.
- [237] M. Alvarez-Rizatti, K. Jüttner, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 144 (1983) 351.
- [238] U. Schmidt, S. Vinzelberg, G. Staikov, *Surface Science* 348 (1996) 261.
- [239] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 574 (2004) 185.
- [240] O.A. Oviedo, C.F.A. Negre, M.M. Mariscal, C.G. Sánchez, E.P.M. Leiva, *Electrochemistry Communications* 16 (2012) 1.
- [241] G. Staikov, Wiley-VCH (2007).
- [242] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, p. 263.
- [243] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, p. 41.
- [244] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, p. 1.
- [245] V.C. Ferreira, J. Solla-Gullón, A. Aldaz, F. Silva, L.M. Abrantes, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9568.
- [246] V. Sudha, M. Sangaranarayanan, *Underpotential deposition of metals-Progress and prospects in modelling*, 2005.
- [247] A.J. Motheo, E.R. Gonzalez, G. Tremilliosi, A. Rakotondrainibe, J.M. Leger, B. Beden, C. Lamy, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1998) 31.
- [248] C.M. Sánchez-Sánchez, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J.M. Feliu, E. Herrero, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8252.
- [249] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.R. Melroy, D. Yee, L.B. Sorensen, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 4733.
- [250] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, *J. Power Sources* 182 (2008) 1.
- [251] S. Kerzenmacher, J. Ducrée, R. Zengerle, F. von Stetten, *Journal of Power Sources* 182 (2008) 66.

- [252] F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2175.
- [253] X. Zhang, K.-Y. Chan, J.-K. You, Z.-G. Lin, A.C.C. Tseung, Journal of Electroanalytical Chemistry 430 (1997) 147.
- [254] F. Largeaud, K.B. Kokoh, B. Beden, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 261.
- [255] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, C. Lamy, Electrochim. Acta 37 (1992) 1333.
- [256] K.B. Kokoh, J.M. Léger, B. Beden, H. Huser, C. Lamy, Electrochim. Acta 37 (1992) 1909.
- [257] I.T. Bae, X. Xing, C.C. Liu, E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 284 (1990) 335.
- [258] L.A. Larew, D.C. Johnson, J. Electroanal. Chem. 264 (1989) 131.
- [259] M. Comotti, C.D. Pina, M. Rossi, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 251 (2006) 89.
- [260] C. Jin, I. Taniguchi, Materials Letters 61 (2007) 2365.
- [261] C.C. Jin, I. Taniguchi, Chemical Engineering & Technology 30 (2007) 1298.
- [262] M. Essendoubi, (2007).
- [263] B. Beden, Spectra 2000, 95 (1984) 19.
- [264] B. Beden, Spectra 2000, 95, (1984) 31.
- [265] A. Bewick, K. Kunimatsu, B.S. Pons, J.W. Russell, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 160 (1984) 47.
- [266] D.S. Corrigan, L.W.H. Leung, M.J. Weaver, Analytical Chemistry, 59 (1987) 2252.
- [267] B. Beden, C. Lamy, Spectroelectrochemistry, Theory and Practice, 1988.
- [268] F. Vigier, C. Coutanceau, J.M. Léger, J.L. Dubois, Journal of Power Sources 175 (2008) 82.
- [269] C.J. Murphy, L.B. Thompson, D.J. Chernak, J.A. Yang, S.T. Sivapalan, S.P. Boulos, J. Huang, A.M. Alkilany, P.N. Sisco, Current Opinion in Colloid & Interface Science 16 (2011) 128.
- [270] Z. L. Wang, Wiley, New-York, (2000).
- [271] J. Petroski, M.A. El-Sayed, The Journal of Physical Chemistry A 107 (2003) 8371.
- [272] J.M. Petroski, Z.L. Wang, T.C. Green, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3316.
- [273] P. Mulvaney, Langmuir 12 (1996) 788.
- [274] N.R. Jana, L. Gearheart, S.O. Obare, C.J. Murphy, Langmuir 18 (2002) 922.
- [275] U. Kreibitz, Journal of Physics F: Metal Physics 4 (1974) 999.
- [276] A. Henglein, Langmuir 15 (1999) 6738.
- [277] M. Pavlin, V.B.regar, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 7 (2012) 1389.
- [278] S. Park, N. Sinha, K. Hamad-Schifferli, Langmuir 26 (2010) 13071.
- [279] A. Hamelin, Journal of Electroanalytical Chemistry 407 (1996) 1.
- [280] A. Hamelin, A.M. Martins, Journal of Electroanalytical Chemistry 407 (1996) 13.
- [281] P. Rodriguez, J.M. Feliu, M.T.M. Koper, Electrochemistry Communications 11 (2009) 1105.
- [282] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Electrochimica Acta 52 (2006) 1662.
- [283] L.D. Burke, P.F. Nugent, Gold Bull 30 (1997) 43.
- [284] H.A. Andreas, B.E. Conway, Electrochimica Acta 51 (2006) 6510.
