HAL
open science

Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C3N4 / TiO2 pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible

Clément Marchal

To cite this version:

Clément Marchal. Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C3N4 / TiO2 pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF011 . tel-01647626

HAL Id: tel-01647626

https://theses.hal.science/tel-01647626v1

Submitted on 24 Nov 2017

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

ICPEES / CNRS UMR7515

THÈSE

présentée par :

Clément MARCHAL

soutenue le : **03 mars 2017**

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie – Physique des matériaux

Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C_3N_4 / TiO_2 pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER-SPITZER Valérie	Directrice de Recherche, CNRS/Université de Strasbourg UMR-7515

THÈSE co-encadrée par :

Mme CAPS Valérie	Chargé de Recherche, CNRS/Université de Strasbourg UMR-7515
Mr COTTINEAU Thomas	Chargé de Recherche, CNRS/Université de Strasbourg UMR-7515

RAPPORTEURS :

Mr COLBEAU-JUSTIN Christophe	Professeur, LCP/Université Paris Sud UMR-8000
Mr BEAUGER Christian	Chargé de Recherche, PERSEE/Mines-ParisTech

---

EXAMINATEUR :

Mr PUZENAT Eric	Chargé de Recherche, IRCELYON/Université de Lyon UMR-5256

Remerciements

Je tiens tout particulièrement à remercier ma directrice de thèse, Madame **Valérie Keller-Spitzer**, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce sujet de thèse. Son suivi et son sens critique m'ont appris la rigueur scientifique tout en me laissant l'autonomie nécessaire pour mener à bien mes travaux. Je tiens également à la remercier pour son soutien et pour m'avoir permis de valoriser mes travaux au travers des différents congrès et manifestations auxquels j'ai pu participer.

Je tiens également à remercier **Thomas Cottineau** pour son expertise scientifique, son soutien, son aide précieuse et pour tout ce que j'ai pu apprendre à ses cotés, ainsi que **Valérie Caps** pour son expertise et ses nombreux conseils. Je tiens également à les remercier pour le temps qu'ils m'ont accordé et pour leurs avis critiques sur mes travaux et sur le manuscrit.

Je remercie Monsieur **Cuong Pham-Huu**, directeur de l'ICPEES, de m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'institut. D'une manière générale, je remercie l'ensemble du personnel de l'ICPEES et plus particulièrement les personnes qui sont intervenues et ont contribué à l'avancée des ces travaux : **Vasiliki Papaefthimiou** pour les analyses XPS, **Ksenia Parkhomenko** pour les mesures BET, **Alain Rach** et **Sécou Sall** pour leurs facultés à résoudre tous les problèmes techniques, leur bonne humeur et leur soutien au quotidien. Je tiens à exprimer ma gratitude à **Fabrice Vigneron**, pour tous les bons moments passés, pour son expertise et surtout pour son aide précieuse. Je porte également une attention particulière à toute l'équipe administrative : Catherine Kientz, Francine Jacky, Nathalie Weber, Agnès Orb ainsi qu'à **Véronique Verkruysse** qui m'a apporté son soutien durant ces trois années.

Je remercie également les personnes extérieures qui ont contribué à ces travaux, notamment **Loïc Vidal** (IS2M, Mulhouse) et **Dris Ihiawakrim** (IPCMS, Strasbourg) pour les images TEM et **Anne Boos** pour les analyses ICP-AES.

Une pensée est adressée à tous mes collègues qui m'ont apporté une aide précieuse et avec qui j'ai pu nouer de fortes amitiés : Pierre-Alexandre Gross, Yas Yamin, Quentin Minetti, Sébastien Bozdech, Cédric Marien, Yige Yan, Pauline Barrois, Claire Holtzinger ainsi que *les petits nouveaux* Loïc Michel et Thomas Favet. Merci à vous tous. Une pensée tout particulière est adressée à **Marvin Motay** qui a toujours été présent pour moi et qui me supporte depuis le master.

Je tiens à remercier affectueusement toute ma famille qui m'a soutenu et encouragé tout au long de mes études, avec une pensée toute particulière pour ma maman, **Nathalie Marchal** qui m'a permis d'en arriver à ce stade aujourd'hui. Pour finir, je remercie chaleureusement ma *« Petite Pote »*, **Jenifer Schwentzel** pour son soutien inconditionnel, son réconfort et pour m'avoir supporté durant ces trois années.

Introduction générale **1**

Partie A: Revue Bibliographique

I. Contexte **3**

II. La production d'hydrogène **6**

II.1 Les principales méthodes de production 6
II.1.1 Le vaporeformage du gaz 6
II.1.2 L'oxydation partielle 7
II.1.3 Le reformage autotherme 7
II.1.4 L'électrolyse de l'eau 8

II.2 La production d'H_2 à partir de ressources renouvelables 9
II.2.1 A partir de la biomasse 9
II.2.2 Les cycles thermochimiques à haute température 9

III. Procédés photocatalytiques **10**

III.1 Principe de la photocatalyse 10

III.2 Le Water-Splitting 12
III.2.1 Principe 12
III.2.2 Procédé photoélectrochimique (photoélectrocatalyse PEC) 13
III.2.3 Procédé photocatalytique 14

III.3 Les matériaux semi-conducteurs 17

III.4 Interface Semi-conducteur / Electrolyte 18

IV. Le dioxyde de titane (TiO_2) **19**

IV.1 Généralités 19

IV.2 Propriétés 20

IV.3 Synthèses du TiO_2 22
IV.3.1 Synthèse par voie physique 22
IV.3.2 Synthèses par voie chimique 22

IV.4 Modifications du TiO_2 25
IV.4.1 Couplage avec un autre semi-conducteur (hétérojonction) 26
IV.4.2 Ajout de nanoparticules métalliques 28
IV.4.3 Autres modifications 29

V. Le nitrure de carbone graphitique gC_3N_4 ..... **30**

V.1 Généralités 30

V.2 Synthèses du nitrure de carbone graphitique g-C_3N_4 32
V.2.1 Influence des précurseurs, de la température et de la durée de synthèse 32
V.2.2 Influence du prétraitement des précurseurs 34
V.2.3 Influence de l'atmosphère réactionnelle 35

V.2.4 Approches « Hard -» et « Soft -» Template 36
V.2.5 Exfoliation du g-C_3N_4 37

V.3 Propriétés et applications 38

V.4 Composés hybrides à base de gC_3N_4 40
V.4.1 Composés hybrides « *metal-free* »/gC_3N_4 40
V.4.2 Composés hybrides M/gC_3N_4 41
V.4.3 Composés hybrides SC/gC_3N_4 42
V.4.4 Composés hybrides SC/M/gC_3N_4 44

VI. Nanoparticules métalliques : Des systèmes plasmoniques 46

VI.1 Interface Métal / Semi-conducteur 46

VI.2 Généralités sur les plasmons de surface 47

VI.3 Nanoparticules métalliques 48

VI.4 Synthèse de nanoparticules d'or (Au NPs) 50

Partie B: Synthèses et Caractérisations des Matériaux

Introduction 53

I.1 Synthèse de NPs de dioxyde de titane (TiO_2) 54

I.1.1 Protocole de synthèse du TiO_2 « Sol-Gel » 54

I.1.2 Caractérisations du TiO_2 « Sol-Gel » 55

I.2 Le nitrure de carbone graphitique (gC_3N_4) 59

I.2.1 Protocole de synthèse du gC_3N_4 59

I.2.2 Optimisation des paramètres de synthèses 59
I.2.2.1 Influence de la température de synthèse 60
I.2.2.2 Influence de la masse de précurseur 63
I.2.2.3 Influence de la nature des précurseurs 64

I.2.3 Caractérisations complémentaires de gC_3N_4 résultant de la synthèse optimisée 68
I.2.3.0 Structure cristalline, propriétés optiques et surface spécifique 69
I.2.3.1 Morphologie 69
I.2.3.2 Stabilité thermique 70
I.2.3.3 Propriétés de surfaces : Analyses XPS 71

I.3 Dépôt de nanoparticules d'or (Au NPs) 72

I.3.1 Contexte 72

I.3.2 Protocoles de synthèse des dépôts par réduction chimique et par « Solid-Grinding » 72
I.3.2.1 Matériels et méthodes 72
I.3.2.2 Protocole de synthèse par réduction chimique 72
I.3.2.3 Protocole de synthèse par « Solid-Grinding » 73

I.3.3 Dépôts des Au NPs par réduction chimique et caractérisations des synthèses 74

I.3.3.1 Dépôts Au NPs sur gC_3N_4 74
I.3.3.2 Transfert des conditions optimisées avec g-C_3N_4 au dépôt des Au NPs sur TiO_2 « Sol-Gel » 78
I.3.3.3 Résumé du dépôt des Au NPs sur g-C_3N_4 et sur TiO_2 « Sol-Gel » 79

I.3.4 Dépôts des Au NPs par « Solid-Grinding » et caractérisations des synthèses 79
I.3.4.1 Dépôt Au NPs sur TiO_2 « Sol-Gel » 80
I.3.4.2 Dépôt Au NPs sur gC_3N_4 83

I.4 Composites nanostructurés Au / gC_3N_4 / TiO_2 84

I.4.1 Introduction / Nomenclature 84

I.4.2 Approche (A) : (wt.% Au) / [SC1 – SC2] (ratio SC1 – SC2) 86

I.4.3 Approche (B) : [(Au/SC_1) – SC_2] (ratio Au/SC_1 – SC_2) (wt.% Au) 94

I.4.4 Approche (C) : [(wt.%Au) / SC_1 – SC_2] (ratio SC_1 – SC_2) [SG] 101

I.4.5 Tableau récapitulatif 104

I.5 Résumé 106

Partie C: Résultats Photocatalytiques

Introduction 107

Chapitre I : Définitions et optimisation des conditions de tests 109

I.1 Montage expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques 111

I.2 Optimisation de la procédure de tests photocatalytiques 114
I.2.1 Détermination de la vitesse de production d'H_2 à l'état stationnaire 114
I.2.2 Masse optimale de catalyseur 115
I.2.3 Impact de la vitesse d'agitation 116
I.2.4 Impact de la température 117

I.3 Réactions photocatalytiques du méthanol 118
I.3.1 Photo-reformage du méthanol 118
I.3.2 Rôle du méthanol 118

Chapitre II : Activités photocatalytiques des composés de référence Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 sous irradiation solaire 121

II.1 Tests préliminaires sur les photocatalyseurs de référence M/TiO_2 P25, M/TiO_2 « Sol-Gel » et M/gC_3N_4 (M = Pt, Au) 123

II.2 Impact de la méthode de dépôt des Au NPs 125
II.2.1 Par « Solid - Grinding » sur TiO_2 « Sol-Gel » 125
II.2.2 Par « Solid – Grinding » sur gC_3N_4 130
II.2.3 Par réduction chimique 131

Chapitre III : Activités photocatalytiques des photocatalyseurs sous irradiations solaire et visible 133

III.1 Matériaux de référence 135
III.1.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire 135
III.1.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible 138

III.2 Composites 1 : Au / [gC_3N_4 – TiO_2] 140
III.2.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire 140
III.2.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible 142

III.3 Composites 2 : Au / [TiO_2 – gC_3N_4] 144
III.3.1 Activité photocatalytique sous illumination solaire 145
III.3.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible 147

III.4 Composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] et Composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] 148
III.4.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire 148
III.4.2 Activité photocatalytique sous illumination visible 150

III.5 Composites 5 : (wt.% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] 151
III.5.1 Activité photocatalytique sous illumination solaire 152
III.5.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible 153

III.6 Bilan des activités photocatalytiques des références et composites 155

III.6.1 Sous illumination solaire en présence de MeOH 155
III.6.2 Sous illumination solaire en présence de TEOA 157
III.6.3 Sous illumination visible en présence de MeOH 158
III.6.4 Sous illumination visible en présence de TEOA 159

III.7 Détermination du rendement quantique 161
III.7.1 Rendement quantique globale η 161
III.7.2 Rendement quantique efficace η_{eff} 162

Partie D: Synthèse et Discussion

I. Résumé 165

I.1 Synthèses et caractérisations des photocatalyseurs 165

I.2 Activités photocatalytiques 168

II. Relation Structure/Propriétés photocatalytiques 170

II.1 Effets des agents sacrificiels MeOH ou TEOA 170

II.2 Influence des Au NPs 171

II.3 Au/TiO_2 P25 172

II.4 Au/TiO_2 « Sol-Gel » 172

II.5 Au/gC_3N_4 173

II.6 Les familles de composites 3 et 4 (Approche B). 173

II.7 Les familles de composites 1 et 2 (Approche A). 173

II.8 La famille de composites 5 (Approche C) 178

Conclusions générales et Perspectives **180**

Annexes

Annexe I : Les techniques de caractérisations **183**

A.I.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 183
A.I.2 Mesure de surface spécifique et porosimétrie (BET) 183
A.I.3 Diffraction des rayons X (DRX). 185
A.I.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 186
A.I.5 Microscopie électronique à transmission (MET) 187
A.I.6 Spectroscopie UV-Visible 187
A.I.7 Spectroscopie de photoélectrons (XPS ; UPS) 188
A.I.8 Analyses chimiques 190

Annexe II : Photocatalyseurs à base de TiO_2 P25 ..... **191**

A.II.1 Photocatalyseurs de référence Au / TiO_2 P25 191
A.II.1.1 Dépôts des Au NPs par « Solid-Grinding » 191
A.II.1.2 Influence de la méthode de dépôt des Au NPs 194
A.II.2 Photocatalyseurs composites Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] 195
A.II.2.1 Synthèses et caractérisations 195
A.II.2.2 Activités photocatalytiques sous irradiation solaire 196

Annexe III : Relation d'Arrhenius **199**

A.III.1 Relation d'Arrhenius 199
A.III.2 Énergie d'activation E_a 199

Références ..... **I**

Liste des abréviations

TiO_2 : Dioxyde de titane

gC_3N_4 : Nitrure de carbone graphitique

Au NPs : Nanoparticules d'or

TIP : Isopropoxide de titane

M : Mélamine

D : Dicyandiamide

$AuPPh_3Cl$: Chloro(triphenylphosphine)gold(I)

$HAuCl_4$: Acide chloraurique

$HPtCl_6$, $5H_2O$: Acide chloroplatinique hydraté

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

TEOA : Triéthanolamine

ZCE : Zone de charge d'espace

ATG : Analyses thermogravimétriques

DRX : Diffraction des rayons-X

XPS : *X-rays photo-electrons spectroscopy*

UPS : *UV photo-electrons spectroscopy*

MEB : Microscopie électronique à balayage

TEM : Microscopie électronique en transmission

EPR : *Electronic Paramagnetic Resonance*

DFT : *Density Fonctionnal Theory*

TRMC : *Time Resolved Microwave Conductivity*

Introduction générale

Dans le contexte sociétal actuel d'une demande énergétique croissante associée à un appauvrissement des ressources d'origine fossile, il devient urgent de trouver des sources d'énergies alternatives, écologiquement et économiquement viables. L'enjeu majeur est de trouver de nouvelles voies pour produire de l'énergie propre afin de répondre à la consommation globale. La conversion directe de l'énergie solaire en un vecteur d'énergie (carburant), stockable et utilisable à souhait, apparait comme une alternative intéressante [1].

La photocatalyse est une voie innovante et prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir d'énergies renouvelables. En effet, la dissociation de l'eau (water-splitting), mise en évidence par Fujishima et Honda dans une cellule photoélectrocatalytique a ouvert une voie prometteuse pour produire de l'hydrogène à partir d'une source lumineuse [2]. L'hydrogène (H_2) est un vecteur d'énergie de choix de par sa densité énergétique élevée [3]. Depuis de nombreux efforts se sont focalisés sur le développement de systèmes photoélectro- et photo-catalytiques pour la dissociation de l'eau.

Dans nôtre étude, nous nous focaliserons sur un système photocatalytique à base de dioxyde de titane (TiO_2), un semi-conducteur courant et de coût relativement modéré, associé avec du nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4). g-C_3N_4 apparait comme un semi-conducteur prometteur avec un band gap de 2,7 eV permettant la valorisation d'une part importante de la lumière visible dans le contexte du water-splitting [4], contrairement au TiO_2. De nouveaux composites, tel que (Au/g-C_3N_4/TiO_2), seront synthétisés par différentes méthodes et comparés au dioxyde de titane commercial de référence (P25 Evonik ®) et au dioxyde de titane synthétisé par voie « Sol-Gel ». L'intérêt de ces composites est de tirer profit des avantages de chaque constituant amenant des fonctions différentes et complémentaires au système. Cette étude s'est focalisée sur trois grands axes principaux : 1) l'optimisation des paramètres de synthèse de chaque constituant ; 2) la synthèse de nouveaux composites et l'évaluation de leurs activités photocatalytiques ; 3) la corrélation entre les propriétés physico-chimiques des composites et de leurs activités photocatalytiques.

Ce manuscrit se divise en quatre grandes parties :

La partie A correspond à une revue bibliographique mettant en avant le contexte sociétal et énergétique dans lequel s'inscrit cette thèse ainsi qu'à un état de l'art sur les différents moyens actuels employés pour la production H_2. La revue se focalise ensuite sur de nouvelles voies prometteuses de production d'H_2 notamment la photocatalyse, présentant ses avantages et ses inconvénients. La partie se termine sur la présentation des différents composés (TiO_2 ; gC_3N_4 ; Au NPs) avec un état de l'art sur les différentes méthodes de synthèse, leurs modifications et les différentes applications dans lesquelles ces composés sont employés.

La partie B est une partie expérimentale qui décrit la synthèse et les caractérisations des photocatalyseurs. Dans un premier temps, cette partie se focalise sur les synthèses des différents composés de référence et sur l'optimisation des paramètres de synthèse. Dans un second temps, la partie B présente les différentes voies de synthèses des composites et leurs caractérisations associées. L'ensemble des méthodes de caractérisations est présenté dans l'annexe 1.

La partie C est consacrée à l'activité photocatalytique des photocatalyseurs sous illumination solaire et visible et se divise en trois chapitres. Le premier chapitre présente le dispositif expérimental pour la production d'H_2 par procédé photocatalytique et l'optimisation de l'ensemble des paramètres de tests. Le deuxième chapitre se concentre sur l'influence de la méthode de dépôts des Au NPs sur les supports TiO_2 et gC_3N_4 et sur les activités photocatalytiques résultantes. Le troisième chapitre présente, dans un premier temps, l'activité photocatalytique des composés de référence dans les différentes conditions expérimentales (sous irradiations solaire et visible en présence de méthanol ou de triéthanolamine comme agents sacrificiels), puis dans un second temps, se concentre sur l'activité photocatalytique de l'ensemble des composites.

La **partie D** fait une synthèse des principaux résultats. Nous tenterons également d'établir des corrélations entre les caractéristiques des photocatalyseurs et leurs activités photocatalytiques de production d'H_2. Ainsi, plusieurs hypothèses seront mises en avant afin de corréler l'activité photocatalytique aux propriétés des matériaux et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la réaction.

Le document se terminera par la conclusion générale et par les perspectives ouvertes par ces travaux.

Partie A : Revue Bibliographique

I. Contexte

La demande énergétique annuelle mondiale est estimée à 15000 MTep (environ 180000 TWh) et provient à plus de 80% d'énergies fossiles. Inévitablement cette consommation ne va cesser de s'accroître avec l'augmentation de la population. D'après les estimations, la population mondiale devrait dépasser les 9 milliards d'êtres humains d'ici 2050 [5] et la demande énergétique annuelle pourrait quintupler [6]. La **Figure A.1** donne une estimation, en Gtep (1tep (unité d'énergie qui correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole) = 11630 kWh) et en années, des ressources fossiles et nucléaires restantes. Les réserves mondiales sont estimées à 939 Gtep, soit environ 80 ans de production au rythme actuel (moyenne). Il est estimé, dans les conditions actuelles de production, qu'il resterait un peu plus de 50 ans d'utilisation pour le pétrole et le gaz naturel et environ une centaine d'années pour le charbon et les ressources nucléaires (uranium et thorium) en considérant les ressources actuellement identifiées [7].

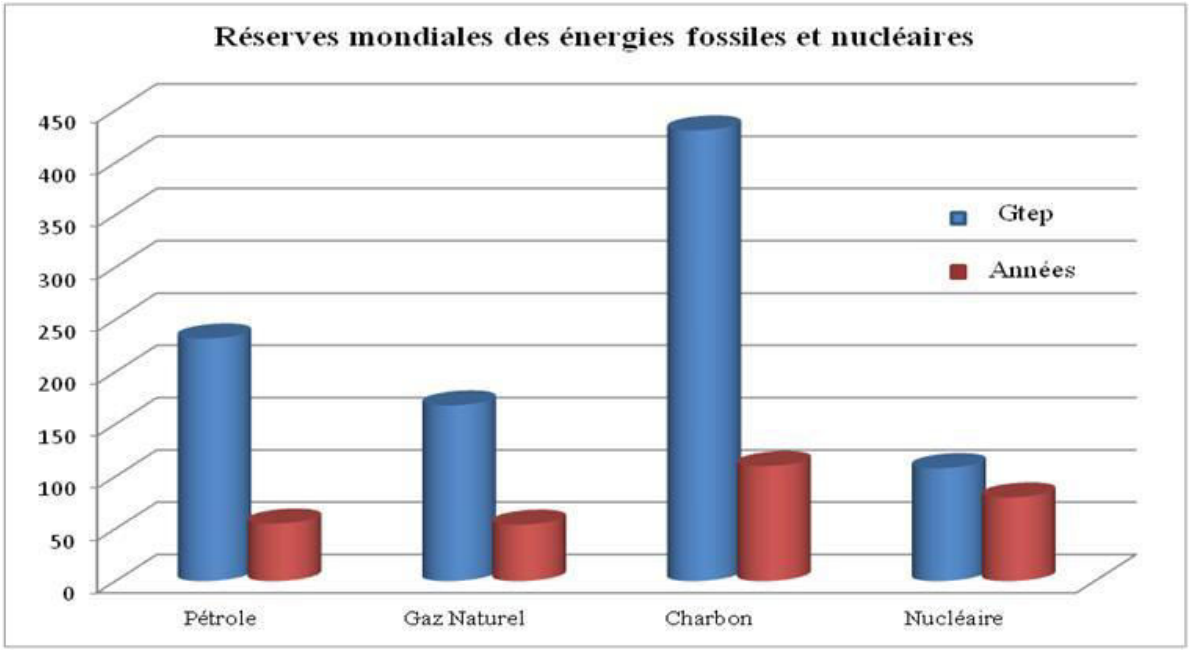

Figure A.1 : Estimation des réserves mondiales d'énergies fossiles et nucléaires en 2014 (en Gtep (bleu) et en années (rouge)). Source International Energy Agency (AIE)

A cette problématique, s'ajoute une problématique environnementale. L'utilisation de matières fossiles (charbon, pétrole, ..) entraîne de nombreux problèmes de santé publique, dus en grande partie à la pollution engendrée, notamment à l'émission de particules et à l'émission de gaz à effet de serre (principalement du CO_2) responsable du réchauffement climatique.

Certaines alternatives pour palier ces problèmes existent déjà. L'exemple du nucléaire, qui joue un rôle très important en France (75% de l'électricité française est produite à partir du nucléaire), mais qui soulève d'autres problèmes, comme la sécurité autour des centrales à fission nucléaire ou le problème de retraitement des déchets radioactifs qui sont pour l'heure enfouis dans le sol en attente de méthodes de traitement définitives. Le remplacement des énergies fossiles et du nucléaire par des énergies d'origine renouvelable et moins (ou pas) émettrices de gaz à effet de serre est l'un des challenges en recherche à l'heure actuelle.

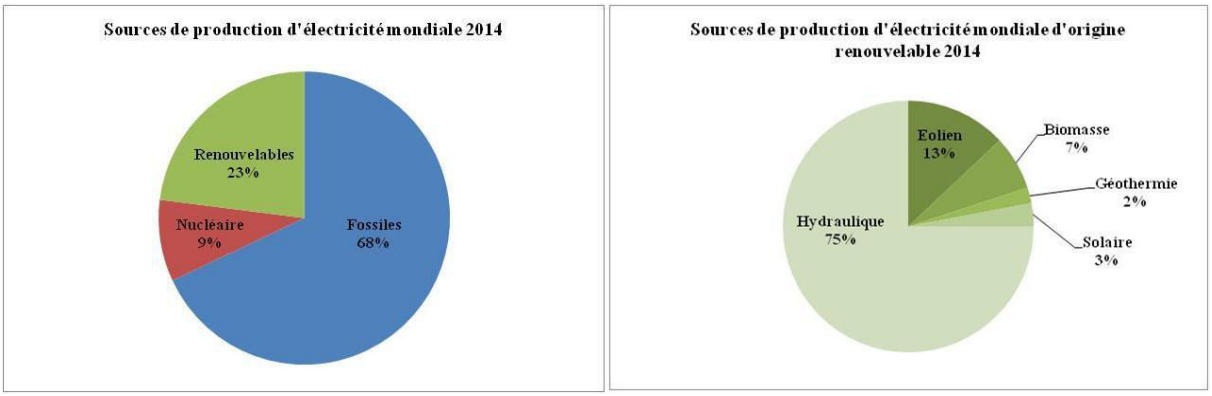

Figure A.2a : Sources de production d'électricité mondiale, de l'ensemble des sources d'énergies (à gauche), et à partir des sources renouvelables (à droite). Source International Energy Agency (AIE)

La **Figure A.2a** présente les différentes sources mondiales de production d'électricité. Les énergies fossiles sont encore la principale source pour produire l'électricité, mais il est intéressant de constater que la part des énergies renouvelables est plus importante que celle du nucléaire. Au niveau des énergies renouvelables, la production d'électricité est dominée par l'hydraulique, puis l'éolien et la biomasse. L'énergie solaire n'est que très peu utilisée et représente seulement 2% de la production mondiale, mais c'est un secteur en pleine croissance. Néanmoins si l'on considère les différents types d'énergies renouvelables disponibles (**Figure A.2b**), l'énergie solaire représente la source d'énergie la plus abondante arrivant sur terre. De nombreux facteurs limitent encore le déploiement des énergies renouvelables à grande échelle. Notamment le fait qu'elles reposent sur l'utilisation, soit de matériaux à base de métaux nobles très couteux, soit de matériaux dont la production industrielle est très onéreuse, soit de matériaux qui se trouvent dans des zones géopolitiques sensibles. Une autre limitation au déploiement des énergies renouvelables réside dans le fait que les rendements énergétiques sont souvent trop faibles pour des applications à grandes échelles.

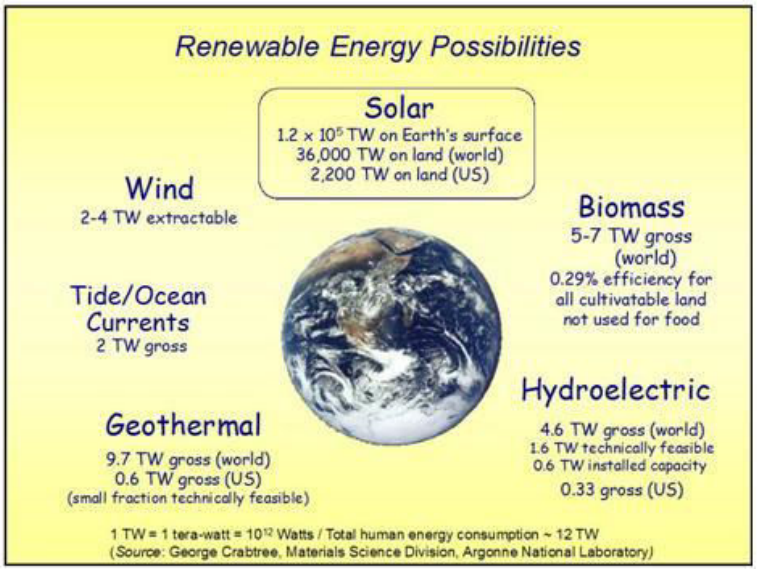

Figure A.2b : Potentiel des différentes sources d'énergies renouvelables disponibles sur Terre (en TW)

Malgré sa très faible utilisation (seulement 2%) l'énergie solaire semble être très prometteuse en raison de sa grande disponibilité. Le soleil est la source d'énergie la plus importante à notre portée. En seulement cinq heures, il envoie suffisamment d'énergie pour répondre à la demande énergétique mondiale annuelle. Cependant ses caractères intermittents et irréguliers sont ses principales faiblesses. Le développement de technologies de stockage d'énergie semble indissociable du développement de technologies de conversion de l'énergie solaire.

Actuellement, le moyen le plus répandu pour stocker de l'énergie sous forme d'électricité est la batterie. Cette technologie remonte au début du XIXème siècle et est un acteur majeur dans le stockage de l'électricité. Certaines avancées plus récentes tirent parties de la capacité de stockage des ions Li^+. Néanmoins, pour ce type de batteries le lithium est une ressource épuisable et ne se trouve que dans certains pays. Comme alternative, très récemment un prototype de batterie au sodium, moins cher et plus abondant que le lithium a vu le jour et ouvre une nouvelle voie très prometteuse pour le stockage d'énergies renouvelables. D'autres problèmes comme la durée de vie, la quantité d'énergie stockée, le coût de fabrication ainsi que le recyclage des batteries à conduit la recherche vers des moyens de stockage alternatifs.

Une autre voie de stockage d'énergie solaire est **le stockage sous forme chimique**, **« Solar Fuels »**. L'énergie peut être stockée sous différente forme chimique (dans les liaisons chimiques) comme le méthane, le propane, l'éthanol ou encore l'hydrogène, puis être restituée par une réaction chimique. Dans une logique de développement durable, la conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique sous forme d'un vecteur d'énergie (combustible), transportable, stockable et utilisable sur demande, apparait donc comme une alternative intéressante.

Le dihydrogène (H_2) est un vecteur d'énergie de choix grâce à sa forte densité d'énergie massique [3]. C'est la substance chimique qui possède la densité énergétique massique la plus importante (120 MJ/kg) comparée aux autres combustibles (**Figure A.3**). L'hydrogène peut donc être envisagé comme un vecteur d'énergie, qui pourra être stocké comme dans des systèmes à base d'hydrures métalliques [8] ou de matériaux carbonés [9] par exemple. L'énergie peut ensuite être restituée sur demande via sa conversion électrochimique dans une pile à combustible. Néanmoins, les principales méthodes actuelles de production d'H_2 restent dépendantes des énergies fossiles émettrices de gaz à effet de serre [10].

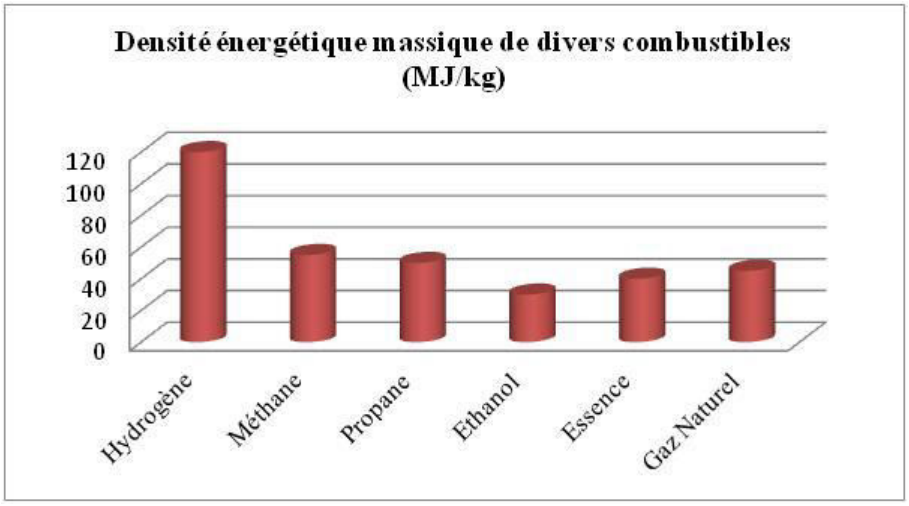

Figure A.3 : Densité énergétique massique de divers combustibles

II. La production d'hydrogène

Actuellement, le dihydrogène (H_2) n'est que très peu utilisé dans le domaine de l'énergie. Néanmoins, il est l'une des matières de base de l'industrie chimique et pétrochimique. Il est utilisé pour la production d'ammoniac, via la méthode Haber, de méthanol ainsi que pour le raffinage du pétrole. Il est également utilisé dans le secteur de l'électronique, de la pharmacologie et dans le traitement de produits alimentaires. Pour finir, il est utilisé dans des applications spatiales (gaz de propulsion des fusées). Le dihydrogène n'est pas directement disponible dans la nature mais peut être produit à partir de l'eau ou des hydrocarbures en utilisant l'une des trois grandes sources d'énergie que sont les énergies fossiles, nucléaires et renouvelables pour le produire (**Figure A.4**). Plusieurs méthodes sont opérationnelles mais aucune ne répond simultanément aux critères (compétitivité, rendement énergétique et propreté) pour être économiquement et écologiquement viable.

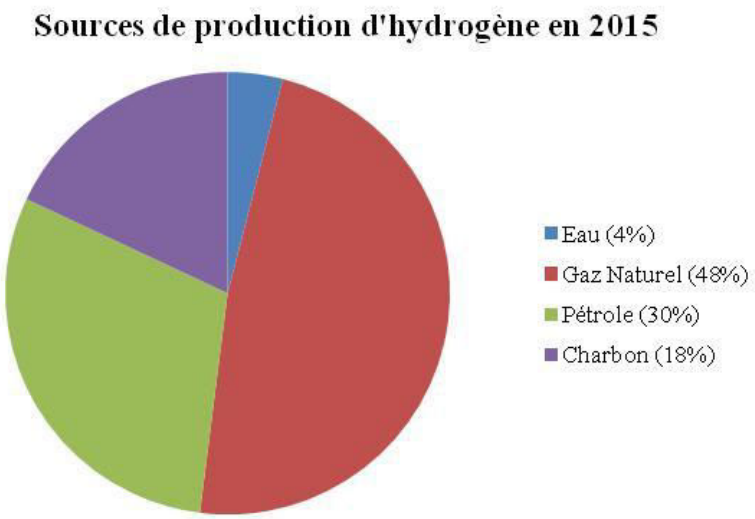

Figure A.4 : Source de production d'hydrogène en 2015
[Conférence du Pr. J.M. Tarascon, SCF Lille, 2015]

II.1 Les principales méthodes de production

Aujourd'hui, 95% du dihydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage. C'est une réaction chimique à travers laquelle des molécules d'hydrocarbures sont converties en H_2 sous l'action de la chaleur.

II.1.1 Le vaporeformage du gaz

Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur (généralement à base de nickel), à haute température (850 à 950°C) et à pression moyenne (20 à 30bar). Du fait des différentes réactions mises en jeu, le gaz de synthèse obtenu contient, en plus du dihydrogène (H_2) et du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO_2), du méthane (CH_4), de l'eau (H_2O) ainsi que des hydrocarbures résiduels.

Le vaporeformage est généralement effectué à partir d'hydrocarbures légers (appelés charge de vaporeformage) qui incluent le gaz naturel, le méthane, et le naphta (jusqu'à des points d'ébullition de 200 à 220°C) [11]. On peut également utiliser des alcools comme le méthanol [12] ou l'éthanol [13].

La réaction générale de vaporeformage (Eq. 1) s'accompagne de réactions secondaires qui conduisent à la formation de CO_2, de CH_4. La quantité d'hydrogène produit dépend de la charge de vaporeformage utilisée.

$$C_xH_yO_z + (x\text{-}z)\ H_2O \iff (x + \frac{y}{2} - z)\ H_2 + x\ CO \qquad \text{Eq. 1}$$

La réaction de vaporeformage est suive d'une réaction (« *Water Gas Shift* ») qui consiste à convertir le CO en CO_2 selon la réaction suivante (Eq. 2) :

$$CO + H_2O \iff H_2 + CO_2 \qquad \text{Eq. 2}$$

II.1.2 L'oxydation partielle

L'oxydation partielle consiste à transformer les hydrocarbures en gaz de synthèse en présence d'oxygène. Cette réaction a lieu à haute pression (40 à 90bar) et haute température (1200 à 1500°C). Ce procédé permet de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. Classiquement les charges utilisées sont des hydrocarbures lourds (pétrole) et des résidus pétroliers.

La réaction globale (Eq. 3) est la résultante de nombreuses réactions intervenant dans le mélange, il se forme également du CH_4, de l'hydrogène et des hydrocarbures à chaînes plus courtes que celles de départ.

$$C_xH_y + \frac{x}{2} O_2 \iff \frac{y}{2} H_2 + x\ CO \qquad \text{Eq. 3}$$

Dans une dernière étape et à très haute température, se produisent des réactions secondaires :

- La gazéification (formation d'H_2 et de CO)
- L'hydrocraquage (formation de méthane CH_4 à partir d'hydrocarbures et d'hydrogène H_2)
- Le reformage (Eq. 1)
- La réaction de « Water Gas Shift » (Eq. 2)
- La conversion du soufre (formation de sulfure de carbonyle COS et d'hydrogène H_2 à partir de sulfure d'hydrogène H_2S et de monoxyde de carbone CO)

II.1.3 Le reformage autotherme

Ce procédé est une combinaison des deux procédés précédents : le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. Cela permet d'obtenir un réacteur « autotherme » (mélange d'eau, de carburant et d'air) [14]. A la sortie du réacteur, le mélange gazeux est composé d'H_2, d'H_2O, de CO, de CO_2, de CH_4 et de N_2. Comme pour le vaporeformage et pour l'oxydation partielle, il est donc nécessaire de purifier le mélange pour obtenir de l'hydrogène H_2 pur.

II.1.4 L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une méthode de production d'H_2 qui consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et oxygène lors d'une réaction d'oxydo-réduction lorsqu'une tension est appliquée entre deux électrodes plongées dans l'eau.

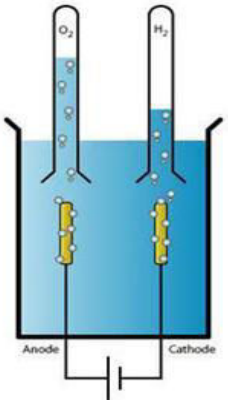

Figure A.5 : Cellule d'électrolyse de l'eau

Le principe consiste en deux réactions chimiques ayant lieu séparément sur deux électrodes (**Figure A.5**). La tension dissocie la molécule d'eau (H_2O) en ions hydroxydes (OH^-) et protons (H^+). A la cathode se produit la réduction du proton (Eq. 4) et l'oxydation des ions hydroxyles à l'anode (Eq. 5). Les électrons (e^-) intervenant dans les réactions sont apportés par le circuit électrique.

$$2\,H^+ + 2e^- \Longleftrightarrow H_2 \qquad \text{Eq. 4}$$

$$2OH^- \Longleftrightarrow \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2e^- \qquad \text{Eq. 5}$$

Thermodynamiquement, la tension théorique à appliquer est de 1,23 V à 25°C pour dissocier la molécule d'eau. En pratique, cette valeur est comprise entre 1,4 et 2,0 V, en raison des phénomènes électrochimiques mis en jeu au niveau des électrodes (surtensions et perte ohmique notamment). En fonction de la source d'énergie apportée, le rendement global de la réaction varie de 30 à 75%. Contrairement aux procédés de reformage, dans les procédés d'électrolyse, l'hydrogène est produit à partir d'eau et non plus à partir d'hydrocarbures, de matières organiques ou d'origine fossile. Cependant l'électrolyse de l'eau demande une forte consommation d'énergie électrique qui elle peut provenir d'énergies fossiles ou d'origine nucléaire. Les développements actuels visent à optimiser le procédé pour réduire le coût de production de l'hydrogène.

L'électrolyse alcaline est le procédé le plus employé dans l'industrie et permet la production d'hydrogène d'une grande pureté (>99,8%) à des températures relativement basse (de l'ordre de 80°C) [15]. Un autre type d'électrolyse, l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) est moins couteuse en énergie électrique. Cette technologie, également appelé Solid Oxide Electrolysis (SOEC), est directement issue des développements des piles à combustible qui reposent sur le procédé inverse des électrolyseurs. L'eau est oxydée à l'anode, les ions oxygènes (O^{2-}) sont transportés à l'anode via l'électrolyte et l'hydrogène est produit à la cathode [16].

Parmi les électrolyseurs à haute température, ceux qui fonctionnent à très haute température (900 – 950°C) peuvent d'atteindre des efficacités supérieures à 75%. Du fait de la très haute température, le potentiel électrique à appliquer est plus faible (≈ 0,8V), mais le système nécessite un apport d'énergie thermique considérable. Les membranes d'électrolyte sont soit des conducteurs d'ions oxygène (O^{2-}), soit des conducteurs de protons. Dans ce cas, les réactions électrochimiques qui ont lieu sur les électrodes sont les mêmes que dans le cas des électrolyseurs liquides acides à membranes à protons.

Le dernier type d'électrolyse est l'électrolyse acide (ou à membrane échangeuse de protons PEM). Cette technologie ne requiert pas d'électrolyte liquide mais utilise une membrane polymère solide (PEM) conductrice de protons. Ce type d'électrolyseur est particulièrement adapté au couplage avec une source d'énergie renouvelable car il supporte, mieux que l'électrolyse alcaline, les variations de puissance électrique disponible.

II.2 La production d'H_2 à partir de ressources renouvelables

L'une des principales revendications de l'hydrogène est d'être une alternative écologique au pétrole. Ses méthodes de productions se basant sur les énergies fossiles, qui émettent des gaz à effet de serre, sont donc à remplacer. En effet, l'aspect écologique n'est pas justifié si les gaz à effets de serre économisés lors de son utilisation sont compensés par ceux rejetés lors de sa production.

II.2.1 A partir de la biomasse

La biomasse peut aussi servir à la production d'hydrogène [17]. Dans un premier temps, il y a formation du gaz de synthèse, puis dans un deuxième temps, la formation d'H_2 grâce à la réaction de conversion eau-gaz (cf Eq. 2). C'est la même réaction (« *Water Gas Shift* ») que pour le vaporeformage.

$$CO + H_2O \Longleftrightarrow H_2 + CO_2 \qquad \text{Eq. 2}$$

L'intérêt de la biomasse par rapport à un combustible fossile est que le CO_2 dégagé par la conversion eau-gaz soit compensé par le CO_2 qui a été absorbé lors de la photosynthèse durant la croissance des plantes utilisées. De même, la biomasse pourrait servir de combustible pour apporter l'énergie nécessaire à la réalisation des réactions, d'où un bilan global qui pourrait être neutre en termes de gaz à effet de serre, mais qui demande néanmoins un apport d'énergie thermique important, les réactions n'ayant pas lieu à température ambiante. On peut également produire de l'hydrogène à partir d'algues vertes ou de bactéries. Au cours de la photosynthèse, les plantes vertes dissocient l'eau en hydrogène et oxygène. L'hydrogène est combiné au CO_2 pour construire des tissus végétaux tandis que l'oxygène est libéré dans l'atmosphère.

II.2.2 Les cycles thermochimiques à haute température

Les cycles thermochimiques opèrent à des températures de l'ordre du millier de degrés Celsius et utilisent l'eau comme matière première. Le principe de la méthode est d'extraire cet hydrogène formé et de recycler les réactifs intermédiaires. Actuellement, les procédés les plus intéressants sont basés sur la décomposition de l'acide sulfurique comme le cycle Iode-souffre (**Figure A.6**). Ce cycle nécessite une température de 900°C et peut atteindre un rendement de 50%.

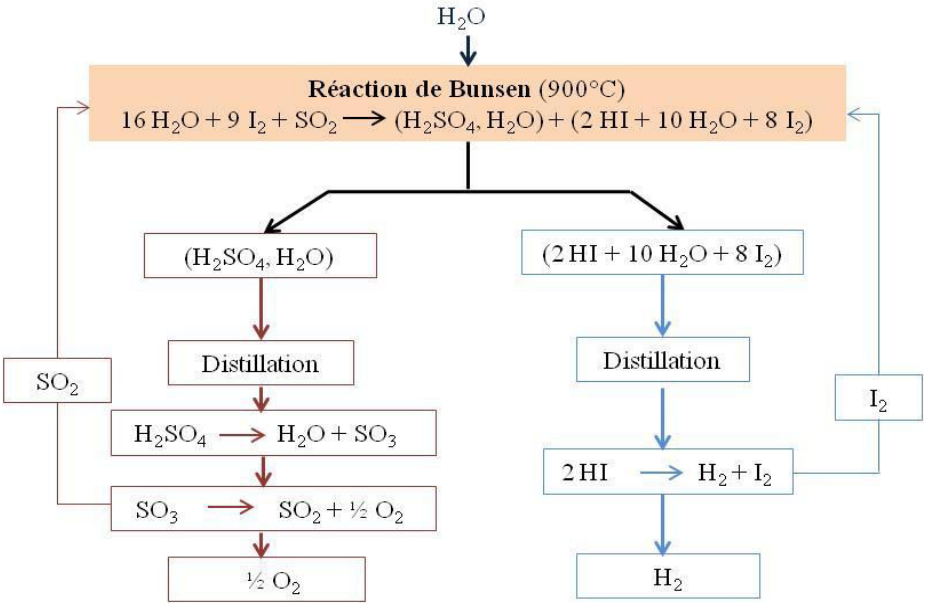

Figure A.6 : Cycle Iode-Soufre

III. Procédés photocatalytiques

III.1 Principe de la photocatalyse

La catalyse consiste à diminuer l'énergie d'activation d'une réaction afin d'accélérer sa vitesse. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur :

- **Homogène** : Les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide en général).
- **Hétérogène** : Les réactifs et le catalyseur sont dans deux phases distinctes. Le catalyseur est généralement sous forme solide tandis que les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. Les réactions ont lieu à la surface du catalyseur après adsorption des réactifs. En fonction de la force des interactions entre les réactifs et le catalyseur, il pourra s'agir soit de physisorption, soit de chimisorption.

La **photocatalyse** est un type particulier de catalyse dans laquelle la source d'énergie, nécessaire à l'activation des réactions, n'est autre que la lumière et non plus la chaleur.

L'origine de la photocatalyse remonte aux années 60. Le terme « photocatalyse » apparaît pour la première fois en 1964 avec les travaux de Doerffler et Hauffe qui étudiaient l'oxydation de CO sur ZnO [18]. Le matériau photocatalytique est un semi-conducteur (SC) capable d'absorber les photons ayant une énergie supérieure ou égale à sa largeur de bande interdite ($h\upsilon \geq E_g$). La photo-excitation du SC conduit à la génération de paires e^-/h^+. Un e^- va être promu de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), les électrons et les trous vont ensuite participer aux réactions de réduction et d'oxydation avec les espèces adsorbées (**Figure A.7**). Actuellement le dioxyde de titane TiO_2 demeure le photocatalyseur le plus étudié et parmi les plus performants.

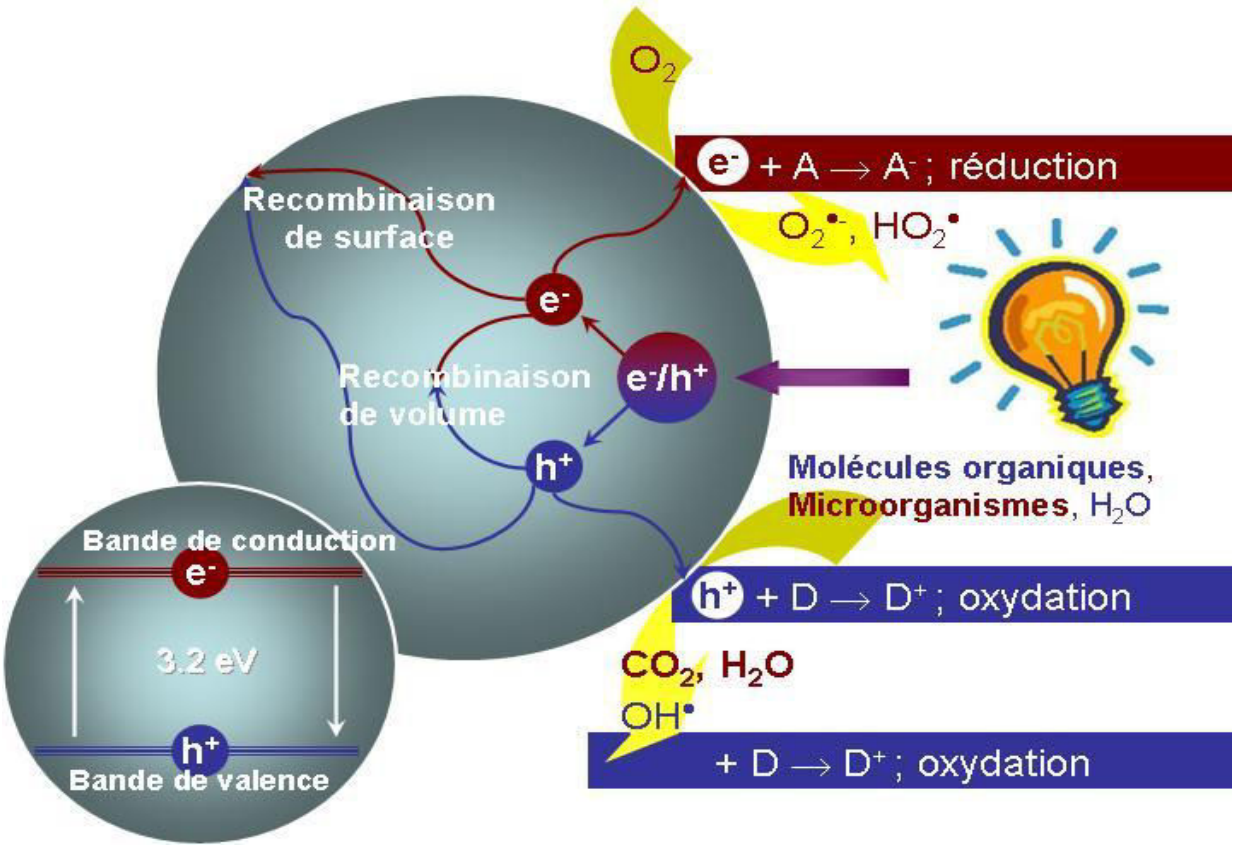

Figure A.7 : Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène

Le processus de photocatalyse se décompose généralement en 5 étapes [19] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur,
3. **Absorption des photons par le SC :**
   - **i. Création de paires e^-/h^+ et dissociation de l'électron et du trou respectivement dans la BC et la BV**
   - **ii. Transfert des électrons et des trous**
   - **iii. Réactions d'oxydo-réductions de surface**
4. Désorption des produits et réactifs,
5. Transfert des produits de la surface vers la phase fluide.

Les étapes (1), (2), (4), et (5) sont identiques aux processus de catalyse activée thermiquement, seule l'étape d'activation **(3)**, de transfert et de réactions avec les charges photogénérées diffère.

Les principales applications de la photocatalyse concernent la dépollution de l'eau [20]–[22] ou le traitement de l'air [23]–[25]. En effet, le processus permet l'oxydation d'une large variété de polluants ou contaminants organiques (alcanes, alcools, acides carboxyliques, produits soufrés, produits nitrés, …) ou inorganiques (CO, H_2S, NH_3, …). Les mécanismes de photo-oxydation mettent en œuvre des radicaux (le plus souvent $OH^{\bullet}$) ou alors directement les trous photogénérés. Souvent, l'oxydation de molécules organiques peut conduire à une minéralisation totale en $CO_2 + H_2O$.

La photocatalyse permet aussi la décomposition (en milieu non-oxydant) de certains polluants inorganiques (NO_2, SO_2, …) [26], [27] et organiques (C_2H_2, toluène, …) [28], [29]. Les propriétés d'oxydation photocatalytiques des composés organiques peuvent également être mises à profit pour altérer ou inactiver des micro-organismes (bactéries, virus, spores), constitués de molécules organiques complexes [30], [31]. Au cours des dernières années, les effets de la photocatalyse sur les cibles chimiques ou biologiques sont également valorisés dans le but d'élaborer des revêtements ou autres surfaces fonctionnalisées actives [32], [33].

III.2 Le Water-Splitting

III.2.1 Principe

Le **« Water-Splitting »** (ou dissociation de l'eau) est le terme général pour une réaction chimique dans laquelle l'eau est dissociée en oxygène (O_2) et en hydrogène (H_2). C'est une réaction d'électrolyse de l'eau dont la principale application est la production d'hydrogène. Le « Water-Splitting » en photocatalyse est une technique qui utilise une activation lumineuse (photons) pour la décomposition de l'eau. Cette technique a la simplicité d'utiliser un photocatalyseur (semi-conducteur), une source lumineuse (photons) et de l'eau pour produire de manière propre de l'hydrogène et de l'oxygène sans avoir d'effets néfastes pour l'environnement, ni produire de gaz à effets de serre.

$$SC + h\upsilon \Longrightarrow e^-_{(SC)} + h^+_{(SC)} \qquad \text{Eq. 6}$$

Le mécanisme de dissociation de l'eau, en milieu aqueux, suit deux demi-réactions électrochimiques : l'oxydation de l'eau par les trous photogénérés (Eq. 7) et la réduction des protons par les e^- photogénérés (Eq.8).

$$H_2O + 2h^+_{(SC)} \Longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \qquad \text{Eq. 7}$$

$$2H^+ + 2e^-_{(SC)} \Longrightarrow H_2 \qquad \text{Eq. 8}$$

Pour que ces réactions se produisent, le choix du photocatalyseur est crucial. Ce dernier doit présenter une bande de conduction BC avec un potentiel électrochimique inférieur à celui du couple redox H^+/H_2 pour réduire l'hydrogène et avoir une bande de valence BV avec un potentiel électrochimique supérieur à celui du couple redox O_2/H_2O pour oxyder l'eau, mais également avoir une largeur de bande interdite permettant l'absorption de longueurs d'ondes correspondant au spectre solaire pour tirer parti de cette importante source d'énergie.

Il existe deux configurations principales pour le « water-splitting », **la configuration photocatalytique** (cf **III.2.3**) consistant à mettre le photocatalyseur (le plus généralement TiO_2) en suspension pulvérulente dans l'eau ou immobilisé sans application de potentiel et **la configuration photoélectrochimique** (PEC) (cf **III.2.2**) qui consiste à travailler dans deux compartiments séparés avec une photoanode (à base de TiO_2) et une cathode de Pt (généralement) ou une photocathode (semi-conducteur de type p) (**Figure A.8**) et à appliquer un potentiel (le plus faible possible).

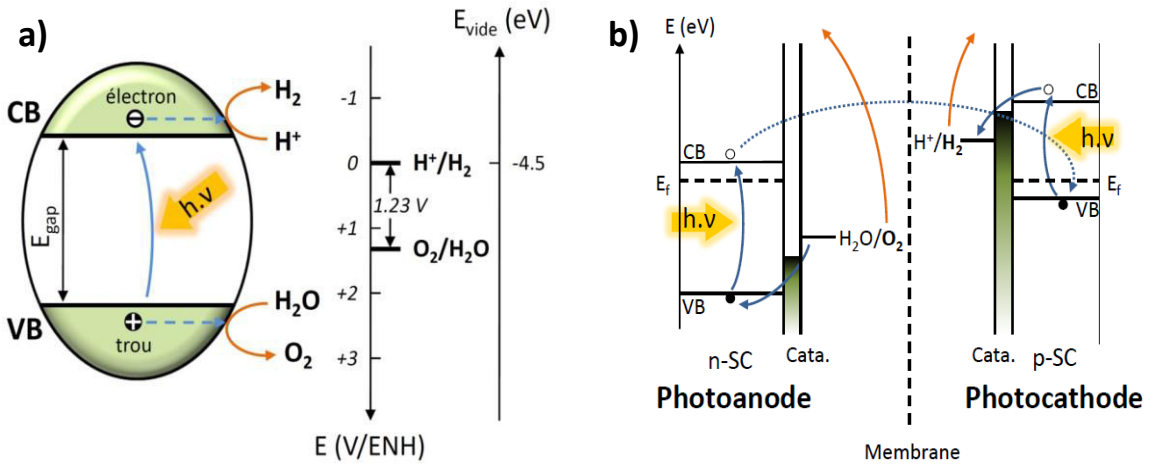

Figure A.8 : Schéma de principe de la configuration a) photocatalytique, b) photoélectrochimique.

III.2.2 Procédé photoélectrochimique (photoélectrocatalyse PEC)

Le principe de photoélectrolyse de l'eau à été découvert en 1971 par A. Fujishima et K. Honda [2]. Il a alors été montré pour la première fois qu'on pouvait décomposer photoélectrochimiquement de l'eau sous irradiation lumineuse sans appliquer un potentiel électrique. Les chercheurs ont utilisé une photoanode de TiO_2 et une cathode en Pt dans une cellule de photoélectrochimie et ont pu observer la formation d'O_2 sur le TiO_2 et la formation d'H_2 sur la contre électrode de Pt. En théorie, ce procédé ressemble à l'électrolyse, à la différence que l'énergie apportée au système provient de la lumière. En pratique, l'application d'un potentiel additionnel augmente le rendement de production d'H_2. Néanmoins l'utilisation de photons comme source d'énergie majeure permet de diminuer considérablement le potentiel à appliquer à la cellule diminuant ainsi la consommation d'énergie électrique. La cellule de PEC est constituée de deux compartiments séparés par une membrane à protons permettant de séparer spatialement la production d'oxygène et la production d'hydrogène (**Figure A.8 droite**). Chaque compartiment contient une électrode. Une photoanode constituée d'un semi-conducteur de type n (typiquement du TiO_2) et le plus généralement une contre électrode en Pt [34], voire une photocathode constituée d'un semi-conducteur de type-p.

Le semi-conducteur absorbe la radiation lumineuse, ce qui génère la formation de paires électron/trou au sein de celui-ci. Le fait d'appliquer un potentiel permet de réduire considérablement la recombinaison des porteurs de charges. Le potentiel appliqué force les électrons à migrer, via le circuit extérieur, à la contre électrode.

Il existe deux types de semi-conducteurs : Les SC de type – n dont les porteurs de charges majoritaires sont les électrons et les SC de type – p dont les trous sont les porteurs de charges majoritaires. A l'heure actuelle, la cellule photoélectrochimique la plus étudiée est la cellule de type n- PEC. C'est la cellule classique qui utilise une photoanode et une contre électrode de Pt. Les trous photogénérés vont oxyder la molécule d'eau en dioxygène et en protons. Les protons migrent à travers la membrane (PEM) et vont être réduits par les photoélectrons ayant transité par le circuit externe à la contre électrode pour produire de l'hydrogène.

D'autres cellules photoélectrochimiques utilisent à la fois une photoanode et une photocathode (p/n PEC). La photoanode sera un semi-conducteur de type – n et la photocathode un semi-conducteur de type – p. Chaque semi conducteur n'étant alors plus contraint que par une seule demi-réaction redox. L'énergie de la BV de la photoanode doit être supérieure l'énergie du couple redox O_2/H_2O, et l'énergie de la BC de la photocathode inférieure à l'énergie du couple redox H^+/H_2. L'energie des couples redox est déterminé selon le modèle Trasatti [35].

Dans cette logique, il est donc possible de coupler deux semi-conducteurs dont au moins l'un des deux possède un faible band gap afin d'absorber une large gamme de longueurs d'ondes notamment dans le visible. L'équipe de Yoneyama a pu, pour la première fois (1975), observer une évolution d'H_2 à partir d'une cellule p/n PEC en utilisant du TiO_2 comme photoanode et du Phosphure de Gallium (GaP) comme photocathode (E_g = 2,26 eV) [36].

III.2.3 Procédé photocatalytique

La photo-dissociation de l'eau dans le cas d'un procédé purement photocatalytique suit les mêmes principes que par voie photoélectrochimique, à l'exception que la réaction, par l'intermédiaire des deux demi-réactions, se déroule dans un seul compartiment ou réacteur, avec le plus souvent le photocatalyseur en suspension dans l'eau. Parmi les principales limitations rencontrées lors de la photo-dissociation de l'eau, certaines (en gras ci-dessous) sont plus spécifiques au procédé purement photocatalytique.

Les principales limitations sont :

- **La recombinaison rapide des porteurs de charges photogénérées**
- **La réaction inverse : $H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \Rightarrow H_2O_{(l)} + 57$ Kcal est thermodynamiquement favorable**.
- Le problème de surtension à l'interface SC/eau
- Un certain nombre de semi-conducteurs n'absorbent qu'une faible partie du spectre solaire (environ 5 à 10%). Le TiO_2 absorbe 4% du spectre solaire principalement dans l'UV.

Pour surmonter certaines de ces limitations, différentes approches peuvent être envisagées comme (i) l'ajout d'agent sacrificiel, (ii) le dépôt de nanoparticules métalliques ou (iii) l'utilisation de semi-conducteur à bande interdite plus faible.

<u>(i) L'ajout d'agent sacrificiel :</u> Selon les agents sacrificiels utilisés, la conséquence est également de bloquer ou limiter l'une des deux demi-réactions, ce qui permet une étude spécifique et détaillée de la seconde demi-réaction (soit l'évolution d'H_2, soit l'évolution d'O_2). Dans cette perspective, si l'on souhaite étudier exclusivement la demi-réaction de

production d'H_2 ou d'O_2, il faudra mettre en œuvre respectivement des agents sacrificiels réducteurs (donneurs d'électrons ou « *scavengers* » de trous) ou oxydant (accepteurs d'électrons ou « *scavengers* » d'électrons). Dans le premier cas, les trous photogénérés vont oxyder de manière irréversible l'agent réducteur à la place de l'eau (réaction thermodynamiquement plus rapide que celle de l'eau), ce qui va limiter ou « bloquer » la formation d'O_2, exaltant ainsi la production d'H_2 et limitant la réaction inverse. Dans le second cas, les électrons photogénérés seront consommés par l'agent oxydant limitant ou « bloquant » la production d'H_2 et augmentant ainsi la production d'O_2. On peut noter que d'un point de vue de la terminologie le terme « Water-Splitting » ou photo-dissociation de l'eau ne devrait plus être utilisée lorsqu'on travaille en présence d'agent sacrificiel. Parmi les agents sacrificiels les plus utilisés, on trouve le méthanol et la triethanolamine come agent réducteurs [34]-[35] et le nitrure d'argent ($AgNO_3$) comme agent oxydant [39].

Dans le cas de la présence d'un alcool comme agent sacrificiel, il peut s'en suivre une réaction de déshydrogénation de l'alcool [40]. Dans un premier temps, il y a chimisorption de l'alcool à la surface du semi-conducteur (Eq. 9).

Interface SC/alcool: $R\text{-}CH_2OH_{(l)} \rightarrow R\text{-}CH_2O^-_{(ads)} + H^+_{(ads)}$ Eq. 9

Puis, il y a dissociation de l'alcool en alcoolate et protons adsorbés à la surface du semi-conducteur. Lorsque le SC est excité, il y a génération de paires électrons-trous (Eq. 8), les trous participent à l'oxydation de l'alcoolate (Eq. 10) pour former un aldéhyde et libérer un atome d'hydrogène (Eq. 11).

$$R\text{-}CH_2O^-_{(ads)} + h^+_{(SC)} \rightarrow R\text{-}CH_2O \qquad \text{Eq. 10}$$

$$R\text{-}CH_2O \rightarrow R\text{-}CHO + H \qquad \text{Eq. 11}$$

Il y a ensuite oxydation de l'atome d'hydrogène à la surface du métal (Eq. 12) puis réduction des protons conduisant à l'évolution en phase gaz du dihydrogène (Eq. 13).

$$H \rightarrow H^+_{(M)} + e^-_{(M)} \qquad \text{Eq. 12}$$

$$2\,H^+_{(M)} + 2\,e^-_{(M)} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \text{Eq. 13}$$

L'ajout d'alcool, et notamment de **méthanol (MeOH)**, dans le milieu réactionnel peut directement contribuer à la formation de dihydrogène H_2 via **le processus de photo-reformage** conduisant à la formation de CO_2 et de H_2. La première étape du processus correspond à la déshydrogénation du méthanol, adsorbé à la surface du SC, conduisant à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène (Eq. 14). Le formaldéhyde formé va réagir avec l'eau pour former de l'acide formique et de l'hydrogène (Eq. 15). L'acide formique va se dissocier en CO_2 et en H_2 (Eq. 16). La réaction globale est endothermique (Eq. 17) avec $\Delta H^{273K} = 49$ kJ.mol^{-1}.

$$CH_3OH_{(l)} + h\upsilon \rightarrow HCHO_{(g)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 64{,}1 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 14}$$

$$HCHO_{(g)} + H_2O_{(l)} + h\upsilon \rightarrow HCOOH_{(l)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 47{,}8 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 15}$$

$$HCOOH_{(l)} + h\upsilon \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = -95{,}8 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 16}$$

$$\mathbf{CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)} + h\upsilon \rightarrow CO_{2(g)} + 3H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 16{,}1 \text{ kJ/mol}} \qquad \text{Eq. 17}$$
$$\mathbf{\Delta H = 49 \text{ kJ/mol}}$$

Dans le cas de la présence de la triéthanolamine (TEOA) comme agent sacrificiel. La TEOA est amine tertiaire qui peut subir une oxydation irréversible de la fonction amine conduisant à la formation d'une amine secondaire et d'un aldéhyde en présence d'eau [41].A noter que les protons provenant de cette réaction peuvent également produire de l'H_2. De plus, les trois fonctions alcools de la TEOA peuvent subir les mêmes réactions de photo-reformage, comme le MeOH, pour produire de l'H_2. D'autre part, le doublet non liant de cette amine tertiaire lui confère des propriétés de donneurs d'électrons plus importante que le MeOH.

(ii) Le dépôt de NPs métalliques, qui peut jouer plusieurs rôles complémentaires et bénéfiques. Le dépôt de NPs métalliques peut induire des effets de transfert de charges spécifiques sous illumination résultant de la formation d'une interface métal/semi-conducteur (cf IV.4.2). Si la « *work fonction* » (WF) du métal est en adéquation avec le niveau de Fermi du SC, les électrons photo-excités peuvent ainsi être transférés de la BC du SC vers le métal, alors que les trous photogénérés resteront sur la BV du SC conduisant à un équilibrage des niveaux de Fermi [42].

Dans ce cas, les particules métalliques peuvent servir de pièges à électrons. Le résultat sera une meilleure séparation des charges, limitant ainsi la recombinaison directe des charges et permettant de surmonter ou de limiter le problème de surtension à l'interface SC/eau. Certaines NPs métalliques (Au, Pt, …) peuvent également jouer le rôle de co-catalyseur. Ainsi les électrons piégés vont participer à la réduction des protons conduisant à la formation d'hydrogène suivant le mécanisme :

- Adsorption de l'eau à la surface du semi-conducteur (SC), création d'une interface semi-conducteur/eau. Excitation lumineuse puis génération de paires électrons-trous (Eq. 6). Les électrons migrent vers la particule métallique (M) (Eq. 18) et les trous réagissent avec l'eau adsorbée (Eq. 19).

$$SC + h\upsilon \rightarrow e^-_{(SC)} + h^+_{(SC)} \qquad \text{Eq. 6}$$

$$e^-_{(SC)} + M \rightarrow e^-_{(M)} \qquad \text{Eq. 18}$$

$$h^+_{(SC)} + H_2O_{(ads)} \rightarrow ½\, O_2 + 2\, H^+ \qquad \text{Eq. 19}$$

- Les électrons piégés dans la particule métallique vont réagir avec les protons pour former l'hydrogène (Eq. 20).

$$2\, e^-_{(M)} + 2\, H^+ \rightarrow H_{2(g)} \qquad \text{Eq. 20}$$

(iii) La mise en œuvre de semi-conducteurs à bande interdite plus faible. L'élaboration d'un photocatalyseur unique performant pour la réaction globale de « Water-splitting » produisant à la fois de l'H_2 et de l'O_2 en absence d'agents sacrificiel est un défi. Par conséquent, dans la très grande majorité des cas, on envisage plutôt le développement de photocatalyseurs actifs dans le domaine du visible vis-à-vis de chaque demi-réaction (adéquation uniquement de la position de la bande de valence ou de conduction par rapport au potentiel d'oxydation ou de réduction de l'eau), utilisés soit dans un schéma en Z soit en contact intime par formation d'hétérojonctions. La littérature actuelle est extrêmement bien fournie concernant des photocatalyseurs à faible bande interdite capables soit d'oxyder l'eau, soit de la réduire. Le développement de semi-conducteurs à faible bande interdite possédant des énergies de BV et BC capables à la fois d'oxyder et de réduire l'eau est beaucoup plus limité. Parmi les matériaux répondant à ces critères très restrictifs, on peut citer **gC_3N_4** (cf V).

III.3 Les matériaux semi-conducteurs

Les semi-conducteurs (SC) sont des matériaux particuliers. Ils présentent les mêmes caractéristiques que les matériaux isolants, mais pour lesquels la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est suffisamment importante. La structure électrique de ces matériaux est modélisée par la théorie des bandes (**Figure A.9**).

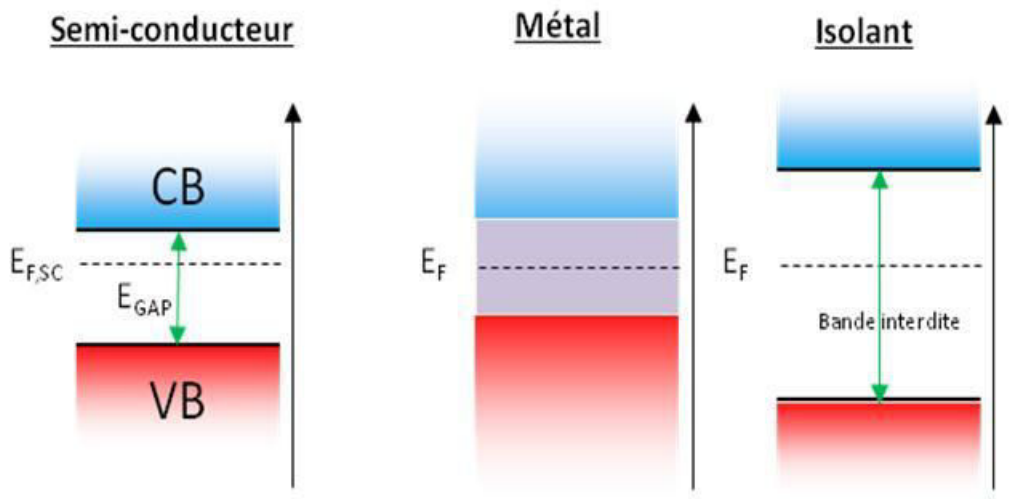

Figure A.9 : Schéma représentant la théorie des bandes, d'un SC (à gauche), d'un métal (au centre) et d'un matériau isolant (à droite)

Les SC sont des polymères ou des cristaux covalents, dont les orbitales moléculaires se construisent de la même manière que les molécules, mais en faisant intervenir beaucoup plus d'atomes. Les niveaux d'énergie ne sont alors plus discrets, mais forment un continuum d'états appelé bande. La bande de valence (BV) correspond à la bande peuplée de plus haute énergie et la bande de conduction (BC) à la bande vide de plus basse énergie. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (aucun niveau d'énergie n'est accessible) dont l'énergie E_{GAP} est l'énergie minimum nécessaire à fournir au semi-conducteur pour promouvoir un électron de la BV vers la BC.

Les semi-conducteurs se distinguent également par la nature du *band gap*. Il existe des semi-conducteurs à *band gap* direct et des semi-conducteurs à *band gap* indirect. Concernant les **SC à *band gap* direct**, c'est-à-dire pour lesquels l'énergie maximale de la BV est à la même position cristallographique (sur des vecteurs d'onde de valeurs proches) que le minimum de la BC. Dans ce cas, un électron peut directement être promu de la BV vers la BC en absorbant un photon. La bande interdite de type direct facilite l'absorption de photons mais aussi les recombinaisons des porteurs de charges. En revanche, dans le cas d'un **SC à *band gap* indirect** l'énergie maximale de sa BV n'est pas dans la même position (sur des vecteurs d'onde de valeurs différentes) que le minimum de sa BC. L'électron ne peut pas directement être promu dans la BC mais passe par un état intermédiaire (transfert d'énergie dans le SC) avant d'être promu dans la BC. Une bande interdite de type indirecte conduit à une absorption plus difficile des photons et à moins de recombinaisons des porteurs de charge [43].

III.4 Interface Semi-conducteur / Electrolyte

Lorsqu'un semi-conducteur est immergé dans un électrolyte, il se crée une interface SC/électrolyte. Dans ce paragraphe, on considère un semi-conducteur de **type-n** en contact avec de l'eau. En raison de la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du SC et le potentiel électrochimique de l'eau, la répartition des charges est modifiée et induit une différence de potentiel (excès de charges) dans le SC. Cet excès de charge n'est pas uniquement localisé à la surface du SC mais dans une région allant 100 nm à 1 µm appelée zone de charge d'espace (ZCE), il en résulte un champ électrique qui est compensé par l'accumulation de charges de signes opposées dans l'électrolyte à l'interface [44].

Cette différence de potentiel entraîne un équilibrage entre le niveau de Fermi du SC ($E_{F,\,SC}$) et le potentiel redox de l'électrolyte (E_{redox} ; dans le modèle Trasatti [35]) par diffusion de charge dans le SC. Cette distribution inhabituelle des charges conduit à la courbure des bandes énergétiques du SC. Lorsque le système est sous illumination, ces courbures de bandes sont très importantes pour le transfert des porteurs de charge à travers l'interface. On observe trois types de comportement à l'interface SC type-n/électrolyte (**Figure A.10**) :

1) Si $E_{F,\,SC} > E_{redox}$, les électrons diffusent de l'interface vers le SC (déplétion : appauvrissement en e^- dans la ZCE du SC) : courbure de bandes vers le haut.
2) Si $E_{F,\,SC} < E_{redox}$, les trous diffusent à l'interface vers le SC (accumulation des e^- dans la ZCE du SC) : courbure de bandes vers le bas.
3) Si $E_{F,\,SC} \approx E_{redox}$, il n'y a pas d'excès de charge dans le SC, les bandes énergétiques restent plates. Le potentiel résultant est appelé potentiel de bandes plates, V_{FB}.

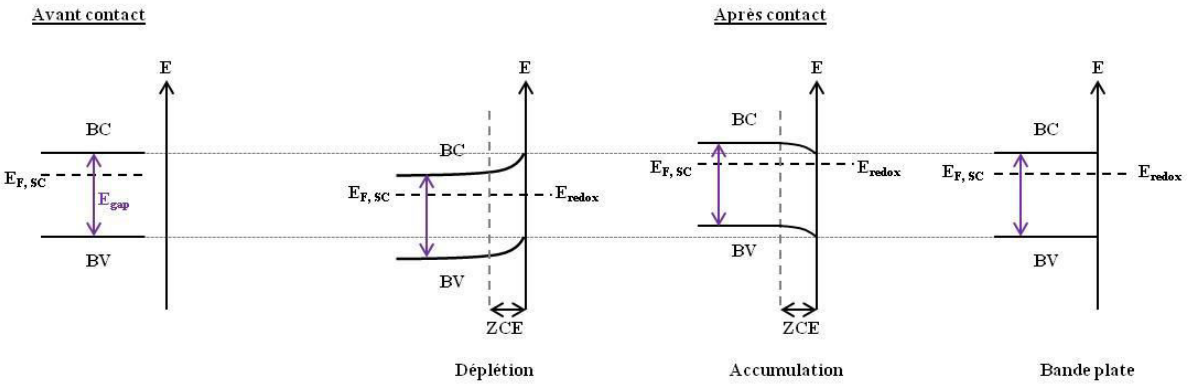

Figure A.10 : Schéma représentant une interface SC type-n / eau avant et après contact

Lorsque l'électrolyte est de l'eau, l'équilibrage entre le niveau de Fermi du SC ($E_{F,\,SC}$) et le potentiel redox du couple H^+/H_2 (E_{redox}) (déplétion dans ce cas) induit des phénomènes de surtension à l'interface et des limitations cinétiques empêchant les électrons dans la bande de conduction du SC de réduire les protons adsorbés à sa surface en H_2 (**Figure A.11 gauche**). Après absorption de la lumière, il y a génération de paires électrons/trous dans le semi-conducteur ce qui entraîne un changement de population dans les deux bandes d'énergies (BV et BC) et conduit à un éclatement du niveau de Fermi ($E_{F,\,SC}$) à l'intérieur du SC (zone de charge d'espace ZCE) qui se scinde en $(E_F^*)_n$ et $(E_F^*)_p$ (**Figure A.11 droite**). En régime d'appauvrissement dans un SC de type-n, le champ électrique qui règne dans la ZCE constitue la force motrice du transfert de charges des électrons vers l'intérieur du SC et des trous vers la surface du SC. L'accumulation de trous dans la bande de valence entraîne une augmentation du pouvoir oxydant du SC [34].

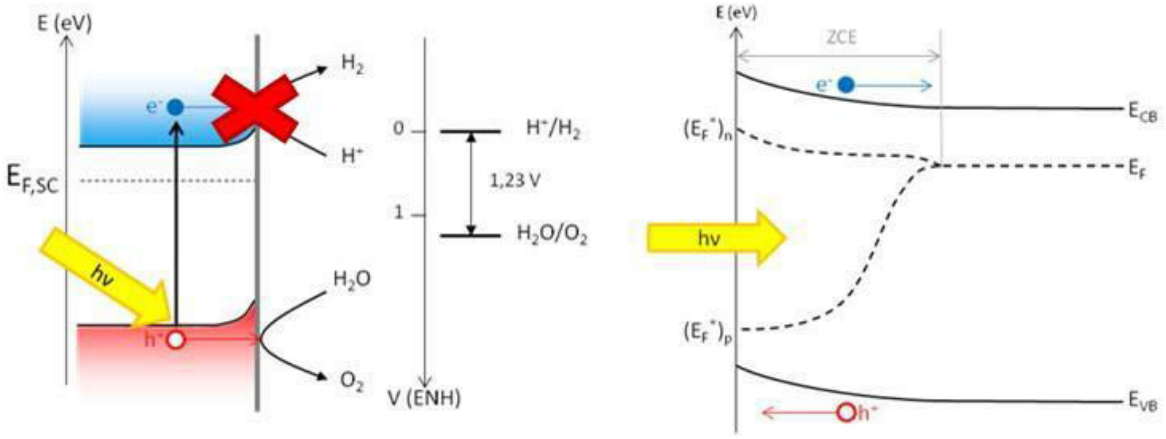

Figure A.11 : Schéma des structures de bandes d'un SC par rapport aux potentiels redox de l'eau (à gauche), Effet sur le niveau de Fermi du SC après absorption d'une radiation lumineuse (à droite)

IV. Le dioxyde de titane (TiO_2)

IV.1 Généralités

William Gregor a découvert le titane, en 1791, en analysant le minerai d'ilménite ($FeTiO_3$). Cette découverte a été confirmée quelques années plus tard dans un minerai de rutile par le chimiste allemand Heinrich Klaproth. Le titane (Ti) est le 9ième élément le plus abondant sur Terre (± 0,5% de la croûte terrestre), ce qui en fait un métal relativement bon marché. Il est principalement extrait du minerai d'ilménite, du rutile et produit industriellement par réduction du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) par du magnésium (Mg) dans le procédé Kroll ou par le procédé au sulfate.

De par leur faible coût, leur biocompatibilité mais également de par leur légèreté et forte résistance mécanique, les oxydes de titane sont constamment présents dans notre quotidien, comme pigments dans les peintures, papiers, plastiques, comme excipients dans les médicaments, etc. Depuis les deux dernières décennies, les oxydes de titane font également l'objet d'un engouement particulier auprès de la communauté scientifique [45], [46] et trouvent des applications dans le domaine de la photoactivité : dissociation photocatalytique de l'eau (Water-Splitting) [47] , photocatalyse hétérogène [48], [49], photohydrophilicité [50], cellules photovoltaïques à colorant (ou cellule de Grätzel) [51], [52] et photocatalyse d'oxydation, notamment dans des procédés de dépollution des eaux usées et de traitement de l'air [53], [54]. Grâce à ses propriétés photocatalytiques, le TiO_2 est également utilisé comme agent antimicrobien permettant l'élimination de divers agents pathogènes [55]. Plus récemment il a été montré qu'en le nanostructurant il pouvait être utilisé comme détecteur d'explosifs (limite de détection inférieure à 100 ppb) [56].

IV.2 Propriétés

Il existe onze structures cristallines de dioxyde de titane répertoriées et seulement sept sont stables à température et à pression ambiante. Dans la nature, le TiO_2 se présente principalement sous quatre polymorphes. L'anatase et le rutile étant les plus répandus et les deux plus étudiés. L'unité de base de la structure cristalline du TiO_2 est un octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de titane au centre ayant pour formule $(TiO_6)^{2-}$. Deux autres polymorphes possèdent la même unité de base, la brookite et le TiO_2 (β).

La structure de **l'anatase** (tétragonal, $I4_1/amd$) peut se décrire ainsi : Les octaèdres sont reliés entre eux entre par les arêtes (**Figure A.12 (a)**) et les ions O^{2-} forment un empilement cubique compact déformé. Les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques et la longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,63 Å. Calciné à une température T > 650°C (T > 850°C pour le TiO_2 « UV-100 ® ») , l'anatase se transforme de manière irréversible en rutile, structure thermodynamiquement plus stable [57]. Cependant Zhang and al. ont montré que pour de petites particules (inférieurs à 14 nm), l'anatase est thermodynamiquement plus favorisée [58].

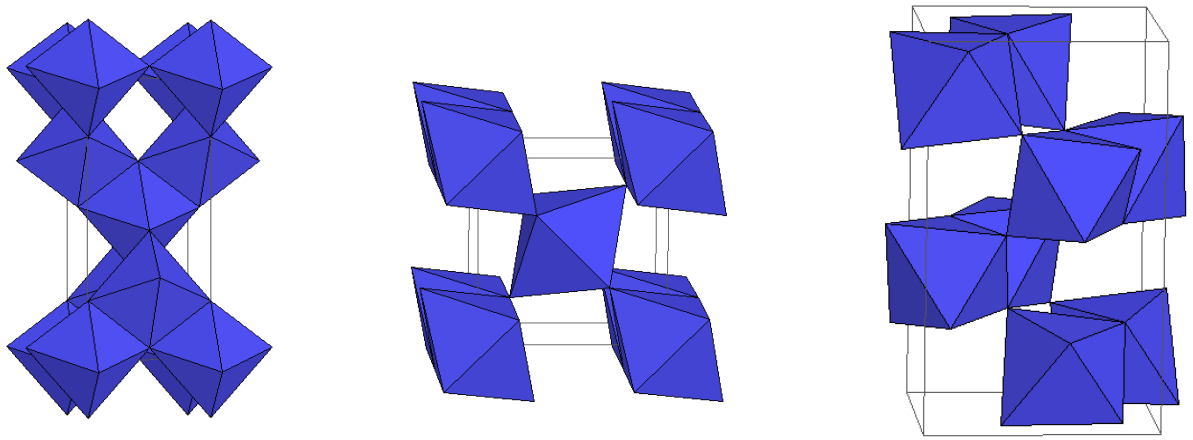

Figure A.12 : Structure(a) de l'anatase, (b) du rutile, (c) de la brookite

Concernant la structure du **rutile** (tétragonal, P4/mnm), les chaines d'octaèdres sont reliés par les sommets (**Figure A.12 (b)**). Les ions O^{2-} forment alors un empilement hexagonal compact déformé. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,97 Å.

La brookite (orthorhombique, Pbca) possède une structure plus complexe que les autres polymorphes (**Figure A.12 (c)**). La compacité de la brookite est comprise entre celle du rutile et celle de l'anatase. L'anatase étant la moins compacte des trois.

Le TiO_2 (β) (**Figure A.13**) est un polymorphe métastable du dioxyde de titane (monoclinique, C2/m) et sa densité est légèrement plus faible que celle de l'anatase. Il se trouve dans la nature et peut également être synthétisé, soit sous forme de particules, soit sous forme de feuillets, à partir de titanates, par méthode « Sol-Gel » ou par voie hydrothermale [59].

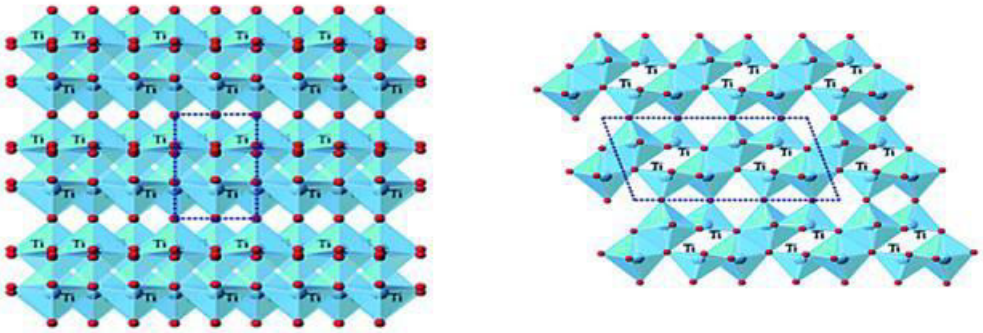

Figure I.13 : Structure du TiO_2 (β)

Le TiO_2 est un semi-conducteur de type-n à large gap (3,0 - 3,2 eV). Comme le montre la **Figure A.16**, TiO_2 tout comme l'oxyde de Zinc (ZnO), le sulfure de Cadmium (CdS) possède en théorie une structure de bande favorable à la dissociation de l'eau. Cependant leur large gap ne leur permet d'absorber qu'une faible partie du spectre solaire. Au contraire des semi-conducteurs comme le séléniure de Cadmium (CdSe) ou l'oxyde de cuivre I (Cu_2O), peuvent absorber une plus grande partie du spectre solaire, du à leur faible gap, mais le principal problème est leur stabilité. Ils ne peuvent généralement être utilisés pour les réactions de dissociation de l'eau, du à l'inadéquation soit de la position des BV par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau, soit de la position des BC par rapport au potentiel de réduction. **Néanmoins certains semi-conducteurs comme le nitrure de carbone graphitique (gC_3N_4) présentent à la fois un faible band gap et une structure de bande en adéquation avec les couples redox de l'eau.**

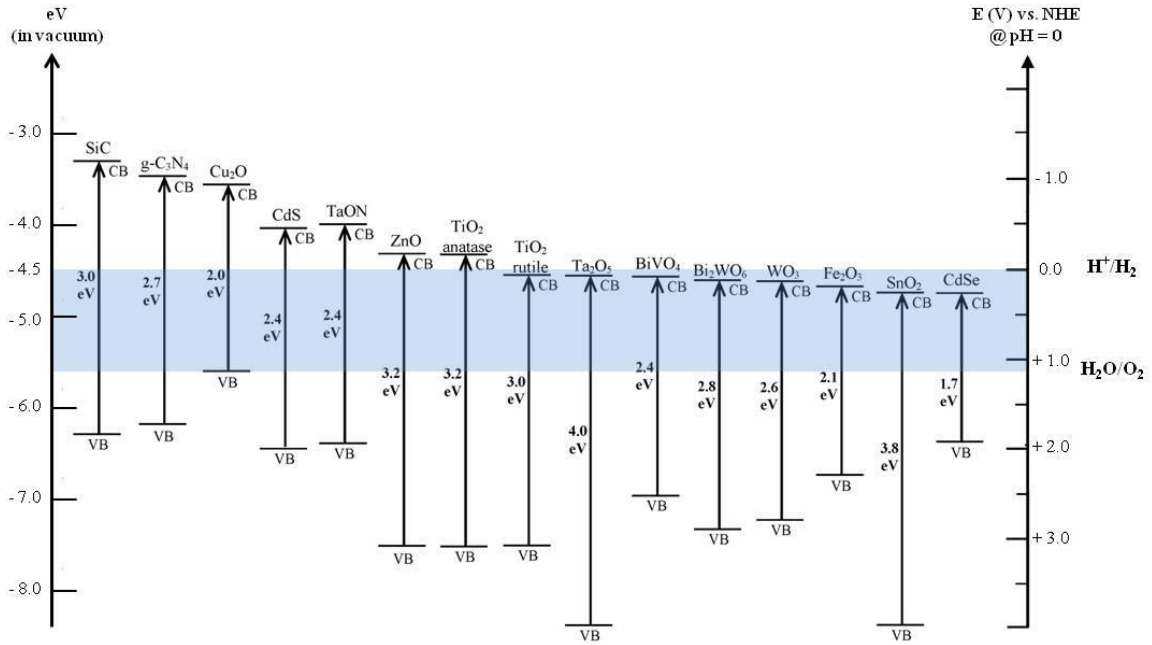

Figure A.16 : Position des gaps et des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs par rapport au potentiel redox de l'eau [60]

IV.3 Synthèses du TiO_2

Avec l'intérêt grandissant pour les matériaux nanostructurés, notamment le dioxyde de titane, un grand nombre de synthèses a vu le jour ces dernières années. En fonction du type de synthèse et des paramètres utilisés lors de celles-ci, il est possible de synthétiser un grand nombre de matériaux aux caractéristiques et propriétés spécifiques. Voici une liste non exhaustive des synthèses plus ou moins courante pour la préparation du dioxyde de titane TiO_2 par voies physique et chimique.

IV.3.1 Synthèse par voie physique

Sputtering : Le sputtering ou pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couche mince sur un substrat. Cette technique de synthèse repose sur l'application d'un potentiel entre la cible (source solide) et les parois du réacteur (sous atmosphère raréfié d'argon) qui permet la création d'un plasma froid. Ce plasma est composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons, les espèces chargées positivement rentrent en collision avec la cible et provoque la pulvérisation des atomes qui vont se déposer sur le substrat. A partir de titane métallique comme source solide et en contrôlant la température, la pression au sein de la chambre réactionnelle et la quantité d'oxygène introduite (gaz réactant), on obtient des films de TiO_2 homogènes [61], [62].

IV.3.2 Synthèses par voie chimique

Chemical Vapor Deposition (CVD) : La synthèse par CVD permet l'élaboration de films cristallins de TiO_2 avec des particules ayant une taille de l'ordre de 10nm [63]. Un précurseur de titane (généralement de l'isopropoxide de titane TIP) est plongé dans une atmosphère gazeuse (mélange He / O_2) dans le réacteur. Lors de la pyrolyse (1000°C), il y a création d'un plasma et les nanoparticules de TiO_2 vont se déposer sur la cible. Ce procédé permet d'obtenir des films avec une surface spécifique importante mais avec un contrôle de taille des particules peu précis et nécessitant une température de synthèse très élevée [64].

Microémulsion / Micelles / Micelles inverses : Ces trois voies de synthèse permettent l'élaboration de poudres ultrafines avec un contrôle très précis de la taille des particules [65]. La synthèse par microémulsion consiste à mélanger deux microémulsions contenant les réactifs (et/ou précurseurs) sous agitation magnétique. Lors de la collision et de la coalescence des gouttelettes en suspension dans la microémulsion, les réactifs vont réagir ensemble et former TiO_2. La synthèse par micelles ou micelles inverses est identique à la synthèse par microémulsion à la différence que l'on rajoute des surfactants dans la synthèse. Les molécules de surfactants peuvent s'auto-assembler grâce à leurs propriétés hydrophiles et lipophiles pour former des structures ordonnées [66]. La nature du surfactant permet d'obtenir des morphologies différentes (sphériques, hexagonales, nanofils, nanosphères, etc.)[67]. Ces voies de synthèse permettent d'obtenir des particules de tailles et de morphologies très contrôlées mais généralement avec une structure cristallographique amorphe. Une étape de calcination est ensuite nécessaire pour cristalliser les poudres obtenues.

Anodisation électrochimique : L'anodisation électrochimique est un traitement de surface qui permet, entres autres, de protéger ou décorer une pièce métallique par oxydation. Elle octroie à certains matériaux une meilleure résistance à l'usure, à la corrosion et à la chaleur. Aujourd'hui cette méthode permet d'élaborer des nanomatériaux. L'anodisation s'effectue dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte et munie de deux électrodes de platine (cathode), et d'une électrode de titane (anode) [68]. Le principe repose sur l'application d'une tension entre les électrodes qui génère une réaction de réduction au niveau de la cathode et une oxydation du titane métallique de l'anode suivant les réactions :

Sur la cathode : $4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2$ Eq. 21

Sur l'anode : $Ti + 4\ H_2O \rightarrow TiO_2 + 4\ H^+ + 4e^-$ Eq. 22

En modifiant les paramètres de synthèse, comme la nature de l'électrolyte, on peut obtenir différentes morphologies de TiO_2. Par exemple, la présence d'ions fluorures dans l'électrolyte permet, au fur et à mesure de sa formation, la dissolution de la couche d'oxyde et la formation de pores suivant la réaction :

$$TiO_2 + 6\ F^- + 4\ H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2\ H_2O \qquad \text{Eq. 23}$$

La présence d'un champ électrique polarise et fragilise la liaison Ti-O, ce qui permet la libération et la complexation de l'ion Ti^{4+} par les fluorures. Ces réactions s'effectuent à l'interface oxyde/électrolyte. Les pores ainsi formés s'auto-organisent de façon à avoir macroscopiquement une répartition homogène du champ électrique à la surface de l'électrode. Ensuite, l'attaque des fluorures se fait préférentiellement à l'intérieur des pores car le champ électrique est plus intense du fait de la plus faible épaisseur d'oxyde. Les pores s'agrandissent et on observe la formation d'une structure tubulaire. Lors de la croissance des nanotubes, la couche barrière de TiO_2 est maintenue constante au fond du tube car les réactions d'oxydation et de dissolution sont en équilibre. C'est cette couche qui creuse le titane métallique. La croissance des tubes se termine lorsque la vitesse de dissolution de l'oxyde au sommet du tube est égale à la vitesse d'enfoncement de la couche barrière. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir **des structures unidimensionnelles alignées ou orientées** de TiO_2 [69].

Hydrothermale (Solvothermale) : La synthèse par voie hydrothermale est une méthode efficace pour la synthèse de matériaux nanocristallins inorganiques. La réaction s'effectue dans un autoclave à des températures jusqu'à 200°C et à une pression autogène inférieure à 100 bars [70]. Le précurseur est solubilisé / dissout dans un milieu aqueux généralement basique (NaOH 10M). Lors de la réaction, la pression de vapeur saturante augmente dans le réacteur et augmente ainsi le taux de nucléation des particules [71]. Il existe de nombreux précurseurs comme $TiCl_4$, $TiSO_4$, $TiO(NO_3)_2$, ou encore des poudres de TiO_2 déjà cristallisées comme TiO_2 P25. En fonction du précurseur et des paramètres de synthèses, comme la température, la pression et la durée de synthèse on obtient des structures anatase, rutile, anatase/rutile ou du TiO_2 (β). Le procédé de synthèse hydrothermale permet la préparation de nanoparticules de tailles, de formes et de structures cristallines contrôlées avec une distribution de taille monodisperse et des surface spécifique jusqu'à 400 m²/g [71]. Sur le même principe, le remplacement de l'eau par un autre solvant conduit à l'appellation générique de synthèses solvothermales.