- [285] P. Rodriguez, Y. Kwon, M.T.M. Koper, Nat Chem 4 (2012) 177.
- [286] R.R. Adžić, M. Avramov-Ivić, Journal of Catalysis 101 (1986) 532.
- [287] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, Journal of Electroanalytical Chemistry 382 (1995) 65.
- [288] M.-W. Hsiao, Case Western Reserve University, 1990.
- [289] M.J. Henderson, E. Bitziou, A.R. Hillman, E. Vieil, Journal of The Electrochemical Society 148 (2001) E105.
- [290] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruña, Chemical Reviews 101 (2001) 1897.
- [291] Z.L. Wang, M.B. Mohamed, S. Link, M.A. El-Sayed, Surface Science 440 (1999) L809.
- [292] R.R. Adzic, J. Wang, C.M. Vitus, B.M. Ocko, Surface Science 293 (1993) L876.
- [293] S. Sugita, T. Abe, K. Itaya, J. Phys. Chem. 97 (1993) 8780.
- [294] T.A. Brunt, T. Rayment, S.J. O'Shea, M.E. Welland, Langmuir 12 (1996) 5942.
- [295] Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Yin, S. Obrien, G.F. Neumark, Applied Physics Letters 85 (2004) 3833.
- [296] T. Takagahara, K. Takeda, Physical Review B 46 (1992) 15578.
- [297] S. Huang, S. Banerjee, R.T. Tung, S. Oda, Journal of Applied Physics 94 (2003) 7261.

- [298] F.W. Wise, *Accounts of Chemical Research* 33 (2000) 773.
- [299] B. Delley, E.F. Steigmeier, *Physical Review B* 47 (1993) 1397.
- [300] F. Villiard, G. Jerkiewicz, *Canadian Journal of Chemistry* 75 (1997) 1656.
- [301] G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, B.E. Conway, *Langmuir* 8 (1992) 658.
- [302] G. Jerkiewicz, J.J. Borodzinski, *Langmuir* 9 (1993) 2202.
- [303] B.E. Conway, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 297 (1991) 435.
- [304] G. Jerkiewicz, G. Tremiliosi-Filho, B.E. Conway, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 334 (1992) 359.
- [305] M. Peuckert, *Surface Science* 141 (1984) 500.
- [306] M. Peuckert, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 1315.
- [307] G. Jerkiewicz, A. Wieckowski (Ed.), Marcel Dekker, New York, Chapter 32 (1999) pp. 559.
- [308] G. Jerkiewicz, M. Alsabet, M. Grden, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 625 (2009) 172.
- [309] N. Cabrera, N.F. Mott, *Reports on Progress in Physics* 12 (1949) 163.
- [310] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, K. Tellefsen, B. Barnett, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 1045.
- [311] P.G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G.M. Sheldrick, H. Paulus, *Acta Crystallographica Section B* 35 (1979) 1435.
- [312] F. LARGEAUD, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, **1996**.
- [313] S. Cherevko, C.-H. Chung, *Sensors and Actuators B: Chemical* 142 (2009) 216.
- [314] Pradel Tonda-Mikiela, T. W. Napporn, Cláudia Morais, Karine Servat, Aicheng Chen, B. Kokoh., *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012) H828.
- [315] S.B. Aoun, Z. Dursun, T. Koga, G.S. Bang, T. Sotomura, I. Taniguchi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 567 (2004) 175.
- [316] P. Parpot, K.B. Kokoh, E.M. Belgsir, J.M. Le'Ger, B. Beden, C. Lamy, *J Appl Electrochem* 27 (1997) 25.
- [317] L.H.E. Yei, B. Beden, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 246 (1988) 349.
- [318] A. Damjanovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 355 (1993) 57.
- [319] L.H. Essis-Yei, Université de Poitiers, **1987**.
- [320] B. Beden, I. Çetin, A. Kahyaoglu, D. Takky, C. Lamy, *Journal of Catalysis* 104 (1987) 37.
- [321] B. Beden;, A. Bewick;, K. Kunimatsu;, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 142 (1982) 345.
- [322] B. Beden, F. Largeaud, K.B. Kokoh, C. Lamy, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 701.
- [323] P. Tonda-Mikiela, T.W. Napporn, C. Morais, K. Servat, A. Chen, K.B. Kokoh, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012) H828.
- [324] S. Hebié, K.B. Kokoh, K. Servat, T. Napporn, *Gold Bull* 46 (2013) 311.
- [325] S. Ha, B. Adams, R.I. Masel, *J. Power Sources* 128 (2004) 119.
- [326] J.O. Besenhard, R. Parsons, R.M. Reeves, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 96 (1979) 57.
- [327] G. Crépy, C. Lamy, S. Maximovitch, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 54 (1974) 161.
- [328] A. Cuesta, G. Cabello, F.W. Hartl, M. Escudero-Escribano, C. Vaz-Domínguez, L.A. Kibler, M. Osawa, C. Gutiérrez, *Catal. Today* 202 (2013) 79.