Procédé « Sol-Gel » : Le procédé « Sol-Gel » était utilisé dans la fabrication du verre et des céramiques [72]. Aujourd'hui ce procédé permet la synthèse d'autres composés comme des nitrures, des carbures, des fluorures, des sulfures et un grand nombre d'oxydes. Il existe trois approches pour la synthèse « Sol-Gel » :

- La **gélification** d'une solution de poudre en suspension (colloïdes)
- L'hydrolyse et la polycondensation de précurseurs de type alcoxyde ou nitrate suivie d'un **vieillissement** puis d'une **évaporation** à température ambiante du gel
- L'hydrolyse et la polycondensation de précurseurs suivie d'une **évaporation** par séchage « super-critique » ou « freezedrying » du gel

Un **« sol »** est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide. Les colloïdes sont généralement des particules solides en suspension ayant un diamètre compris entre 1 et 100 nm. Un **« gel »** est un réseau rigide et interconnecté de chaines polymères avec des pores de dimensions submicromètriques qui intègre encore une phase liquide. Ce type de procédé permet d'obtenir 4 types de structures principales [73] :

- Structure lamellaires ordonnées
- Réseaux covalents désordonnés de polymères
- Agrégation physique d'un réseau polymérique
- Structures particulières désordonnées

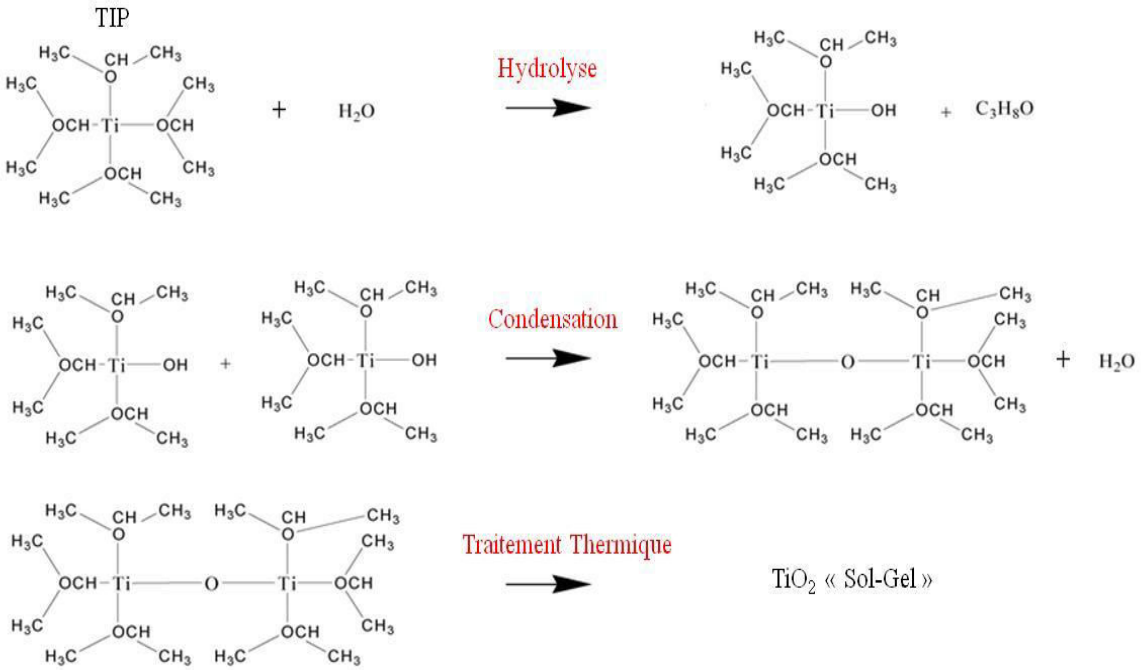

Figure A.17 : Mécanisme réactionnel de formation du TiO_2 via le procédé « Sol-Gel »

Le procédé de synthèse par voie « Sol-Gel » est une voie de synthèse par chimie douce. Il a été démontré que par le procédé « Sol-Gel », les propriétés physico-chimiques du TiO_2 peuvent être modifiées afin d'augmenter son efficacité. La synthèse s'effectue sous des conditions de pression et température ambiantes et ne requiert pas de dispositifs compliqués. La synthèse de TiO_2 via ce procédé se déroule généralement en deux étapes (**Figure A.17**).

(i) La première consiste en l'hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement le tétraisopropoxyde de titane TIP) en présence, ou non, d'acide carboxyliques ou d'agents structurants ou des porogènes. Ces agents vont jouer le rôle de chélates permettant de contrôler la vitesse de formation / de polymérisation du gel en auto-assemblages structurés lors de l'étape de condensation. La formation de $Ti(OH)_4$ est favorisée par un fort taux d'hydrolyse dans la solution.

(ii) Lors de la condensation, le développement des chaines Ti-O-Ti est favorisé par un faible taux d'hydrolyse et un excès d'alcoxyde de titane dans la solution. La présence de Ti-OH conduit à l'agglomération des particules dans le gel, alors que les chaines Ti-O-Ti forment la structure tridimensionnelle. Le gel obtenu présente une structure amorphe, il s'en suit une étape de calcination post-synthèse pour cristalliser le TiO_2.

En fonction du précurseur et de l'agent hydrolysant, ce procédé de synthèse permet la formation d'un grand nombre de structures. On peut citer, par exemple, les travaux de *Murugesan et al.* qui, en jouant sur l'agent d'hydrolyse, obtiennent du TiO_2 cristallin avec différents ratios anatase/rutile permettant ainsi un contrôle de la surface spécifique des matériaux, ce qui influence directement l'activité photocatalytique [74]. Dans leurs travaux, *Li et al.* ont mis en évidence l'impact des conditions expérimentales (concentration du précurseur, pH, la durée et la température de calcination) sur les propriétés photocatalytiques du TiO_2 [75]. On peut également citer les travaux d'*Addamo et al*. qui par un procédé « Sol-Gel » synthétisent des films minces [76] montrant une bonne activité photocatalytique pour la dégradation du 2-propanol sous illumination UV, ou encore les travaux d'*Hashimoto et al.* qui ont développé une nouvelle méthode par procédé « Sol-Gel » pour la synthèse de nanobâtonnets de TiO_2 pour des applications dans le domaine du photovoltaïque [77].

D'une manière générale, les procédés chimiques sont les plus utilisées pour la synthèse du TiO_2. Parmi les voies de synthèses présentées, la synthèse hydrothermale et la synthèse « Sol-Gel » sont généralement privilégiées car elles présentent un coût de fonctionnement faible, une réalisation simple, une bonne reproductibilité, un rendement de synthèse élevé et un contrôle précis de l'ensemble des paramètres (taille et forme des particules, cristallinité et surface spécifique). Les autres voies de synthèses sont plus généralement employées afin d'obtenir des structures cristallographiques et des tailles de cristallites spécifiques ou encore des surfaces spécifiques très importantes. Une étape de traitement thermique est souvent nécessaire afin d'obtenir une structure cristalline de TiO_2.

Dans ce travail de thèse, nous avons exclusivement mis en œuvre la synthèse de TiO_2 par voie « Sol-Gel » et utilisé TiO_2 commercial P25 « Evonik ® » comme matériau de référence.

IV.4 Modifications du TiO_2

Le TiO_2 de structure anatase rencontre deux inconvénients majeurs en photocatalyse. En premier lieu, avec un gap $E_g = 3,2$ eV, le dioxyde de titane ne peut être activé que par des longueurs d'ondes inférieures à 388 nm (ultra-violet UV). Le second est lié au nombre de porteurs de charges photogénérées et à leurs recombinaisons. Des modifications, telles que des modifications de composition, de morphologie, de structure chimique, de taille, la mise en œuvre d'assemblage spécifiques, ainsi que l'ajout ou le couplage avec d'autres éléments ou composés, permettent d'introduire des effets électroniques ou chimiques et de limiter la plupart de ces inconvénients.

IV.4.1 Couplage avec un autre semi-conducteur (hétérojonction)

Le couplage, à l'échelle nanométrique, entre un semi-conducteur SC_1 et un autre semi-conducteur SC_2 conduit à la formation d'une interface entre deux phases semi-conductrices différentes en fonction du SC2 choisi [78], [79]. En fonction de la valeur du band gap et des potentiels des bandes de valences VB et des bandes de conductions CB de chaque semi-conducteur, la structure électronique du composite couplé peut être cataloguée en trois classes distinctes : L'hétérojonction de Type I, de Type II et celle de Type III [80].

Pour le Type I (**Figure A.18 a**), les positions des bandes BV et BC du SC possédant le plus petit gap (SC2) se retrouvent confinées entre celles du SC à plus grand gap (SC1). Ainsi les charges photogénérées qui vont migrer sur les BV et BC les plus favorables énergétiquement et vont par conséquent s'accumuler dans un seul SC, ce qui ne conduit pas à une meilleure séparation de charges et réduit même l'efficacité des réactions redox.

En ce qui concerne le Type III, il n'y a pas de recouvrement entre les potentiels des bandes des SC, sous illumination il ne peut pas y avoir de transfert de charges entre les deux semi-conducteurs (**Figure A.18 c**).

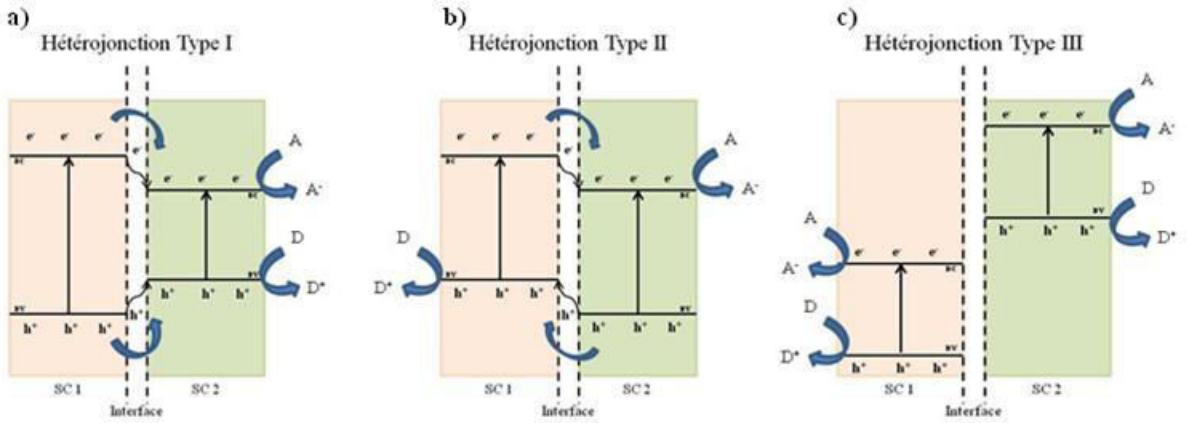

Figure A.18 : Représentation schématique des diagrammes de bandes des trois différents types d'hétérojonctions dans un nanocomposites hybride sous illumination : a) Type I, b) Type II, c) Type III. A et D représente respectivement l'accepteur et le donneur d'électron. (SC1 = TiO_2) [80]

En revanche, pour l'hétérojonction de Type II (**Figure A.18 b**) les niveaux d'énergies des BV et BC des deux semi-conducteurs sont idéalement disposés en quinconce. Il en résulte un nouveau potentiel chimique entre les 2 SC. Ce phénomène augmente considérablement la séparation spatiale des charges de part et d'autre de l'hétérojonction, limitant ainsi la recombinaison des charges et augmentant la durée vie des porteurs de charges. De plus, les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu sur deux SC différents. Généralement les composites hybrides d'intérêt présentent ce type d'hétérojonction [81]. Ainsi la différence d'énergie entre les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) des deux phases semi-conductrices peut permettre une meilleure séparation spatiale des porteurs de charges tant que cette différence d'énergie est suffisamment importante et à condition que les bandes de valence et de conduction respectives des SC soient idéalement disposées (hétérojonction de Type II) (**Figure A.19**). Dans des conditions optimales, cette interface va permettre d'augmenter l'efficacité des procédés photocatalytiques en diminuant la probabilité de recombinaison des charges photogénérées.

Les électrons migrent de la bande de conduction du SC le plus électronégatif vers la bande de conduction du SC de plus basse énergie et inversement, les trous migrent de la bande de valence la moins énergétique vers la bande de valence du SC plus énergétique.

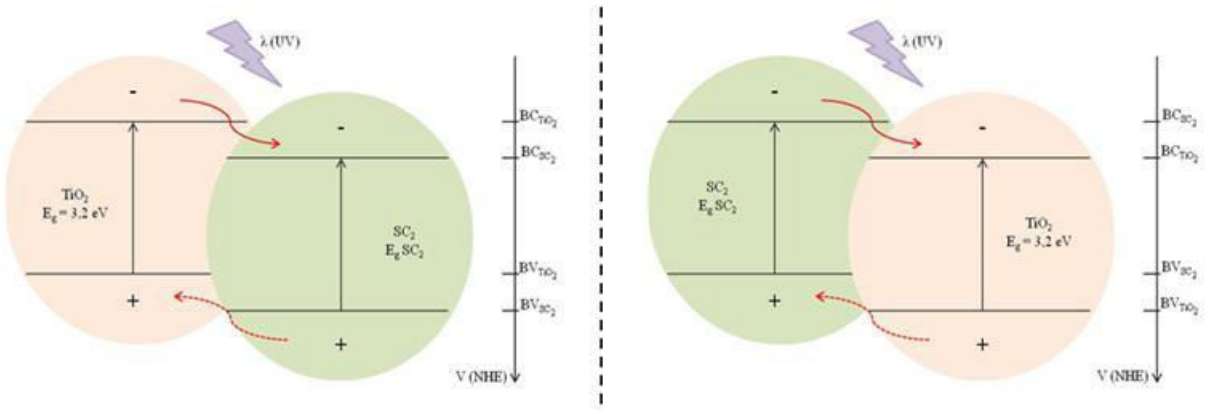

Figure A.19 : Transfert de charges entre deux semi-conducteurs activés sous UV : BC TiO_2 > BC SC_2 (à gauche), BC TiO_2 < BC SC_2 (à droite)

<u>Lorsque SC_1 = TiO_2 :</u> Dans le cas particulier ou le semi-conducteur SC_2 possède un band gap plus faible que celui du TiO_2 (tel que CdS, CdSe, WO_3, où **gC_3N_4**), il peut absorber une partie des longueurs d'onde du visible. Dans la configuration favorable de formation d'hétérojonction de type II, le couplage avec TiO_2 permet de déplacer le maximum d'absorption du composite vers les longueurs d'onde du visible [82]. En effet, les SC à plus petit band gap (**$E_g \leq 3$ eV**) peuvent absorber une partie de la lumière visible et servir de sensibilisateur au TiO_2 [83]. La **Figure A.20** schématise le couplage entre TiO_2 et un SC_2 (E_g SC_2 < E_g TiO_2) (comme **gC_3N_4** par exemple) et montre une sensibilisation du TiO_2, dans le visible, par l'injection d'électrons de la BC de gC_3N_4 vers la BC du TiO_2.

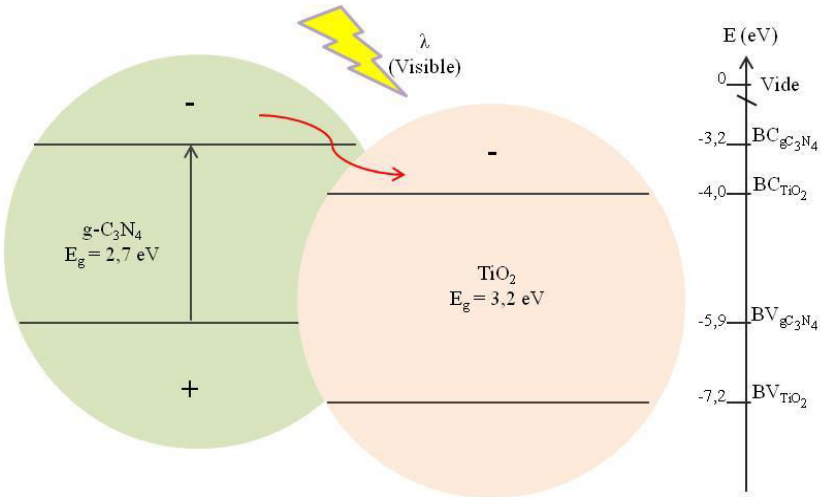

*Figure A.20 : Processus de sensibilisation et transfert de charges entre deux semi-conducteurs activés sous illumination **Visible** : E_g TiO_2 > E_g SC_2 (**ex : <u>gC_3N_4</u>** ; E_g=2,7 eV). Formation d'hétérojonction de type II*

Dans le cadre de la formation d'hétérojonctions de type II entre deux SC (TiO_2 et un SC_2 comme gC_3N_4 avec un plus petit band gap ce qui est notre cas dans notre étude) **sous illumination solaire** (UV-A + Visible), nous pouvons avoir les deux effets simultanément, c'est à dire une sensibilisation du TiO_2 par le SC_2 (gC_3N_4) qui absorbe les longueurs d'onde du visible (injection d'électrons vers la BC de TiO_2) et un transfert de charges (donc meilleure séparation) entre les deux SC. Notons, qu'en plus des conditions extrêmement favorables de formation d'hétérojonction entre TiO_2 et gC_3N_4 conduisant à une meilleure séparation des charges et à une sensibilisation de TiO_2 dans le domaine des longueurs d'onde du visible, la

position énergétique de la BC de gC_3N_4 peut permettre également l'évolution de la demi-réaction de production d'H_2 (énergétiquement plus difficile avec TiO_2).

IV.4.2 Ajout de nanoparticules métalliques

Le principe consiste à greffer ou à déposer des nanoparticules métalliques sur le SC et ainsi de créer une interface M/TiO_2 qui peut être favorable aux réactions photocatalytiques [84]. Les nanoparticules métalliques sont des espèces acceptrices d'électrons. Après l'activation du TiO_2, s'il existe un contact intime M/TiO_2, et si le niveau de Fermi de ces métaux est plus faible que celui de TiO_2 les électrons photogénérés peuvent migrer de la BC du TiO_2 vers le métal permettant de diminuer considérablement la recombinaison directe des paires e^-/h^+ [85]. Les particules métalliques peuvent également catalyser les réactions de réduction (par exemple la réduction de H^+ en H_2) en transférant les e^- vers le milieu réactionnel (**Figure A.21**). La mobilité des charges photogénérées (électron – trous) est différente au sein du semi-conducteur. Il apparait alors un déséquilibre de charges au sein du SC au fur et à mesure de l'activation lumineuse. Les électrons s'accumulent sur les particules de TiO_2 d'autant plus que la vitesse de réaction des électrons est très nettement inférieure à celle des trous sur TiO_2 et deviennent alors des centres de recombinaison des charges (recombinaison en surface). Il existe ainsi un optimum en termes de teneur et de taille des nanoparticules métalliques à la surface du semi-conducteur. Ces électrons participent également aux réactions de réduction d'espèces acceptrices d'e^- telle que l'oxygène. Les réactions de consommation d'e^- pouvant être accélérées par la présence de nanoparticules métalliques [86], limitant aussi la recombinaison superficielle des charges. Néanmoins, cet effet favorable dépend fortement du métal qui doit avoir un travail d'extraction (« *work fonction* » WF) supérieur à l'affinité électronique du semi-conducteur. A ce titre, le platine (Pt), le palladium (Pd), l'argent (Ag) et l'or (Au) sont de bon candidats [87].

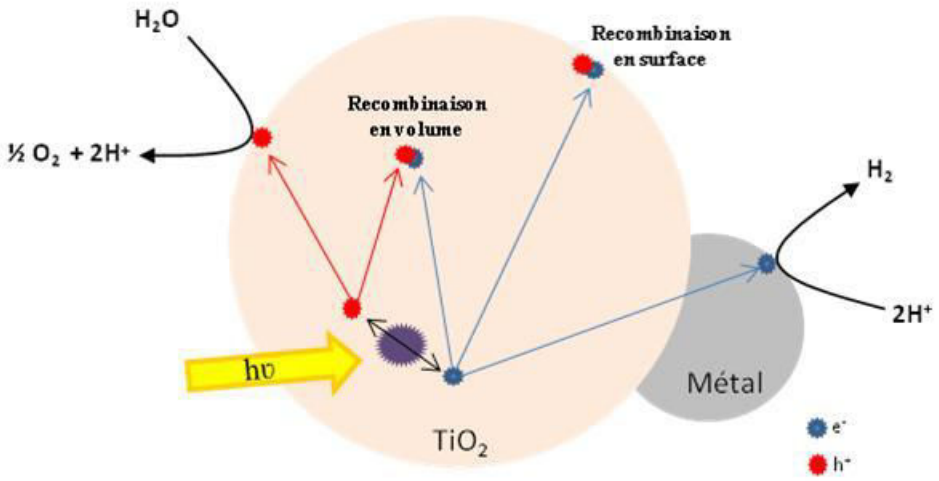

Figure A.21 : Processus de recombinaison des porteurs de charges et transfert de charges entre TiO_2 et une nanoparticule métallique

La **Figure A.21** met également en avant les différents processus de photogénération et de recombinaison des charges au sein d'un semi-conducteur. Tous ces phénomènes ont lieu à des vitesses différentes [88]. La formation de paires e^-/h^+ se fait en quelques fs et la vitesse de recombinaison est de quelques ns, ce qui laisse le temps aux porteurs de charges d'effectuer plusieurs processus comme le transfert des électrons vers le métal qui vont pouvoir réagir avec les protons ou l'oxydation de l'eau par les trous photogénérés.

Un autre effet intéressant de l'ajout de nanoparticules métalliques est la génération de **plasmons de surface** (cf **VI.1**). Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques associées à une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal. Les nanoparticules métalliques au contact d'un SC peuvent également servir « d'antennes » pour collecter la lumière et conduire à une absorption plus efficace. A ce jour, ce sont les nanoparticules d'or et d'argent déposées sur du TiO_2 qui sont les plus étudiées pour leurs effets plasmoniques [89], [90]. Ces différents effets résultant de l'ajout de nanoparticules métalliques seront repris et discutés de manière plus approfondie dans la partie VI (cf VI, p59).

IV.4.3 Autres modifications

Morphologiques : un intérêt particulier s'est porté sur la modification morphologique du TiO_2 et notamment sur des morphologies unidimensionnelles telles que les nanofibres, les nanotubes, les nanobâtonnets, etc. [91]. Il a été montré que pour des nanotubes de TiO_2, en plus d'une surface spécifique importante, la recombinaison des charges photogénérées est largement diminuée, en comparaison avec d'autres morphologies de TiO_2 (du majoritairement à un découplage des directions d'absorption des photons et de collecte des électrons et à un parcours plus rectiligne de transfert des électrons) [92].

Dopage Chimique : une autre technique connait un intérêt particulier pour promouvoir la photo-réponse du TiO_2 dans le visible, c'est le dopage chimique. Cette technique consiste à insérer dans la structure du TiO_2, soit des éléments non métalliques (dopage anionique) ou des cations métalliques (dopage cationique) soit les deux (co-dopage) [93], [94], afin d'introduire des orbitales intermédiaires dans le bande interdite du TiO_2 pour réduire le gap et favoriser l'absorption de la lumière dans le visible. Des études ont montré que des éléments comme l'azote [95], le carbone [96] ou le soufre [97] pour le dopage anionique et le tantale ou le niobium pour le dopage cationique étaient des éléments intéressant à cet effet.

Greffage de colorant : des colorants organiques ou chromophores peuvent être greffés sur le TiO_2 et servir de photosensibilisateur. Après absorption de la lumière visible, le colorant organique va passer dans un état électronique excité et permettre d'injecter des électrons de cet état excité vers la BC du TiO_2. L'inconvénient de cette technique de dopage est la stabilité de ces chromophores en milieu oxydant, ceux-ci pouvant être photo-oxydés progressivement au contact du TiO_2.

V. Le nitrure de carbone graphitique gC_3N_4

V.1 Généralités

Le premier dérivé polymérique de nitrure de carbone a été synthétisé par Berzelius et nommé « melon » par Liebig en 1834 [98]. Le composé obtenu était un polymère linéaire de triazine et de tri-s-triazine comme monomères de base et connectés via les atomes d'azote secondaires. Il faudra attendre le début des années 1920 pour avoir la première description de la structure de ces composés. En 1922, Franklin introduit le concept de « nitrure de carbone » (C_3N_4). Il décrit la formation d'un composé C/N amorphe obtenu par thermolyse du thiocyanate de mercure (II) et suggéra que le C_3N_4 pouvait être obtenu comme le produit final de la déamination d'acide amino-carboxylique. Dans leurs travaux de 1937, Pauling et Sturdivant mettent en avant l'unité tri-s-triazine (heptazine) comme motif structurel de base pour ces dérivés polymériques. Cela sera confirmé expérimentalement par les travaux intensifs de *Finkelshtein et al*. entre le milieu des années 50 et le début des années 70. En parallèle *Later et al.* indiquent une ressemblance formelle entre le « melon » et le graphite.

Ils en déduisent que le nitrure de carbone décrit par Franklin peut être considéré comme le produit d'une condensation oligomérique du 2,5,8-triamino-tri-s-triazine ($C_{126}H_{21}N_{175}$) et qu'une seule structure ne pouvait être assignée au « melon » mais plutôt un mélange de polymères de différentes tailles et de différentes architectures (**Figure A.22**) [99]. Depuis le début des années 90, environ 150 ans plus tard, le nitrure de carbone connait un intérêt particulier et un grand nombre de travaux se sont focalisés sur la synthèse de nouveaux composés de nitrure de carbone, plus particulièrement sur la synthèse de C_3N_4 cristallins. Cet engouement pour ces matériaux provient de prédictions considérant le nitrure de carbone (IV) (hybridation sp^3) (β-C_3N_4) aussi dur, voire plus dur que le diamant [100]. Cependant, à cause de sa faible stabilité thermodynamique, il est très difficile de synthétiser une simple phase sp^3 hybride de nitrure de carbone [101].

En principe, tous les composés C-N peuvent être considérés comme des nitrures de carbone. Ces matériaux possèdent un grand nombre de similitudes avec les oxydes de carbone (CO, CO_2 et autres composés C_xO_y), cependant les phases C/N à l'état solide ne sont pas encore très bien caractérisées.

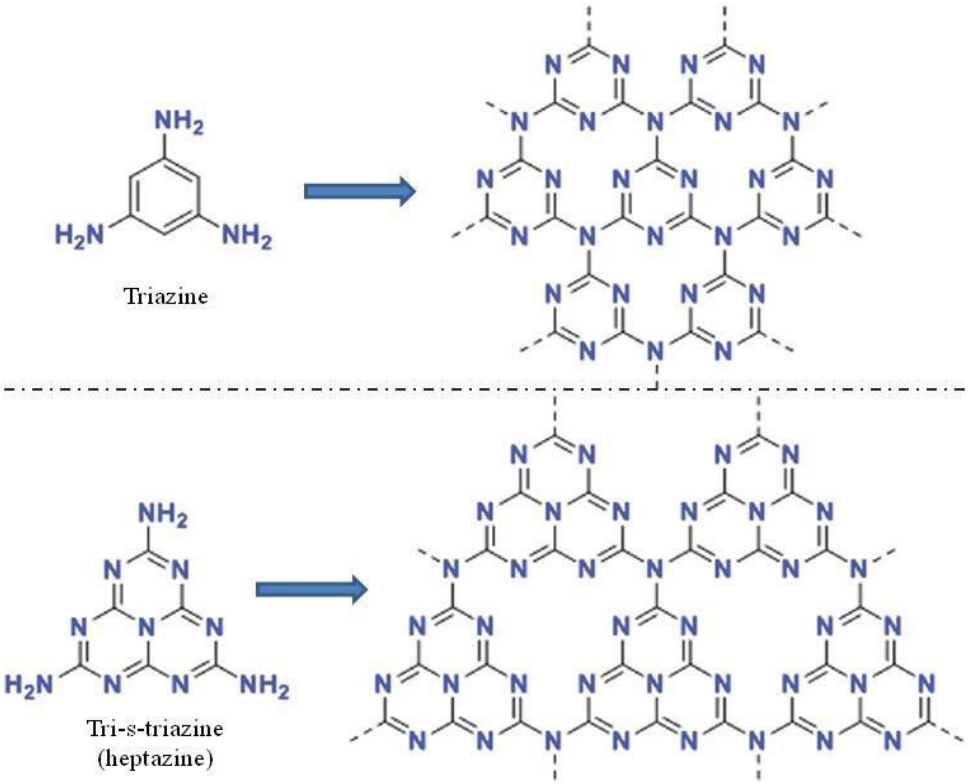

Figure A.22 : Représentation des différentes structures du g-C_3N_4 [99]

Les nitrures de carbone (C_xN_y) sont des candidats prometteurs pour compléter les applications du carbone dans la science des matériaux. En effet, pour les composés C/N, il y a beaucoup de groupes fonctionnels connus comme les groupements cyano- (NC-), isocyano- (:CN-), azido (N_3-) et diazo- (N=N=) permettant la formation d'un grand nombre de structures et de phases différentes pour les composés C_3N_4, un grand nombre de celles-ci étant décrites dans les travaux de *Kroke et al.* [102]. Au total, on dénombre 7 phases différentes pour le C_3N_4 qui sont α-C_3N_4, β-C_3N_4, C_3N_4 cubique, C_3N_4 pseudo-cubique, g-h-triazine, g-o-triazine, et g-h-heptazine (communément appelé gC_3N_4) avec un band gap respectif de 5,49 ; 4,85 ; 4,30 ; 4,13 ; 2,97 ; 0,93 ; et 2,75. Dans les conditions de température et de pression ambiantes, l'unité de base tri-s-triazine (heptazine) est énergétiquement favorisée et le nitrure de carbone graphitique (gC_3N_4 « g-h-heptazine ») est l'allotrope le plus stable [103].

Teter et Hemley montrent pour la première fois en 1996 que lorsque les unités tri-s-triazine sont connectées via un plan trigonal coordiné par des atomes d'azote, on obtient une structure similaire au graphite dans le sens ou le g-C_3N_4 présente une structure plane et des cycles aromatiques avec des électrons π délocalisés. L'empilement ABAB des couches graphitiques de C_3N_4 conduit à une structure avec un groupe d'espace P6m2. A cette structure graphitique (hybridation sp^2) s'ajoute différentes couches ou différentes phases non saturées de C_3N_4 graphitique (gC_3N_4). D'après leurs travaux, Liu and Wentzkovitch montrent que les feuillets de C_3N_4 peuvent s'empiler de manières différentes notamment de manière rhomboédrique (empilement ABCABC), ce qui conduit à une matrice cristalline avec (R3m) comme groupe d'espace. En accord avec les travaux d'*Alves et al.* les couches de C_3N_4 (hybridation sp^2) peuvent également se construire via deux atomes d'azote coordinés conduisant au groupe d'espaces (P2mm).

V.2 Synthèses du nitrure de carbone graphitique g-C_3N_4

V.2.1 Influence des précurseurs, de la température et de la durée de synthèse

Le nitrure de carbone graphitique est obtenu par polycondensation thermique de précurseurs organiques contenant de l'azote comme par exemple la cyanamide, le dicyandiamide, la mélamine, l'urée ou encore la thio-urée (**Figure A.23**).

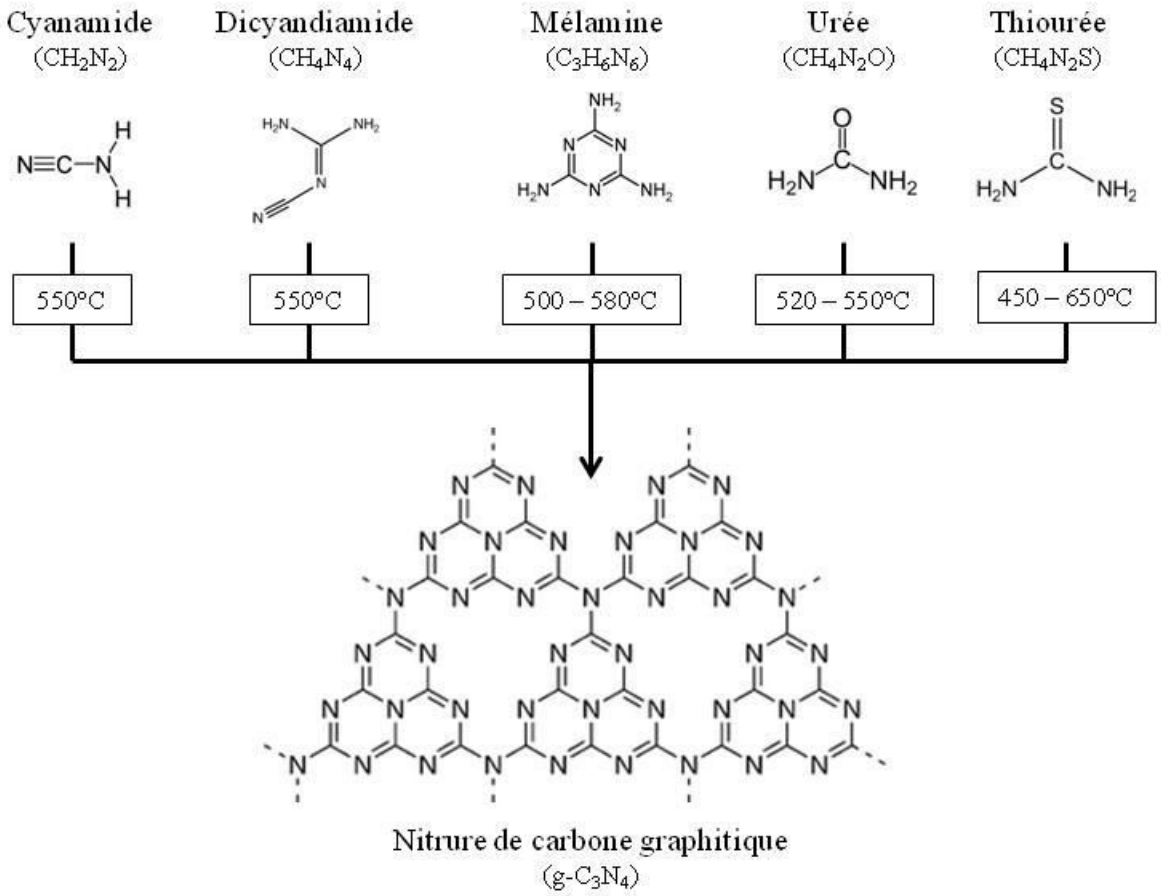

Figure A.23 : Illustration du procédé de synthèse du gC_3N_4 par polycondensation thermique de différents précurseurs azotés

Basée sur les travaux pionniers de *Wang et al.* qui ont utilisé la cyanamide comme précurseur azoté [4], la synthèse du gC_3N_4 est une combinaison de polyaddition et de polycondensation dans laquelle les molécules de cyanamide sont condensées en dicyandiamide puis en mélamine à des températures respectives de 200°C et 235°C. Cette étape est suivie de la condensation de la mélamine jusqu'à 335°C avec dégagement d'ammoniac. Au-delà de 390°C, on observe la formation de l'unité polymérique tri-s-triazine par réarrangement des molécules de mélamine. Pour finir, la formation du gC_3N_4 se produit à 520°C avec la condensation de tri-s-triazine qui devient instable aux alentours de 600°C.

Au-delà de 700°C le nitrure de carbone se décompose avec la production d'azote. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la **Figure A.24**.

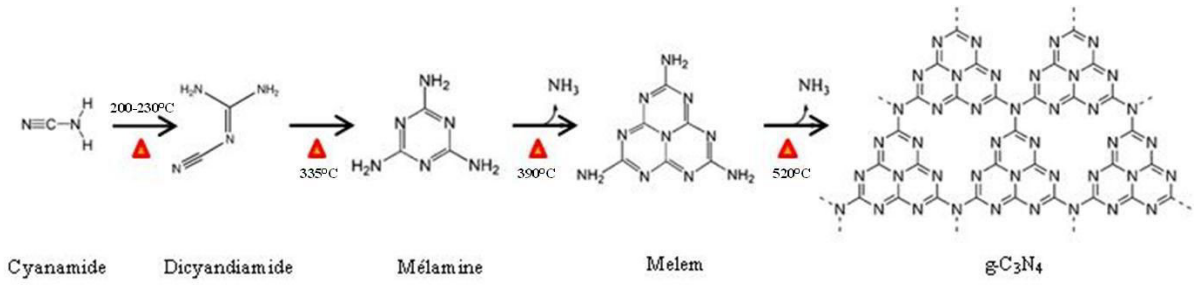

Figure A.24 : Mécanisme réactionnel pour la formation de gC_3N_4 à partir de cyanamide comme précurseur azoté

Les travaux de *Wang et al*. ont permis de mettre en avant les mécanismes mis en jeu lors de la polycondensation thermique menant à la formation de gC_3N_4 mais également que ce matériau était un photocatalyseur très intéressant pour la production d'H_2 sous lumière visible. Cependant le matériau obtenu possède une petite surface spécifique, généralement inférieure à 20 $m^2.g^{-1}$ limitant ainsi son champ d'applications. A la suite de ces travaux, et avec l'amélioration des techniques de caractérisation et de modélisation (comme la DFT ou bien l'EPR par ex.) un grand nombre d'études à été réalisé sur l'influence des précurseurs ainsi que sur les paramètres de synthèse afin de mesurer l'impact sur les propriétés du gC_3N_4. Dans le but d'élargir le champ d'applications, de nouvelles stratégies de synthèse ou de modification du gC_3N_4 ont été mises au point, comme par exemple la synthèse réalisée par imprégnation de solution acide, la méthode du « hard- » ou « soft -» template permettant la synthèse de différentes structures, la fonctionnalisation chimique ou encore l'exfoliation des feuillets, afin d'exalter les propriétés physico-chimiques et d'augmenter l'activité photocatalytique du matériau.

Dans le cas idéal d'un matériau parfaitement graphitique **le ratio C/N est de 0,75**. Cependant, il est très difficile d'obtenir ce ratio, *Yan et al.* ont montré dans leur travaux qu'en augmentant la température de 500°C à 580°C, le ratio C/N des gC_3N_4 obtenus (à partir de mélamine comme précurseur azoté) varie de 0,721 à 0,742 avec une diminution du band gap de 2,80 eV à 2,75 eV. Cependant, le ratio C/N = 0,75 n'est jamais atteint car il y a toujours la présence de groupes amines NH/NH_2 au sein de la structure qui permet une meilleure interaction entre les feuillets mais qui réduit la mobilité des charges au sein d'un feuillet [104].

La température de synthèse lors de la polycondensation thermique est un paramètre déterminant concernant la structure du gC_3N_4. Dans leurs travaux *Mo et al.* ont également mis en évidence que le $g\text{-}C_3N_4$ (synthétisé à partir de mélamine) ne se forme qu'a partir d'une température de 500°C. Les échantillons synthétisés à 450°C contiennent plusieurs composés dérivés de la mélamine et à partir de 600°C jusqu'à 650°C, le matériau devient de plus en plus poreux.

Ces différentes structures conduisent à un décalage du maximum d'absorption vers le rouge qui correspond à une augmentation des plans π-conjugués et à un meilleur degré de polymérisation [105]. Ainsi, l'augmentation de la température conduit à un meilleur degré de polymérisation accompagné d'un « red-shift » du maximum d'absorption qui s'accompagne d'une meilleure séparation de charges et d'une diminution du band gap.

Dans leurs travaux, *Zhang et al.* ont mis en évidence que la présence d'espèces soufrées dans le milieu réactionnel accélère la polymérisation et la condensation du gC_3N_4. Lorsque le degré de polymérisation augmente, les électrons sont délocalisés au sein des cycles aromatiques, ce qui conduit à une augmentation des fonctions redox sur le matériau. Les « paquets » de tris-s-triazine deviennent plus denses, ce qui augmente les forces de van der Waals entre les unités et améliore leur connexion. Ils ont également observé que durant le procédé thermique, les gaz générés NH_3 (à basse température) et CO_2 (à plus haute température) jouent un rôle clé sur la porosité du matériau final [106].

Dong et al. se sont, quant à eux, intéressés à l'impact de la durée du traitement thermique. Ils ont également observé que la structure graphitique s'amorce lorsque la température dépasse les 450°C et que l'augmentation de la durée du traitement thermique augmente la porosité du matériau et par conséquent augmente la surface spécifique. De plus, lorsque la durée du traitement augmente, l'empilement des feuillets diminue. Le « *stacking* » des feuillets est dû aux liaisons hydrogène entre les unités « melon » et les groupes NH/NH_2. Lorsque la durée du traitement augmente, le nombre de ces groupes NH/NH_2 diminue, ce qui conduit à une diminution du nombre des feuillets. Et lorsqu'on augmente encore la durée du traitement cela conduit à une exfoliation couche par couche du gC_3N_4 augmentant ainsi la surface spécifique [107].

La nature du précurseur, la température et la durée du traitement thermique sont des éléments clés qui permettent un contrôle de la morphologie, la structure, la chimie de surface et le band gap du gC_3N_4 et élargit le champ d'applications de ce matériau.

V.2.2 Influence du prétraitement des précurseurs

Une des stratégies de modification de la synthèse du gC_3N_4 consiste en un prétraitement des précurseurs azotés par une solution acide avant la polycondensation thermique.

Yan et al. reportent la synthèse de gC_3N_4 à partir de mélamine prétraitée par de l'acide sulfurique H_2SO_4. La surface spécifique du gC_3N_4 « prétraité » est pratiquement doublée par rapport au gC_3N_4 synthétisé sans prétraitement des précurseurs (15,6 $m^2.g^{-1}$ contre 8,6 $m^2.g^{-1}$). Ce résultat est attribué à un procédé de condensation différent et au fait que les précurseurs ne se subliment plus, ce qui augmente également le rendement de synthèse du gC_3N_4 [108]. D'autres groupes se sont intéressés au prétraitement des précurseurs par de l'acide chloridrique HCl dissout dans de l'éthanol. Le matériau obtenu par cette synthèse présente une porosité importante contrairement au gC_3N_4 non modifié.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence de nouvelles morphologies pour le g-C_3N_4 [109]. *Zou et al.* ont montré dans leurs travaux qu'un traitement des précurseurs par de l'acide nitrique HNO_3 rendait les surface du matériau encore plus poreuse. Une surface très poreuse, dans le cas du gC_3N_4, augmente le degré de condensation des feuillets, ce qui entraîne une meilleure séparation de charges et donc une diminution de la recombinaison de celles-ci [110].

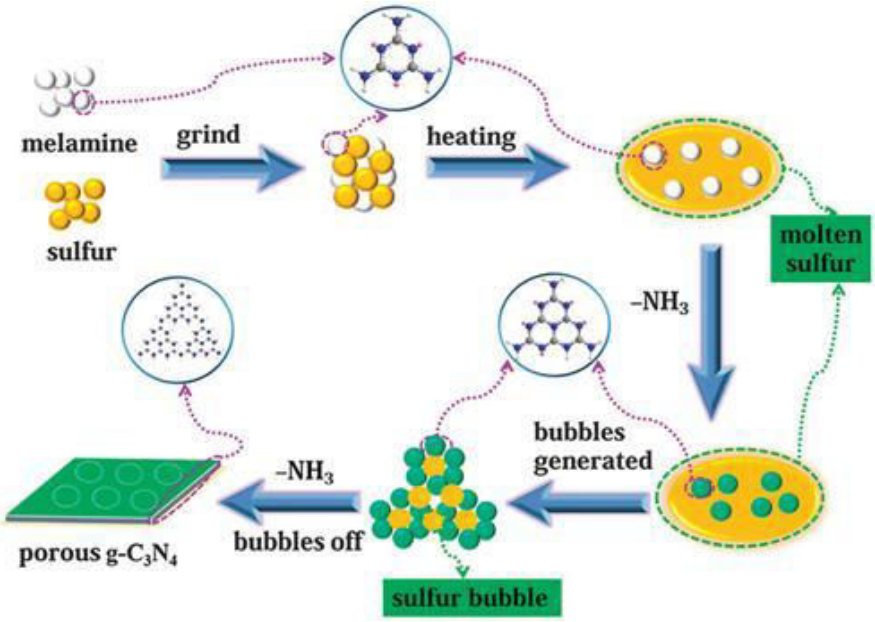

Figure A.25 : Illustration schématique de la synthèse de gC_3N_4 poreux en présence de sulfures [111]

Une autre stratégie de modification proposée par *He et al.* consiste en l'insertion d'espèces soufrées, notamment des sulfures, en présence des précurseurs azotés. Le fait que la température de sublimation des sulfures soit proche de celle de condensation de la mélamine fait des sulfures d'excellent candidats pour induire une structure poreuse [111]. Le matériau présente des pores uniformes d'une taille moyenne de 50 nm, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique de 17m².g^{-1} (pour le matériau sans sulfures) à 46 m².g^{-1}. La synthèse de ce matériau est illustrée sur la **Figure A.25**. Ce même groupe de recherche s'est également intéressé à d'autres types de média, notamment en partant de sucre (saccharose) toujours dissout dans l'éthanol en présence des précurseurs azotés. Le gC_3N_4 obtenu présente une structure mésoporeuse avec une surface spécifique de 128 m².g^{-1} [112].

V.2.3 Influence de l'atmosphère réactionnelle

En plus de l'influence des différents paramètres tels que la nature des précurseurs, les différentes voies de synthèses, les prétraitements, la température ainsi que la durée du traitement thermique, les propriétés structurelles sont également affectées par l'atmosphère présente lors de la polycondensation thermique. Celles-ci peuvent introduire des désordres structurels, des défauts ainsi que des lacunes en C et en N. Ces aspects sont intéressants en photocatalyse car la présence de défauts **contrôlés** augmente les nombres de sites actifs au sein du matériau sans conduire à la destruction de la structure et la présence de lacunes introduit des niveaux intermédiaires au sein de la structure électronique augmentant ainsi la réponse optique du photocatalyseur [113].

Niu et al. ont montré quand contrôlant l'atmosphère : 1) Des lacunes en azote N se forment lorsque le gC_3N_4 est retraité thermiquement sous air (statique) où sous H_2 à 500°C ou directement en réalisant la polycondensation sous H_2 et que le pourcentage de lacunes peut-être contrôlé par la température et la durée du traitement. Les lacunes en N conduisent à la présence de C^{3+} dans la structure qui tend à réduire le band gap (de 2,74 eV à 2,66 eV avec 5% de lacunes en N) ; 2) Des lacunes en carbone C sont présentes dans la structure lorsque la polycondensation thermique est réalisée sous ammoniac NH_3, les lacunes en C conduisant à une structure poreuse et à une exaltation de la surface spécifique jusqu'à 196 m².g^{-1} [114].

La présence de lacunes et de défauts au sein du matériau peut introduire des distorsions dans la structure des feuillets pouvant exalter les propriétés d'absorption lumineuse et augmenter la séparation des charges [115].

V.2.4 Approches « Hard -» et « Soft -» Template

Une autre approche prometteuse consiste à synthétiser différentes morphologies avec une porosité contrôlée de gC_3N_4 avec notamment un intérêt particulier pour les morphologies 1D. La porosité, la structure, la taille sont contrôlées par le choix du « structurant » conduisant généralement à une augmentation de la surface spécifique et du nombre de sites actifs améliorant l'activité photocatalytique du matériau.

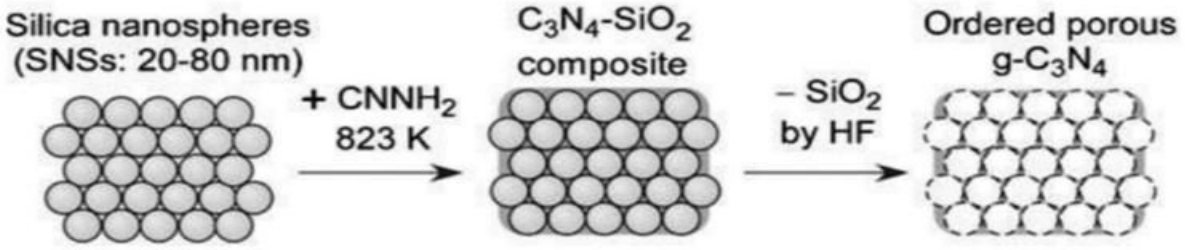

Figure A.26 : Procédé de synthèse de g-C_3N_4 à porosité ordonnée par l'approche « hard-template » [116]

L'approche **« hard-template »** consiste à utiliser un matériau solide comme « moule » qui sera éliminé par post-traitement [116]. *Goettmann et al.* ont synthétisé du gC_3N_4 nanostructuré mésoporeux à partir de cyanamide. Dans un premier temps, des sphères de silice sont dispersées dans de la cyanamide (précurseur azoté liquide), avant la polycondensation thermique. Après synthèse les sphères de silice se retrouvent dispersées de façon homogène au sein du matériau hybride gC_3N_4/silice. Et un post-traitement à l'acide fluoridrique HF (ou NH_4HF_2) permet d'éliminer la silice (**Figure A.26**). Le gC_3N_4 obtenu est mésoporeux avec une surface spécifique de 439 $m^2.g^{-1}$. Dans la même approche *Yuan et al.* ont synthétisé du gC_3N_4 mésoporeux avec une surface spécifique de 517 $m^2.g^{-1}$ en utilisant du carbonate de calcium $CaCO_3$ à la place de la silice, qui s'élimine par HCl.

De nombreuses études portent sur la synthèse de gC_3N_4 mésoporeux (mpg-C_3N_4) à partir de différents « structurant » afin de varier les nano-architectures comme des sphères, bâtonnets, tubes, etc. élargissant le champ d'applications du g-C_3N_4 [117], [118].

L'approche **« soft-template »** consiste à utiliser des agents ioniques, polymères ou surfactants lors de la polycondensation thermique plutôt qu'un matériau solide. L'intérêt étant que le moule sera éliminé lors du traitement thermique. *Shen et al.* obtiennent du gC_3N_4 avec une distribution poreuse bi-modale (10 et 40 nm) [119]. *Wang et al.* ou encore *Yan et al.* synthétisent différents gC_3N_4 à partir de Triton-X, Pluronic P123, surfactant non-ionique et ionique et mettent en évidence que les matériaux obtenus possèdent une plus grande surface spécifique et une meilleure conductivité comparées au gC_3N_4 « classique » [120].

V.2.5 Exfoliation du g-C_3N_4

Depuis ces trois dernières années, l'engouement pour le gC_3N_4 n'a cessé de croître avec le développement de nouvelles synthèses afin d'élargir encore d'avantage le champ d'applications de ce matériau. L'un des inconvénients majeurs du gC_3N_4 est sa faible surface spécifique (généralement < 20 $m^2.g^{-1}$) lorsqu'il se présente sous forme « massique ». Pour contrecarrer ce problème, des investigations, similaires au développement de graphène (structure 2D) à partir du graphite, se sont portées sur l'exfoliation du gC_3N_4 (feuillet : structure 2D), ce qui devrait augmenter de façon drastique la surface spécifique du matériau comparé au gC_3N_4 « massique ». Un certain nombre de techniques est reporté dans la littérature, comme l'exfoliation liquide assistée par ultrasonication ou par addition d'ammoniac (NH_3), l'exfoliation acide, l'exfoliation thermique post-traitement ou encore l'exfoliation par délamination thermique assistée par sonication.

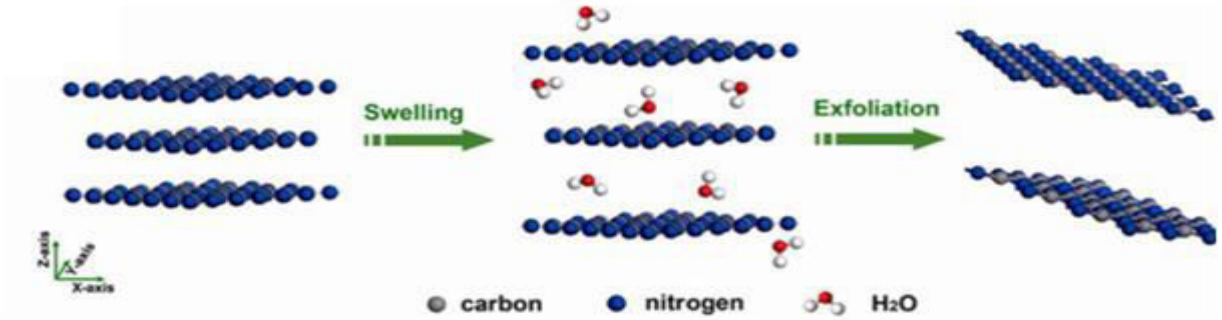

Figure A.27 : Illustration schématique de l'exfoliation liquide [121]

Dans leur investigation, *Yang et al.* se sont intéressés à l'exfoliation en phase liquide dans différents milieux organiques (Isopropanol IPA, N-methyl-pyrolidone NMP, Acétone, Ethanol, etc.) [122]. L'IPA semble le plus adéquat car son point d'ébulition est plus bas que celui du NMP et que, contrairement à l'acétone et l'éthanol, il n'y a pas de précipitation des agglomérats de feuillets qui présentent une surface spécifique de 384 $m^2.g^{-1}$ et une épaisseur de 2 nm. *Zhang et al.* se sont également intéressés à l'exfoliation liquide dans l'eau sans solvant organique (**Figure A.27**). Ils ont mis en évidence que l'exfoliation liquide est limitée par l'enthalpie ΔH_{mix} du mélange. Pour exfolier le gC_3N_4, il faut que l'énergie de surface du solvant soit compatible avec celle du gC_3N_4 et que l'énergie des ultrasons soit supérieure aux forces de van der Waals qui maintiennent les feuillets ensemble. Cependant sans solvant organique, la concentration en nanofeuillets est vraiment très faible (0,5 $mg.L^{-1}$) mais cette concentration augmente lorsque l'exfoliation est réalisée dans des mélanges H_2O/solvant organique [121].

Xu et al. mettent en évidence l'exfoliation du gC_3N_4 par attaque acide [123]. Ils utilisent de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré (98%) qui va s'intercaler entre les feuillets de gC_3N_4 et par addition d'eau assistée par sonication conduire à la formation de nanofeuillets (**Figure A.28**). Ces feuillets présentent une épaisseur de 0,4 nm (quasiment mono-feuillet) avec une surface spécifique de 205 $m^2.g^{-1}$ (50 fois plus importante que pour le gC_3N_4 avant exfoliation) avec un rendement d'exfoliation d'environ 60%.

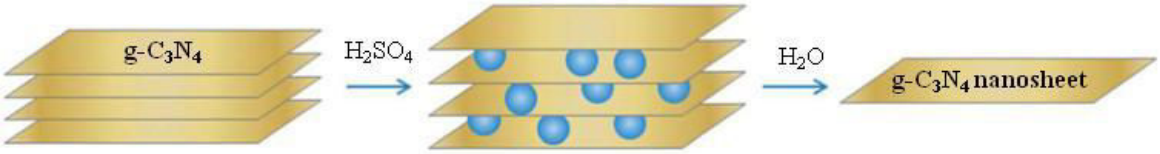

Figure A.28 : Illustration schématique de l'exfoliation par H_2SO_4 concentré [123]

L'exfoliation du gC_3N_4 semble être une approche intéressante pour obtenir un matériau à très grande surface spécifique et exalter ses propriétés physico-chimiques, cependant les techniques employées ne sont pas très « propres » (utilisation de solvant organique ou d'acide). *Niu et al.* ou encore *Dong et al.* se sont focalisés sur un procédé d'exfoliation plus « propre » qui ne nécessite pas l'utilisation de solvant organique ou d'acide fortement concentré [124]. Ils ont mis en évidence l'exfoliation du gC_3N_4 par simple traitement thermique post-synthèse soit sous atmosphère oxydante, soit sous H_2. Ainsi par simple traitement thermique à 500°C (**Figure A.29**), ils obtiennent un matériau d'une épaisseur d'environ 2 nm avec une surface spécifique de 151 $m^2.g^{-1}$.

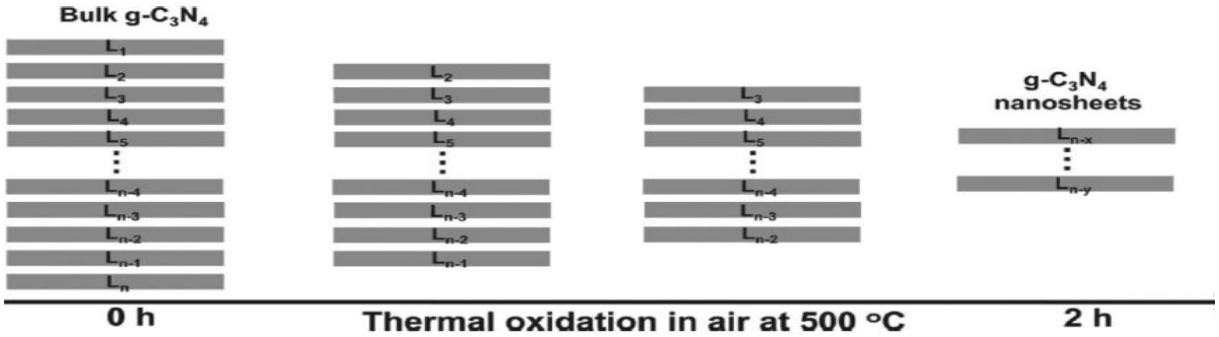

Figure A.29 : Illustration schématique de l'exfoliation par oxydation thermique [124]

En résumé, l'exfoliation est également, en plus des nouvelles voies de synthèse, une approche intéressante pour le développement de matériaux d'une grande qualité, avec une surface spécifique très importante, une meilleure séparation et un meilleur transfert des charges, favorables pour des applications dans le domaine de la décontamination environnementale ainsi que le domaine de la photosynthèse artificielle.

V.3 Propriétés et applications

Le nitrure de carbone graphitique (gC_3N_4) n'est pas seulement le plus stable des allotropes des nitrures de carbone à température ambiante mais il possède un grand nombre de fonctions de surface, ce qui le rend attractif pour la catalyse, et de bonnes propriétés électroniques, les électrons localisés sont à l'état π (c'est un polymère π-conjugué). Il présente des fonctions basiques à sa surface ainsi que des liaisons hydrogène et des groupements amines de par la présence des atomes d'azote et d'hydrogène.

<u>Stabilités thermique et chimique :</u> Contrairement aux autres matériaux polymères qui possèdent une faible stabilité thermique et qui s'oxydent très facilement sous atmosphère oxydante, ce qui les rend peu utiles en catalyse et plus particulièrement pour les réactions à haute température, le nitrure de carbone graphitique gC_3N_4 présente une stabilité thermique importante. Les analyses thermogravimétriques (ATG), sous différentes atmosphères (air, O_2 et N_2) montrent une perte de masse aux alentours de 600°C. Cette perte de masse n'est pas due à l'oxydation par O_2 mais directement à la décomposition thermique du gC_3N_4 lui-même.

Les produits de décomposition contiennent principalement des espèces chimiques telles que CNH, NH_3, et C_2N_2 mais aucune trace d'oxydes, ce qui montre que le gC_3N_4 possède une très forte stabilité thermique et peut être utilisé pour des réactions sous atmosphère oxydante et à relativement haute température [125].

gC_3N_4 possède également une bonne stabilité chimique dans un grand nombre de solvants communs, comme l'eau, les alcools, le diméthylformamide, le diethyléther et le toluène, ce qui fait de lui un excellent matériau, pas seulement pour les réactions en phase gaz à relativement haute température, mais aussi pour les réactions en phase liquide dans différents solvants. Les analyses infrarouges ne montrant aucune variation dans les spectres IR pour le gC_3N_4 après plus de 30 jours dans un solvant confirmant son excellente stabilité et durabilité.

Propriétés optiques : Les calculs théoriques par DFT montrent que la réponse du photocatalyseur dans la région des longueurs d'onde du visible provient de la transition d'électrons de la bande de valence peuplée par les orbitales N_2p vers la bande de conduction formée par les orbitales C_2p, qui plus est favorablement positionnée par rapport au potentiel du couple H^+/H^2, ce qui contribue à de la production d'H_2 à partir de l'eau sous lumière visible. C'est un exemple concret de la production d'hydrogène utilisant un semi-conducteur photocatalytique non-métallique avec une bonne stabilité [126].

Propriétés catalytiques : Le gC_3N_4 est un bon catalyseur pour une large variété de réactions et trouve de plus en plus d'applications dans le domaine de la catalyse hétérogène notamment comme « metal-free » catalyseur pour la décomposition de NO, comme matériau de référence pour la différenciation des sites d'activation de l'oxygène pour les réactions d'oxydation lorsqu'il est supportés sur catalyseurs, comme matériaux fonctionnels pour la synthèse et le dépôt de nanoparticules de tailles contrôlées et comme « *metal-free* » catalyseurs pour la photocatalyse [127].

Le gC_3N_4 montre une forte résistance à l'oxydation et des propriétés électroniques de surface très intéressantes, conditions favorables à la décomposition de NO. Par exemple les groupes polaires C-N-C à la surface du gC_3N_4 font des sites idéaux pour l'absorption de NO [128]. Différents travaux montrent que les électrons sont transférés du gC_3N_4 vers la molécule de NO et que l'atome d'oxygène de NO est connecté au site basique du gC_3N_4. Cela explique pourquoi NO peut être dissocié sur gC_3N_4 et suggère que gC_3N_4 peut catalyser la décomposition de NO [129]. Il a également été montré que cette activité augmente avec la température de réaction et peut encore être exaltée par l'ajout d'ions métalliques incorporés dans la structure du gC_3N_4 [130].

Lors de la préparation (synthèse et dépôt) de nanoparticules métalliques, le support ne doit pas seulement avoir une grande surface spécifique (pour la dispersion des particules) mais également une forte affinité avec elles afin de prévenir leur déplacement ou leur agrégation durant la synthèse. Avec ces groupements basiques à sa surface et sa haute stabilité en température (jusqu'à 600°C), gC_3N_4 est un bon support pour la synthèse et le dépôt de nanoparticules même sous air [131]. De plus, étant un polymère, le film garde ses propriétés intrinsèques même après dépôt sur certains supports car gC_3N_4 ne réagit pas avec les supports inertes. Les nanoparticules vont interagir avec gC_3N_4 et non pas avec le support et restent sur les sites d'adsorption et sont stables à la surface même à haute température [125].

Les applications potentielles de gC_3N_4 comme semi-conducteur organique pour la photocatalyse ont été sérieusement négligées jusqu'à la découverte d'applications (2006) utilisant gC_3N_4 comme un catalyseur hétérogène ne nécessitant pas l'utilisation de métaux nobles comme co-catalyseurs (« *metal-free* »). Depuis, les applications du gC_3N_4 ne cessent de s'accroître notamment pour la dégradation de polluants organiques [132], la décontamination de l'eau [133], la réduction du CO_2 [134], ou encore la production d'hydrogène [135].

L'un des principaux challenges est de trouver un matériau suffisamment actif et plus particulièrement dans le domaine des longueurs d'ondes du visible et qui soit peu couteux. L'activité du gC_3N_4 est limitée mais sa grande stabilité chimique en milieu aqueux fait de ce matériau un photocatalyseur prometteur. De plus, sa bande interdite d'environ 2,7 eV, les positions énergétiques de ses bandes de valence et de conduction idéalement placées par rapport aux potentiels redox de l'eau en font un SC intéressant pour la production d'H_2 par photocatalyse.

V.4 Composés hybrides à base de gC_3N_4

Un engouement croissant s'est porté sur le développement de nanocomposites à base de gC_3N_4 (association de gC_3N_4 avec d'autres nanomatériaux) dans le but d'augmenter les performances. En considérant les divers mécanismes mis jeu lors des réactions photocatalytiques de différents composites à base de gC_3N_4, ces matériaux peuvent être classés en quatre systèmes distincts : les composites « *metal-free* »/gC_3N_4, les composites Métal/gC_3N_4, les composites Semi-conducteur/gC_3N_4, et les composites complexes M/SC/gC_3N_4.

V.4.1 Composés hybrides « *metal-free* »/gC_3N_4

En plus d'avantages tels que leurs faibles coûts et leurs caractères « propres » et écologiquement compatibles pour l'environnement, ces matériaux composites sont une alternative prometteuse pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux. Un exemple très intéressant et prometteur est d'associer deux matériaux « *metal-free* » comme par exemple graphène/gC_3N_4.

Le graphène est également un matériau à deux dimensions, constitué de feuillets macromoléculaires d'atomes de carbone qui présentent des propriétés mécaniques, thermiques et électriques très intéressantes, relativement facile à synthétiser, ce qui en fait un matériau de choix pour ce type de composites. En comparaison avec le graphène oxydé, les composites graphène/gC_3N_4 présentent une structure plus compacte de par le fait que gC_3N_4 se retrouve confiné entre deux feuillets de graphène, ce qui rend le matériau plus actif [136]. A partir de ces travaux, un grand nombre de composites « *metal-free* »/gC_3N_4 ont vu le jour comme des composites NTC/gC_3N_4 (nanotubes de carbone), MWNTs/gC_3N_4 (multi-walled nanotubes de carbone) [137] ou encore des composites gC_3N_4/gC_3N_4 (synthétisés à partir de différents précurseurs azotés) [138]. Ces composites sont de bons candidats pour la purification de l'air et la dégradation de polluants comme la rhodamine B (RhB) [104], la minéralisation du CO_2 ainsi que la production photocatalytique d'hydrogène H_2 [139].

V.4.2 Composés hybrides M/gC_3N_4

L'utilisation de nanoparticules métalliques (M NPs) notamment de métaux nobles permet également d'améliorer l'activité photocatalytique du semi-conducteur. A l'interface M/SC, si la position énergétique du M et du SC sont favorables, il y a formation d'une jonction, appelée barrière de Schottky, qui se forme entre le M et le SC. Sous illumination, il peut y avoir combinaisons de plusieurs phénomènes : i) les NPs métalliques jouent un rôle de co-catalyseur, ii) les NPs métalliques agissent comme trappes à électrons et iii) les phénomènes électroniques induits par la résonance plasmonique de surface des NPs métalliques de métaux nobles (**cf VI**). Concernant les composites M/gC_3N_4, un grand nombre d'études met en évidence que l'association de nanoparticules métalliques et gC_3N_4 permet d'améliorer de façon considérable l'activité photocatalytique. On peut citer, par exemple, les travaux de *Yang et al.* qui mettent en évidence que le composite Ag/gC_3N_4 synthétisé par une méthode de polymerization-photodéposition présente une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du méthyl-orange (MO) et du p-nitrophénol, attribuée à l'augmentation de la réponse photocatalytique du matériau dans le domaine du visible grâce à des phénomène de SPR (Surface Plasmon Resonance) des nanoparticules d'argent accélérant ainsi la génération, la séparation et le transfert des charges photogénérées [140]. Dans leurs travaux *Bai et al.* présentent un composite « *core-shell* » Ag@gC_3N_4 synthétisé par une méthode de chauffage à reflux qui montre une grande capacité pour la dégradation du bleu de methylène (MB) et l'évolution d'H_2 [141].

On peut citer les travaux de *Li et al.* qui ont obtenu des composites M/gC_3N_4 en déposant directement des NPs de Pt, d'Au et de Pd respectivement via une méthode d'imprégnation en solution mettent en avant le fait que les systèmes catalyseurs/support augmentaient de façon considérable la réaction de réduction de l'eau pour former H_2 et permettaient d'activer les réactions de réduction du 4-nitrophenol et du 4-aminophenol. Le gC_3N_4 est un très bon support pour stabiliser un grand nombre de nanoparticules métalliques ultrafines [142].

Dans cette famille de composés hybrides M/gC_3N_4, on trouve un certain nombre d'études qui se concentrent sur le dépôt de Au NPs. Par exemple, les travaux de *Di et al.* mettent en évidence que des Au NPs déposées par une méthode de précipitation à la surface du gC_3N_4 permettaient d'augmenter le transfert de charges à l'interface entre le gC_3N_4 et les Au NPs, améliorant ainsi l'activité photocatalytique du composé hybride pour la production d'H_2. Les Au NPS peuvent également augmenter l'activité du photocatalyseur pour la dégradation de colorants sous irradiation visible grâce aux plasmons de surfaces induits par l'Au [143]. *Cheng et al.* mettent en avant que des composés nanohybrides Au NPs/gC_3N_4 présentent une meilleure activité photocatalytique pour la dégradation du méthyle orange MO sous irradiation visible. Cela a été attribué à l'amélioration de la séparation des charges photogénérées et des SPR induits par les Au NPs [144].

Les Au NPs représentent une voie intéressante pour la synthèse de composés hybrides M/gC_3N_4. En raison de la résonnance plasmonique de surface (SPR) des Au NPs, les composés Au/gC_3N_4 présentent une augmentation de la réponse photocatalytique dans le domaine du visible. Les SPR des NPs de métaux nobles augmentent localement et de manière considérable le champ électrique ce qui peut accélérer et augmenter la formation des charges photogénérées sur gC_3N_4 [141] [145]. La position favorable du niveau de Fermi des métaux nobles facilite la séparation des charges photogénérées entre le métal et gC_3N_4 et augmente l'efficacité quantique de celui-ci [144].

V.4.3 Composés hybrides SC/gC_3N_4

Dans le but d'exalter l'absorption lumineuse et l'activité photocatalytic du g-C_3N_4, un grand nombre d'études s'est focalisé sur le couplage du g-C_3N_4 et des oxydes métalliques (ou sulfures) semi-conducteurs notamment le dioxyde de titane.

Dans le cas de la formation d'une hétérojonction entre le g-C_3N_4 et le TiO_2, on se retrouve dans le cas ou le SC_2 possède un plus petit gap que le TiO_2. De plus, vu la disposition énergétique respective des bandes de valence et de conduction du TiO_2 et du g-C_3N_4 (**Figure A.30)** (tous deux compatibles en théorie avec les potentiels redox de l'eau), sous illumination UV, on aura une meilleure séparation des charges photogénérées, les trous vont s'accumuler dans la BV du g-C_3N_4 et les électrons vont s'accumuler dans la BC du TiO_2. Sous illumination Visible, le g-C_3N_4 va sensibiliser le TiO_2 par l'injection d'e^- dans sa BC. Sous illumination solaire, il y aura une superposition de ces deux phénomènes (hétérojonction Type II) (cf IV.4.1). Plus précisément, d'un point de vue énergétique et positionnement respectifs des bandes de valence et de conduction de TiO_2 et gC_3N_4, les systèmes composites TiO_2/gC_3N_4 semblent particulièrement intéressants dans le sens ou il est possible de produire de l'hydrogène grâce aux électrons de la BC de gC_3N_4 (ce qui largement plus difficile avec les électrons de la BC de TiO_2) et d'oxyder l'eau avec les trous de la BV de TiO_2 et gC_3N_4.

Par exemple *Zhou et al.* ont synthétisé un composite à base de gC_3N_4 et de nanotubes de TiO_2 par méthode électrochimique qui présentent de meilleures performances photocatalytiques dans le domaine du visible, comparées aux matériaux de base seuls [146]. *Sridharan et al.* ont mis au point un composite gC_3N_4/TiO_2 avec de bonnes activités photocatalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène(MB) ou encore la réduction des ions Cr(VI) [147].

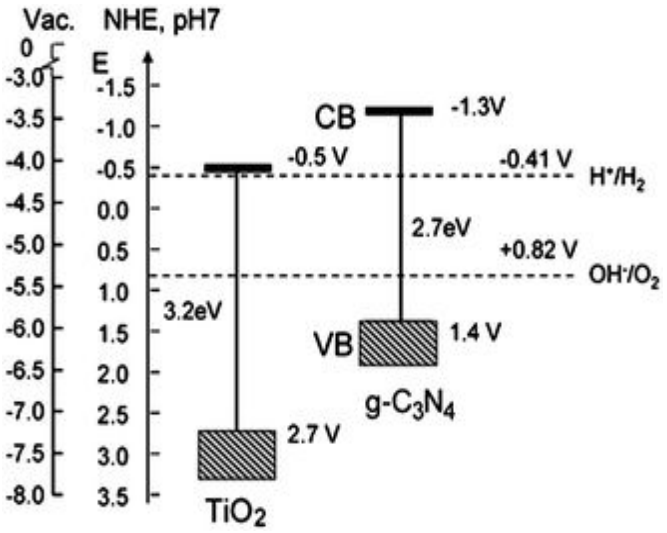

Figure A.30 : Structure de bande du TiO_2 comparée à celle du g-C_3N_4 [148]

Plus récemment, les avancés réalisées dans les techniques de caractérisation, d'analyses et les approches théoriques (DFT, EPR) ont permis de mettre en évidence l'existence d'autres types d'hétérojonctions (hétérojonction type *Z-scheme*)

Dans ce cas, les électrons photogénérés dans la bande de conduction du SC 2 vont interagir avec les trous laissés vacant dans la bande de valence du SC 1, laissant libre les électrons dans la BC du SC 1 et les trous dans la BV du SC 2 (**Figure A.31**). Ce type d'hétérojonction dit de type *Z-Scheme* présente un double rôle : 1) augmentation de l'efficacité de séparation des charges et 2) augmentation du pouvoir redox [149].

On peut également citer les travaux de *Zhao et al.* qui ont élaboré un composite entre TiO_2 et gC_3N_4, synthétisé par un procédé d'hydrolyse qui présente ce type d'hétérojonction et augmente de manière considérable la capacité photocatalytique de dégradation du phénol sous lumière UV ainsi que sous lumière visible [150]. Très récemment *Yu et al.* ont également mis au point un photocatalyseur de type *Z-scheme* à base de gC_3N_4 et de TiO_2 via une simple calcination avec une très bonne réponse photocatalytique pour la décomposition du formaldéhyde dans l'air [151].

Concernant les composites SC/gC_3N_4, l'oxyde de tungstène (WO_3) est un autre oxyde métallique très utilisé car il à l'avantage, contrairement au TiO_2, d'avoir un plus petit band gap (entre 2,6 et 2,8 eV). *Zang et al.* obtiennent, par un procédé thermique, un composite qui présente de très bonnes performances pour la dégradation du méthyl-orange [152]. Tandis que *Huang et al* montrent une augmentation de l'activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène ainsi que du 4-chloro-phenol dans le domaine du visible [153]. Il apparait que l'ensemble des composites WO_3/gC_3N_4 présentent des meilleures performances photocatalytiques sous illumination visible comparées aux composés de base. Ceci est attribué à la synergie entre les deux matériaux augmentant l'absorption lumineuse dans le domaine du visible, à l'augmentation de la surface spécifique ainsi qu'au bon positionnement des bandes énergétiques (BV et BC) des deux SC.

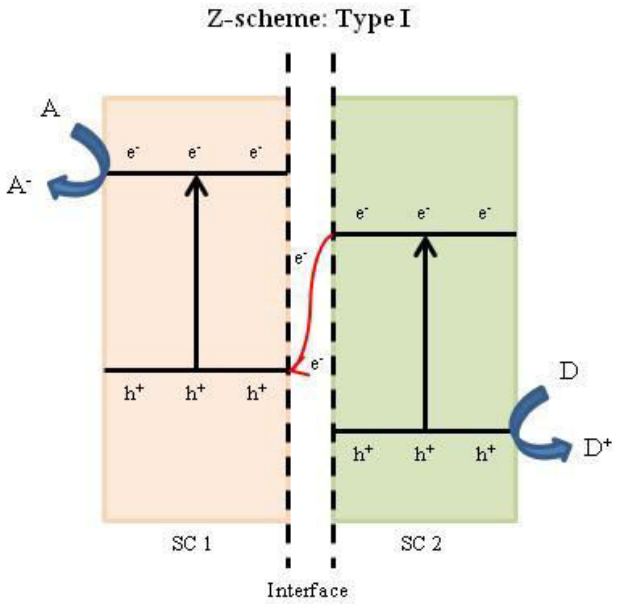

Figure A.31 : Représentation schématique du diagramme de bande de l'hétérojonction Z-scheme Type I Semi-conducteur - Semi-conducteur [80]

En plus de ces composites à base d'oxyde de métaux de transition associés à gC_3N_4, il existe des composites à base de sulfures notamment CdS, un semi-conducteur avec un band gap 2,4 eV qui lui permet d'absorber une grande partie de la lumière visible. *Fu et al.* ont préparé, via un procédé *in-situ* de précipitation-déposition, un composite organique/inorganique CdS/gC_3N_4 exaltant l'activité photocatalytique dans le domaine du visible, pour la dégradation de l'acide 4-aminobenzoique [154].

Ces travaux ont permis de mettre en évidence les multiples avantages à combiner gC_3N_4 avec d'autres semi-conducteurs de types oxydes, sulfures et de nombreuses études se sont focalisées sur de nouveaux candidats tels que gC_3N_4/Fe_2O_3 [155], gC_3N_4/Ag_2O [156], gC_3N_4/ZnO [157], etc … permettant ainsi d'avoir une importante famille de photocatalyseurs composites gC_3N_4/SC pour la dégradation de contaminant et la production d'hydrogène dans le domaine du visible.

V.4.4 Composés hybrides SC/M/gC_3N_4

Les derniers types de composés hybrides sont des systèmes multi-composés complexes dans lesquels sont intégrés plusieurs composés qui présentent une activité photocatalytique dans le domaine du visible. De nouveaux photocatalyseurs comme des composites $Ag/AgBr/gC_3N_4$ préparés par une méthode de précipitation montrent une augmentation drastique de l'activité photocatalytique pour la dégradation du méthyl orange (MO) ainsi qu'une augmentation de la stabilité des composites sous lumière visible [158]. L'augmentation de la stabilité ainsi que de l'activité photocatalytique est attribuée aux effets de synergies dues aux interfaces $AgBr/gC_3N_4$, Ag/AgBr et Ag/gC_3N_4. De plus les Ag NPs sont d'excellentes trappes à électrons et augmentent la séparation des charges photogénérées [159], [160].

Dans leurs travaux, *Chai et al.* ont mis au point un composite à base de gC_3N_4, de TiO_2 et de Pt NPs par une méthode facile d'adsorption chimique suivie d'un procédé de calcination. Ce type de composés présente une augmentation remarquable de l'activité photocatalytique notamment pour la production d'hydrogène sous illumination visible, comparé aux matériaux de base seuls [161]. Le dépôt de Pt NPS permet d'augmenter de façon considérable la séparation spatiale de charges photogénérées à l'interface TiO_2/gC_3N_4.

La plupart des composites présentent une hétérojonction de type II entre les deux semi-conducteurs et les NPs métalliques déposées jouent le rôle de co-catalyseur (barrière de Schottky) et induisent des phénomènes de résonance plasmonique de surface.

Plus récemment, des travaux mettent en évidence des composés hybrides présentant une hétérojonction de type *Z-scheme* II (**Figure A.32**) entre $SC_1/M/SC_2$ qui fonctionne sur le même principe que l'hétérojonction de type *Z-scheme* I, avec le métal qui va jouer le rôle d'intermédiaire entre les 2 SC. Il y a formation d'un pont qui facilite le transfert des électrons photogénérés de la BC du SC 2 vers la BV du SC 1. Ce type d'hétérojonction présente une grande efficacité pour la séparation des charges et pour les réactions redox (oxydation avec les e^- de la BC du SC1 et réduction avec les h^+ de la BV du SC2) [162].

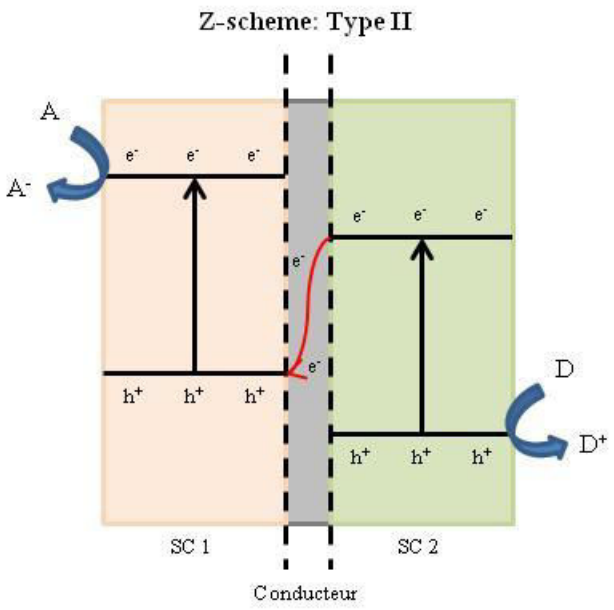

Figure A.32 : Représentation schématique du diagramme de bande de l'hétérojonction Z-scheme Type II Semi-conducteur – Conducteur – Semi-conducteur [80]

On peut également citer les travaux de *Yang et al.* qui ont mis au point un composé hybride $Ag_3PO_4/Ag/gC_3N_4$ et un composé hybride $Ag/AgBr/gC_3N_4$ pour la réaction d'oxydation du méthyl orange. Ce dernier matériau présente une meilleure activité photocatalytique que les composés seuls [163]. *Li et al.* ont mis au point des systèmes nanohybrides WO_3/Métal/gC_3N_4 pour la dégradation du 4-nonyphénol. L'ensemble des nanohybrides présentent une meilleure activité photocatalytique dans le domaine du visible comparée aux matériaux seuls [164]. Dans d'autres travaux, *Zheng et al.* synthétisent des nanosphères à base de Cds/Ag/gC_3N_4 qui présentent une meilleure activité photocatalytique, comparée à gC_3N_4, pour la production d'H_2 et pour la réduction du CO_2 en CO [165].

D'une manière générale, ces travaux récents mettent en évidence que dans ce type de composite, les nanoparticules métalliques prises en « sandwich » entre deux semi-conducteurs jouent un rôle de médiateur d'électrons entre les deux SC pour augmenter l'efficacité du transfert de charges photogénérées.

Le développement de composés hybrides à base de gC_3N_4 permet l'optimisation significative de l'absorption lumineuse dans le domaine du visible ainsi que de l'augmentation de la séparation et du transfert des charges photogénérées.

VI. Nanoparticules métalliques : Des systèmes plasmoniques

VI.1 Interface Métal / Semi-conducteur

Lorsque l'on met des nanoparticules métalliques au contact d'un semi-conducteur et si leur niveau énergétique est en adéquation, il y a formation d'une interface appelée barrière de Schottky. Dans notre cas, nous nous intéressons à une interface entre un SC de type-n (ex : TiO_2) et un métal dont le travail de sortie ($q\varnothing_M$) est plus grand que le travail de sortie du SC ($q\varnothing_S$) (ex : Au) (**Figure A.33 avant contact**).

Lorsque le système M/SC est à l'équilibre (sans illumination), il y a équilibrage entre le niveau de Fermi du SC et le travail de sortie (« *work function* ») du métal ($q\varnothing_M$) par rapport au niveau du vide et il n'y a pas de transfert de charges possible à travers la barrière de Schottky (**Figure A.33 à l'équilibre**), $q\varnothing_B$ étant la hauteur de barrière qui s'oppose au passage des électrons du métal vers le semi-conducteur, qV_b étant la hauteur de barrière qui s'oppose au passage des électrons du SC vers le M et V_b est le potentiel de barrière apparue dans la zone de charge d'espace (ZCE) du SC. Lorsque $q\varnothing_M < q\varnothing_S$, on parle de contact ohmique à l'interface M/SC et le transfert de charge peut se faire dans les deux directions entre le métal et le semi-conducteur.

Sous illumination, le système se comporte différemment. La formation de paires e^-/h^+ au sein du semi-conducteur entraîne un changement de population dans les bandes d'énergies (dans la ZCE) et créé un déséquilibre entre le travail de sortie du métal ($q\varnothing_M$) et celui du semi-conducteur sous illumination ($q\varnothing_{S'}$). Les électrons photogénérés vont pouvoir traverser la barrière de Schottky par effet tunnel et migrer vers le métal, là où leur état d'énergie sera inférieur (**Figure A.33 sous illumination**). Ce phénomène permet de réduire considérablement la recombinaison des porteurs de charges, le retour des électrons depuis le métal vers le semi-conducteur étant impossible [42], [166].

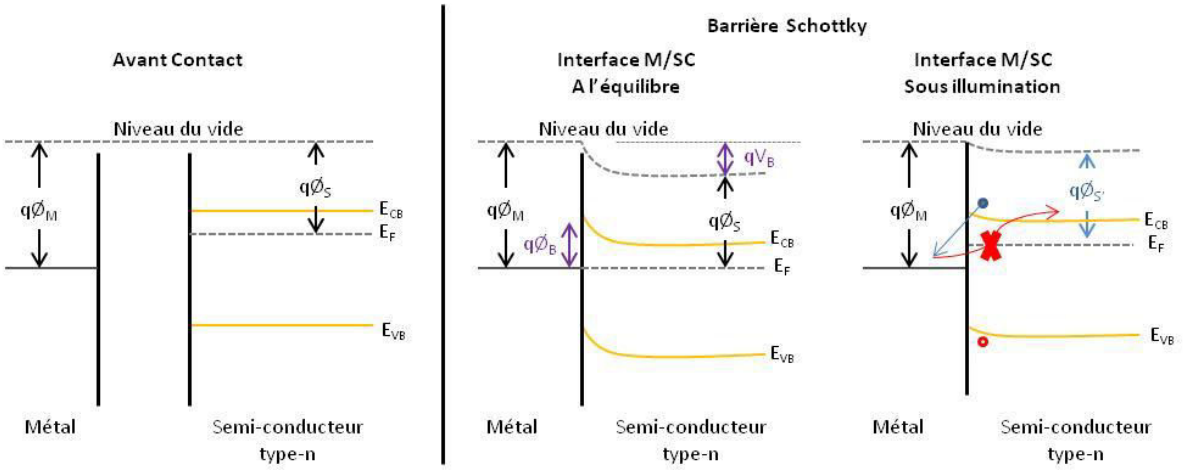

Figure A.33 : Barrière de Schottky à l'interface Semi-conducteur/Métal, à l'équilibre (à gauche) et sous illumination (à droite)

VI.2 Généralités sur les plasmons de surface

Un métal, selon le modèle de Drude, est constitué d'électrons libres (de conduction) dans un réseau d'ions métalliques fixes. Lorsque le métal est de taille nanométrique (10 à 50 nm), il possède des propriétés physiques différentes. Un plasmon est une oscillation de plasma quantifiée, ou un quantum d'oscillation de plasma. Les plasmons aussi connus comme onde de Langmuir ont été découverts par deux physiciens américains Irving Langmuir et Levi Tonks en 1920. Les plasmons sont définis comme la quantification des oscillations de plasma classique, on peut calculer leurs propriétés à partir des équations de Maxwell [167]. Tout comme le photon et le phonon qui sont des quantifications de vibrations respectivement lumineuses et mécaniques, le plasmon est une quasi-particule résultant de la quantification de fréquence plasma. Ainsi, les plasmons sont des oscillations collectives d'un gaz d'électron.

Si l'on suppose que les ions sont fixes, que les électrons libres peuvent se déplacer en bloc, et que x est la position du centre de masse des électrons par rapport au centre de masse des ions, lorsque x est différent de zéro, il existe un excès de charges positives d'un côté du système (supposé de dimension finie dans la direction parallèle à x) et un excès de charges négatives du côté opposé. Ces excès de charges constituent une force de rappel qui tend à ramener x à zéro. Cependant, s'il n'y a pas de dissipation, l'énergie mécanique totale étant conservée, le centre de masse des électrons va effectuer des oscillations à une pulsation appelée pulsation plasma ω_p.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \qquad \text{Eq. 24}$$

Où n est la densité volumique d'électrons libres, ε_0 la permittivité du métal et e la charge élémentaire et m la masse de l'électron. On en déduit la fréquence plasma :

$$f_p = \frac{1}{2\pi} \times \omega_p \qquad \text{Eq. 25}$$

La fréquence plasma est la fréquence caractéristique des ondes plasma, c'est-à-dire des oscillations des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs, comme le métal ou les plasmas. L'onde de plasma est quantifiée en plasmons et le niveau énergétique des électrons excités se situe au niveau de Fermi du métal (E_F). Les plasmons jouent un rôle majeur sur les propriétés optiques d'un métal. La fréquence plasma constitue une fréquence de coupure pour un milieu : en dessous de la fréquence plasma les électrons présents dans le métal parent le champ électrique généré par la lumière. Au-dessus de cette fréquence, les électrons ne répondent plus assez vite et le champ est transmis [168]. Les plasmons sont souvent utilisés pour coupler une irradiation à une surface métallique afin d'en extraire l'énergie ou l'information pour diverses applications.

Pour la plupart des métaux, la fréquence plasma se situe dans l'ultraviolet, mais certains métaux nobles comme l'or et l'argent possèdent une fréquence plasma dans le visible [169]. De plus, **la fréquence de résonnance peut être ajustée en faisant varier la taille, la forme des nanoparticules et la dispersion de celles-ci** [170]**.** La fréquence de ces modes de vibration (plasmons de surface) est spécifique à un métal donné, mais également à sa nanostructure.

VI.3 Nanoparticules métalliques

De nombreux métaux, plus ou moins nobles, comme le Cu, le Li, le Pd ou encore l'Au, l'Ag et le Pt possèdent de telles propriétés lorsqu'ils sont sous forme de nanoparticules. Un plasmon de surface se caractérise par sa section efficace d'extinction (Eq. 26) qui dépend du rayon de la particule R et des constantes diélectriques du métal et de l'environnement. A savoir que pour satisfaire la condition de résonnance, la partie réelle de la constante diélectrique du métal (ε_r) doit être proche de $-2\varepsilon_m$, où ε_m est la constante relative du milieu environnement.

$$C_{ext} = \frac{24\,\pi^2\,R^3\,\varepsilon_m^{\,3/2}}{\lambda}\left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r+2\varepsilon_m)^2+\varepsilon_i^{\,2}}\right] \qquad \text{Eq.26}$$

La section efficace d'extinction C_{ext} est obtenue à partir de la théorie de Mie qui est une solution aux équations de Maxwell pour les nanoparticules métalliques [171].

Les propriétés plasmoniques des nanoparticules dépendent fortement de leur taille et de leur forme. Ainsi pour des particules sphériques, on distingue une seule composante plasmonique alors que pour des particules de formes allongées, type oblongue où nanobâtonnets, on observe deux composantes plasmoniques distinctes correspondant chacune à la résonnance plasmonique le long d'un des axes de la particule (**Figure A.34**).

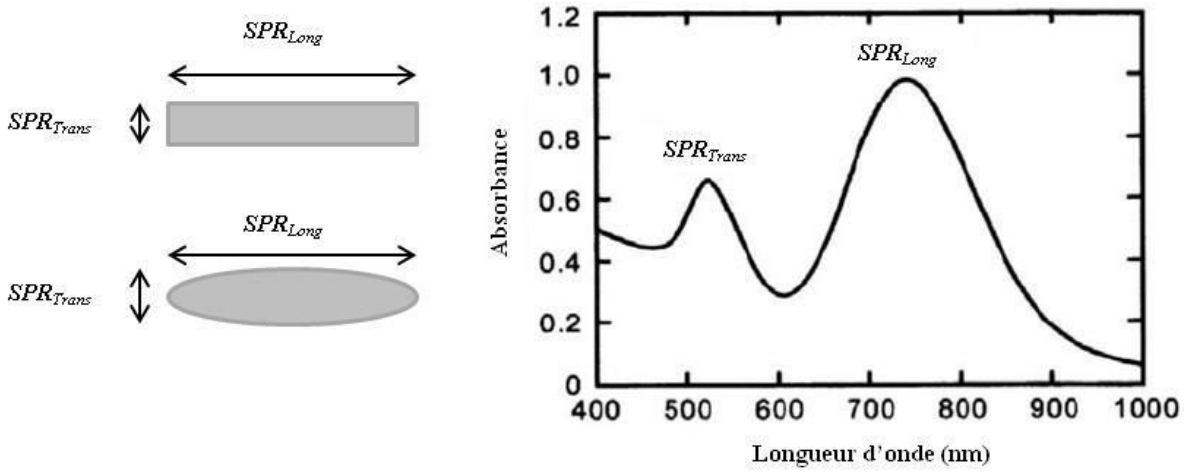

Figure A.34 : Représentation schématique du spectre d'absorption de nanoparticules type oblongue ou bâtonnet (SPR : Résonance plasmonique de surface) [172]

Une autre caractéristique intéressante est le facteur de qualité Q qui définit la force du plasmon de surface. Ce facteur indique le nombre d'oscillations ayant lieu avant la dissipation de l'énergie lumineuse sous forme de chaleur. L. Ru et C. Eric ont réalisé une étude sur le facteur de qualité de différents métaux en fonction de la longueur d'onde. On remarque que les propriétés plasmoniques diffèrent en fonction du métal mais également en fonction de la longueur d'onde. Très peu de métaux on un facteur Q intéressant ($Q \geq 1$) dans la région des longueurs d'onde de travail, seul l'Ag, l'Au, l'Al et le Li semblent intéressant, en sachant que pour des applications purement plasmoniques, le facteur Q doit être supérieur ou égal à 10.

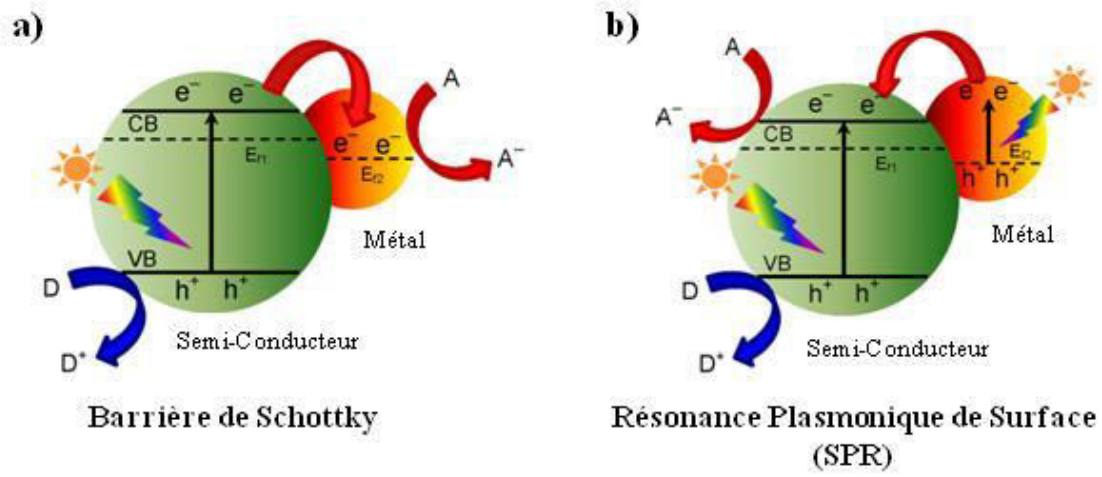

Figure A.35 : Représentation schématique du transfert de charges photogénérées pour différents types d'hétérojonctions métal/semi-conducteur : a) Barrière de Schottky entre métal/SC ; b) Résonance plasmonique de surface métal/SC [80]

Le couplage entre un semi-conducteur et des nanoparticules métalliques entraîne différents mécanismes d'absorption de la lumière ainsi que différents mécanismes de transfert d'énergie (**Figure A.35**). **Il faut distinguer le mécanisme de transfert électronique entre le semi-conducteur et les particules métalliques et l'exaltation de l'absorption lumineuse du semi-conducteur occasionnée par l'intensification du champ électrique lors de la résonnance plasmonique des particules.**

En fonction de la nature des particules métalliques et de la position de leur bande plasmonique, l'un ou l'autre mécanisme sera prédominant voire exclusif dans certains cas. *Linic et al.* donne une explication de ces différents mécanismes [173]. Sous l'influence d'un champ électromagnétique incident, l'oscillation du nuage électronique crée des zones plus ou moins riche en électrons (et en trous) autour de la particule formant ainsi des électrons et des trous chauds [174]. Comme tout électron excité, les électrons chauds sont susceptibles de se relaxer vers un état d'énergie inférieur au niveau d'énergie correspondant à l'énergie d'oscillation du nuage électronique. Si le niveau énergétique de la bande de conduction du SC est inférieur à ce niveau, les électrons chauds se relaxent et migrent vers la bande de conduction du SC.

Le second mécanisme de transfert énergétique entre semi-conducteur et nanoparticules métalliques se divise en deux effets. D'une part, l'intensification du champ électromagnétique autour des particules, et d'autre part la diffusion photonique à la surface du SC provenant de la relaxation des plasmons de surfaces. La formation de paires électrons/trous au sein d'un semi-conducteur est proportionnelle au carré du champ incident ($|E|^2$). Lorsque le nuage électronique des particules entre en résonnance avec le champ électromagnétique incident, le champ proche des particules s'intensifie de manière considérable augmentant le champ incident autour du SC et entraînant une augmentation de la formation des paires électrons/trous. Le champ intense s'y dissipe ensuite par émission photonique diffuse. Ces ondes électromagnétiques se propagent le long de la surface du SC et peuvent également être absorbées et entrainer la formation de paires électrons/trous [173].

VI.4 Synthèse de nanoparticules d'or (Au NPs)

D'une manière générale, les nanoparticules métalliques peuvent être synthétisées soit par voie physique, soit par voie chimique. L'ablation laser, par exemple, est une des voies de synthèse physique. Cette technique consiste à bombarder un bloc de métal, immergé dans un liquide, avec des pulses laser d'une dizaine de ns et permet de préparer directement des colloïdes de nanoparticules métalliques [175]. Des nanoparticules bimétalliques peuvent également être synthétisées en bombardent un alliage de métaux par le faisceau laser [176]. Cependant, en l'absence d'agent stabilisant ou structurant, la dispersion en taille et forme des nanoparticules est assez importante, ce qui devient un inconvénient lorsque l'on veut tirer profit de l'effet plasmonique qui dépend fortement de la forme et de la taille des nanoparticules. Par ailleurs, les méthodes physiques ont généralement des rendements de synthèse assez faibles. Elles ne sont donc pas adaptées à la production de masse de catalyseurs.

Les méthodes de synthèses chimiques peuvent être plus facilement transposables à grande échelle par rapport aux méthodes physiques et permettent d'obtenir des colloïdes de nanoparticules plus monodisperses [177], [178], [179]. Un précurseur métallique, sous forme de sel, est dissout dans un solvant puis réduit en présence ou non d'un agent stabilisant (polymère). En jouant sur les précurseurs, leurs concentrations, les solvants et éventuellement les agents stabilisants, on peut contrôler la taille et la forme des nanoparticules. Les synthèses polyols notamment sont très répandues pour la synthèse de nanoparticules de taille et de forme contrôlée [180], [181]. Dans ces synthèses, le solvant (généralement de la famille des alcools) joue le rôle de l'agent réducteur. Le polymère va s'adsorber sur les nanoparticules au fur et à mesure de leur formation afin d'éviter l'agglomération des particules. Le mélange est ensuite chauffé, soit dans un ballon plongé dans un bain d'huile, soit dans un réacteur en téflon dans un four micro-onde.

Concernant les nanoparticules d'Au, des techniques ancestrales ont permis d'utiliser leurs propriétés optiques à travers les siècles dans les objets de décoration les plus célèbres, tels que la coupe de Lycurgus dont la coloration dépend de son exposition à la lumière. Ce n'est cependant qu'au 20ième siècle, avec l'avancée des techniques de caractérisations, que la couleur des nanoparticules d'or a pu être reliée à leur taille et leur forme et que des techniques de préparation d'Au NPs de taille calibrée ont pu être développées. Celles-ci permettant d'obtenir des particules de diamètre supérieur à 10 nm [182], [183]. Puis à la fin des années 80, les travaux de Haruta montraient pour la toute première fois que des composites dans lesquels des nanoparticules d'Au d'environ 5 nm de diamètre sont associés à un oxyde de fer avaient des propriétés catalytiques et permettaient l'oxydation du CO à basse température [184]. Ces travaux mettaient en avant que les particules de tailles inférieures à 10 nm se comportaient différemment de celles synthétisées jusque-là, mais également la nécessité de développer de nouvelles méthodes pour la synthèse d'Au NPs. En effet, jusque dans les années 80, la méthode la plus répandue pour synthétiser des catalyseurs métalliques (notamment Pt et Pd) était une méthode d'imprégnation d'un sel métallique sur un support (type alumine), suivie d'une calcination et d'une réduction pour obtenir des nanoparticules métalliques supportées. Or cette méthode n'a pas permis d'obtenir des catalyseurs à base d'Au actifs, du fait de la faible température de fusion de l'or (1064°C), comparée aux autres métaux (>1600°C). Celle-ci confère en effet aux nanoparticules d'or une mobilité particulièrement forte sur les oxydes métalliques et donc une propension à l'agglomération et à la croissance des particules qu'une simple technique d'imprégnation ne peut limiter.

Ces travaux précurseurs ont ouvert la voie à de nouvelles synthèses de Au NPs inférieures à 10 nm. A l'heure actuelle, il existe plus de 8 techniques (regroupées en 4 classes) qui permettent la synthèse de nanoparticules d'or sur différents types de supports inorganiques oxydes ou carbonés, qui présentent une activité catalytique [185]. Parmi celles-ci, ont peut citer la méthode de co-précipitation [186], la méthode de dépôt-précipitation [187], [188], [189], l'adsorption colloïdale [190], [191], ainsi que le greffage de particules d'or en phase liquide [192], [193] ou phase gazeuse [194], et le broyage en phase solide [195]. Toutes ces techniques permettent la synthèse de nanoparticules de diamètre inférieure à 10 nm avec des propriétés catalytiques et sont applicables à la synthèse de nanoparticules métalliques à partir d'autres métaux.

Les performances catalytiques des Au NPs dépendent fortement de la technique de dépôt, qui est conditionnée par le choix du support, ainsi que des conditions expérimentales, qui déterminent notamment deux paramètres essentiels : **la taille des Au NPs et la nature du contact entre le support et les Au NPs**. Ces deux paramètres sont également soupçonnés d'avoir un impact dans les réactions photocatalytiques impliquant des semi-conducteurs modifiés avec des nanoparticules d'or [196].

Partie B : Synthèses et Caractérisations des Matériaux

Introduction

La Partie B se divise en quatre sous-parties et se concentre sur la synthèse et les caractérisations des différents matériaux photocatalytiques :

(1) La première partie traite de la synthèse et des caractérisations du dioxyde de titane TiO_2 élaboré par voie « Sol-Gel », et notamment de l'influence des paramètres de synthèse sur le matériau. Les spécificités du TiO_2 obtenu sont comparées aux caractéristiques du dioxyde de titane commercial TiO_2 P25 « Evonik ® ».

(2) La seconde partie se focalise sur la synthèse et les caractérisations du nitrure de carbone graphitique g-C_3N_4, dans le but d'optimiser la méthode de synthèse. Pour ce faire, des études systématiques de l'influence de la température de synthèse, de la masse des précurseurs et de la nature des précurseurs ont été menées.

(3) La troisième partie porte sur les différentes méthodes de synthèses et de dépôts des nanoparticules d'or, par réduction chimique ou par « Solid-Grinding » sur les supports TiO_2 et gC_3N_4.

(4) Pour finir, la dernière partie présente les différentes synthèses des familles de composites nanostructurés à base de TiO_2, gC_3N_4 et de nanoparticules d'Au, ainsi que les caractérisations des composites obtenus.

L'activité photocatalytique de ces matériaux sera ensuite évaluée pour la production d'hydrogène par photocatalyse sous irradiation solaire et visible dans la partie C de la thèse.

I.1 Synthèse de NPs de dioxyde de titane (TiO_2)

Dans cette étude, la voie de synthèse sélectionnée pour l'élaboration du dioxyde de titane est la synthèse par voie « Sol-Gel » à partir d'un précurseur alkoxyde. Cette synthèse, dite de chimie douce, est aisée de mise en œuvre, facilement modulable et de coût relativement modéré.

I.1.1 Protocole de synthèse du TiO_2 « Sol-Gel »

Le dioxyde de titane TiO_2 est obtenu via un procédé « Sol-Gel » à **température modérée**. Dans un premier temps, dans un bécher de 250 mL, 20 mL d'isopropoxide de titane, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (TTIP ≥ 97,0%, Sigma Aldrich) est mélangé avec 40 mL d'éthanol (EtOH ≥ 99,8%, Sigma Aldrich) sous agitation magnétique (200 rpm) pendant 10 min à température ambiante. Puis dans un second temps, 40 mL d'eau distillée préalablement ajustée à pH = 9 par addition d'ammoniaque (NH_3 30%, Sigma Aldrich) est ajoutée goutte à goutte à la solution. La solution est évaporée sous agitation magnétique (200 rpm) sous l'aspiration d'une hotte à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une pâte qui est ensuite séchée à l'étuve pendant 12h à 100°C. D'après les analyses DRX le xéro-gel obtenu est amorphe, l'échantillon est ensuite calciné sous air à 400°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min pour cristalliser le TiO_2. Le principe de la synthèse, soigneusement répétée dans les mêmes conditions expérimentales, est résumé sur la **figure B.1**. Les échantillons de TiO_2 obtenu seront notés TiO_2 « Sol-Gel ».

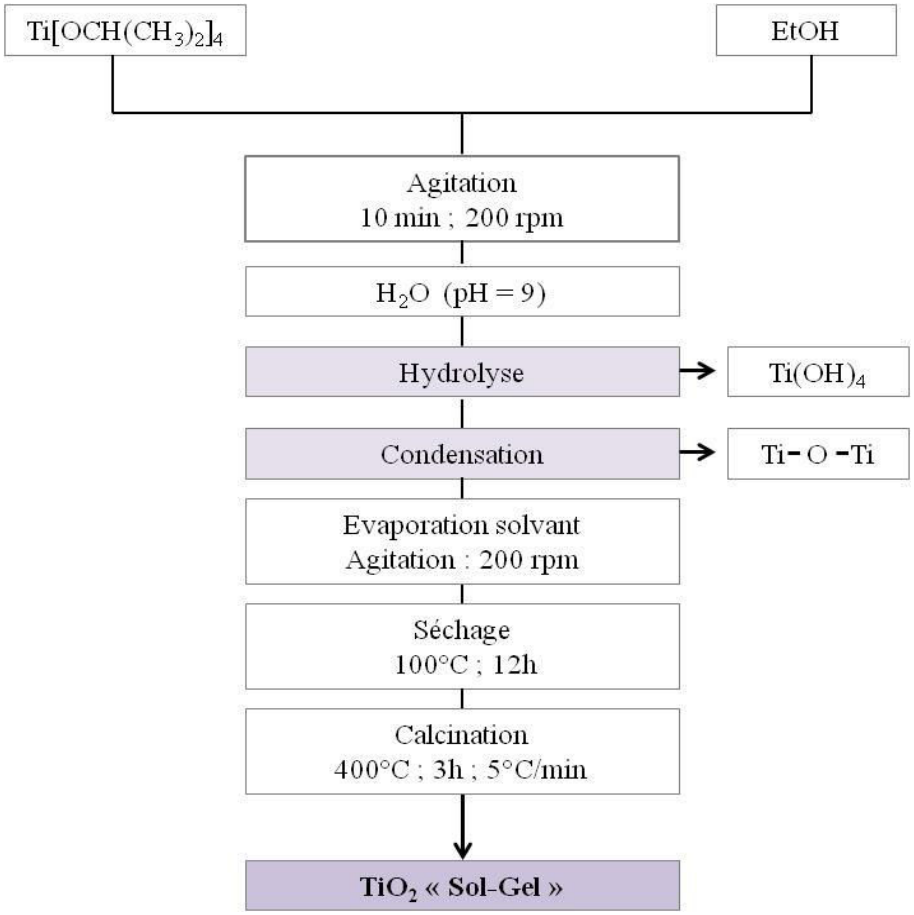

Figure B.1 : Schéma de principe de la synthèse de TiO_2 par voie « Sol-Gel » à température modérée

I.1.2 Caractérisations du TiO_2 « Sol-Gel »

Une fois la synthèse optimisée, des tests de répétabilité ont été réalisés pour permettre d'évaluer les incertitudes sur les résultats des caractérisations présentés ci-après (synthèse répétée 3 fois).

Les diffractogrammes présentés ci-dessous (**Figure B.2**) montrent qu'en comparaison avec le dioxyde de titane commercial TiO_2 P25 « Evonik ®», le TiO_2 obtenu par voie « Sol-Gel » dans nos conditions de synthèse, ne présente que la phase cristalline anatase. Ceci est dû à la température de calcination modérée de 400°C qui ne permet pas la formation de la phase rutile, ni des autres phases cristallines du TiO_2. La taille moyenne des cristallites de TiO_2 anatase selon les plans de diffraction (101), obtenu grâce à la relation de Debye-Scherrer, est de 18 ± 4 nm. Dans le cas de TiO_2 P25, les tailles des cristallites d'anatase (plan (101)) et de rutile (plan (100)) sont de 23 ± 3 nm et de 35 ± 5 nm respectivement.

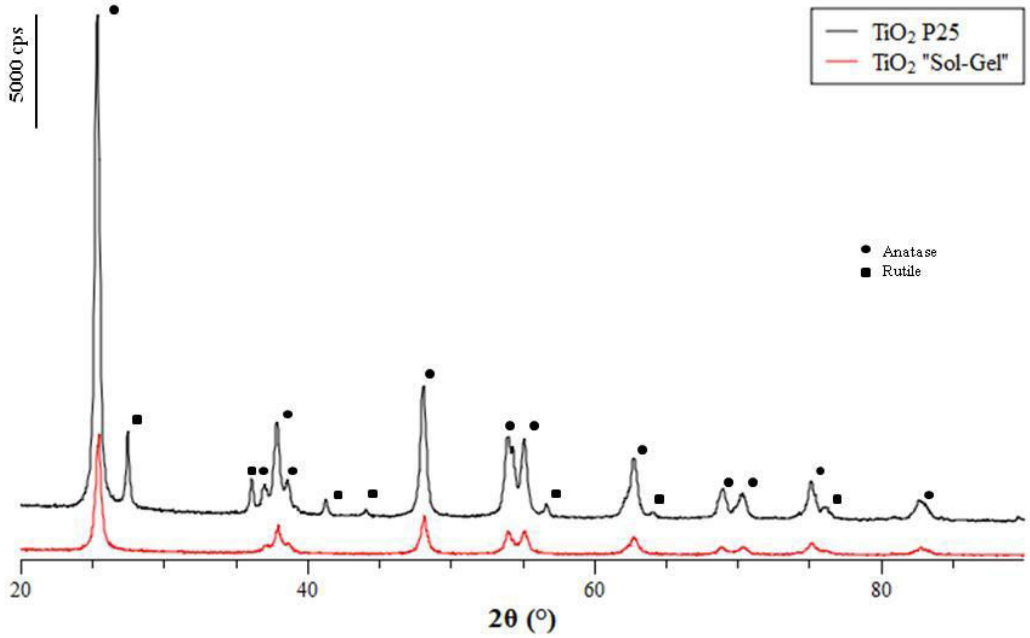

Figure B.2 : Diffractogrammes du TiO_2 P25 (noir) et du TiO_2 « Sol-Gel » (rouge)

L'analyse BET montre que le TiO_2 « Sol-Gel » présente une surface spécifique de 150 ± 10 m²/g, ce qui est trois fois supérieur à celle du TiO_2 P25 commercial (qui est de 65 ± 5 m²/g) (**Tableau B.1**).

Ainsi, la température de calcination choisie de 400°C semble être un excellent compromis entre une structure cristalline correcte et une surface spécifique intéressante pour des applications en photocatalyse. Le TiO_2 obtenu est de type mésoporeux (isotherme de type IV) avec une distribution poreuse moyenne centrée sur 7-8 nm comme le montre la **figure B.3**.

La distribution poreuse du matériau commercial TiO_2 P25 est, quant à elle, plutôt centrée sur 55-60 nm, et l'isotherme d'adsorption / désorption est plutôt caractéristique d'un matériau macroporeux (isotherme de type II). On peut observer que le volume poreux des deux matériaux est identique.

Dioxyde de Titane	Taille Cristallites (nm)	Surface Spécifique (m^2/g)	Volume Poreux (cm^3/g)
P 25 « Evonik »	23 ± 3 / 35 ± 5 (anatase / rutile)	65 ± 5	0,30 ± 0,05
TiO_2 « Sol-Gel »	18 ± 4 (anatase)	150 ± 10	0,30 ± 0,05

Tableau B.1 : Comparatif de la taille des cristallites, de la surface spécifique et du volume poreux entre le TiO_2 « Sol-Gel » et TiO_2 P25

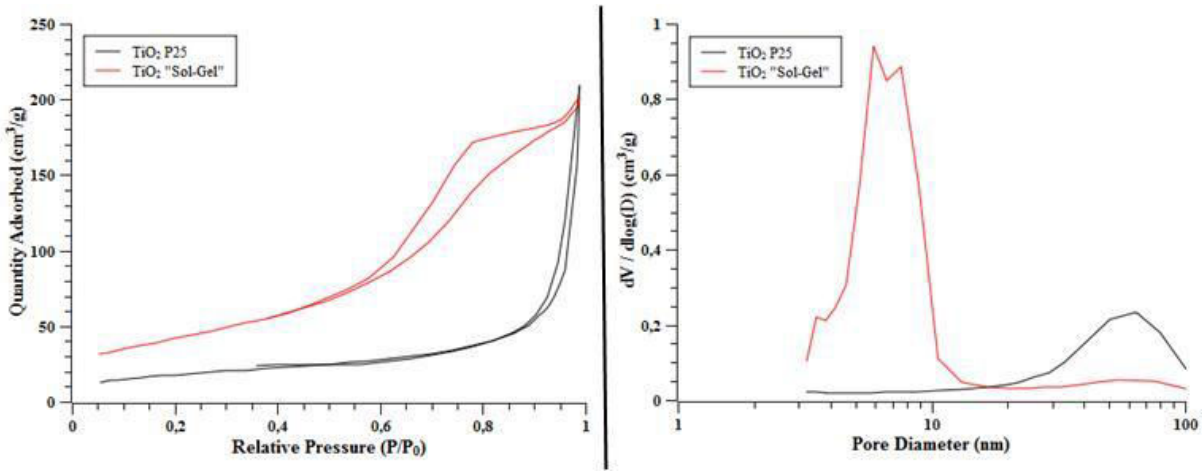

Figure B.3 : Caractérisation par BET du TiO_2 « Sol-Gel » : Isothermes (gauche) et Distribution poreuse (droite)

Les courbes d'absorbance UV-visible de TiO_2 « Sol-Gel » et de TiO_2 P25 sont très similaires avec un maximum d'absorption aux alentours de 380 nm. L'absorbance observée pour les longueurs d'onde du proche visible peut-être due soit à des lacunes en oxygène au sein de la structure de TiO_2, soit à l'adsorption de résidus organiques carbonés encore présents à la surface du matériau, les deux phénomènes provenant certainement de la température de calcination relativement basse de 400°C. On peut noter que cette absorbance disparaît lorsque l'échantillon est calciné à 500°C (non représenté ici). A savoir que l'acquisition se fait en réflectance diffuse à l'aide d'une sphère d'intégration et que les spectres présentés représentent la fonction Kubelka-Munk (**Figure B.4 gauche**) analogue à l'absorbance (A) (**Figure B.4 insert**).

A partir de cette fonction, on peut tracer les courbes de Tauc et déterminer le band gap (E_g) du matériau (cf. Annexe1, A.I.6) (**fig B.8**). Ainsi on détermine un band gap E_g = 3,15 ± 0,05 eV pour TiO_2 P25 et un band gap E_g = 3,07 ± 0,03 eV pour TiO_2 « Sol-Gel ».

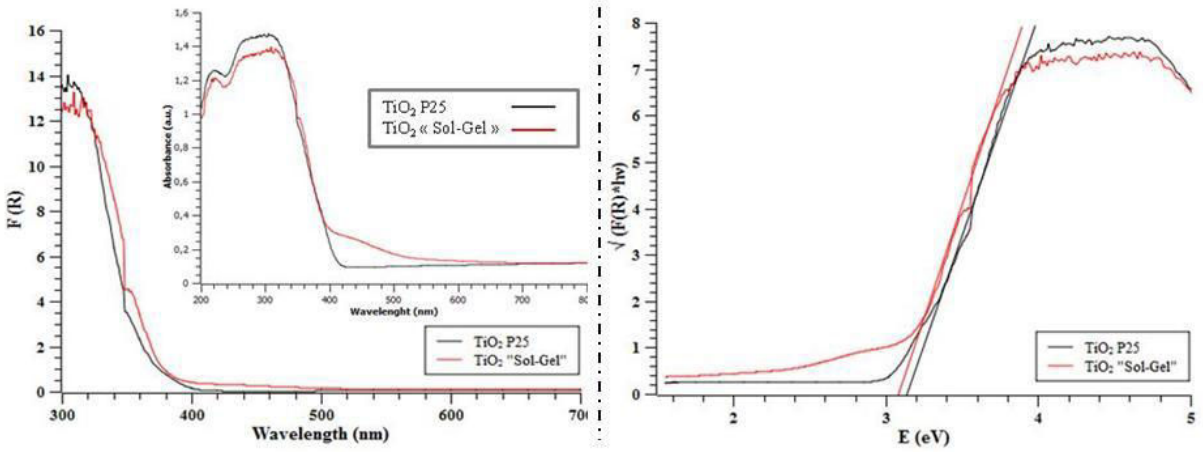

Figure B.4 : UV-Visible : Comparatif entre TiO_2 « Sol-Gel » et TiO_2 P25, fonction de Kubelka-Munk (gauche), courbes de Tauc (droite) et Absorbance (en insert gauche)

L**es images TEM** (**Figure B.5**) révèlent une morphologie plutôt sphérique des particules de TiO_2 et confirment la présence de la structure anatase du TiO_2 avec une distance inter-réticulaire mesurée de 0,35 nm en accord avec la valeur d = 0,349 nm, obtenue grâce à la loi de Bragg à partir des analyses DRX. La distribution en taille des particules de TiO_2 est relativement homogène et monomodale. Elle est de l'ordre de 20 nm et cohérente avec la taille moyenne des cristallites (18 nm) déterminée grâce aux DRX. On peut ainsi supposer que les particules sont quasiment monocristallines.

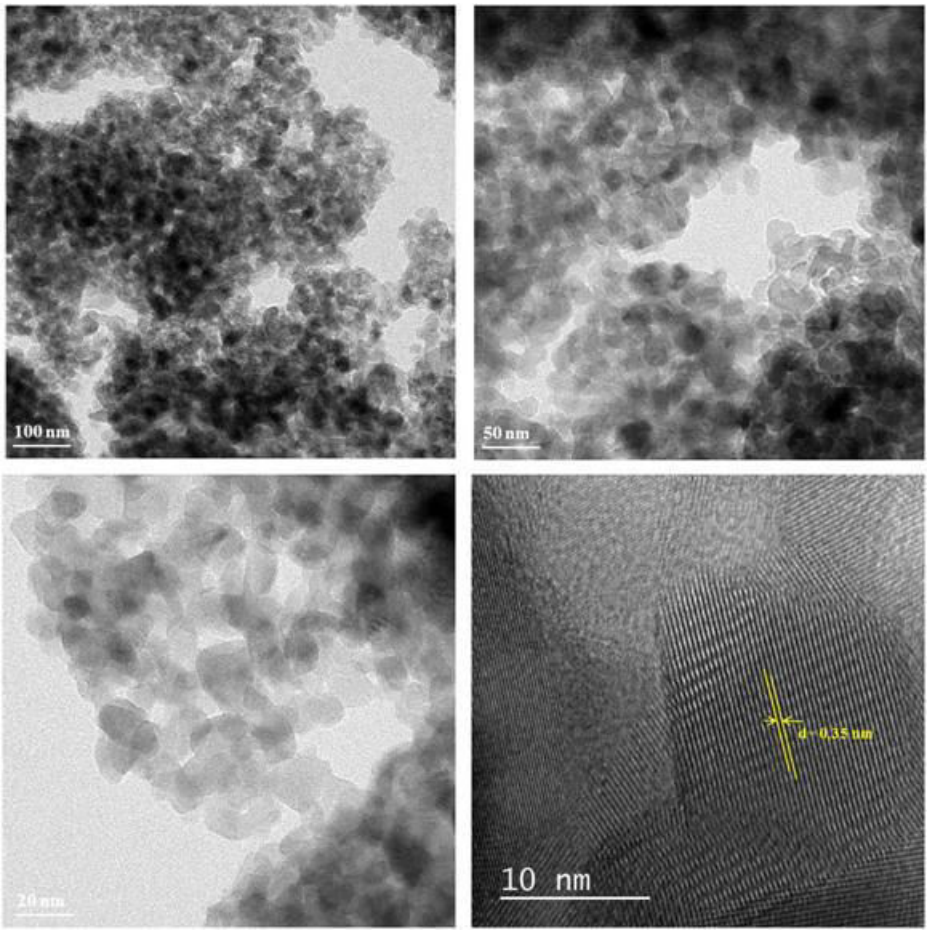

Figure B.5 : Images en microscopie électronique en transmission du TiO_2 « Sol-Gel »

Les analyses XPS (**Figure B.6**) montrent clairement la présence du Ti^{4+} à la surface du TiO_2 synthétisé avec les pics caractéristiques du Ti 2p à 458,3 eV et 464,5 eV correspondant respectivement aux contributions Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ [197]. Le signal C1s présente trois contributions, une contribution majeure située à 284,9 eV attribuée à la liaison C=C (C sp2) correspondant au carbone de contamination présent sur l'échantillon et deux contributions moindres à 286,4 eV et 288,6 eV correspondant respectivement aux liaisons C-O et C=O. Le signal O 1s montre également trois contributions, la plus intense située à 529,6 eV attribuée à la liaison O^{2-}—Ti^{4+} de la structure de TiO_2 et deux autres contributions à 531,2 eV (liaisons O-H) et à 532,2 eV (H_2O ou O_2 adsorbé) [198]. Le ratio atomique O/Ti en surface est de 2,09 (en ne tenant compte que de la contribution O^{2-}-Ti^{4+}), ce qui est proche du rapport stœchiométrique attendu pour TiO_2.

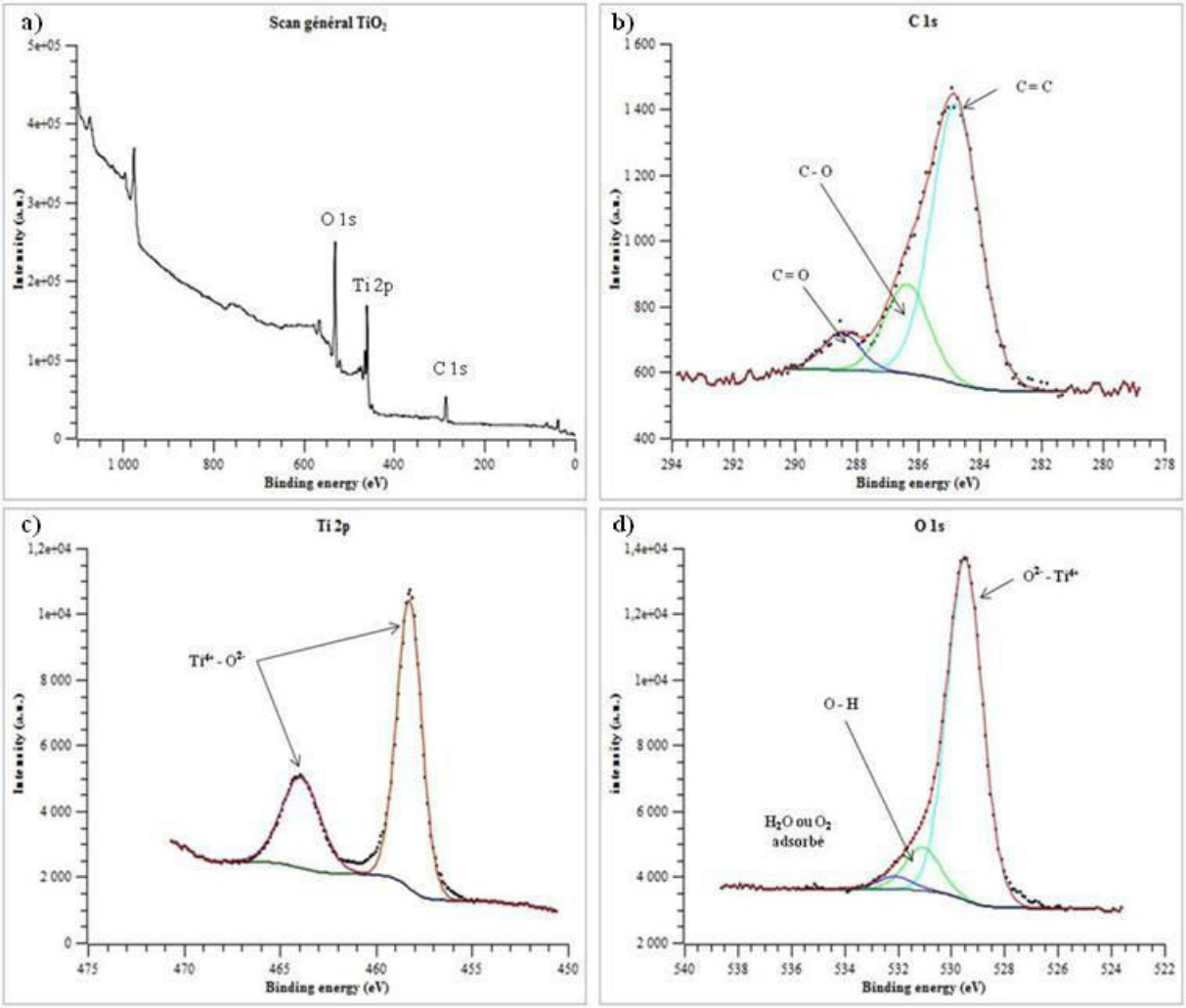

Figure B.6 : Spectres XPS du TiO_2 « Sol-Gel »,a) scan général, b) C 1s, c) Ti 2p, d) O 1s

I.2 Le nitrure de carbone graphitique (gC_3N_4)

I.2.1 Protocole de synthèse du gC_3N_4

Typiquement, pour une synthèse standard, le nitrure de carbone graphitique est synthétisé par polycondensation thermique de précurseurs azotés. Dans une première étape, les précurseurs azotés solides, à savoir la mélamine ($C_3H_6N_6$, 99%, Sigma Aldrich) et le dicyandiamide ($C_2H_4N_4$, 99%, Sigma Aldrich) sont mélangés en ratio équimolaire puis broyés dans un mortier en agate pendant 10 min. Le mélange solide est ensuite placé dans un creuset en alumine avec son couvercle que l'on insère dans un four à moufle. Dans une seconde étape, la polycondensation thermique sous air s'effectue avec une montée en température de 5°C/min pour atteindre une température de 550°C maintenue pendant 3h [4]. La **figure B.7** présente le schéma de principe de la synthèse.

Une variante préliminaire de la synthèse a consisté à n'utiliser qu'un seul précurseur (la mélamine) dans le but d'optimiser les paramètres de synthèses (voir ci-après).

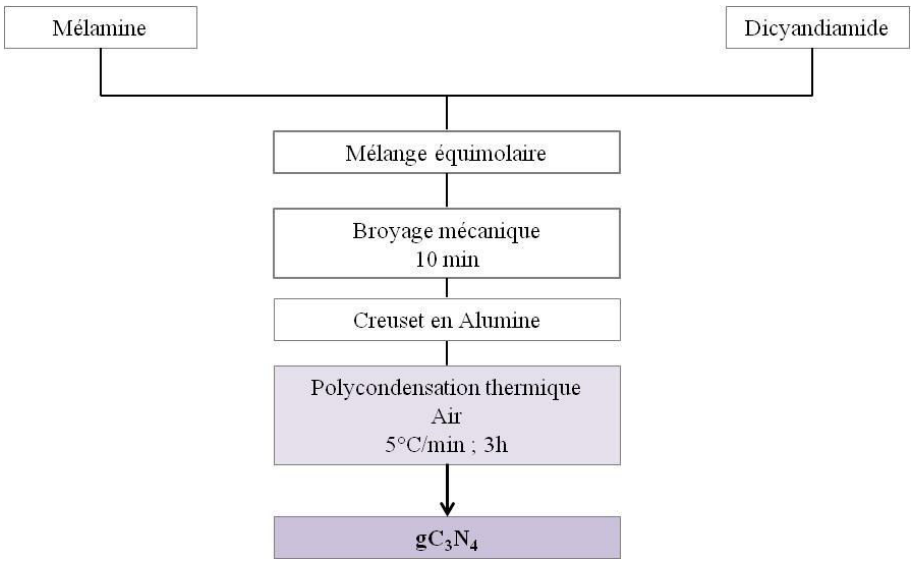

Figure B.7 : Schéma de principe de la synthèse de gC_3N_4

I.2.2 Optimisation des paramètres de synthèses

La synthèse retenue pour la préparation du nitrure de carbone graphitique a été choisie après une étude paramétrique détaillée visant à étudier l'influence (1) de la température de synthèse, (2) de la nature des précurseurs azotés tels que la mélamine, le dicyandiamide, la guanine ou l'urée, et (3) de la masse initiale de précurseur dans le creuset, sur la structure cristallographique, sur la surface spécifique, sur la stabilité thermique, sur le rendement de synthèse et sur les propriétés optiques. Néanmoins, la rampe de montée en température (5°C/min) et la durée (3h) à la température de synthèse sont maintenues constantes. La rampe de montée en température et la durée du traitement ont été sélectionnées après une étude bibliographique sur la synthèse du gC_3N_4, une montée en température relativement lente de 5°C/min pour permettre la décomposition totale des précurseurs et une durée moyenne de traitement de 3h pour permettre la condensation la plus complète possible en gC_3N_4.

I.2.2.1 Influence de la température de synthèse

Dans un premier temps, à **partir de la mélamine** comme précurseur, nous avons étudié l'influence de la température de condensation thermique. Une série d'échantillons a été réalisée dans une gamme de température de synthèse comprise entre 450°C et 650°C avec une montée en température de 5°C/min et un plateau de 3h.

Structure cristalline : **Les analyses structurelles par DRX** montrent (**Figure B.8b**) que, pour une température de synthèse de 450°C, le composé final obtenu ne présente pas la structure graphitique du nitrure de carbone, la température de traitement étant trop basse pour permettre la condensation des sous-produits formés lors de la décomposition de la mélamine. A partir de 500°C, la structure graphitique se forme avec les deux pics caractéristiques du gC_3N_4 à $2\theta = 13{,}1°$ et $2\theta = 27{,}3°$ qui correspondent respectivement à l'unité de répétition tri-s-triazine au sein d'un feuillet et à la distance inter-feuillets entre deux plans (**Figure B.8a**).

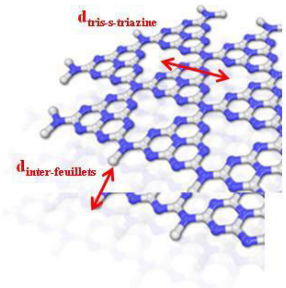

Figure B.8a : Représentation des distances inter-feuillets et de la répétition de l'unité tris-s-triazine du gC_3N_4

Au delà de 600°C, la température de traitement devient trop élevée et la structure graphitique de C_3N_4 disparaît progressivement, il y a détachement des feuillets et au-delà de 650°C, le gC_3N_4 se sublime. La zone de présence de la structure gC_3N_4 se situe ainsi entre une température de synthèse de 500 et 600°C, ce qui a permis d'avancer le choix de 550°C pour la température de polycondensation thermique.

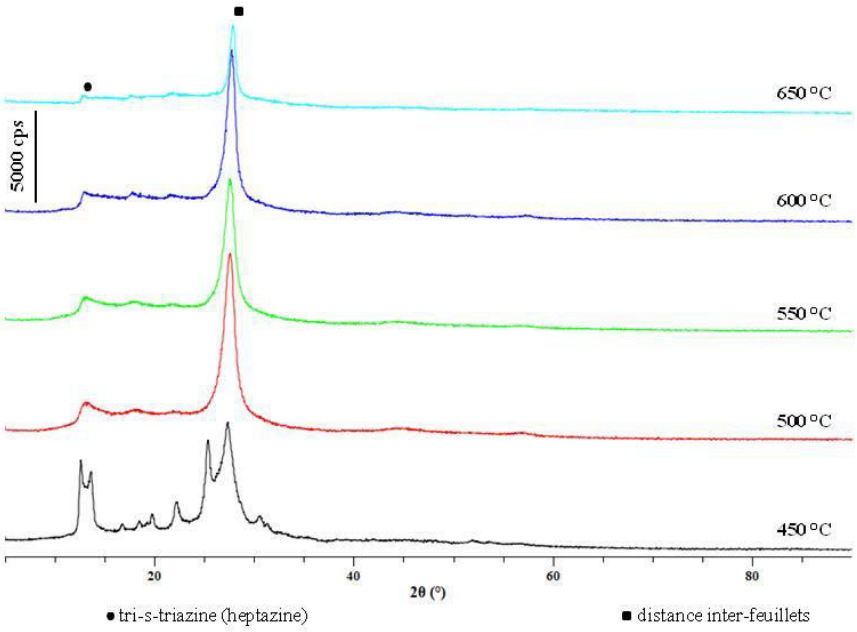

Figure B.8b : Diffractogrammes : Evolution de la structure de gC_3N_4 en fonction de la température de synthèse à partir de la mélamine comme précurseur

Stabilité thermique : **L'analyse thermogravimétrique** des différents échantillons de gC_3N_4 synthétisés à partir de la mélamine pour les différentes températures de synthèse mentionnées précédemment montre que le matériau synthétisé à 450°C est le moins stable thermiquement, car il reste de la mélamine ou des sous-produits de la décomposition de la mélamine qui s'oxydent (ou se décomposent) à température relativement basse. Le matériau ainsi synthétisé se décompose plus brutalement à partir de 500°C et est entièrement éliminé à 650°C (**Figure B.9**). Pour des températures de synthèse plus élevées (de 500°C à 650°C), les matériaux ne commencent à se décomposer qu'à partir de 550°C-600°C, le matériau le plus stable thermiquement étant celui synthétisé à 550°C.

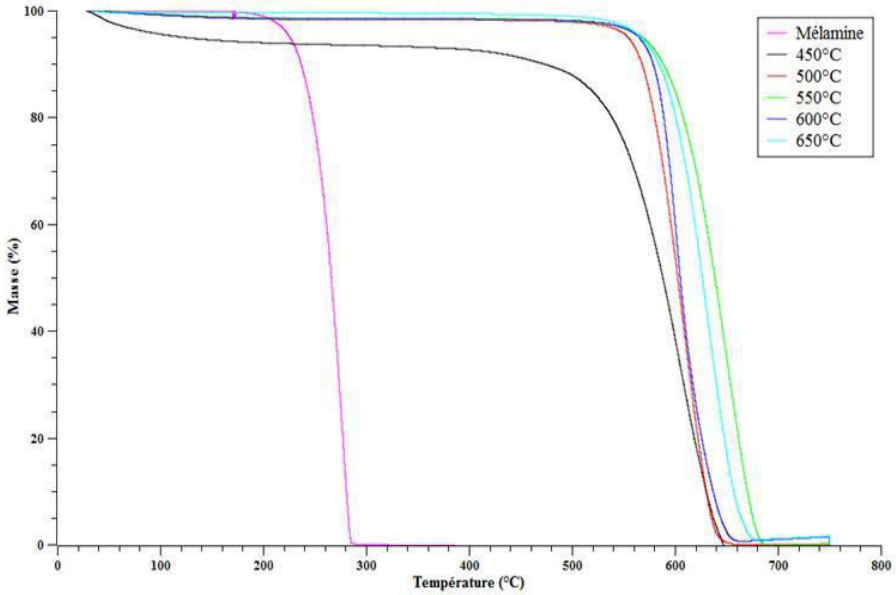

Figure B.9 : Analyses thermogravimétriques des échantillons de gC_3N_4 synthétisés à partir de la mélamine en fonction de la température de la polycondensation thermique

Surfaces spécifiques et porosité : Le **tableau B.2** résume les surfaces spécifiques et volumes poreux des différents gC_3N_4 obtenus, à partir de la mélamine comme précurseur azoté, en fonction de la température de synthèse. Le premier constat est que plus la température de synthèse augmente, plus la surface spécifique du matériau est importante, de 3 ± 2 m²/g pour une température de synthèse de 450°C jusqu'à 47 ± 7 m²/g lorsque la polycondensation thermique est effectuée à 650°C. Cette augmentation de surface spécifique s'accompagne également d'une augmentation du volume poreux de 0,03 ± 0,01 à 0,25 ± 0,05 cm^3/g. Pour des températures de synthèse inférieures à 500°C, la très faible surface spécifique accompagnée d'un faible volume poreux est le reflet de la non-obtention de la structure graphitique gC_3N_4. Au-delà de 600°C, la surface spécifique augmente (ainsi que le volume poreux) mais nous dégradons la structure de gC_3N_4, comme nous l'indiquaient les diffractogrammes (**Figure B.8b**).

Température de Synthèse (°C)	Surface Spécifiques (m^2/g)	Taille moyenne des Pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
450	3 ± 2	37 ± 2	0,03 ± 0,01
500	8 ± 2	39 ± 2	0,06 ± 0,01
550	14 ± 3	42 ± 2	0,08 ± 0,02
600	25 ± 5	50 ± 5	0,17 ± 0,05
650	47 ± 7	55 ± 8	0,25 ± 0,05

Tableau B.2 : Influence de la température de synthèse sur la surface spécifique, la taille moyenne des pores et le volume poreux des gC_3N_4 synthétisés à partir de la mélamine

Propriétés optiques :

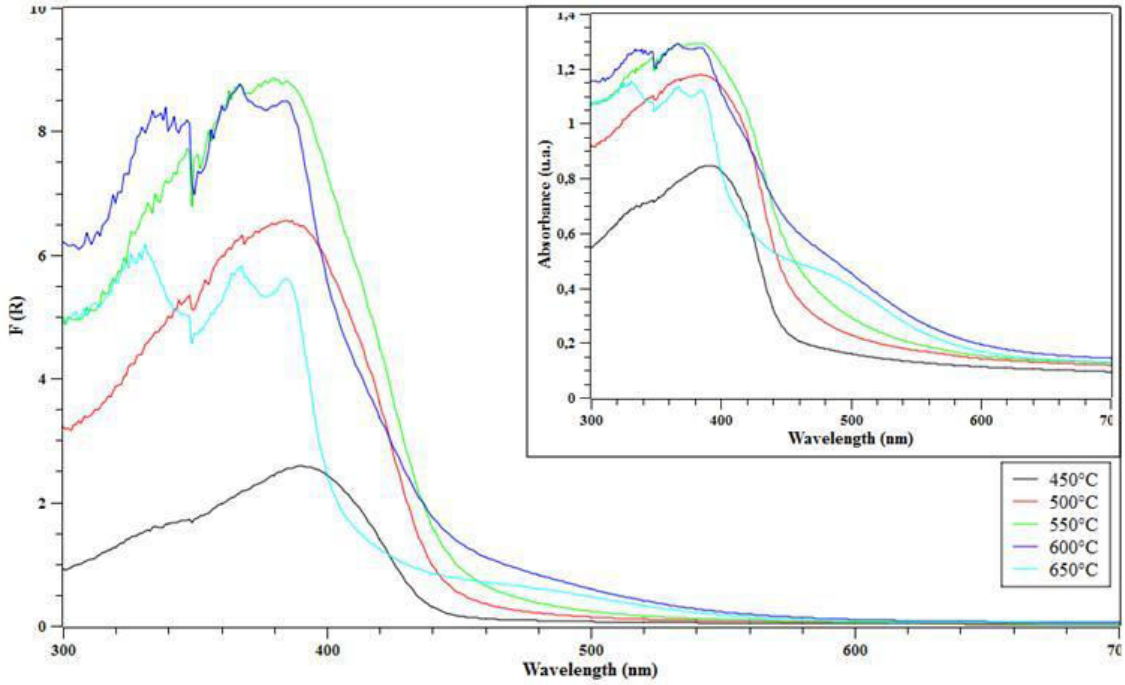

Figure B.10 : Fonctions de Kubelka-Munk des échantillons gC_3N_4 obtenus à partir de la mélamine en fonction de la température de synthèse. (Encadré : Représentation des spectres en absorbance (A))

La **figure B.10** présente l'évolution de l'absorption du gC_3N_4 pour les différentes températures de synthèse à partir de la mélamine. En fonction de la température de traitement, les seuils d'absorption du gC_3N_4 et donc la valeur de son band gap (E_g) sont modifiés. Les échantillons obtenus à des températures de synthèse de 500°C, 550°C et 600°C présentent les décalages du front d'absorption dans le visible les plus significatifs comparés aux échantillons synthétisés à 450 et 650°C.

Ce phénomène peut être attribué à un meilleur degré de conjugaison des cycles aromatiques ou à l'amélioration du degré de polymérisation de gC_3N_4 [80]. Les différents *band gap* obtenus sont calculés à partir des courbes de Tauc (cf Annexe 1, A.I.6) et sont présentés dans le **tableau B.3**.

Température de synthèse (°C)	Band Gap E_g (eV)
450	2,73 ± 0,02
500	2,68 ± 0,02
550	2,65 ± 0,02
600	2,69 ± 0,05
650	2,85 ± 0,10

Tableau B.3 : Evolution du band gap E_g en fonction de la température de synthèse à partir de la mélamine

Au vu des caractérisations structurales, de surfaces spécifiques, optiques et de stabilité thermique, nous avons retenu comme température de synthèse la température de 550°C qui semble être le meilleur compromis.

I.2.2.2 Influence de la masse de précurseur

Dans un second temps, après avoir optimisé la température de synthèse, nous nous sommes intéressés à l'impact de la quantité de précurseur azoté introduite à l'intérieur du creuset en alumine. Une série de matériaux gC_3N_4 à été synthétisée **[550°C ; 5°C/min ; 3h]** à partir de **mélamine** en introduisant différentes masses de précurseur dans le creuset en alumine. Le **tableau B.4** présente les rendements de synthèses ainsi que les valeurs de bande interdite obtenues pour les différents échantillons gC_3N_4. Le calcul des rendements de synthèse de gC_3N_4 est réalisé de la manière suivante :

$$\text{Rendement molaire en } gC_3N_4\ (\%) = (n_{gC3N4}\ \text{final} / n_{gC3N4}\ \text{théorique}) * 100$$

On constate que la masse de précurseur au sein du creuset influence le rendement de synthèse mais également les propriétés optiques et électroniques du gC_3N_4. Une quantité de précurseur trop faible ne permet pas de générer une pression partielle en produits de décomposition (NH_3, CO_2) suffisante pour permettre de manière optimale la polycondensation thermique. Cette observation met en évidence le rôle prépondérant de la pression partielle au sein du creuset couvert et de la quantité de gaz (NH_3 et CO_2) produite lors de la décomposition des précurseurs lors de la synthèse. En effet, la pression partielle influence le degré de polymérisation du gC_3N_4. Pour des masses de précurseurs dans la gamme de 3-4g, les rendements de synthèse ainsi que les valeurs de bandes interdites sont optimales. Pour une masse de précurseur supérieure, les conditions de pression partielle formée à l'intérieur du creuset ne sont plus appropriées.

Nb de mol de précurseur (mmol)	Nb de mol de gC_3N_4 (mmol)	Rendement de synthèse (molaire ; %)	Band gap E_g
7,93 – (1g)	0,16 – (0,015g)	2 %	2,88 ± 0,05 eV
15,86 – (2g)	8,37 – (0,770g)	52,8 %	2,75 ± 0,03 eV
23,79 – (3g)	14,18 – (1,305g)	59,6 %	2,65 ± 0,02 eV
31,72 – (4g)	18,17 – (1,672g)	57,8 %	2,68 ± 0,02 eV
39,64 – (5g)	21,79 – (2,005g)	54,9 %	2,72 ± 0,02 eV

Tableau B.4 : Influence de la masse de précurseur introduite dans le creuset en alumine sur le rendement de synthèse et sur le band gap des gC_3N_4 obtenus [550°C ; 5°C/min ; 3h] à partir de la mélamine

Pour des raisons de reproductibilité et afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, l'ensemble des matériaux et des composites seront synthétisés avec la même quantité de matière introduite dans le creuset en alumine (aux alentours de 3g).

I.2.2.3 Influence de la nature des précurseurs

Dans un dernier temps, c'est la nature des précurseurs azotés qui a été étudiée en terme d'impact sur les rendements de synthèse, sur la structure cristallographique graphitique, sur la valeur du *band gap*, sur la surface spécifique, et sur la stabilité thermique de chaque composé synthétisé en utilisant les paramètres optimisés précédemment, c'est-à-dire **une température de 550°C et une quantité initiale de précurseur de 3,332g** précisément. Le **tableau B.5** présente les différents précurseurs azotés étudiés.

Précurseurs	Formule Brute	Masse Molaire (g/mol)	Température de Fusion (°C)
Mélamine	$C_3H_6N_6$	126,12	345
Dicyandiamide	$C_2H_4N_4$	84,08	209
Urée	CH_4NO_2	60,06	133
Guanine	$C_5H_5N_5O$	151,13	360

Tableau B.5 : Caractéristiques des différents précurseurs azotés utilisés pour la synthèse de gC_3N_4

Structure cristalline :

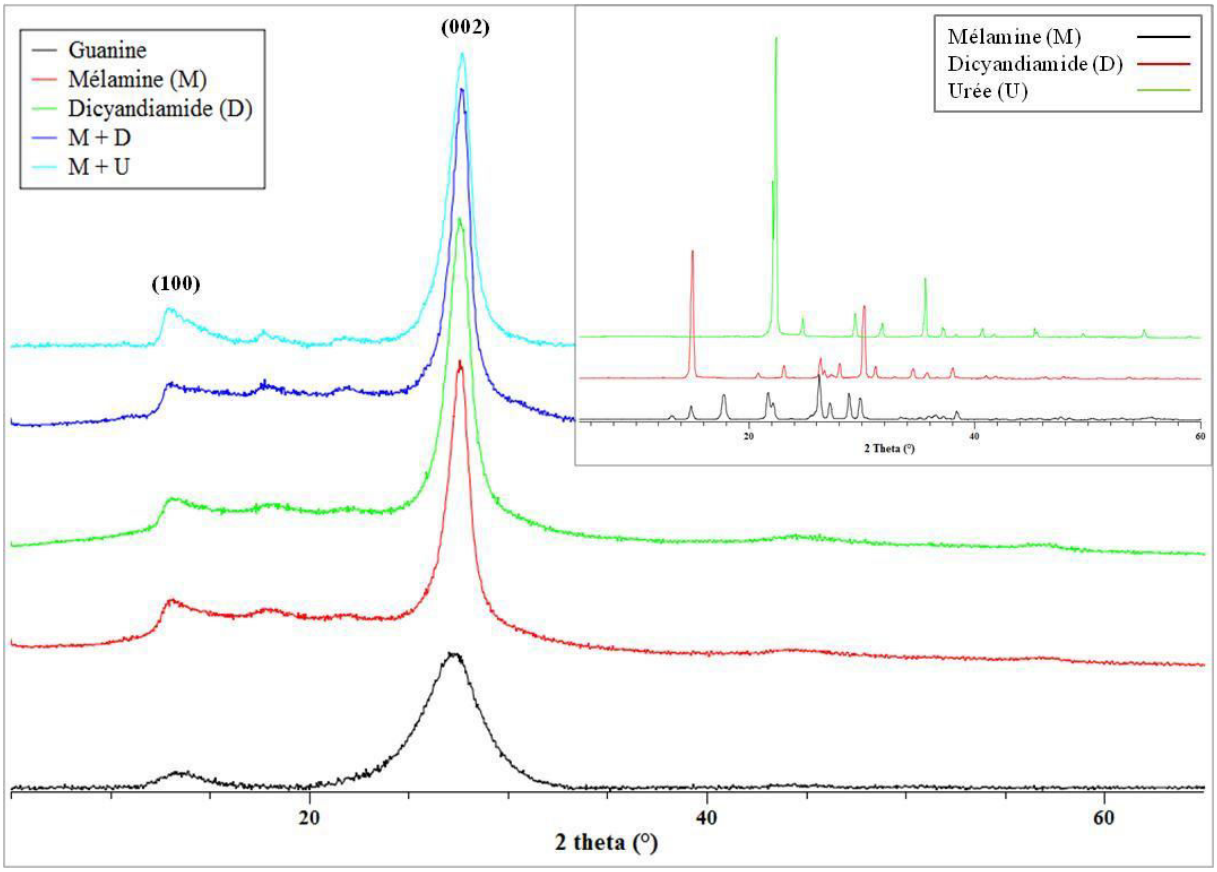

Figure B.11 : Diffractogrammes des échantillons gC_3N_4 synthétisés à partir de différents précurseurs azotés [550°C ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g] ; Diffractogrammes des précurseurs azotés en insert

Les diffractogrammes (**Figure B.11**) présentent la structure des gC_3N_4 obtenus après la polycondensation thermique **[550°C ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g]** à partir des différents précurseurs azotés. L'ensemble des échantillons gC_3N_4 présente la structure graphitique avec les deux pics caractéristiques du gC_3N_4 à $2\theta = 13{,}1°$ (indexé (100)) et $2\theta = 27{,}3°$ (indexé (002)). On observe que l'échantillon synthétisé à partir de guanine présente une moins bonne cristallinité.

A partir de la loi de Bragg (cf Annexe 1, A.I.3), on peut calculer la distance inter-réticulaire entre deux plans cristallins (**Tableau B.6**). Le pic situé à $2\theta = 13{,}1°$ rend compte de l'orientation des unités de répétition au sein d'un feuillet et permet d'obtenir la distance entre deux « trous » des pores de l'unité de répétition tris-s-triazine. En fonction du précurseur, cette distance varie de 0,665 nm à 0,686 nm, ce qui est légèrement en dessous de la taille d'une unité de tris-s-triazine (*ca.* 0,73 nm). Le pic le plus intense situé à $2\theta = 27{,}3°$ permet d'obtenir la distance entre deux feuillets ($d_{\text{inter-feuillets}}$), ce qui renseigne sur la compacité du matériau mais également sur le nombre de feuillets (le nombre moyen de feuillets est obtenu à partir des domaines cristallins calculés à partir de l'équation de Debye-Scherrer et de la distance inter-feuillets calculée à partir de la loi de Bragg).

Avec Nb feuillets =

$$Taille\ moyenne\ (nm)\ des\ domaines\ de\ diffraction \Big/ d_{inter-feuillets}\ (nm)$$

La distance inter-feuillets et la taille moyenne des domaines de diffraction sont calculés à partir du pic situé à 2θ = 27,3° indexé (002).

Précurseurs	Tris-s-triazine d (nm)	$d_{inter\text{-}feuillets}$ (nm)	Nombres moyens de feuillets
Guanine	0,665 ± 0,05	0,329 ± 0,02	8 ± 2
Mélamine	0,672 ± 0,05	0,323 ± 0,02	22 ± 4
Dicyandiamide	0,677 ± 0,05	0,334 ± 0,02	20 ± 4
Mélamine + Urée	0,686 ± 0,08	0,322 ± 0,06	19 ± 6
Mélamine + Dicyandiamide	0,675 ± 0,05	0,325 ± 0,02	23 ± 4

Tableau B.6 : Loi de Bragg : Distance entre les « trous » de deux unités de tris-s-triazine, distance inter-feuillets et nombre de feuillets

En fonction du précurseur, cette distance varie de 0,322 nm à 0,329 nm, ce qui en fait un matériau plus dense que le graphène (d = 0,353 nm) et légèrement plus dense que le graphite (d = 0.335 nm). Le nombre moyen de feuillets est le plus faible pour le matériau synthétisé à partir de guanine (le moins bien cristallisé par ailleurs). Il est du même ordre de grandeur pour les autres échantillons synthétisés.

Le gC_3N_4 le plus dense est obtenu en partant du mélange de précurseurs mélamine + urée avec une distance d = 0,322 nm et avec un nombre moyen de feuillets égal à 19, tandis que le matériau le moins dense est obtenu à partir de la dicyandiamide comme précurseur, avec une distance inter-feuillet d = 0,334 nm et un nombre moyen de feuillet égal à 20. Le gC_3N_4 obtenu avec le mélange équimolaire de mélamine et dicyandiamide présente une compacité moyenne comparée aux autres échantillons de gC_3N_4 avec une distance inter-feuillets d = 0,325 nm mais avec le plus grand nombre de feuillets (23). C'est aussi l'un des échantillons qui possède la meilleure cristallinité.

Les mesures d'absorption UV-Visible des différents matériaux gC_3N_4 (**Figure B.12**) mettent en évidence que les propriétés optiques sont modifiées en fonction du précurseur ou mélange de précurseurs utilisés pour la synthèse. Le maximum d'absorption du gC_3N_4 varie de 458 nm, ce qui correspond à un band gap E_g = 2,72 eV pour le gC_3N_4 obtenu à partir de la guanine comme précurseur, jusqu'à 481 nm pour le gC_3N_4 obtenu à partir de la mélamine ou du mélange équimolaire mélamine + dicyandiamide, ce qui correspond à un band gap E_g = 2,61 eV.

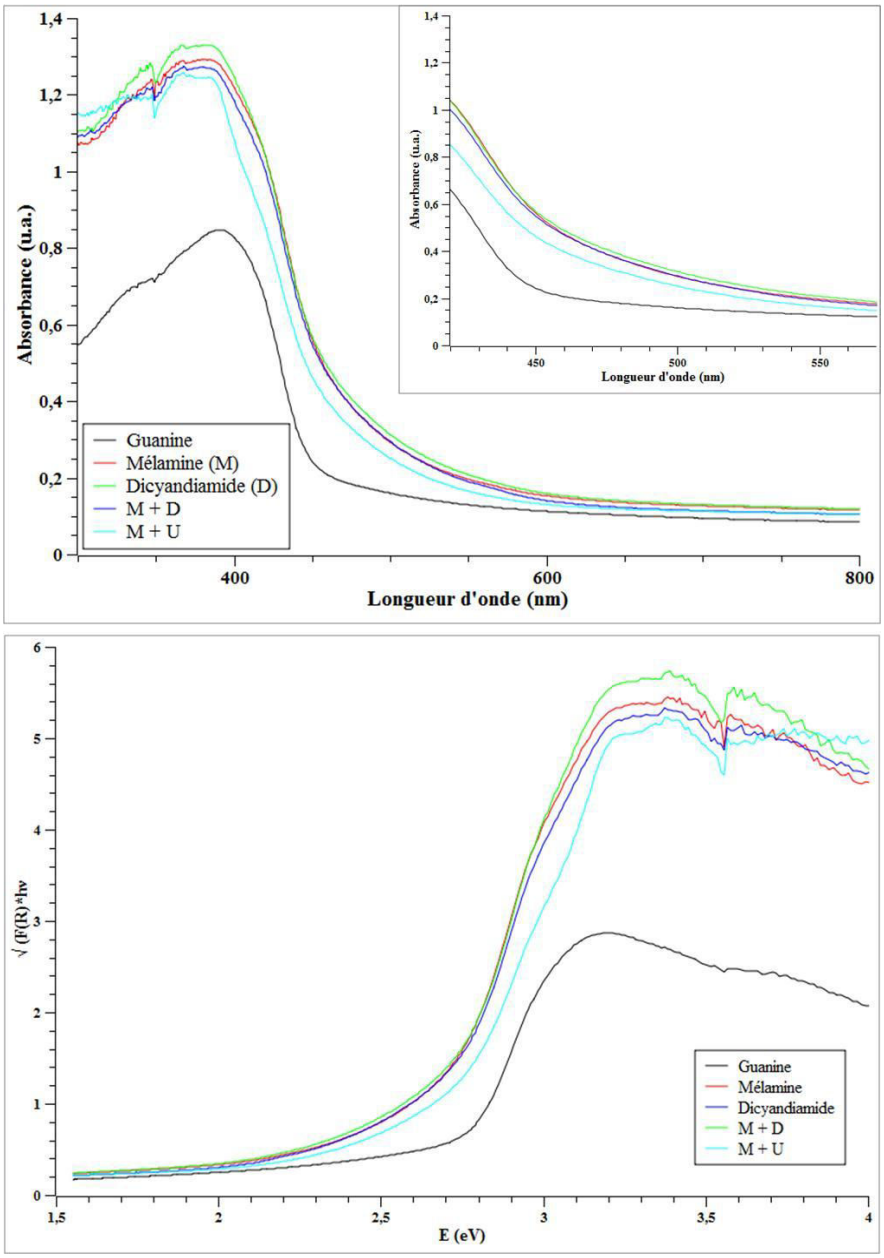

Figure B.12 : Mesures d'absorption UV-Visible des échantillons de gC_3N_4 synthétisés à partir de différents précurseurs azotés [550° ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g] ; Courbes d'absorbances et zoom en insert (haut) et Courbes de Tauc (bas)

Les mesures d'isotherme d'adsorption / désorption, de porosité et de surfaces spécifiques sont présentées sur la **figure B.13 et dans le tableau B.7**. On constate que l'ensemble des échantillons de gC_3N_4 synthétisés présente une isotherme de Type II caractéristique des matériaux macroporeux avec un diamètre moyen de pores centré sur 60 ± 10 nm, à l'exception de gC_3N_4 synthétisé à partir de la guanine qui présente une distribution poreuse centrée sur 85 ± 10 nm. La nature du précurseur influence la surface spécifique du matériau qui varie de 8 ± 1 m²/g (guanine) jusqu'à 23 ± 9 m²/g (mélamine + urée), mais également le rendement de synthèse qui évolue de 7,9 % (mélamine + urée) jusqu'à 83,1 % (mélamine + dicyandiamide) (**Tableau B.7**).

Au vu des rendements de synthèse, des propriétés structurales et optiques ainsi que de la surface spécifique des différents gC_3N_4, le mélange équimolaire de précurseurs (mélamine + dicyandiamide) conduisant à une surface spécifique de 19 ± 3 m²/g et à un rendement de synthèse de 83,1 % apparaît être le meilleur compromis.

Précurseur	Surface Spécifique (m^2/g)	Rendement de synthèse (molaire ; %)
Urée	/	/
Guanine	8 ± 1	nc
Mélamine	14 ± 3	59,6 ± 1,5 %
Dicyandiamide	16 ± 4	73,2 ± 2,5 %
Mélamine + Urée (équimolaire)	23 ± 9	7,9 ± 3,5 %
Mélamine + Dicyandiamide (équimolaire)	19 ± 3	83,1 ± 0,5 %

Tableau B.7 : Surfaces spécifiques et rendements de synthèse des gC_3N_4 synthétisés à partir de différents précurseurs azotés [550° ; 5°C/min ; 3h]

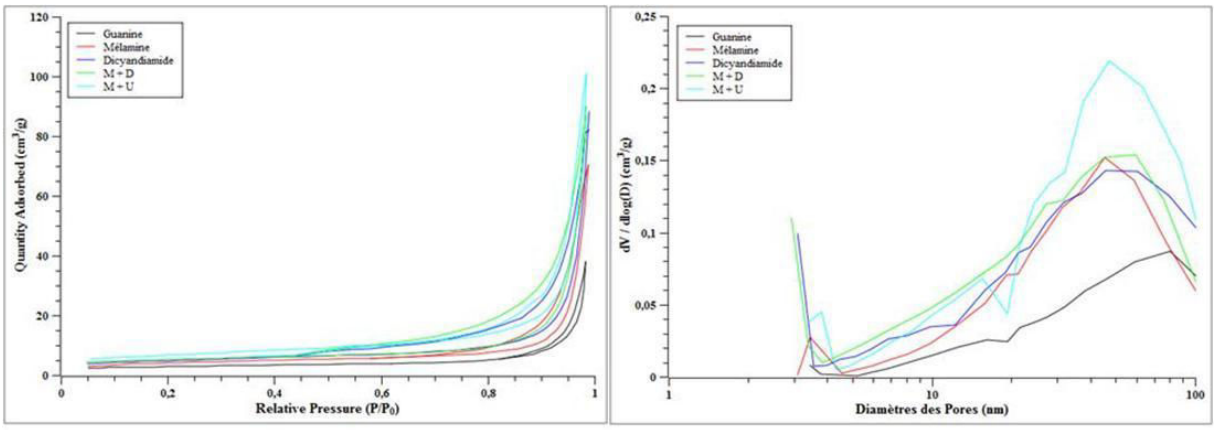

Figure B.13 : Isothermes (haut) et Distribution poreuse (bas) des gC_3N_4 synthétisés à partir de différents précurseurs azotés [550° ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g]

I.2.3 Caractérisations complémentaires de gC_3N_4 résultant de la synthèse optimisée

Ce paragraphe présente les caractérisations complémentaires du gC_3N_4 obtenu dans les conditions de synthèse optimisées. Après l'étude paramétrique consistant en l'analyse de l'influence de la température de synthèse, de l'influence de la quantité de précurseur et de l'influence de la nature des différents précurseurs azotés, la synthèse retenue est **une polycondensation thermique effectuée à 550°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min en partant d'un mélange équimolaire de mélamine (M) (m = 2g) et de dicyandiamide (D) (m = 1,332g).** Notons que cette synthèse a été répétée trois fois, ce qui a permis d'évaluer les incertitudes liées aux caractérisations présentées par la suite.

I.2.3.0 Structure cristalline, propriétés optiques et surface spécifique

Rappelons que le nitrure de carbone gC_3N_4 synthétisé via les paramètres de synthèses mentionnés ci-dessus présente une structure graphitique (**Figure B.11**). **Les mesures d'absorption UV-Visible** montrent un maximum d'absorption à 481 nm avec un band gap E_g = 2,61 eV (**Figure B.12**). Concernant **les mesures de porosité et de surface spécifique**, le gC_3N_4 présente une surface spécifique de 19 ± 3 m²/g avec une structure macroporeuse (isotherme de type II) avec une taille moyenne de pores de 55 ± 5 nm (**Figure B.13**).

I.2.3.1 Morphologie

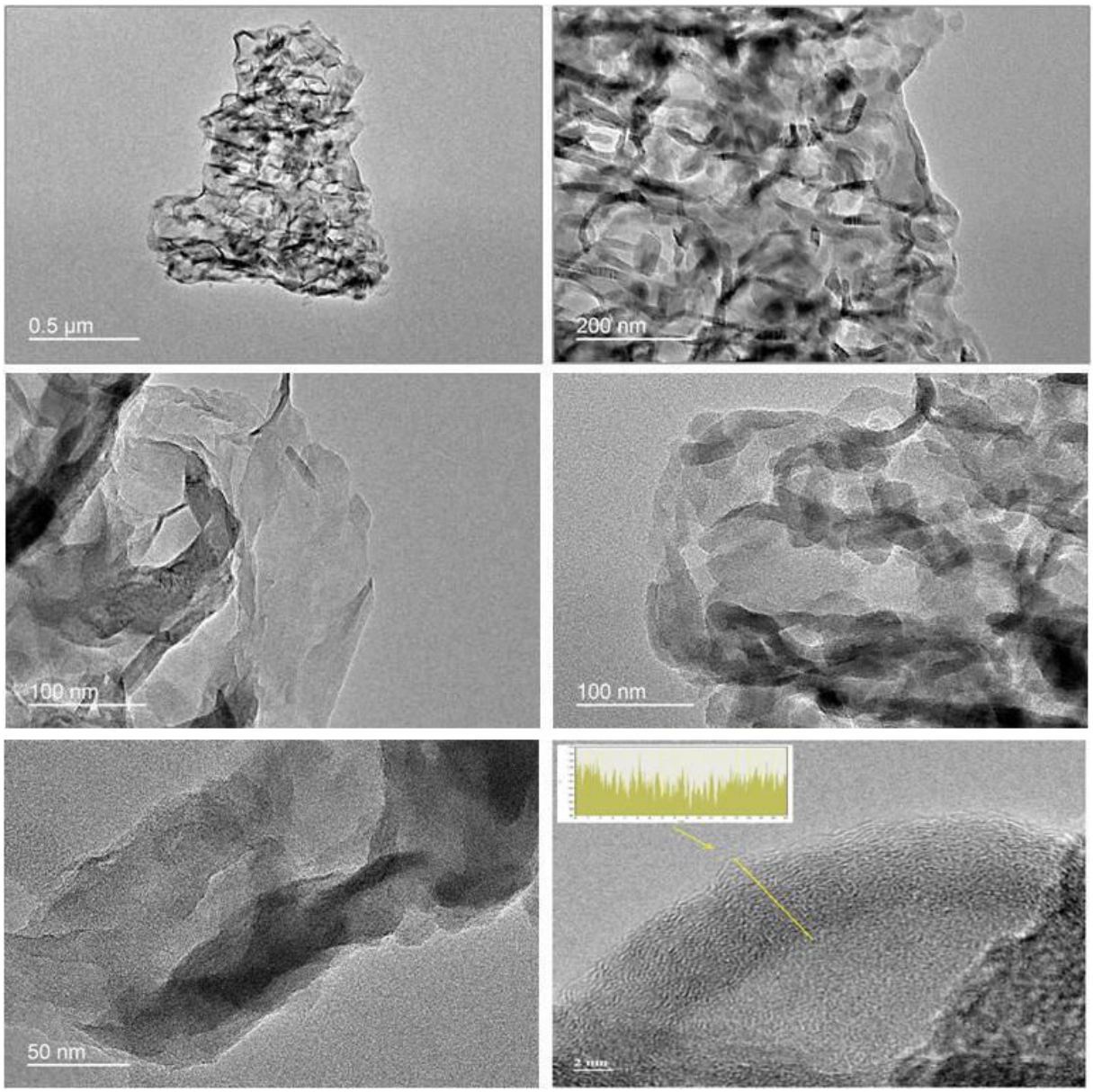

Figure B.14 : Images TEM de gC_3N_4 (M+D) [550°C ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g]

Concernant la morphologie du gC_3N_4, **les images TEM** (**Figure B.14**) montrent que le matériau se présente sous la forme d'enchevêtrements aléatoires de particules de gC_3N_4 de quelques centaines de nm, constitués de paquets de feuillets empilés. Nous voyons également un nombre moyen de feuillets d'environ 25 (photo en bas à droite), ce qui est cohérent avec leur détermination par DRX (tableau B.6).

I.2.3.2 Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique montre que le gC_3N_4 ainsi synthétisé est stable thermiquement jusqu'à 555°C. A partir de cette température, le matériau se dégrade jusqu'à 720°C. Au-delà de cette température, le gC_3N_4 est entièrement dégradé (**Figure B.15**). Lorsque l'on regarde l'ATG du mélange de précurseurs, on observe trois zones distinctes. La première zone, de la température ambiante jusqu'à 280°C, est attribuée à la dégradation de la mélamine (**Figure B.9**). De 280°C à 400°C (zone II), il y a dégradation simultanée du dicyandiamide, des sous-produits de décomposition de la mélamine et formation de gC_3N_4. La troisième zone correspond au gC_3N_4 qui commence à se décomposer aux alentours de 550°C et est entièrement décomposé à 640 °C.

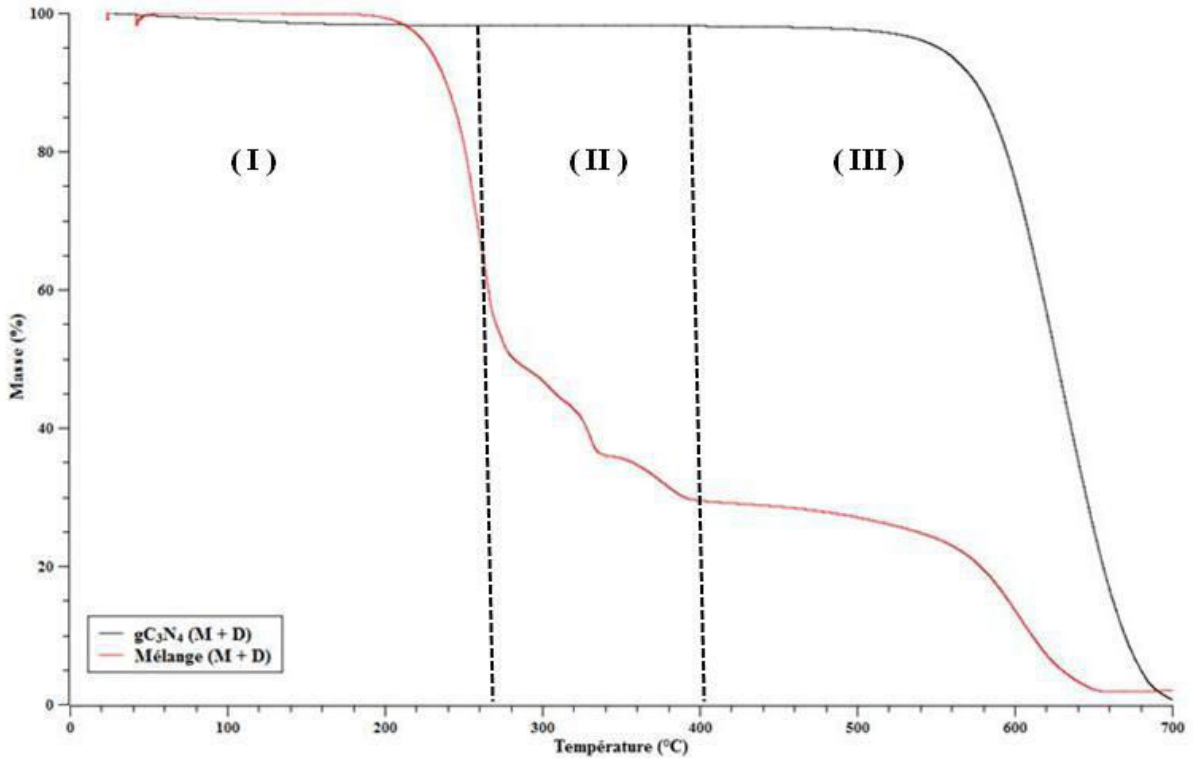

Figure B.15 : Analyse thermogravimétrique du gC_3N_4 (M+D) [550°C ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g]

I.2.3.3 Propriétés de surfaces : Analyses XPS

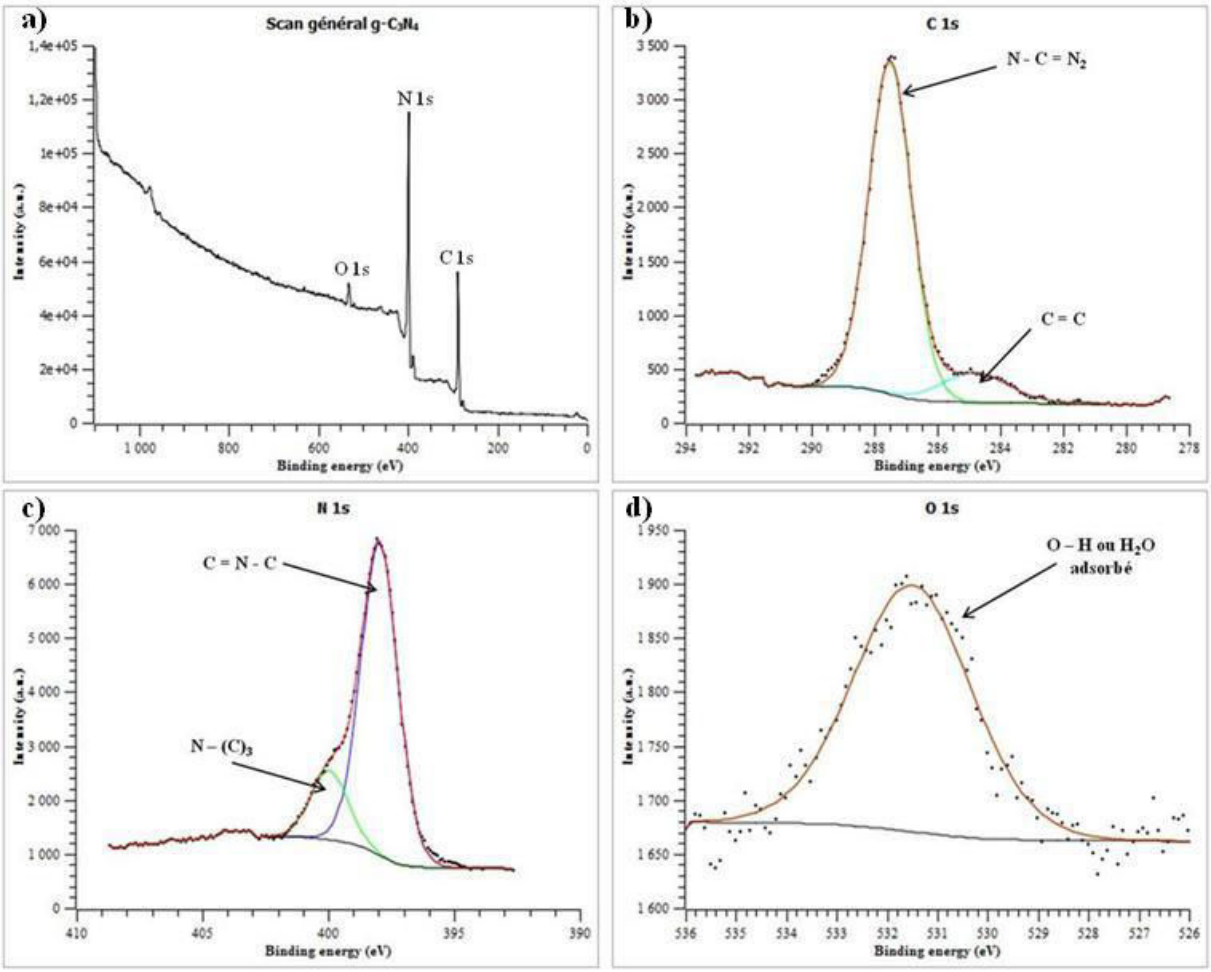

Figure B.16 : Spectres XPS du gC_3N_4 (M+D) [550°C ; 5°C/min ; 3h ; 3,332g]
a) scan général ; b) C 1s ; c) N 1s ; d) O 1s

Concernant **les analyses XPS (Figure B.16)** nous avons étudié en détail les trois zones correspondant au Ti 2p, au C 1s et N 1s. Lorsque l'on regarde la raie C 1s du carbone (**Figure B.16b**), on observe deux contributions : la première à 284,9 eV correspondant principalement à la liaison C=C du carbone (sp2) et une deuxième contribution à 287,6 eV qui correspond au carbone (sp3) attribué à la liaison N-C=N_2 du gC_3N_4 [129]. Le signal N 1s (**Figure B.16c**) présente deux contributions, la plus intense à 398,6 eV attribuée à la liaison C=N-C et la deuxième à 400,2 eV attribuée à la liaison N-$(C)_3$ [199]. Le faible signal O 1s (**Figure B.16d**) à 531,5 eV est attribué aux groupements –OH présents à la surface du gC_3N_4. Le ratio atomique C/N est de 0,72, très proche de la valeur théorique de 0,75.

I.3 Dépôt de nanoparticules d'or (Au NPs)

I.3.1 Contexte

Deux méthodes de dépôts de nanoparticules d'or (Au NPs) sur support TiO_2 et gC_3N_4 ont été optimisées et comparées : (1) **Le dépôt par réduction chimique** à partir de précurseurs que l'on greffe et réduit chimiquement sur le support en phase liquide à température ambiante. (2) **La synthèse par « Solid-Grinding »** qui consiste en un broyage mécanique entre les précurseurs et le support, en phase solide, suivi d'une réduction thermique sous flux gazeux. Dans les deux cas, l'influence de la nature des précurseurs a été étudiée entre $AuPPH_3Cl$ et $HAuCl_4$.

I.3.2 Protocoles de synthèse des dépôts par réduction chimique et par « Solid-Grinding »

I.3.2.1 Matériels et méthodes

Les solvants utilisés sont l'éthanol (EtOH, ≥ 99,9%, Sigma Aldrich) et le méthanol (MeOH, ≥ 99,9%, Sigma Aldrich). La solution d'or ($C_0 = 2,5 \times 10^{-3}$ M) est fraîchement préparée avant chaque synthèse soit en dissolvant 12,4 mg du complexe d'or $AuPPh_3Cl$ (≥ 99,9%, Sigma Aldrich), soit en dissolvant 8,5 mg du sel précurseur d'or $HAuCl_4$ (≥ 99,9%, Sigma Aldrich) dans 10 mL de solvant (MeOH ou EtOH). Les complexes et sels d'or sont soigneusement conservés dans un dessiccateur. Pour la réduction chimique, la solution réductrice ($C_0 \approx 10^{-2}$ M), est une solution fraîche de borohydrure de sodium, $NaBH_4$ (ReagentPlus, ≥99,9%, Sigma Aldrich), dissout dans 20 mL de solvant (MeOH/EtOH – 91/9 volumique). La quantité de $NaBH_4$ dissoute en solution est calculée pour obtenir un ratio molaire $NaBH_4$/Au de 10.

I.3.2.2 Protocole de synthèse par réduction chimique

Il est basé sur un protocole de synthèse développé pour la décoration de graphène multifeuillets [200]. Le support catalytique (300 mg) est dispersé dans 55 mL de solvant (MeOH/EtOH – 91/9) à l'aide d'une sonotrode (Bellsan, 20 kHz, 50% de 400 W) pendant le temps T_0 (Temps de Dispersion : 5min ≤ T_0 ≤ 30min). L'ensemble est ensuite placé dans un bain à ultra-sons (Elma, Elmasonic One, 30W, 35 kHz). La solution est laissée au repos jusqu'au retour à température ambiante. En fonction de la teneur en or souhaitée, une certaine quantité (mL) d'une solution fraîche d'or ($2,5 \times 10^{-3}$ M) est ajoutée à l'intérieur de la dispersion après la mise en marche des ultrasons. Après un temps T_1 (Temps de Contact : 30min ≤ T_1 ≤ 120min), 5 mL d'une solution fraîche de $NaBH_4$ (10^{-2} M) est ajoutée et le mélange est laissé sous agitation douce pendant le temps T_2, (Temps de Réduction : 5min ≤ T_2 ≤ 120min). La solution est filtrée et rincée à l'eau distillée puis l'échantillon est placé à l'étuve à 100°C pendant 12h. Le principe de la synthèse est résumé sur la **figure B.17**.

Dans notre étude, l'influence des trois paramètres de synthèse T_0 (Temps de Dispersion), T_1 (Temps de Contact) et T_2 (Temps de Réduction) a été analysée, notamment au niveau de l'impact sur le rendement de dépôt des nanoparticules d'or (Au NPs).

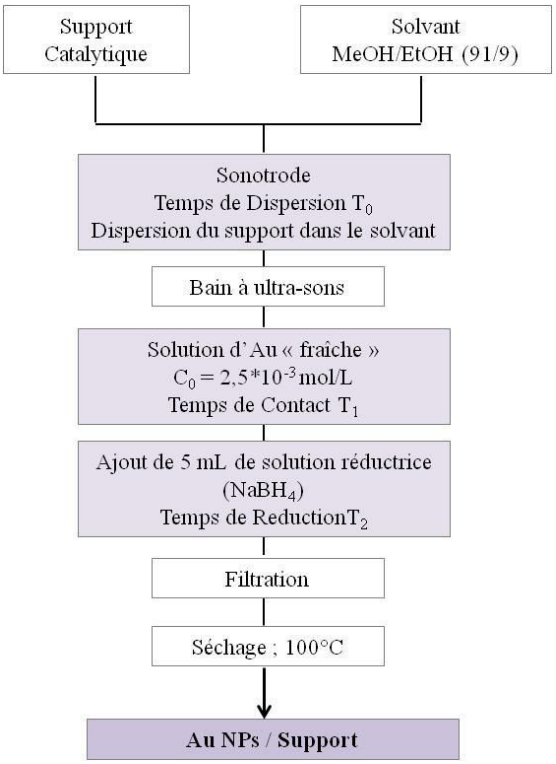

Figure B.17: Schéma de principe de la synthèse des Au NPs par réduction chimique

I.3.2.3 Protocole de synthèse par « Solid-Grinding »

Cette technique de dépôt s'effectue par voie physique (broyage du précurseur et du support en phase solide), **la réduction** de l'or en or métallique (Au^0) s'effectue dans une seconde étape par un traitement thermique **sous flux d'air**. Dans une synthèse classique, le support catalytique (500 mg) est mélangé avec le précurseur d'or dans un mortier en agate. Le tout est broyé manuellement pendant 10 min. L'échantillon est ensuite placé dans un four et subit un traitement thermique sous flux d'air à 200°C pendant 2h avec une montée en température de 5°C/min. Le principe est résumé sur la **figure B.18**. En plus d'une étude paramétrique sur l'influence de la nature du précurseur d'or, une étude paramétrique sur la température finale du traitement sera également réalisée afin d'optimiser l'interface métal-support.

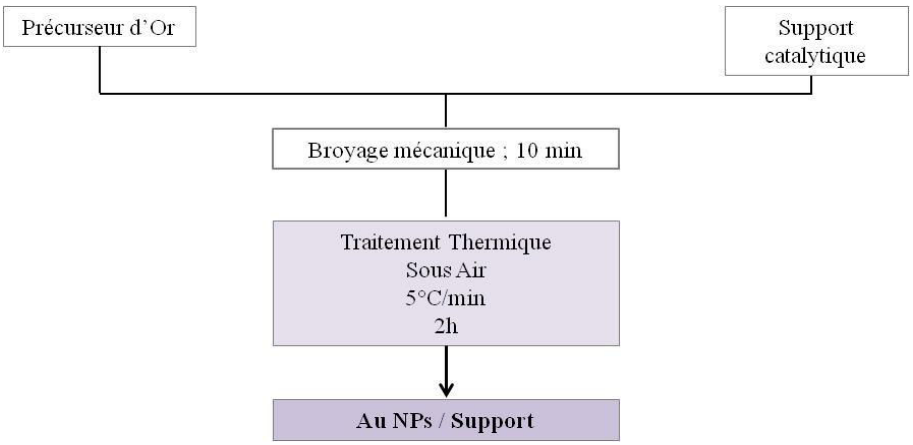

Figure B.22 : Schéma de principe de la synthèse de Au NPs par « Solid-Grinding »

I.3.3 Dépôts des Au NPs par réduction chimique et caractérisations des synthèses

Les dépôts de Au NPs par réduction chimique sont couramment utilisés dans la littérature sur tout type de supports. Ils ont notamment permis d'obtenir des particules à propriétés plasmoniques sur TiO_2 [201]. En revanche, il n'existe pas à notre connaissance d'exemple de dépôt de Au NPs sur gC_3N_4 obtenu par réduction chimique. Les composites Au/gC_3N_4 reportés dans la littérature sont généralement obtenus par dépôt-précipitation. Concernant les précurseurs d'or, c'est le $HAuCl_4$ qui est le plus couramment utilisé, ce précurseur étant bien adapté pour le dépôt sur les supports hydrophiles. Seulement quelques exemples de réductions chimiques du complexe $AuPPh_3Cl$ sont connus pour des dépôts sur silice mais également sur des supports graphitiques hydrophobes [200]. L'objectif de cette partie est d'optimiser les dépôts réalisés, par réduction chimique sur les supports synthétisé dans cette étude (TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4), en termes de rendements de dépôts. Pour cela, les temps de réaction et précurseurs utilisés seront optimisés dans un premier temps sur le support gC_3N_4. Les conditions de synthèses optimisées seront dans un second temps transférées au TiO_2 « Sol-Gel ».

I.3.3.1 Dépôts Au NPs sur gC_3N_4

I.3.3.1.1 Influence des temps T_0, T_1, T_2 sur la réduction chimique d' $HAuCl_4$ en présence de gC_3N_4

Dans une première étape, l'influence des temps mis en jeu lors de la synthèse a été étudiée, dans le but d'optimiser le rendement de dépôt des Au NPs définit comme suit :

Rendement de dépôt : % Au réel / % Au Théorique

Où le % Au réel est déterminé grâce aux analyses chimiques de l'Au (Annexe 1, A.I.8).

Afin de mesurer l'impact des différents temps (T_0, T_1 et T_2) sur les rendements de dépôt, plusieurs séries d'échantillons ont été réalisées avec **une charge en or visée de 0,5% massique**, en partant du précurseur le plus couramment utilisé $HAuCl_4$. Pour chaque série, seul un temps est modifié, les deux autres étant fixes (**Tableau B.8**). Le rendement de dépôts maximum réalisé est de 87%. Il est obtenu pour les temps **T_0 = 30 min ; T_1 = 60 min et T_2 = 120 min**, qui sont retenus ainsi comme conditions optimales de synthèse.

Dispersion Time T_0	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
T_0 = 10 min (T_1 = 60 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,2859 ± 0,0080 %	56 %
T_0 = 30 min (T_1 = 60 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,3106 ± 0, 0065 %	62 %
T_0 = 60 min (T_1 = 60 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,3218 ± 0,0073 %	64 %

Contact Time T_1	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
T_1 = 30 min (T_0 = 30 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,2320 ± 0,0082 %	46 %
T_1 = 60 min (T_0 = 30 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,3106 ± 0,0065 %	62 %
T_1 = 120 min (T_0 = 30 min; T_2 = 5 min)	0,5 %	0,3126 ± 0,0018 %	62 %

Reduction Time T_2	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
T_2 = 5 min (T_0 = 30 min; T_1 = 60 min)	0,5 %	0,3106 ± 0,0065 %	62 %
T_2 = 60 min (T_0 = 30 min; T_1 = 60 min)	0,5 %	0,3860 ± 0,0021 %	76 %
T_2 = 120 min (T_0 = 30 min; T_1 = 60 min)	0,5 %	0,4328 ± 0,0015 %	87 %

Tableau B.8 : Etude paramétrique des différents temps T_0, T_1, T_2 lors de la synthèse de Au NPs/gC_3N_4 à partir du précurseur $HAuCl_4$

I.3.3.1.2 Influence de la nature des précurseurs $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$

Dans un second temps, une fois les temps caractéristiques de la réduction chimique optimisés, la nature du précurseur d'or a été étudiée toujours dans le but d'optimiser le rendement de dépôt sur le nitrure de carbone gC_3N_4.

A l'exception de la nature du précurseur et de la charge en or, les autres paramètres de la synthèse sont fixés, à savoir que le support est dispersé dans 55 mL de solvant (MeOH/EtOH – 91/9) avec un temps de dispersion T_0 = 30 min, un temps de contact entre le support et la solution d'or T_1 = 60 min et une durée T_2 =120 min pour la réduction par $NaBH_4$. Pour chaque précurseur, deux synthèses d'Au NPs ont été réalisées : **la première visait une charge en or théorique de 0,5% massique et la deuxième une charge en or théorique de 1% massique.**

La **figure B.19** présente les spectres UV-Visible (fonction de Kubelka-Munk et courbes log (1/R)) des échantillons 0,5 wt.% Au/gC_3N_4 synthétisés à partir des deux précurseurs d'or. On observe que le signal correspondant à la résonance plasmonique de l'Au (aux alentours de 550 nm), même s'il est très étendu, est beaucoup plus intense lorsqu'on utilise $HAuCl_4$ comme précurseur d'or, ce qui indique la présence d'une plus grande quantité d'Au à la surface du gC_3N_4. Ces observations sont confirmées par les rendements de dépôt déterminés à partir des analyses chimiques (**Tableau B.9**) qui montrent clairement que le sel d'or $HAuCl_4$ est plus adéquat que le complexe d'or $AuPPh_3Cl$ pour déposer l'or sur le gC_3N_4. Le rendement de dépôt est supérieur à 85% lorsqu'on utilise $HAuCl_4$ alors qu'il n'excède pas les 40% avec $AuPPh_3Cl$.

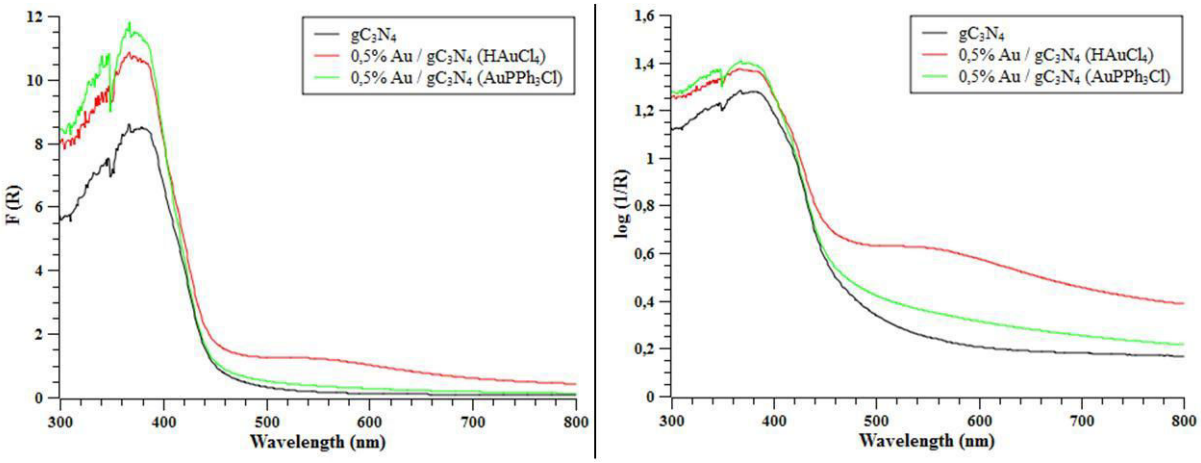

Figure B.19 : Mesures d'absorption UV-Visible des échantillons 0,5 wt.% Au/gC_3N_4 en fonction du précurseur d'Au : Fonction de Kubelka-Munk (à gauche) et courbes d'absorbance A = log (1/R) (à droite)

Précurseur d'Au	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
$AuPPh_3Cl$	0,5 %	0,1747 ± 0,0026 %	34 %
$AuPPh_3Cl$	1 %	0,3876 ± 0,0028 %	39 %
$HAuCl_4$	0,5 %	0,4328 ± 0,0015 %	87 %
$HAuCl_4$	1 %	0,8611 ± 0,0018 %	86 %

Tableau B.9 : Rendements de dépôt des nanoparticules d'or sur gC_3N_4 à partir des précurseurs d'or $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$

I.3.3.1.3 Influence de la teneur en Au NPs visée sur les rendements de dépôt

Les conditions de synthèse ayant été optimisées, une série d'échantillons Au/gC_3N_4 a été synthétisée dans ces conditions avec une charge théorique en Au allant de 0,1 à 2 wt.% dans le but de valider cette méthode de dépôt sur une gamme plus large de teneurs en Au.

Le **tableau B.10** présente les rendements de dépôt en Au NPs des échantillons Au/gC_3N_4 synthétisés après optimisation des paramètres. Les rendements de dépôt sont quasiment identiques sur toute la gamme de teneurs en Au étudiée.

Sample	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
0,1% Au/gC_3N_4	0,1 %	0,0805 ± 0,0030 %	83 %
0,3% Au/gC_3N_4	0, 3%	0,2659 ± 0,0014 %	87 %
0,5% Au/gC_3N_4	0,5 %	0,4328 ± 0,0015 %	87 %
1% Au/gC_3N_4	1 %	0,8611 ± 0,0018 %	86 %
2% Au/gC_3N_4	2 %	1,6380 ± 0,0095 %	82 %

Tableau B.10 : Rendements de dépôt des Au NPs sur les échantillons Au/gC_3N_4 [$HAuCl_4$] (T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min)

En plus d'un rendement de dépôt moyen de 86%, cette synthèse d'Au NPs par réduction chimique permet d'obtenir des particules sphériques bien définies avec une répartition relativement dense et homogène en taille et sur l'ensemble du support (exemple pour une teneur en Au de 0,5 wt.%, **Figure B.20**).

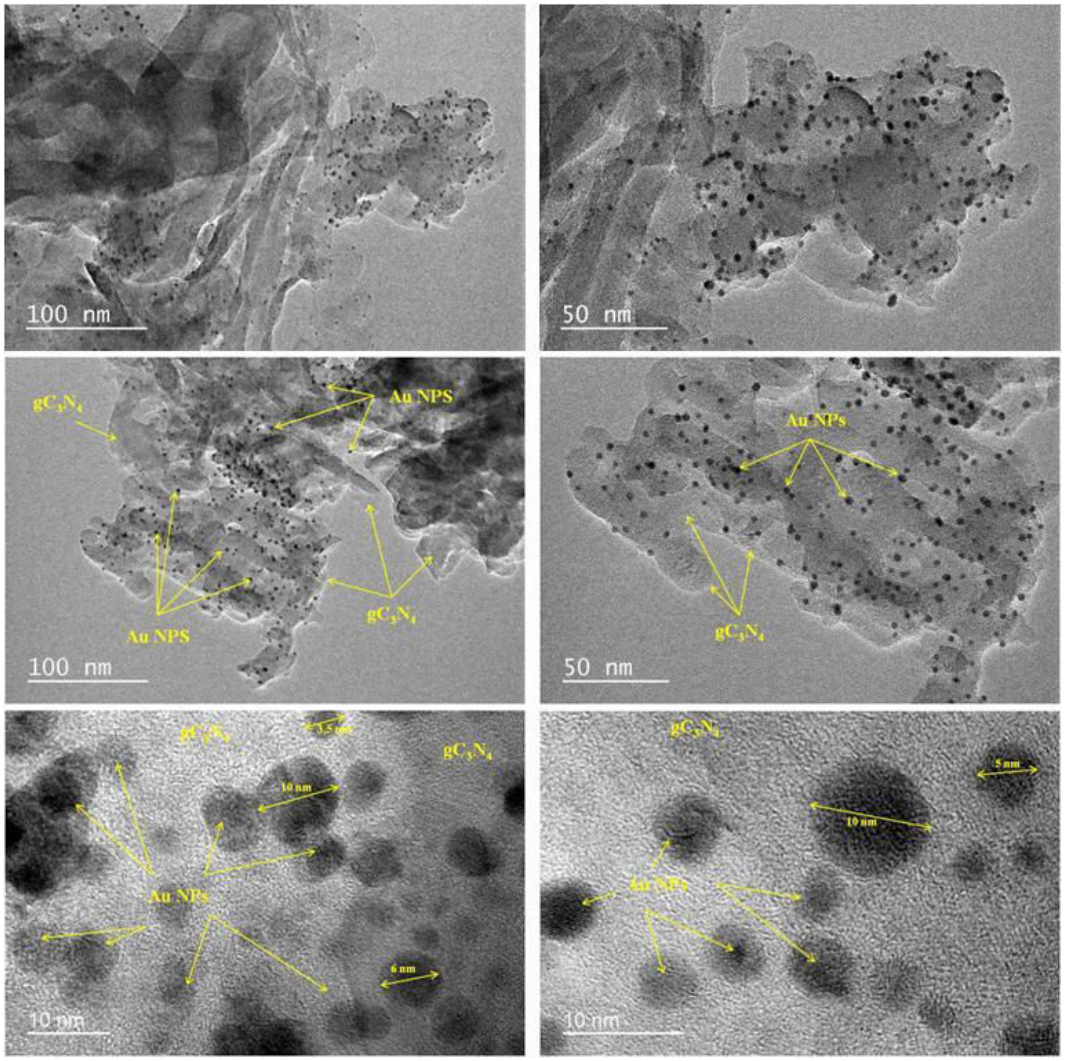

Figure B.20 : Images TEM de l'échantillon 0,5% Au/gC_3N_4 synthétisé par réduction chimique [$HAuCl_4$] (T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min)

I.3.3.2 Transfert des conditions optimisées avec g-C_3N_4 au dépôt des Au NPs sur TiO_2 « Sol-Gel »

A partir de ces résultats, une série d'échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » a été synthétisée en partant des conditions optimisées avec gC_3N_4 (précurseur : $HAuCl_4$, T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min) avec une gamme de charge visée en Au large, allant de 0,1 wt.% à 2 wt.%. Nous observons que le rendement de dépôt moyen sur le support TiO_2 « Sol-Gel » est de 93%, pour des teneurs visées en Au allant de 0,1 à 1 wt.% massique (**Tableau B.11**). Pour une teneur visée supérieure, le rendement de dépôt diminue légèrement pour atteindre 86%. Comme pour le support gC_3N_4, on observe par TEM une répartition homogène en taille des Au NPs de morphologie sphérique à la surface de TiO_2 « Sol-Gel » (exemple pour une teneur en Au de 0,5 wt.%, **Figure B.21**).

Sample	wt.% (Th)	wt.% (Réel)	Rendement de dépôt (%)
0,1% Au/TiO_2	0,1 %	0,0926 ± 0,0040 %	94 %
0,3% Au/TiO_2	0, 3%	0,2815 ± 0,0011 %	93 %
0,5% Au/TiO_2	0,5 %	0,4860 ± 0,0025 %	96 %
1% Au/TiO_2	1 %	0,9205 ± 0,0016 %	92 %
2% Au/TiO_2	2 %	1,7531 ± 0,0085 %	88 %

Tableau B.11 : Rendements de dépôts de Au NPs sur les échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [$HAuCl_4$] (T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min) (*) Teneur réelles déterminées par analyses chimiques

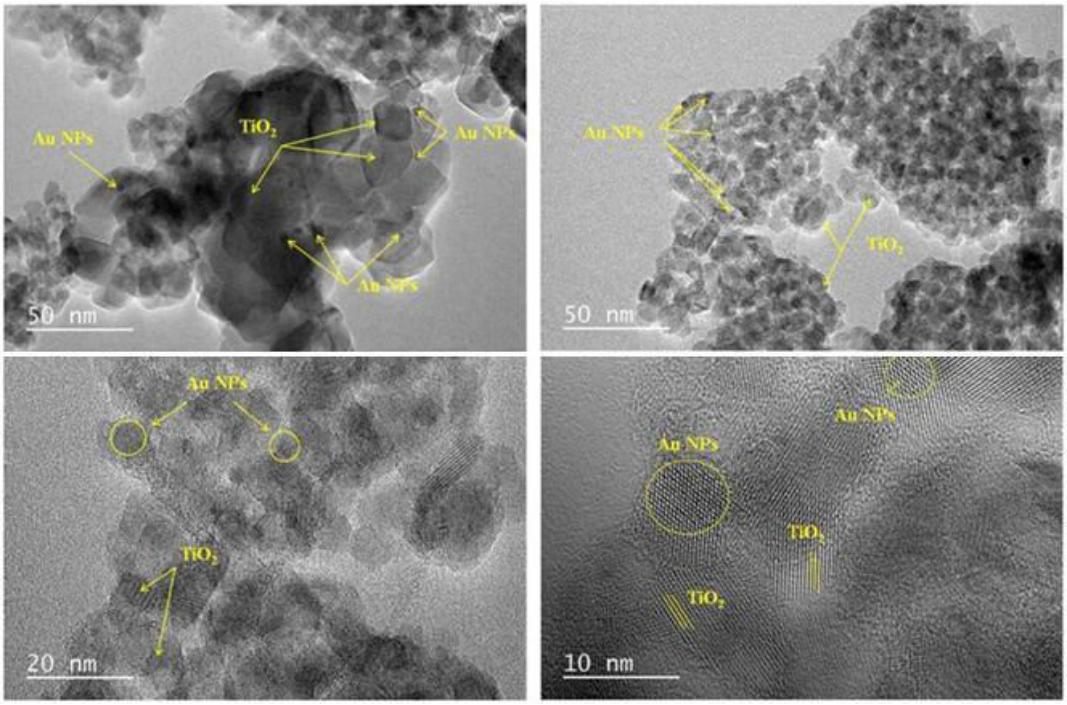

Figure B.21 : Images TEM de l'échantillon 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel » synthétisé par réduction chimique [$HAuCl_4$] (T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min)

I.3.3.3 Résumé du dépôt des Au NPs sur g-C_3N_4 et sur TiO_2 « Sol-Gel »

L'étude de l'influence des différents temps (T_0, T_1, T_2) intervenant dans la synthèse des échantillons Au/gC_3N_4 par **réduction chimique,** ainsi que l'étude de l'influence de la nature du précurseur d'Au, nous ont clairement permis d'identifier les paramètres de synthèse les plus adaptés à un rendement de dépôt élevé :

- Précurseurs d'Au : **$HAuCl_4$**
- Temps de dispersion du support dans le solvant (sonotrode) : **T_0 = 30 min**
- Temps de contact avec le précurseur et le support (ultra-sons) : **T_1 = 60 min**
- Temps de réduction après ajout du réducteur chimique $NaBH_4$: **T_2 = 120 min**

Cette synthèse permet d'avoir un contrôle relativement précis sur la forme et la taille des Au NPs pour les matériaux Au/gC_3N_4 et Au/TiO_2. La taille moyenne des particules d'Au est de 3,9 ± 1,0 nm pour les échantillons Au/gC_3N_4 et de 4,2 ± 1,5 nm pour les échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » (**Figure B.22**). La taille moyenne des Au NPs a été calculée sur 150 particules à l'aide du logiciel ImageJ.

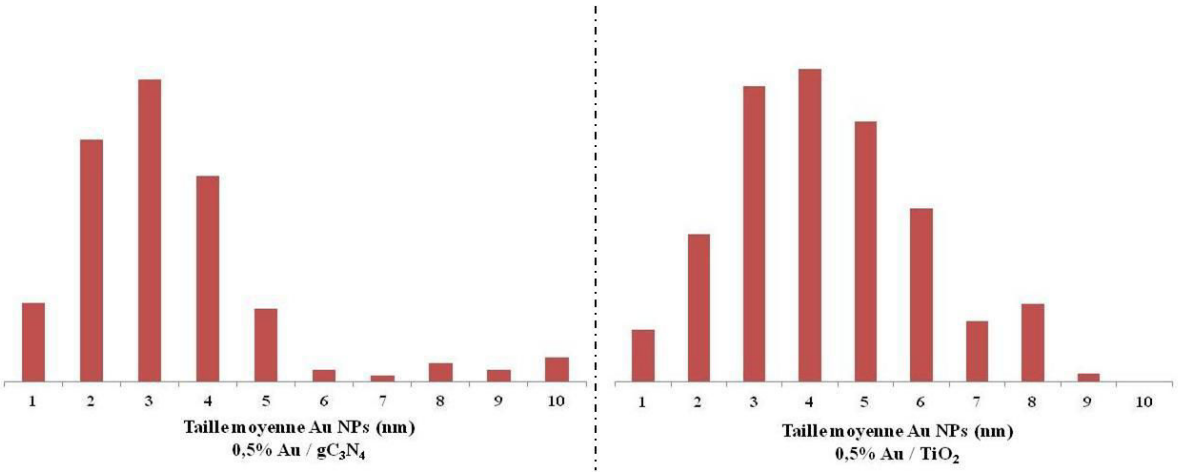

Figure B.22 : Comparaisons des distributions en taille des Au NPs obtenus par réduction chimique dans les conditions optimisées [$HAuCl_4$] (T_0 = 30 min, T_1 = 60 min, T_2 = 120 min) sur 0,5% Au/gC_3N_4 (à droite) sur 0,5% Au/TiO_2 «Sol-Gel» (à gauche)

I.3.4 Dépôts des Au NPs par « Solid-Grinding » et caractérisations des synthèses

Les précurseurs utilisés sont également $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$, les supports d'intérêt étant TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4. Après l'étape de « Solid-Grinding », il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique pour **la réduction du précurseur en Au métallique**. Ce traitement a été réalisé **sous flux d'air** à des températures variant entre 200 et 600°C. Pour les matériaux synthétisés par « Solid-Grinding », la nomenclature adoptée est la suivante :

x wt.% Au [Précurseur] / Support [$T°_{cal}$] (avec x = % théorique massique en Au)

La technique du « Solid-Grinding » peut s'avérer être une méthode simple sans utilisation de solvant pour le dépôt de Au NPs sur des supports [202].

I.3.4.1 Dépôt Au NPs sur TiO_2 « Sol-Gel »

I.3.4.1.1 Influence de la nature des précurseurs, $HAuCl_4$ ou $AuPPh_3Cl$

Le « Solid-Grinding » est une technique de dépôt simple et rapide pour obtenir des nanoparticules déposées. Dans un premier temps, une étude de l'influence des précurseurs d'or sur le rendement de dépôt a été réalisée. Deux séries d'échantillons, avec **une charge en Au de 0,1% à 1% massique**, ont été synthétisées respectivement avec $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$ comme précurseurs d'or, après **calcination à 200°C sous flux d'air**.

La première différence notable entre les deux précurseurs se situe au niveau de l'étape de broyage mécanique du mélange support + précurseur. Contrairement au sel d'or $HAuCl_4$, qui se présente sous forme de cristaux solides millimétriques, le complexe $AuPPh_3Cl$ se présente sous la forme d'une fine poudre blanche (micrométrique). Il est donc plus facile de broyer ce dernier et d'obtenir un mélange homogène entre le précurseur d'or et le support.

Rendements de dépôt : **Les analyses chimiques** qui ont permis de déterminer la teneur en Au réelle, montrent que le complexe d'or $AuPPh_3Cl$ est plus adéquat que $HAuCl_4$ pour la synthèse par « Solid-Grinding », avec un rendement de dépôt supérieur à 90%, quelle que soit la charge en or souhaitée. Théoriquement, la méthode de broyage mécanique permet d'incorporer la totalité de l'or présent dans le mélange ; le rendement de dépôt devrait donc être de 100%. La différence observée dans le cas du $AuPPh_3Cl$ peut s'expliquer en partie par la présence de triphénylphosphine due à une faible température de calcination qui ne permet pas de décomposer entièrement le précurseur, comme indiqué par les études thermogravimétriques (cf I.3.4.1.2). Cependant, la majeure partie de la différence est attribuée à l'incertitude de mesure de la technique ICP-OES utilisées pour les analyses chimiques. En partant du sel $HAuCl_4$, le rendement de dépôt n'excède pas 76%. De plus, il diminue (jusqu'à 46%) quand le rapport massique Au/TiO_2 augmente. Cela peut s'expliquer par un contact $HAuCl_4$-TiO_2 moins étendu que dans le mélange $AuPPh_3Cl$-TiO_2, voire pour l'inhomogénéité du mélange à l'échelle nanométrique du fait qu'un broyage mécanique manuel d'intensité similaire est appliqué à des mélanges contenant des grains de précurseurs d'or de tailles très différentes (**Tableau B.12**).

Précurseur d'or	wt.% (Th)	wt. (Réel)	Rendement de dépôt (%)
$HAuCl_4$	0,3 %	0,23 ± 0,0018 %	76 %
$HAuCl_4$	0,5 %	0,27 ± 0,0051 %	54 %
$HAuCl_4$	1%	0,46 ± 0,0032 %	46 %
$AuPPh_3Cl$	0,3 %	0,28 ± 0,0026 %	93 %
$AuPPh_3Cl$	0,5 %	0,46 ± 0,0037 %	92 %
$AuPPh_3Cl$	1 %	0,92 ± 0,0056 %	92 %

Tableau B.12 : Rendements de dépôt des Au NPs synthétisées par « Solid-Grinding » sur TiO_2 « Sol-Gel » après traitement sous flux d'air à 200°C, en fonction du précurseur d'or

<u>Propriétés optiques :</u> **Les spectres UV-Visible** (**Figure B.23**) montrent que, pour une charge en or identique, l'intensité du plasmon de l'or est quasiment la même, quel que soit le précurseur. Cependant, pour la teneur la plus faible en Au, le pic semble plus aplatit en partant de $HAuCl_4$ (noir), ce qui signifie certainement que la distribution en taille des nanoparticules est plus large qu'en partant de $AuPPh_3Cl$ (rouge).

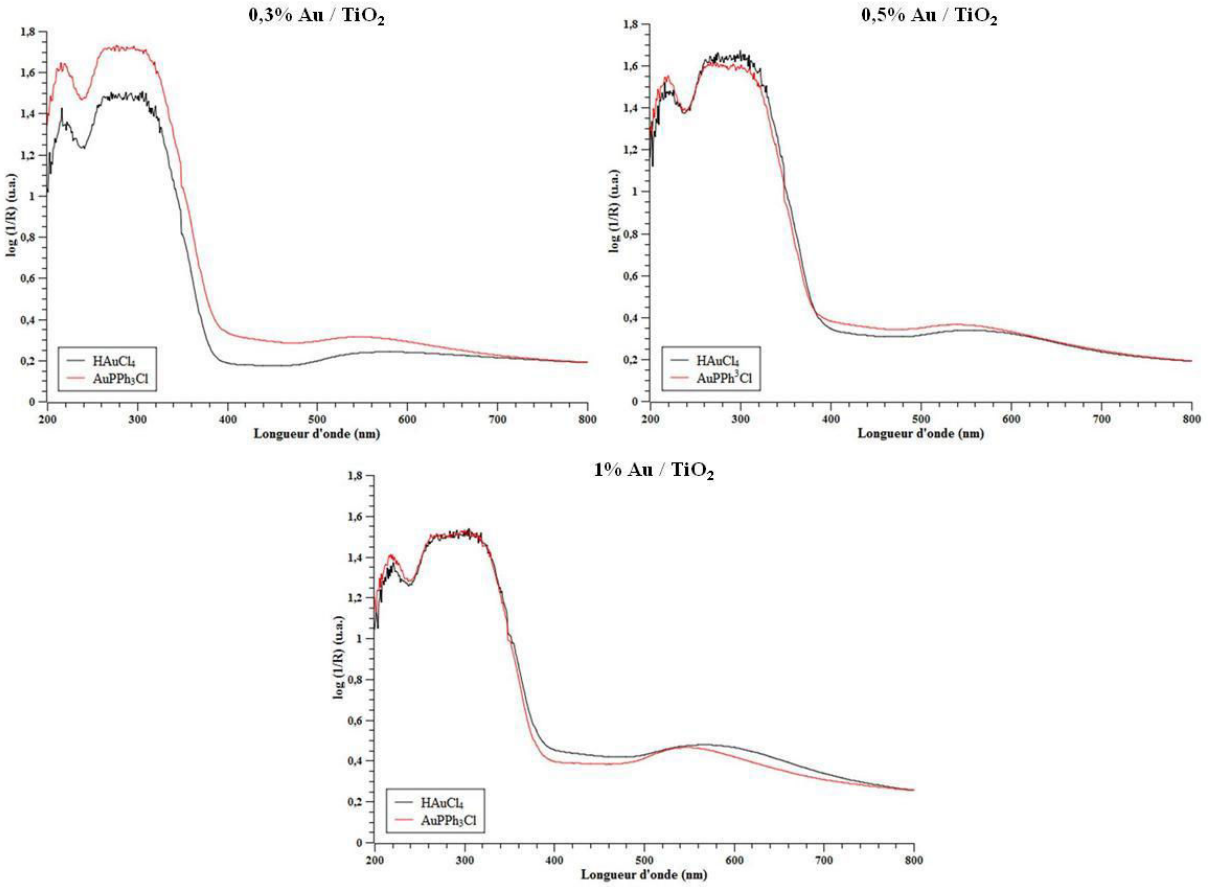

Figure B.23 : Spectres d'absorption UV-Visible des échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » préparés par « Solid-Grinding ». Impact de la nature des précurseurs et de la teneur en Au

I.3.4.1.2 Influence de la température du traitement thermique

Etant donné que le précurseur $AuPPh_3Cl$ conduit à de bien meilleurs rendements de dépôt que $HAuCl_4$ et qu'il semble également conduire à des particules plus homogènes en taille, au moins pour les faibles teneurs en Au, trois séries d'échantillons ont été synthétisées à partir du complexe d'or $AuPPh_3Cl$, avec **une charge visée en or variant de 0,1 wt.% à 1 wt.% après traitement thermique sous flux d'air respectivement à 200°C, 400°C et 600°C**, afin de mesurer l'impact de la température de calcination sur le composé final (taille des cristallites de TiO_2 et taille des Au NPs).

La **figure B.24** présente l'analyse thermogravimétrique du précurseur d'or $AuPPh_3Cl$ ainsi que celui de la triphenylphosphine (PPh_3). La triphenylphosphine n'est entièrement dégradée qu'au-delà d'une température de 220°C. Dans le cas du complexe $AuPPh_3Cl$, il faut appliquer une température supérieure à 250°C pour éliminer PPh_3 et Cl, pour qu'il ne reste plus que l'Au réduit (39,3% théorique de la masse du complexe). On peut en déduire que la température de calcination de 200°C n'est pas suffisante pour réduire complètement le complexe d'or en Au^0 et qu'il reste des traces de Cl et de PPh_3 sur les matériaux Au/TiO_2 préparés par « Solid-Grinding ». Ceci est confirmé par les ATG de 0,5 wt.% $Au[AuPPh_3Cl]/TiO_2[200]$ et de 0,5 wt.% $Au[HAuCl_4]/TiO_2[200]$, qui présentent des pertes en masse respectivement de 0,7% et 0% dans la gamme de température de décomposition de $AuPPh_3Cl$ [202].

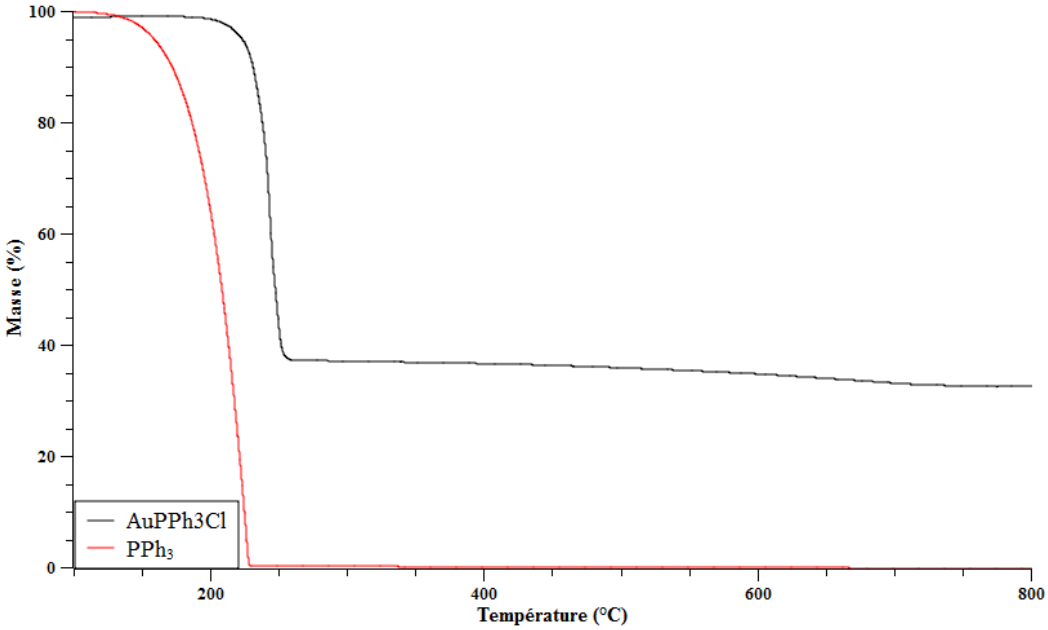

Figure B.24 : ATG du complexe d'or $AuPPh_3Cl$ et de PPh_3

La température de calcination finale va avoir un impact direct sur les matériaux. Les diffractogrammes (**Figure B.25,** exemple pour une teneur en Au de 1 wt. %) montrent qu'à 200°C, le matériau ne présente logiquement que la phase anatase du TiO_2 et que dans nos conditions d'analyses par DRX le signal de l'or est trop faible pour être observé, ce qui indique une taille moyenne des cristallites d'Au relativement faible. Pour une température de calcination de 400°C, le signal de l'or commence à être observable, avec les pics caractéristiques d'Au^0 situés à $2\theta = 38{,}2°$ et $2\theta = 44{,}5°$ correspondant respectivement au plans Au (111) et Au (200). Pour une température plus élevée (600°C), les pics de l'or s'affinent, ce qui indique que les particules d'Au sont encore plus grosses et qu'elles diffractent mieux les rayons-X. A noter que pour une température inférieure ou égale à 400°C, on observe uniquement la phase anatase du TiO_2. Les matériaux calcinés à 600°C présentent en plus de la phase anatase, la phase rutile du TiO_2. Au-delà d'une température de calcination de 400°C, la taille moyenne des cristallites de TiO_2 (anatase) croit de 18 nm à 25 nm. Par conséquent, le choix de la température de calcination détermine la taille des Au NPs ainsi que les tailles et phases des cristallites de TiO_2.

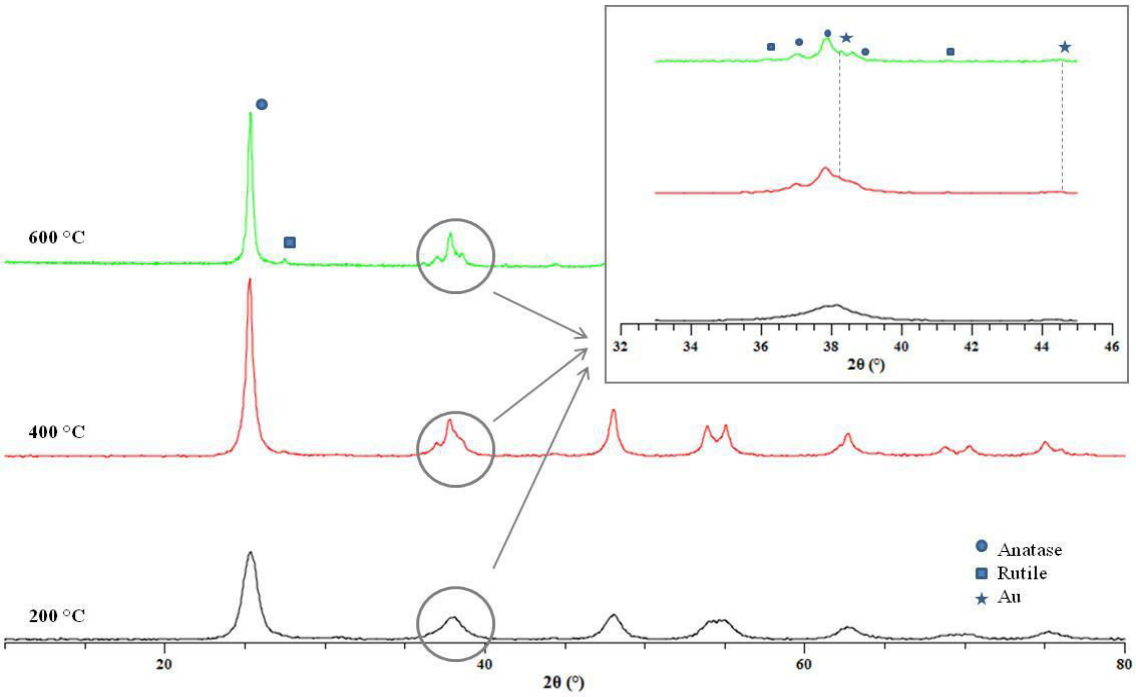

Figure B.25 : Diffractogrammes des échantillons 1 wt.% Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » préparés par « Solid-Grinding » en fonction de la température de synthèse

I.3.4.2 Dépôt Au NPs sur gC_3N_4

Cette étude a été menée à partir des précurseurs $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$ à des températures de calcination de 200°C et 400°C. Dans ces conditions, quels que soit le précurseur ou la température de réduction mis en œuvre, des rendements de dépôt très faibles (< 20%) ont été obtenus. Nous en avons conclu que, dans nos conditions expérimentales préalablement optimisées pour le support TiO_2 « Sol-Gel », le support gC_3N_4 n'était pas adapté à un dépôt des Au NPs par la méthode du « Solid-Grinding ». Par ailleurs, par manque de temps, l'optimisation des conditions de dépôt des Au NPs sur gC_3N_4 par « Solid-Grinding »n'a pas été menée de manière approfondie.

I.4 Composites nanostructurés Au / gC_3N_4 / TiO_2

I.4.1 Introduction / Nomenclature

Le but de cette étude est de synthétiser de nouveaux matériaux nanostructurés pour la production d'H_2 par photocatalyse à température ambiante. L'intérêt de ces composites est de tirer profit des avantages de chaque constituant amenant des fonctions différentes et complémentaires au système. Créer une hétérojonction favorable entre le **TiO_2 « Sol-Gel »**, qui présente une surface spécifique plus importante que le TiO_2 P25 commercial, avec un deuxième semi-conducteur, **gC_3N_4**, qui (i) absorbe une partie des radiations lumineuses dans le domaine du visible et qui (ii) dispose de BV et BC convenablement positionnées par rapport aux potentiels des demi-réactions de photo-dissociation de l'eau est l'un des objectifs visés. Le tout décoré d'Au NPs, qui vont pouvoir jouer différents rôles, en tant que trappes à électrons, en tant que co-catalyseur ou en induisant des SPR. Nous avons résumé, de manière schématique, la stratégie suivie dans la **figure B.26**.

L'objectif est d'optimiser les différentes fonctions suivantes :

(1) Fonction d'hétérojonction TiO_2-gC_3N_4 dans le but (i) de sensibiliser TiO_2 dans le domaine du visible, et (ii) d'augmenter la séparation spatiale des charges photogénérées limitant ainsi leur recombinaison.

(2) Permettre une évolution plus favorable de l'H_2 par le biais des e^- de la BC de gC_3N_4 plutôt qu'avec les e^- de la BC de TiO_2.

(3) Dépôt des Au NPs, permettant de jouer le rôle :
(i) de co-catalyseur
(ii) de trappes à électrons limitant la recombinaison des charges photogénérées
(iii) d'inducteur d'effets plasmoniques de surface (SPR).

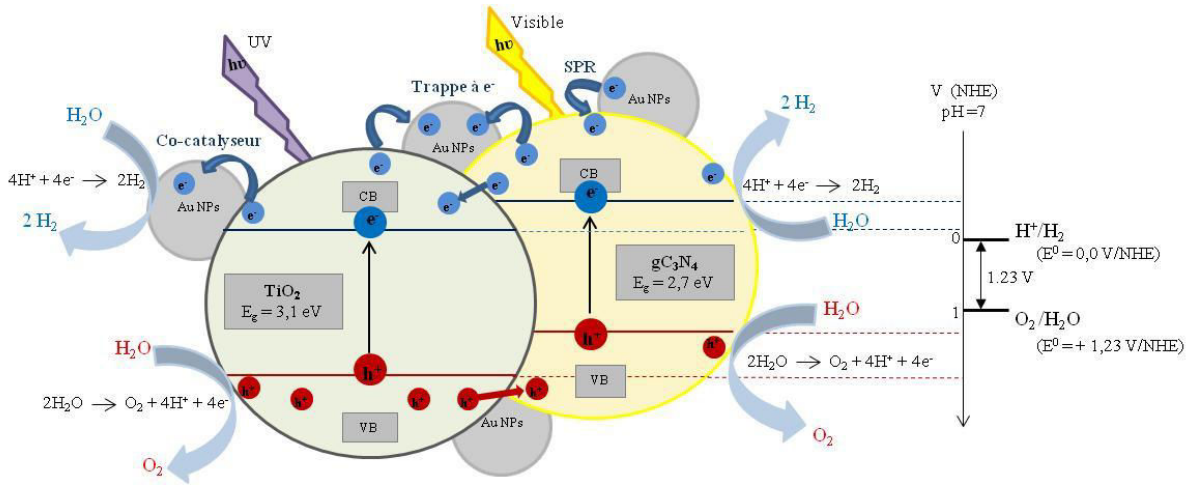

Figure B.26 : Représentation schématique du composite nanostructuré en fonction des potentiels redox de l'eau Mise en avant des différentes fonctions au sein du composite

Le dépôt des Au NPs plus sélectivement sur gC_3N_4 permettra surtout d'atteindre la troisième fonction c'est-à-dire la création d'effets plasmoniques de surface par l'intensification du champ électrique à proximité, car le domaine d'absorption des photons de gC_3N_4 est compatible avec le domaine de résonance plasmonique de l'Au.

Après avoir optimisé la synthèse des constituants de références gC_3N_4, TiO_2, Au/gC_3N_4 et Au/TiO_2, nous nous sommes consacrés à la synthèse des matériaux composites **$Au / gC_3N_4 / TiO_2$**. Une étude portant sur différentes voies de synthèses de ces composites a été réalisée dans le but d'optimiser la production d'hydrogène sous lumière visible et solaire et à température ambiante.

L'ensemble des synthèses des différentes familles de composites est résumé sur le schéma de principe (**Figure B.27**) ci-après :

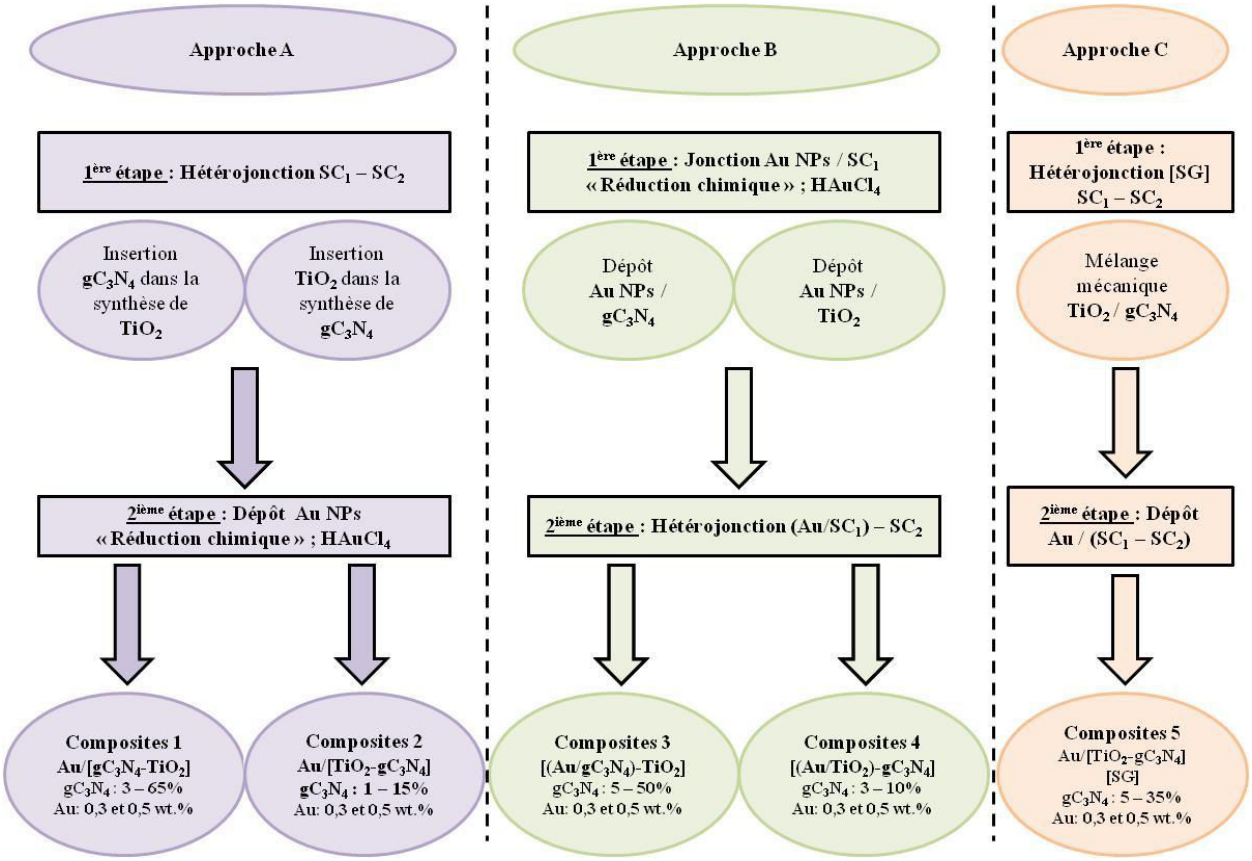

Figure B.27 : Schéma de principe des synthèses des différentes familles de composites

Les trois approches mises en œuvre vont bien évidemment induire des architectures différentes qui peuvent conduire à des performances photocatalytiques différentes en mettant en exergue certaine(s) fonction(s) apportée(s) par les différents constituants du composite. L'objectif final étant d'obtenir le système tri-composant multifonctionnel le plus performant en essayant d'optimiser chaque fonction séparément.

Remarques :

(1) Dans la mesure du possible, nous avons essayé d'atteindre des gammes de composition TiO_2 – gC_3N_4 comparables pour les 5 familles de composites. Les teneurs massiques en Au NPs dans les familles de composites ont été choisies en fonction des résultats photocatalytiques préliminaires réalisés sur les photocatalyseurs de référence Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/gC_3N_4 que nous verrons ultérieurement (cf Partie C, ChII). Les 2 teneurs optimales de 0,3 et 0,5 wt.% ont ensuite été transférées sur les différentes familles de composites.

(2) Concernant les familles de composites 2 et 4, les teneurs en gC_3N_4 sont données d'après le calcul des rendements de synthèse suivant :

$$m_{gC3N4} = m_{composite} - m_{TiO2*}$$

Avec m_{TiO2*} = masse de TiO_2 après traitement thermique dans les mêmes conditions de synthèse du gC_3N_4 (550°C ; 5°C/min ; 3h) mais sans la présence des précurseurs azotés.

$$m_{TiO2*} = m\ TiO_{2\ initiale} - m\ TiO_{2\ après\ traitement\ thermique}$$

Pour finir le % massique en gC_3N_4 est obtenu par la relation : $\%_{gC3N4} = m_{gC_3N_4} / m_{composite}$. Concernant les familles de composites 1, 3 et 5, la teneur massique en gC_3N_4 correspond à la quantité initiale de gC_3N_4 (déjà synthétisé) insérée dans la synthèse des composites.

(3) Selon les approches **(A)** et **(B)**, le dépôt d'Au NPs est réalisé par la méthode de réduction chimique à température ambiante préalablement optimisée, à partir du précurseur $HAuCl_4$ (cf Partie B, I.3.3). Selon l'approche (**C**), le dépôt d'Au NPs est réalisé par la méthode du « Solid-Grinding » (cf Partie B, I.3.4)

I.4.2 Approche (A) : (wt.% Au) / [SC1 – SC2] (ratio SC1 – SC2)

La synthèse des composites est réalisée en deux étapes. Dans ce cas, la première étape consiste en la synthèse de l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. Le semi-conducteur SC_1, déjà synthétisé, est ajouté lors de la synthèse du deuxième semi-conducteur SC_2 (avec différents ratios massiques). Dans une seconde étape, les nanoparticules d'Au sont déposées sur le matériau (SC_1 – SC_2). Les familles de composites 1 et 2 ont été réalisées selon cette approche.

I.4.2.1 Composites 1 : (wt.% Au) / [gC_3N_4 - TiO_2]

Le nitrure de carbone graphitique (SC_1) est, dans un premier temps, synthétisé par polycondensation thermique selon la méthode optimisée (cf partie B, II.2.3) puis ajouté lors de la synthèse, par voie « Sol-Gel », du dioxyde de titane (SC_2). Le gC_3N_4 est dispersé dans de l'éthanol par agitation magnétique avant l'ajout du TIP et la synthèse « Sol-Gel » est réalisée comme décrite et optimisée dans la partie B, II.1.1, suivie d'une calcination à 400°C pour cristalliser TiO_2. Puis dans un second temps, on réalise **un dépôt de 0,3 wt. % et 0,5 wt. % d'Au NPs** par réduction chimique à partir du précurseur $HAuCl_4$ sur l'hétérojonction [gC_3N_4 – TiO_2]. Une série d'échantillons a été réalisée avec **une teneur finale en gC_3N_4 allant de 3 à 65 % massique.**

Caractérisations des systèmes gC_3N_4 - TiO_2 après formation de l'hétérojonction (1ère étape):

Une première série de caractérisations (absorption UV-Visible, diffraction des RX, détermination des surfaces spécifiques) a été réalisée après la première étape consistant en la synthèse du système de semi-conducteurs couplés gC_3N_4 – TiO_2.

Les analyses DRX (**Figure B.28**) mettent en évidence la présence du gC_3N_4 avec le pic caractéristique à 2θ = 27,3°, qui devient de plus en plus intense lorsque la quantité de gC_3N_4 augmente. Pour une teneur massique de 65% de gC_3N_4, on commence également à deviner la présence d'un pic à 2θ = 13,1° correspondant au signal du tris-s-triazine. L'analyse des diffractogrammes montre également que le TiO_2 est légèrement moins bien cristallisé lorsque la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2 se fait en présence de gC_3N_4 par rapport à la synthèse de TiO_2 seul.

Cependant, la taille moyenne des cristallites (anatase) reste dans le même ordre de grandeur avec une taille de 15 ± 5 nm pour les matériaux [gC_3N_4 – TiO_2], comparée à une taille de 18 ± 4 nm pour le TiO_2 seul. En ce qui concerne la cristallinité de gC_3N_4, elle ne semble pas affectée suite à l'incorporation du matériau dans la synthèse de TiO_2 « Sol-Gel » et à l'étape de calcination à 400°C.

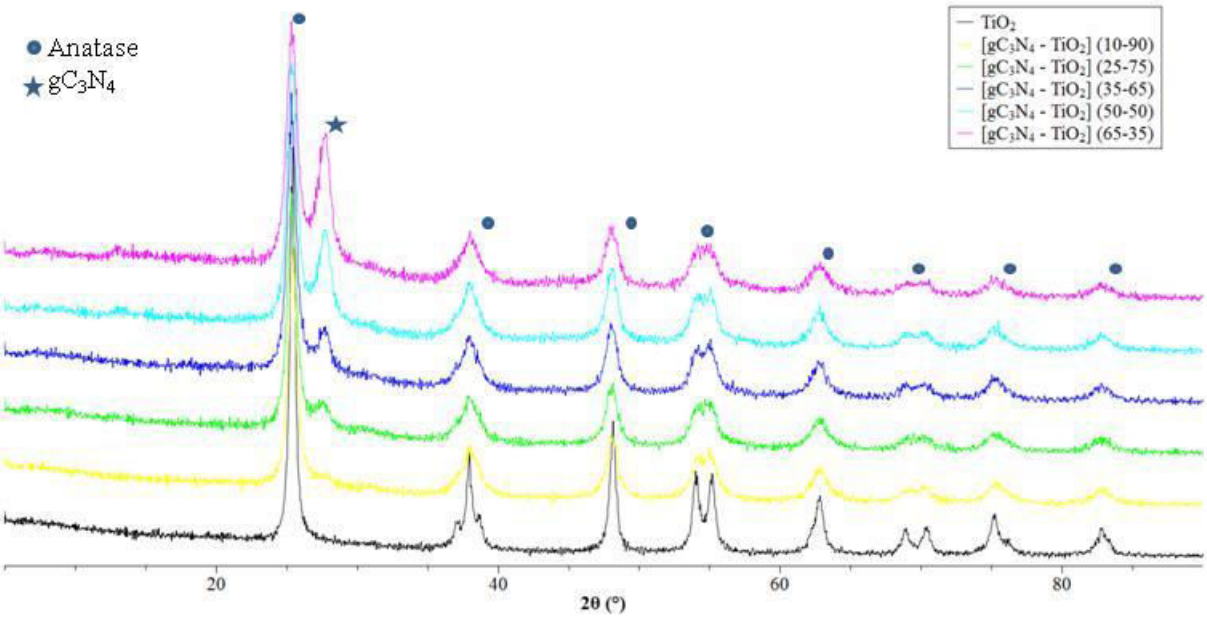

Figure B.28 : Diffractogrammes des hétérojonctions [gC_3N_4 – TiO_2]

Les analyses BET révèlent que la surface spécifique diminue lorsque la quantité de gC_3N_4 augmente dans le composite (**Tableau B.13**), ce qui semble cohérent. On observe même une décroissance quasi-linéaire lorsqu'on augmente la proportion de gC_3N_4 dans l'échantillon. Cette observation va dans le sens d'un mélange des deux constituants sans interactions particulières entre eux, la surface spécifique des composites étant la somme pondérée des surfaces spécifiques des deux constituants. La surface spécifique évolue de 135 ± 10 m²/g à 67 ± 5 m²/g lorsque la teneur en gC_3N_4 augmente de 10 à 65 wt.%.

Echantillon	Surface Spécifique (m^2/g)
TiO_2	150 ± 10
[gC_3N_4 - TiO_2] (10-90)	135 ± 10
[gC_3N_4 - TiO_2] (25-75)	107 ±10
[gC_3N_4 - TiO_2] (35-65)	95 ± 5
[gC_3N_4 - TiO_2] (50-50)	85 ± 5
[gC_3N_4 - TiO_2] (65-35)	67 ± 5
gC_3N_4	19 ± 3

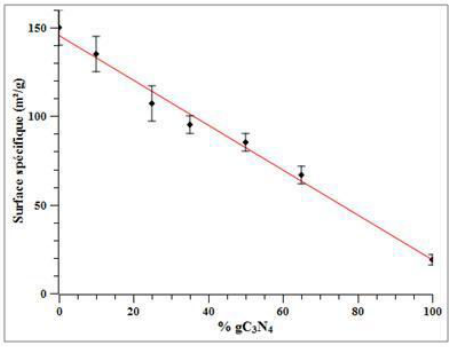

Tableau B.13 : Surfaces spécifiques (BET) des hétérojonctions [gC_3N_4 – TiO_2] en fonction du ratio [gC_3N_4 – TiO_2] ; Evolution de la surface spécifique en fonction de la teneur (%) en gC_3N_4

Caractérisations après dépôt d'Au NPs (2ième étape) :

Les mesures d'absorption UV-Visible (Figure B.29) confirment, d'une part, la présence de gC_3N_4 au sein des composites avec des intensités de signal de plus en plus importantes lorsque l'on augmente la quantité de gC_3N_4 introduite lors de la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2. D'autre part, même pour une teneur de 0,3 wt. %, nous observons la présence des Au NPs avec un maximum d'absorption situé aux alentours de 550 nm caractéristique des propriétés de résonance plasmonique de surface de l'Au.

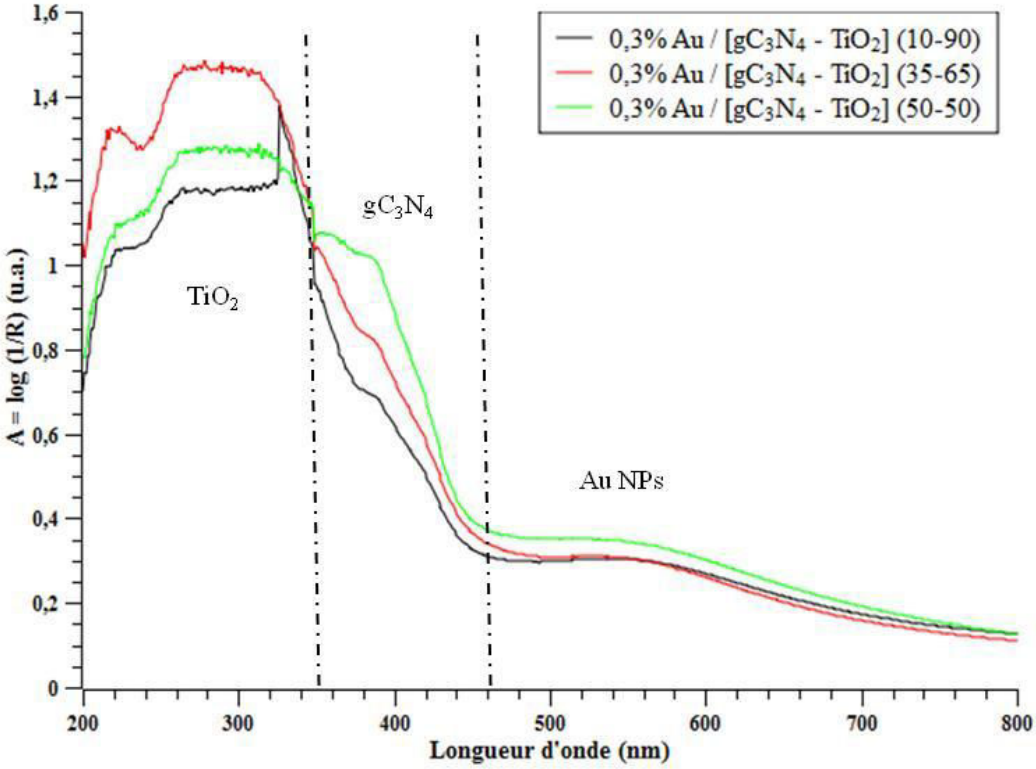

Figure B.29 : Mesures d'absorption UV-Visible des composites 1 : (0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] en fonction du ratio de gC_3N_4

Les images TEM (**Figure B.30**) réalisées après le dépôt des Au NPs (exemple pour 0,5 wt. %) par réduction chimique de $HAuCl_4$ montrent un dépôt préférentiel sur gC_3N_4. D'autre part, il semblerait qu'il y ait plutôt une ségrégation des zones comprenant gC_3N_4 et TiO_2 sans réelle formation d'interfaces et d'interactions spécifiques, comme le laissaient déjà suggérer les mesures de surfaces spécifiques. Néanmoins, la distribution en tailles des Au NPs est monomodale avec une taille moyenne de 4,2 ± 1,2 nm, ce qui est semblable aux distributions obtenues sur les systèmes de référence 0,5 wt. % Au/TiO_2 et 0,5 wt. % Au/gC_3N_4 (**Figure B.22**). Notons que pour une meilleure discrimination entre les phases TiO_2 et gC_3N_4, c'est l'échantillon (0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (50-50) qui a été choisi pour l'image TEM.

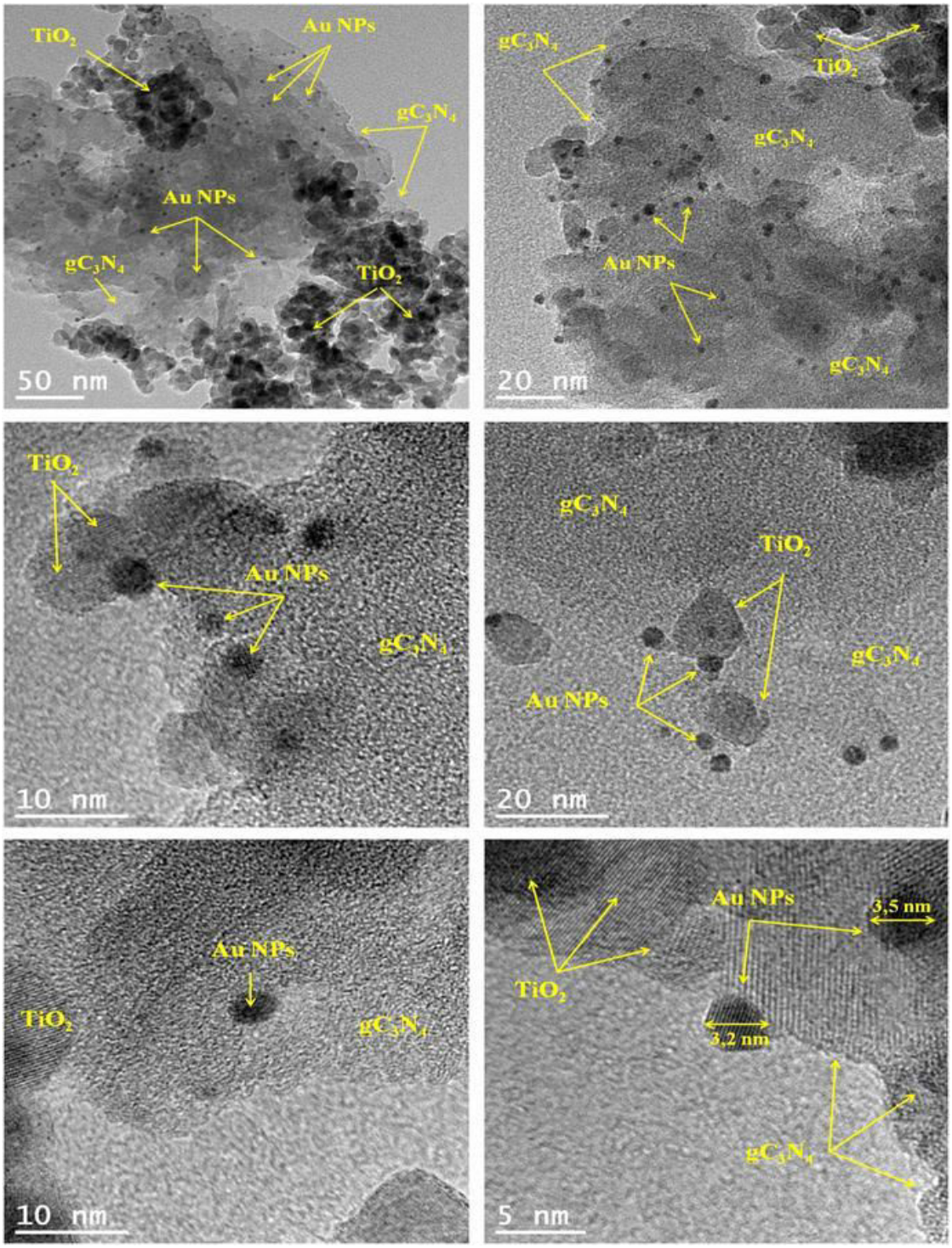

Figure B.30 : Images TEM du composite 1 : (0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (50-50)

I.4.2.2 Composites 2 : (wt.% Au) / [TiO_2 - gC_3N_4]

Pour cette famille de composites, c'est le TiO_2 « Sol-Gel » déjà synthétisé qui est introduit lors de la synthèse de gC_3N_4. Selon cette synthèse, une première étape « d'imprégnation » consistant en un mélange en phase liquide entre le TiO_2 (déjà synthétisé par voie « Sol-Gel », I.1.1 et I.1.2) et les précurseurs (mélange équimolaire mélamine + dicyandiamide) de gC_3N_4 est réalisée. Dans un bécher de 100 mL, le TiO_2 est mélangé avec la mélamine et le dicyandiamide dans 20 mL d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à évaporation du solvant, ce qui permet d'adsorber les précurseurs sur le TiO_2. Le produit est séché à l'étuve à 90°C pendant 12h, il est ensuite broyé avant d'être inséré dans le creuset en alumine pour effectuer la polycondensation thermique (550°C ; 5°C/min ; 3h, selon la méthode optimisée en partie B, I.2.3). Cette série sera notée composites 2 et dans nos conditions de synthèses, **la teneur en gC_3N_4 varie de 1% à 15% massique.**

Dans un second temps, les Au NPs sont introduites sur le matériau [TiO_2 – gC_3N_4] synthétisé, par réduction chimique de $HAuCl_4$. **Deux teneurs en Au NPs ont été visées, 0,3 wt. % et 0,5 wt. %.**

Une autre série d'échantillons a été synthétisée, avec les mêmes concentrations massiques en Au NPs et avec les mêmes teneurs en gC_3N_4, mais en remplacent le TiO_2 « Sol-Gel » par la référence commerciale TiO_2 P25. Cette série sera notée **composites 2 « P25 ».** Les synthèses, caractérisations et activités photocatalytiques correspondantes sont données en Annexe 2.

<u>Caractérisations des systèmes TiO_2 – gC_3N_4 :</u>

Comme dans le cas des composites 1, nous commencerons par caractériser les hétérojonctions TiO_2 – gC_3N_4 par DRX, BET et spectroscopie UV-Visible, avant le dépôt des Au NPs. En référence, nous avons mis TiO_2 « Sol-Gel » déjà synthétisé et calciné à 400°C dans le creuset couvert, et porté l'ensemble à une température de 550°C (rampe 5°C/min), pour appliquer les conditions thermales de la synthèse de gC_3N_4. La **figure B.31** présente **les diffractogrammes** pour les hétérojonctions [TiO_2 – gC_3N_4] avant le dépôt des Au NPs. Lorsqu'on applique à TiO_2 déjà synthétisé, les conditions de synthèse de la polycondensation thermique du gC_3N_4, on observe (courbe rouge), en plus de la phase anatase, la formation de la phase rutile ($2\theta = 27,3°$) avec une taille moyenne des cristallites de 35 ± 5 nm. La présence de cette phase rutile est nettement moins évidente sur les hétérojonctions, même pour ceux possédant un teneur massique en TiO_2 de 99%.

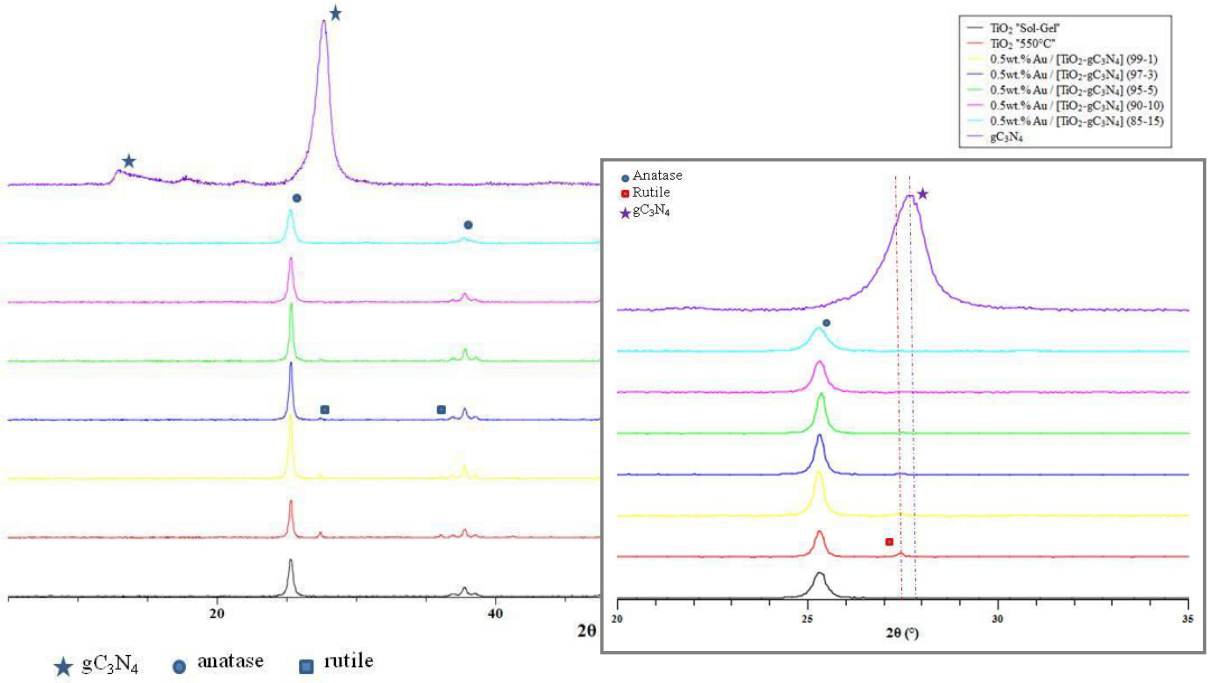

Figure B.13 : Diffractogrammes des hétérojonctions [TiO_2 – gC_3N_4] en fonction du ratio [TiO_2 – gC_3N_4] et zoom sur la région 2θ =20 à 35° (encadré)

On peut donc en conclure que, dans le matériau [TiO_2-gC_3N_4], la présence des précurseurs azotés adsorbés sur TiO_2 et la formation de gC_3N_4 ralentissent la formation de la phase rutile au sein de la structure du TiO_2. Néanmoins, la taille moyenne des cristallites de la phase anatase augmente de 18 ± 4 nm à 27 ± 3 nm (relation Debye – Scherrer). En revanche, aucune des raies de diffraction caractéristiques de gC_3N_4 n'est observée, ce qui indique soit que la proportion de gC_3N_4 est trop faible, soit que le gC_3N_4 est amorphe. La première hypothèse semble d'avantage en accord avec certains résultats de la littérature qui ne mettent en évidence la présence de raies de diffraction de gC_3N_4 qu'à partir d'une teneur massique de 30% dans TiO_2-gC_3N_4 [198][203].

Echantillon	Surface Spécifique (m^2/g)
TiO_2	150 ± 10
[TiO_2 - gC_3N_4] (97-3)	95 ± 10
[TiO_2 - gC_3N_4] (95-5)	75 ± 7
[TiO_2 - gC_3N_4] (90-10)	65 ± 8
[TiO_2 - gC_3N_4] (85-15)	55 ± 5
gC_3N_4	19 ± 3

Tableau B.14 : Surfaces spécifiques (BET) des hétérojonctions [TiO_2 – gC_3N_4] en fonction du ratio [TiO_2 – gC_3N_4]

Une différence notable entre les deux familles de composites 1 et 2, obtenus par la même approche synthétique A, se situe au niveau de **la surface spécifique des composites**. La famille de composites 2 présente une surface spécifique (**Tableau B.14**) 20 à 50 % plus faible que la famille de composites 1. Ici, pour les composites 2, la décroissance des surfaces spécifiques est largement plus importante et moins linéaire que pour les composites 1 et ne se limite plus simplement à la somme pondérée des surfaces des deux constituants. On peut ainsi supposer, pour la série de composites 2, la présence d'interfaces et d'interactions spécifiques entre les deux semi-conducteurs et non plus simplement la juxtaposition de zones avec TiO_2 et gC_3N_4.

Caractérisations après dépôt des Au NPs (2ième étape) :

Pour rappel, nous avons étudié deux teneurs en Au, 0,3 wt. % et 0,5 wt. %. La **figure B.32** présente les mesures d'absorption (spectres log (1/R)) de deux échantillons représentatifs du composite 2 : (0,3% Au) et (0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5). On observe, comme pour les composites 1, un bon recouvrement des zones d'absorption de gC_3N_4 et de résonance plasmonique de l'Au, condition favorable à une augmentation de l'activité photocatalytique due à d'éventuels effets de SPR. L'étendue de la bande de résonance plasmonique de l'Au, très comparable pour les deux teneurs de 0,3 et 0,5 wt. %, laisse supposer des distributions en tailles identiques pour les deux teneurs.

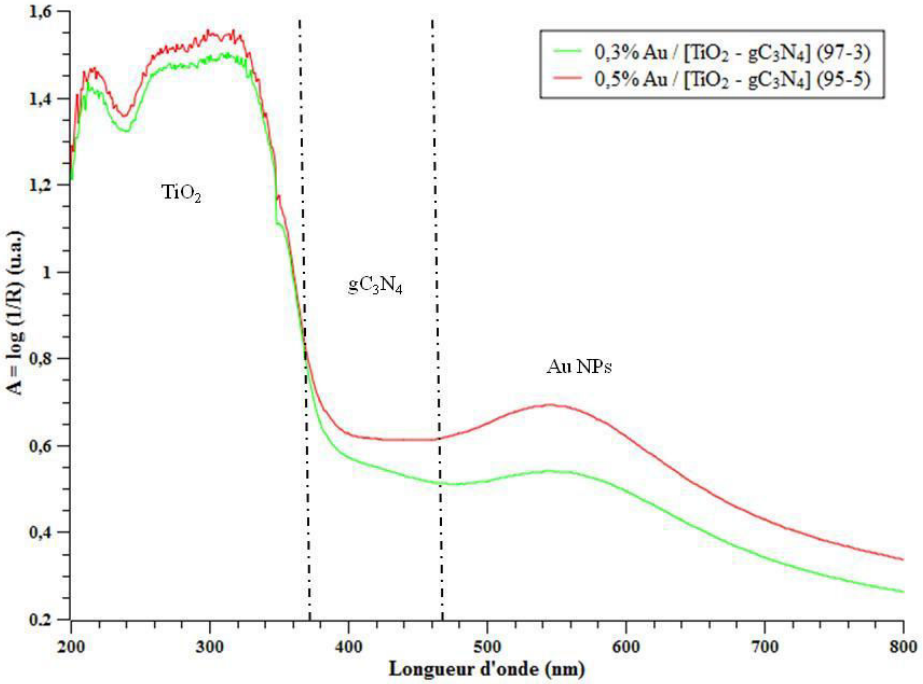

Figure B.32 : Mesures d'absorption UV-Visible du composite 2 : (0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)

Lorsque l'on regarde la morphologie de ces composites (**Figure B.33**), on observe une répartition homogène des Au NPs sur l'ensemble du composite (à la fois sur TiO_2 et gC_3N_4) avec une taille moyenne des nanoparticules de 5,1 ± 0,9 nm, légèrement plus importante que celle obtenue pour les composites 1. Concernant le gC_3N_4, on observe la formation de « paquets » de feuillets de forme et de tailles variées sur l'ensemble du matériau, mettant en évidence la présence de gC_3N_4 dans le composite. De manière plus détaillée, on peut mettre en évidence l'empilement d'une vingtaine de feuillets. On note également la présence de zones de contact et d'interaction intimes entre TiO_2 et gC_3N_4.

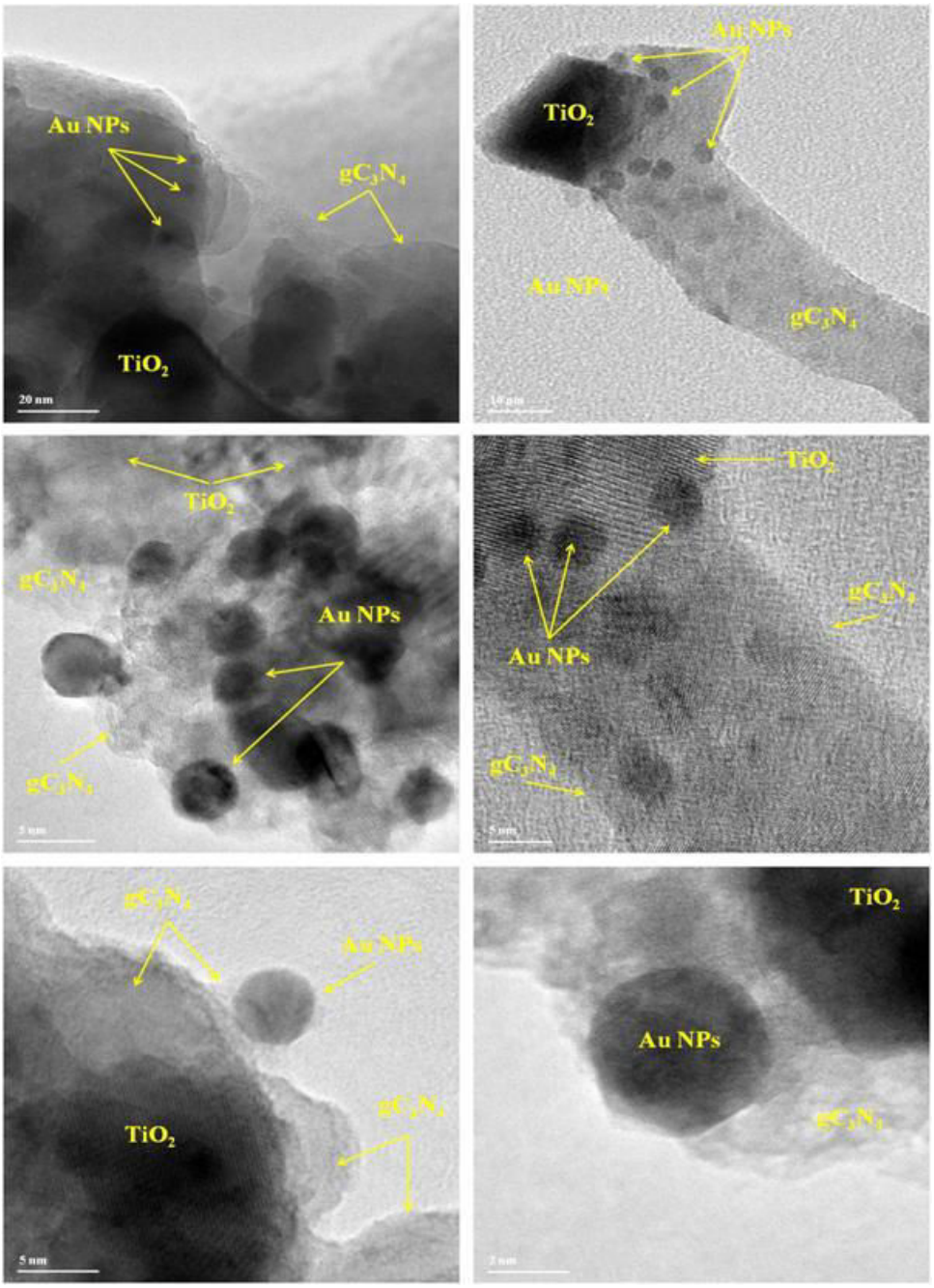

Figure B.33 : Images TEM du composite 2 : (0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)

<u>Conclusion sur les synthèses des composites 1 et 2 par l'approche A :</u>

L'insertion du TiO_2 dans la synthèse du gC_3N_4 ou inversement l'insertion de gC_3N_4 dans la synthèse « Sol-Gel » du TiO_2 selon l'approche A ne conduisent ni à la même teneur en gC_3N_4 ni à la même qualité d'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. En effet, les composites 1 sont plus chargés en gC_3N_4 mais présentent visiblement une interaction TiO_2-gC_3N_4 moins forte, voire absente. Dans le cas des composites 2, le dépôt de nanoparticules Au NPs par réduction chimique permet une distribution homogène sur l'ensemble des matériaux (à la fois TiO_2 et gC_3N_4) avec une taille moyenne aux alentours de 5 nm. Par contre, pour les composites 1, le dépôt des Au NPs semble se faire préférentiellement sur gC_3N_4 avec une taille moyenne des particules aux alentours de 4 nm.

I.4.3 Approche (B) : [(Au/SC_1) – SC_2] (ratio Au/SC_1 – SC_2) (wt.% Au)

Dans ce cas là, les Au NPs sont, dans un premier temps, déposées sur le premier semi-conducteur SC_1 et dans un second temps, ce matériau Au/SC_1 est ajouté dans la synthèse du deuxième semi-conducteur SC_2. Les familles de composites 3 et 4 ont été réalisées selon cette approche.

Concernant la famille de composites 3 et la famille de composites 4, nous présenterons ici uniquement les caractérisations des composites finaux, les caractérisations des composés intermédiaires (1ere étape de la synthèse) Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 étant déjà présentées et détaillées dans la partie B (I.3.3.1 et I.3.3.2).

I.4.3.1 Composites 3 : [(Au / gC_3N_4) - TiO_2] (wt.% Au)

Les nanoparticules d'or sont tout d'abord introduites sur le gC_3N_4 (SC_1) par la méthode de réduction chimique. Puis ce matériau (Au/gC_3N_4) est ensuite dispersé dans l'éthanol sous agitation magnétique avant l'ajout du TIP lors de la synthèse « Sol-Gel » du TiO_2 (SC_2). Le tout est ensuite calciné à 400°C pour cristalliser TiO_2.

Deux teneurs finales en **Au NPs** ont été visées : **0,3 et 0,5 wt.%. Les teneurs massiques en gC_3N_4 variant de 5 à 50%.**

Caractérisations des systèmes (Au/gC_3N_4) – TiO_2 :

Les diffractogrammes (Figure B.34) présentent la structure cristalline des composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] pour différents ratios en (Au/gC_3N_4) et pour des teneurs en Au finales visées de 0,3 wt.% et 0,5 wt.%. Comme pour la famille de composites 1, l'analyse des diffractogrammes montre que le TiO_2 est moins bien cristallisé lorsque la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2 se fait en présence de Au/gC_3N_4, comparé à la synthèse de TiO_2 seul. En revanche, la taille moyenne des cristallites est plus petite avec une taille moyenne de cristallites (anatase) de 9 ± 3 nm pour les matériaux [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] comparée à une taille moyennes des cristallites (anatase) de 18 ± 4 nm pour le TiO_2 seul. L'incorporation de Au/gC_3N_4 durant la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2 limite considérablement la croissance des cristallites de TiO_2. En ce qui concerne la cristallinité de gC_3N_4, elle ne semble pas être affectée suite à l'incorporation du matériau Au/gC_3N_4 dans la synthèse de TiO_2 « Sol-Gel », suivie de l'étape de calcination à 400°C.

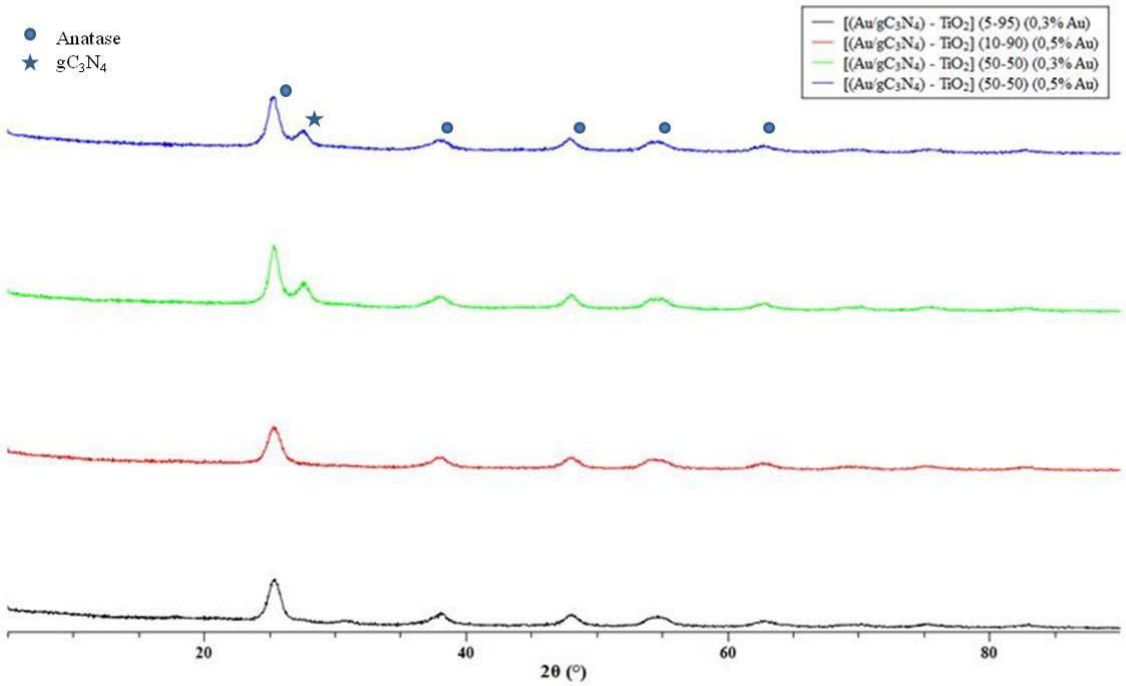

Figure B.34 : Diffractogrammes des composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] en fonction du ratio (Au/gC_3N_4) – TiO_2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

Concernant **les mesures BET**, l'évolution des surfaces spécifiques de la famille de composites 3 en fonction du ratio (Au/gC_3N_4) suit la même tendance que celle observée pour la famille de composites 1. Plus le ratio (Au/gC_3N_4) augmente dans la composition, plus la surface spécifique du composite est faible. Comme pour le composite 1, la décroissance est quasiment linéaire. Cette observation va également dans le sens d'un mélange de deux constituants sans interactions particulières entre eux. La surface spécifique évolue de 145 ± 5 m^2/g à 90 ± 3 m^2/g lorsque que la teneur en gC_3N_4 augmente de 5 à 50 wt.% (**Tableau B.15**).

Echantillon	Surface Spécifique (m^2/g)
TiO_2	150 ± 10
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (5-95) (0,3% Au)	145 ± 5
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (10-90) (0,5% Au)	121 ± 5
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (50-50) (0,5% Au)	91 ± 3
gC_3N_4	19 ± 3

Tableau B.15 : Surfaces spécifiques des composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] en fonction du ratio (Au/gC_3N_4) – TiO_2 et de la charge en Au

L'analyse des distributions poreuses des composites 3 (**Figure B.35**) met en évidence que pour des teneurs en (Au/gC_3N_4) ≤ à 10%, le composite présente une structure mésoporeuse comme le TiO_2 « Sol-Gel » et que pour des teneurs comprises entre 25 et 50 %, les composites présentent une structure macroporeuse comme gC_3N_4.

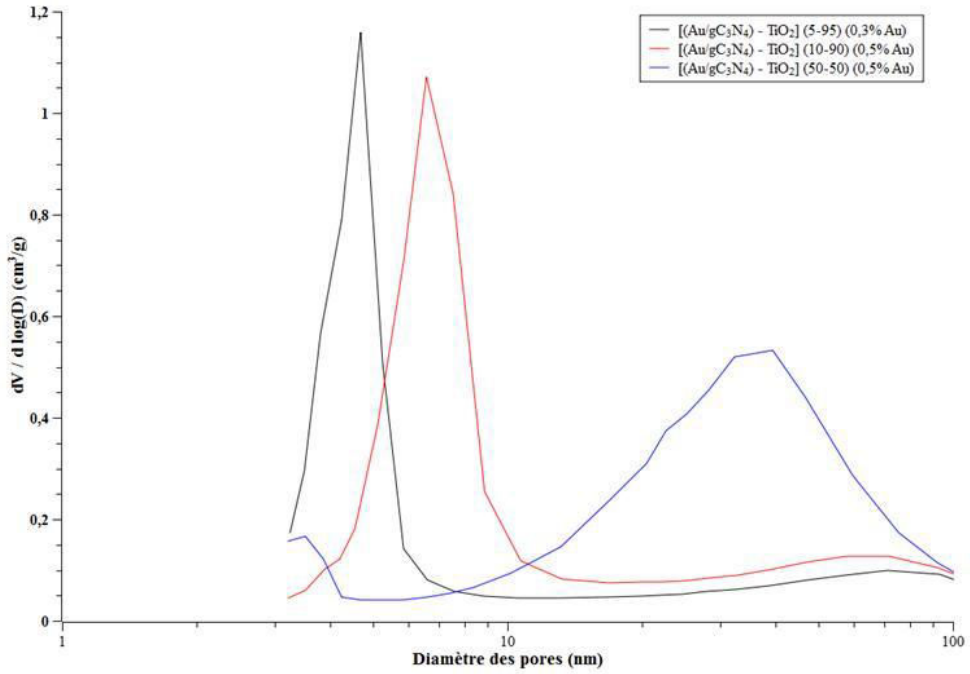

Figure B.35 : Distribution poreuse des composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] en fonction du ratio (Au/gC_3N_4) – TiO_2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt. %

Les mesures d'absorption UV-Visible (Figure B.36) confirment la présence de gC_3N_4 au sein des composites avec des intensités de signal de plus en plus importantes lorsqu'on augmente la quantité de Au/gC_3N_4 introduite lors de la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2. L'intensité du maximum de résonance plasmonique de l'Au (centrée vers 560 nm), augmente globalement lorsque l'on passe de 0,3 wt. % à 0,5 wt. %, confirmant que l'on dépose des quantités d'or plus importantes dans le second cas.

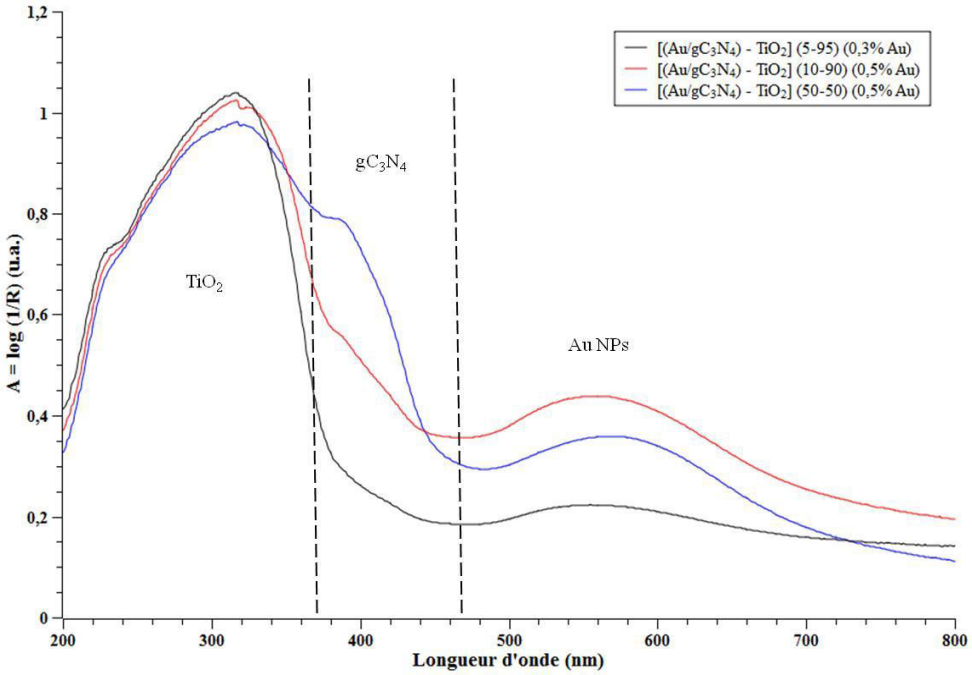

Figure B.36 : Mesures d'absorption UV-Visible des composites 3 : [(Au/gC3N4)-TiO_2] en fonction du ratio (Au/gC_3N_4) – TiO_2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt. %

Nous observons également des zones de recouvrement entre longueurs d'onde d'absorption de gC_3N_4 et les bandes de résonnance plasmonique de l'Au. De plus, les zones spectrales quasi identiques d'effet plasmonique de l'Au supposent des distributions en taille très comparables pour les deux teneurs de 0,3 et 0,5 wt. %.

Les images TEM (Figure B.37, exemple du composite [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)) confirment également la présence des différents constituants du composite. Les Au NPs sont déposées de manière préférentielle sur le gC_3N_4 et présentent une taille moyenne de 4,1 ± 1,3 nm. Ainsi, il n'y a pas eu migration de Au NPs sur TiO_2 lors de l'incorporation du composé (Au/gC_3N_4) dans la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2. Les images TEM révèlent également que le matériau composite est constitué de zones séparées et agrégées contenant, d'une part, les phases Au/gC_3N_4 et d'autre part les particules de TiO_2, sans réelle formation d'interfaces.

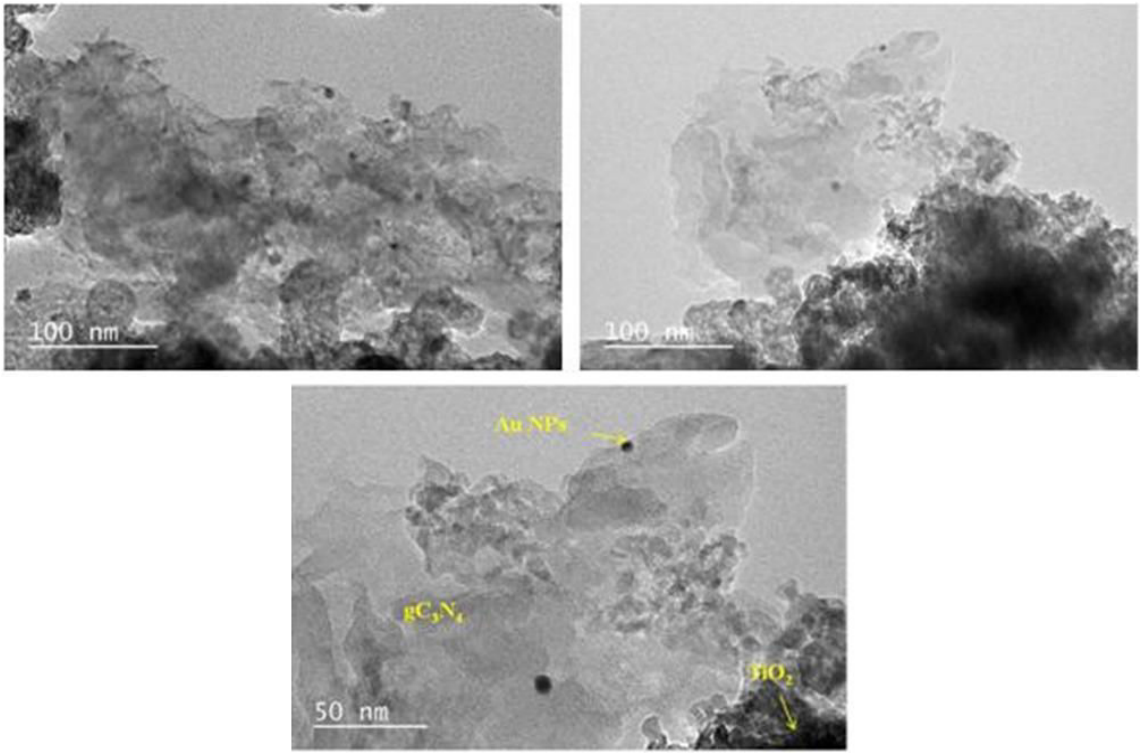

Figure B.37 : Images TEM du composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)

I.4.3.2 Composites 4 : [(Au / TiO_2) – gC_3N_4] (wt. % Au)

Les nanoparticules d'or sont synthétisées sur le TiO_2 (déjà synthétisé par voie « Sol-Gel ») (SC_1) et ce matériau Au/TiO_2 est imprégné avec les précurseurs azotés de gC_3N_4, (mélange équimolaire mélamine + dicyandiamide), de la même manière que pour les composites 2.

Dans un bécher, le matériau Au/TiO_2 préalablement synthétisé est mélangé avec les précurseurs dans 20 mL d'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à évaporation du solvant. Le produit est séché à l'étuve à 90°C pendant 12h puis broyé avant d'être inséré dans le creuset en alumine pour effectuer la polycondensation thermique (550°C ; 5°C/min ; 3h). Deux séries d'échantillons ont été synthétisées avec **une teneur massique en gC_3N_4 variant de 3% à 10%** avec **une charge finale en or visée de 0,3 wt. % et de 0,5 wt. %.**

Caractérisations des systèmes (Au/TiO_2) – gC_3N_4 :

La **figure B.38** présente **les diffractogrammes** des composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] pour différents ratios (Au/TiO_2) et pour des charges en Au NPs de 0,3 et 0,5 wt.%. Comme pour les autres familles de composites, la charge en Au NPs est trop faible pour que des raies de diffraction apparaissent dans ces conditions d'analyse. Comme pour les composites 2, les raies de diffraction du gC_3N_4 sont également absentes, soit parce que la quantité de gC_3N_4 formé est trop faible, soit parce qu'il est amorphe. Seule la phase anatase du TiO_2 « Sol-Gel » est observable. En revanche, il est intéressant de noter qu'en présence des Au NPs sur TiO_2, contrairement à la famille de composites 2, (i) la taille moyenne des cristallites d'anatase n'augmente pas (elle est de 18 ± 2 nm, identique à celles du TiO_2 « Sol-Gel » seul) et (ii) il n'y a pas apparition de la phase rutile de TiO_2.

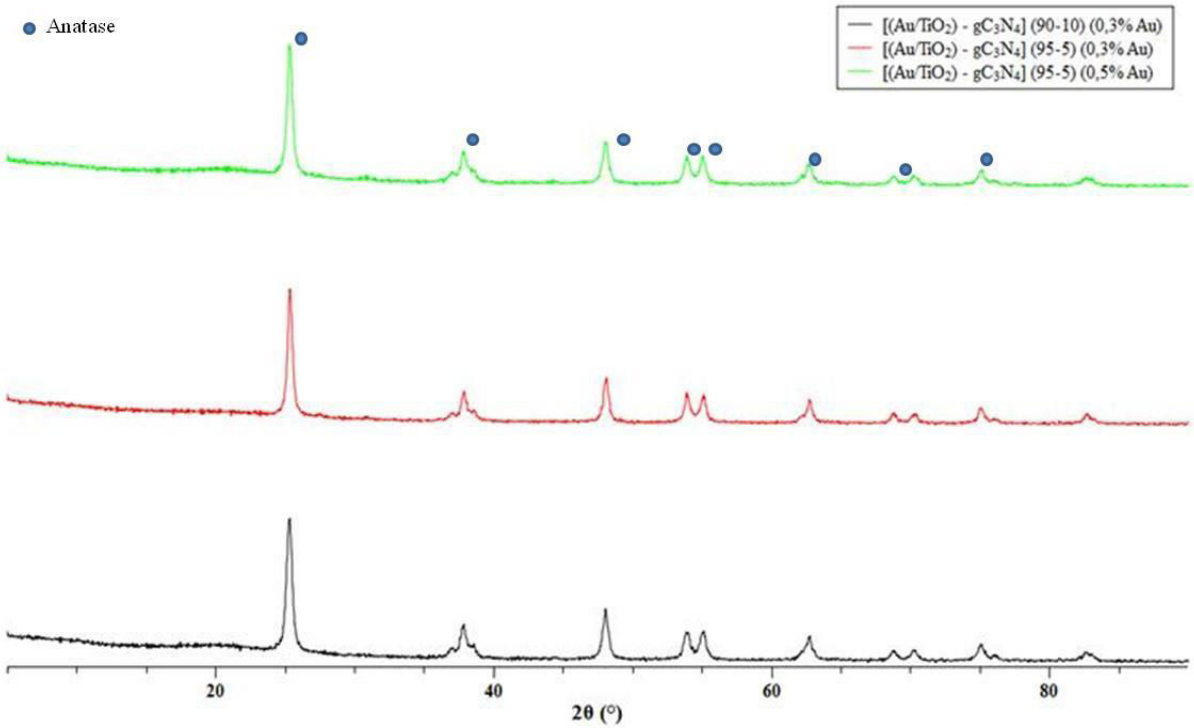

Figure B.38 : Diffractogrammes des composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] en fonction du ratio (Au/TiO_2) – gC_3N_4 et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

La différence notable entre les deux familles de composites 3 et 4, obtenus par la même approche synthétique B, se situe au niveau de **la surface spécifique des composites**. La famille de composites 4 présente une surface spécifique (**Tableau B.16**) 60 à 30 % plus faible que la famille de composites 3. Ici, pour les composites 4, la décroissance des surfaces spécifiques est largement plus importante que pour les composites 3. On peut aussi supposer, pour la série de composites 4 (comme pour la série de composites 2), la présence d'interactions spécifiques entre les deux semi-conducteurs et non plus simplement la juxtaposition de zones avec TiO_2 et gC_3N_4.

Echantillon	Surface Spécifique (m^2/g)
TiO_2	150 ± 10
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (97-3)	93 ± 4
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (95-5)	45 ± 3
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (90-10)	35 ± 2
gC_3N_4	19 ± 3

Tableau B.16 : Surfaces spécifiques des composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] en fonction du ratio (Au/TiO_2) – gC_3N_4 et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt. %

Lorsque le ratio en gC_3N_4 est inférieur à 10% massique, le composite présente une structure mésoporeuse (taille moyenne des pores de 2 à 50 nm). Pour des teneurs en gC_3N_4 plus importantes, le composite présente une distribution poreuse bimodale avec des mésopores (4 ± 2 nm) venant de la contribution de TiO_2 et des macropores (55 ± 5 nm) venant de la contribution de gC_3N_4.

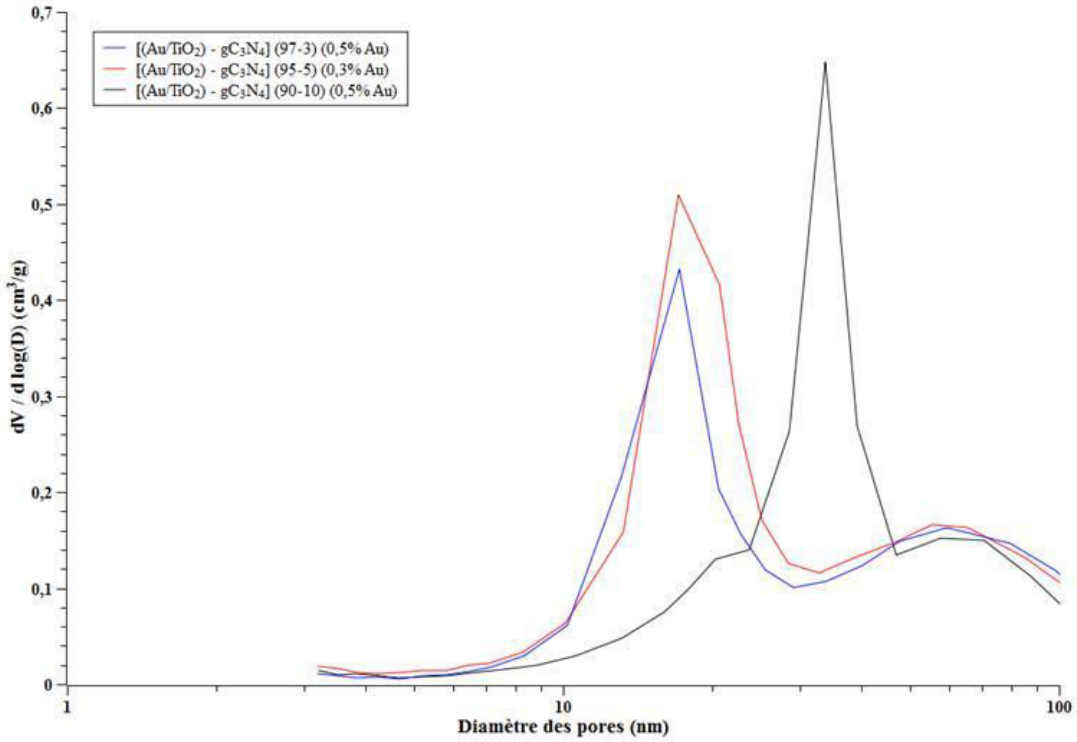

Figure B.39 : Distribution poreuse des composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] en fonction du ratio (Au/TiO_2) – gC_3N_4 et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

Les mesures d'absorption UV-Visible (Figure B.40) confirment la présence de gC_3N_4 au sein des composites uniquement pour une teneur en gC_3N_4 la plus importante de 10% et avec une intensité relativement faible (**Figure B.32**).

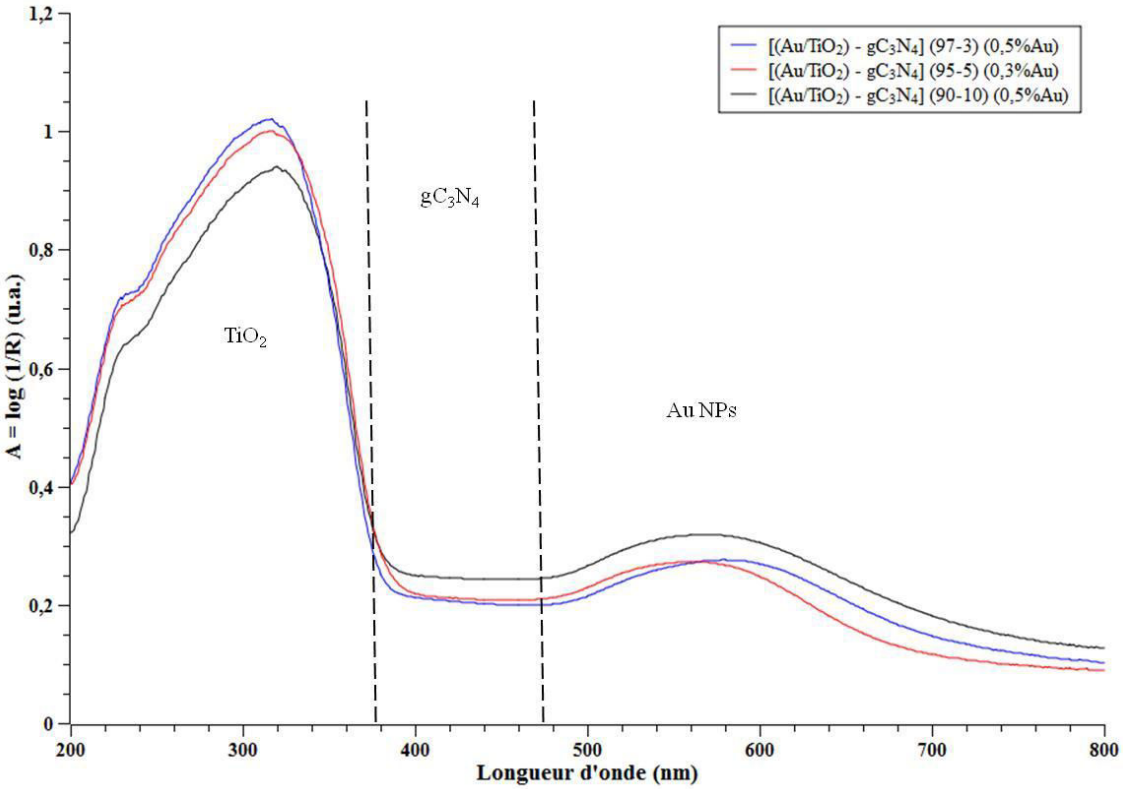

Figure B.40 : Mesures d'absorption UV-Visible des composites 4: [(Au/TiO$_2$) – gC$_3$N$_4$] en fonction du ratio (Au/TiO$_2$) – gC$_3$N$_4$ et de la charge en Au

Les images TEM (Figure B.41, exemple du composite [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)) confirment également la présence des différents constituants du composite et les Au NPs présentent une taille moyenne de 4,4 ± 0,8 nm. Notons que les Au NPs sont exclusivement localisées sur les particules de TiO_2, puisqu'elles y étaient initialement déposées. Ainsi, lors de l'introduction des composés Au/TiO_2 dans la synthèse de gC_3N_4, elles n'ont pas migré sur gC_3N_4. Par contre, contrairement aux composites 3, les particules de gC_3N_4 et TiO_2 semblent être en meilleure interaction avec la formation d'interfaces plus clairement identifiés entre TiO_2 et gC_3N_4.

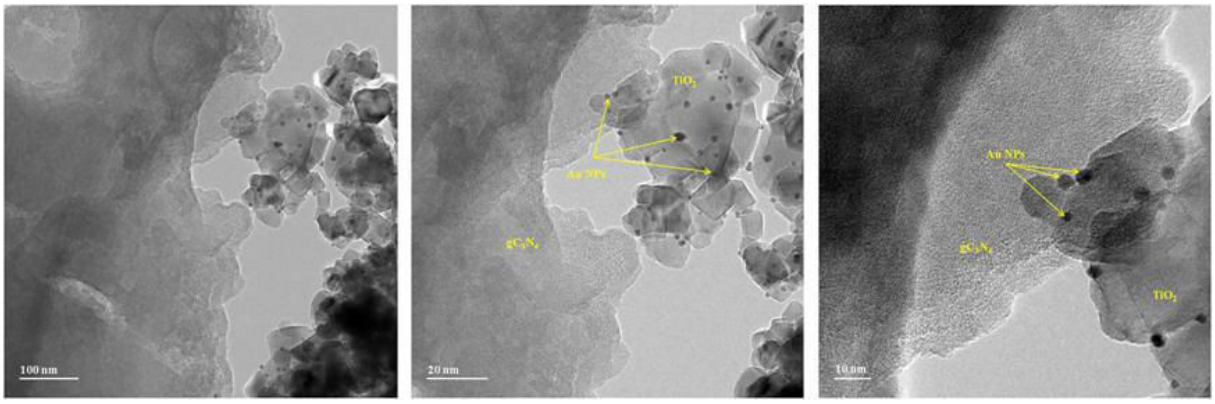

Figure B.41: Images TEM du composite 4 : [(Au/TiO$_2$) – gC$_3$N$_4$] (95-5) (0,3% Au)

I.4.4 Approche (C) : [(wt.%Au) / SC_1 – SC_2] (ratio SC_1 – SC_2) [SG]

Pour cette dernière approche, les composites sont synthétisés par la méthode du « Solid-Grinding ». Dans un premier temps, les deux semi-conducteurs sont broyés dans un mortier en présence du précurseur d'or $AuPPh_3Cl$ et dans un second temps, un traitement thermique permet de réduire le précurseur d'or sur le composite [SC_1 – SC_2] [SG]. Cette approche a permis l'élaboration de la famille de composites 5 :

Composites 5 : [(wt. % Au) / (TiO_2 – gC_3N_4)] [SG]

Le TiO_2 « Sol-Gel » et le gC_3N_4 préalablement synthétisés sont mélangés mécaniquement (broyage dans un mortier en agate) pendant 10 min. Le mélange ainsi obtenu est à nouveau broyé pendant 10 min en présence du précurseur d'or $AuPPh_3Cl$. Le mélange est ensuite calciné à 400°C sous air pendant 3h avec une montée en température de 5 °C/min. Deux séries d'échantillons ont ainsi été élaborées avec **une teneur en gC_3N_4 variant de 5 à 35% massique et avec une charge finale en Au NPs de 0,3 wt. % et 0,5 wt. %.**

La **figure B.42** présente **les diffractogrammes** des composites 5 : (Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] pour différents ratios en gC_3N_4 et différentes charges en Au NPs. Lorsque la teneur de gC_3N_4 est inférieure à 10%, seule la phase cristalline anatase du TiO_2 est observable. Pour une teneur supérieure à 30%, le signal du gC_3N_4 est observable par DRX. Le broyage mécanique (« Solid-Grinding ») entre TiO_2 déjà cristallisé, gC_3N_4 déjà cristallisé et $AuPPh_3Cl$ semble affecter la cristallinité de TiO_2, comparée aux autres familles de composites et conduit également à une diminution de la taille des cristallites d'anatase de 18 ± 4 nm à 8 ± 2 nm. Ce phénomène est observé même avec les faibles teneurs en gC_3N_4 et pourrait s'expliquer par un effet abrasif du gC_3N_4 sur TiO_2 lors du broyage. Ensuite, lors du traitement thermique pour réduire le précurseur d'Au en Au métallique, la température de 400°C est trop faible pour faire de nouveau croître les cristallites de TiO_2.

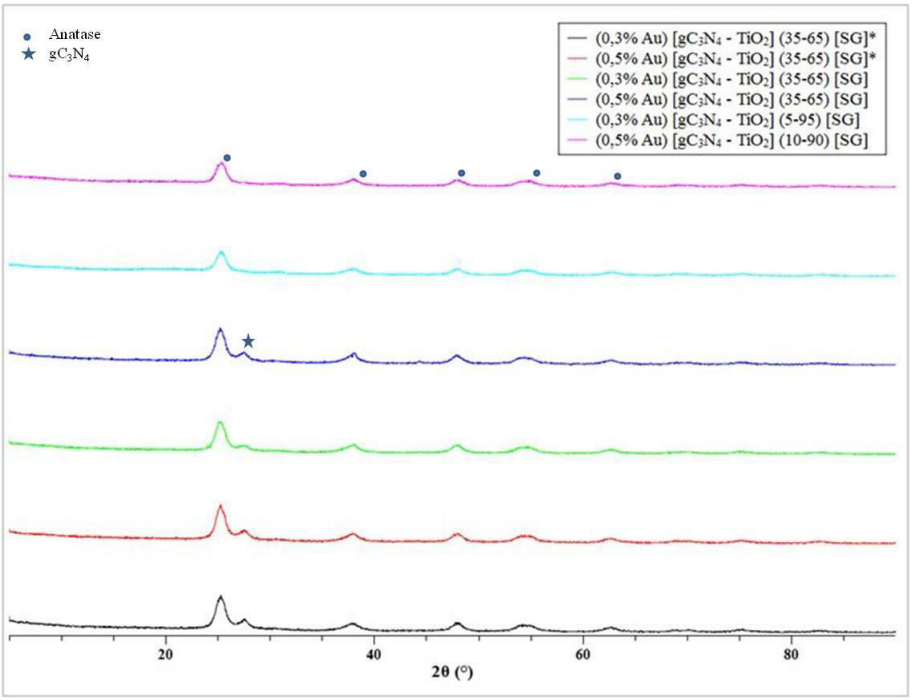

Figure B.42 : Diffractogrammes des composites 5 : (wt.% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] en fonction du ratio [gC_3N_4 – TiO_2] pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

Les **analyses BET** mettent en évidence la même tendance que pour les composites 1 et 3 ; plus la teneur en gC_3N_4 augmente, plus la surface spécifique diminue de manière linéaire, ce qui va également dans le sens d'un mélange de deux constituants sans interactions particulières entre eux. La surface spécifique évolue de 121 ± 5 m^2/g à 96 ± 3 m^2/g lorsque la teneur en gC_3N_4 augmente de 5 à 35 wt. % (**Tableau B.17**). Néanmoins, pour des teneurs en gC_3N_4 identiques, les surfaces spécifiques sont plus importantes que pour les composites 1. Cela peut s'expliquer par la diminution de la taille des cristallites de TiO_2 due à l'action abrasive du broyage mécanique avec gC_3N_4.

Echantillon	Surface Spécifique (m^2/g)
TiO_2	150 ± 10
(0,3% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95) [SG]	121 ± 5
(0,5% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (10-90) [SG]	116 ± 5
(0,3% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (35-65) [SG]	99 ± 5
(0,5% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (35-65) [SG]	108 ± 5
(0,3% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (35-65) [SG] *	96 ± 3
(0,5% Au) [gC_3N_4 - TiO_2] (35-65) [SG] *	97 ± 3
gC_3N_4	19 ± 3

Tableau B.17 : Surfaces spécifiques des composites 5 : (wt.% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] en fonction du ratio [gC_3N_4 – TiO_2] et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

L'ensemble des composites préparés par la méthode du « Solid-Grinding » présente une distribution poreuse bimodale (**Figure B.42**). Les échantillons contenant 35% de gC_3N_4 présentent des macropores d'environ 55 nm et des mésopores de 3 nm. Alors que les échantillons contenant 5 et 10% de gC_3N_4 présentent des mésopores de 5 nm.

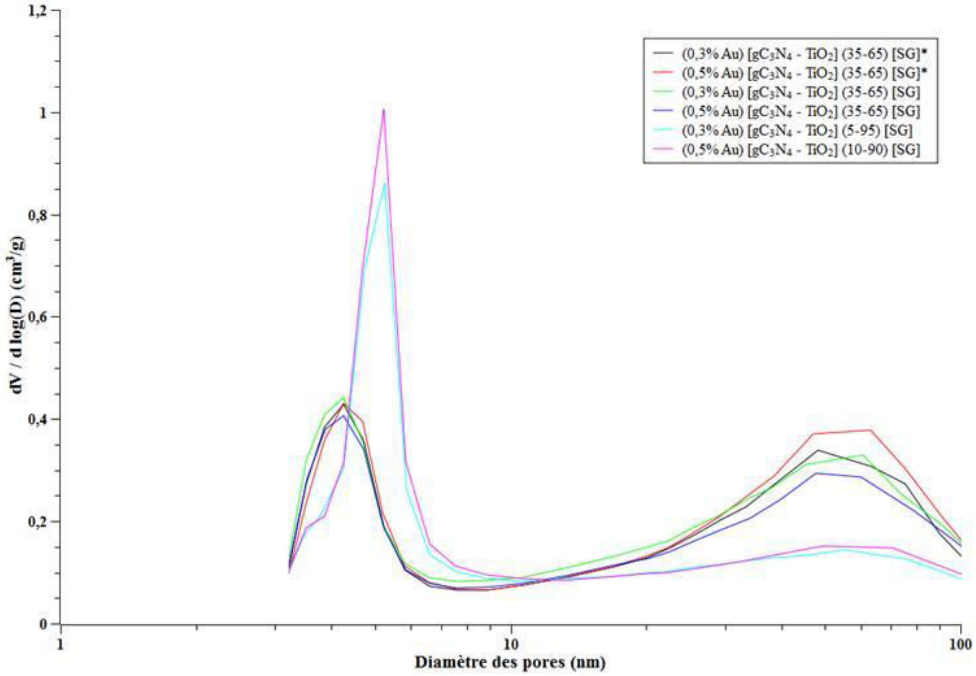

Figure B.42 : Distribution poreuse des composites 5: (wt.% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] en fonction du ratio [gC_3N_4 – TiO_2] et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%

Les mesures d'absorption UV-Visible confirment une distribution très disperse en taille pour les Au NPs, le maximum d'absorbance se situant aux alentours de 565 nm, mais avec un signal beaucoup plus large et aplati en comparaison au signal obtenu pour les Au NPs déposées par la méthode de réduction chimique (**Figure B.43**). Cette observation peut-être le résultat d'une distribution très large de la taille des Au NPs. Les contributions des trois constituants TiO_2, gC_3N_4 et Au NPs sont clairement visibles et différentiables avec des zones de recouvrement pour les deux derniers composés.

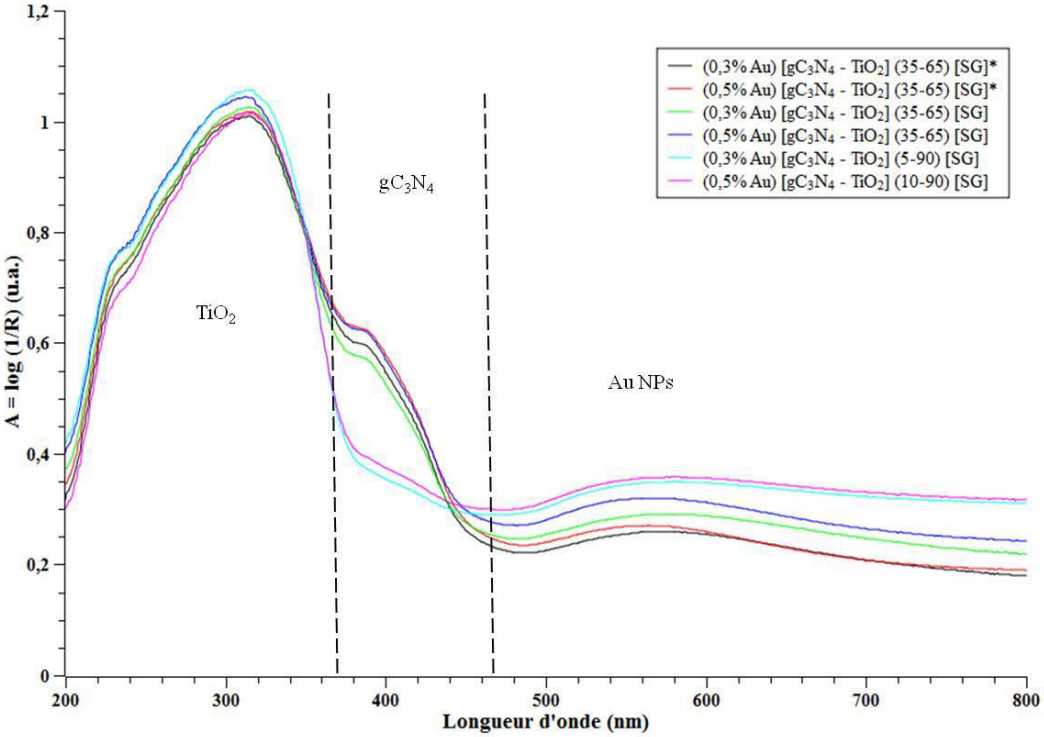

Figure B.43 : Mesures d'absorption UV-Visibles des composites 5: (wt.% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] en fonction du ratio [gC_3N_4 – TiO_2] et de la charge en Au

Les images en microscopie électronique en transmission (**Figure B.44**) mettent également en évidence la présence des trois constituants du composite. Le deuxième constat que l'on peut faire est au niveau des Au NPs ; contrairement à la méthode de dépôt par réduction chimique sur les composites qui permet d'obtenir et de déposer des nanoparticules sphériques monodisperses, la méthode de dépôt par « Solid-Grinding » conduit à la formation d'Au NPs de formes variées (sphères, carrés, oblongues) avec une distribution en taille plus large. La taille des Au NPs varie de 20 à plus de 50 nm pour les particules sphériques.

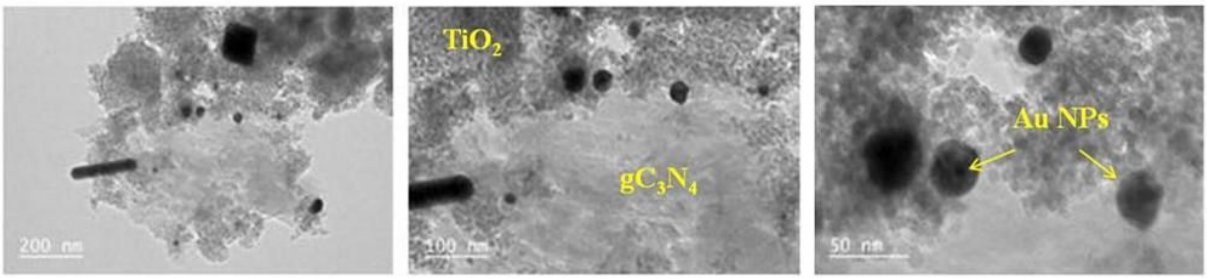

Figure B.44 : Images TEM du composite 5 : (0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] [SG]

I.4.5 Tableau récapitulatif

Les tableaux B.18 (a ; d) présentent l'ensemble des matériaux et composites avec leur nomenclature qui seront testés pour la réaction de production d'H_2 par photocatalyse sous illumination solaire et sous illumination visible.

Matériaux de référence :

gC_3N_4	TiO_2 « Sol-Gel » Réduction Chimique	TiO_2 « Sol-Gel » « Solid-Grinding »
0,1% Au / gC_3N_4 (0,081%)	0,1% Au / TiO_2 (0,093%)	0,1% Au / TiO_2 [400]
0,3% Au / gC_3N_4 (0,27%)	0,3% Au / TiO_2 (0,28%)	0,3% Au / TiO_2 [400] (0,28%)
0,5% Au / gC_3N_4 (0,43%)	0,5% Au / TiO_2 (0,49%)	0,5% Au / TiO_2 [400] (0,46%)
1% Au / gC_3N_4 (0,86%)	1% Au / TiO_2 (0,92%)	1% Au / TiO_2 [400] (0,92%)
2% Au / gC_3N_4 (1,64%)	2% Au / TiO_2 (1,75%)	2% Au / TiO_2 [400]
5% Au / gC_3N_4	5% Au / TiO_2	5% Au / TiO_2 [400]

Tableau B.18a : Présentation et nomenclature de tous les matériaux références Au/gC_3N_4, Au/TiO_2 et Au/TiO_2 [SG] synthétisés

Approche A :

Composite 1: (wt.% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (ratio gC_3N_4-TiO_2)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (3-97)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (10-90)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (25-75)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (35-65)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (50-50)
(0,3% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (65-35)
(0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (3-97) (0,39%)
(0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) (0,46%)
(0,5% Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (10-90)

Composite 2: (wt.% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (ratio TiO_2-gC_3N_4)
(0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (99-1)
(0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (97-3)
(0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)
(0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (90-10)
(0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (99-1) (0,46%)
(0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (97-3) (0,45%)
(0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95- 5) (0,46%)
(0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (90-10)
(0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (85-15)

Tableau B.18b : Présentation et nomenclature de tous les composites 1 : Au / [gC_3N_4 – TiO_2] et composites 2 : Au / [TiO_2 – gC_3N_4] synthétisés selon l'approche (A)

Les teneurs massiques en gC_3N_4 pour les composites 2 et les composites 4 ont été déterminées à partir des rendements de synthèses (calcul détaillé dans la partie I.4.2). Les teneurs réelle en Au sont indiquées entre parenthèses.

Approche B :

Composite 3: [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (ratio Au/gC_3N_4 – TiO_2) (wt.% Au)
[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)
[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,5% Au)
[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (35-65) (0,3% Au)
[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (50-50) (0,5% Au)
[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (50-50) (1% Au)

Composite 4: [(Au/TiO_2) – TiO_2] (ratio Au/TiO_2 – gC_3N_4) (wt.% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (97-3) (0,3% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (90-10) (0,3% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (97-3) (0,5% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,5% Au)
[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (90-10) (0,5% Au)

Tableau B.18c : Présentation et nomenclature de tous les composites 3 : Au / [gC_3N_4 – TiO_2] et des composites 4 : Au / [TiO_2 – gC_3N_4] synthétisés selon l'approche (B)

Approche C :

Composite 5: [(wt.% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (ratio TiO_2 – gC_3N_4) [SG]
[(0,3% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (5-95) [SG]
[(0,3% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (10-90) [SG]
[(0,5% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (5-95) [SG]
[(0,5% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (10-90) [SG]
[(0,3% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (65-35) [SG]
[(0,5% Au) / TiO_2 – gC_3N_4] (65-35) [SG]

Tableau B.18 d : Présentation et nomenclature de tous les composites Au /[gC_3N_4 – TiO_2] [SG] synthétisés selon l'approche (C)

I.5 Résumé

Le **TiO_2** est synthétisé via un procédé « Sol-Gel » suivi d'une calcination sous air à 400°C. Les analyses DRX mettent en évidence que le matériau présente uniquement la phase anatase. Le TiO_2 « Sol-Gel » présente une structure mésoporeuse avec une taille moyenne de pores de 8 nm et une surface spécifique de 150 m²/g ainsi qu'un *band gap* de 3,07 eV.

L'optimisation des conditions de synthèse de **gC_3N_4** a conduit à une synthèse via une polycondensation thermique d'un mélange équimolaire de mélamine (m = 2g) et de dicyandiamide (m = 1,332g). Le mélange de précurseur est introduit dans un creuset en alumine muni de son couvercle, le tout porté à 550°C pendant 3h avec une montée en température de 5°C/min. Le matériau obtenu présente une structure graphitique avec une surface spécifique de 19 m²/g et un *band gap* de 2,61 eV.

Concernant la synthèse et le dépôt des **Au NPs**, deux approches ont été étudiées et optimisées en termes de rendement de dépôt :

Dans la méthode de **réduction chimique**, c'est le sel d'or $HAuCl_4$ qui est le précurseur le plus adéquat. Les meilleurs rendements de dépôt sont obtenus avec T_0 = 30min ; T_1 = 60min et T_2 = 120min. Dans la méthode de **« Solid-Grinding »**, c'est le complexe d'or $AuPPh_3Cl$ qui est le plus adapté et une température minimum de 400°C est nécessaire pour réduire entièrement le complexe d'or et obtenir les meilleurs rendements.

Pour les composites Au / TiO_2 / gC_3N_4, trois approches ont été mises en œuvre :

Approche (A) : (wt.% Au) / [SC_1 – SC_2] (ratio SC_1 – SC_2) : La synthèse des composites est réalisée en deux étapes. Dans ce cas, la première étape consiste en la synthèse de l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. Le semi-conducteur SC_1, déjà synthétisé, est ajouté lors de la synthèse du deuxième semi-conducteur SC_2 (avec différents ratios massiques). Dans une seconde étape, les nanoparticules d'Au sont déposées sur le composite (SC_1 – SC_2). **Les familles de composites 1 et 2 ont été réalisées selon cette approche.**

Approche (B) : [(Au / SC_1) – SC_2] (ratio Au/SC_1 – SC_2) (wt.% Au) : Dans ce cas là, les Au NPs sont, dans un premier temps, déposées sur le premier semi-conducteur SC_1 et dans un second temps, ce matériau Au/SC_1 est ajouté dans la synthèse du deuxième semi-conducteur SC_2 (avec différents ratios massiques), menant à différentes charges finales en or (wt.% Au_F) sur l'ensemble du composite. **Les familles de composites 3 et 4 ont été réalisées selon cette approche.** Selon les approches **(A)** et **(B)**, le dépôt d'Au NPs est réalisé par la méthode de réduction chimique préalablement optimisée, à partir du précurseur $HAuCl_4$ (cf I.3.3 Partie B).

Approche (C) : [(wt.%Au) / SC_1 – SC_2] (ratio SC_1 – SC_2) [SG] : Pour cette dernière approche, les composites sont synthétisés par la méthode du « Solid-Grinding ». Dans un premier temps, les deux semi-conducteurs sont broyés dans un mortier en présence du précurseur d'or $AuPPh_3Cl$ (cf Partie B, I.3.4 pour l'optimisation du dépôt par « Solid-Grinding ») et dans un second temps, un traitement thermique permet de réduire le précurseur d'or sur le composite [SC_1 – SC_2] [SG]. **Cette approche a permis l'élaboration de la famille de composites 5.**

Dans la dernière partie D de cette thèse, nous essaierons d'établir une corrélation détaillée entre les différents résultats de caractérisations obtenus dans cette partie et les propriétés photocatalytiques qui seront décrites dans la partie C suivante.

Partie C : Résultats Photocatalytiques

Introduction

La partie C se concentre sur l'étude de l'activité photocatalytique des systèmes de référence Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 et des différentes familles de composites synthétisées et caractérisées dans la partie B, pour la production d'hydrogène par photocatalyse sous irradiations solaire et visible artificielles.

Dans **un premier chapitre**, une étude a été réalisée sous irradiation solaire afin de déterminer les conditions réactionnelles optimales, à savoir, la masse de catalyseur, la vitesse d'agitation, le flux de gaz vecteur ainsi que la température du milieu réactionnel.

Le second chapitre est consacré à l'étude photocatalytique de l'activité des composés de référence Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 sous irradiation solaire avec MeOH comme agent sacrificiel. Une étude approfondie a été menée sur ces composés de référence afin de déterminer le procédé optimal de dépôt des nanoparticules d'Au conduisant aux meilleures performances. Deux approches ont été entreprises et comparées : la réduction chimique et le « Solid-Grinding ». Puis l'étude s'est focalisée sur la teneur optimale en Au sur les catalyseurs Au/TiO_2 « Sol-Gel » et les catalyseurs Au/gC_3N_4. Les approches les plus concluantes ont ensuite été transférées aux matériaux composites Au / gC_3N_4 / TiO_2.

Le troisième chapitre se focalise sur les tests photocatalytiques de l'ensemble des cinq familles de composites Au / gC_3N_4 / TiO_2 synthétisés, sous illuminations solaire et visible artificielles. A cet effet, deux agents sacrificiels ont été utilisés comme le méthanol (MeOH) et la triéthanolamine (TEOA ; $C_6H_{15}NO_3$), tous les deux donneurs d'électrons, permettant de suivre uniquement l'évolution de la production d'hydrogène (HER).

Pour finir, les rendements quantiques globaux et efficaces ont été calculés permettant de comparer directement l'activité photocatalytique intrinsèque des composites et photocatalyseurs de référence sous illuminations solaire et visible.

Chapitre I : Définitions et optimisation des conditions de tests

I.1 Montage expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques

L'ensemble des catalyseurs a été testé en utilisant le même dispositif expérimental et dans les mêmes conditions d'analyse sous illuminations solaire ou visible artificielles.

Dans un premier temps, le photocatalyseur est dispersé dans un réacteur en quartz contenant 1L d'eau ultra-pure (pH = 5,8) sous agitation mécanique continu afin d'homogénéiser le milieu réactionnel et d'empêcher que le catalyseur pulvérulent ne sédimente. Les tests sont réalisés sous pression atmosphérique et le système de recirculation d'eau dans le tube double paroi contenant la lampe permet de maintenir la température constante tout au long de la manipulation grâce à un système de refroidissement. L'ensemble du dispositif est sous flux continu d'azote, afin d'évacuer les gaz produits lors de la réaction et directement relié à une µGC pour l'analyse des gaz *on-line* (**Figure C.1**). Généralement un test photocatalytique standard dure 5 heures.

Avant de démarrer l'illumination, le système est purgé (pendant 30 min) grâce à un flux d'azote (Alphagaz 2, SMARTOP) afin d'éliminer l'oxygène résiduel contenu dans le réacteur. C'est une étape importante, car l'oxygène fait partie des produits formés lors de la réaction, ainsi une présence d'oxygène résiduel trop importante risquerait d'interférer avec la production et la mesure d'H_2 issu du test photocatalytique. Typiquement, une purge sous azote d'une demi-heure à 500 cc/min est suffisante pour éliminer l'oxygène résiduel.

Après la purge, la lampe est allumée et durant l'analyse un agent sacrificiel donneur d'électrons est rajouté afin de suivre l'évolution de la production d'hydrogène. En effet, en fonction de l'agent sacrificiel utilisé, donneur ou accepteur d'électrons, on peut limiter l'une ou l'autre des deux demi-réactions mises en jeu lors de la photo-dissociation de l'eau. Dans notre étude, nous avons choisi le méthanol (MeOH) (avec des ajouts de 0,1 à 1 vol. %) et la triéthanolamine (TEOA) (1 vol. %) pour suivre exclusivement l'évolution d'H_2.

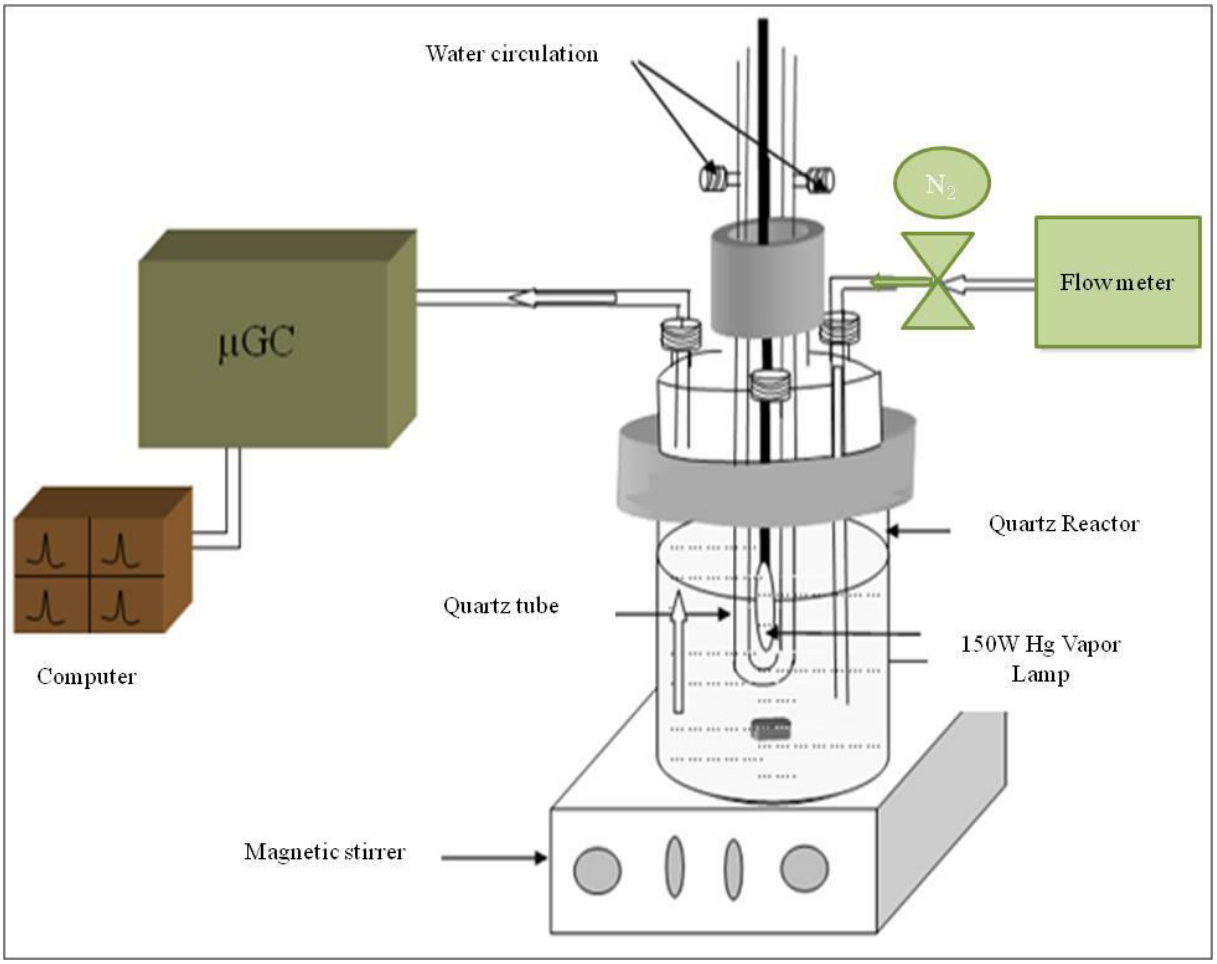

Figure C.1 : Dispositif expérimental pour la réaction de production d'H_2 par photocatalyse et la mesure des gaz produits

Le montage expérimental comprend :

- Le réacteur en quartz (contient le photocatalyseur en suspension plus l'agent sacrificiel)
- Le tube en quartz double parois (contient la lampe). Lorsque les tests sont réalisés sous illumination visible, un colorant spécifique (la Nigrosin) est introduit dans le système de refroidissement.
- La lampe de 150W CERAMIC Metal-halid (simule le spectre solaire, **Figure C.2**)
- L'agitateur magnétique (permet l'homogénéité du milieu réactionnel)
- Le débitmètre (permet de contrôler le flux d'azote)
- La µGC relié à l'ordinateur pour l'analyse *on-line* des gaz produits

Le laboratoire dispose d'une µGC R-3000 (SRA Instrument) pilotée par le logiciel Soprane. La µGC dispose de trois voies indépendantes. La première est munie d'une colonne « Molsieve » et d'un capteur TCD et est alimentée par de l'argon (Ar), permettant de suivre l'évolution de la production d'H_2. La deuxième voie dispose également d'une colonne « Molsieve » » et d'un capteur TCD mais est alimentée par de l'Hélium (He) comme gaz vecteur et permet de suivre l'évolution d'O_2. La dernière voie est munie d'une colonne PlotQ et d'un capteur TCD, alimentée par de l'He et permet de suivre l'évolution de la production de CO_2 ou autres composés organiques relativement légers.

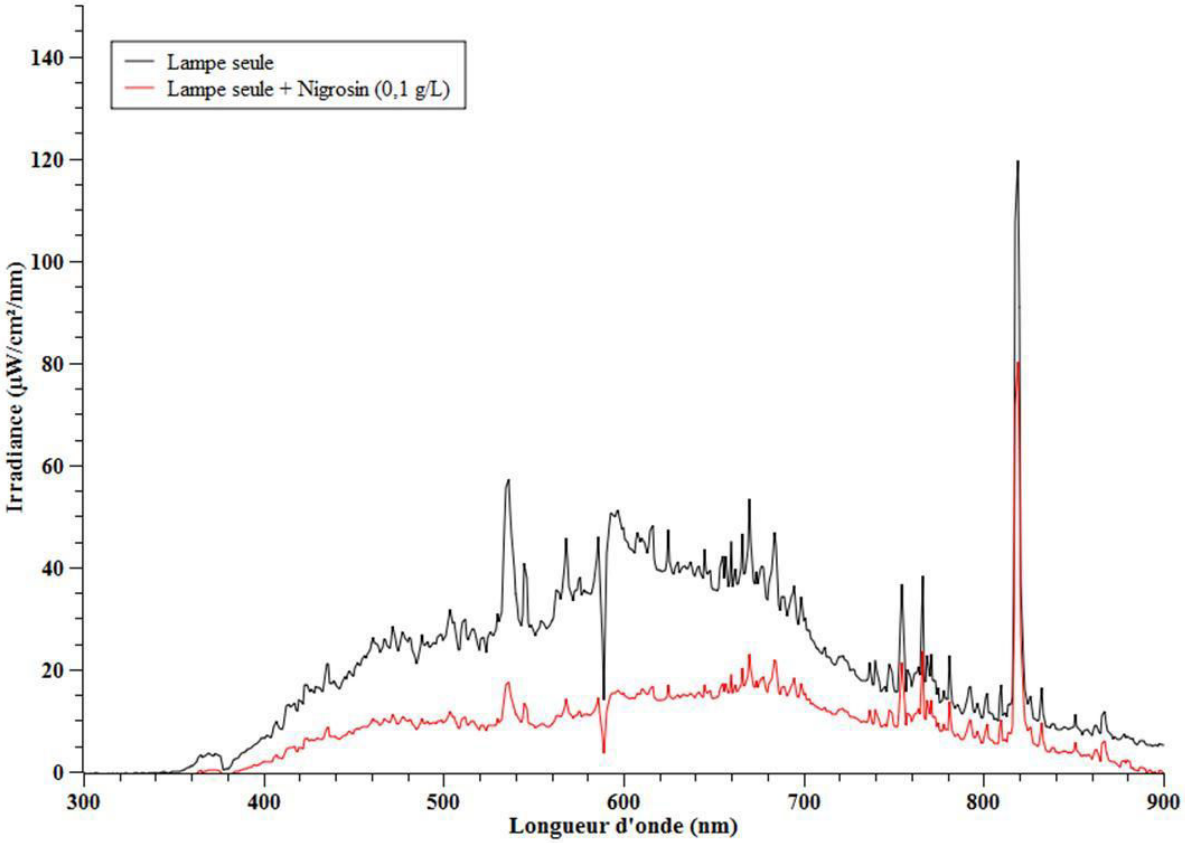

Figure C.2 : Spectre d'émission de la lampe 150W CERAMIC Metal-halid

Pour les tests réalisés sous irradiation visible (λ > 400 nm), de la Nigrosin (Acid Black 2, > 99,99%, Sigma Aldrich) a été rajoutée dans l'enveloppe double parois. Une étude de l'influence de la concentration en Nigrosin sur le spectre d'émission a permis de déterminer une concentration optimale de 0,1 g/L. Cette valeur correspond à un bon compromis entre l'élimination de presque toute la contribution des rayonnements UV (λ < 400 nm) et le maintien d'un flux photonique raisonnable (Figure C.2). Ainsi, les puissances lumineuses émises sont de **12,5 mW/cm²** (1,06 % d'UV) et **5 mW/cm²** (0,14% UV) respectivement sous illumination solaire et visible.

I.2 Optimisation de la procédure de tests photocatalytiques

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'optimisation de la procédure de tests afin de s'assurer de travailler en régime chimique (pas de limitation diffusionnelle, ni de limitation de flux de photons) et d'avoir la vitesse de production en hydrogène (H_2) la plus importante dans nos conditions expérimentales détaillées précédemment. Une étude a été réalisée sur l'impact de la masse de catalyseur en suspension au sein du réacteur ainsi que sur l'impact de l'agitation et de la température pour déterminer les conditions expérimentales optimales pour l'ensemble des tests. Ces tests préliminaires ont été effectués avec un catalyseur référence : **0,5wt.% Au/TiO_2 P25 « Evonik ® »** sous irradiation solaire artificielle en utilisant 1% vol. (soit 10 mL) de méthanol comme agent sacrificiel. La synthèse de ce matériau est présentée dans l'annexe 2.

I.2.1 Détermination de la vitesse de production d'H_2 à l'état stationnaire

La vitesse de production d'hydrogène ($\mu mol.h^{-1}$) est déterminée à l'état stationnaire. En effet, lorsque l'on suit l'évolution de la vitesse de production en fonction du temps, deux phases apparaissent (**Figure C.3**). La première, la phase transitoire où la concentration en H_2 dans le gaz vecteur ne cesse d'augmenter (correspond à la saturation du liquide en H_2, au transfert liquide/gaz, au remplissage de la partie supérieure du réacteur (le ciel) et au transfert des gaz du milieu réactionnel vers le système analytique et éventuellement à une étape d'induction ou de mise en régime du catalyseur), suivie par la phase stationnaire où la vitesse de production d'H_2 est constante pendant la durée du test.

Graphiquement, la vitesse de production d'H_2 est déterminée en moyennant la vitesse de production à l'état stationnaire et l'écart type permet de déterminer l'incertitude sur la mesure. Pour chaque famille de catalyseurs, trois tests de répétabilité ont été réalisés afin de déterminer l'incertitude de mesure définie par l'écart-type à la moyenne des trois mesures. On peut également définir la **vitesse spécifique de production en H_2 ($\mu mol.h^{-}.g_{cata}^{-1}$)** qui correspond à la vitesse de production d'H_2 dans la phase stationnaire ramenée à un gramme de catalyseur.

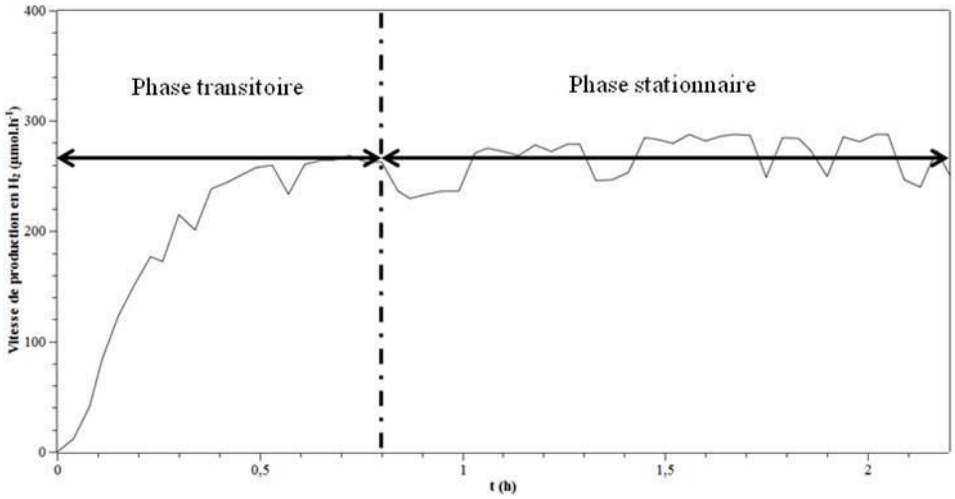

Figure C.3 : Evolution de la vitesse de production d'H_2 en fonction du temps

La vitesse de production d'hydrogène est déterminée par la relation suivante :

$$r\,(H_2) = [H_2] \times d(N) \qquad \text{Eq.27}$$

$r(H_2)$: vitesse de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}$)
$[H_2]$: concentration en H_2 en phase gaz ($\mu mol.L^{-1}$)
d(N) : débit d'azote (100 $cm^3.min^{-1}$ soit $6L.h^{-1}$)

Lors de l'acquisition chromatographique, la concentration en H_2 est donnée en ppm_v, il faut donc convertir cette concentration en $\mu mol.L^{-1}$ suivant l'équation 28 :

$$[H_2]\,(\mu mol.L^{-1}) = \frac{[H_2](ppm_v)}{V_m} \qquad \text{Eq.28}$$

$[H_2]$: concentration en H_2 en phase gaz ($\mu mol.L^{-1}$)
$[H_2]$ (ppm_v) : concentration en H_2 en phase gaz en ppm_v
V_m : Volume molaire = 22,4 $L.mol^{-1}$ correspond au volume occupé par 1 mole de gaz à 0°C et à 1 atm. (**24 $L.mol^{-1}$ à 20°C**)

I.2.2 Masse optimale de catalyseur

Afin d'optimiser la production d'hydrogène, une étude a été réalisée dans le but de déterminer la concentration optimale en catalyseur ($g.L^{-1}$) au sein du milieu réactionnel. La **figure C.4** montre l'évolution de la vitesse de production d'hydrogène ($\mu mol.h^{-1}$) en fonction de la masse de catalyseur au sein du réacteur ainsi que la vitesse spécifique de production d'hydrogène ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$).

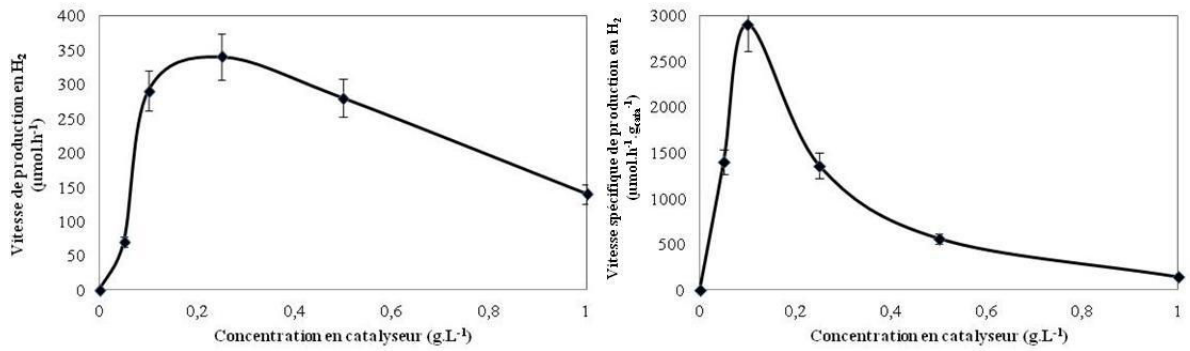

Figure C.4 : Vitesse de production d'H_2 (gauche) et vitesse spécifique de production (droite) en fonction de la concentration en catalyseur (Catalyseur : 0,5wt.% Au/TiO_2 P25 ; 1vol. % MeOH ; T = 20°C)

Comme attendu la figure montre que sans catalyseur il n'y a pas de production d'hydrogène. Puis celle-ci augmente de façon considérable lorsque la concentration en catalyseur passe de 0,05 $g.L^{-1}$ à 0,1 $g.L^{-1}$ (avec, pour ce catalyseur, des vitesses de production d'H_2 respectives de 70 $\mu mol.h^{-1}$ et 290 $\mu mol.h^{-1}$) pour atteindre une vitesse de production maximale de 340 $\mu mol.h^{-1}$ avec une concentration en catalyseur de 0,25 $g.L^{-1}$. Une fois le seuil atteint, la vitesse de production en H_2 diminue lorsque la concentration en catalyseur augmente ($r(H_2)$ = 140 $\mu mol.h^{-1}$ pour une concentration de catalyseur de 1 $g.L^{-1}$).

L'évolution de la vitesse spécifique de production en H_2 en $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ en fonction de la concentration en catalyseur montre de meilleures performances photocatalytiques pour les masses de catalyseur relativement faibles. Ces premiers tests ont permis de déterminer une concentration optimale en catalyseur de 0,25 $g.L^{-1}$ en considérant la vitesse spécifique de production d'H_2. La concentration optimale de catalyseur est dépendante du système réactionnel : en augmentant la masse de catalyseur, on observe tout d'abord une augmentation de la vitesse de production d'H_2 (correspondant à une augmentation du nombre de sites actifs de génération de charges et de réaction). Au-delà d'une certaine concentration (0,25 $g.L^{-1}$ dans notre cas), on assiste certainement à un phénomène d'écrantage des particules de TiO_2 qui tend à diminuer la surface irradiée conduisant à une diminution de la vitesse de production d'H_2.

L'ensemble des tests photocatalytiques sera ainsi réalisé avec **250 mg de catalyseur** au sein du réacteur.

I.2.3 Impact de la vitesse d'agitation

Le deuxième paramètre étudié afin d'optimiser la vitesse de production d'H_2 est la vitesse d'agitation du milieu réactionnel. En effet, la vitesse d'agitation au sein du milieu réactionnel peut être un aspect limitant la réaction. Le test a été réalisé avec 250 mg du catalyseur 0,5wt.% Au/TiO_2 P25. La figure présente la vitesse de production d'H_2 en fonction de la vitesse d'agitation du milieu réactionnel.

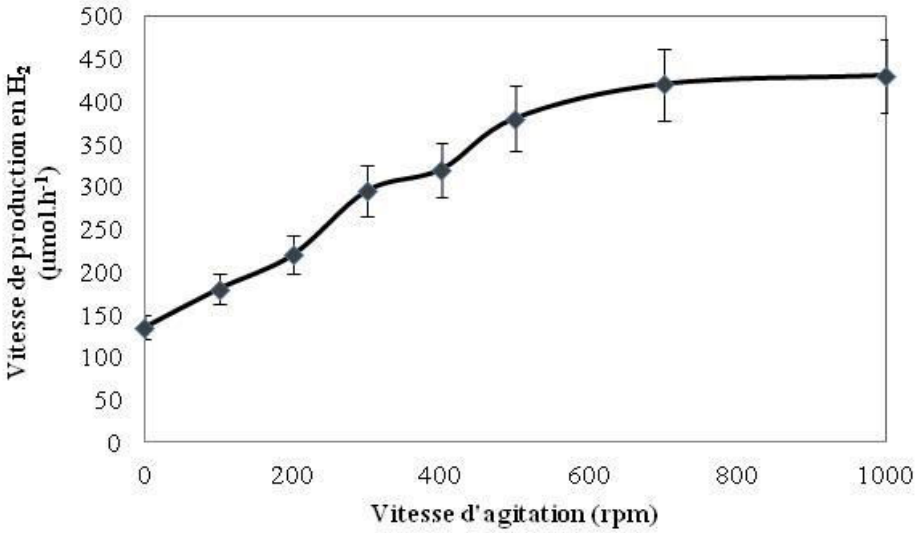

Figure C.5 : Vitesse de production d'hydrogène en fonction de la vitesse d'agitation du milieu réactionnel (Catalyseur : 0,5wt.% Au/TiO_2 P25 ; 250mg ; 1vol. % MeOH ; T = 20°C)

La **figure C.5** montre qu'un système dynamique présente une vitesse de production d'H_2 plus importante qu'un système statique (rpm = 0). La vitesse de production d'H_2 augmente lorsque la vitesse d'agitation augmente (de 180 ± 18 $\mu mol.h^{-1}$ pour une vitesse d'agitation de 100 rpm jusqu'à 420 ± 42 $\mu mol.h^{-1}$ lorsque la vitesse d'agitation est de 700 rpm). Pour des vitesses d'agitation trop faibles, il y a certainement des « zones mortes » dans le réacteur et le catalyseur sédimente partiellement dans le fond du réacteur. Au-delà de 700 rpm, la vitesse de production en H_2 se stabilise et atteint un plateau (vitesse de production en H_2 = 430 ± 43 $\mu mol.h^{-1}$ pour une vitesse d'agitation du milieu de 1000 rpm).

On peut également considérer que pour des vitesses d'agitation différentes la durée « d'illumination moyenne » ou la « fréquence d'illumination » de chaque particule photocatalytique sera modifiée. Ce paramètre peut représenter un élément clé du processus photocatalytique.

Pour l'ensemble des tests photocatalytiques, l'agitation du milieu réactionnel sera maintenue à **700 rpm**.

I.2.4 Impact de la température

La dernière étape concernant l'optimisation du procédé de test se porte sur l'influence de la température du milieu réactionnel. Le test a également été réalisé avec 250 mg (0,25 g/L) de catalyseur **0,5wt.% Au/TiO_2 P25** à une vitesse d'agitation de 700 rpm. Les vitesses spécifiques moyennes de production d'H_2 (en phase stationnaire) en fonction de la température sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Le **tableau C.1** montre que plus la température du milieu réactionnel (entre 15 et 30°C) est importante, plus la vitesse de production en H_2 est élevée. La production d'H_2 est activée par la température et est multipliée par 3 lorsqu'on augmente la température de 15°C à 30°C. L'énergie d'activation de la réaction est calculée à partir de la relation d'Arrhénius (annexe 3) et permet de déterminer la constante de vitesse k en fonction de la température. Dans notre cas, l'énergie d'activation E_a est de 55 kJ/mol (13 kcal/mol). Cependant, l'un des objectifs de ces travaux est de produire de l'hydrogène à température ambiante. Pour cela, la température du milieu réactionnel retenue est de **20°C** fixée grâce au contrôle de la température de l'eau de refroidissement circulant dans le tube en quartz double parois.

Température (°C)	Vitesse spécifique de production en H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$)	Constante de vitesse k (s^{-1})
15°C (288K)	750 ± 75	$4,44 * 10^{-8}$
20°C (293K)	900 ± 90	$6,58 * 10^{-8}$
25°C (298K)	1300 ± 130	$9,61 * 10^{-8}$
30°C (303K)	2220 ± 220	$1,39 * 10^{-7}$

Tableau C.1 : Récapitulatif des vitesses spécifiques moyennes de production d'H_2 en fonction de la température (Catalyseur : 0,5wt.% Au/TiO_2 P25 ; 250mg ; 1vol. % MeOH ; 700rpm)

Ces premiers tests ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales qui seront utilisées pour la suite des travaux. La vitesse de production en H_2 est déterminée lorsque la phase stationnaire est atteinte. **Pour chaque test, le milieu réactionnel contient 250 mg de catalyseur maintenus à une température de 20°C avec une agitation continue de 700 rpm.**

I.3 Réactions photocatalytiques du méthanol

Etant donné que nous utilisons, dans ce chapitre, le méthanol comme principale molécule modèle donneur d'électrons pour suivre l'évolution de la vitesse de production d'H_2 par photocatalyse, il est important de considérer les principales réactions possibles, c'est-à-dire de déshydrogénation et de photo-reformage du méthanol.

I.3.1 Photo-reformage du méthanol

Comme décrit dans le paragraphe III.2.2 de la partie A, l'ajout de méthanol (MeOH) dans le milieu réactionnel peut directement contribuer à la formation de dihydrogène H_2 via le processus de photo-reformage conduisant, entre autres, à la formation de CO_2 et de H_2. La première étape du processus correspond à la déshydrogénation du méthanol adsorbé à la surface du SC, conduisant à la formation de formaldéhyde et d'hydrogène (Eq. 17). Le formaldéhyde formé va réagir avec l'eau pour former de l'acide formique et de l'hydrogène (Eq. 18). L'acide formique va se dissocier en CO_2 et en H_2 (Eq. 19). La réaction globale est endothermique (Eq. 20) avec une enthalpie $\Delta H = 49$ kJ/mol.

$$CH_3OH_{(l)} + h\upsilon \rightarrow HCHO_{(g)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 64{,}1 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 14}$$

$$HCHO_{(g)} + H_2O_{(l)} + h\upsilon \rightarrow HCOOH_{(l)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 47{,}8 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 15}$$

$$HCOOH_{(l)} + h\upsilon \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = -95{,}8 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Eq. 16}$$

$$\mathbf{CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)} + h\upsilon \rightarrow CO_{2(g)} + 3H_{2(g)} \quad , \Delta G^0 = 16{,}1 \text{ kJ/mol}} \qquad \text{Eq. 17}$$

En absence d'eau dans le milieu réactionnel, c'est la réaction de déshydrogénation du méthanol qui a lieu, cette réaction conduit à la formation d'hydrogène et de formaldéhyde (Eq. 17). En revanche, lorsque de l'eau est présente dans le milieu réactionnel, c'est la réaction de photo-reformage du méthanol conduisant à la formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone qui a lieu (Eq. 18 à 20). Les enthalpies libres de ces réactions étant positives à température ambiante, c'est grâce à l'activation lumineuse du photocatalyseur que ces réactions vont avoir lieu.

I.3.2 Rôle du méthanol

Dans cette étude réalisée avec le catalyseur référence **0,5wt.% Au/TiO$_2$ P25**, nous nous intéressons au rôle que joue le méthanol au sein du milieu réactionnel, à savoir si la réaction de photo-reformage est prépondérante ou, au contraire, si le méthanol va se comporter principalement comme agent sacrificiel. En effet dans ce dernier cas, le méthanol va être oxydé, par les trous photogénérés dans le semi-conducteur, plus rapidement que l'eau. Le MeOH peut également réagir avec l'oxygène produit au cours de l'expérience (photo-oxydation) suivant la réaction (Eq. 29), limitant ainsi la réaction inverse entre l'oxygène et l'hydrogène qui est thermodynamiquement plus favorable.

$$CH_3OH_{(l)} + 3/2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 29}$$

Afin d'essayer de discriminer au mieux les contributions de photo-reformage et de photo-oxydation du MeOH nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution de la vitesse de production d'H_2 en fonction de la concentration en méthanol au sein du réacteur (**Figure C.6**). La vitesse de production d'H_2 augmente lorsque la concentration en MeOH augmente de 0 à 5 mol.L^{-1} (70 µmol.h^{-1} à 550 µmol.h^{-1} pour des concentrations respectives en MeOH de 0,247 mol.L^{-1} (1 vol.%) et 5 mol.L^{-1} (20,2 vol.%)). Au-delà de cette concentration, la vitesse de production d'H_2 évolue plus lentement pour atteindre un plateau, les vitesses de production d'hydrogène obtenues pour des concentrations en MeOH de 12,35 mol.L^{-1} (50 vol. %) et de 24,7 mol.L^{-1} (100 vol. %) sont respectivement de 870 ± 87 µmol.h^{-1} et de 880 ± 88 µmol.h^{-1}.

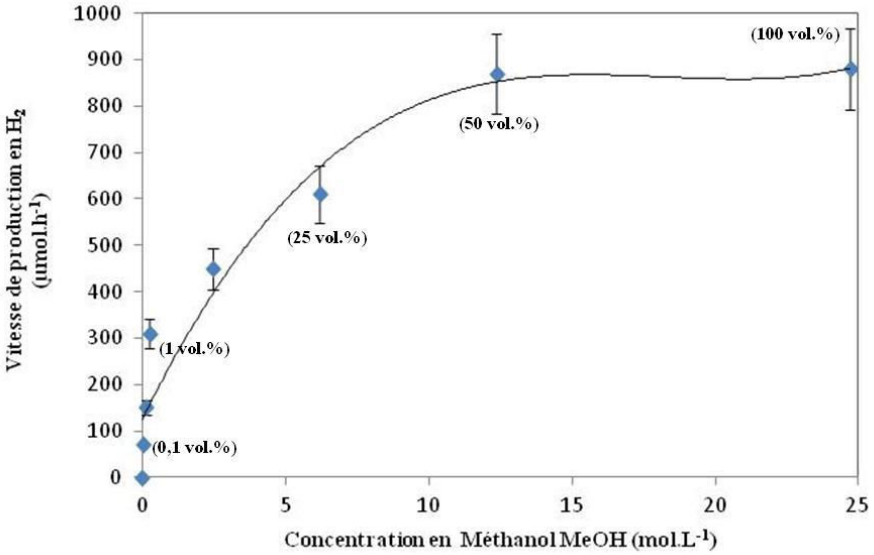

Figure C.6 : Evolution de la vitesse de production d'H_2 en fonction de la concentration en méthanol (Catalyseur : 0,5wt. % Au/TiO_2 P25 ; 250mg ; 700rpm ; T = 20°C)

Dans un second temps, afin de déterminer quel rôle joue le méthanol dans le milieu réactionnel, nous avons étudié l'évolution de la vitesse de production d'H_2 en fonction du temps pour une concentration en MeOH donnée. En effet, en considérant la réaction (Eq. 20) entre le méthanol et l'eau comme totale, pour une quantité donnée de méthanol, on peut en déduire la quantité maximale d'hydrogène pouvant être produite par photo-reformage. La **figure C.7** montre l'évolution de la vitesse de production d'H_2 en fonction du temps pour le catalyseur 0,5wt. % Au/TiO_2 P25 pour une quantité de méthanol introduite dans le réacteur très faible, de 1µL (soit 10^{-4} vol.% ou 100 $ppm_{vol.}$).

$$n_{MeOH} = \frac{V_{MeOH} \times \rho_{MeOH}}{M_{MeOH}}$$

1µL de MeOH correspond à une quantité de matière de 24,7µmol (M_{MeOH} = 32,04 g.mol^{-1} ; ρ = 0,7910 g.cm^{-3}) soit à une quantité d'hydrogène maximale théorique produite de 74,1 µmol en considérant que le méthanol ne participe qu'au photo-reformage. On note que l'ajout volontaire de très faible quantité de méthanol a pour objectif de rester sur des durées de tests n'excédant pas une semaine.

La vitesse moyenne de production en H_2 est, en moyenne sur toute la durée du test, de 21,0 µmol.h^{-1}, soit une production totale d'environ 2 mmol d'H_2 sur 95h de test. Cependant, en ne considérant que la réaction de photo-reformage du méthanol, la quantité maximale d'H_2 produite est égale à 3 fois la quantité de méthanol introduite, soit 74,1 µmol. Ainsi la production d'hydrogène issu exclusivement du photo-reformage, avec une vitesse moyenne de production de 21,0 µmol.h^{-1}, aurait dû s'arrêter au bout de 3,52h (soit 3h et 32min) au lieu de 95h.

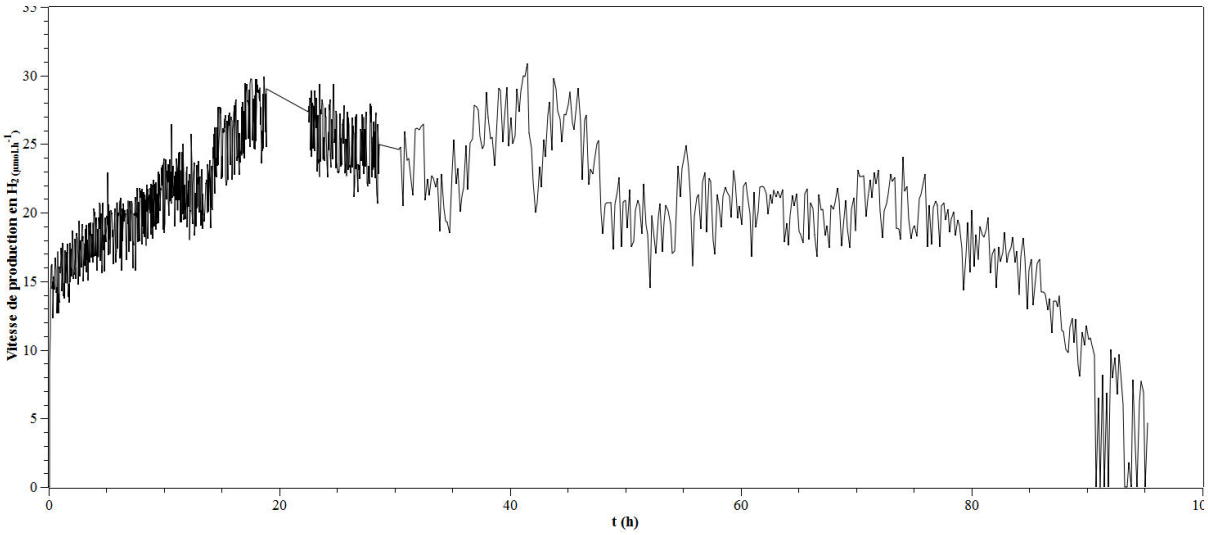

Figure C.7 : Évolution de la vitesse de production en H_2
(Catalyseur : 0,5wt.% Au/TiO_2 P25 ; 250 mg ; MeOH = 1µL ; 700 rpm ; T = 20°C)

Cette expérience démontre que la réaction du photo-reformage, si elle a lieu, n'est pas la seule réaction mise en jeu au sein du réacteur (**Figure C.7**). Nous pouvons aussi affirmer qu'une partie importante de l'H_2 produit provient bien de la photo-dissociation de l'eau et que le méthanol joue bien aussi un rôle d'agent sacrificiel en étant plus rapidement oxydé que l'eau empêchant la formation d'O_2 (ceci explique pourquoi l'oxygène n'est pas détecté par la µGC et pourquoi nous n'observons que la demi-réaction d'évolution d'H_2 lors des analyses).

<u>Remarques :</u> Cas de l'ajout de la triéthanolamine (TEOA) comme agent sacrificiel donneur d'électrons.

En plus de l'utilisation de MeOH comme agent sacrificiel donneur d'électrons, des tests photocatalytiques ont également été entrepris avec la TEOA (1 vol. %). La TEOA contient trois fonctions alcools et peut également subir les différents aspects du photo-reformage tels que décrits précédemment pour le MeOH. De plus, dans ce cas l'H_2 peut également provenir des réactions de décomposition ou d'oxydation de la TEOA qui produisent des H^+ pouvant être réduits en H_2 [41].

Chapitre II : Activités photocatalytiques des composés de référence Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 sous irradiation solaire

Dans ce chapitre, l'étude se focalise dans un premier temps sur la vitesse de production d'H_2 sur les catalyseurs de référence à base de M/TiO_2 P25, M/TiO_2 « Sol-Gel » ainsi que M/gC_3N_4 (M = Pt, Au) avec des dépôts métalliques réalisés par réduction chimique, afin de définir le métal le plus adapté à nos objectifs. Dans un deuxième temps, l'étude se porte sur l'influence de la méthode de dépôt des nanoparticules d'Au (comparaison entre la réduction chimique et le « Solid-Grinding » sur TiO_2 P25) et sur son impact sur l'activité photocatalytique. Pour finir, les tests photocatalytiques sont réalisés sur les matériaux Au/TiO_2 « Sol-Gel » et les matériaux Au/gC_3N_4 afin de déterminer la concentration optimale en or (wt. %). L'ensemble de ces tests est réalisé sous illumination solaire. Au niveau de la quantité d'agent sacrificiel rajouté, nous nous sommes volontairement placés dans des proportions très faibles de méthanol variant entre 1 mL (0,1 vol.%) et 10 mL (1 vol.%), afin de limiter au maximum l'empreinte « carbone » ainsi que l'éventuelle contribution du photo-reformage.

II.1 Tests préliminaires sur les photocatalyseurs de référence M/TiO_2 P25, M/TiO_2 « Sol-Gel » et M/gC_3N_4 (M = Pt, Au)

Comme décrit précédemment dans la partie A, de nombreux travaux portent sur le dépôt de nanoparticules métalliques, notamment de métaux nobles sur supports pour diverses applications. Concernant la réaction de production d'hydrogène à partir de l'eau, les métaux les plus largement employés sont, soit l'or (Au), soit le platine (Pt). Ainsi une première série d'échantillons a été réalisée avec un dépôt métallique de 0,3% en masse sur les différents supports TiO_2 P25, TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4. L'une de nos motivations est également de travailler avec des quantités de métaux nobles les plus faibles possibles. Le dépôt des NPs métalliques est réalisé par réduction chimique dans les conditions de synthèses optimisées (cf partie B, ChI I.3.3). Dans le cas du Pt, le précurseur utilisé est l'acide hexachloroplatinique hydraté, H_2PtCl_6, $5H_2O$. Les synthèses et activités photocatalytiques détaillées des matériaux à base de TiO_2 P25 sont résumées dans l'annexe 2. La **figure C.8** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$) en fonction du support catalytique pour les deux métaux (Pt et Au). Concernant le dépôt de platine, on constate que, quelle que soit la proportion de MeOH rajoutée comme agent sacrificiel (de 0,1 à 1 vol.%), les photocatalyseurs à base de TiO_2 (P25 ou « Sol-Gel) présentent une activité photocatalytique plus importante (2260 ± 226 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ pour Pt/TiO_2 P25 (MeOH = 1 vol.%) et 1860 ± 186 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ pour Pt / TiO_2 « Sol-Gel » (MeOH = 1 vol.%)). La vitesse spécifique de production d'H_2 pour le matériau Pt / gC_3N_4 n'est que de 40 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ (MeOH = 1 vol.%).

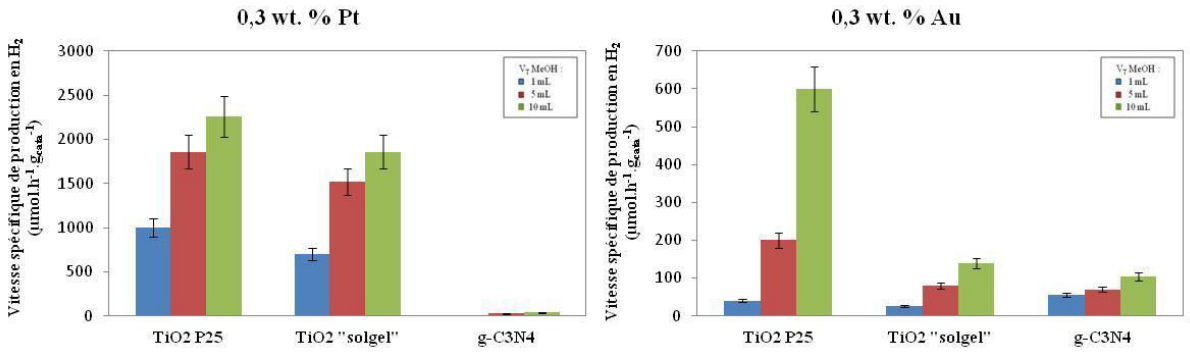

Figure C.8 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$) en fonction du support pour différents métaux nobles : 0,3 wt.% Pt (à gauche) et 0,3% wt.% Au (à droite) (Catalyseur : 250 mg ; 700 rpm ; T = 20°C)

Concernant les composés décorés de nanoparticules d'Au, ceux-ci présentent tous une activité photocatalytique supérieure à 100 µmol.h^{-1}.g$_{cata}^{-1}$ avec 1 vol. % de MeOH au sein du milieu réactionnel. En revanche, pour les matériaux à base de TiO_2 (P25 ou « Sol-Gel ») la vitesse spécifique de production d'H_2 est divisée respectivement par 5 (P25) et par 10 (« Sol-Gel ») lorsque les supports sont décorés de nanoparticules d'Au, comparée à ceux décorés de nanoparticules de platine. Cependant, on observe le phénomène inverse pour le composé à base de gC_3N_4, pour lequel la vitesse spécifique de production en H_2 est multipliée par 2,5 (40 ± 4 µmol.h^{-1}.g$_{cata}^{-1}$ pour le matériau Pt/gC_3N_4 contre 100 ± 10 µmol.h^{-1}.g$_{cata}^{-1}$ pour le composite Au/gC_3N_4). On peut également noter que la dépendance la plus marquée par rapport à la quantité de MeOH ajoutée est observée sur le catalyseur 0,3 wt.% Au/TiO_2 P25. En effet, la vitesse de production en H_2 est multipliée par 15 lorsqu'on passe de 1 mL à 10 mL de méthanol, ce qui laisse supposer une contribution plus importante de la réaction de photo-reformage du méthanol.

La **figure C.9** présente la production cumulée en H_2 (µmol) sur 5h en fonction du temps avec 1 vol.% de MeOH comme agent sacrificiel. Ces résultats confirment bien les tendances relevées pour les vitesses de production d'H_2 en fonction de la nature du métal (Pt ou Au) et du support.

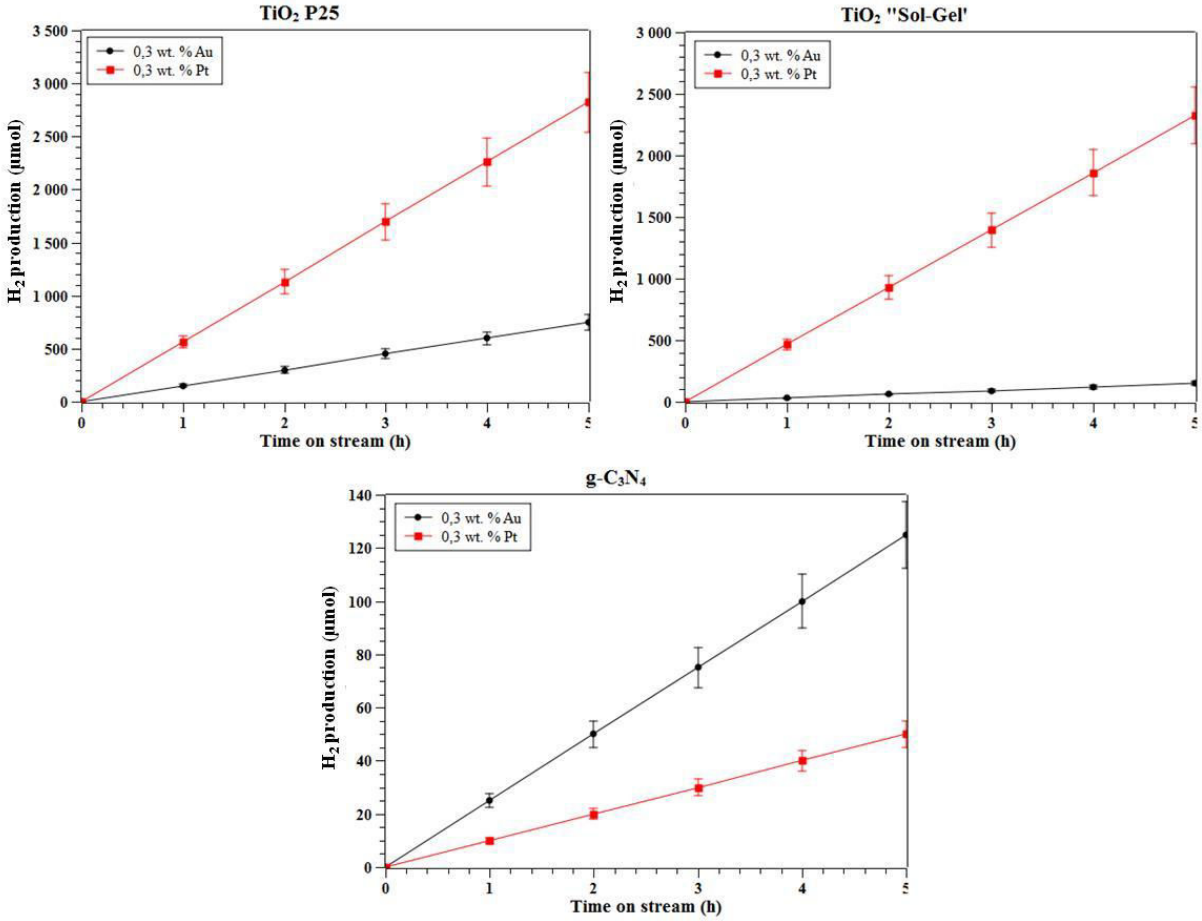

Figure C.9 : Évolution de la production cumulée en H_2 au cours du temps en fonction du support catalytique et de la nature du métal (Catalyseur : 250 mg ; 700 rpm ; T = 20°C) (MeOH : 1vol.%)

Ces différences de comportement en fonction du support catalytique nous laissent penser que le platine est plus adapté à des supports comme le TiO_2 alors que l'Au est plus adapté au support gC_3N_4. Ces différences pourraient s'expliquer par différents phénomènes : (i) La différence de structure électronique aux interfaces Métal/SC. L'interface Pt/TiO_2 peut induire des propriétés électroniques plus favorables à la réaction que l'interface Pt/gC_3N_4 (cf partie A). (ii) Le dépôt de nanoparticules de Pt sur TiO_2 favorise certainement d'avantage la réaction de photo-reformage du méthanol. (iii) Si l'on considère des phénomènes de résonance plasmonique de l'Au, dont le maximum est observé à des longueurs d'onde centrées sur 550 nm, ils sont plus en adéquation avec le domaine d'absorbance de gC_3N_4

L'objectif de ces travaux est de créer un nanocomposite structuré contenant TiO_2 et gC_3N_4 qui soit actif sous illumination solaire, mais aussi et surtout avec une activité intéressante dans le domaine du visible. **Par conséquent, le choix s'est porté sur les nanoparticules d'Au pour la suite des travaux.** En effet, ce métal semble plus adapté au semi-conducteur gC_3N_4 dont l'objectif principal est d'absorber une partie du spectre visible. Nous espérons que les nanoparticules d'Au joueront un rôle multiple, bien évidemment celui de co-catalyseur et de trappes à électrons à la surface du TiO_2 et gC_3N_4, mais également d'induire des effets plasmoniques de surface localisés (SPR) dans la gamme de longueurs d'onde du visible à la surface de gC_3N_4. Un autre aspect intéressant concerne le coût du produit final, les précurseurs d'or utilisés étant moins chers que le précurseur de platine.

II.2 Impact de la méthode de dépôt des Au NPs

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'influence de la méthode de dépôt des Au NPs, soit par « Solid-Grinding » soit par réduction chimique, sur l'activité photocatalytique des composés synthétisés Au/TiO_2 « Sol – Gel » et Au/gC_3N_4. Dans la partie B précédente, ces méthodes de dépôt des Au NPs avaient été optimisées en termes de rendements de dépôt, de propriétés optiques, voire de distributions en tailles des particules. Ici, nous allons appréhender l'impact de certains paramètres expérimentaux impliqués dans les dépôts des Au NPs sur l'activité photocatalytique vis-à-vis de la production d'H_2. Une étude similaire a été menée avec TiO_2 P25 : les synthèses, caractérisations et activités photocatalytiques correspondantes sont résumées dans l'annexe 2.

II.2.1 Par « Solid - Grinding » sur TiO_2 « Sol-Gel »

Dans la partie précédente B (I.3.4.1), il a été observé que le précurseur $AuPPh_3Cl$ conduisait aux meilleurs rendements de dépôt (supérieurs à 90%) et qu'il n'était complètement décomposé que pour des traitements thermiques post-synthèses supérieurs à 250°C. De plus, pour des températures de traitement supérieures à 400°C, nous avions observé une augmentation considérable de la taille moyenne des cristallites de TiO_2 anatase et de la taille des Au NPs ainsi que l'apparition de la phase rutile. Par conséquent, nous avons aussi souhaité étudier plus précisément l'impact de la température de traitement thermique et même de la nature du précurseur d'Au sur les activités photocatalytiques résultantes.

II.2.1.1 Influence de la teneur en Au pour les échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] avec $AuPPh_3Cl$ comme précurseur

Une série de composés Au/TiO_2 « Sol-Gel » avec une charge massique en or de 0,1 à 1% à été synthétisée avec un traitement thermique sous **[Air]** à **200°C** avec **$AuPPh_3Cl$** comme précurseur d'Au. La **figure C.9** présente l'influence de la charge en or des échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200] sur la vitesse spécifique de production d'H_2 en fonction de la quantité de MeOH introduite dans le milieu réactionnel. On peut voir que lorsque la charge en or augmente de 0,1 wt. % à 0,2 wt. %, l'activité photocatalytique du composé est doublée. C'est pratiquement la même tendance lorsque la charge en or augmente jusqu'à 0,5 wt. %. La vitesse spécifique de production en H_2 pour le matériau 0,5 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] est de 470 ± 70 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ en présence de 10 mL de MeOH (1 vol.%). Si l'on compare au support commercial TiO_2 P25, on remarque que l'activité du catalyseur correspondant 0,5 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 P25 [Air] [200°C] (Annexe 2) est légèrement supérieure, atteignant 500 $\mu mol/h/g_{cata}$. Une étude plus détaillée de l'impact de la nature des précurseurs $AuPPh_3Cl$ ou $HAuCl_4$, de la température et de la nature du traitement thermique a été réalisée avec TiO_2 P25 et fait l'objet d'une publication en cours de soumission ainsi que d'une partie de l'annexe 2.

D'un autre côté, il semble que pour la famille de photocatalyseurs à base de TiO_2 « Sol-Gel » et dans nos conditions expérimentales, la charge optimale en or soit de 0,5 wt. %. Lorsque la charge en or augmente à 1 wt. %, il en résulte une baisse d'activité de 60% comparée à l'échantillon 0,5 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C]. Le matériau 1 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] est seulement 40 à 50% plus actif que le composé 0,1 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] avec une charge en or 10 fois plus importante.

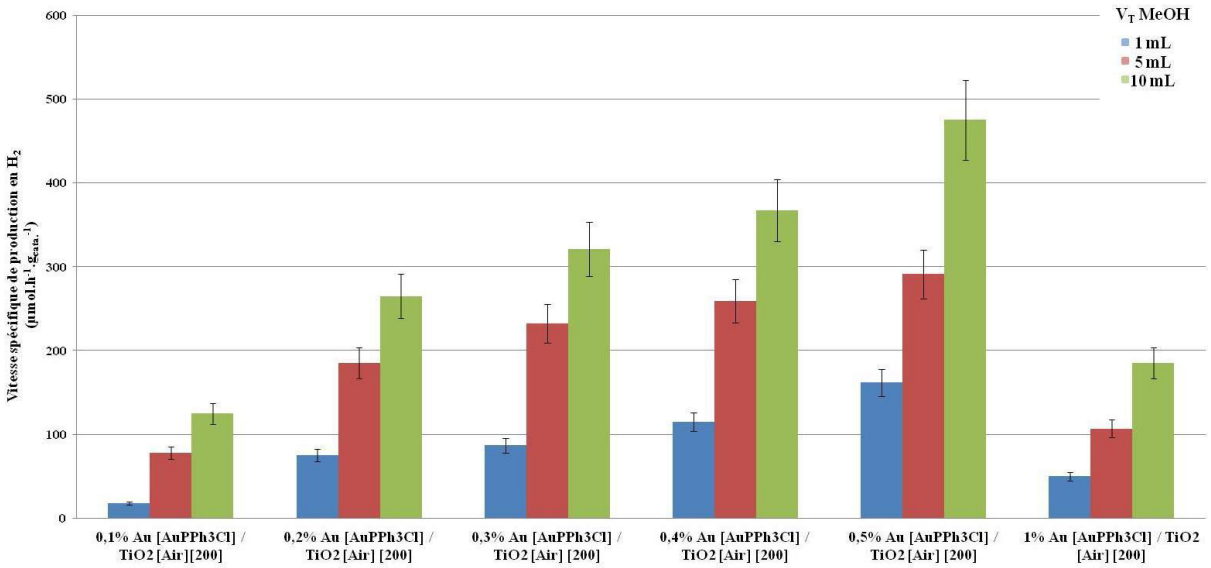

Figure C.9 : Influence de la charge en Au des échantillons Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] sur la vitesse spécifique de production en H_2 en présence de 0,1 ; 0,5 ; et 1 vol % de MeOH

<u>Remarques :</u> Les teneurs en Au indiquées correspondent aux teneurs théoriques visées. Rappelons que dans nos conditions, les rendements de dépôts sont supérieurs à 92% (Partie B, ChI I.3.4.1). Ainsi, pour simplifier l'écriture nous continuerons à n'utiliser que les teneurs théoriques en Au dans la suite de ce travail de thèse.

II.2.1.2 Influence de la température de traitement thermique sous air avec $AuPPh_3Cl$ comme précurseur

Une série d'échantillons a été synthétisée avec une charge en or allant de 0,2 wt. % à 0,5 wt. % et avec une température de calcination variant de 200°C à 600°C. La **figure C.10** présente l'influence de la température de calcination sur les vitesses spécifiques de production d'H_2. Seules les vitesses de production obtenues avec 10 mL de MeOH (1 vol.%) dans le milieu réactionnel sont présentées.

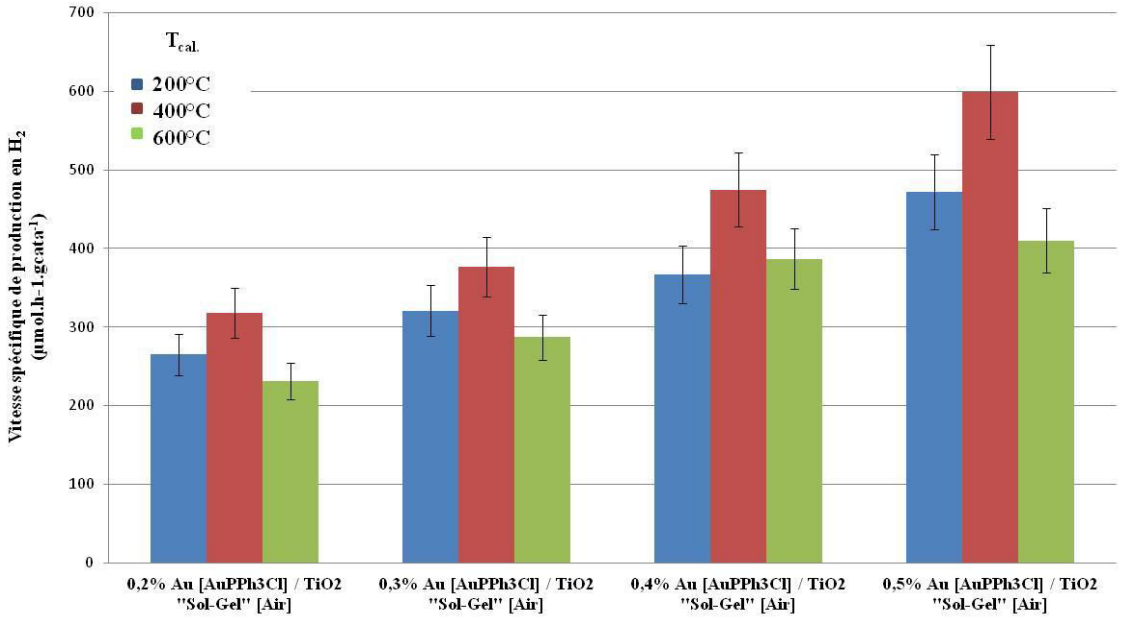

Figure C.10 : Influence de la température de calcination des composites Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] sur les vitesses spécifiques de production en H_2 en présence de 1 vol.% de MeOH

Il apparaît, et ce peu importe la charge en Au, qu'une température de calcination de 400°C conduise à des vitesses spécifiques de production en H_2 plus importantes que pour les échantillons calcinés à 200°C et à 600°C. Notons également que, quelle que soit la température de calcination, le composé 0,5 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] reste le catalyseur le plus actif. Lorsque la température de calcination augmente de 200°C à 400°C, l'activité photocatalytique est augmentée de 25%. En effet, la vitesse spécifique de production en H_2 passe de 470 ± 47 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$, pour 0,5 wt. % Au/$TiO_2$ [Air] [200], à une vitesse spécifique de 600 ± 60 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ pour le catalyseur 0,5 wt. % Au/TiO_2 [Air] [400]. Pour rappel, nous avions déjà mis en évidence dans la partie B (II.3.4) que cette température de traitement sous air était le meilleur compromis entre une dégradation totale du précurseur $AuPPh_3Cl$, une absence de phase rutile et une limitation de l'augmentation de la taille des cristallites de TiO_2 et des Au NPs.

II.2.1.3 Influence de la nature du précurseur d'Au pour les échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C]

Afin de voir l'influence de la nature du précurseur d'or sur les composés synthétisés par « Solid-Grinding », une série de catalyseurs a également été synthétisée avec $HAuCl_4$ (précurseur utilisé lors des synthèses par réduction chimique). Rappelons que dans le cas de la synthèse par « Solid-Grinding », le rendement de dépôt des Au NPs est inférieur lorsqu'on utilise $HAuCl_4$ (≤ 76 %) par rapport à $AuPPh_3Cl$ (> 90 %), et que celui-ci décroît lorsque la charge visée en or augmente (cf Partie B, Tableau B.12).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des catalyseurs Au [$HAuCl_4$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] avec une charge visée en Au de 0,3 wt.% à 0,6 wt.%. Les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour ces échantillons (**Figure C.11**) suivent la même tendance que les vitesses spécifiques obtenues avec les échantillons Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C]. Une charge visée en or de 0,5 wt. % déposée apparaît comme être la charge optimale pour obtenir les meilleures vitesses de productions d'H_2 dans nos conditions réactionnelles. La différence de vitesse de production en H_2 entre les catalyseurs à 0,3 Au wt. % et à 0,5 Au wt. % est moins prononcée que pour les catalyseurs obtenus à partir d'$AuPPh_3Cl$. Augmenter la charge en or à 0,6 wt. % conduit à une diminution de l'activité photocatalytique de 30% pour les échantillons Au [$HAuCl_4$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] (réaction avec 10 mL de MeOH).

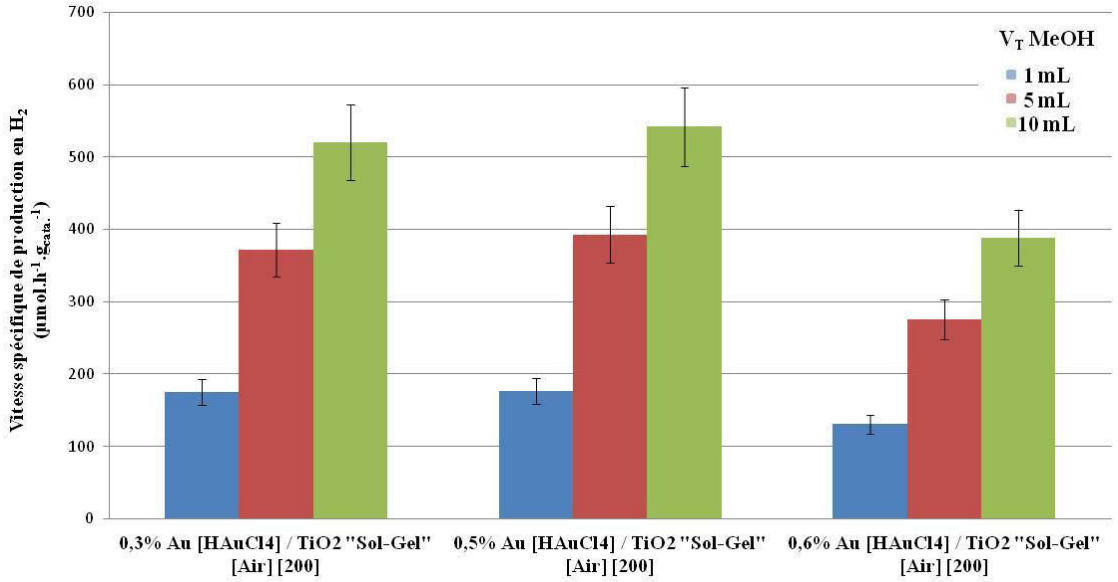

Figure C.11 : Influence de la charge en Au des échantillons 0,5% Au [$HAuCl_4$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200°C] sur la vitesse spécifique de production d'H_2 en présence de 0,1 ; 0,5 ; et 1 vol. % de MeOH

Lorsque l'on compare les vitesses spécifiques de production d'H_2 sur les échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200] en fonction de la nature du précurseur d'Au, on constate que le composé synthétisé à partir du sel d'or $HAuCl_4$ présente une vitesse spécifique de production en H_2 10 % plus élevée que pour l'échantillon synthétisé avec le complexe d'or $AuPPh_3Cl$, pour la même charge visée en or de 0,5 wt.% (**Figure C.12**). Cette différence est non significative puisque l'incertitude sur la mesure photocatalytique est du même ordre de grandeur. Il reste qu'en termes de répétabilité et de rendement de dépôts des Au NPs, le complexe d'or $AuPPh_3Cl$ est plus adapté que $HAuCl_4$ à la méthode du « Solid-Grinding » (Partie B, I.3.4). Par ailleurs, l'activité des matériaux issus du précurseur AuPPh3Cl peut être améliorée en augmentant le degré de décomposition du complexe (**Figure C.10**). **C'est la raison pour laquelle les tests suivants de dépôts des Au NPs sur TiO_2 « Sol – Gel » par « Solid – Grinding » ont été réalisés avec ce précurseur $AuPPh_3Cl$ pour la température de traitement sous air optimale de 400°C.**

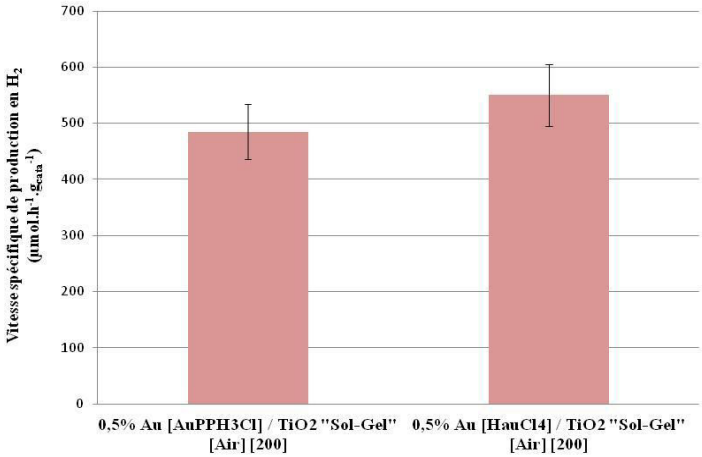

Figure C.12 : Influence de la nature du précurseur d'Au des échantillons Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [200] en présence de 1 vol.% de MeOH

II.2.1.4 Influence de la teneur en or sur TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [400°C] avec $AuPPh_3Cl$ comme précurseur

Pour finir, après avoir optimisé la température du traitement thermique et de la nature du précurseur, une étude plus détaillée a été menée afin d'affiner la teneur en Au et de la corréler avec les performances photocatalytiques.

Pour ce faire, une série d'échantillons a été synthétisée, à partir des paramètres optimaux [**$AuPPh_3Cl$** ; **Air** ; **400°C**], avec une charge en or allant de 0,1 wt.% à 2 wt.%. Les vitesses spécifiques de production d'hydrogène sont présentées sur la **figure C.13**. On confirme que la teneur en Au optimale est de 0,5 wt. % avec une vitesse spécifique de production d'hydrogène de 600 ± 60 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$. La vitesse spécifique est 30% plus faible pour l'échantillon 0,3 wt. % Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [400] et 20% plus faible pour l'échantillon 1 wt. % Au/TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [400].

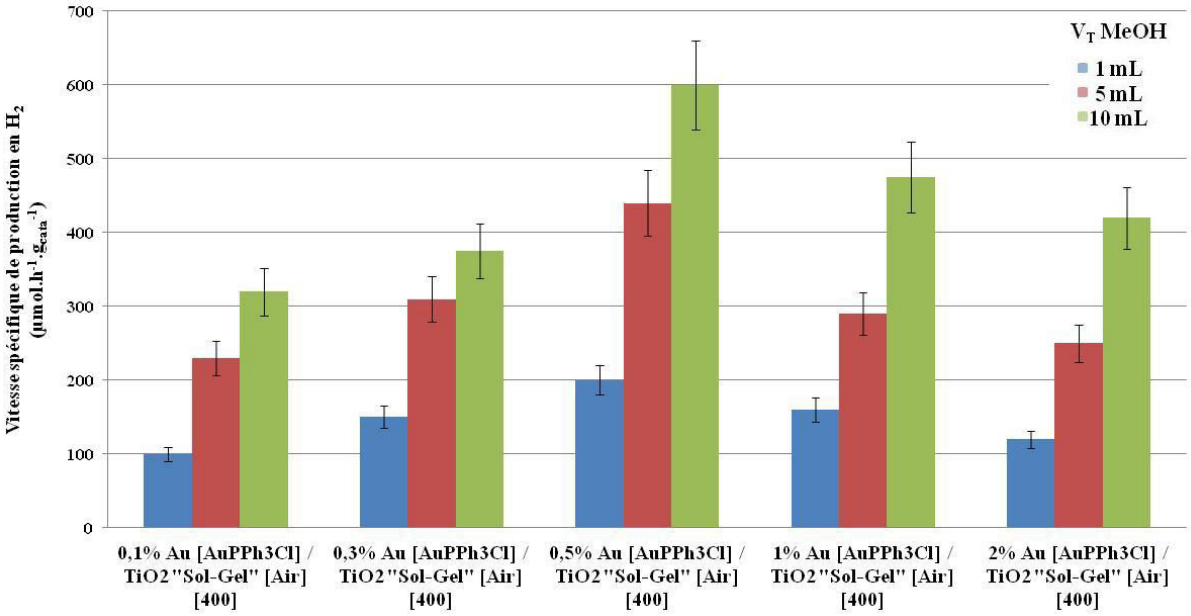

Figure C.13 : Influence de la teneur en Au des échantillons Au [$AuPPh_3Cl$] /TiO_2 « Sol-Gel » [Air] [400°C] sur la vitesse spécifique de production d'H_2 en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 vol.% de MeOH

II.2.1.5 Résumé de l'élaboration de matériaux Au/TiO_2 « Sol – Gel » par « Solid-Grinding »

Cette étude a montré que les matériaux synthétisés par l'approche du « Solid-Grinding » présentaient une activité photocatalytique intéressante. De plus, avec cette méthode de dépôt des nanoparticules d'Au, le complexe d'or $AuPPh_3Cl$ est plus adéquat que le sel précurseur d'Au $HAuCl_4$, en termes d'activité photocatalytique, de répétabilité de la synthèse, du rendement de dépôt des Au NPs et de la stabilité du rendement de dépôt en fonction de la charge en Au visée. Pour finir, une température de calcination finale de 400°C est optimale pour dégrader le précurseur $AuPPh_3Cl$, réduire Au^I en Au métallique, limiter la croissance de la taille des cristallites de TiO_2 et d'Au, éviter la formation de la phase rutile du TiO_2 et pour obtenir la meilleure activité photocatalytique pour la réaction de production d'H_2 à partir de l'eau en présence de 10 mL de MeOH (**Figure C.14**).

En résumé, le photocatalyseur 0,5 wt. % Au [$AuPPh_3Cl$] / TiO_2 « Sol-Gel » [Air][400°C] est le matériau qui présente la meilleure vitesse spécifique de production en H_2 avec une valeur de 600 ± 60 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ en présence de 1 vol.% de MeOH. Ce matériau est plus actif que la référence sur le support commercial TiO_2 P25 préparée par dépôt d'Au par « Solid – Grinding » dont les synthèses et caractérisations sont données en annexe 2.

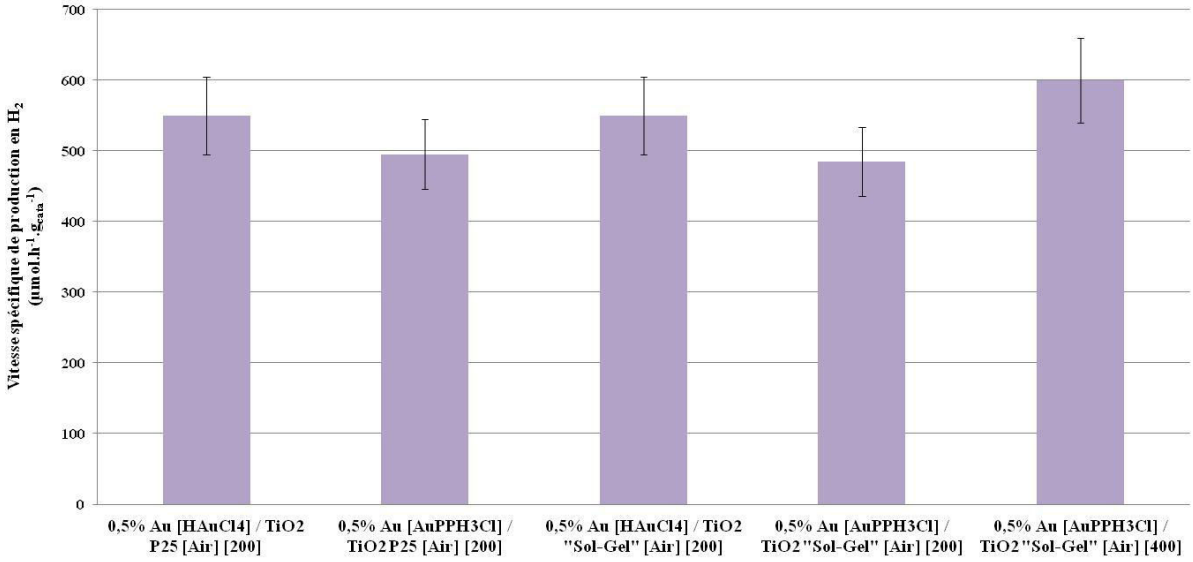

Figure C.14 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 en présence de 1 vol.% de MeOH (Influence du support, du précurseur d'or et de la température de calcination)

II.2.2 Par « Solid – Grinding » sur gC_3N_4

Comme nous l'avions mis en évidence dans la partie II.3.4.2, les études concernant le dépôt de Au NPs sur gC_3N_4 par la méthode du « Solid-Grinding » n'avaient pas été concluantes. En effet, les caractérisations après dépôt montraient une mauvaise répartition des nanoparticules d'or sur gC_3N_4 et les conditions du traitement thermique sous flux abîment la structure graphitique du nitrure de carbone. Il en résulte des vitesses spécifiques de production en H_2 au mieux dix fois plus faibles comparées aux photocatalyseurs Au/gC_3N_4 pour lesquels le dépôt de Au NPs a été obtenus par réduction chimique (cf II.2.2.2). Par conséquent ces résultats ne sont pas détaillés ici.

II.2.3 Par réduction chimique

Les dépôts des Au NPs par réduction chimique sur TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4 ont été mis en œuvre avec les paramètres optimisés dans la partie B (II.3.3.1 et II.3.3.2) en termes de T_0 = 30 min, T_1 = 60 min et T_2 = 120 min et en utilisant $HAuCl_4$ comme précurseur. Pour mémoire, dans ces conditions optimales, le rendement de dépôt sur TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4 sont respectivement d'environ 96% et 87%. Ainsi, selon cette méthode de dépôt et par simplification de l'écriture, nous reporterons uniquement la charge d'Au théorique (très proche des charges réelles). Pour les deux supports TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4, une étude de la teneur en Au sur les propriétés photocatalytiques a été réalisée pour des charges en Au visées allant 0,1 wt.% à 2 wt.%.

II.2.3.1 Influence de la teneur en Au sur TiO_2 « Sol-Gel »

Concernant les photocatalyseurs Au/TiO_2 « Sol-Gel » obtenus par réduction chimique, on constate que, comme pour les échantillons Au/TiO_2 réalisés par « Solid-Grinding », la charge en or optimale est de 0,5 wt. % avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 420 ± 42 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$. Cette vitesse de production est 70% plus importante que pour le composé 0,3 wt. % Au/TiO_2 « Sol-Gel » et 30% plus importante que pour l'échantillon 1 wt. % Au/TiO_2 « Sol-Gel » (**Figure C.15**).

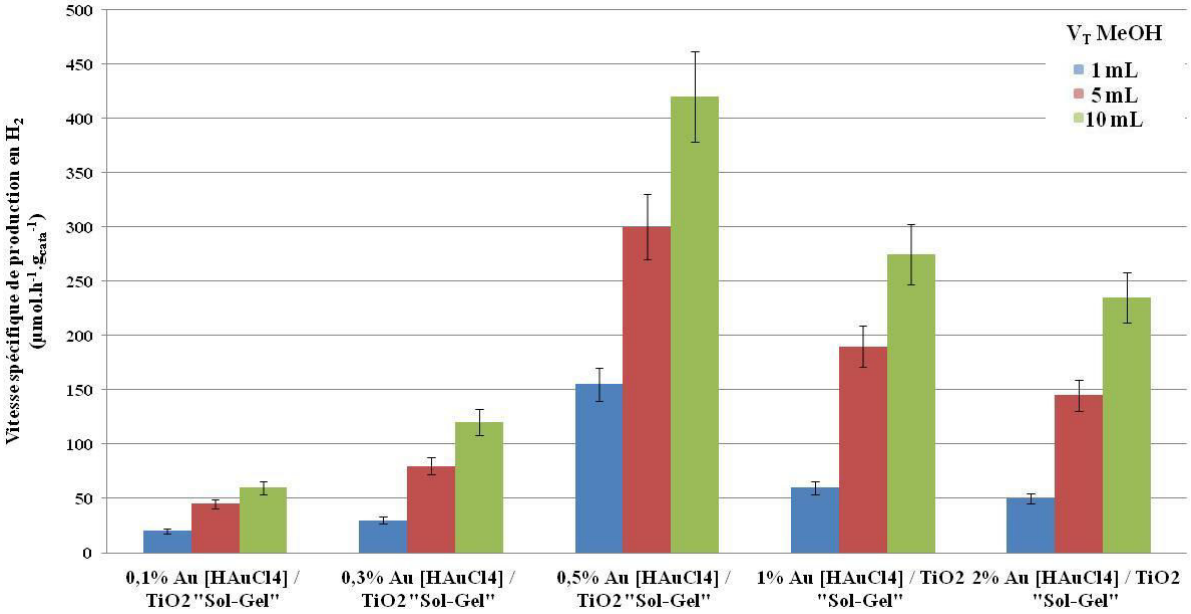

Figure C.15 : Influence de la teneur en Au des échantillons Au [$HAuCl_4$] / TiO_2 « Sol-Gel » sur la vitesse spécifique de production d'H_2 en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 vol.% de MeOH

Ces résultats mettent également en avant que le dépôt de nanoparticules d'Au par la méthode du « Solid-Grinding » semble plus adéquat que le dépôt par réduction chimique pour le support TiO_2 « Sol-Gel » avec une vitesse spécifique de production d'H_2 30% plus élevée (600 ± 60 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ contre 420 ± 42 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$).

II.2.3.2 Influence de la teneur en Au sur gC_3N_4

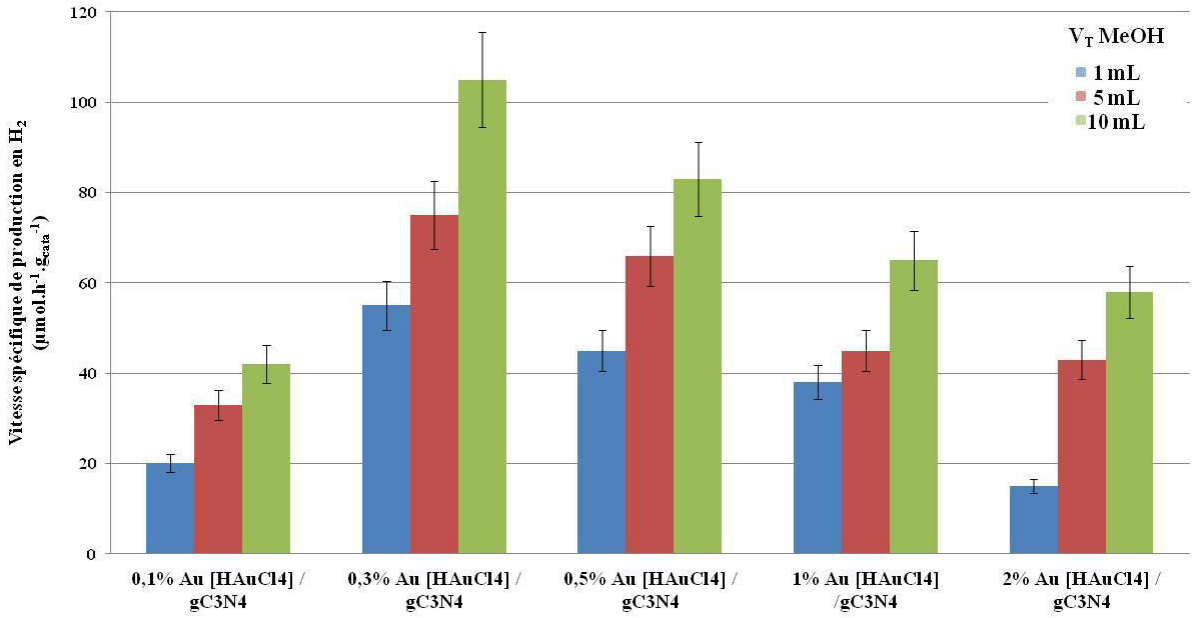

Figure C.16 : Influence de la teneur en Au des échantillons Au [$HAuCl_4$] / g-C_3N_4 sur la vitesse spécifique de production d'H_2 en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 vol.% de MeOH

Concernant les matériaux Au/gC_3N_4 pour lesquels le dépôt des Au NPs a été réalisé par réduction chimique, la charge optimale en Au est de 0,3 wt. % avec une vitesse de production en H_2 de 105 ± 11 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$, vitesse de production respectivement 60% et 20% plus importante que pour des teneurs en Au de 0,1 et 0,5 wt.% (**Figure C.16**).

A ce stade, après optimisation de l'ensemble des paramètres de synthèses pour chaque type de dépôt (par « Solid-Grinding » et réduction chimique), les premiers tests pour la production d'H_2 sous illumination solaire sur les matériaux de référence ont permis de déterminer la charge optimale en Au en fonction du type de support**. La technique de dépôt des Au NPs par « Solid-Grinding » semble plus efficace que par réduction chimique pour le support TiO_2 « Sol-Gel », mais absolument pas adaptée pour gC_3N_4.** Néanmoins, ces deux méthodes de dépôt de nanoparticules d'or seront employées pour la synthèse des composites Au / TiO_2 / gC_3N_4 en mettant d'avantage l'accent sur les dépôts réalisés par réduction chimique. Les composites seront synthétisés avec une charge totale en Au de **0,3 wt.% ou de 0,5 wt.%** qui sont les teneurs optimales relevées respectivement sur gC_3N_4 et TiO_2 « Sol-Gel ».

Chapitre III : Activités photocatalytiques des photocatalyseurs sous irradiations solaire et visible

III.1 Matériaux de référence

Ce paragraphe présente et complète l'activité photocatalytique des matériaux de référence Au/gC_3N_4, Au/TiO_2 P25 et Au/TiO_2 « Sol-Gel » avec une charge en or de 0,3 wt.% et 0,5 wt.% (identifiées précédemment (partie C. ChII. II.2.2) comme les teneurs optimales) sous illuminations solaire et visible, en présence de MeOH et de TEOA comme agents sacrificiels. Pour rappel, les tests photocatalytiques sont toujours réalisés avec 250 mg de catalyseur dans le milieu réactionnel maintenu à une température de 20°C et avec une agitation continue de 700 rpm.

III.1.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire

Dans ce paragraphe, nous rappellerons de manière très synthétique les performances des matériaux de référence retenus sous irradiation solaire et en présence de MeOH. Ces résultats seront ensuite complétés par les expériences additionnelles réalisées en présence de TEOA et sous irradiation visible.

III.1.1.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

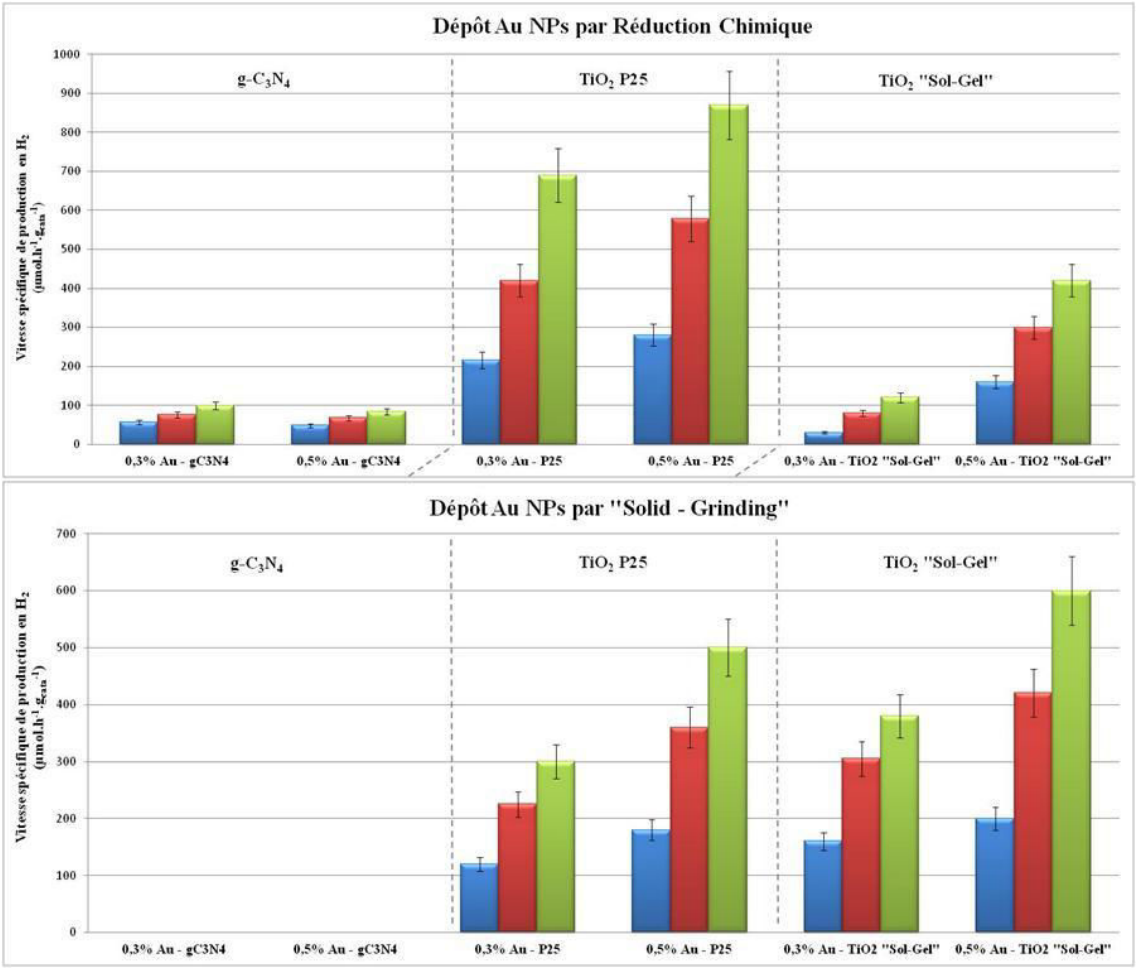

Figure C.17 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$) pour les photocatalyseurs de référence avec une charge en Au de 0,3 et de 0,5 wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination solaire en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 vol.% de MeOH

Les résultats photocatalytiques les plus pertinents obtenus sur les échantillons de référence sont synthétisés dans la **figure C.17** qui présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les photocatalyseurs avec une charge en or de 0,3 et 0,5 wt.% synthétisés par réduction chimique (**haut**) et par « Solid-Grinding » (**bas**). Les résultats relatifs au photocatalyseur commercial P25 sont détaillés dans l'annexe 2.

Concernant les matériaux synthétisés par réduction chimique, la charge en Au optimale pour le composé Au/g-C_3N_4 est de 0,3 wt.% avec une vitesse spécifique de production d'H_2 maximale de 105 ± 11 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$avec 1 vol.% de MeOH. La charge en Au optimale est de 0,5 wt.% pour les composés Au/TiO_2 «Sol-Gel » et conduit à une production d'H_2 maximale de 420 ± 42 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$. Le composé Au/$TiO_2$ P25, avec une teneur en Au de 0,5% est le plus actif, avec une production d'H_2 maximale de 890 ± 89 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$.

Concernant les matériaux synthétisés par « Solid-Grinding », on rappelle que les composés à base de gC_3N_4 ne produisent quasiment pas d'hydrogène dans nos conditions de tests. Les composés à base de TiO_2 P25 sont 40 à 50% moins actifs que les composés à base de TiO_2 P25 synthétisés par réduction chimique. Le composé Au/TiO_2 « Sol-Gel », avec une teneur en Au de 0,5% est le plus actif, avec une production d'H_2 maximale de 600 ± 60 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$.

Notons que la production d'H_2 augmente avec la proportion de méthanol ajoutée de 0,1 vol.% (1 mL) à 1 vol% (10 mL), quelle que soit la méthode de dépôt par réduction chimique ou par « Solid – Grinding ». **A partir de ces résultats, nous avons choisi de focaliser les tests photocatalytiques complémentaires des matériaux de référence sous irradiations solaire et visible sur les composés élaborés par réduction chimique.** Bien que sur TiO_2 « Sol – Gel » le dépôt par « Solid – Grinding » des Au NPs conduise à de meilleures performances que par réduction chimique, ce choix a été motivé par : (i) la très grande difficulté à réaliser un dépôt d'Au sur le support gC_3N_4 par « Solid – Grinding ». (ii) le fait que les photocatalyseurs les plus actifs sont obtenus par réduction chimique sur le support TiO_2 P25. En effet, par manque de temps, nous n'avons pu effectuer une étude exhaustive de l'activité des composés de référence sous irradiation solaire et visible, en présence de MeOH et de TEOA, pour les deux méthodes de dépôt des Au NPs.

III.1.1.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

La triéthanolamine (TEOA) $C_6H_{15}NO_3$ (≥ 99%, Sigma Aldrich) est un composé organique constitué d'une amine tertiaire et de trois groupements alcools (**Figure C.18**).

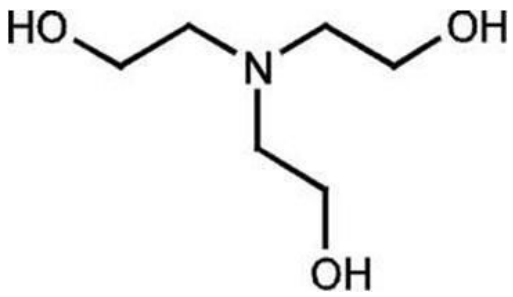

Figure C.18 : Représentation de la triéthanolamine

L'ensemble des tests photocatalytiques est réalisé dans les mêmes conditions que pour les tests réalisés avec le MeOH mais en introduisant que 10 mL (1 vol.%) de TEOA dans le milieu réactionnel.

La **figure C.19** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les photocatalyseurs de référence synthétisés par réduction chimique avec une charge en Au de 0,3 et 0,5 wt.%. Nous observons que la charge en or optimale pour le catalyseur Au/g-C_3N_4 est de 0,3 wt. % avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 200 ± 20 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ et que la charge en or optimale est de 0,5 wt. % pour les matériaux Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25 avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 respectives de 1550 ± 155 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$ et 1500 ± 150 $\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$. Comme pour le méthanol, nous observons que les teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt. % conduisent aux meilleures activités, respectivement pour gC_3N_4 et TiO_2.

De manière générale, l'utilisation de TEOA comme agent sacrificiel conduit à des productions d'H_2 plus importantes qu'avec le MeOH. Néanmoins, nous pouvons noter que cette production d'H_2 n'est pas triplée par, la présence des trois fonctions alcools et l'éventuelle production d'H_2 résultant du photo-reformage de ces fonctions. Nous pouvons en déduire dans ce cas, comme déjà mentionné dans la littérature [41], que le TEOA possède des propriétés de donneurs d'électrons exaltées par rapport au MeOH. Par ailleurs, l'exaltation de l'activité photocatalytique due à l'ajout de TEOA est la plus marquée pour TiO_2 « Sol – Gel ». En effet, pour le catalyseur 0,5% Au / TiO_2 « Sol – Gel », nous observons des activités similaires, voire légèrement supérieures à la référence commerciale TiO_2 P25.

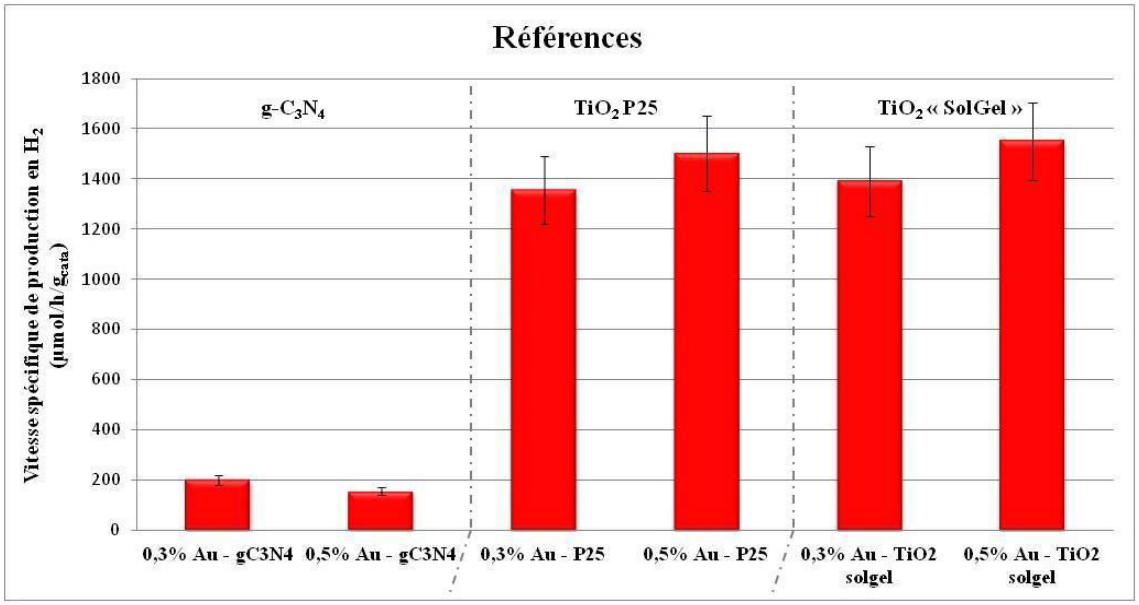

*Figure C.19 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$) pour les photocatalyseurs de référence avec une charge en Au de 0,3 et de 0,5 wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination solaire (**TEOA : 1 vol. %**)*

III.1.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible

Dans cette partie, l'étude a été focalisée sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs uniquement sous irradiation visible. Pour ce faire, nous avons ajouté de la Nigrosin (Acid Black 2, > 99,99%, Sigma Aldrich) dans l'eau du système de refroidissement (0,1 g/L). Pour rappel, la lampe est insérée dans une enveloppe double parois où circule l'eau de refroidissement, et cette enveloppe est plongée dans le réacteur contenant l'eau ultra-pure avec les ajouts d'agents sacrificiels. Le spectre d'émission associé est donné dans la partie C, ChI.I.1. Les activités photocatalytiques sous irradiation visible n'ont été déterminées qu'avec 1 vol.% d'agent sacrificiel.

III.1.2.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

On constate (**Figure C.20**) que le matériau 0,3 wt.% Au /gC_3N_4 ne présente aucune activité photocatalytique dans ces conditions de tests, ce qui peut s'expliquer par le fait que la Nigrosin absorbe une grande partie du flux lumineux et que par conséquent le flux de photons résultant est trop faible pour activer gC_3N_4 dans le domaine du visible. On constate que le matériau 0,5 wt.% Au – TiO_2 « Sol-Gel » présente une activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 70 ± 7 µmol/h/$g_{cata.}$ Cette activité peut être attribuée au fait que le TiO_2 synthétisé par voie « Sol-Gel » absorbe une faible partie des longueurs d'onde du début du visible (cf Partie B). Il est intéressant de noter que les matériaux Au/TiO_2 P25 présentent également une activité photocatalytique dans ces conditions de test, avec une vitesse maximale de production en H_2 de 80 ± 10 µmol/h/g_{cata} pour une teneur en Au de 0,5%. Cette activité peut être attribuée à la présence de la phase rutile du TiO_2 qui absorbe les longueurs d'onde jusque dans le proche visible (env. 420 nm). On peut observer que pour les seuls matériaux Au/TiO_2 actifs sous irradiation visible, c'est la même teneur en Au (comparée aux tests réalisés sous irradiation solaire) de 0,5 wt. % qui conduit aux meilleures activités de production d'H_2.

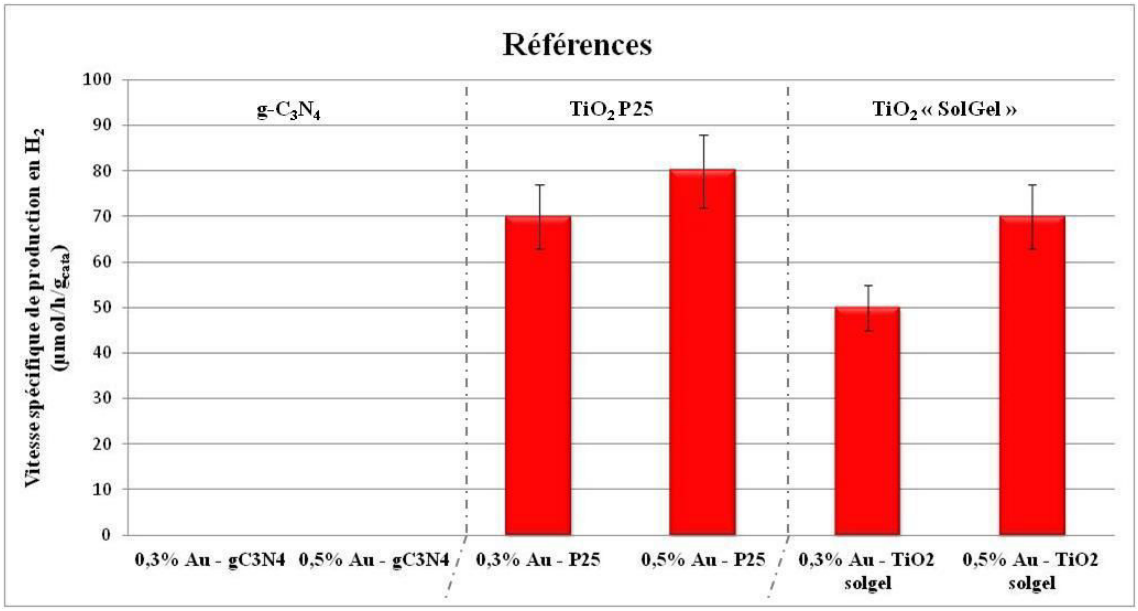

*Figure C.20 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les photocatalyseurs de référence avec une charge en Au de 0,3 et de 0,5 wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination visible (**MeOH : 1 vol. %**)*

III.1.2.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

La **figure C.21** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les photocatalyseurs de référence avec une charge en Au de 0,3 et 0,5 wt. % synthétisés par réduction chimique. La charge en or optimale pour le composé Au/g-C_3N_4, pour lequel une activité est observée, est de 0,3 wt. % avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 45 ± 5 µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}.

La charge en Au la plus efficace est de 0,3 wt. % pour les matériaux Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25 avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 respectives de 240 ± 24 µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1} et 185 ± 20 µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1} ; dans les mêmes conditions, rappelons qu'avec le méthanol, la teneur en Au sur TiO_2 la plus performante est de 0,5 wt. %.

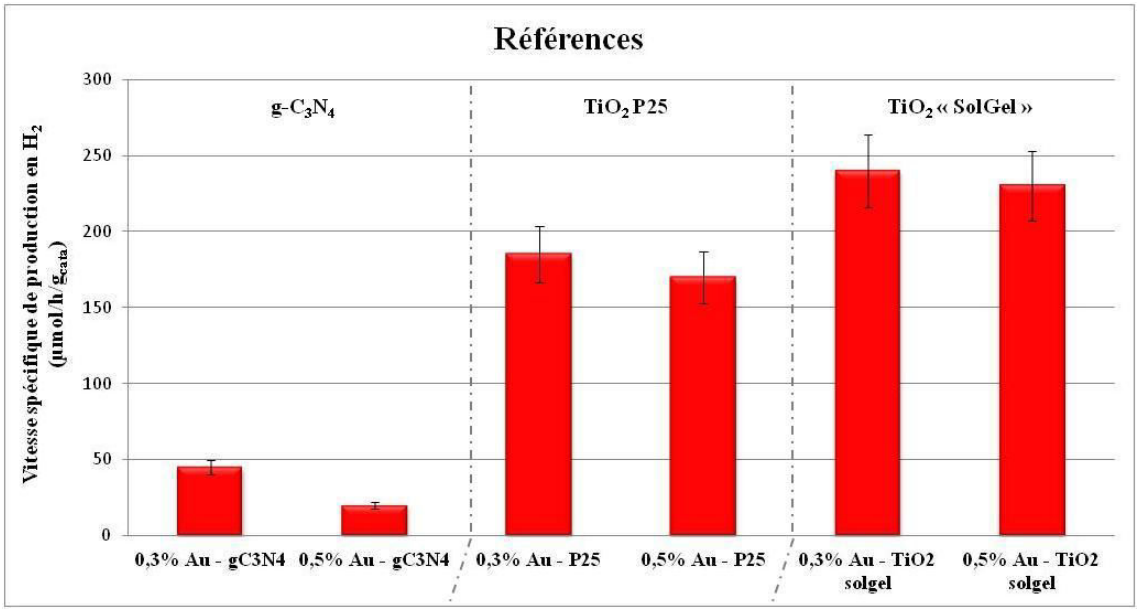

*Figure C.21 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}) pour les photocatalyseurs de référence avec une charge en Au de 0,3 et de 0,5 wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination visible (**TEOA : 1 vol. %**)*

Là aussi, comme sous irradiation solaire, l'augmentation de l'activité de production d'H_2 en utilisant TEOA est largement plus marquée pour TiO_2 « Sol-Gel » que pour TiO_2 P25. Les échantillons Au / TiO_2 « Sol – Gel » sont plus performants que les échantillons Au / TiO_2 P25.

III.2 Composites 1 : Au / [gC_3N_4 – TiO_2]

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux composites Au / [gC_3N_4 – TiO_2] synthétisés selon l'approche A résumé dans la **Figure C.22**.

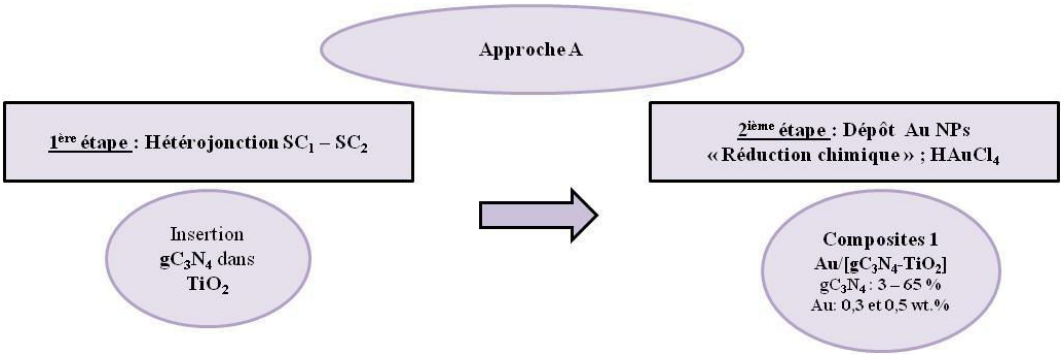

Figure C.22 : Schéma de principe de la synthèse des composites 1 selon l'approche A

III.2.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire

III.2.1.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

Cette étude a été réalisée avec trois teneurs en méthanol comme agent sacrificiel : 1 mL (0,1 vol.%), 5 mL (0,5 vol.%) et 10 mL (1 vol.%). La **figure C.23** présente l'activité photocatalytique des composites 1 : 0,3 wt.% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] en fonction de la teneur en gC_3N_4.

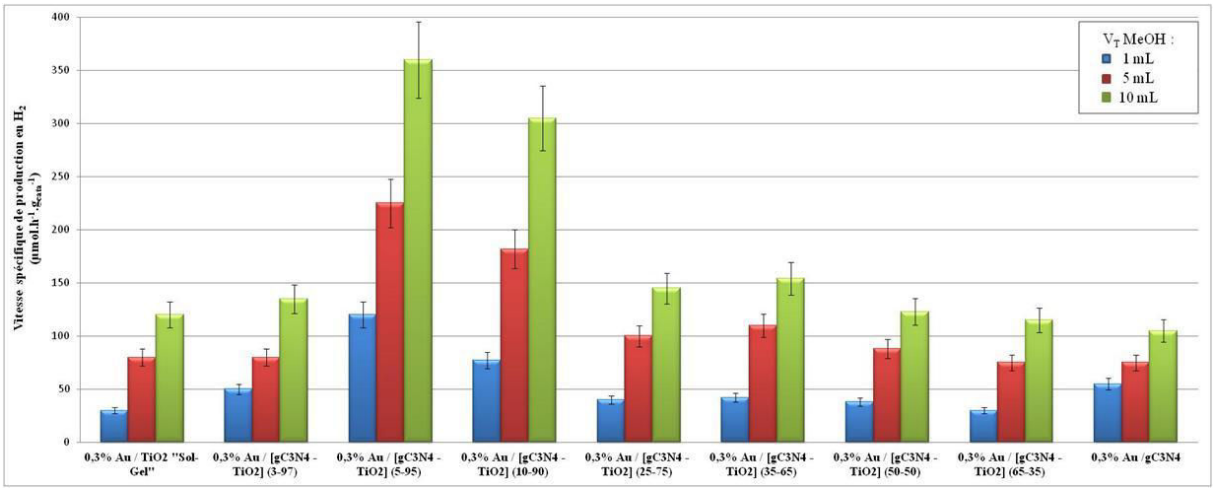

Figure C.23 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 ($\mu mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$) pour les composites 1 avec une charge en Au de 0,3wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination solaire en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 vol.% de MeOH

L'étude montre clairement que pour cette famille de composites, les meilleures performances photocatalytiques sont obtenues pour des teneurs en gC_3N_4 de 5 et 10 wt.% avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 deux à trois fois plus élevées que pour les autres teneurs en gC_3N_4. Ainsi, pour la série de composites avec une charge en Au de 0,3 wt.%, la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite **0,3% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 360 ± 36 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée de 443 µmol d'H_2 après 5h de test.

Pour cette famille de composites 1, la même étude a été réalisé avec une charge en Au de 0,5 wt. % pour une teneur en gC_3N_4 variant de 3 à 10 wt.% avec une quantité de MeOH de 1 vol.%. Les vitesses spécifiques de production d'H_2 de ces composites sont représentées sur la **figure C.24.** La tendance est la même que pour les composites avec une charge en Au de 0,3 wt. %, c'est le composite **0,5% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 310 ± 31 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée de 387 µmol après 5h de test. Néanmoins, ces performances restent bien plus faibles que pour la référence 0,5% Au / TiO_2 « Sol – Gel » pour laquelle nous avions noté une production d'H_2 de 420 ± 42 µmol/h/g_{cata} (**Figure C.17, III.1.1.1**).

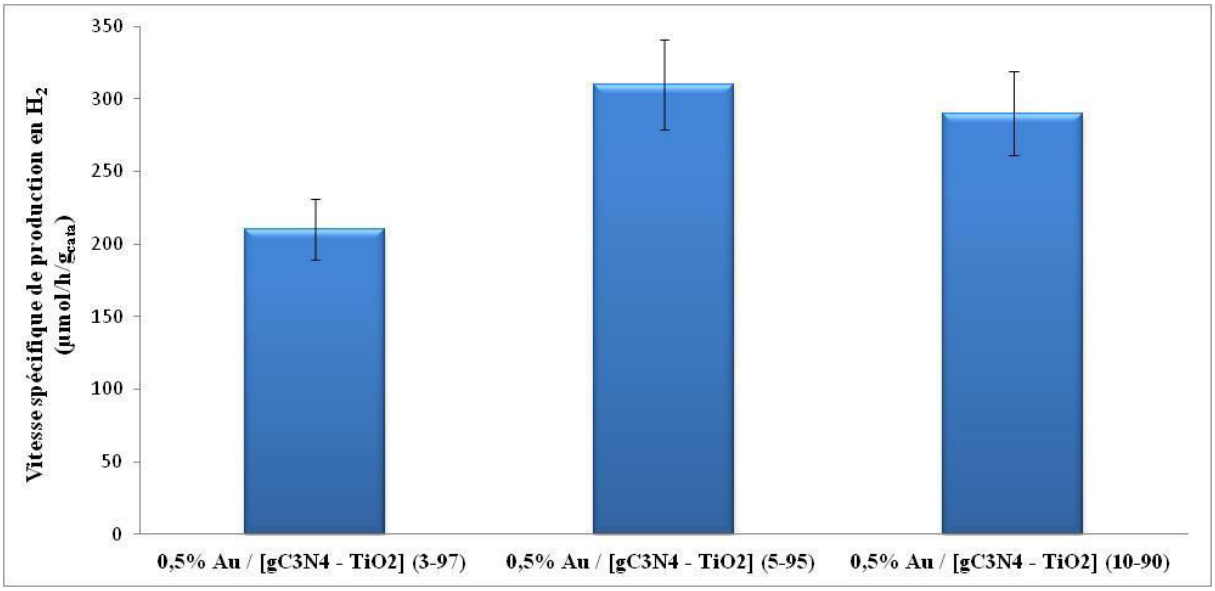

Figure C.24 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}) pour les composites 1 avec une charge en Au de 0,5 wt.% (Catalyseur : 250mg ; T = 20°C ; 700 rpm) sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de MeOH

Commentaire : Parmi les deux teneurs en Au testées, c'est la teneur de 0,3 wt.% qui conduit aux meilleurs résultats. Les meilleures performances photocatalytiques sont obtenues pour une teneur en gC_3N_4 de 5 wt.% en présence de 1 vol.% de MeOH. Par conséquent, dans la suite de l'étude consacrée aux composites 1, nous ne travaillerons plus qu'avec des teneurs en agents sacrificiels de 1 vol.% et un ratio gC_3N_4/TiO_2 de 5/95 wt.%.

III.2.1.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

Pour ces tests, ce sont donc les photocatalyseurs 0,3 et 0,5 wt. % Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) qui ont été testés avec 1 vol.% de TEOA comme agent sacrificiel.

Les tests sous illumination solaire avec TEOA montrent que la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite contenant une charge massique en Au de 0,3 wt. % (**Figure C.25**), c'est également le matériau qui s'était révélé le plus performant sous irradiation solaire avec MeOH. Le matériau présente une vitesse spécifique de production d'H_2 de 870 ± 90 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée (dans nos conditions réactionnelles) de 1087 µmol d'H_2 après 5 h de test.

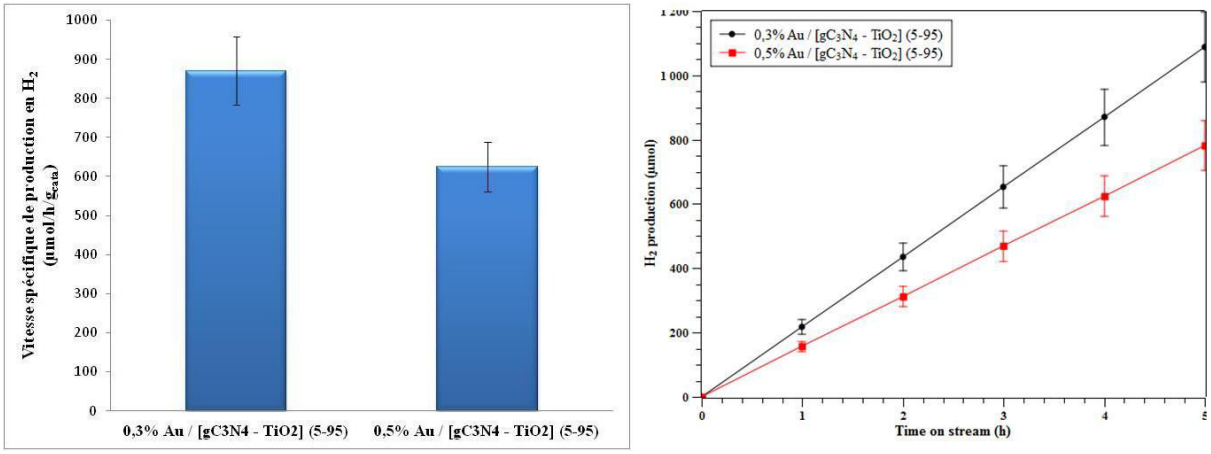

Figure C.25 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée en H_2 (droite) des composites 1 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : 5-95

On peut remarquer ici que l'utilisation de TEOA à la place de MeOH comme agent sacrificiel augmente la production d'H_2 d'un facteur proche de 2, ce qui est plus faible que le gain en activité relevé sur les matériaux Au / TiO_2 « Sol – Gel » (Partie C, III.1.1.2).

III.2.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible

III.2.2.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

Pour rappel, concernant la famille de **Composites 1 : (wt.%Au) / [gC_3N_4 – TiO_2]**, les meilleures activités photocatalytiques sous irradiation solaire avec MeOH ont été obtenues pour les composites avec une charge massique en gC_3N_4 de 5 et 10 % et une charge en Au de 0,3 wt. %. Par conséquent, ce sont uniquement ces deux teneurs en gC_3N_4 qui ont été évaluées sous irradiation visible avec MeOH comme agent sacrificiel. Les tests sous illumination visible montrent que, parmi ces deux échantillons, la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite contenant une charge massique en gC_3N_4 de 5%, comme pour les tests réalisés sous irradiation solaire (**Figure C.26**). Ce matériau présente une vitesse spécifique de production d'H_2 de 55 ± 5 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée (dans nos conditions réactionnelles) de 68 µmol d'H_2 après 5 h de test.

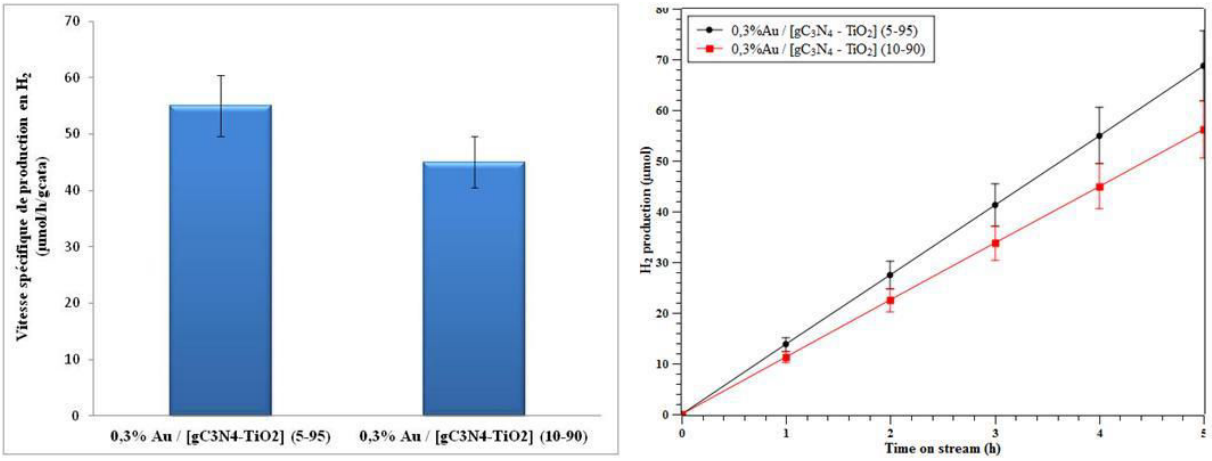

Figure C.26 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production d'H_2 (droite) des composites 1 en fonction du ratio (gC_3N_4/TiO_2) ; Charge en Au : 0,3 wt.%

De plus, lorsque l'on compare l'activité photocatalytique des composites 1 pour les deux charges en Au retenues et pour le ratio (gC_3N_4/TiO_2) fixe de (5-95), il apparaît que la charge en Au optimale soit de 0,3 wt.%. En effet, lorsqu'on augmente la charge en or de 0,3 à 0,5 wt.%, l'activité photocatalytique du composite chute de 25% avec une vitesse spécifique de production d'H_2 40 ± 4 µmol/h/g_{cata} (**Figure C.27**)

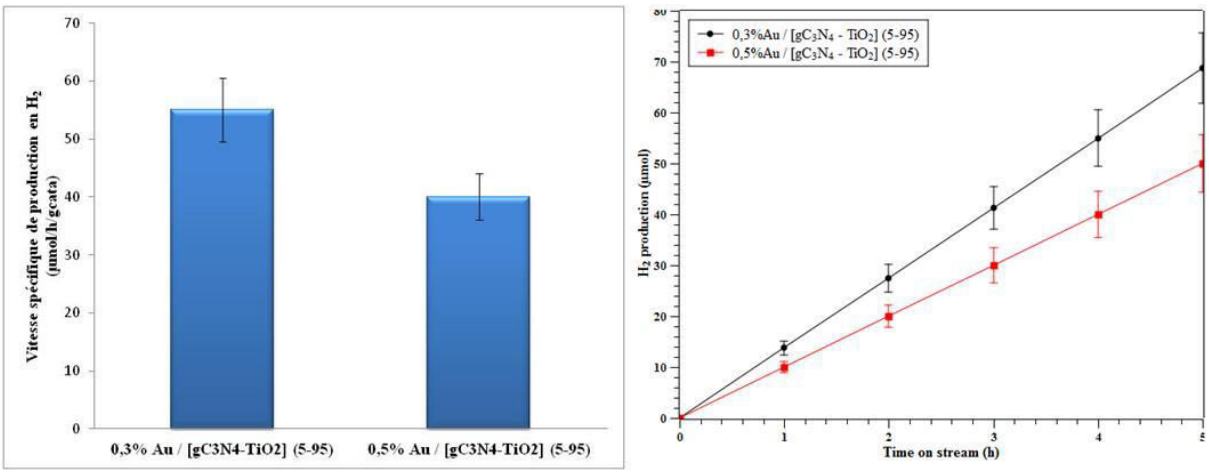

Figure C.27 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) des composites 1 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : (5-95)

Sous illumination visible, pour cette famille de composites 1, la meilleure activité photocatalytique avec le MeOH est obtenue pour le composite **(0,3 wt. % Au) / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 55 ± 5 µmol/h/g_{cata} et une production de 68 µmol d'H_2 après 5 h de test.

III.2.2.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

La **figure C.28** présente les vitesses spécifiques et les productions en H_2 cumulées pour les **composites 1 : Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** (ratio gC_3N_4–TiO_2 qui s'était révélé le plus performant avec MeOH) pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%. Le composite avec une charge en or de 0,3% présente une activité légèrement supérieure, comparée au composite avec la charge en Au de 0,5%. Les vitesses spécifiques de production d'H_2 sont respectivement de 270 µmol/h/g_{cata} et de 245 µmol/h/g_{cata}. On peut noter que le gain en activité est largement trois fois supérieur par rapport aux résultats obtenus avec MeOH comme agent sacrificiel. Ceci suppose un réel effet de l'exaltation due aux propriétés intrinsèques de TEOA comme agent sacrificiel, plutôt qu'un effet du au photo-reformage. Ainsi, pour le photocatalyseur **0,3% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)**, nous arrivons à une production d'H_2 de 340 µmol après 5h de test.

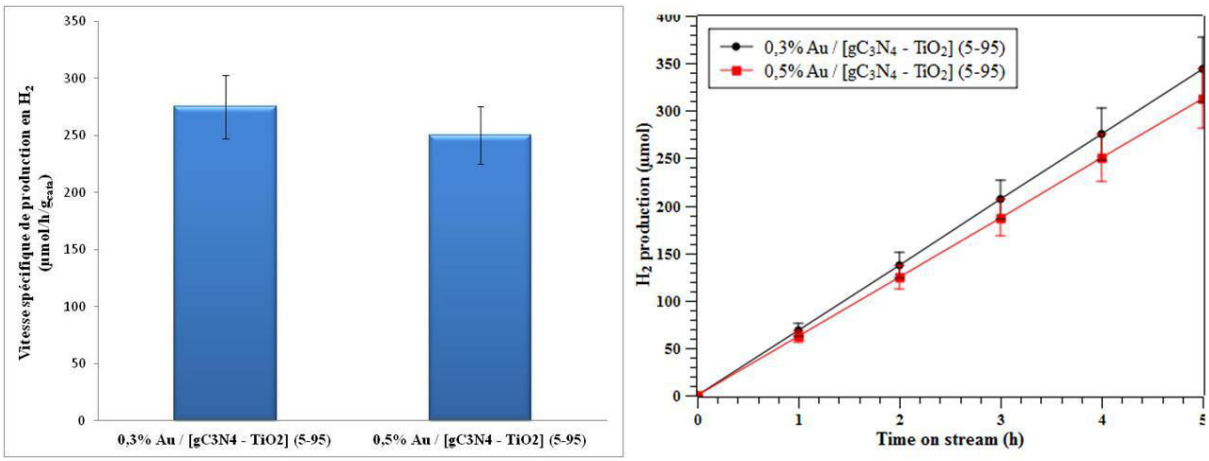

Figure C.28 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée en H_2 (droite) des composites 1 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : 5-95 ; (TEOA : 1 vol. %)

III.3 Composites 2 : Au / [TiO_2 – gC_3N_4]

Dans cette partie, nous étudions les composites Au / [TiO_2 – gC_3N_4] synthétisés selon l'approche A (**Figure C.29**).

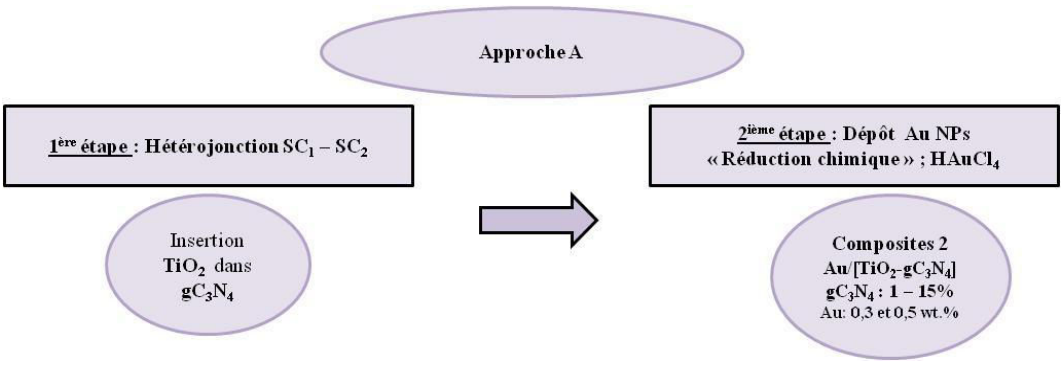

Figure C.29 : Schéma de principe de la synthèse des composites 2 selon l'approche A

III.3.1 Activité photocatalytique sous illumination solaire

III.3.1.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

Etant donné que cette famille de composites conduit aux meilleures activités parmi les matériaux testés selon l'approche synthétique A, et, nous le verrons par la suite, parmi tous les composites synthétisés, une étude un peu plus exhaustive a consisté à évaluer une autre teneur en Au (0,15 wt.%) pour des teneurs en gC_3N_4 variant de 3 à 10 wt.% (**Figure C.30**).

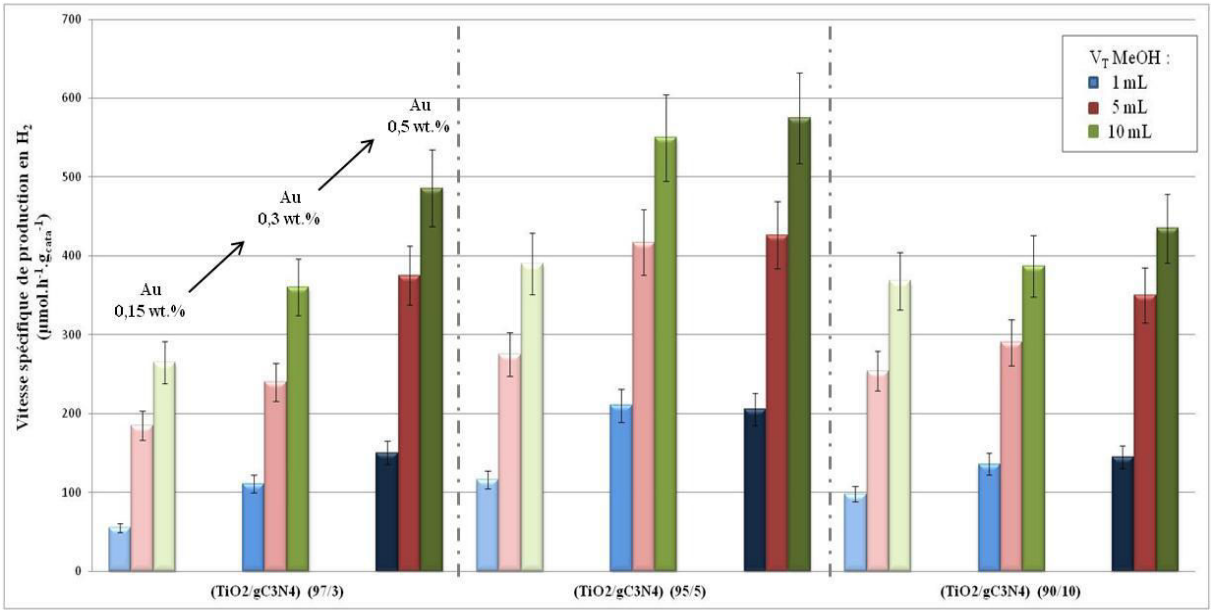

Figure C.30 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 des composites 2 (Influence du ratio [TiO_2/gC_3N_4] ; Influence de la charge en Au)

Lorsque l'on compare les vitesses spécifiques de production en H_2 pour cette famille de composites, on constate (i) qu'indépendamment de la teneur en gC_3N_4 testée, la charge en Au optimale est de 0,5 wt.%, et (ii) que le ratio (TiO_2/gC_3N_4) optimal est de (95/5) indépendamment de la charge en Au. On constate également que pour une charge en Au de 0,3 wt.%, l'ensemble des composites 2, présenté sur la **figure C.30,** présente une meilleure activité photocatalytique (de 360 à 550 µmol/h/g_{cata}), que le composite 1 le plus performant : 0,3% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) (355 µmol/h/g_{cata}). Lorsque l'on compare l'activité des composites 1 et 2 pour une teneur en gC_3N_4 de 5 wt.%, le **Composite 2 : 0,15% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** présente une meilleur activité photocatalytique que le **Composite 1 : 0,3% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 respectives de 395 µmol/h/g_{cata} et de 355 µmol/h/g_{cata}. Pour une charge en Au identique de 0,3 wt.%, le composite 2 présente une vitesse spécifique de production d'H_2 environ 60% plus importante comparée au composite 1.

La **figure C.31** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour l'ensemble des composites 2 Au / [TiO_2 - gC_3N_4] en fonction de la teneur en gC_3N_4 dans une gamme plus étendue de 1 à 15% et avec une charge en Au de 0,5 wt.% (l'activité des composites diminue lorsque la charge en Au dépasse 0,5 wt.%). La meilleure activité photocatalytique est obtenue avec **le composite (0,5 wt.% Au) / [TiO_2 - gC_3N_4] (95/5)** avec une vitesse spécifique de production d'hydrogène de 575 ± 58 µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1} et une production cumulée d'H_2 de 720 ± 72 µmol après 5h de tests dans nos conditions réactionnelles. Pour cet échantillon, il convient de noter qu'il présente de meilleurs résultats que la référence Au / TiO_2 « Sol – Gel » (420 ± 42 µmol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}).

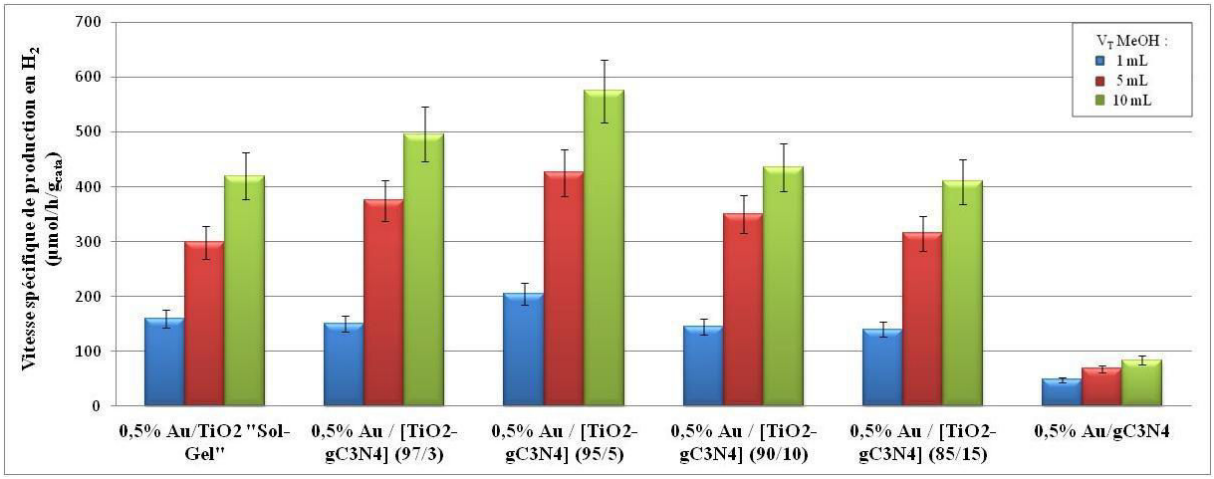

Figure C.31 : Vitesses spécifiques de production en H_2 des composites 2 (Influence du ratio [TiO_2/gC_3N_4] ; Charge en Au : 0,5 wt. %)

On peut noter que le composite 0,5% Au / [TiO_2 « Sol – Gel » - gC_3N_4] (95-5) est plus actif que les matériaux analogues synthétisés avec TiO_2 P25 [0,5% Au / [TiO_2 P25 - gC_3N_4] (95-5)], ceci pour les teneurs en gC_3N_4 testées comprises entre 3 et 10 wt.% (cf annexe2, A.II.2).

III.3.1.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

Là encore, lorsqu'on ajoute TEOA comme agent sacrificiel, seul le matériau avec un ratio TiO_2/gC_3N_4 de 95/5 présentant la meilleure activité de production d'H_2 en présence de MeOH a été retenu. La **figure C.32** présente l'activité photocatalytique des composites (wt.% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5%. Lorsque la charge en or augmente de 0,3 à 0,5 wt.%, l'activité photocatalytique augmente de plus de 80%, avec une vitesse spécifique de production en H_2 qui évolue de 970 ± 97 µmol/h/g_{cata} pour le composite (0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) jusqu'à 1745 ± 175 µmol/h/g_{cata} pour le composite (0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5). Notons que cette quantité est environ trois fois plus importante qu'en présence de MeOH comme agent sacrificiel. Pour l'échantillon le plus performant, la production d'H_2 au bout de 5h de test s'élève à 2,15 mmol.

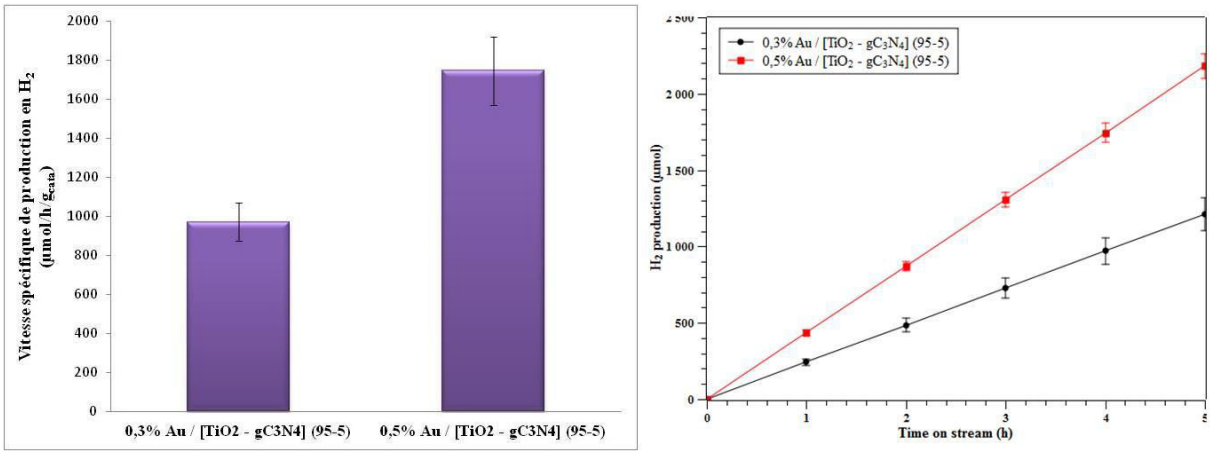

Figure C.32 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) des composites 2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (TiO_2/gC_3N_4) : 95-5(TEOA : 1 vol.%)

III.3.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible

III.3.2.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

Sous illumination visible, nous nous sommes focalisés sur le comportement des matériaux avec les ratios TiO_2/gC_3N_4 qui présentaient les meilleures activités sous irradiation solaire, c'est-à-dire les composites 0,3 et 0,5 wt.% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5). La **figure C.33** présente l'activité photocatalytique de ces composites. Lorsque la charge en or augmente de 0,3 à 0,5 wt.% l'activité photocatalytique augmente de plus de 90%, avec une vitesse spécifique de production d'H_2 qui évolue de 120 ± 20 µmol/h/g_{cata} pour le composite (0,3% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) jusqu'à 200 ± 20 µmol/h/g_{cata} pour le composite (0,5% Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5). Ces productions d'H_2 sont relativement importantes pour ce type d'activation.

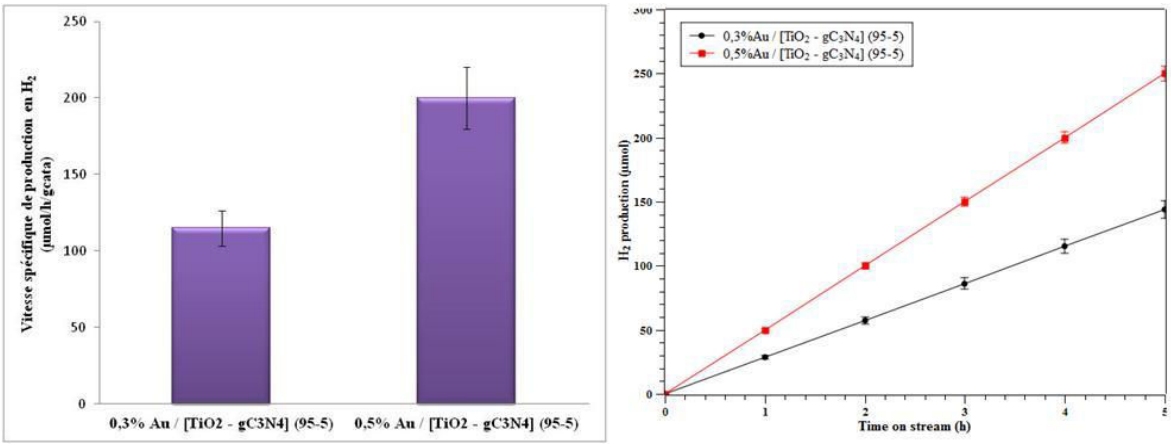

Figure C.33 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) des composites 2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (TiO_2/gC_3N_4) : (95-5) (MeOH : 1 vol.%)

III.3.2.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

Sous illumination visible en présence de 1 vol.% de TEOA comme agent sacrificiel (**Figure C.34**), c'est également le composite **(0,5 wt. % Au) / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 345 ± 35 µmol/h/g_{cata} et une production (dans nos conditions réactionnelles) de 430 µmol d'H_2 après 5 h de test.

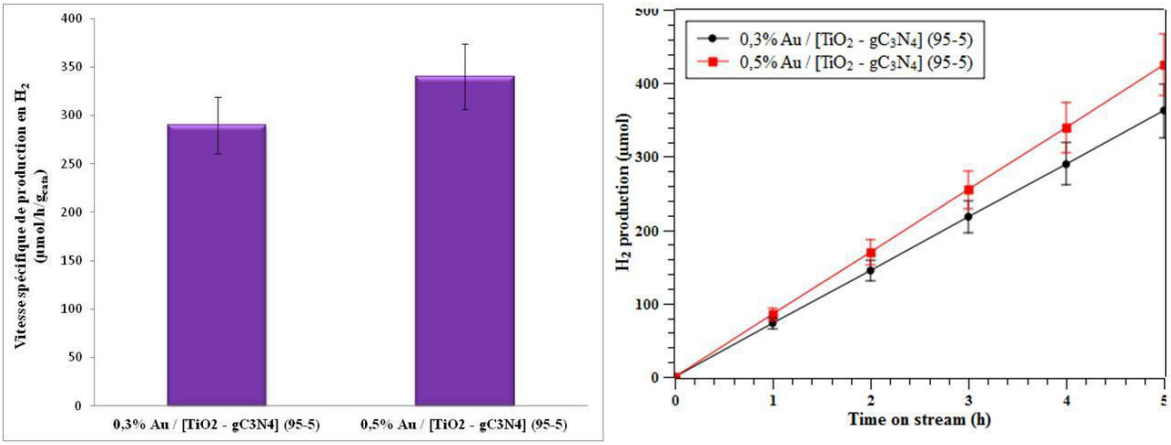

Figure C.34 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) des composites 2 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (TiO_2/gC_3N_4) : 95-5 ; (TEOA : 1 vol. %)

III.4 Composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] et Composites 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4]

Ce paragraphe est consacré à l'activité photocatalytique des composites 3 (**Figure C.35**) et 4 (**Figure C.36**) qui ont été synthétisés selon l'approche B.

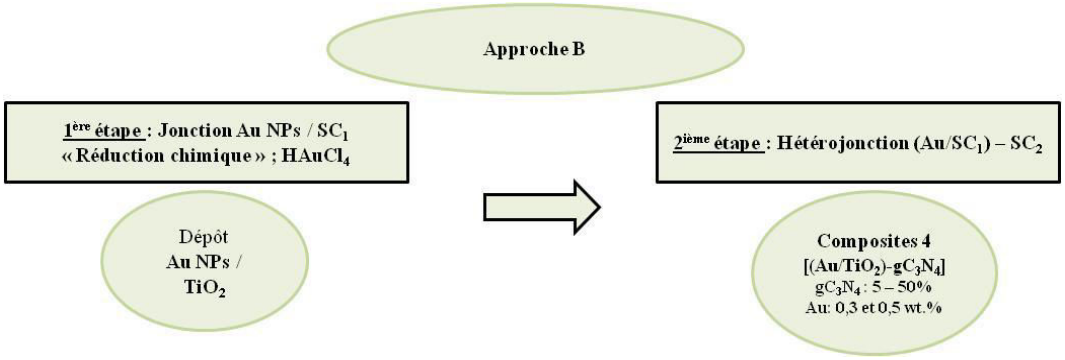

Figure C.35 : Schéma de principe de la synthèse des composites 3 selon l'approche B

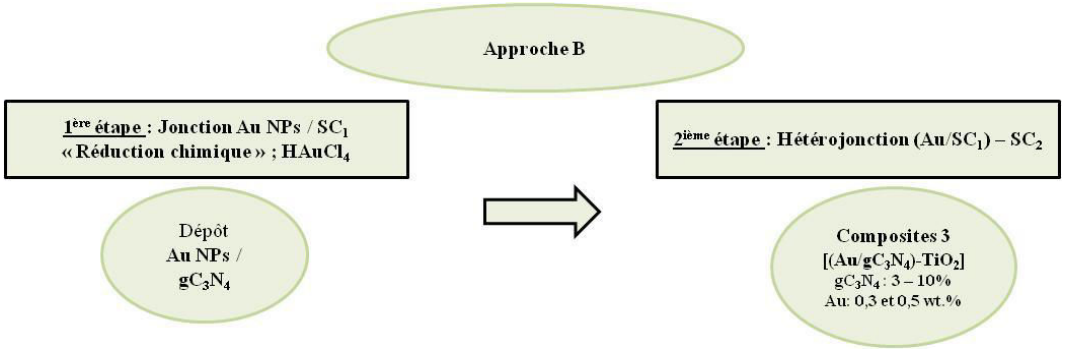

Figure C.36 : Schéma de principe de la synthèse des composites 4 selon l'approche B

III.4.1 Activités photocatalytiques sous illumination solaire

La démarche étant la même que pour certaines familles de composites, nous ne présenterons que les résultats photocatalytiques des composites qui se sont révélés les plus actifs, c'est-à-dire ceux ayant un ratio TiO_2/gC_3N_4 de 95/5 et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%.

III.4.1.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

Les mesures d'activité photocatalytique sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de MeOH (**Figure C.37**) mettent en évidence que pour le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (C3)** les meilleures performances sont obtenues pour une charge en Au de 0,3 wt.%, avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 170 ± 17 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée de 212 µmol après 5h. Pour le **Composite 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (C4)** les meilleures performances sont également obtenues avec une charge en Au de 0,3 wt.% pour une vitesse spécifique de production en H_2 de 235 ± 24 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée de 212 µmol après 5 h de test. Ces activités sont bien plus faibles que les activités obtenues avec les photocatalyseurs des familles de composites 1 et 2.

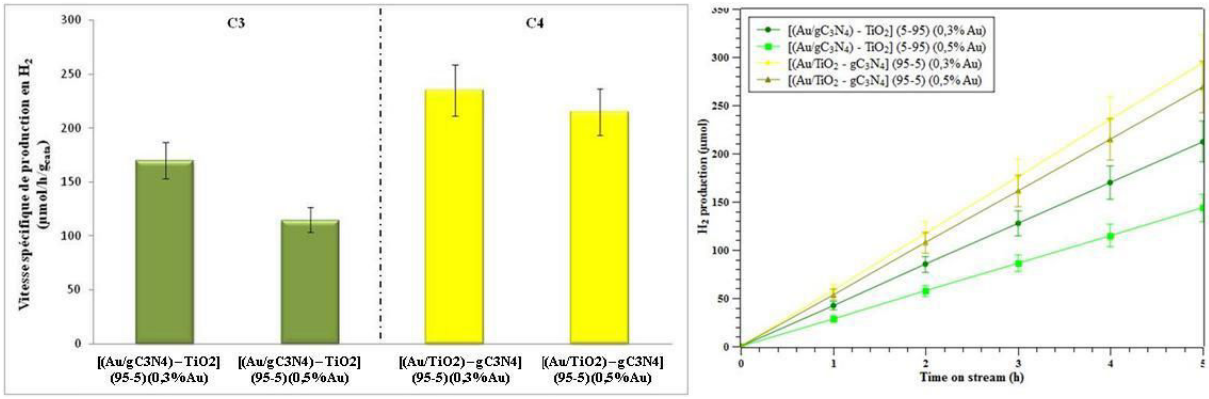

Figure C.37 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% des composites 3 : Ratio (Au/gC_3N_4)/TiO_2 : (5-95) (vert) et des composites 4 Ratio (Au/TiO_2)/gC_3N_4 : (95-5) (jaune) (MeOH : 1 vol.%)

III.4.1.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

La **figure C.38** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 ainsi que la production d'H_2 en fonction du temps pour les composites 3 et 4 pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.% sous illumination solaire. Les mesures d'activité photocatalytique sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de TEOA mettent en évidence que pour le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2]** et le **Composite 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4]** les meilleures performances sont obtenues avec une charge en Au de 0,3 wt. %, identique à l'observation faite avec MeOH.

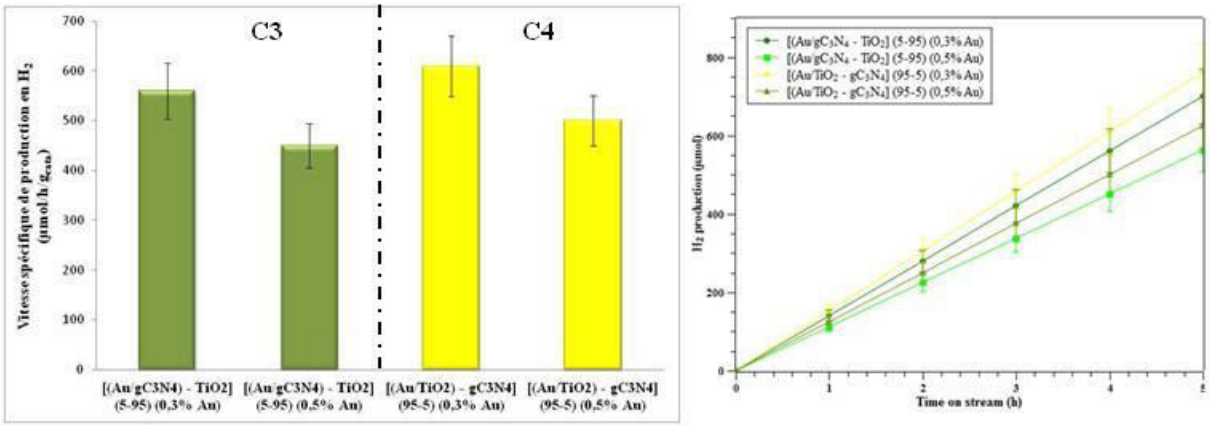

Figure C.38 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% des composites 3 : Ratio (Au/gC_3N_4)/TiO_2 : (5-95) (vert) et des composites 4 Ratio (Au/TiO_2)/gC_3N_4 : (95-5) (jaune) (TEOA : 1 vol.%)

Tout comme les mesures d'activité photocatalytique sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de MeOH, ce sont les composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] qui présentent les moins bonnes activités photocatalytique en présence de TEOA. Néanmoins dans cette famille, la meilleure activité est obtenue avec le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)** qui montre une vitesse spécifique de production d'H_2 de 560 ± 56 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 d'environ 700 µmol après 5 h de tests. Par conséquent, la vitesse spécifique de production d'H_2 est 20% plus élevée que pour le composite 3 [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,5% Au).

La famille de composites 4 présente une activité photocatalytique deux à trois fois supérieure à celle de la famille de composites 3. La meilleure activité est ainsi obtenue avec le **Composite 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)** qui montre une vitesse spécifique de production d'H_2 de 610 ± 60 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 d'environ 760 µmol après 5 h de tests. On remarque également que pour cette famille de composites, l'activité photocatalytique diminue lorsqu'on augmente la charge en Au de 0,3 à 0,5 wt.%. On note par ailleurs, comme avec le méthanol, que les des composites 1 et 2, dans des conditions de tests comparables présentent une meilleure activité photocatalytique.

III.4.2 Activité photocatalytique sous illumination visible

III.4.2.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

De la même manière, la **figure C.39** présente les vitesses spécifiques de production en d'H_2 ainsi que la production d'H_2 en fonction du temps pour les composites 3 et 4 pour des charges d'Au de 0,3 et 0,5 wt.% et pour un ratio gC_3N_4/TiO_2 de (5-95), sous irradiation visible.

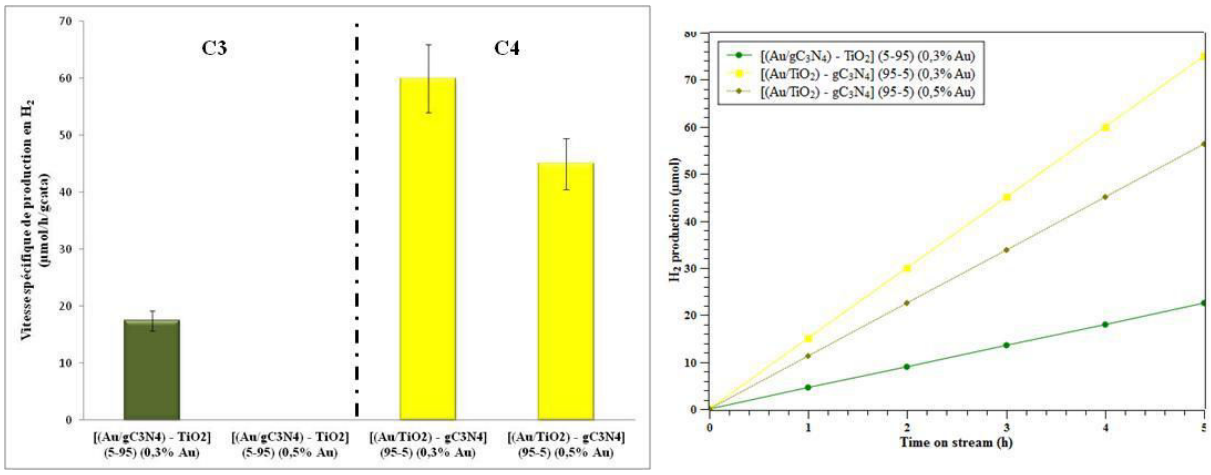

Figure C.39 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% des composites 3 : Ratio (Au/gC_3N_4)/TiO_2 : (5-95) (vert) et des composites 4 Ratio (Au/TiO_2)/gC_3N_4 : (95-5) (jaune) (MeOH : 1 vol.%)

Tout comme sous illumination solaire, ce sont les composites 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] qui présentent les moins bonnes activités photocatalytiques sous illumination visible. De la même manière, au sein de cette famille, la meilleure activité est obtenue avec le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)** qui montre une vitesse spécifique de production d'H_2 de 17,5 ± 2 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 d'environ 22 µmol après 5 h de tests. A noter que le composite 3 avec une charge en or de 0,5 wt.% ne présente aucune activité photocatalytique, ce qui n'est observé pour aucun des autres types de composites testés.

La famille de composites 4 présente une activité photocatalytique, sous illumination visible, deux à trois fois supérieure à celle de la famille de composites 3. La meilleure activité est obtenue avec le **Composite 4 : [(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)** qui montre une vitesse spécifique de production d'H_2 de 60 ± 6 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 d'environ 75 µmol après 5 h de test. On remarque également pour cette famille de composites, que l'activité photocatalytique diminue lorsqu'on augmente la charge en Au de 0,3 à 0,5 wt.%, de l'ordre de 20% avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 45 ± 5 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 d'environ 55 µmol après 5 h de test.

III.4.2.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

Pour cela, nous n'avons réalisé les tests qu'avec le matériau le plus performant de chaque famille de composites 3 et 4. Sous illumination visible en présence de 1 vol.% de TEOA comme agent sacrificiel (**Figure C.40**), c'est également le Composite 4 : **[(Au/TiO_2) – gC_3N_4] (95-5) (0,5 wt. % Au)** qui présente la meilleure activité photocatalytique avec néanmoins une vitesse spécifique de production d'H_2 faible de 170 ± 17 µmol/h/g_{cata} et une production (dans nos conditions réactionnelles) de 212 ± 21 µmol d'H_2 après 5 h de test.

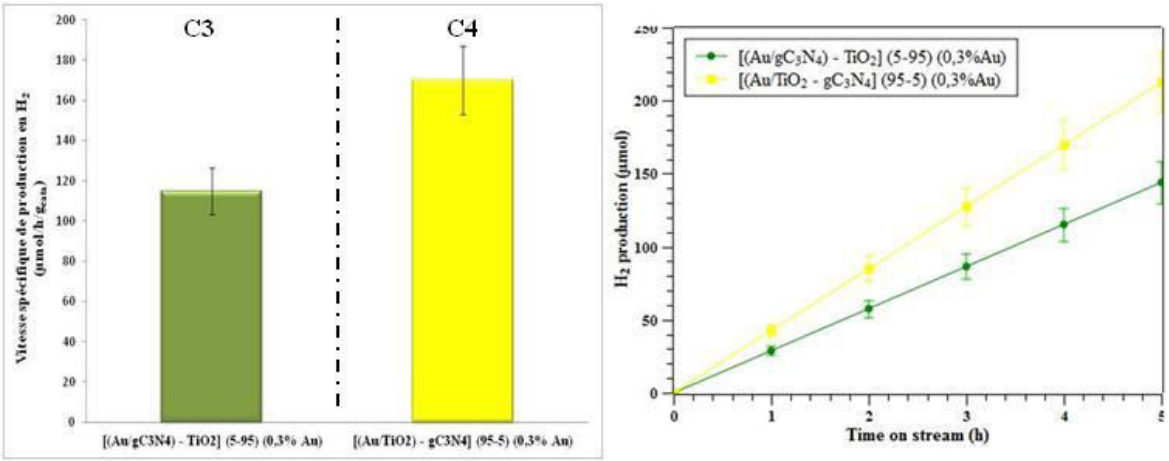

Figure C.40 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production cumulée d'H_2 (droite) pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% des composites 3 : Ratio (Au/gC_3N_4)/TiO_2 : (5-95) (vert) et des composites 4 Ratio (Au/TiO_2)/gC_3N_4 : (95-5) (jaune) (TEOA : 1 vol.%)

On remarque également qu'en utilisant TEOA à la place de MeOH comme agent sacrificiel, la production d'H_2 est augmentée d'un facteur proche de trois pour le composite 4, alors qu'elle est augmentée d'un facteur supérieur à six pour le composite 3. Néanmoins, malgré la hausse d'activité due à l'utilisation de TEOA, les productions d'H_2 restent très limitées pour ces deux composites.

III.5 Composites 5 : (wt.% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] [SG]

Même si le dépôt de Au NPs par « Solid – Grinding » sur gC_3N_4 ne s'est pas avéré concluant, la dernière famille de composites a néanmoins été synthétisée par la méthode du « Solid-Grinding » selon l'approche C (**Figure C.41**).

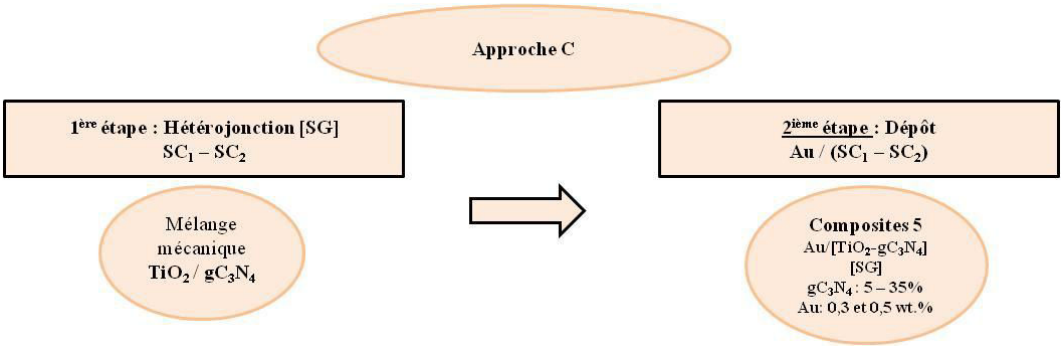

Figure C.41 : Schéma de principe de la synthèse des composites 5 selon l'approche C

III.5.1 Activité photocatalytique sous illumination solaire

Nous ne présenterons que les résultats photocatalytiques des composites qui se sont révélés les plus actifs, c'est-à-dire ceux avec des ratios gC_3N_4/TiO_2 de 5/95 et 10/90 pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%.

III.5.1.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

La **figure C.42** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 des composites 5 : (wt. % Au) [gC_3N_4 – TiO_2] [SG] pour des ratios gC_3N_4/TiO_2 de 90/10 et 95/5 et pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt. %. La meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le **Composite 5 : (0,5% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) [SG]** qui présente une vitesse spécifique de production d'H_2 de 300 ± 30 µmol/h/g_{cata} et une production cumulée d'H_2 de 375 µmol après 5 h de test.

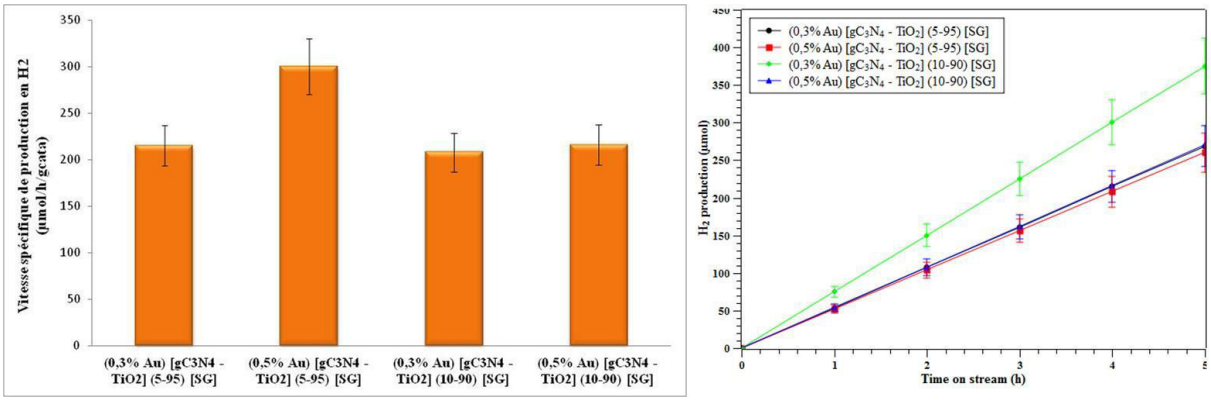

Figure C.42 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production d'H_2 (droite) des composites 5 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : 5-95 et 10-90 (MeOH : 1 vol.%)

III.5.1.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

Là aussi, nous n'avons étudié avec TEOA comme agent sacrificiel, que le ratio gC_3N_4/TiO_2 de 5/95 qui conduisait aux meilleures performances sous irradiation solaire avec 1 vol.% MeOH. La **figure C.43** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 ainsi que la production cumulée d'H_2 sur 5h en présence de 1 vol.% de TEOA comme agent sacrificiel au sein du milieu réactionnel.

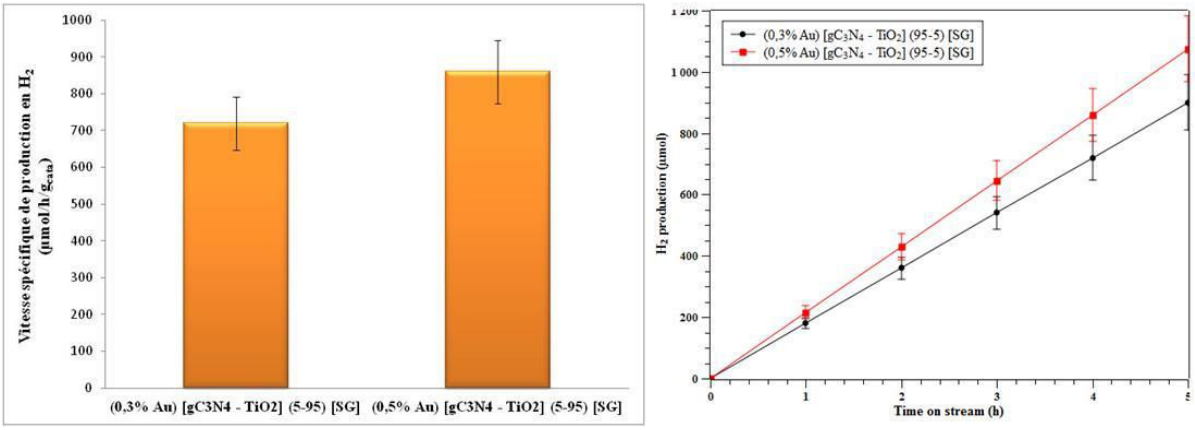

Figure C.43 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production d'H_2 (droite) des composites 5 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : 5-95 (TEOA : 1 vol.%)

Lorsque l'on compare les vitesses spécifiques de production d'H_2 des composites 5 retenus, on remarque que la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite qui présente une charge en Au totale de 0,5 wt.%. Dans ce cas, la vitesse spécifique de production d'H_2 est environ 25% supérieure à celle obtenue sur le composite chargé à 0,3 wt.%. Ainsi, pour cette famille de composites, la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite **(0,5% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) [SG]** avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 860 ± 86 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 de 1075 µmol après 5h de test.

On peut également noter que cette production d'H_2 est augmentée d'un facteur proche de trois, lorsque le TEOA est utilisé à la place du MeOH.

III.5.2 Activités photocatalytiques sous illumination visible

III.5.2.1 En présence de MeOH comme agent sacrificiel

La **figure C.44** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 ainsi que la production cumulée d'H_2 en fonction du temps des mêmes matériaux étudiés sous irradiation solaire, c'est-à-dire pour les ratios (gC_3N_4/TiO_2) de 5/95 et 10/90 et pour les charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.%.

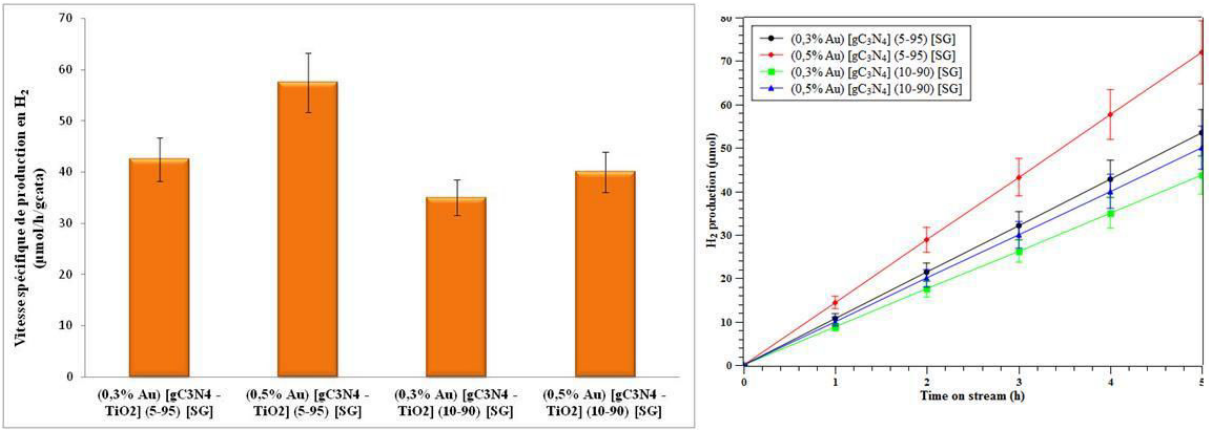

Figure C.44 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production d'H_2 (droite) des composites 5 en fonction du ratio (gC_3N_4/TiO_2) pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% (MeOH : 1 vol.%)

Lorsque l'on compare les vitesses spécifiques de production d'H_2 des composites 5 dans ces conditions, on remarque que : i) pour les deux teneur en Au étudiées, les meilleures activités photocatalytiques sont obtenues avec les composites qui présentent un ratio massique (gC_3N_4/TiO_2) de (5-95), avec une vitesse spécifique de production d'H_2 20% plus élevée que pour les composites avec un ratio massique (gC_3N_4/TiO_2) de (10-90), et ii) pour les deux ratios (gC_3N_4/TiO_2) étudiés, les meilleures activités photocatalytiques sont obtenues avec les composites qui présentent une charge en or totale de 0,5 wt.% avec une vitesse spécifique de production en H_2 environ 30% supérieure comparée aux composites avec une charge en or totale de 0,3 wt.%. Pour cette famille de composites, la meilleure activité photocatalytique est obtenue avec le composite **(0,5% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) [SG]** qui présente une vitesse spécifique de production d'H_2 de 57,5 ± 6 µmol/h/g_{cata} et une production d'H_2 de 72 µmol après 5 h de test.

III.5.2.2 En présence de TEOA comme agent sacrificiel

La **figure C.45** résume l'activité photocatalytique des composites 5 pour un ratio gC_3N_4/TiO_2 de (5-95) (identifié comme le meilleur avec le MeOH), en présence de 1 vol.% de TEOA, sous illumination visible. Dans ces conditions réactionnelles, c'est également le composite **(0,5% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) [SG]** qui s'avère le plus performant avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 275 ± 28 µmol/h/g_{cata} et une production de 330 µmol d'H_2 après 5 h de test. Dans ce cas, le gain d'activité en utilisant le TEOA à la place du méthanol comme agent sacrificiel atteint presque un facteur 5.

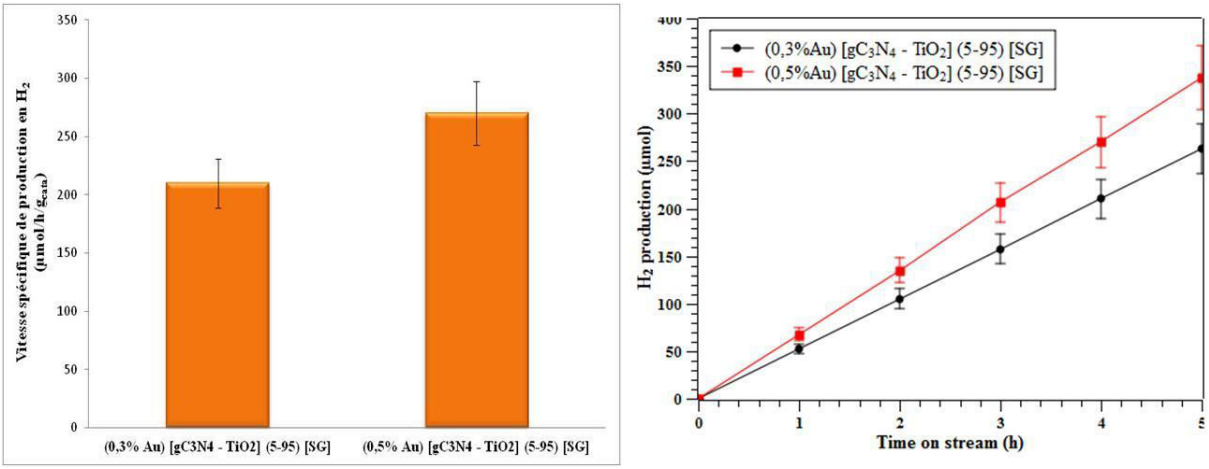

Figure C.45 : Vitesses spécifiques de production d'H_2 (gauche) et production d'H_2 (droite) des composites 5 pour des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.% ; Ratio (gC_3N_4/TiO_2) : 5-95 (TEOA : 1 vol.%)

III.6 Bilan des activités photocatalytiques des références et composites

III.6.1 Sous illumination solaire en présence de MeOH

La **figure C.46** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les meilleurs composites de chaque famille, comparées aux vitesses spécifiques de production des matériaux de référence. Nous avons également reporté les volumes d'H_2 produits au bout de 5h de test en continu sous flux et sous irradiation.

Sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de MeOH, le photocatalyseur le plus actif est le composé de référence Au/TiO_2 P25 avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 690 ± 69 µmol/h/g_{cata} (19,5 mL au bout de 5h) pour le matériau **0,3% Au / TiO_2 P25** et de 890 ± 89 µmol/h/g_{cata} (24,9 mL au bout de 5h) pour le matériau **0,5% Au / TiO_2 P25**. Concernant les différentes familles de composites, l'ensemble des composites synthétisés selon les différentes approches présentent tous une activité photocatalytique avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 supérieures à celles des matériaux de référence 0,3 et 0,5 wt.% Au / gC_3N_4. Néanmoins, ce sont les composites synthétisés selon l'approche (A) et plus précisément les **Composites 2** qui sont les plus actifs.

Parmi tous les photocatalyseurs composites testés, le **Composite 2 : 0,3% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** est le plus actif, avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 550 ± 55 µmol/h/g_{cata} (15,4 mL au bout de 5 h). De même, le composite le plus actif, pour une charge en Au de 0,5 wt.% est le **Composite 2 : 0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 575 ± 58 µmol/h/g_{cata} (16,1 mL au bout de 5 h). Ces vitesses spécifiques de production d'H_2 sont 40 % plus élevées, comparées aux matériaux de référence 0,3 et 0,5 wt.% Au / TiO_2 « Sol-Gel ».

Indépendamment de la charge en Au (0,3 ou 0,5 wt. %), les composites les moins actifs sont les composites 3 synthétisés selon l'approche (B) : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 170 ± 17 µmol/h/g_{cata}. (4,8 mL au bout de 5 h de test) pour le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,3% Au)** et une vitesse spécifique de production d'H_2 de 115 ± 15 µmol/h/g_{cata}. (3,2 mL au bout de 5 h de test) pour le **Composite 3 : [(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95) (0,5% Au)**.

Ainsi, quelle que soit la charge en Au de 0,3 ou 0,5 wt. %, c'est le photocatalyseur Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) qui est le matériau le plus performant sous illumination solaire, en présence de 1 vol.% de MeOH, parmi tous les photocatalyseurs synthétisés, à l'exception de la référence Au / TiO_2 P25.

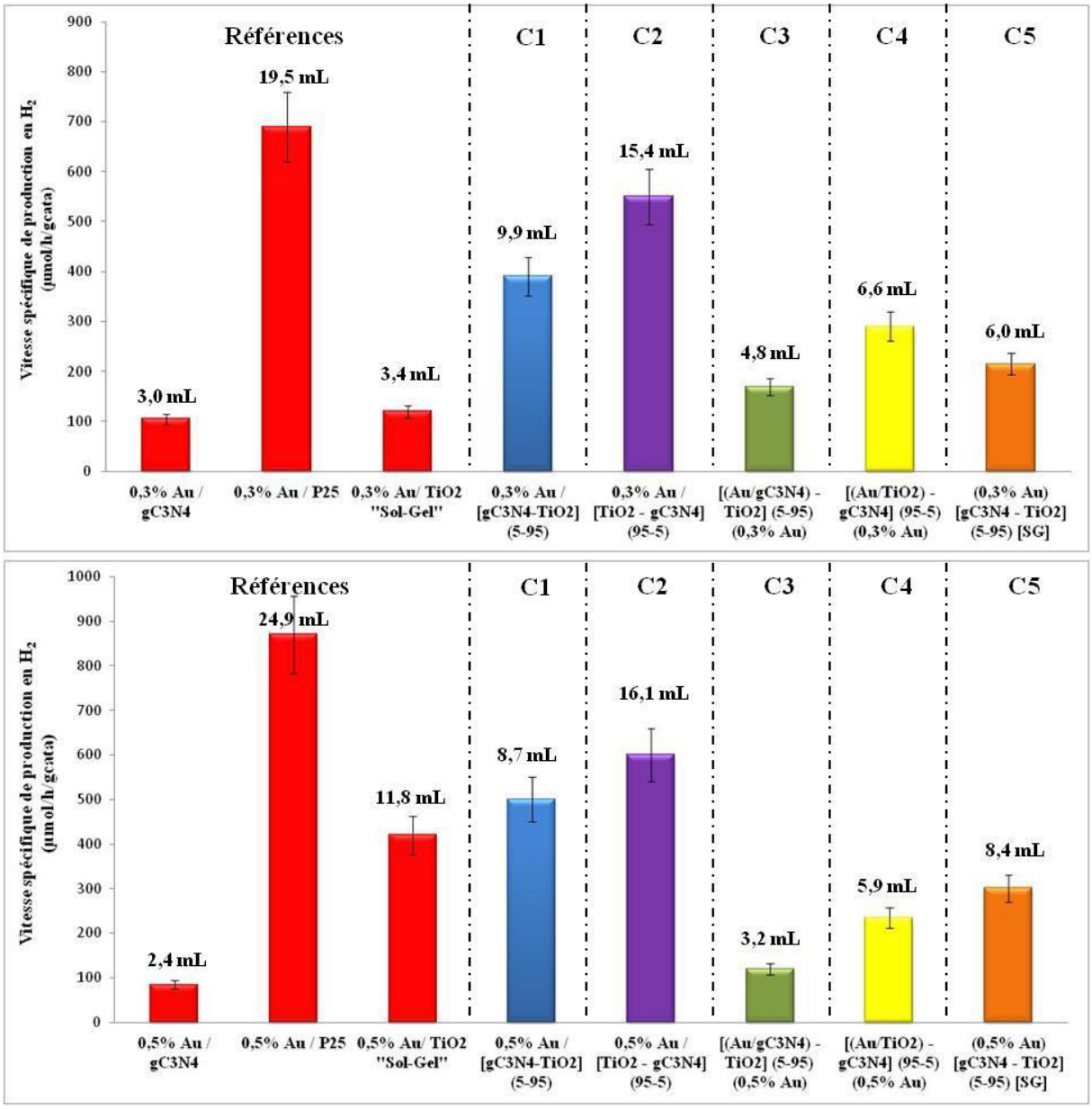

Figure C.46 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 sous illumination solaire ;
<u>Charge en Au :</u> 0,3 wt.% (haut) et 0,5 wt.% (bas) (MeOH : 1 vol. %)

III.6.2 Sous illumination solaire en présence de TEOA

De la même manière, la **figure C.47** présente les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les meilleurs composites de chaque famille, comparées aux vitesses spécifiques de production des photocatalyseurs de référence, sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de TEOA. Les volumes d'H_2 produits au bout de 5h de test en continu sous flux et sous irradiation y sont également indiqués.

Pour les composites et les matériaux de référence avec une charge en Au de 0,3 wt.%, ce sont les photocatalyseurs de référence **0,3% Au / TiO_2 P25** et **0,3% Au / TiO_2 « Sol-Gel »** qui sont les plus actifs, avec des vitesses spécifiques de production en H_2 respectives de 1355 ± 136 µmol/h/g_{cata} (37,9 mL au bout de 5 h de test) et 1390 ± 140 µmol/h/g_{cata}. Là aussi, tous les composites sont plus performants que le matériau de référence 0,3% Au / gC_3N_4. Parmi tous les composites testés, les composites synthétisés selon l'approche (A) sont les plus actifs avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 respectives de 870 ± 87 µmol/h/g_{cata} (24,4 mL au bout de 5h de test) pour le **Composite 1 : 0,3% Au / [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95)** et de 970 ± 97 µmol/h/g_{cata} (27,2 mL au bout de 5 h de test) pour le **Composite 2 : 0,3% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)**.

Pour les composites et les matériaux de référence avec une charge en Au de 0,5 wt.%, c'est le **Composite 2 : 0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente les meilleures performances photocatalytiques y compris en comparant avec les références, avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 1780 ± 180 µmol/h/g_{cata} (48,9 mL au bout de 5h de test). Lorsque l'on compare les différentes familles de composites, les composites synthétisés selon l'approche (C) par la méthode du « Solid-Grinding » présentent des meilleures activités photocatalytiques que les composites synthétisés selon l'approche (B) avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 860 ± 86 µmol/h/g_{cata} (24,1 mL au bout de 5h de test) pour le **Composite 5 : (0,3% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95).** Ce sont aussi les composites synthétisés selon l'approche B (composites 3 et 4) qui sont les moins actifs.

Parmi tous les photocatalyseurs étudiés, c'est le matériau Composite 2 : 0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) qui est le plus actif avec une production d'H_2 de 1780 ± 180 µmol/h/g_{cata}, ce qui correspond à 48,9 mL d'H_2 produit au bout de 5 h, meilleur que les photocatalyseurs de référence Au / TiO_2 P25. Pour ce composite, on peut également noter une production d'H_2 considérablement accrue en présence de TEOA par rapport à l'utilisation de MeOH comme agent sacrificiel.

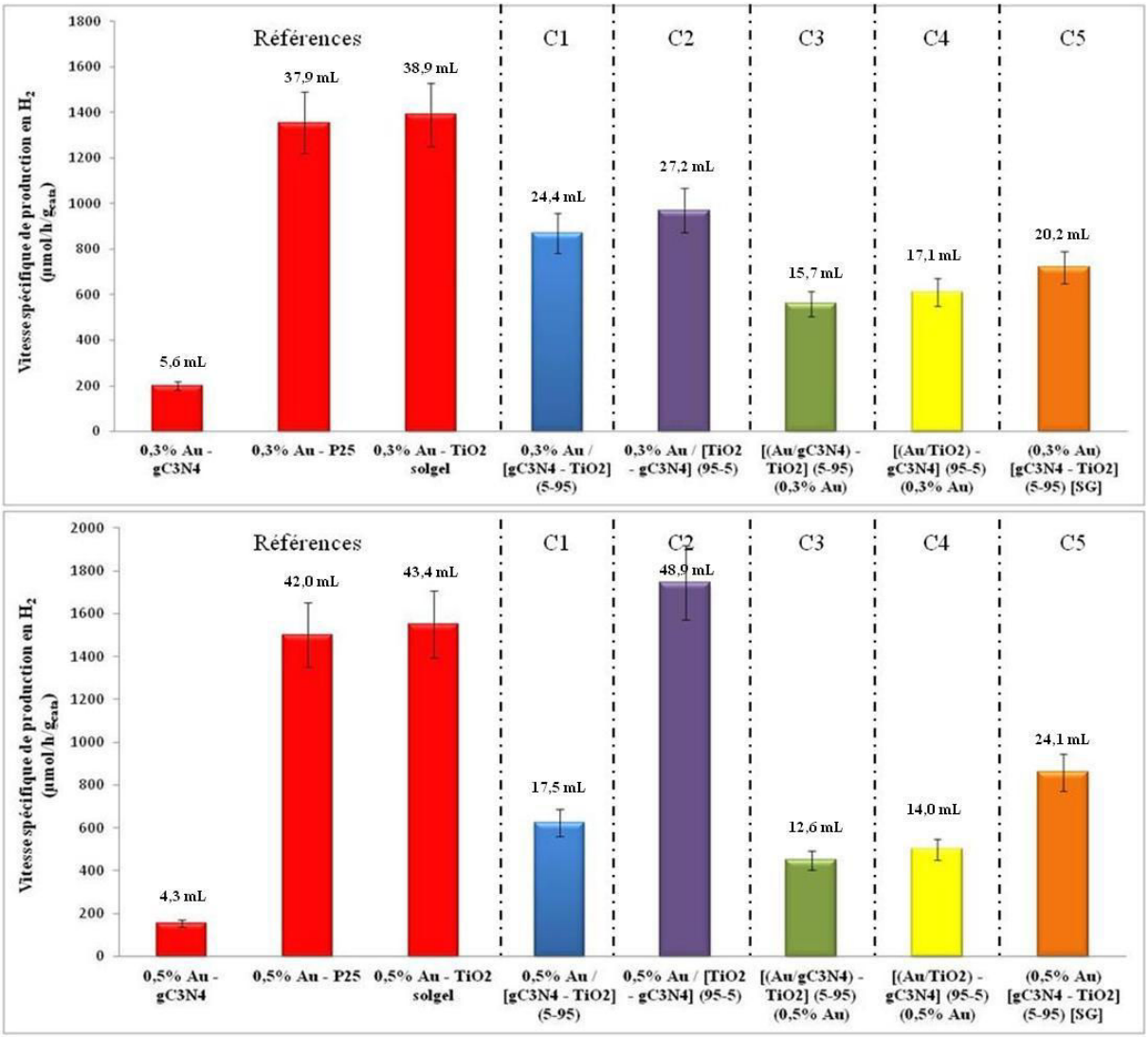

Figure C.47 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 sous illumination solaire ;
<u>Charge en Au :</u> 0,3 wt.% (haut) et 0,5 wt.% (bas) (TEOA : 1 vol. %)

III.6.3 Sous illumination visible en présence de MeOH

La **figure C.48** présente également les vitesses spécifiques de production d'H_2 pour les meilleurs composites de chaque famille, comparées aux matériaux de référence, mais sous irradiation visible. On constate qu'indépendamment de la charge en Au de 0,3 ou 0,5 wt.%, c'est le composite de la famille 2 : **Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente les meilleures activités photocatalytiques, avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 120 ± 12 µmol/h/g_{cata} (3,4 mL au bout de 5 h) pour une charge en Au de 0,3 wt .% et de 200 ± 20 µmol/h/g_{cata} (5,6 mL au bout de 5 h) pour une charge en Au de 0,5 wt.%. On constate également que sous illumination visible en présence de 1 vol.% de MeOH, c'est la famille de composites 3 : **[(Au/gC_3N_4) – TiO_2] (5-95)** qui présente la moins bonne activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 17,5 ± 2 µmol/h/g_{cata} pour le composite avec une charge en or de 0,3 wt.%, le composite avec une charge en Au de 0,5 wt.% ne présentant aucune activité photocatalytique dans ces conditions.

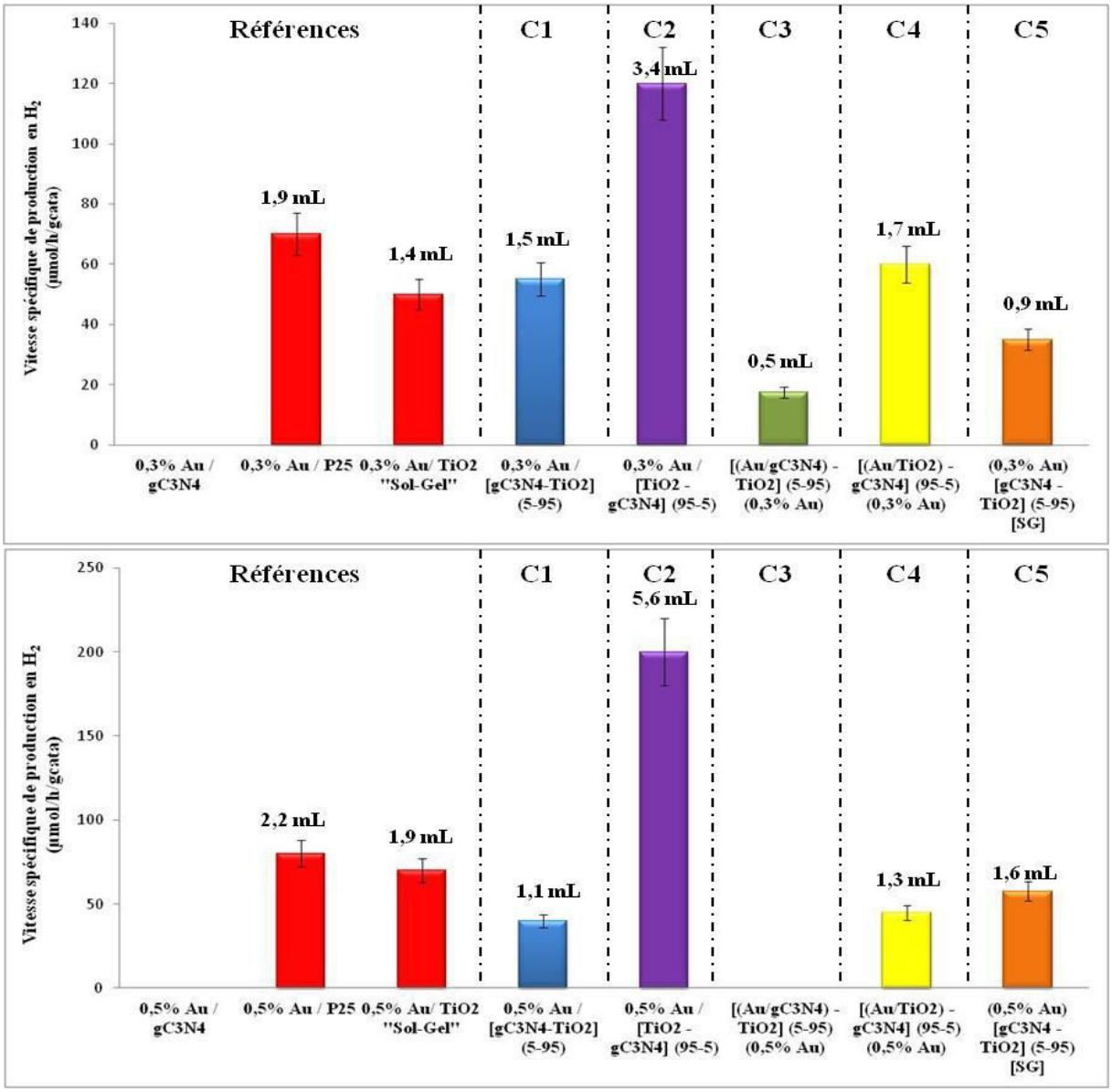

Figure C.48 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 sous illumination visible ;
<u>Charge en Au :</u> 0,3 wt.% (haut) et 0,5 wt.% (bas) (MeOH : 1 vol. %)

Indéniablement, quelle que soit la charge en Au, c'est le photocatalyseur Au / [TiO_2 – gC_3N_4 (95-5) qui est de loin le plus performant parmi tous les photocatalyseurs étudiés, y compris la référence Au / TiO_2 P25. Ce composite présente une activité sous illumination visible plus de deux fois supérieure, comparée à la référence 0,5% Au/TiO_2 P25, ce qui est assez remarquable.

III.6.4 Sous illumination visible en présence de TEOA

La **figure C.49** résume l'ensemble des vitesses spécifiques de production d'H_2 pour le meilleur composite de chaque famille, comparées aux matériaux de référence avec des charges massiques en Au de 0,3% (haut) et de 0,5% (bas). Indépendamment de la charge en Au, on observe que les composites des familles 1 et 2 présentent une activité photocatalytique supérieure à tous les photocatalyseurs de référence.

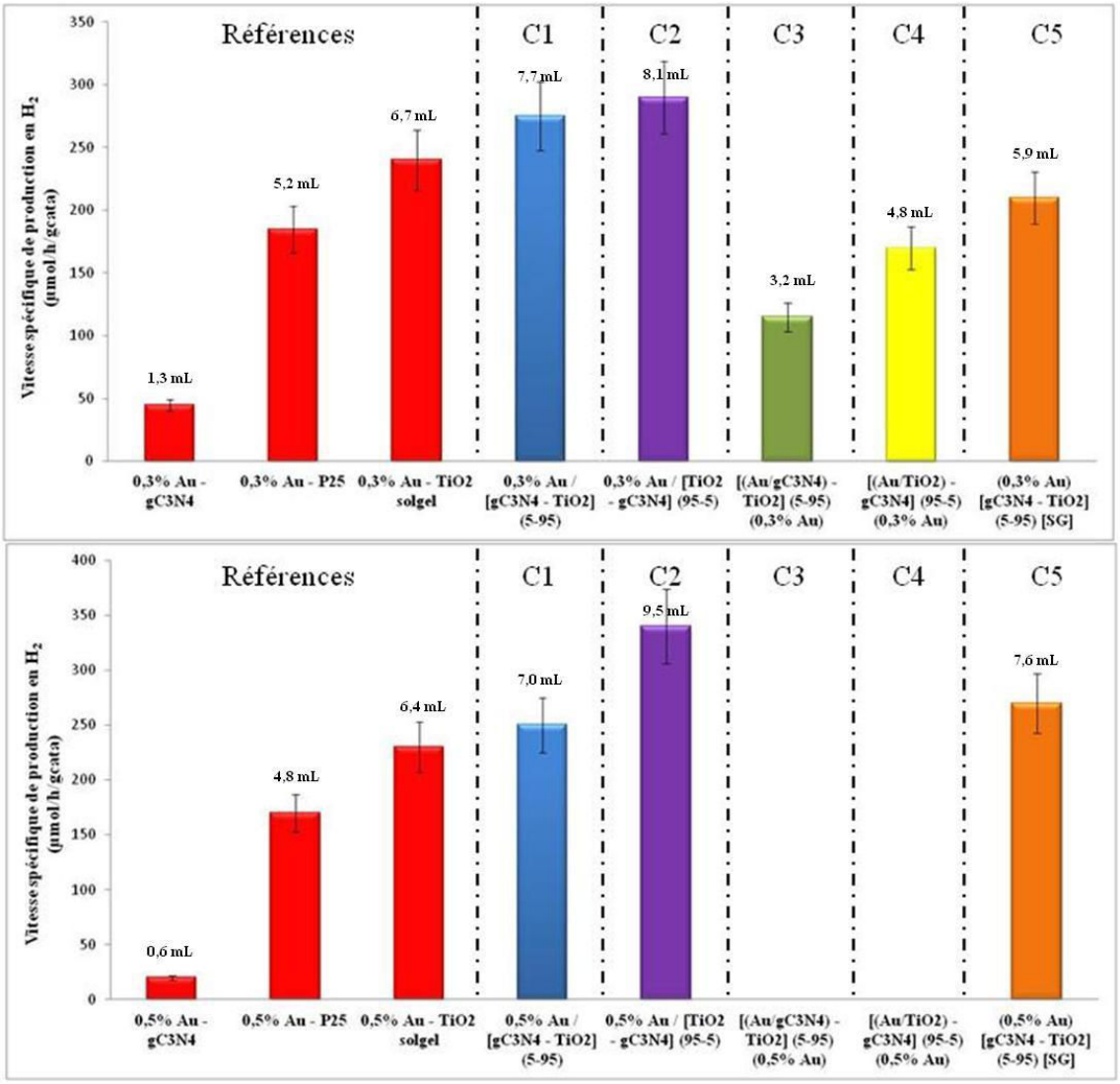

Figure C.49 : Récapitulatif des vitesses spécifiques de production d'H_2 sous illumination visible ;
<u>Charge en or :</u> 0,3 wt.% (haut) et 0,5 wt.% (bas) (TEOA : 1 vol. %)

On peut noter que pour des teneurs en Au de 0,5%, les composites 3 et 4 ne produisent pas d'H_2 détectable dans nos conditions de tests. Parmi tous les photocatalyseurs étudiés, c'est l'échantillon 0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) qui est le plus actif avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 345 ± 35 µmol/h/g_{cata} (9,5 mL au bout de 5 h) largement plus importante que pour tous les photocatalyseurs de référence.

III.7 Détermination du rendement quantique

III.7.1 Rendement quantique globale η

Le rendement quantique global est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{2r_{H_2}}{\phi}$$

r_{H_2} : vitesse de production en H_2 ($mol.h^{-1}$)

ϕ : flux de photons ($mol.h^{-1}$) avec $\phi = \int_{\lambda min}^{\lambda max} \frac{P(\lambda)}{E(\lambda)} d(\lambda)$

P (λ) : puissance d'irradiation (W) à la longueur d'onde λ

E (λ) : énergie d'un photon (J) avec $E = \frac{hc}{\lambda}$

Le **tableau C.2** présente l'ensemble des rendements quantiques pour le meilleur composite de chaque famille avec une charge en Au massique de 0,3 % et 0,5%, comparés aux références. Sous illumination solaire en présence de 1 vol. % de MeOH, ce sont les matériaux de référence **0,3% Au / TiO_2 P25** et **0,5% Au / TiO P25** qui présente les meilleures efficacités avec un rendement global respectif de 0,052% et 0,068%. En revanche, sous illumination visible en présence de 1 vol. % de MeOH ce sont les composites 2 avec **0,3% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** et **0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui sont les plus performants avec un rendement quantique global respectif de 0,02% et 0,036%.

Echantillons	Rendement Global (%) - MeOH: 1 vol.%		Rendement Global (%) - TEOA: 1 vol.%	
	η (Solaire)	η (Visible)	η (Solaire)	η (Visible)
0,3% Au / gC_3N_4	0,008	/	0,016	0,008
0,3% Au / TiO_2 "Sol-Gel"	0,028	0,008	**0,104**	0,04
0,3% Au / TiO_2 P25	**0,052**	0,012	0,100	0,032
0,3% Au / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95)	0,028	0,008	0,064	0,048
0,3% Au / [TiO_2 - gC_3N_4] (95-5)	0,04	**0,02**	0,072	**0,052**
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (5-95) (0,3% Au)	0,012	0,0032	0,044	0,02
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)	0,016	0,012	0,044	0,032
(0,3% Au) / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95) [SG]	0,016	0,008	0,052	0,036
0,5% Au / gC_3N_4	0,008	/	0,012	0,0032
0,5% Au / TiO_2 "Sol-Gel"	0,032	0,012	0,116	0,04
0,5% Au / TiO_2 P25	**0,068**	0,016	0,112	0,028
0,5% Au / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95)	0,024	0,008	0,048	0,044
0,5% Au / [TiO_2 - gC_3N_4] (95-5)	0,044	**0,036**	**0,132**	**0,06**
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (5-95) (0,5% Au)	0,008	/	0,032	/
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (95-5) (0,5% Au)	0,016	0,008	0,036	/
(0,5% Au) / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95) [SG]	0,024	0,012	0,064	0,048

Tableau C.2 : Rendement quantique global pour l'ensemble des composites et les matériaux de référence

Concernant les tests photocatalytiques en présence de 1 vol. % de TEOA comme agent sacrificiel, les résultats dépendent à la fois de la charge en Au et de la nature de l'activation lumineuse. On constate que pour les échantillons avec une charge en Au de 0,3% massique c'est le matériau **0,3% Au /TiO_2 « Sol-Gel »** qui présente la meilleure efficacité sous illumination solaire avec un rendement global de 0,104%. En revanche sous illumination visible, c'est le composite **0,3% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui conduit à la meilleure efficacité avec un rendement global de 0,052%, rendement respectivement 30% et 62,5% supérieur par rapport à ceux obtenus avec les matériaux de référence 0,3% Au / TiO_2 « Sol-Gel » et 0,3% Au / TiO_2 P25.

Pour les composites avec une charge en Au massique de 0,5%, c'est le composite **0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente à la fois le meilleur rendement sous illumination solaire (0,132%) et sous illumination visible (0,06%), rendement respectivement 14% (solaire) et 50% (visible) plus élevé que les rendements du matériau référence 0,5% Au / TiO_2 « Sol – Gel ».

III.7.2 Rendement quantique efficace η_{eff}

Le rendement quantique efficace rend plus particulièrement compte du nombre de photons absorbés par le matériau et non plus du nombre de photons émis par la lampe. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta_{eff} = \frac{2r_{H_2}}{\phi_{Abs}}$$

r_{H_2} : vitesse de production en H_2 (mol.h^{-1})

ϕ_{Abs} : flux de photons absorbés (mol.h^{-1}) avec $\phi_{Abs} = \int_{\lambda min}^{\lambda max} \frac{P(\lambda)*(1-T(\lambda))}{E(\lambda)} d(\lambda)$

P (λ) : puissance d'irradiation (W) à la longueur d'onde λ

T (λ) : Transmittance de l'échantillon en solution (0,25g/L)

E (λ) : énergie d'un photon (J) avec $E = \frac{hc}{\lambda}$

Le **tableau C.3** résume l'ensemble des rendements quantiques efficaces pour le meilleur composite de chaque famille avec une charge en Au massique de 0,3 % et 0,5% comparés aux matériaux de référence. Concernant les composites avec une charge en Au de 0,3%, c'est le **Composite 2 : 0,3% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente le meilleur rendement quantique efficace, à la fois sous illumination solaire (4,87 %) et visible (3,23 %) en présence de 1 vol.% de MeOH et sous illumination solaire (8,6 %) et visible (8,15 %) en présence de 1 vol.% de TEOA.

Echantillons	Rendement Efficace (%) - MeOH: 1 vol.%		Rendement Efficace (%) - TEOA: 1 vol.%	
	η_{eff} (Solaire)	η_{eff} (Visible)	η_{eff} (Solaire)	η_{eff} (Visible)
0,3% Au / gC_3N_4	0,13	/	0,25	0,1
0,3% Au / TiO_2 "Sol-Gel"	0,56	0,31	3,1	1,47
0,3% Au / TiO_2 P25	1,54	0,53	3,02	1,41
0,3% Au / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95)	1,68	0,76	3,75	3,82
0,3% Au / [TiO_2 - gC_3N_4] (95-5)	**4,87**	**3,23**	**8,6**	**8,15**
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (5-95) (0,3% Au)	0,73	0,24	2,41	1,6
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (95-5) (0,3% Au)	2,57	1,69	5,41	4,78
(0,3% Au) / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95) [SG]	1,94	1,3	6,51	6,46
0,5% Au / gC_3N_4	0,11	/	0,19	0,04
0,5% Au / TiO_2 "Sol-Gel"	0,94	0,43	3,46	1,04
0,5% Au / TiO_2 P25	1,94	0,61	3,35	1,75
0,5% Au / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95)	2,16	0,56	2,69	3,47
0,5% Au / [TiO_2 - gC_3N_4] (95-5)	**5,31**	**5,62**	**15,47**	**9,55**
[(Au/gC_3N_4) - TiO_2] (5-95) (0,5% Au)	0,52	/	1,94	/
[(Au/TiO_2) - gC_3N_4] (95-5) (0,5% Au)	2,08	1,24	4,43	/
(0,5% Au) / [gC_3N_4 - TiO_2] (5-95) [SG]	2,72	1,77	7,77	8,3

Tableau C.3 : Rendement quantique efficace pour l'ensemble des composites et des matériaux de référence

Concernant les composites avec une charge en Au massique de 0,5%, c'est le composite de la famille 2 : **0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** qui présente les meilleurs rendements quantiques efficaces à la fois sous illumination solaire (5,31 %) et visible (5,62 %) en présence de 1 vol.% de MeOH et sous illumination solaire (15,47 %) et visible (9,55 %) en présence de 1 vol.% de TEOA.

En résumé, sous irradiation visible, c'est le photocatalyseur 0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) qui est de loin le plus efficace, ceci quel que soit l'agent sacrificiel ajouté. Il présente des rendements quantiques efficaces deux à six supérieurs aux matériaux de référence Au/TiO_2.

En conclusion, suite à l'évolution des propriétés photocatalytiques de production d'H_2 et à la détermination des rendements quantiques des différentes familles de composites synthétisés, nous avons pu élaborer un matériau Au / gC_3N_4 / TiO_2 qui est plus performant, sous illumination solaire et surtout visible, que les composés de référence Au/gC_3N_4, Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25. Cet effet de synergie est le résultat de l'optimisation des différentes fonctions apportées par le matériau composite, que nous tenterons de discuter et d'expliquer dans la partie D de ce manuscrit.

Partie D : Synthèse et Discussion

I. Résumé

I.1 Synthèses et caractérisations des photocatalyseurs

La partie B a été principalement consacrée à la synthèse et à la caractérisation des matériaux photocatalytiques testés pour la production d'hydrogène. Dans un premier temps, les composés de référence ont été optimisés avant d'élaborer les matériaux composites Au/gC_3N_4/TiO_2.

1. <u>TiO_2 « Sol-Gel ».</u> Ce matériau a été obtenu par une synthèse standard, en milieu basique, partant d'un précurseur d'alkoxyde de titane. Le matériau résultant a été calciné à 400°C, ce qui permet de concilier une bonne cristallinité, une présence exclusive de la phase anatase (taille cristallites 18 nm) et une surface spécifique importante de 150 m²/g.

2. <u>gC_3N_4.</u> La synthèse mise en œuvre repose sur une réaction de polycondensation thermique de précurseurs contenant du carbone et de l'azote. Les conditions de synthèse ont été optimisées en termes de température de synthèse, de masse et de nature des précurseurs au regard des critères de cristallinité, de propriétés optiques, de surfaces spécifiques, de stabilité thermique et de rendements de synthèse. Les paramètres optimaux résultant de cette étude sont :

- Précurseurs : mélange équimolaire de mélamine + dicyandiamide
- Masse de précurseurs : 3,332g
- Température de synthèse : 550°C (rampe de 5°C/min, durée à 550°C : 3h).

Ces paramètres permettent d'obtenir un matériau gC_3N_4 de cristallinité optimale, de compacité moyenne avec distance inter-feuillets d = 0,325 nm, avec une distance correspondant à la répétition de l'unité tri-s-triazine (heptazine) de d = 0,675 nm et avec le plus grand nombre de feuillets de 23. Les analyses XPS ont permis de visualiser les espèces de surface caractéristiques de gC_3N_4, de même que la présence d'espèces –OH en faible contribution. Ainsi un ratio de C/N de 0,72 a été obtenu.

3. <u>Dépôt des Au NPs.</u> L'optimisation du dépôt des Au NPs a été menée principalement sur les supports TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4. En ce qui concerne le support commercial TiO_2 P25, une partie de l'optimisation du dépôt est résumé dans l'annexe 2. Pour ce faire, deux méthodes de dépôts ont été étudiées et comparées, la méthode par réduction chimique et la méthode par « Solid-Grinding », à partir de deux précurseurs, $HAuCl_4$ et $AuPPh_3Cl$.

(i) Par réduction chimique. Etant donné que le dépôt des Au NPs est largement moins documenté sur gC_3N_4 que sur TiO_2, une étude paramétrique a été réalisée dans un premier temps sur gC_3N_4, sachant que ce support est également largement moins hydrophile que TiO_2. Ainsi, l'influence des temps caractéristiques T_0 (temps de dispersion du support dans le solvant), T_1 (temps de contact entre le précurseur et le support) et T_2 (temps de réduction après l'ajout du réducteur chimique, $NaBH_4$, à température ambiante) et de la nature du précurseur a été étudiée en détail. Précisément, l'impact de ces paramètres expérimentaux sur les rendements de dépôt, l'homogénéité du dépôt et la distribution en taille des Au NPs a été appréhendé. Ainsi, les conditions optimales obtenues sont :

- Précurseur : $HAuCl_4$. Par ailleurs, ce précurseur est surtout utilisé pour le dépôt des Au NPs sur des supports hydrophiles. Nous avons donc supposé que la présence de faibles

proportions de groupements –OH à la surface de gC_3N_4 était favorable à l'utilisation du précurseur HAuCl4.

- T_0 : 30 min ; T_1 : 60 min ; T_2 : 120 min

Ces conditions permettent d'atteindre des rendements de dépôt sur gC_3N_4 d'environ 87%. Une fois ces conditions de dépôt optimisées avec le support gC_3N_4, elles ont été transférées au support TiO_2 et ont conduit à d'excellents rendements de dépôt, supérieurs à 90%. Que ce soit sur support gC_3N_4 ou TiO_2, cette méthode de dépôt résulte en l'obtention d'un dépôt homogène des Au NPs de taille moyenne de particules de 4 nm ± 0,5 nm.

(ii) Par Solid Grinding. Selon cette approche, il a été mis en évidence que le précurseur $AuPPh_3Cl$ est plus adapté pour le mélange mécanique avec TiO_2, puisque son utilisation conduit à des rendements de synthèse supérieurs à 90%, largement plus conséquents qu'avec $HAuCl_4$. Néanmoins, ce précurseur ne se dégrade complètement qu'au delà de 250°C, ce qui nécessite l'application d'un post-traitement thermique sous air à des températures plus élevées. Une étude de la température de traitement thermique de réduction du précurseur a été entreprise et a montré qu'au delà de 400°C, nous assistons à un grossissement des cristallites d'Au et de TiO_2. Ces conditions optimisées ont ensuite été appliquées au dépôt des Au NPs sur gC_3N_4 et n'ont pas conduit à des résultats intéressants et utilisables.

4. <u>Elaboration des composites Au/gC_3N_4/TiO_2.</u> Après l'étude et l'optimisation des composés de référence TiO_2 « Sol-Gel », gC_3N_4, Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4, la dernière étape a consisté en la synthèse des matériaux composites. Pour cela, trois approches ont été mises en œuvre et étudiée de manière approfondie. Dans la mesure du possible, nous avons essayé d'atteindre des compositions en TiO_2-gC_3N_4 dans des gammes comparables, ce qui n'a pas été réalisable pour les 5 familles de composites, du principalement à des chemins de synthèses différentes. Les charges en Au choisies de 0,3 wt.% et 0,5 wt.% sont le résultat des études photocatalytiques préliminaires réalisées sur les matériaux de références Au/TiO_2 et Au/gC_3N_4 et qui sont présentés dans la partie C (chapitre 2). En effet, ce sont les teneurs en Au conduisant aux meilleures performances sur ces systèmes de références qui ont ensuite été utilisées pour les photocatalyseurs composites, car une étude exhaustive chronophage de la teneur en Au n'aurait pas été possible dans le cadre de cette thèse.

L'Approche A est réalisée en deux étapes. L'objectif de la première étape est d'élaborer l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs TiO_2 et gC_3N_4 et la seconde étape consiste à effectuer le dépôt des Au NPs. Deux voies ont été explorées pour la formation de l'hétérojonction, soit l'ajout de gC_3N_4 déjà synthétisé au préalable lors de la synthèse de TiO_2 par voie « Sol-Gel », soit l'ajout de TiO_2 lors de la synthèse par polycondensation thermique de gC_3N_4. Ces deux voies ont conduit respectivement aux familles de composites 1 (Au/[gC_3N_4 - TiO_2]) et de composites 2 (Au/[TiO_2 - gC_3N_4]).

Composites 1. Nous avons tout d'abord montré que ni les propriétés optiques, ni les propriétés morphologiques ou structurales de gC_3N_4 n'ont été affectées par la synthèse de gC_3N_4-TiO_2. La synthèse de TiO_2 réalisée en présence de gC_3N_4 conduit exclusivement à la présence de la phase anatase. La présence de gC_3N_4 lors de la synthèse « Sol-Gel » n'affecte ni les propriétés optiques, ni la taille des cristallites de TiO_2, en comparaison de la synthèse de TiO_2 « Sol-Gel » de référence. Néanmoins, cela nuit légèrement à sa cristallinité. Les études d'évolutions de surface spécifique semblent nous indiquer que nous

avons plutôt à faire à un matériau gC_3N_4-TiO_2 se comportant comme un mélange mécanique, sans interactions particulières entre les deux semi-conducteurs. Des teneurs relatives de gC_3N_4 variant entre 3 et 60% massique ont ainsi été obtenues.

Dans une seconde étape, le dépôt des Au NPs (selon la méthode optimisée par réduction chimique) pour des teneurs de 0,3wt.% et 0,5 wt.% conduit à une distribution homogène avec une taille moyenne des Au NPs de 4 nm ± 0,9 nm. On peut ainsi relever que cette taille moyenne des Au NPs est semblable à celle mesurée sur les matériaux Au/TiO_2 et au Au/gC_3N_4, avec un dépôt des Au NPs aussi bien sur TiO_2 que sur gC_3N_4.

Composites 2. Il a été montré que, lors de la synthèse de TiO_2-gC_3N_4, on observe que la formation de la phase rutile ainsi que l'augmentation de la taille des cristallites de TiO_2 porté à 550°C était ralentie en comparaison avec TiO_2 traité thermiquement dans les mêmes conditions à 550°C mais en absence des précurseurs azotés de gC_3N_4 adsorbés au préalable en phase liquide sur TiO_2. Les résultats de BET et porosimétrie peuvent être interprétées comme une preuve de l'existence d'une interaction entre les deux semi-conducteurs. Selon cette voie, des teneurs relatives de gC_3N_4 variant entre 3 à 15% massique ont ainsi été obtenues Le dépôt final des Au NPs à tes teneurs de 0,3wt.% et 0,5 wt.% conduit à une répartition homogène en taille, centrée sur 5 nm ± 0,9 nm, (légèrement supérieure à celle relevée sur le composite 1), avec un dépôt des Au NPs aussi bien sur TiO_2 que sur gC_3N_4.

L'Approche B est également réalisée en deux étapes**.** La première étape concerne les synthèses des composés Au/gC_3N_4 et Au/TiO_2, déjà optimisées et caractérisés au préalable. Ces matériaux (Au/gC_3N_4) et (Au/TiO_2) sont ensuite introduits lors de la synthèse de TiO_2 par voie « Sol-Gel » ou de gC_3N_4 pour conduire respectivement aux composites 3 [(Au / gC_3N_4) - TiO_2] ou au composites 4 [(Au / TiO_2) – gC_3N_4].

Composites 3. Il a été montré pour cette famille que l'introduction du matériau (Au/gC_3N_4) lors de la synthèse de TiO_2 ne modifiait pas la cristallinité de gC_3N_4. Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites de TiO_2 reste identique à celle obtenue pour la synthèse de TiO_2 « Sol-Gel » de référence, même si globalement la cristallinité est légèrement affectée. Ces observations sont identiques à celles relevées pour la famille de composites 1. Les images TEM montrent que les Au NPs, initialement déposées sur gC_3N_4, n'ont pas migré sur TiO_2 et que le matériau se présente plutôt sous la forme de co-existence de zones distinctes comprenant Au/gC_3N_4 et TiO_2, sans interaction particulières. De même, l'étude des surfaces BET et de porosimétrie confirme (comme pour les composites 1) que les composites 3 résultent d'un mélange mécanique entre Au/gC_3N_4 et TiO_2. Les teneurs en gC_3N_4 varient de 10 à 50 wt.% et les teneurs visées en Au sont de 0,3 et 0,5 wt.%.

Composites 4. Dans ce cas, l'introduction du composé Au/TiO_2 lors de la synthèse de gC_3N_4 ne conduit pas à l'apparition de la phase rutile de TiO_2, ni à l'augmentation de la taille des cristallites, contrairement à ceux qui avait été observé pour la famille de composites 2. Ceci laisse supposer que la présence d'Au déjà déposée en première étape a contribué à la limitation de la croissance des cristallites de TiO_2 et à la formation de la phase rutile lors du traitement thermique de synthèse de gC_3N_4. Les mesures de surfaces spécifiques et porosimétrie, de même que les images TEM révèlent la formation d'interfaces entre TiO_2 et gC_3N_4, avec un dépôt exclusif des Au NPs sur TiO_2. Selon cette voie de synthèse les teneurs en gC_3N_4 varient de 3 à 10wt.% pour des teneurs en Au de 0,3 et 0,5 wt.%.

Dans le cas de l'**Approche C**, les constituants TiO_2 et gC_3N_4, déjà synthétisés selon les méthodes optimisées, sont broyés mécaniquement (broyage au mortier) dans un premier temps durant 10 min. Des teneurs relatives de gC_3N_4 variant entre 5 à 35 wt. % massique ont ainsi été obtenues Lors d'une seconde étape, l'ensemble est à nouveau mélangé mécaniquement pendant 10 min en présence du précurseur d'or. Le mélange est ensuite calciné à 400°C sous air afin de réduire le précurseur d'or. Ce type de synthèse conduit à une distribution très disperse en forme (sphères, carrés, bâtonnets) et en taille (de 20 nm à plus de 50 nm) des Au NPs. Des teneurs en gC3N4 de 5 à 35 wt.% ont ainsi été obtenus pour des teneurs en Au de 0,3wt.% et 0,5 wt.%. De plus, le broyage mécanique entre TiO_2 et gC_3N_4 a un impact sur la cristallinité de TiO_2 anatase et sur la taille de ces cristallites qui tend à diminuer. Ceci peut s'expliquer par l'effet abrasif de gC_3N_4 qui est par ailleurs connu comme ayant une dureté élevée.

D'après les mesures optiques, les différentes familles de composites synthétisés présentent toutes les contributions caractéristiques des trois composants TiO_2, gC_3N_4 et Au NPs, en fonction de leurs teneurs relatives au sein des composites. Pour comparaison, l'équivalent de certains composites 2 a également été synthétisé en utilisant TiO_2 P25 à la place de TiO_2 « Sol-Gel ». Les résultats relatifs à ces matériaux sont décrits en Annexe 2.

I.2 Activités photocatalytiques

Après avoir ciblé les conditions de tests optimales (0,25 $g.L^{-1}$ de photocatalyseur, 700 rmp pour la vitesse d'agitation, 20°C pour la température du milieu réactionnel, l'utilisation de 0,1 g.L-1 de Nigrosin comme filtre UV, gamme optimale de teneur en MeOH comme agent sacrificiel autour de 1 vol.%), la partie C a été axée principalement sur l'évaluation des propriétés photocatalytiques de production d'H_2 des matériaux de référence Au/g-C_3N_4, Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25 et des matériaux composites.

1. Activités photocatalytiques des composés de référence Au/gC_3N_4 et Au/TiO_2» sous irradiation solaire

(i) Des tests préliminaires sous irradiation solaire en présence de 1 vol.% de MeOH ont été menés sur les trois supports étudiés gC_3N4, TiO_2 « Sol-Gel » et TiO_2 P25, pour déterminer quel métal noble entre le Pt et l'Au était le plus pertinent pour l'étude. Il a été montré que le Pt est plus adapté aux supports TiO_2, que l'Au est plus en adéquation avec le support gC_3N_4, et que les matériaux Pt/TiO_2 étaient les plus actifs. Néanmoins, étant donné que l'objectif principal de la thèse était de tirer avantage de l'activation possible de gC_3N_4 dans le visible et d'y induire d'éventuels effets plasmoniques de surface, notre choix s'est porté sur le dépôt de nanoparticules d'Au.

(ii) Impact de la méthode de dépôt des Au NPs. L'impact des deux méthodes de dépôts optimisées (par « Solid-Grinding » et par réduction chimique) vis-à-vis de l'activité photocatalytique sous irradiation solaire a été évalué pour les deux supports TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4. ***Dans le cas du « Solid-Grinding »***, l'étude de l'influence de la température (200°C ou 400°C), et de la nature de l'environnement de calcination (air ou H_2), de la nature du précurseur d'Au ($AuPPh_3Cl$ ou $HAuCl_4$) ont révélé que le matériau 0,5% Au [$AuPPh_3Cl$] [400] [air] / TiO_2 « Sol-Gel » conduisait aux meilleurs résultats avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 600 µmol/h/g_{cata}. Nous avions déjà mis en évidence que cette température de calcination était nécessaire pour dégrader complètement le précurseur et que la conséquence était un grossissement de la taille des cristallites d'Au et de TiO_2, accompagnée de l'apparition de la phase rutile. On peut noter que l'activité de cet échantillon est supérieure à celle obtenue avec son homologue Au/TiO_2 P25 préparé par « Solid-Grinding ». Par contre,

il a été montré que le dépôt des Au NPs par « Solid-Grinding » ne convient pas au support gC_3N_4, puisqu'il conduit à des activités dix fois plus faibles par rapport à un dépôt réalisé par réduction chimique. Ces propriétés médiocres peuvent être corrélées à un dépôt très inhomogène des Au NPs, à un rendement de dépôt faible et à une dégradation partielle de la structure graphitique de gC_3N_4. ***Dans le cas de la réduction chimique***, l'influence de la teneur en Au sur l'activité des matériaux synthétisés avec la méthode de dépôt d'Au optimisée ($HAuCl_4$, T_0 : 30 min ; T_1 : 60 min ; T_2 : 120 min) a mis en évidence la supériorité du matériau 0,5% Au[$HAuCl_4$]/TiO_2 « Sol-Gel » avec une production d'H_2 de 420 µmol/h/g_{cata}, qui est cependant inférieure à la valeur observée lorsque le dépôt d'Au est réalisé par « Solid Grinding ». De la même manière, l'étude de l'influence de la teneur en Au avec ces conditions de dépôt a montré que le catalyseur 0,3% Au [$HAuCl_4$] / gC_3N_4 est le plus performant avec une production d'H_2 de 120 µmol/h/g_{cata}.

2. <u>Activités photocatalytiques des composites Au/gC_3N_4/TiO_2 sous irradiations solaire et visible.</u> L'étude des propriétés photocatalytiques a été étendue à l'activation sous irradiation solaire et visible en utilisant le MeOH (de 0,1 à 1 vol.%) et la triéthanolamine (TEOA, 1 vol.%) comme agents sacrificiels. Suite à l'optimisation des teneurs en Au réalisée sur les supports d'intérêt TiO_2 P25, TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4 vis-à-vis de la réaction photocatalytique, les deux teneurs en Au retenues pour cette étude plus étendue sont 0,3 et 0,5 wt.%.

(i) Références Au/TiO_2 P25, Au/TiO_2 « Sol-Gel », Au/gC_3N_4. Sous irradiations solaire et visible et avec le MeOH comme agent sacrificiel, c'est le photocatalyseur 0,5% Au/TiO_2 P25 (dépôt d'Au par réduction chimique) qui présente les meilleures activités (890 µmol/h/ g_{cata} et 80 µmol/h/ g_{cata} sous irradiations solaire et visible, respectivement). Par contre, en utilisant la TEOA comme agent sacrificiel, c'est le matériau 0,3% Au/TiO_2 « Sol-Gel » qui possède la meilleure activité (1550 µmol/h/g_{cata} et 240 µmol/h/g_{cata} sous irradiations solaire et visible, respectivement).

(ii) Matériaux composites Au/gC_3N_4/TiO_2. Les 5 familles de matériaux composites synthétisés ont été évaluées. Parmi tous les composites, il a été mis en évidence que, pour les deux teneurs en Au testées, ce sont les composites 1 (Au/[gC_3N_4-TiO_2](5-95) et les composites 2 (Au/[TiO_2-gC_3N_4] (95-5) qui sont les plus performants. Ces deux familles ont la particularité d'être synthétisées selon l'approche A consistant à insérer l'un des semi-conducteurs déjà synthétisé lors de la synthèse du second semi-conducteur. Plus précisément, les composites 2 sont les plus actifs de tous les photocatalyseurs composites testés, quels que soient les sources d'activation lumineuses ou les agents sacrificiels utilisés. Par ailleurs, dans tous les cas, ce sont les composites 3 et 4 synthétisés selon l'approche B, et plus particulièrement les composites 3 qui sont les moins actifs de tous les matériaux testés. Plus précisément, les composites 3 sont de loin les photocatalyseurs les moins performants, indépendamment de l'activation solaire ou visible et de l'agent sacrificiel rajouté. La famille de composites 5 a montré des activités intermédiaires, non négligeables.

Sous irradiation solaire. Parmi tous les matériaux évalués, ce sont les matériaux Au/TiO_2 P25 (890 µmol/h/g_{cata}) qui sont les plus actifs, sauf en présence de TEOA. Dans ce dernier cas, c'est le composite 2 (0,5% Au/[TiO_2- gC_3N_4] (95-5)) qui produit le plus d'H_2 sous irradiation solaire (1780 µmol/h/g_{cata} contre 1355 µmol/h/g_{cata} pour l'échantillon 0,5% Au/TiO_2 P25 et 1390 µmol/h/g_{cata} pour l'échantillon 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») et qui possède les meilleurs rendements quantiques globaux ($\eta = \frac{2r_{H_2}}{\phi}$ = 0,132% contre 0,112% pour 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,116% pour 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») et les meilleurs rendement

quantiques efficaces ($\eta_{eff} = \frac{2r_{H_2}}{\phi_\lambda}$ =15,47% contre 3,35% pour 0,5% Au/TiO_2 P25 et 3,35% pour 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel »).

Sous irradiation visible. C'est le composite 2 (0,5% Au/[TiO_2- gC_3N_4] (95-5)) qui présente les meilleures performances de tous les matériaux testés, quel que soit l'agent sacrificiel utilisé. Néanmoins, pour cet échantillon, la différence d'activité avec les autres échantillons est d'autant plus marquée avec la TEOA qu'avec le MeOH. Dans ces conditions le photocatalyseur produit 0,5% Au/[TiO_2- gC_3N_4] (95-5) produit 200 µmol/h/g_{cata} d'H_2 contre 70 µmol/h/g_{cata} pour le catalyseur 0,5% Au/TiO_2 P25 en utilisant le MeOH et 345 µmol/h/g_{cata} contre 245 µmol/h/g_{cata} pour la référence 0,5% Au/TiO_2 P25 en utilisant la TEOA. Ainsi, les meilleurs rendements quantiques globaux obtenus avec ce composite 2 sont de 0,036% (contre 0,016% pour 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,012% pour 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») avec le MeOH et de 0,060% (contre 0,028% pour 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,040% pour 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») avec TEOA. Les rendements quantiques efficaces calculés atteignent 5,62% pour le composite 2 (contre 0,43% pour le catalyseur 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,61% pour l'échantillon 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») avec le MeOH et 9,55% (contre 1,75% pour 0,5% Au/TiO_2 P25 et 1,04% pour 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ») avec TEOA.

Il faut noter que les rendements quantiques efficaces qui tiennent uniquement compte du nombre de photons absorbés par les photocatalyseurs et qui traduisent ainsi l'efficacité du matériau pour utiliser ces photons absorbés et qui atteignent presque 48% sous irradiation visible pour le meilleur des composites sont entre 3 à 4 fois supérieurs en comparaison des références Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25.

II. Relation Structure/Propriétés photocatalytiques

Dans ce paragraphe, nous allons tenter d'expliquer les comportements des photocatalyseurs évalués et d'établir une corrélation entre leurs propriétés structurales, morphologiques, de surface et optiques et leurs propriétés photocatalytiques sous irradiations solaire, visible et dépendant de l'agent sacrificiel utilisé.

II.1 Effets des agents sacrificiels MeOH ou TEOA

Les propriétés de donneurs sacrificiels dépendent souvent de la structure chimique de la molécule utilisée à cet effet. Pour qu'une molécule puisse être considérée comme donneur d'électrons efficace, il faut qu'elle possède un potentiel d'oxydation « irréversible » donc suffisamment élevé pour participer à des processus de transfert d'électrons. La TEOA est une amine aliphatique tertiaire qui possède un potentiel d'oxydation aux alentours de 0,7 V vs NHE (contre 0,6 V pour le méthanol) et qui peut subir une oxydation irréversible de l'amine conduisant à une déalkylation pour former une amine secondaire et un aldéhyde en présence d'eau [41]. Donc, en plus de l'effet de donneur d'électrons, les protons provenant de la réaction de dégradation de la TEOA peuvent également être impliqués dans la production d'H_2 [204]. De plus, les trois fonctions alcools de la TEOA peuvent aussi produire de l'H_2 par photo-reformage. En conclusion, les quantités d'H_2 plus importantes obtenus en utilisant la TEOA en comparaison des mêmes tests réalisés avec le MeOH peuvent s'expliquer à la fois en termes de meilleures propriétés de donneurs sacrificiels (TEOA = base de Lewis) et d'H_2 produit par les réactions de déalkylation et de photo-reformage de la TEOA. A ce stade, il nous a été difficile de discriminer entre les trois causes possibles. L'une des possibilités serait d'utiliser la TEA (triéthylamine) comme agent sacrificiel, molécule analogue à la TEOA mais

ne possédant pas de fonctions alcools, ce qui éviterait la formation d'H_2 par la voie du photo-reformage de fonctions alcools.

D'autre part, il faut mentionner que la TEOA ou les produits issus de sa dégradation sont connus comme pouvant empoisonner des catalyseurs [205], ce qui est visiblement le cas lorsqu'on effectue des cycles d'expériences successives, en comparaison par rapport aux mêmes tests réalisés avec le MeOH (**Figure D1**). Il faut également noter qu'à des valeurs de pH trop faibles, les amines protonées ne peuvent plus agir comme donneurs sacrificiels.

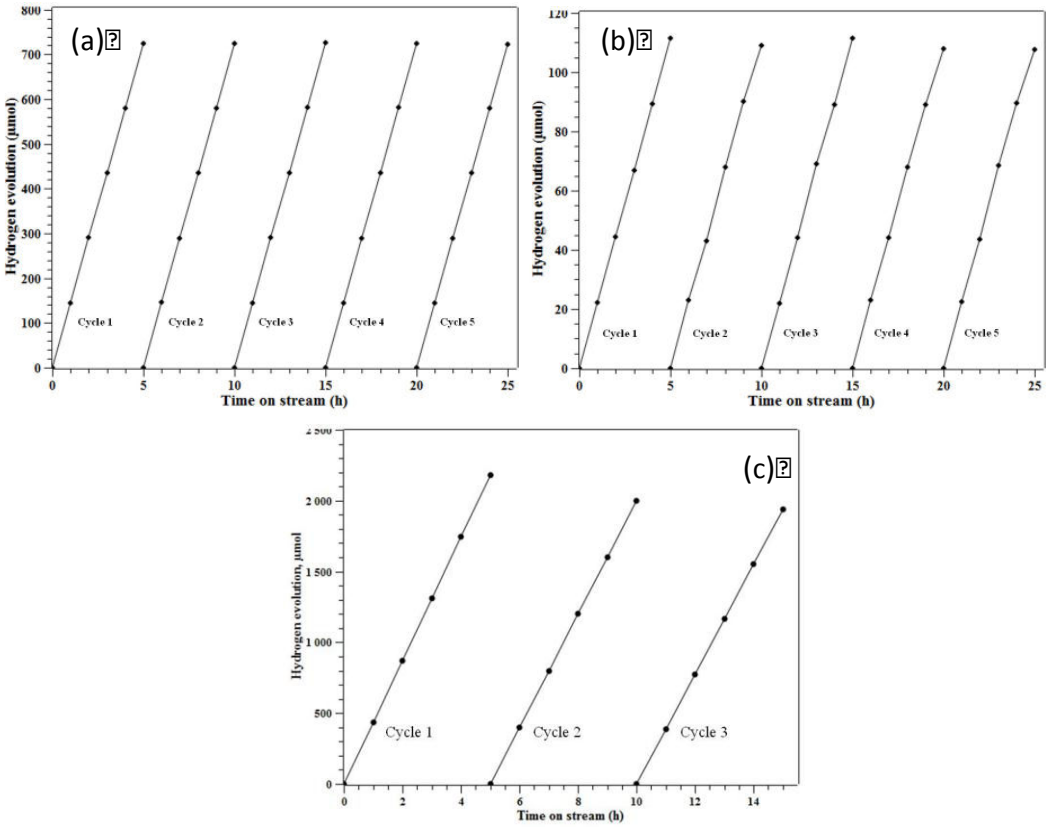

Figure D.1 : Répétabilité des tests et stabilité de l'échantillon 0,5% Au / [TiO_2-gC_3N_4] (95-5) ; a) en présence de 1 vol.% de MeOH sous illumination solaire ; b) en présence de 1 vol.% de MeOH sous illumination visible ; c) en présence de 1 vol.% de TEOA sous illumination solaire

II.2 Influence des Au NPs

Nous avons vu que parmi les différents effets possibles de l'Au sur les activités photocatalytiques les caractéristiques les plus influentes semblent être la teneur en Au NPs déposées sur les supports TiO_2 ou gC_3N_4. Il a clairement été mis en évidence que les teneurs optimales en Au se situent au voisinage de 0,3-0,5 wt.% Nous pouvons émettre l'hypothèse que des teneurs inférieures sont insuffisantes pour assurer des fonctions de co-catalyseurs ou pour induire d'éventuels effets plasmoniques de surface. Par contre, il est connu que des teneurs en nanoparticules métalliques trop importantes, en général excédant 2wt.% sont néfastes pour l'activité photocatalytique [206] [207]. En effet, il a été montré dans d'autres travaux qu'au delà d'une certaine teneur en Au, voire plus généralement en particules métalliques déposées à la surface de TiO_2, les propriétés de trappes à électrons de ces

dernières leurs confèrent plutôt un rôle de centres de recombinaison des charges [196]. Nous nous trouvons donc ici dans la situation de devoir trouver un compromis entre la nécessité d'avoir des teneurs en Au suffisamment importantes pour assurer les fonctions de co-catalyseurs et plasmoniques, mais pas trop importantes pour ne pas favoriser les recombinaisons de charges.

En ce qui concerne l'influence de la taille des particules d'Au sur l'activité photocatalytique, cette notion est encore assez controversée à l'heure actuelle. Si l'on considère les effets plasmoniques de surface, il semblerait qu'une taille d'au moins 15 nm soit requise, ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons, à l'exception peut-être du composite 5 préparé par « Solid-Grinding ». Si l'on considère l'impact de la taille des particules d'Au sur leurs propriétés de co-catalyseur, il n'y a pas vraiment de tendance claire à ce jour. Par contre, on peut logiquement supposer qu'en augmentant la taille des particules d'Au déposées sur TiO_2 (ou gC_3N_4), on augmentant les capacités de concentrateurs d'électrons à l'interface Au/SC et par conséquence on augmente la probabilité de recombinaison des charges. Il est clair que des études spécifiques rigoureuses de l'influence de la taille des Au NPs sur l'activité photocatalytique seraient nécessaires à ce stade.

II.3 Au/TiO_2 P25

Sous irradiation solaire et en présence de MeOH, les photocatalyseurs Au/TiO_2 P25 se révèlent être les plus actifs de tous les échantillons testés. Nous supposons que ces propriétés sont en grande partie dues à la contribution en UV contenue dans le spectre d'émission de la lampe solaire artificielle. Cette contribution (d'environ 1 %) favorise notablement l'activité de TiO_2 P25, qui globalement présente d'excellentes activités sous irradiation UV-A. Il est également bien connu que la formation d'hétérojonctions entre les phases anatase et rutile de P25 est bénéfique à une séparation de charges. La proportion non négligeable de TiO_2 rutile pourrait également expliquer une activité dans les longueurs d'onde du début du visible, jusqu'à 415 nm. Néanmoins, spécifiquement avec la TEOA comme agent sacrificiel, les matériaux Au/TiO_2 P25 ne sont plus les plus actifs. ***Sous irradiation visible***, les performances de ces matériaux sont plus ou moins dépassées. Ceci s'explique par le fait que la proportion de TiO_2 rutile n'est pas suffisante pour assurer une activité supérieure à certains des photocatalyseurs composites.

II.4 Au/TiO_2 « Sol-Gel »

On note que ***sous irradiation solaire*** lorsqu'on utilise la TEOA comme agent sacrificiel, les catalyseurs Au/TiO_2 « Sol-Gel » développent une activité légèrement supérieure à celle de Au/TiO_2 P25 (quelque soit la charge en Au). Cette différence d'activité est encore amplifiée ***sous irradiation visible***, mettant en évidence une affinité particulière entre TiO_2 « Sol-Gel » et la TEOA. La TEOA étant une base de Lewis, nous pouvons supposer une interaction (ou adsorption) plus forte de celle-ci avec la surface plus riche en groupements hydroxyles de TiO_2 « Sol-Gel » qu'avec celle de TiO_2 P25 (**Figure D1**). Dans ce cas, les interactions résultantes entre la TEOA et la surface de TiO_2 « Sol-Gel » pourraient encore d'avantage exalter l'effet de donneurs d'électrons de la TEOA vers le TiO_2 favorables à la production d'H_2 par photo-dissociation de l'eau. Nous pouvons également mentionner les autres voies possibles de production d'H_2 directement à partir de la molécule de TEOA, le photo-reformage des fonctions alcools et la production d'H_2 à partir des protons issus de l'oxydation ou de la dégradation de la TEOA. En ce qui concerne les activités sous irradiation visible, elles sont certainement liées à l'absorption du TiO_2 « Sol-Gel » dans le début du visible jusqu'à environ 415 nm.

II.5 Au/gC_3N_4

Malgré leur aptitude à absorber une partie des longueurs d'onde du visible, ce sont les composés qui conduisent aux activités quasiment les plus faibles, que ce soit sous irradiation solaire ou visible. Sous activation visible, en présence de MeOH ils possèdent même une activité nulle. Nous pouvons évoquer la très faible surface spécifique développée par ces matériaux et peut-être aussi la faible proportion de porteurs de charges générés, voire leurs recombinaisons très rapide [80], [208].

II.6 Les familles de composites 3 et 4 (Approche B).

Les composites élaborés selon cette approche sont les moins actifs de tous les composites testés, quels que soient la nature de l'irradiation ou de l'agent sacrificiel. Leurs caractéristiques communes est le dépôt restreint des Au NPs uniquement sur l'un des deux SC, sur gC_3N_4 pour les composites 3 et sur TiO_2 pour les composites 4, mais pas sur les deux SC simultanément. Nous supposons que ceci est en grande partie responsable des activités plus faibles, car l'Au ne peut pas jouer tous les trois rôles conduisant aux fonctions souhaitées (co-catalyseur et trappe à électrons à la fois sur TiO_2 et gC_3N_4 et SPR principalement sur gC_3N_4). Selon cette approche de synthèse, les composites 3 sont toujours les moins performants. Différentes explications peuvent être mises en avant. Tout d'abord, nous avons mis en évidence que ce type de synthèse ne conduit pas à la création d'interfaces, donc d'hétérojonctions entre TiO_2 et gC_3N_4 mais plutôt à la formation de zones bien séparées contenant TiO_2 et Au/gC_3N_4, agissant globalement comme la juxtaposition des propriétés des deux matériaux TiO_2 et Au/gC_3N_4. Nous avons également relevé que la synthèse des composites 3 affecte la cristallinité de TiO_2 et que la présence des composés Au/gC_3N_4 lors de la synthèse « Sol-Gel » de TiO_2 limite considérablement la croissance de la taille des cristallites d'anatase (environ 9 nm), ce qui peut aussi impacter les propriétés photocatalytiques du matériau. Même si dans le cas des composites 4, il semble y avoir des interfaces plus développées entre TiO_2 et gC_3N_4, le dépôt des Au NPs presque exclusivement sur TiO_2 limite les performances photocatalytiques de production d'H_2. Nous pouvons également remarquer que le dépôt des Au NPs presque uniquement sur TiO_2 et n'ont pas sur l'ensemble des deux SC conduit à une teneur en Au réelle sur TiO_2 beaucoup plus importante que les 0,3 ou 0,5 wt.% visées. Plus précisément, les optimisations des teneurs en Au ont révélées que des teneurs en Au supérieures à 1 wt.% impactaient négativement l'activité. Néanmoins, dans le cas des tests réalisés sous irradiation visible en présence de TEOA, nous pouvons observer le même effet positif que ce que nous avions déjà mentionné pour Au/TiO_2 « Sol-Gel », c'est à dire une augmentation considérable de l'activité.

II.7 Les familles de composites 1 et 2 (Approche A).

La particularité des composites synthétisés selon l'approche A est la présence des Au NPs déposées de manière relativement homogène sur les deux SC, ceci avec des tailles moyennes de cristallites centrées vers 4-5 nm. Ceci semble donc être la raison principale des activités supérieures observées pour les photocatalyseurs composites 1 et 2. Selon cette approche, il est clair que les composites 2 (0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)) testés présentent toujours les activités les plus importantes, quelle que soit la configuration de test. Ces meilleures activités des composites 2 peuvent clairement être corrélées à la présence d 'interfaces spécifiques développées entre TiO_2 et gC_3N_4, en plus de la présence des Au NPs sur les deux SCs.

C'est ***sous irradiation visible*** et en présence de MeOH que ce matériau développe les différences d'activité les plus prononcées avec les autres photocatalyseurs, y compris avec les composés de référence Au/TiO_2. Mais c'est ***sous irradiation visible*** en présence de TEOA qu'il produit le plus d'H_2, mais avec des différences d'activité moins marquées qu'avec les autres photocatalyseurs. Ces performances assez remarquables sous lumière visible peuvent provenir de différents effets : (1) la présence dans les composites 2 d'une faible proportion de phase rutile du TiO_2, qui permet d'absorber les longueurs d'onde jusqu'à 420 nm, (2) la présence de gC_3N_4 autorisant l'absorption d'une partie importante du spectre visible et par conséquent la possibilité de réduire H^+ en H_2 directement sur gC_3N_4, (3) la formation de l'hétérojonction TiO_2-gC_3N_4 résultant en une meilleure séparation des charges et en une photosensibilisation éventuelle de TiO_2 et (4) le dépôt des Au NPs sur gC_3N_4 pouvant induire des SPR et donc augmenter le nombre de photons « visible » absorber par gC_3N_4. Bien évidemment, le dépôt des Au NPs aussi bien sur TiO_2 que sur gC_3N_4 agissant comme trappes à électrons et comme co-catalyseurs peut aussi expliquer les bonnes performances des composites 2 sous irradiation solaire. Il convient également de noter que les composites 2, la taille moyenne des cristallites d'anatase résultante est d'environ 27 nm, cristallites d'anatase les plus grosses parmi tous les composites testés et les références Au/TiO_2. Ces tailles de cristallites plus importantes semblent ainsi avoir un effet bénéfique sur l'activité photocatalytique mesurée.

Afin de confirmer certaines des hypothèses avancées pour expliquer les très bonnes activités des composites 2, certaines caractérisations et études complémentaires ont été menées.

Analyses XPS et UPS

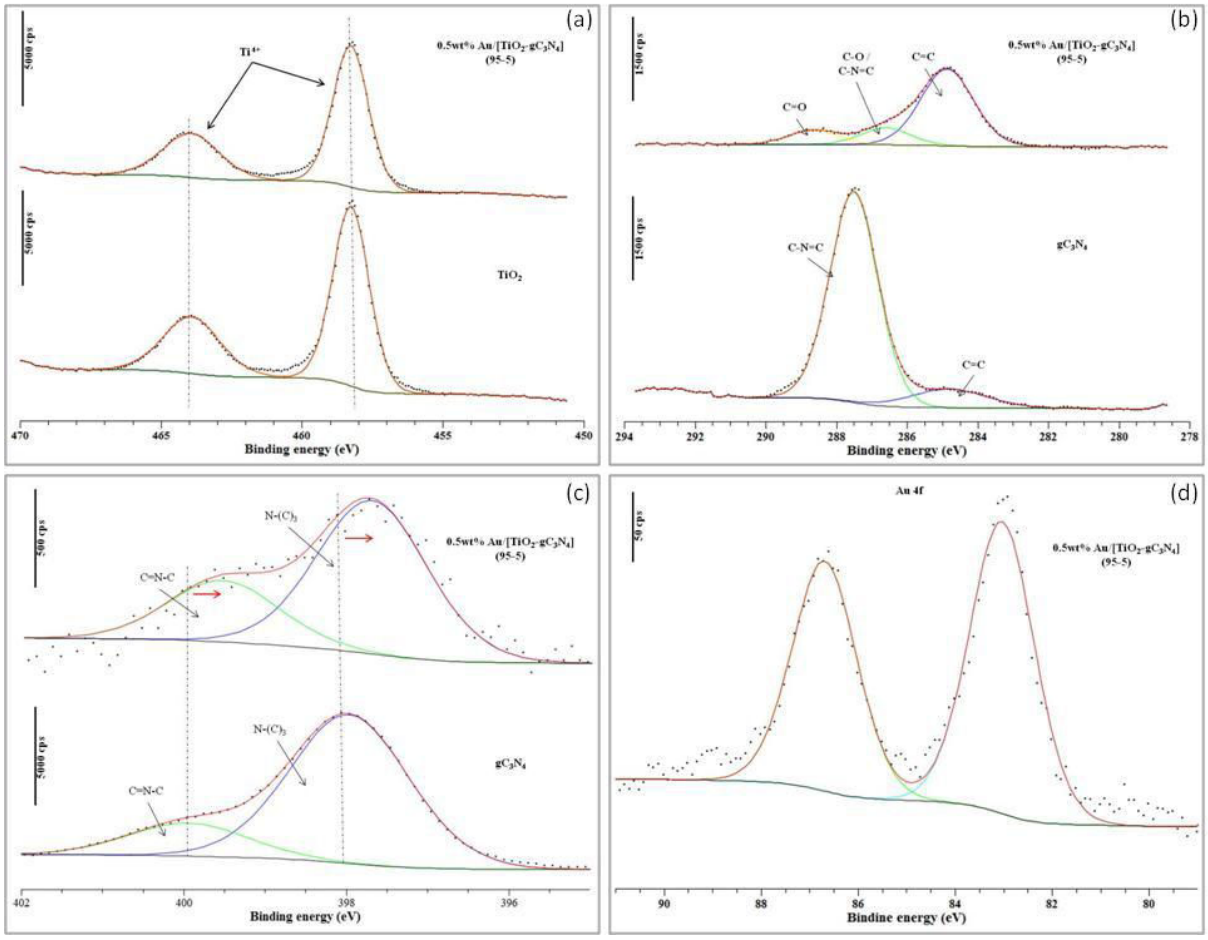

*Figure D.2 : **(a)** Spectres Ti 2p de TiO_2 « Sol-Gel » et du composite 0,5 wt.% Au/[TiO_2-gC_3N_4] (95-5). **(b)** Spectres XPS C1s du gC_3N_4 et du composite 0,5 wt.% Au/[TiO_2-gC_3N_4] (95-5). **(c)** Spectres XPS N1s de gC_3N_4 et du composite 0,5 wt.% Au/[TiO_2-gC_3N_4]. **(d)** Spectre XPS Au 4f du composite 0,5 wt.% Au/[TiO_2-gC_3N_4] (95/5).*

Pour le signal Ti 2p du matériau composite, nous observons qu'il est comparable à celui de TiO_2 « Sol-Gel » en termes de nombres de contributions et d'énergie de liaison, ce qui signifie qu'il n'y a pas modification de l'environnement chimique de Ti^{4+} lors de la formation du composite. De même, pour le signal O1s du composite, il est attribué en majorité au signal de l'O1s de TiO_2.

Pour le signal relatif à la zone C1s, et si l'on se réfère à l'analyse du signal du composé gC_3N_4 (Partie B, I.2.3.3), on peut assigner le pic à 286,6 eV à la contribution majoritaire C-N=C de gC_3N_4 qui a subi un décalage de 0,9 eV vers les énergies plus basses. On peut attribuer ce shift à un transfert électronique entre gC_3N_4 et TiO_2, qui a pour conséquence d'augmenter la densité électronique autour de gC_3N_4. On peut supposer que cette interaction se fait entre les fonctions C-N=C de gC_3N_4 et les fonctions hydroxyles de TiO_2. De plus, on note l'apparition d'une nouvelle contribution à 288,6 eV, que l'on peut attribuer à des fonctions C=O, due à des interactions avec TiO_2 et plus précisément avec les fonctions –OH à la surface de TiO_2 plutôt qu'avec les Ti^{4+} (pour lesquels on n'observe pas de modification de l'environnement chimique).

Malgré l'intensité relativement faible du signal N1s pour le matériau composite 2, on peut néanmoins en déduire deux contributions majoritaires, la première à 399,5 eV correspondant aux fonctions C=N-C et la seconde à 397,8 eV relative aux fonctions N-$(C)_3$. Le décalage de ces deux pics, en comparaison avec la référence gC_3N_4 pourrait être expliqué par une augmentation de la densité électronique autour de l'azote, due à l'interaction entre TiO_2 et gC_3N_4. On peut supposer que ces interactions impliquent des groupements TiN_xO_y [209].

Pour finir, le spectre Au 4f est caractéristique de l'Au^0 avec les deux contributions principales Au $4f_{7/2}$ à 82,9 eV et Au $4f_{5/2}$ à 86,7 eV. Le décalage des énergies de liaisons vers les plus basses énergies met en évidence des interactions entre les Au NPs et le composite notamment à l'interface avec TiO_2 , où les Au NPs vont servir de site actif à la réaction [210]. En effet, ces énergies de liaisons sont caractéristiques d'un transfert électronique du TiO_2 vers les Au NPs [211].

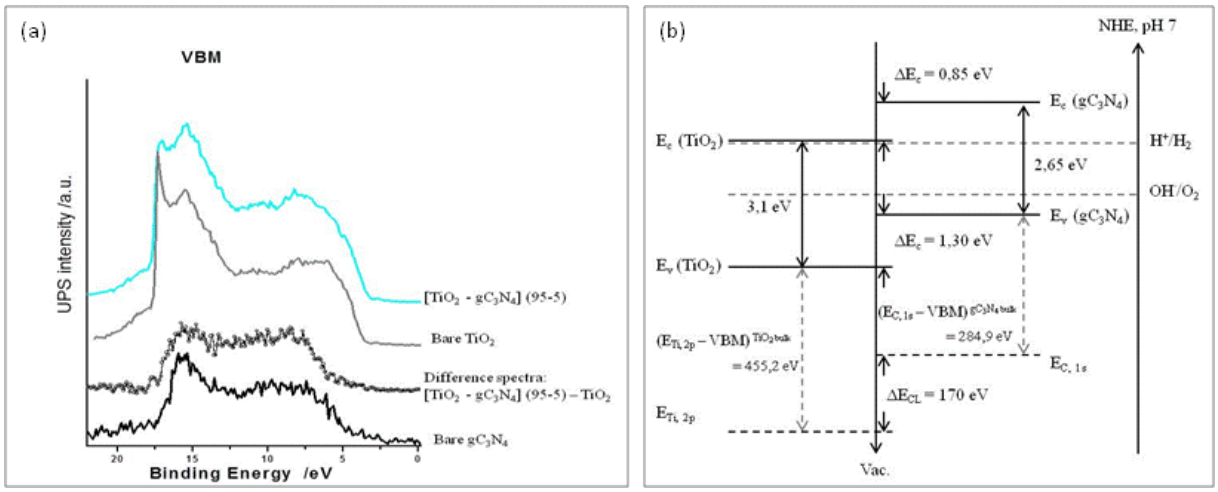

Figure D.3 : (a) Mesures UPS : Position du maximum de la bande de valence des matériaux de références et du composite [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5) ; (b) Structure de bande du couplage entre TiO_2 et gC_3N_4 calculée à partir des mesures UV-Vis, XPS et UPS.

Les spectres UPS (He I, hν = 21,2 eV) nous indiquent (**Figure D.3a**) que la bande de valence du composite s'étend entre 3 et 20 eV. Les maximums de bande de valence sont de 2,75 eV et 1,45 eV pour les références TiO_2 « Sol-Gel » et gC_3N_4, respectivement. Les offset des bandes de valence (ΔE_V) et de conduction (ΔE_c), connaissant les valeurs de bandes interdites des matériaux sont indiqués sur la **Figure D.3b**.

D'après ces résultats et sachant par ailleurs que nous avons des interfaces TiO_2-gC_3N_4 en contact intime, nous confirmons bien la présence d'une hétérojonction de Type-II, favorable à des transferts d'électrons de la BC de gC_3N_4 vers celle de TiO_2 et inversement de trous de la BV de TiO_2 vers celle de gC_3N_4, et par conséquent favorable à une augmentation de la séparation des charges. D'autre part, nous pouvons bien supposer une sensibilisation supplémentaire de TiO_2 dans le visible par gC_3N_4, avec l'injection d'électrons de la BC de gC_3N_4 vers celle de TiO_2.

Etudes complémentaires par TRMC

Ces expériences complémentaires ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique, CNRS UMR 8000, Université Paris-Sud grâce à l'expertise du Pr. Christophe Colbeau-Justin.

La technique de « *Time Resolved Microwave Conductivity* » (TRMC) renseigne sur le nombre et le temps de vie des porteurs de charges générées après excitation lumineuse [212]. Cette technique mesure la variation de puissance d'un faisceau micro-onde réfléchit par l'échantillon, ΔP(t), induit par un pulse laser. Pour de faibles perturbations de conductivité, le rapport ΔP(t)/P peut être corrélé à la différence de conductivité au sein de l'échantillon par la relation :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t)\mu_i$$

La conductivité de l'échantillon étant directement reliée au nombre de porteurs de charges en excès au temps t, $\Delta n_i(t)$ et à leur mobilité μ_i. Le facteur de sensibilité A est indépendant du temps mais dépend de la fréquence des micro-ondes et de la constante diélectrique de l'échantillon.

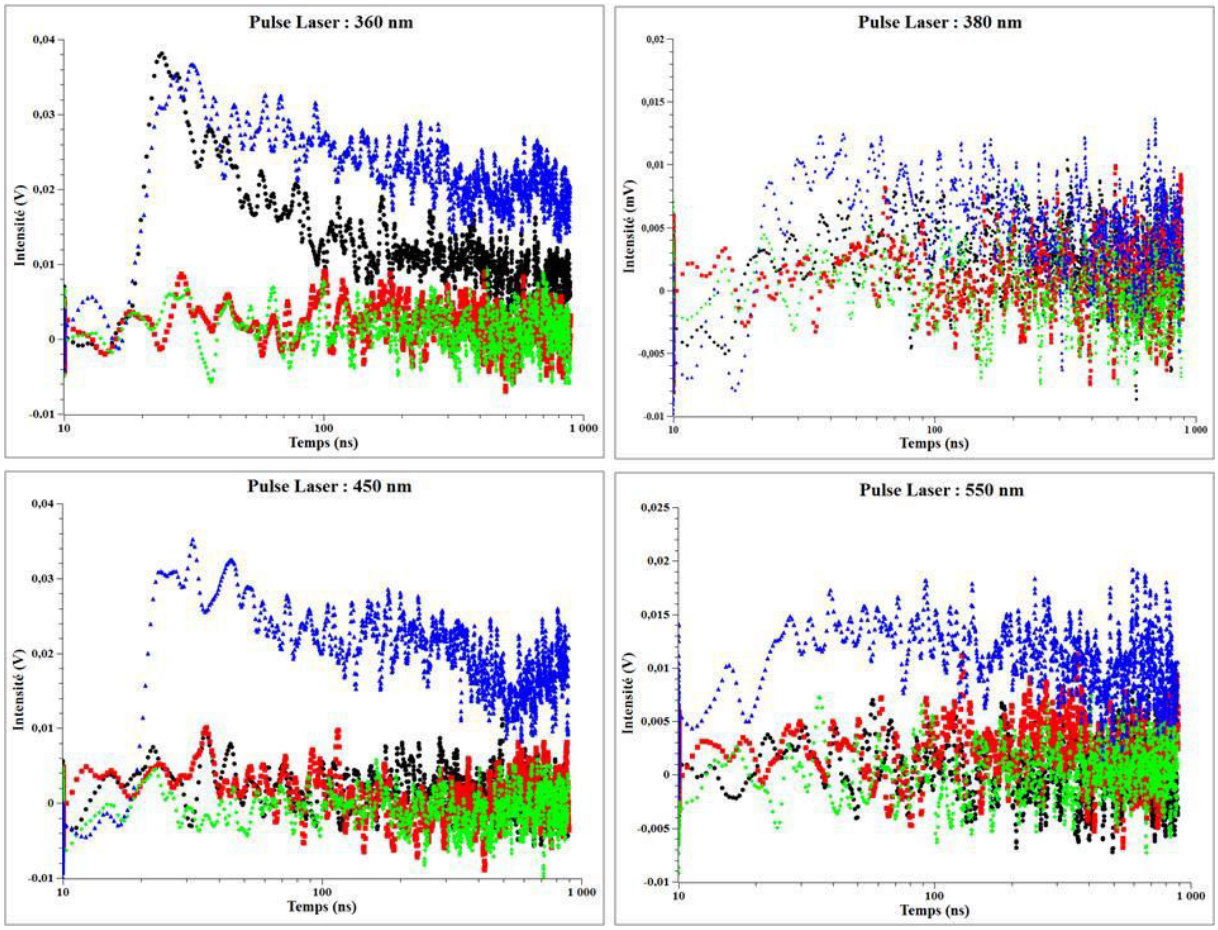

*Figure D.4 : Mesures TRMC réalisés en fonction de la longueur d'onde des pulses laser pour le composite 0,5 wt.% Au/[TiO_2- gC_3N_4] (95-5)(**bleu**), comparées aux références 0,5 wt.% Au/TiO_2 P25(**noir**), 0,5 wt.% Au/TiO_2 « Sol-Gel » (**rouge**) et 0,5 wt.% Au/gC_3N_4 (**vert**).*

Les résultats concernant le composite 2 le plus performant ont été comparés à ceux des composés de référence, pour différentes longueurs d'onde des pulses laser d'excitation (**Figure D.4**). De ces expériences, nous avons pu en déduire des informations très intéressantes :

(1) Pour une excitation à 360 nm, proche des longueurs d'onde d'absorbance maximale pour TiO_2 anatase, le nombre de charges générées sur le composite 2 Au/[TiO_2- gC_3N_4] (95-5) semble être du même ordre de grandeur que Au/TiO_2 P25. Cependant la décroissance de signal est plus faible pour le composite, ce qui confirme que la formation de l'hétérojonction TiO_2-gC_3N_4 résulte bien en une limitation de la recombinaison des charges générées. L'absence de signal pour Au/TiO2 « Sol-Gel » peut-être attribuée à une mauvaise cristallinité du TiO_2.

(2) En augmentant la longueur d'onde du pulse à 380 nm et en s'éloignant par conséquent du maximum d'absorbance de TiO_2 anatase, ces signaux ne se distinguent presque plus du bruit de fond, même si le signal initial correspondant au composite semble légèrement plus intense. Il faut remarquer que pour les différents longueurs d'onde de pulses laser utilisés, nous n'avons pas les mêmes puissances, ce qui ne nous permet pas de comparer les intensités des signaux pour les différents pulses laser.

(3) A 450 nm, proche des longueurs d'onde d'absorbance maximale de gC_3N_4, nous n'observons un signal que pour le composite 2. De plus, sur ce dernier photocatalyseur, les cinétiques de recombinaison des charges ne semblent pas très rapides. On peut noter qu'à 450 nm, nous ne sommes plus dans la zone d'absorbance de TiO_2 rutile. On peut aussi remarquer l'absence de signal sur l'échantillon Au/gC_3N_4, ce qui confirme les très faibles performances photocatalytiques relevées sur ce matériau. Ainsi, même si en théorie gC_3N_4 peut absorber des photons à 450 nm, soit le nombre de charges générées est trop faibles, soit elles se recombinent beaucoup trop rapidement pour observer un signal en TRMC. Le point important à relever est qu'il faut bien la présence simultanée des trois composants Au, TiO_2 et gC_3N_4 pour générer des charges et limiter leurs recombinaisons à 450 nm.

(4) A 550 nm, le seul signal qui sort du bruit de fond est celui correspondant au composite. Cette longueur d'onde d'excitation correspond au maximum de résonnance plasmonique de l'Au. Par contre, à 550 nm, nous ne sommes plus au maximum d'absorbance de gC_3N_4, mais l'étude des propriétés optiques a montré que nous sommes encore dans une zone de recouvrement entre l'absorbance de gC_3N_4 et la résonnance plasmonique de l'Au. Ceci peut supposer que nous avons à faire à des effets de SPR induit par les Au NPs, permettant au gC_3N_4 d'absorber un plus grand nombre de photons dans ces gammes de longueurs d'onde. Bien évidemment, ceci ne constitue pas une preuve formelle de l'existence d'effets plasmoniques de surface. Pour en avoir la confirmation définitive, il faudrait affiner les mesures TRMC pour des longueurs d'onde d'excitation de part et d'autre du maximum de résonnance plasmonique de l'Au, donc autour de 550 nm.

II.8 La famille de composites 5 (Approche C)

Ces composites ont la particularité d'être entièrement synthétisés par la méthode « Solid-Grinding ». Cette synthèse présente l'avantage d'être rapide et facile de mise en œuvre, cependant elle présente également quelques inconvénients. Outre le problème de répétabilité d'une synthèse à l'autre, le dépôt des Au NPs par « Solid-Grinding » conduit à une distribution en taille et en forme inhomogène pour les Au NPs.

Néanmoins l'ensemble des composites de cette famille présente une activité photocatalytique non négligeable quelles que soient l'activation lumineuse où l'agent sacrificiel utilisé. Parmi ces composites, c'est le composite (0,5% Au) [TiO_2-gC_3N_4] (95-5) [SG] qui est le plus performant. ***Sous irradiation solaire***, indépendamment de l'agent sacrificiel utilisé, ce composite est plus performant comparé à ses homologues synthétisés selon l'approche (B) mais également plus actif que le composite 1 synthétisé selon l'approche (A). En présence de MeOH, ce composite présente un rendement quantique efficace de 13,36% et de 38,36% en présence de TEOA. ***Sous irradiation visible***, la tendance est la même que sous irradiation solaire. A noter qu'en présence de TEOA, ce composite est plus actif que les matériaux de référence avec un rendement quantique efficace de 40,36% contre 2,44% pour le matériau 0,5% Au/gC_3N_4 et respectivement de 12,92% et 18,56% pour les matériaux 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ». En présence de MeOH, comme agent sacrificiel, ce composite produit moins d'hydrogène que les matériaux de référence mais présente un rendement quantique efficace supérieur de 8,76% contre 6,44% et 5,64% respectivement les matériaux 0,5% Au/TiO_2 P25 et 0,5% Au/TiO_2 « Sol-Gel ». Cette différence d'activité entre le composite 5 et les composites 1 (approche A) et 3 (approche B), peut s'expliquer par le fait que lors du broyage mécanique entre TiO_2 et gC_3N_4, le côté abrasif de ce dernier conduit à une diminution de la taille des cristallites d'anatase du TiO_2, ce qui à pour conséquence l'augmentation de la surface spécifique du composite et donc du nombre de sites actifs conduisant à une meilleure activité photocatalytique.

Conclusions générales et Perspectives

Ce travail de thèse a consisté à élaborer et à caractériser de nouveaux composites nanostructurés pour la production d'hydrogène (H_2) par photo-dissociation de la molécule d'eau à température ambiante sous illumination solaire et visible, en présence d'agents sacrificiels. Une étude approfondie a été réalisée afin de corréler leurs propriétés physico-chimiques avec leurs activités photocatalytiques. Les mesures d'activités photocatalytiques ont été réalisées avec seulement 1 vol.% d'agent sacrificiel afin de limiter l'emprunte carbone, la contribution du photo-reformage et éventuellement d'autres voies de production d'H_2 ne venant pas de l'eau.

Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur l'optimisation de chacun des trois constituants :

(1) Le TiO_2 synthétisé par voie « Sol-Gel » présente un band gap de 3,07 eV et une surface spécifique de 150 m²/g, environ 3 fois plus élevée que la référence commercial TiO_2 P25. Cette synthèse est simple de mise en œuvre et les différents paramètres de synthèse (ajout d'agent structurant, pH, température de calcination) permettent d'avoir un contrôle sur la morphologie, la structure cristalline et sur la surface spécifique du matériau.

(2) Une étude approfondie de la nature, de la masse de précurseur et de la température de synthèse a permis de définir une synthèse modèle pour l'ensemble de ces travaux. Le gC_3N_4 est obtenu après une polycondensation thermique [**550°C, 5°C/min, 3h**] d'un mélange équimolaire de mélamine (2g) et de dicyandiamide (1,332g). Le matériau obtenu présente une structure graphitique et est constitué de feuillets empilés avec une surface spécifique de 19 m²/g et un band gap de 2,65 eV.

(3) Concernant la synthèse et le dépôt des Au NPs, deux approches ont été étudiées. Pour la première approche, par réduction chimique, l'étude paramétrique, en termes de rendement de dépôt, a conduit à l'utilisation d'**$HAuCl_4$** comme précurseur d'or avec un temps de dispersion (**T_0 = 30 min**), un temps de contact (**T_1 = 60 min**) et un temps de réduction (**T_2 = 120 min**) optimisés. Ces paramètres de synthèse conduisent à des rendements de dépôts supérieurs à 80% sur le support gC_3N_4 et supérieurs à 90% sur le support TiO_2. De plus, cette synthèse permet d'avoir un contrôle précis sur la taille et la forme des Au NPs. La deuxième approche, par « Solid-Grinding », met en avant une méthode simple et rapide pour la synthèse de nanoparticules métalliques. Le complexe d'or $AuPPH_3Cl$ et le support sont broyés mécaniquement pendant 10 min, et une calcination sous flux d'air permet de réduire le complexe en Au^0. Néanmoins cette méthode de dépôt n'est pas adaptée à tous les types de supports, notamment gC_3N_4, et ne permet pas un contrôle précis sur la forme et la taille des particules.

Une étude préliminaire sur l'activité photocatalytique des composés de références Au/TiO_2 « Sol-Gel », Au/TiO_2 P25 et Au/gC_3N_4 a permis de mettre en évidence que la charge optimale en Au sur les supports TiO_2 et gC_3N_4 était respectivement de **0,5 wt.%** et de **0,3 wt.%**. Ce sont ces teneurs qui ont été retenues pour la suite de ces travaux.

Après l'optimisation des paramètres de synthèses des différents composés de référence, l'étude s'est focalisée, dans un second temps, sur la synthèse de nanocomposites structurés Au / gC_3N_4 / TiO_2. Trois approches différentes ont ainsi été étudiées.

La première approche (A) consiste dans un premier temps à réaliser l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs puis, dans un second temps, à déposer les Au NPs par réduction chimique. Cette synthèse a conduit aux familles de composites 1 et 2. Pour la deuxième approche (B), les Au NPs sont tout d'abord déposées, par réduction chimique sur l'un des semi-conducteurs puis on réalise l'hétérojonction dans un second temps. Cette approche a conduit aux familles de composite 3 et 4. Les caractérisations de ces composites ont mis en évidence la formation d'interfaces et d'hétérojonctions uniquement pour les composites 2 et 4, lorsque l'on insère TiO_2 ou Au/TiO_2 dans la synthèse de gC_3N_4. Les composites 1 et 3 se comportant plus comme un simple mélange des constituants au sein du composite. Les tests photocatalytiques montrent que les composites synthétisés selon l'approche (A) sont tous plus performants que ceux synthétisés selon l'approche (B) et mettent en évidence le rôle prépondérant des Au NPs et de leur dépôt homogène sur l'ensemble du composite.

Pour la dernière approche (C), les composites sont entièrement réalisés par la méthode du « Solid-Grinding » et se comportent, comme pour les composites 1 et 3, comme un mélange des différents constituants sans réelles interactions spécifiques. Néanmoins ces composites présentent une activité photocatalytique non négligeable, supérieure aux composites 3 et 4. Le composite (0,5% Au) [gC_3N_4 – TiO_2] (5-95) [SG] présente, sous illumination visible, un rendement quantique efficace supérieur aux matériaux de références Au/TiO_2 « Sol-Gel », Au/gC_3N_4 et même Au/TiO_2 P25.

Parmi tous les composites testés, ce sont les composites de la famille 2 qui sont les plus performants. Le plus performant de tous étant le composite **[TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)**, qui pour les deux teneurs en Au étudiées, présente une meilleure activité photocatalytique que l'ensemble des matériaux de références, quels que soient l'agent sacrificiel (MeOH ou TEOA) et l'activation lumineuse (Solaire ou Visible). Le composite **0,5% Au / [TiO_2 – gC_3N_4] (95-5)** présente sous illumination solaire, un rendement quantique efficace 3 et 4 fois supérieur par rapport à la référence 0,5% Au/TiO_2 P25 respectivement en présence de MeOH et de TEOA comme agent sacrificiel. Plus précisément, les rendements efficaces atteints sont respectivement de 7% et 12% sous irradiation visible avec MeOH et TEOA comme agent sacrificiel.

Cette étude à permis l'élaboration de nouveaux composites Au / gC_3N_4 / TiO_2 qui sont plus performants que les matériaux de référence Au/gC_3N_4, Au/TiO_2 « Sol-Gel » et Au/TiO_2 P25 et ouvre le champ à de nouvelles possibilités :

Il est certainement encore possible d'améliorer les performances des composites 2, en explorant d'autres gammes de teneurs en gC_3N_4 et en Au NPs. De plus, des études TRMC plus poussées sur une gamme de matériaux composites plus large serait d'un grand intérêt pour optimiser d'avantage les propriétés de production d'H_2.

Les études relatives aux agents sacrificiels utilisés devront être poursuivies, notamment par l'utilisation d'accepteurs d'électrons afin de n'étudier que la demi-réaction de production d'O_2 pour ainsi optimiser les matériaux associés à cette demi-réaction.

L'un des points limitant reste encore la faible surface spécifique développé par gC_3N_4. Il serait intéressant d'étudier des méthodes d'exfoliation chimiques ou physiques, voire d'utiliser des approches de « *soft-* » ou « *hard-* » *template* afin d'atteindre des surfaces spécifiques plus importantes. De même, la modification de la morphologie du TiO_2 pour développer des morphologies 1D (par synthèse solvothermale, par exemple) pourrait avoir un

intérêt pour augmenter de façon considérable la surface spécifique du composite, augmentant ainsi le nombre de sites actifs et l'activité photocatalytique.

L'association avec d'autres semi-conducteurs à bande interdite plus faible, comme Fe_2O_3, CuO ou Cu_2O, WO_3, NiO, … pourrait être une stratégie afin d'augmenter encore d'avantage l'efficacité du composite dans le domaine du visible.

Le dépôt de nanoparticules bimétalliques à la place de particules monométalliques pourrait permettre d'améliorer encore d'avantage les fonctions de co-catalyseur et d'être plus performant pour la séparation des charges et la génération d'effets plasmoniques de surface (SPR) dans le domaine du visible. Nous pouvons envisager les bimétalliques AuPt, AuCu, … avec comme intérêt également l'utilisation de métaux non nobles dans la mesure du possible.

Ces composites peuvent également être utilisés pour d'autres applications comme, par exemple, pour la photo-réduction du CO_2.

Annexes

L'annexe I présente les différentes techniques de caractérisations usuelles de volume, de surface et optiques des matériaux (ATG, DRX, UV-Visible, BET, Microscopie électroniques MEB et MET, XPS et UPS), les principes de fonctionnement des appareils utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre.

L'annexe II présente les matériaux synthétisés à partir de TiO_2 P25. La première partie présente la synthèse, les caractérisations et les activités photocatalytiques des composés Au / TiO_2 P25 préparés par « Solid-Grinding ». Une étude a été réalisée sur l'influence de la nature du traitement thermique (air ou H_2) pour réduire ensuite le précurseur en Au métallique. La seconde partie présente les composites Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] synthétisés selon l'approche (A). Les activités photocatalytiques de ces composites sont comparés à celles des composites 2 : Au / [TiO_2 « Sol-Gel » - gC_3N_4] présentés dans la Partie C.

L'annexe III présente la relation d'Arrhenius qui permet de déterminer l'énergie d'activation E_a d'une réaction et de déterminer les constantes de vitesses k (s^{-1}) en fonction de la température du milieu réactionnel.

Annexe I : Les techniques de caractérisations

A.I.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique mesure la variation de masse d'un échantillon subissant un régime d'augmentation de température sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet également de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon ainsi que de déterminer la quantité de produits et/ou résidus accumulée ou adsorbée par l'échantillon et parfois la quantité de certains composants d'un matériau.

L'appareil utilisé au laboratoire est le modèle Q5000IR de chez TA Instrument munit d'un passeur d'échantillons et d'une micro-balance avec une sensibilité de l'ordre de 0,1 µg. L'appareil permet de travailler soit sous gaz inerte (N) soit sous gaz oxydant (air) dans une gamme de température allant de la température ambiante à 1200°C avec une rampe de chauffe de 0,1 à 500°C/min. Dans notre cas, les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous air, de l'ambiant jusqu'à une température de 900°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

A.I.2 Mesure de surface spécifique et porosimétrie (BET)

La structure poreuse et la surface spécifique d'un échantillon sont deux facteurs déterminant pour l'activité photocatalytique. Le laboratoire dispose d'un Micromeritics Asap 2420 qui permet l'analyse de solides mésoporeux et microporeux ($d_{pores} \leq 2$ nm), avec une pression relative P/P_0 comprise entre 10^{-6} et 1.

<u>Mesure de surface spécifique par la méthode BET :</u>

La surface spécifique d'un matériau représente la surface totale accessible aux molécules gazeuses par unité de masse du solide. Le principe physique repose sur l'adsorption de gaz à basse température. La quantité de gaz (azote) adsorbée par le solide à basse température et à une pression relative donnée permet de déterminer la surface spécifique.

Le phénomène d'adsorption, à la surface d'un solide, met en jeu des interactions faibles entre les molécules de gaz et le solide (forces de Van der Waals) qui se manifestent toujours à basse température quelle que soit la nature chimique des échantillons. Le calcul de surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption est fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [213].

L'analyse est effectuée sous pression atmosphérique à la température de liquéfaction de l'azote (77°K ; -196°C). Elle consiste en l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz dans le porte échantillon.

Des mesures volumétriques sont réalisées pour déterminer la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. A chaque séquence, l'adsorption d'azote produit une diminution de la pression du gaz jusqu'à l'équilibre gaz adsorbé / gaz restant. Ces mesures successives (quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre) permettent d'établir l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET (ci-dessous) correspondante :

$$P / [v(P_0-P] = [1 / (V_m C)] + [(C-1) / (V_m C)]\ P/P_0$$

P : pression à l'équilibre
P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat (azote) à la température d'essai (T = 77°K)
V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P
V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat.
C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m). Une fois ce volume déterminé, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par la relation suivante :

$$S_{BET} = \left({}^{V_m}/_{22414} \right) N_a\ \sigma$$

S_{BET} : surface spécifique de l'échantillon
N_a : nombre d'Avogadro
σ : surface occupée par une molécule de gaz, σ = 0,162 nm² pour N_2 à 77°K
$V_m = 1 / (a + b)$, où a est le coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.*
* V_m est déterminé en traçant la droite $P / [v(P_0 - P)]$ en fonction de ${}^{P}/_{P_0}$.

L'isotherme d'adsorption donne accès à la surface spécifique, au volume poreux total ainsi qu'à la texture poreuse de l'échantillon. Le phénomène inverse, la désorption, qui se produit après saturation du gaz, renseigne sur la distribution poreuse de l'échantillon.

Il existe quatre familles de pores classifiées en fonction de leur taille :

- Les ultramicropores : $d_{pores} < 0,7$ nm
- Les micropores : $0,7 \text{ nm} \leq d_{pores} < 2$ nm
- Les mésopores : $2 \text{ nm} \leq d_{pores} \leq 50$ nm
- Les macropores : $d_{pores} > 50$ nm

Selon la classification IUPAC, il existe 6 types d'isothermes caractéristiques selon le type de matériaux. La **figure AI.1** présente les quatre types d'isothermes d'adsorption les plus couramment observés.

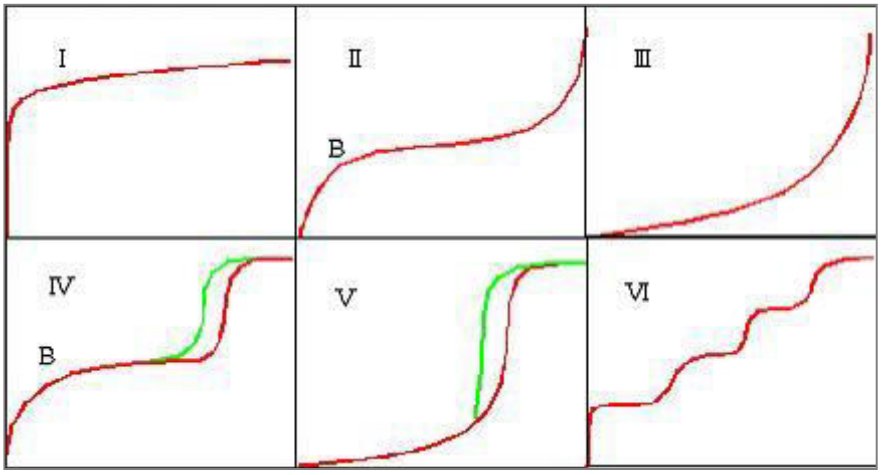

Figure AI.1 : Les 6 types d'isothermes d'adsorption

L'isotherme de **type I** est caractéristique des solides **microporeux**. L'adsorption se fait à des pressions relatives basses, due à la forte interaction entre le gaz et les parois des pores (chimisorption).

L'isotherme de **type II** caractérise les solides **macroporeux** ou des solides **non poreux**. C'est à basse pression relative que la monocouche de molécule de gaz se forme et il y a formation de multicouches de molécules de gaz à plus haute pression relative (adsorption physique).

L'isotherme de **type III** caractérise les matériaux du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles.

L'isotherme de **type IV** caractérise les solides **mésoporeux**. A basse pression relative, l'adsorption est de type macroporeuse (isotherme type II), puis à pression relative haute, le phénomène de condensation apparaît suite à la formation d'une multicouche de gaz dans les mésopores. Le phénomène n'est pas réversible, on observe un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

L'isotherme de **type V** caractérise les matériaux du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré (comme pour l'isotherme de type III).

L'isotherme de **type VI** est caractéristique des solides **ultramicroporeux**. Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Avant chaque analyse, les échantillons (entre 50 et 100 mg) sont dégazés à 150°C pendant 3 h avec une montée en température de 10°C/min.

A.I.3 Diffraction des rayons X (DRX).

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse physico-chimique non destructive qui permet de déterminer la cristallinité d'un matériau, les différentes phases cristallines présentes, leurs proportions ainsi que la taille des cristallites. L'appareil utilisé est un D8 Advance de chez Brucker. La source des rayons X est une anticathode de cuivre utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ (λ = 1,5406 Å) et $K_{\alpha 2}$ (λ = 1,5445 Å). Le détecteur est un Lynxeye XE.

<u>Mode opératoire :</u> Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate puis déposés sur une lame de verre (l'échantillon est immobilisé sur le support avec une solution d'éthanol EtOH évaporée avant l'analyse). Le support tourne sur lui-même et le faisceau d'électrons ainsi que le détecteur se déplacent autour de l'échantillon (mode θ/θ) pour mesurer l'intensité des rayons X diffractés.

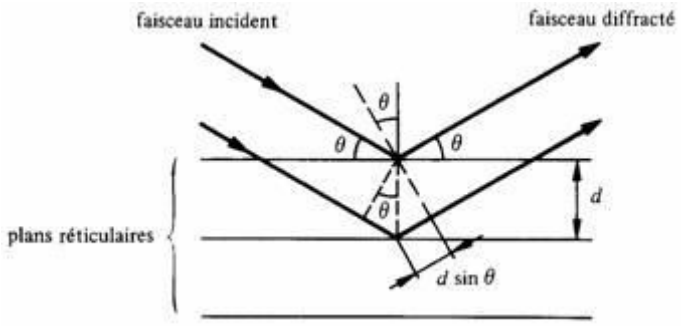

Figure AI.2 : Principe de la diffraction des rayons X (mode 2 θ)

Le mode θ/θ signifie que la source des rayons X et le détecteur forment toujours un angle égal avec le support. L'enregistrement des diffractogrammes s'effectue à température ambiante et consiste en l'acquisition des rayons diffractés (réflexion des plans de Miller (hkl)) par un échantillon en fonction de l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (**Figure AI.2**).

Les rayons diffractés vérifient la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallins (plan hkl)
θ : angle de Bragg (demi-angle de déviation entre le faisceau incident et le détecteur)
n : ordre de diffraction, nombre entier
λ : longueur d'onde du rayonnement

Concernant l'identification des phases cristallines, les positions et les intensités des pics de diffraction observés sont comparés aux fiches références ICDD (ex- JCPDS *Joint Commitee on Powder Diffraction Standard).*

La formule de Debye-Scherrer relie directement les pics de diffraction à la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents :

$$\boldsymbol{D = \frac{K\lambda}{b\cos\theta}}$$

D : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (hkl)
b : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), en radian
K : constante de Scherrer
θ : angle de Bragg
λ : longueur d'onde du rayonnement

En considérant les cristallites comme sphériques, la formule de Scherrer permet d'obtenir une estimation de la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents selon les directions (hkl) principales, considérées comme la taille moyenne des cristallites. L'acquisition des diffractogrammes s'effectue de 2θ = 5° à 2θ = 90° avec un pas de 0,041° et un temps d'acquisition de 95s par pas. Pour analyser les Au NPs, l'acquisition s'effectue de 2θ = 25° à 2θ = 45° avec un pas de 0,013° et un temps d'acquisition de 190s par pas. Pour finir, les diffractogrammes sont analysés avec le logiciel EVA.

A.I.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour « Scanning Electron Microscopy ») est une technique haute résolution capable de produire des images de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière (**Figure AI.3**). Le principe consiste à balayer, par un faisceau d'électrons, la surface d'un échantillon. Certaines particules sont réémises et collectées par différents détecteurs permettant de former une image en trois dimensions.

La microscopie électronique à balayage est principalement fondée sur la détection des électrons secondaires émergeants de la surface sous l'impact du faisceau incident (électrons primaires).

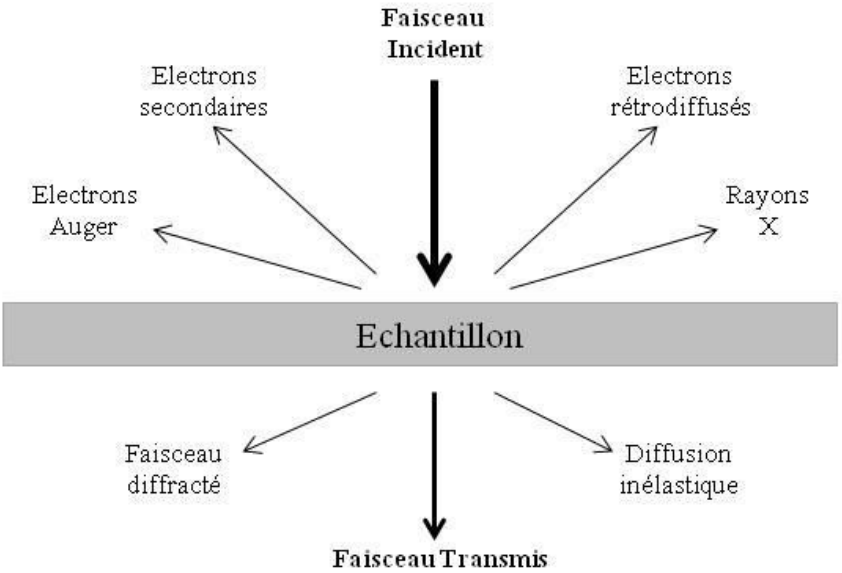

Figure AI.3 : Schéma de principe des interactions électrons-matière

Les observations de MEB ont été réalisées à l'ICPMS (Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg). Le laboratoire IPCMS dispose d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM-6700F avec une résolution de 5 à 20 nm. Le canon à électron dispose d'une émission thermoïonique avec un monocristal d'hexaborure de lanthane (LaB_6) chauffé à 1500°C. Le diamètre de la source virtuelle est de l'ordre de 15µm avec une brillance de 10^6 $A.cm^{-2}.sr^{-1}$.

A.I.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour « Transmission Electron Microscopy ») est également une technique d'imagerie haute résolution où le faisceau incident est transmis à travers un échantillon. Elle permet de mettre en évidence la morphologie et la structure de l'échantillon étudié. L'échantillon finement broyé est dispersé dans une solution d'éthanol, puis une goutte de la suspension est placée sur une membrane carbonée déposée sur une grille en cuivre.

Le laboratoire IPCMS dans lequel ont été effectuées les observations par TEM dispose d'un microscope Jeol 2100F, équipé d'une cathode d'hexaborure de lanthane (LaB_6) opérant à une tension de 200 kV. L'appareil est couplé avec un spectromètre EDS KEVEX Deltapro Quantum qui permet de mesurer l'énergie dissipative des rayons X (EDX), cette analyse permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Une série d'images a également été réalisée par le Dr Loïc Vidal au sein de l'IS2M (Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse).

A.I.6 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible renseigne sur les propriétés d'absorption lumineuse des matériaux. Cette technique repose sur l'analyse de l'intensité d'un rayonnement monochromatique après qu'il soit réfléchi (spectroscopie en mode réflexion), ou qu'il ait traversé (spectroscopie en mode transmission) l'échantillon, par rapport à l'intensité du rayonnement incident. L'absorbance A d'un échantillon se définit en fonction de la transmittance T qui correspond au rapport de l'intensité du faisceau transmis I sur l'intensité du faisceau incident I_0.

$$A = -\log(T) = -\log\left(I/I_0\right)$$

Le domaine d'analyse s'étend de l'UV (200 à 400 nm) au proche infrarouge (800 nm). Les longueurs d'onde sont balayées, lorsque l'énergie d'un photon est suffisante pour effectuer une transition énergétique, le système l'absorbe, ce qui donne lieu à une raie d'absorption. La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse particulièrement adaptée à l'analyse des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs absorbent les rayonnements dans la gamme UV-Visible, ce qui donne lieu à des raies d'absorption caractéristiques qui permettent de déterminer l'énergie du gap, E_{gap}.

L'analyse sur poudre nécessite l'utilisation d'une sphère d'intégration et l'acquisition des spectres s'effectue en mode réflexion (réflectance diffuse). Pour déterminer le coefficient d'absorption, il convient de déterminer la fonction de Kubelka-Munk (F(R)) qui est équivalent à l'absorbance (A). La fonction de Kubelka-Munk s'obtient via la réflectance R suivant l'équation [214], [215] :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

L'absorbance des échantillons et le gap (E_g) du semi-conducteur (SC) sont liés par l'équation de Tauc :

$$(F(R)*h\upsilon)^s = (h\upsilon - E_g) * a$$

F(R) : fonction de Kubelka-Munk
$h\upsilon$: énergie (eV)
E_g : Band gap (eV)
s : vaut ½ dans le cas d'un SC à gap indirect et 2 dans le cas d'un SC à gap direct
a : constante.

Les courbes de Tauc s'obtiennent en traçant $(F(R)h\upsilon)^s$ en fonction de l'énergie $h\upsilon$ (eV) du rayon incident. En effectuant une régression linéaire au niveau du point d'inflexion des courbes, on peut déterminer le gap du semi-conducteur à l'intersection de l'axe des abscisses.

Le laboratoire dispose de deux appareils : Un appareil UV-Visible Varian® 100 scan muni d'une sphère d'intégration Labsphère DRA-CA-301, et un appareil UV-Visible Lamda Perkin Elmer 950 muni d'une sphère d'intégration Labsphère RSA ASSY 100 mm.

A.I.7 Spectroscopie de photoélectrons (XPS ; UPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'influence d'un faisceau de photons X (XPS) ou UV (UPS) d'énergie $h\upsilon$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\upsilon$ peut être éjecté, devenant un photoélectron dont l'énergie cinétique est la différence entre $h\upsilon$ et l'énergie de liaison initiale de l'électron.

Cette dernière est caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments. La profondeur d'analyse est inférieure à 5 nm, et le seuil de détection est d'environ 1% atomique.

L'analyse par XPS permet :

- De faire une analyse élémentaire qualitative (tous les éléments sont détectable sauf H et He).
- De réaliser une analyse quantitative des proportions atomiques de surface des différents éléments détectés.
- D'obtenir des informations sur les états d'oxydation et l'environnement chimique des éléments détectés.

Les analyses XPS sont réalisées via un spectromètre ultravide (UHV) équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique VSW Class WA. La source d'irradiation utilise une double anode d'aluminium Al K_α X-Ray (1486,6 eV) comme source incidente. Les scans généraux et haute résolution sont enregistrés en mode énergie constante, respectivement à 90 et 22 eV.

La **figure AI.4** résume le principe de fonctionnement de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La spectroscopie de photoélectrons UV fonctionne sur le même principe, avec une source de photons UV.

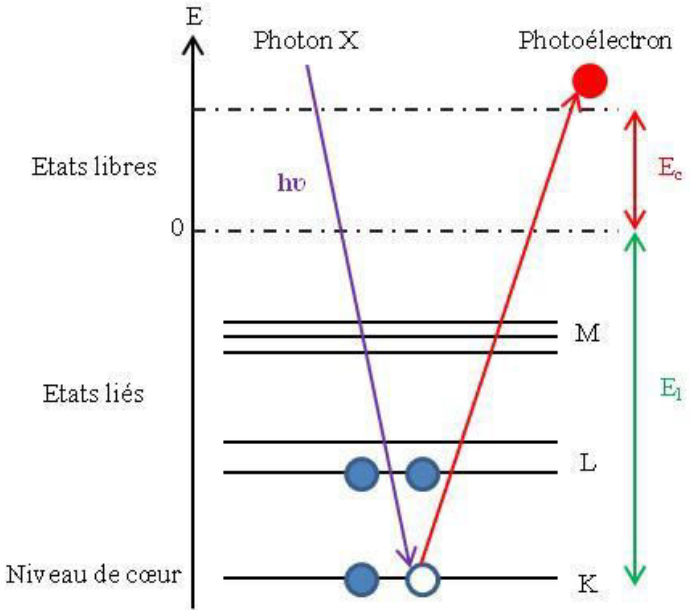

Figure AI.4 : Schéma de principe de fonctionnement de l'XPS a) absorption de l'énergie hv incidente, b) émission d'un photoélectron

<u>Analyse des spectres XPS/UPS :</u>

Dans le cas d'un échantillon isolant (comme les oxydes), après éjection d'un photoélectron, les charges positives résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon. Ces charges positives en surface ont pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons, l'énergie de liaison apparente sera donc plus élevée, c'est ce qu'on appelle l'effet de charge. Il convient donc de définir une référence interne pour déterminer le décalage dû à l'effet de charge. La référence interne utilisée est **la raie C 1s du carbone sp^2 avec une énergie de liaison fixée à 284,9 eV** et le bruit de fond est soustrait selon la méthode Shirley [216].

A l'exception de H et de He, la technique XPS permet de détecter tous les éléments même à l'état de trace. La limite de détection est de 0,1% en volume (soit environ 10^{20} atomes/cm^3) avec une incertitude relative de mesure de 10%.

L'analyse par UPS est dédiée à l'étude des structures de bande de valence et à la mesure du travail de sortie de la surface. La source UV utilisée pour l'UPS fonctionne avec 2 raies de résonance de l'Hélium ($h\gamma$ = 21.2 eV pour HeI et 40.8 eV pour HeII)

Les spectres UPS permettent de déterminer le maximum de la position de la bande de valence du matériau (VBM). A partir de cette valeur et connaissant le band gap du matériau, on peut déterminer de manière précise la structure de bande de celui-ci. Les spectres XPS et UPS sont ensuite traités avec le logiciel CASA XPS.

A.I.8 Analyses chimiques

Les échantillons sont analysés chimiquement par spectrométrie d'émission plasma (ICP-OES, Varian 720ES) à la plateforme analytique de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (CNRS, UMR 7178, Dr Anne Boos).

Annexe II : Photocatalyseurs à base de TiO_2 P25

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons dans un premier temps aux matériaux Au / TiO_2 P25 synthétisés par la méthode du « Solid-Grinding ». Pour cela, une étude a été menée concernant l'influence de la charge en Au et l'influence de la nature du traitement thermique, sous air ou sous H_2, sur l'activité photocatalytique des matériaux. Dans un second temps, les activités photocatalytiques des composites 2 en utilisant TiO_2 P25 à la place de TiO_2 « Sol – Gel » seront étudiées.

A.II.1 Photocatalyseurs de référence Au / TiO_2 P25

A.II.1.1 Dépôts des Au NPs par « Solid-Grinding »

Synthèses et caractérisations : Les photocatalyseurs sont synthétisés par la méthode du « Solid-Grinding ». Le TiO_2 P25 et le complexe d'Au, **$AuPPh_3Cl$**, sont broyés (mélange mécanique) dans un mortier en agate pendant 10 min. Les échantillons sont ensuite traités thermiquement afin de réduire le précurseur d'Au en Au métallique. Deux séries d'échantillons ont été synthétisés, la première traitée thermiquement **sous Air** (200°C ; 5°C/min ; 3h), la deuxième traitée thermiquement **sous H_2** (200°C ; 5°C/min ; 3h**).** La **figure AII.1** présente **les diffractogrammes** des matériaux 5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et 5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2]. Ces échantillons ont été volontairement chargés en Au pour mettre en évidence les cristallites d'Au. Quelle que soit l'atmosphère (Air ou H_2) du traitement thermique, nous observons la présence d'Au métallique dans les deux échantillons, avec les pics caractéristiques de l'Au métallique situé à $2\theta = 38{,}4°$ et $2\theta = 44{,}4°$. La taille moyenne des cristallites d'Au (calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer) est de **24 nm** pour l'échantillon de **5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air]** et **25 nm** pour l'échantillon **de 5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2]**. Notons également qu'à 200°C, la nature de l'atmosphère du traitement thermique (Air ou H_2) n'a aucune influence sur le support TiO_2 P25.

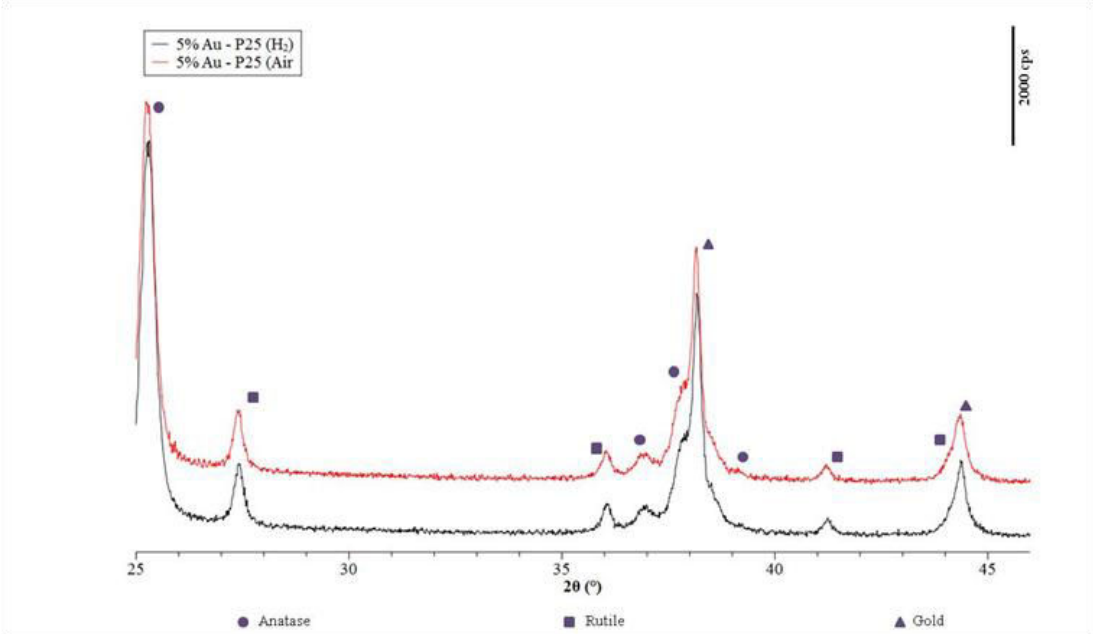

Figure AII.1 : Diffractogrammes des matériaux 5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et 5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2]

Les mesures d'absorption UV-Visible (**Figure AII.2**) des échantillons Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et Au / TiO_2 P25 [200] [H_2] en fonction de la teneur en Au, présentent la même tendance. Le maximum d'absorption des Au NPs se décale de 555 nm à 570 nm en augmentant la charge en Au, ceci quelle que soit l'atmosphère du traitement thermique. Cette observation peut signifier que la taille des Au NPs augmente en augmentant la teneur en Au.

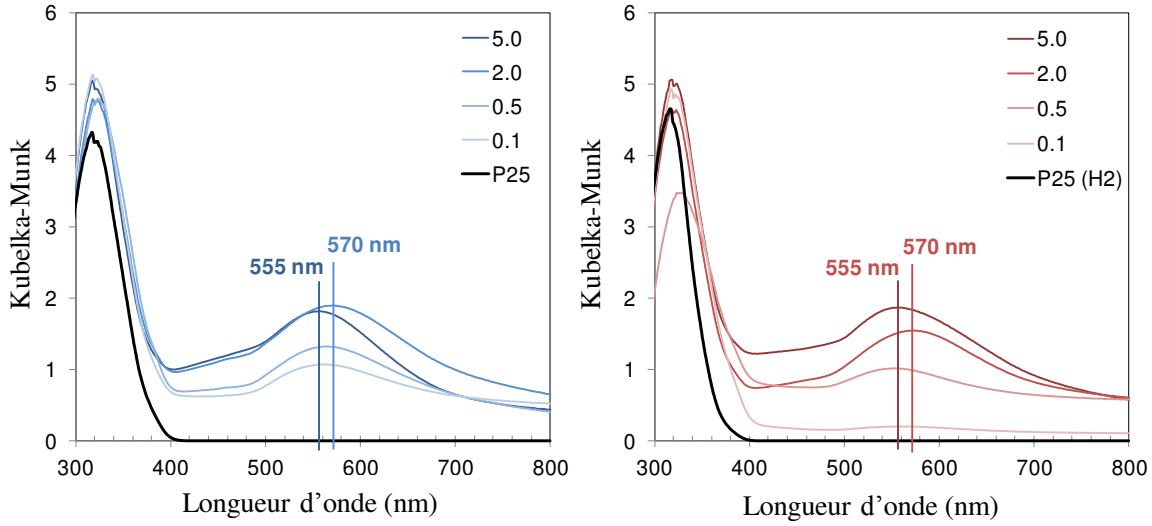

Figure AII.2 : Mesures UV-Visible (fonction de Kubelka-Munk) des matériaux Au / TiO_2 P25 [Air] (gauche) et Au / TiO_2 P25 [H_2] en fonction de la charge en Au (de 0,1 à 5 wt. %)

Les matériaux 5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et 5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2] présentent une morphologie similaire avec des Au NPs de forme régulière dispersées de façon homogène sur l'ensemble du support (images non reportées). **La distribution en taille des Au NPs** (**Figure AII.3**) a été calculée à partir du logiciel ImageJ sur 150 particules sur les échantillons 5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et 5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2] avec une taille moyenne respective des Au NPs centrée sur 23 ± 12 nm et 21 ± 10 nm, ce qui concorde avec la taille moyenne des cristallites d'Au calculée à partir des diffractogrammes. Nous pouvons donc supposer que les particules d'Au sont monocristallines.

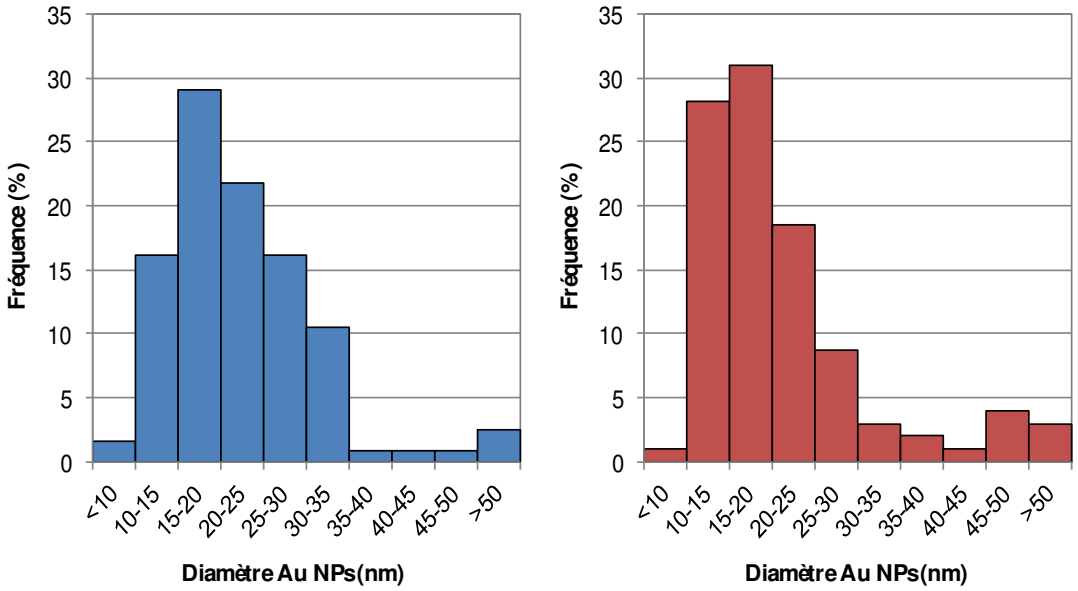

Figure AII.3 : Influence de la nature de l'atmosphère du traitement thermique sur la taille des Au NPs des matériaux 5% Au / TiO_2 P25 [200][Air] (bleu) et 5% Au / TiO_2 P25 [200][H_2] (rouge)

<u>Activités photocatalytiques sous irradiation solaire :</u> Les tests photocatalytiques sont tous réalisés dans les mêmes conditions [Catalyseur : 250mg ; 700 rpm ; 20°C]. La **figure AII.4** présente l'activité photocatalytique des échantillons Au / TiO_2 P25 [200] [Air] et Au / TiO_2 P25 [200] [H_2], synthétisés par « Solid-Grinding », sous illumination solaire en présence de MeOH (0,1 à 1 vol.%) comme agent sacrificiel et en fonction de la teneur en Au.

Concernant les matériaux Au / TiO_2 P25 [200] [Air], c'est le composé **0,5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air]** qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 500 ± 50 µmol/h/g_{cata} en présence de 1 vol.% de MeOH. Le composé **0,5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air]** présente une meilleure activité photocatalytique (en présence de 0,5 vol.% de MeOH) que le composite **0,5% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2]** (en présence de 1 vol.% de MeOH), avec des vitesses spécifiques de production en H_2 respectives de 350 ± 35 µmol/h/g_{cata} contre 310 ± 31 µmol/h/g_{cata}. Pour une charge en Au identique, les matériaux Au / TiO_2 P25 [200] [H_2] sont moins actifs que les matériaux Au / TiO_2 P25 [200] [Air]. Pour les échantillons traités sous H_2, c'est le composé **2% Au / TiO_2 P25 [200] [H_2]** qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 390 ± 39 µmol/h/g_{cata} en présence de 1 vol.% de MeOH. Néanmoins le composé est 10% moins actif que le composé **2% Au / TiO_2 [200] [Air]** et 25% moins actif que le composé **0,5% Au / TiO_2 P25 [200] [Air]**.

Cette étude a permis de mettre en évidence que le traitement thermique **sous Air (200°C ; 5°C/min ; 3h)** est plus adéquat et conduit aux meilleures activités photocatalytiques pour les matériaux Au / TiO_2 P25 préparés par « Solid – Grinding ».

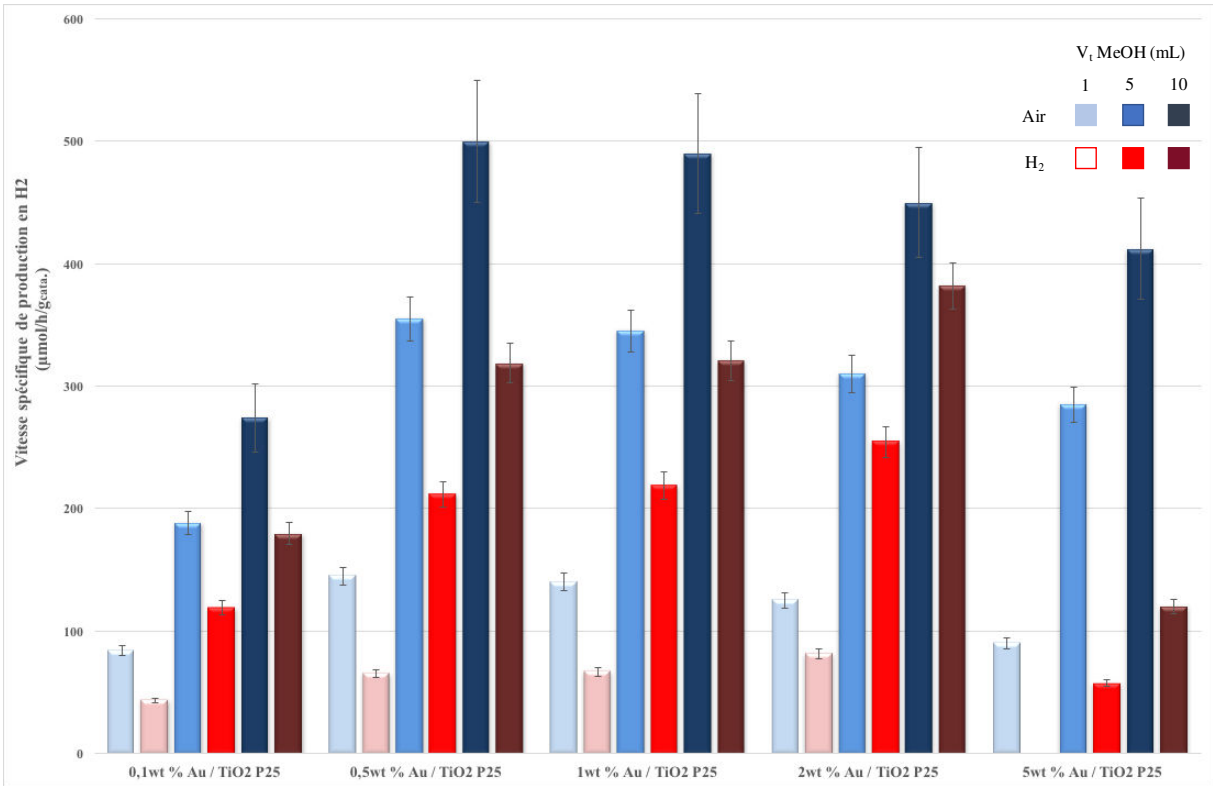

Figure AII.4 : Influence de la charge en Au et de la nature du traitement thermique sur les vitesses spécifiques de production d'H_2 des photocatalyseurs Au / TiO_2 P25

A.II.1.2 Influence de la méthode de dépôt des Au NPs

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à l'influence de la technique de dépôt des Au NPs, soit par **réduction chimique [RC],** soit par **« Solid-Grinding » [SG]** sur l'activité photocatalytique des matériaux à base de TiO_2 P25. Cette fois-ci, l'étude s'est portée sur les photocatalyseurs Au / TiO_2 P25 avec des charges en Au de 0,3 et 0,5 wt.%. Pour rappel, les dépôts des Au NPs par réduction chimique sont réalisés selon la méthode optimisée dans la partie B (I.3.3).

La **figure AII.5** présente l'influence de la méthode de dépôt des Au NPs sur les vitesses spécifiques de production d'H_2 des photocatalyseurs Au / TiO_2 P25 pour une charge en Au de 0,3 et 0,5 wt. % en présence de 1 vol.% de MeOH comme agent sacrificiel. Sur le support **TiO_2 P25**, c'est **la méthode de dépôt par réduction chimique** qui conduit aux meilleures performances photocatalytiques indépendamment de la charge en Au NPs. Pour les matériaux avec une charge en Au de 0,3 wt. %, le matériau synthétisé par réduction chimique présente une vitesse spécifique de production en H_2 de 690 ± 69 µmol/h/g_{cata} contre une vitesse spécifique de production d'H_2 de 300 ± 30 µmol/h/g_{cata} pour le matériau 0,3% Au / TiO_2 P 25 synthétisé par « Solid-Grinding ». Pour les matériaux avec une charge en Au de 0,5 wt. %, le matériau synthétisé par réduction chimique présente une vitesse spécifique de production 40% plus importante que le matériau 0,5% Au / TiO_2 synthétisé par « Solid-Grinding » avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 respectives de 890 ± 89 µmol/h/g_{cata} [RC] et 500 ± 50 µmol/h/g_{cata} [SG].

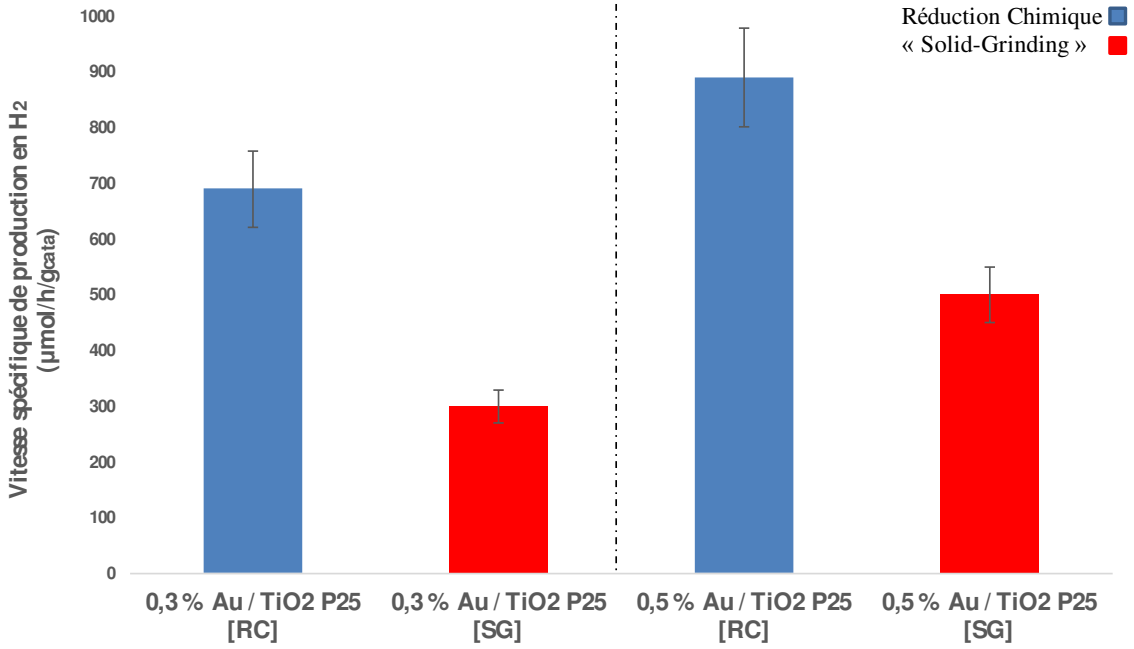

Figure AII.5 : Influence de la méthode de dépôts des Au NPs sur les vitesses spécifiques de production des photocatalyseurs Au / TiO_2 P25 (MeOH : 1 vol.%)

Concernant les matériaux Au / TiO_2 P25 préparés par la méthode du « Solid – Grinding », c'est le matériau 0,5% Au/ TiO_2 P25 qui présente la meilleure activité photocatalytique avec une vitesse spécifique de production en H_2 de 500 ± 50 µmol/h/g_{cata}. Néanmoins pour ce support, la méthode de dépôt des Au NPs par réduction chimique conduit à de meilleures performances photocatalytiques.

A.II.2 Photocatalyseurs composites Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4]

Les tests photocatalytiques ont mis en évidence que les Composites 2 : wt. % Au / [TiO_2 « Sol-Gel » - gC_3N_4] sont les photocatalyseurs les plus actifs pour la production d'H_2 par procédé photocatalytique en présence de 1 vol.% d'agent sacrificiel (MeOH et TEOA). Les échantillons Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] ont été testés pour comparaison sous illumination solaire en présence de 1 vol.% de MeOH.

A.II.2.1 Synthèses et caractérisations

Sur le même principe que la synthèse de la famille des composites 2, une étude a été réalisé sur les matériaux Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] synthétisés selon l'approche (B). Le TiO_2 P25 est mélangé avec les précurseurs azotés (mélange équimolaire de mélamine et dicyandiamide) dans de l'eau distillée jusqu'à évaporation du solvant ; le produit est ensuite séché à l'étuve à 110°C pendant 12h. Les échantillons sont ensuite traités thermiquement dans un creuset en alumine muni de son couvercle [550°C ; 5°C/min ; 3h]. Une série d'échantillons a été synthétisée avec **une teneur en gC_3N_4 allant de 3 à 10 wt.% et une charge en Au de 0,5 wt.%.**

La **figure AII.6** présente les diffractogrammes des composites 0,5% Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] en fonction du ratio TiO_2 P25-gC_3N_4. Comme déjà mentionné avec TiO_2 « Sol – Gel » (cf Partie B, I.4.2.2), la polycondensation thermique [550°C ; 5°C/min ; 3h] n'affecte pas la structure cristalline du support TiO_2 P25. Concernant la présence de gC_3N_4 au sein du composite, c'est le même constat que pour les matériaux composites Au / [TiO_2 « Sol-Gel » – gC_3N_4] ; soit le gC_3N_4 est amorphe, soit la quantité de gC_3N_4 formé est trop faible pour diffracter les rayons X, car aucune des raies caractéristiques du gC_3N_4 n'apparaît dans les diffractogrammes. Là aussi, nous penchons plutôt vers la seconde hypothèse.

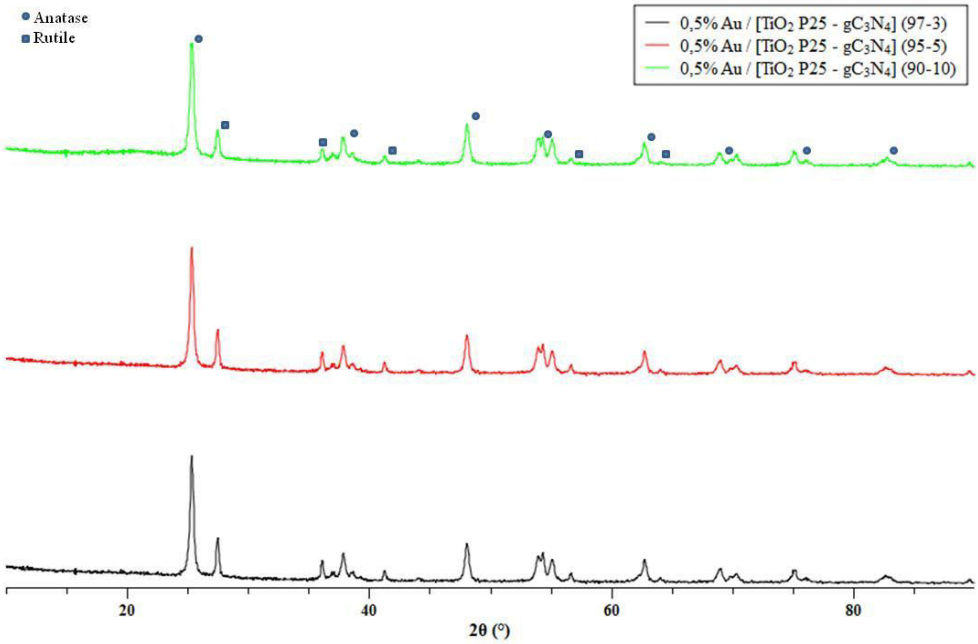

Figure AII.6 : Diffractogrammes des composites Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] en fonction du ratio en gC_3N_4

La **figure AII.7** résume les mesures d'absorption UV-Visible des composites 0,5% Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] en fonction du ratio en TiO_2 P25-gC_3N_4. Nous observons la présence des bandes d'absorbance des différents constituants du composite, avec une intensité du signal, aux alentours de 420-430 nm, qui augmente lorsque la quantité en gC_3N_4 augmente. Le signal de résonance plasmonique de l'Au, relativement intense, est centré sur 550 nm. Nous pouvons relever que l'échantillon avec la teneur la plus importante en gC_3N_4, la quantité d'Au déposée semble plus faible que pour les autres teneurs en gC_3N_4.

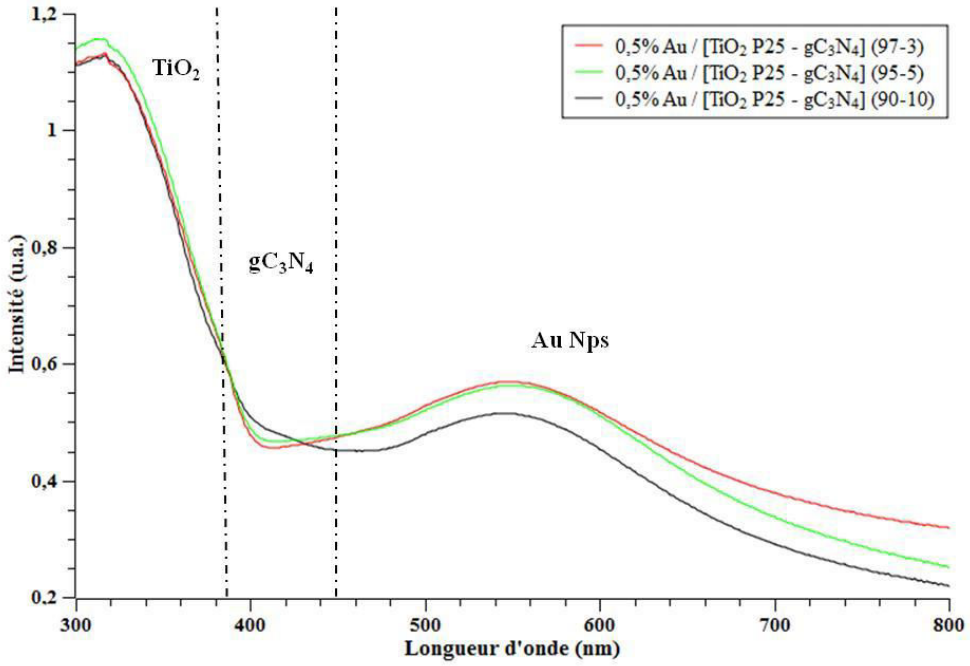

Figure AII.7 : Mesures UV-Visibles des composites 0,5% Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] en fonction du ratio en TiO_2 P25- gC_3N_4

A.II.2.2 Activités photocatalytiques sous irradiation solaire

La **figure AII.8** présente l'activité photocatalytique des échantillons 0,5 wt.% Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] en fonction du ratio TiO_2-gC_3N_4. Les mesures d'activités photocatalytiques mettent en évidence que la présence de gC_3N_4 au sein des composites dégrade l'activité photocatalytique des composés. Indépendamment de la teneur en gC_3N_4, la vitesse spécifique de production en H_2 moyenne des composites est aux alentours de 350 ± 35 µmol/h/g_{cata} contre 890 ± 89 µmol/h/g_{cata} pour la matériau référence 0,5 wt.% Au / TiO_2 P 25 avec 1 vol.% de MeOH. Néanmoins, les composites présentent une activité photocatalytique 3 fois plus importante que le matériau de référence 0,5 wt.% Au / gC_3N_4.

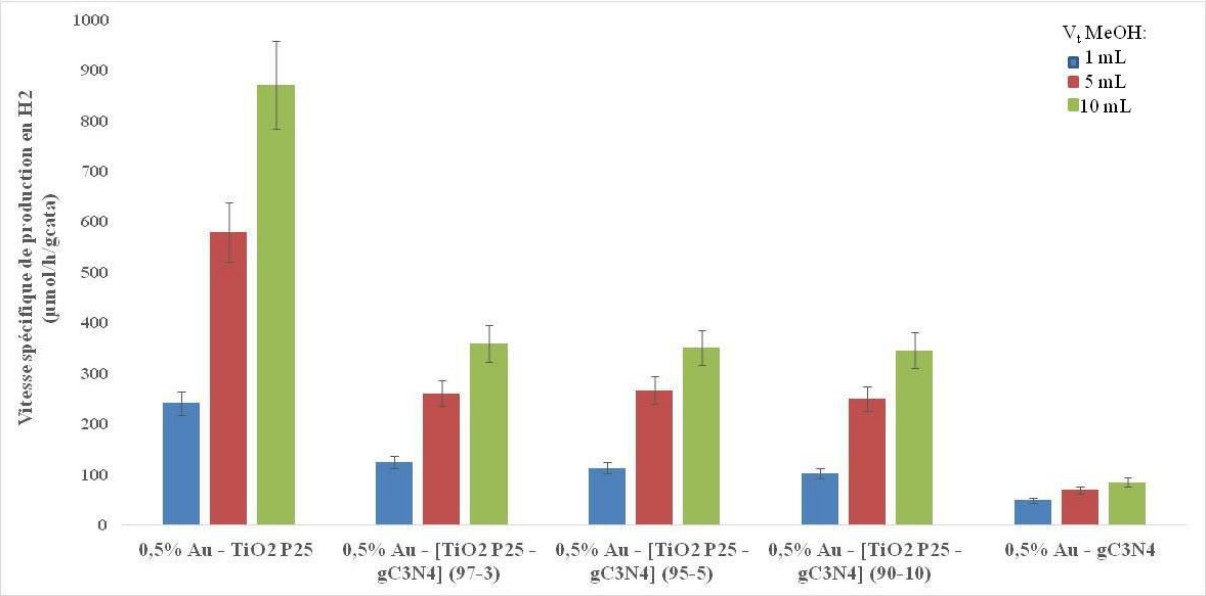

Figure AII.8 : Influence du ratio TiO_2 P25-gC_3N_4 sur la vitesse spécifique de production d'H_2 des composites 0,5 wt.% Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] (MeOH :1 vol.%)

La **figure AII.9** synthétise l'activité photocatalytique comparative des composites 0,5 wt. % Au / [TiO_2 – gC_3N_4] en fonction du ratio TiO_2-gC_3N_4 et du type de TiO_2 (P25 ou « Sol-Gel ») Pour les composites 2 synthétisés avec TiO_2 « Sol-Gel », les synthèses, caractérisations et activités ont été présentées de manière détaillée dans les parties B et C. Lorsque l'on compare l'activité photocatalytique des matériaux y compris les références, c'est **le matériau référence 0,5% Au / TiO_2 P25** qui présente la meilleure activité avec une vitesse spécifique de production en H_2 de **890 ± 89 µmol/h/g_{cata}.** Le matériau référence 0,5% Au / TiO_2 « Sol-Gel » présente une activité photocatalytique deux fois plus faible, avec une vitesse spécifique de production d'H_2 de 420 ± 42 µmol/h/g_{cata}. Les matériaux Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] présentent une activité photocatalytique nettement moins bonne que le matériau de référence avec des vitesses spécifiques de production d'H_2 plus de deux fois plus faibles (370 ± 37 µmol/h/g_{cata} pour le meilleur composé avec une teneur en gC_3N_4 de 3 wt. %).

En revanche, pour des teneurs en gC_3N_4 de 5 et 10 %, les composites **0,5 wt. % Au / [TiO_2 « Sol-Gel » - gC_3N_4]** présentent de meilleures performances photocatalytiques que le matériau référence 0,5% Au / TiO_2 P25 « Sol-Gel », avec une vitesse spécifique de 550 ± 55 µmol/h/g_{cata} pour le meilleur composite avec une teneur en gC_3N_4 de 5 wt. %. Ces composites sont également plus actifs que leurs homologues à base de TiO_2 P25, pour les teneurs en gC_3N_4 de 3 à 10 wt.%.

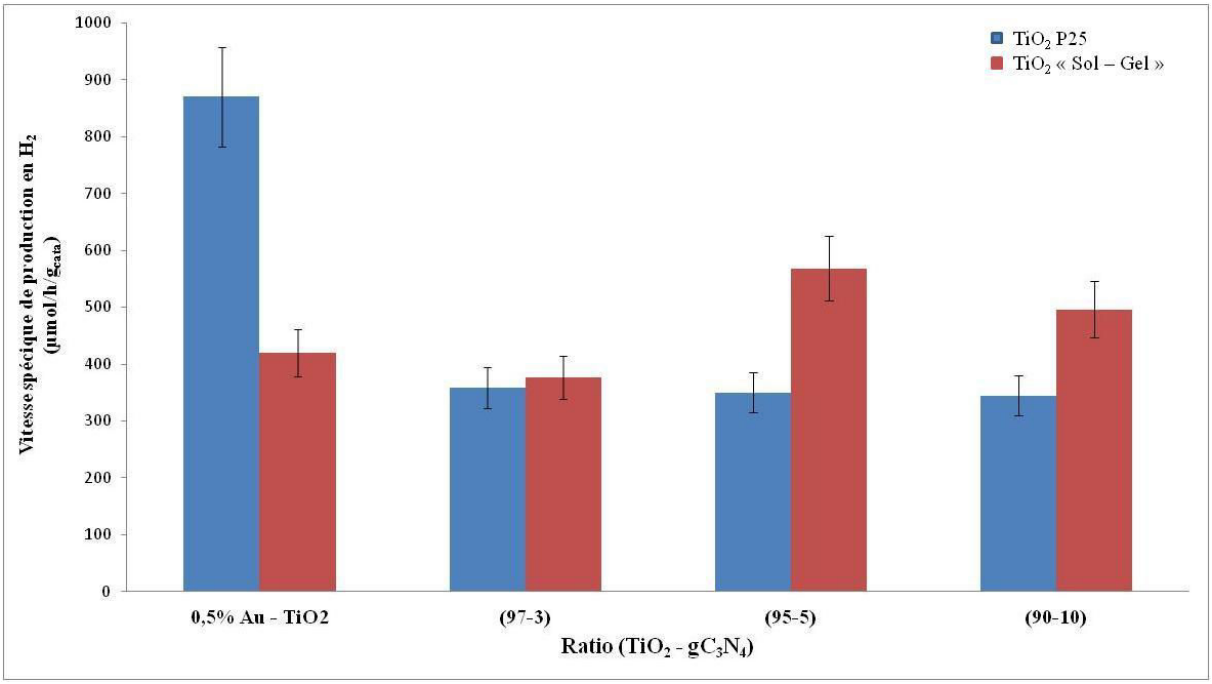

Figure AII.9 : Comparatifs des vitesses spécifiques de production d'H_2 entre les composites Au / [TiO_2 P25 – gC_3N_4] et les composites Au / [TiO_2 « Sol-Gel » – gC_3N_4] en fonction du ratio en gC_3N_4 pour une charge en Au de 0,5 wt.% en présence de 1 vol.% de MeOH

Annexe III : Relation d'Arrhenius

A.III.1 Relation d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est une loi empirique qui permet de décrire la variation de la vitesse de réaction en fonction de la température :

$$\frac{d \ln k}{d\,T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

k : constante de vitesse (s^{-1})
T : température (K)
R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
E_a : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)

Si l'énergie d'activation ne dépend pas de la température (hypothèse raisonnable sur un intervalle de température limité), la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$k = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k : constante de vitesse (s^{-1})
T : température (K)
R : constante des gaz parfaits (R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
E_a : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
A : Constante d'Arrhenius : facteur pré-exponentiel (facteur de fréquence) qui tient compte de la collision des molécules (s^{-1})

Les réactions ayant les énergies d'activation les plus faibles sont les plus rapides et inversement celles qui ont les énergies d'activation les plus élevées sont les plus lentes.

A.III.2 Énergie d'activation E_a

On peut déterminer graphiquement l'énergie d'activation d'une réaction et la constante d'Arrhenius correspondante en traçant le logarithme népérien de la constante de vitesse (ln k) en fonction de l'inverse de la température (1/T) (**Figure A3.1**)

La pente de la courbe correspond à : **$-E_a$ / R** et permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction E_a pour une réaction donnée.

L'ordonné à l'origine correspond à : **ln A** et permet de déterminer la constante d'Arrhenius pour cette réaction.

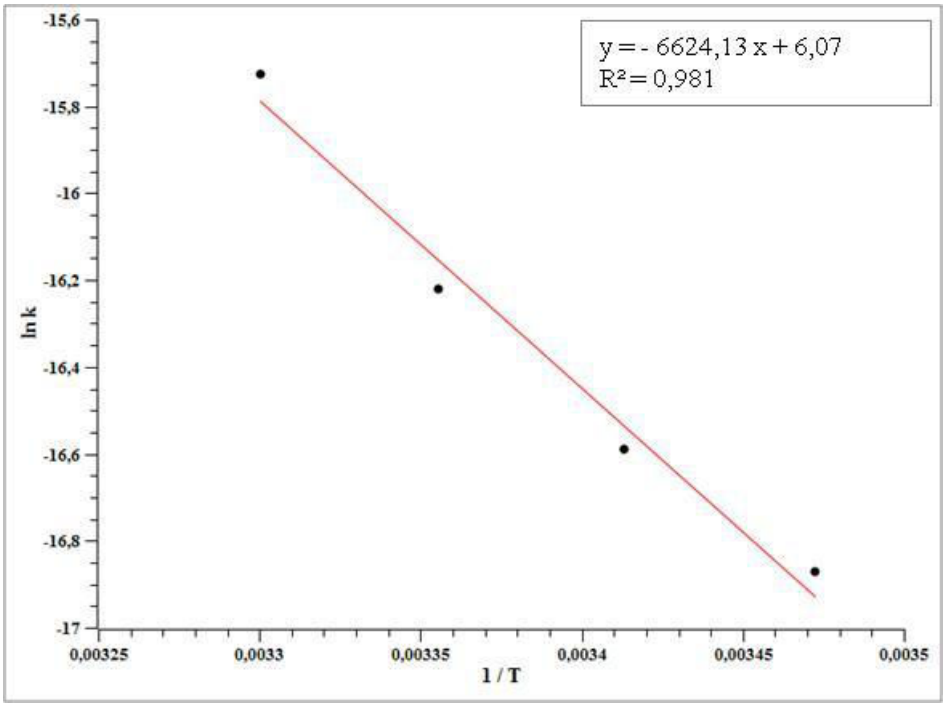

Figure AIII.1 : Courbe (ln k) en fonction 1/T

Dans notre cas relatif à la détermination de la vitesse de production d'H_2 en fonction de la température du milieu réactionnel :

La pente de la courbe vaut -6624,13, on a donc E_a qui vaut :

$$E_a = 6624,13 * R = 6624,13 * 8,314 = 55073 \text{ J.mol}^{-1}$$

E_a = 55073 J.mol^{-1} = 55,07 KJ.mol^{-1} = 13,16 Kcal (avec 1 kcal = 4,184 KJ)

L'ordonné à l'origine vaut 6,07, on a donc ln A = 6,07

A = exp (6,07) = 432,68 s^{-1}

A partir de ces valeurs, on peut en déduire les constantes de vitesse k de la réaction en fonction de la température. Les constantes de vitesse sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	Vitesse spécifique de production en H_2 (μmol.h^{-1}.g$_{cata}^{-1}$)	Constante de vitesse k (s^{-1})
15°C (288K)	750 ± 75	4,44 * 10^{-8}
20°C (293K)	900 ± 90	6,58 * 10^{-8}
25°C (298K)	1300 ± 130	9,61 * 10^{-8}
30°C (303K)	2220 ± 220	1,39 * 10^{-7}

Tableau AII.1 : Constante de vitesse k en fonction de la température

Remarque : Pour les calculs des constantes de vitesse k, on tient compte des vitesses de production d'H_2 en **mol.s^{-1}**.

Références

[1] K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, “Solar Hydrogen Generation.” Springer: New York, 2008.

[2] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, juillet 1972.

[3] Á. Valdés *et al.*, “Solar hydrogen production with semiconductor metal oxides: new directions in experiment and theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 1, pp. 49–70, Dec. 2011.

[4] X. Wang *et al.*, “A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009.

[5] R. Taagepera, “A world population growth model: Interaction with Earth’s carrying capacity and technology in limited space,” *Technol. Forecast. Soc. Change*, vol. 82, pp. 34–41, février 2014.

[6] P. Kruger, “Electric power required in the world by 2050 with hydrogen fuel production—Revised,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, no. 15, pp. 1515–1522, décembre 2005.

[7] N. Lior, “Sustainable energy development (May 2011) with some game-changers,” *Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 3–18, avril 2012.

[8] H. Wang, A. K. Prasad, and S. G. Advani, “Hydrogen storage system based on hydride materials incorporating a helical-coil heat exchanger,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 19, pp. 14292–14299, Oct. 2012.

[9] M. Kanmani, R. Lavanya, D. Silambarasan, K. Iyakutti, V. Vasu, and Y. Kawazoe, “First principles studies on hydrogen storage in single-walled carbon nanotube functionalized with TiO2,” *Solid State Commun.*, vol. 183, pp. 1–7, avril 2014.

[10] S. C. Tsang, J. B. Claridge, and M. L. H. Green, “Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas,” *Catal. Today*, vol. 23, no. 1, pp. 3–15, Jan. 1995.

[11] Y. H. Hu and E. Ruckenstein, “Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO2 Reforming,” in *Advances in Catalysis*, vol. Volume 48, Academic Press, 2004, pp. 297–345.

[12] A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, and A. Basile, “Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 29, pp. 355–368, Jan. 2014.

[13] M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, “A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 15, pp. 3238–3247, Oct. 2007.

[14] I. Kang, J. Bae, and G. Bae, “Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications,” *J. Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 538–546, décembre 2006.

[15] C. Lagrost, Carrié D., M. Vaultier, and P. Hapiot, “Reactivities of Some Electrogenerated Organic Cation Radicals in Room-Temperature Ionic Liquids: Toward an Alternative to Volatile Organic Solvents?,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 5, pp. 745–752, février 2003.

[16] W. Dönitz and E. Erdle, “High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 10, no. 5, pp. 291–295, 1985.

[17] M. Ni, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and K. Sumathy, “An overview of hydrogen production from biomass,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 5, pp. 461–472, mai 2006.

[18] W. Doerffler and K. Hauffe, “Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces,” *J. Catal.*, vol. 3, no. 2, pp. 156–170, avril 1964.

[19] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill).,” *Top. Catal.*, vol. 34, no. 1–4, pp. 49–65, May 2005.

[20] D. Cazoir, L. Fine, C. Ferronato, and J.-M. Chovelon, “Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 235–236, pp. 159–168, Oct. 2012.

[21] S. Helali, E. Puzenat, N. Perol, M.-J. Safi, and C. Guillard, “Methylamine and dimethylamine photocatalytic degradation—Adsorption isotherms and kinetics,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 402, no. 1–2, pp. 201–207, juillet 2011.

[22] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann, “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 51, no. 3, pp. 183–194, août 2004.

[23] P.-A. Bourgeois *et al.*, “Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, pp. 171–178, Nov. 2012.

[24] D. Vildozo, R. Portela, C. Ferronato, and J.-M. Chovelon, “Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 3–4, pp. 347–354, Sep. 2011.

[25] A. H. Aïssa, E. Puzenat, A. Plassais, J.-M. Herrmann, C. Haehnel, and C. Guillard, “Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO2. Case study of formaldehyde removal,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 1–8, août 2011.

[26] A. Zafra, J. Garcia, A. Milis, and X. Domènech, “Kinetics of the catalytic oxidation of nitrite over illuminated aqueous suspensions of TiO2,” *J. Mol. Catal.*, vol. 70, no. 3, pp. 343–349, décembre 1991.

[27] S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders,” *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 1484–1488, juillet 1977.

[28] T. Sano, E. Puzenat, C. Guillard, C. Geantet, and S. Matsuzawa, “Degradation of C2H2 with modified-TiO2 photocatalysts under visible light irradiation,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 284, no. 1–2, pp. 127–133, avril 2008.

[29] P.-A. Deveau *et al.*, “Different methods in TiO2 photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO2-adsorbed phases,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, no. 3, pp. 692–697, juin 2007.

[30] O. Rosseler *et al.*, “Chemistry of NO_x on TiO_2 Surfaces Studied by Ambient Pressure XPS: Products, Effect of UV Irradiation, Water, and Coadsorbed K^+,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 536–541, Feb. 2013.

[31] S. Josset *et al.*, “UV-A photocatalytic treatment of high flow rate air contaminated with Legionella pneumophila,” *Catal. Today*, vol. 129, no. 1–2, pp. 215–222, Nov. 2007.

[32] A. Kar, Y. R. Smith, and V. (Ravi) Subramanian, “Improved Photocatalytic Degradation of Textile Dye Using Titanium Dioxide Nanotubes Formed Over Titanium Wires,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 9, pp. 3260–3265, May 2009.

[33] N. M. Bedford and A. J. Steckl, “Photocatalytic Self Cleaning Textile Fibers by Coaxial Electrospinning,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 8, pp. 2448–2455, Aug. 2010.

[34] J. Nowotny, T. Bak, M. K. Nowotny, and L. R. Sheppard, “Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2609–2629, Sep. 2007.
[35] S. Trasatti, “The absolute electrode potential: an explanary note.” J. Electroanal. Chem, 1986.
[36] H. Yoneyama, H. Sakamoto, and H. Tamura, “A Photo-electochemical cell with production of hydrogen and oxygen by a cell reaction,” *Electrochimica Acta*, vol. 20, no. 5, pp. 341–345, mai 1975.
[37] T. Kawai and T. Sakata, “Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 15, pp. 694–695, 1980.
[38] T. Miwa *et al.*, “Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al2O3/TiO2 nanocomposite,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 6554–6560, Jul. 2010.
[39] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and P. Jiang, “Photocatalytic water splitting for O2 production under visible-light irradiation on BiVO4 nanoparticles in different sacrificial reagent solutions,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 350, no. 1, pp. 111–117, Nov. 2008.
[40] J. M. Herrmann, “From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis,” *Top. Catal.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 3–10, Sep. 2006.
[41] Y. Pellegrin and F. Odobel, “Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production,” *Comptes Rendus Chim.*, Mar. 2016.
[42] V. Subramanian, E. E. Wolf, and P. V. Kamat, “Catalysis with TiO2/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 15, pp. 4943–4950, avril 2004.
[43] J. I. Pankove, “Optical processes in semiconductors.” Dover, 1971.
[44] K. Rajeshwar, “Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry.” 2002.
[45] T. L. Thompson and J. T. Yates, “Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO2New Photochemical Processes,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 10, pp. 4428–4453, Oct. 2006.
[46] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
[47] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, Nov. 2010.
[48] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, juin 2000.
[49] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, mai 1995.
[50] R. Wang *et al.*, “Light-induced amphiphilic surfaces,” *Nature*, vol. 388, no. 6641, pp. 431–432, juillet 1997.
[51] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, Oct. 2003.
[52] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cells,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, Nov. 2001.
[53] Y. Yamin, N. Keller, and V. Keller, “WO3-modified TiO2 nanotubes for photocatalytic elimination of methylethylketone under UVA and solar light irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 245, pp. 43–57, Oct. 2012.
[54] A. Alonso-Tellez, R. Masson, D. Robert, N. Keller, and V. Keller, “Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO2 performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 250, pp. 58–65, décembre 2012.

[55] N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, and V. Keller, “On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO2,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 423–430, Jan. 2007.
[56] T. Cottineau, S. N. Pronkin, M. Acosta, C. Mény, D. Spitzer, and V. Keller, “Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 182, pp. 489–497, juin 2013.
[57] A. Orendorz *et al.*, “Structural transformations in nanocrystalline anatase TiO2 films upon annealing in air,” *Surf. Sci.*, vol. 600, no. 18, pp. 4347–4351, Sep. 2006.
[58] H. Zhang and J. F. Banfield, “Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, Jan. 1998.
[59] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, “Nanotubes with the TiO2-B structure,” *Chem. Commun.*, no. 19, pp. 2454–2456, May 2005.
[60] D. Jing *et al.*, “Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 7087–7097, juillet 2010.
[61] L. Armelao *et al.*, “Au/TiO $_2$ Nanosystems: A Combined RF-Sputtering/Sol−Gel Approach,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 17, pp. 3331–3338, Aug. 2004.
[62] M. Takahashi, K. Tsukigi, E. Dorjpalam, Y. Tokuda, and T. Yoko, “Effective Photogeneration in TiO $_2$ /VO $_2$ /TiO $_2$ Multilayer Film Electrodes Prepared by a Sputtering Method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 48, pp. 13455–13458, Dec. 2003.
[63] X. Zhang, M. Zhou, and L. Lei, “Preparation of anatase TiO2 supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 282, no. 1–2, pp. 285–293, Mar. 2005.
[64] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, and D. Park, “Photocatalytic TiO 2 deposition by chemical vapor deposition,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 73, no. 2, pp. 199–206, 2000.
[65] T. Mishra, “Anion supported TiO2–ZrO2 nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 21–26, Jan. 2008.
[66] S. Priyanto, G. A. Mansoori, and A. Suwono, “Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 24, pp. 6933–6939, 2001.
[67] X. Sui, Y. Chu, S. Xing, M. Yu, and C. Liu, “Self-organization of spherical PANI/TiO2 nanocomposites in reverse micelles,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 251, no. 1–3, pp. 103–107, Dec. 2004.
[68] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, and W. Zhang, “Anodization Fabrication of Highly Ordered TiO $_2$ Nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 29, pp. 12759–12765, Jul. 2009.
[69] V. Zwilling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, “Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach,” *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 6, pp. 921–929, 1999.
[70] Y. V. Kolen’ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, and C. Colbeau-Justin, “Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 54, no. 1, pp. 51–58, Nov. 2004.
[71] D. S. Kim and S.-Y. Kwak, “The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 323, pp. 110–118, Apr. 2007.
[72] L. L. Hench and J. K. West, “The sol-gel process,” *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.

[73] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,” *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, Apr. 2005.

[74] N. Venkatachalam, M. Palanichamy, and V. Murugesan, “Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO2: Its photocatalytic performance,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 2–3, pp. 454–459, Aug. 2007.

[75] B. Li, X. Wang, M. Yan, and L. Li, “Preparation and characterization of nano-TiO 2 powder,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 184–188, 2003.

[76] M. Addamo *et al.*, “Photocatalytic thin films of TiO2 formed by a sol–gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 12, pp. 3802–3807, Apr. 2008.

[77] Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto, “Design and Synthesis of TiO_2 Nanorod Assemblies and Their Application for Photovoltaic Devices,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 5080–5087, Oct. 2006.

[78] Y. Bessekhouad, D. Robert, and J. V. Weber, “Bi2S3/TiO2 and CdS/TiO2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 163, no. 3, pp. 569–580, mai 2004.

[79] Y. Bessekhouad, D. Robert, and J.-V. Weber, “Photocatalytic activity of Cu2O/TiO2, Bi2O3/TiO2 and ZnMn2O4/TiO2 heterojunctions,” *Catal. Today*, vol. 101, no. 3–4, pp. 315–321, avril 2005.

[80] W. Ong, L. Tan, Y. Ng, S. Yong, and S. Chai, “Graphitic Carbon Nitride (g‐C3N4)‐Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation.” Chem. Rev., vol 116, pp 7159-7329, May 2016.

[81] R. Marschall, “Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2421–2440, May 2014.

[82] V. Keller, P. Bernhardt, and F. Garin, “Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO2, Pt/TiO2 and WO3/TiO2 catalysts,” *J. Catal.*, vol. 215, no. 1, pp. 129–138, avril 2003.

[83] V. Keller and F. Garin, “Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO3/SiC-TiO2. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase,” *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 8, pp. 377–383, août 2003.

[84] J. C. Kennedy III and A. K. Datye, “Photothermal Heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO2,” *J. Catal.*, vol. 179, no. 2, pp. 375–389, Oct. 1998.

[85] V. Subramanian, E. Wolf, and P. V. Kamat, “Semiconductor−Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO_2 Films?,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 46, pp. 11439–11446, Nov. 2001.

[86] C. M. Wang, A. Heller, and H. Gerischer, “Palladium catalysis of O2 reduction by electrons accumulated on TiO2 particles during photoassisted oxidation of organic compounds,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 13, pp. 5230–5234, juin 1992.

[87] P. V. Kamat, “Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 7, pp. 2834–2860, février 2007.

[88] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995.

[89] K. R. Catchpole and A. Polman, “Design principles for particle plasmon enhanced solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, p. 191113, Nov. 2008.

[90] F. J. Beck, A. Polman, and K. R. Catchpole, "Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, p. 114310, Jun. 2009.

[91] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, "Protonated Titanates and TiO2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 2807–2824, Nov. 2006.

[92] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, "Mechanistic Insight into the TiO2 Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 14, pp. 5259–5275, avril 2007.

[93] S. Liu and X. Chen, "A visible light response TiO2 photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 1, pp. 48–55, Mar. 2008.

[94] J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, and F. Honggang, "The preparation and characterization of La doped TiO2 nanoparticles and their photocatalytic activity," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 10, pp. 3375–3382, Oct. 2004.

[95] T. Lindgren *et al.*, "Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 24, pp. 5709–5716, juin 2003.

[96] I. Rodriguez, P. Atienzar, F. Ramiro-Manzano, F. Meseguer, A. Corma, and H. Garcia, "Photonic crystals for applications in photoelectrochemical processes: Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology," *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 3, no. 2–3, pp. 148–154, décembre 2005.

[97] Y. Mizukoshi, N. Ohtsu, S. Semboshi, and N. Masahashi, "Visible light responses of sulfur-doped rutile titanium dioxide photocatalysts fabricated by anodic oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 152–156, Sep. 2009.

[98] A. Thomas *et al.*, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 41, p. 4893, 2008.

[99] C. E. Redemann and H. J. Lucas, "Some derivatives of cyameluric acid and probable structures of melam, melem and melon," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, pp. 842–846, 1940.

[100] M. L. Cohen, "Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 12, p. 7988, 1985.

[101] D. C. Nesting and J. V. Badding, "High-pressure synthesis of sp2-bonded carbon nitrides," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 7, pp. 1535–1539, 1996.

[102] E. Kroke and M. Schwarz, "Novel group 14 nitrides," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 5–6, pp. 493–532, Mar. 2004.

[103] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides," *Science*, vol. 271, no. 5245, pp. 53–55, Jan. 1996.

[104] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, "Photodegradation Performance of g-C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melamine," *Langmuir*, vol. 25, no. 17, pp. 10397–10401, Sep. 2009.

[105] Z. Mo *et al.*, "Synthesis of g-C_3N_4 at different temperatures for superior visible/UV photocatalytic performance and photoelectrochemical sensing of MB solution," *RSC Adv*, vol. 5, no. 123, pp. 101552–101562, 2015.

[106] J. Zhang, M. Zhang, G. Zhang, and X. Wang, "Synthesis of Carbon Nitride Semiconductors in Sulfur Flux for Water Photoredox Catalysis," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 6, pp. 940–948, Jun. 2012.

[107] F. Dong, Z. Wang, Y. Sun, W.-K. Ho, and H. Zhang, "Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, pp. 70–79, Jul. 2013.

[108] H. Yan, Y. Chen, and S. Xu, "Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H2 production from water under visible light," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 125–133, Jan. 2012.

[109] G. Dong and L. Zhang, "Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 3, pp. 1160–1166, 2012.

[110] J. Gao, Y. Zhou, Z. Li, S. Yan, N. Wang, and Z. Zou, "High-yield synthesis of millimetre-long, semiconducting carbon nitride nanotubes with intense photoluminescence emission and reproducible photoconductivity," *Nanoscale*, vol. 4, no. 12, p. 3687, 2012.

[111] F. He, G. Chen, Y. Yu, Y. Zhou, Y. Zheng, and S. Hao, "The sulfur-bubble template-mediated synthesis of uniform porous g-C_3N_4 with superior photocatalytic performance," *Chem Commun*, vol. 51, no. 2, pp. 425–427, 2015.

[112] F. He, G. Chen, Y. Zhou, Y. Yu, Y. Zheng, and S. Hao, "The facile synthesis of mesoporous g-C_3N_4 with highly enhanced photocatalytic H_2 evolution performance," *Chem Commun*, vol. 51, no. 90, pp. 16244–16246, 2015.

[113] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, "Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals," *Science*, vol. 331, no. 6018, pp. 746–750, Feb. 2011.

[114] P. Niu, G. Liu, and H.-M. Cheng, "Nitrogen Vacancy-Promoted Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 20, pp. 11013–11018, May 2012.

[115] W. Ho, Z. Zhang, M. Xu, X. Zhang, X. Wang, and Y. Huang, "Enhanced visible-light-driven photocatalytic removal of NO: Effect on layer distortion on g-C3N4 by H2 heating," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 106–112, Dec. 2015.

[116] S. Han, K. Sohn, and T. Hyeon, "Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 3337–3341, Nov. 2000.

[117] Z. Zhao, Y. Dai, J. Lin, and G. Wang, "Highly-Ordered Mesoporous Carbon Nitride with Ultrahigh Surface Area and Pore Volume as a Superior Dehydrogenation Catalyst," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 10, pp. 3151–3161, May 2014.

[118] X.-H. Li *et al.*, "Condensed Graphitic Carbon Nitride Nanorods by Nanoconfinement: Promotion of Crystallinity on Photocatalytic Conversion," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 19, pp. 4344–4348, Oct. 2011.

[119] W. Shen, L. Ren, H. Zhou, S. Zhang, and W. Fan, "Facile one-pot synthesis of bimodal mesoporous carbon nitride and its function as a lipase immobilization support," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 11, p. 3890, 2011.

[120] H. Yan, "Soft-templating synthesis of mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic H2 evolution under visible light," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 28, p. 3430, 2012.

[121] Q. Lin, L. Li, S. Liang, M. Liu, J. Bi, and L. Wu, "Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 135–142, Feb. 2015.

[122] H. Zhao *et al.*, "Fabrication of atomic single layer graphitic-C3N4 and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, pp. 46–50, Jun. 2014.

[123] J. Xu, L. Zhang, R. Shi, and Y. Zhu, "Chemical exfoliation of graphitic carbon nitride for efficient heterogeneous photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 46, p. 14766, 2013.

[124] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, and W.-K. Ho, "Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C3N4 nanosheets via thermal exfoliation," *Appl. Surf. Sci.*, Apr. 2015.

[125] J. Zhu, P. Xiao, H. Li, and S. A. C. Carabineiro, "Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 19, pp. 16449–16465, Oct. 2014.

[126] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, and K. Domen, "Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 12, pp. 4940–4947, Mar. 2009.

[127] Z. Wang, Y. Huang, W. Ho, J. Cao, Z. Shen, and S. C. Lee, "Fabrication of Bi2O2CO3/g-C3N4 heterojunctions for efficiently photocatalytic NO in air removal: In-situ self-sacrificial synthesis, characterizations and mechanistic study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 123–133, Dec. 2016.

[128] M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, and L. Yu, "Ultrasound assisted synthesis of heterogeneous g-C3N4/BiVO4 composites and their visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase," *J. Alloys Compd.*, vol. 626, pp. 401–409, Mar. 2015.

[129] X. Song, Y. Hu, M. Zheng, and C. Wei, "Solvent-free in situ synthesis of g-C3N4/{001}TiO2 composite with enhanced UV- and visible-light photocatalytic activity for NO oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 587–597, Mar. 2016.

[130] H. Nie, M. Ou, Q. Zhong, S. Zhang, and L. Yu, "Efficient visible-light photocatalytic oxidation of gaseous NO with graphitic carbon nitride (g–C3N4) activated by the alkaline hydrothermal treatment and mechanism analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 598–606, Dec. 2015.

[131] O. Fontelles-Carceller, J. Munoz-Batista, M. Fernandez-Garcia, and A. Kubacka, "Interface Effects in Sunlight-Driven Agg-C3N4 Composite Catalysts." ACS Appl. Mater. Interfaces, vol 8, pp 2617-2627, Dec. 2015.

[132] J. Zhao, J. Yan, H. Jia, S. Zhong, X. Zhang, and L. Xu, "BiVO4/g-C3N4 composite visible-light photocatalyst for effective elimination of aqueous organic pollutants," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 424, pp. 162–170, Dec. 2016.

[133] Z. Zhu *et al.*, "Fabrication of conductive and high-dispersed Ppy@Ag/g-C3N4 composite photocatalysts for removing various pollutants in water," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 387, pp. 366–374, Nov. 2016.

[134] Y. Bai *et al.*, "Size-dependent role of gold in g-C3N4/BiOBr/Au system for photocatalytic CO2 reduction and dye degradation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 157, pp. 406–414, Dec. 2016.

[135] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1596–1606, Aug. 2012.

[136] Y. Sun, C. Li, Y. Xu, H. Bai, Z. Yao, and G. Shi, "Chemically converted graphene as substrate for immobilizing and enhancing the activity of a polymeric catalyst," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 26, p. 4740, 2010.

[137] L. Ge and C. Han, "Synthesis of MWNTs/g-C3N4 composite photocatalysts with efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 117–118, pp. 268–274, May 2012.

[138] S. Dong *et al.*, "Facile Preparation of Mesoporous Titanium Nitride Microspheres for Electrochemical Energy Storage," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 1, pp. 93–98, Jan. 2011.

[139] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H_2-Production Activity of Graphene/C_3N_4 Composites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 15, pp. 7355–7363, Apr. 2011.

[140] Y. Yang *et al.*, "Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 828–837, Oct. 2013.

[141] X. Bai, R. Zong, C. Li, D. Liu, Y. Liu, and Y. Zhu, "Enhancement of visible photocatalytic activity via Ag@C3N4 core–shell plasmonic composite," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 147, pp. 82–91, Apr. 2014.

[142] X.-H. Li, X. Wang, and M. Antonietti, "Mesoporous g-C3N4 nanorods as multifunctional supports of ultrafine metal nanoparticles: hydrogen generation from water and reduction of nitrophenol with tandem catalysis in one step," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 6, p. 2170, 2012.

[143] H. Zhu *et al.*, "Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation," *Chem. Commun.*, no. 48, p. 7524, 2009.

[144] N. Cheng *et al.*, "Au-Nanoparticle-Loaded Graphitic Carbon Nitride Nanosheets: Green Photocatalytic Synthesis and Application toward the Degradation of Organic Pollutants," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 6815–6819, Aug. 2013.

[145] C. Chang, Y. Fu, M. Hu, C. Wang, G. Shan, and L. Zhu, "Photodegradation of bisphenol A by highly stable palladium-doped mesoporous graphite carbon nitride (Pd/mpg-C3N4) under simulated solar light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 553–560, Oct. 2013.

[146] X. Zhou *et al.*, "A carbon nitride/TiO2 nanotube array heterojunction visible-light photocatalyst: synthesis, characterization, and photoelectrochemical properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, p. 17900, 2012.

[147] K. Sridharan, E. Jang, and T. J. Park, "Novel visible light active graphitic C3N4–TiO2 composite photocatalyst: Synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 718–728, Oct. 2013.

[148] Y. Cui, Z. Ding, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, and X. Wang, "Metal-free activation of H2O2 by g-C3N4 under visible light irradiation for the degradation of organic pollutants," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 14, no. 4, pp. 1455–1462, 2012.

[149] H. Cheng, J. Hou, O. Takeda, X.-M. Guo, and H. Zhu, "A unique Z-scheme 2D/2D nanosheet heterojunction design to harness charge transfer for photocatalysis," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 20, pp. 11006–11013, 2015.

[150] S. Zhao, S. Chen, H. Yu, and X. Quan, "g-C3N4/TiO2 hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 99, pp. 50–54, Oct. 2012.

[151] J. Yu, S. Wang, J. Low, and W. Xiao, "Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C3N4–TiO2 photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 39, p. 16883, 2013.

[152] Y. Zang, L. Li, Y. Zuo, H. Lin, G. Li, and X. Guan, "Facile synthesis of composite g-C3N4/WO3: a nontoxic photocatalyst with excellent catalytic activity under visible light," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 33, p. 13646, 2013.

[153] L. Huang *et al.*, "Visible-light-induced WO3/g-C3N4 composites with enhanced photocatalytic activity," *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 24, p. 8606, 2013.

[154] J. Fu, B. Chang, Y. Tian, F. Xi, and X. Dong, "Novel C3N4–CdS composite photocatalysts with organic–inorganic heterojunctions: in situ synthesis, exceptional activity, high stability and photocatalytic mechanism," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 9, p. 3083, 2013.

[155] S. Ye, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, Y.-J. Zhu, J. Xia, and J.-F. Zhu, "Facile fabrication of magnetically separable graphitic carbon nitride photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 9, p. 3008, 2013.

[156] M. Xu, L. Han, and S. Dong, "Facile Fabrication of Highly Efficient g-C_3N_4/Ag_2O Heterostructured Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12533–12540, Dec. 2013.

[157] J.-X. Sun *et al.*, "Fabrication of composite photocatalyst g-C3N4–ZnO and enhancement of photocatalytic activity under visible light," *Dalton Trans.*, vol. 41, no. 22, p. 6756, 2012.

[158] Y. Feng, J. Shen, Q. Cai, H. Yang, and Q. Shen, "The preparation and properties of a g-C_3N_4/AgBr nanocomposite photocatalyst based on protonation pretreatment," *New J Chem*, vol. 39, no. 2, pp. 1132–1138, 2015.

[159] J. Cao, Y. Zhao, H. Lin, B. Xu, and S. Chen, "Ag/AgBr/g-C3N4: A highly efficient and stable composite photocatalyst for degradation of organic contaminants under visible light," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 3873–3880, Oct. 2013.

[160] Y.-S. Xu and W.-D. Zhang, "Ag/AgBr-Grafted Graphite-like Carbon Nitride with Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity under Visible Light," *ChemCatChem*, vol. 5, no. 8, pp. 2343–2351, Aug. 2013.

[161] B. Chai, T. Peng, J. Mao, K. Li, and L. Zan, "Graphitic carbon nitride (g-C3N4)–Pt-TiO2 nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 48, p. 16745, 2012.

[162] F. Shi, L. Chen, M. Chen, and D. Jiang, "A g-C_3N_4/nanocarbon/$ZnIn_2S_4$ nanocomposite: an artificial Z-scheme visible-light photocatalytic system using nanocarbon as the electron mediator," *Chem Commun*, vol. 51, no. 96, pp. 17144–17147, 2015.

[163] Y. Yang, W. Guo, Y. Guo, Y. Zhao, X. Yuan, and Y. Guo, "Fabrication of Z-scheme plasmonic photocatalyst Ag@AgBr/g-C3N4 with enhanced visible-light photocatalytic activity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 271, pp. 150–159, Apr. 2014.

[164] H. Li, H. Yu, X. Quan, S. Chen, and Y. Zhang, "Uncovering the Key Role of the Fermi Level of the Electron Mediator in a Z-Scheme Photocatalyst by Detecting the Charge Transfer Process of WO_3-metal-gC_3N_4 (Metal = Cu, Ag, Au)," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 2111–2119, Jan. 2016.

[165] D. Zheng, C. Pang, and X. Wang, "The function-led design of Z-scheme photocatalytic systems based on hollow carbon nitride semiconductors," *Chem Commun*, vol. 51, no. 98, pp. 17467–17470, 2015.

[166] J.-M. Herrmann and P. Pichat, "Metal-support interactions: An in situ electrical conductivity study of Pt/TiO2 catalysts," *J. Catal.*, vol. 78, no. 2, pp. 425–435, décembre 1982.

[167] M. Rahm, S. A. Cummer, D. Schurig, J. B. Pendry, and D. R. Smith, "Optical Design of Reflectionless Complex Media by Finite Embedded Coordinate Transformations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 6, p. 063903, février 2008.

[168] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature*, vol. 391, no. 6668, pp. 667–669, février 1998.

[169] W. L. Barnes, "Surface plasmon–polariton length scales: a route to sub-wavelength optics," *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, vol. 8, no. 4, p. S87, Apr. 2006.

[170] T. Atay, J.-H. Song, and A. V. Nurmikko, "Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole−Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1627–1631, Sep. 2004.

[171] M. Rycenga *et al.*, “Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, Jun. 2011.
[172] H. E. Toma, V. M. Zamarion, S. H. Toma, and K. Araki, “The coordination chemistry at gold nanoparticles,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 21, no. 7, pp. 1158–1176, 2010.
[173] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, “Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 911–921, Nov. 2011.
[174] A. O. Govorov, H. Zhang, and Y. K. Gun’ko, “Theory of Photoinjection of Hot Plasmonic Carriers from Metal Nanostructures into Semiconductors and Surface Molecules,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 32, pp. 16616–16631, Aug. 2013.
[175] V. Amendola, S. Polizzi, and M. Meneghetti, “Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7232–7237, avril 2006.
[176] I. Lee, S. W. Han, and K. Kim, “Production of Au–Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys,” *Chem. Commun.*, no. 18, pp. 1782–1783, Jan. 2001.
[177] S. Liu, G. Chen, P. N. Prasad, and M. T. Swihart, “Synthesis of Monodisperse Au, Ag, and Au–Ag Alloy Nanoparticles with Tunable Size and Surface Plasmon Resonance Frequency,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4101, Sep. 2011.
[178] H. Okatsu, N. Kinoshita, T. Akita, T. Ishida, and M. Haruta, “Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 8–14, Nov. 2009.
[179] L. Chen *et al.*, “Gold Nanoparticle-Graphite-Like C_3N_4 Nanosheet Nanohybrids Used for Electrochemiluminescent Immunosensor,” *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 9, pp. 4188–4195, May 2014.
[180] S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, and A. S. Bhalla, “Microwave–polyol process for metal nanophases,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 14, pp. S1305–S1312, Apr. 2004.
[181] N. Viet Long *et al.*, “Synthesis and Self-Assembly of Gold Nanoparticles by Chemically Modified Polyol Methods under Experimental Control,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013.
[182] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, pp. 55–75, 1951.
[183] J. Turkevich and B. V. Enüstün, “Coagulation of Colloidal Gold.” J. Am. Chem. Soc., 1963.
[184] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, “Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide.” Chem. Lett., pp 405-408, 19987.
[185] M. Haruta, “Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications,” *Gold Bull.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 27–36, 2004.
[186] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Lijima, “Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature.” J. Catal., vol 115, pp 301-309, 1989.
[187] M. Haruta, “Size- and support-dependency in the catalysis of gold.” Catalysis Today, vol 36, pp 153-166, 1997.
[188] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, “Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 31, pp. 7634–7642, Aug. 2002.
[189] S. Ivanova, V. Pitchon, and C. Petit, “Application of the direct exchange method in the preparation of gold catalysts supported on different oxide materials,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 278–283, Aug. 2006.

[190] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, and M. Rossi, "The Catalytic Activity of Naked Gold Particles," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 43, pp. 5812–5815, Nov. 2004.

[191] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, and T. Tsukuda, "Preparation of ∼1 nm Gold Clusters Confined within Mesoporous Silica and Microwave-Assisted Catalytic Application for Alcohol Oxidation." J. Phys. Chem. C lett., 2009.

[192] A. Uzun, V. Ortalan, Y. Hao, N. D. Browning, and B. C. Gates, "Nanoclusters of Gold on a High-Area Support: Almost Uniform Nanoclusters Imaged by Scanning Transmission Electron Microscopy," *ACS Nano*, vol. 3, no. 11, pp. 3691–3695, Nov. 2009.

[193] D. Gajan *et al.*, "Gold Nanoparticles Supported on Passivated Silica: Access to an Efficient Aerobic Epoxidation Catalyst and the Intrinsic Oxidation Activity of Gold," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 41, pp. 14667–14669, Oct. 2009.

[194] M. Okumura, S. Tsubota, and M. Haruta, "Preparation of supported gold catalysts by gas-phase grafting of gold acethylacetonate for low-temperature oxidation of CO and of H2," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 199, no. 1–2, pp. 73–84, May 2003.

[195] J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, and M. Haruta, "Propene Epoxidation with Dioxygen Catalyzed by Gold Clusters," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 42, pp. 7862–7866, Oct. 2009.

[196] A. Primo, A. Corma, and H. García, "Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, no. 3, pp. 886–910, 2011.

[197] N. Boonprakob *et al.*, "Enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C3N4/TiO2 films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 417, pp. 402–409, Mar. 2014.

[198] Z. Tong, D. Yang, T. Xiao, Y. Tian, and Z. Jiang, "Biomimetic fabrication of g-C3N4/TiO2 nanosheets with enhanced photocatalytic activity toward organic pollutant degradation," *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 117–125, Jan. 2015.

[199] R. Hao, G. Wang, H. Tang, L. Sun, C. Xu, and D. Han, "Template-free preparation of macro/mesoporous g-C3N4/TiO2 heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 187, pp. 47–58, Jun. 2016.

[200] F. Vigneron *et al.*, "Hydrophobic gold catalysts: From synthesis on passivated silica to synthesis on few-layer graphene," *Catal. Today*, vol. 235, pp. 90–97, Oct. 2014.

[201] A. Gołąbiewska *et al.*, "The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO2," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 196, pp. 27–40, Nov. 2016.

[202] C. Marchal, M. Behr, F. Vigneron, V. Caps, and V. Keller, "Au/TiO_2 photocatalysts prepared by solid grinding for artificial solar-light water splitting," *New J Chem*, vol. 40, no. 5, pp. 4428–4435, 2016.

[203] Y. Li *et al.*, "Seed-induced growing various TiO2 nanostructures on g-C3N4 nanosheets with much enhanced photocatalytic activity under visible light," *J. Hazard. Mater.*, vol. 292, pp. 79–89, Jul. 2015.

[204] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, and R. Alberto, "A Highly Stable Rhenium−Cobalt System for Photocatalytic H_2 Production: Unraveling the Performance-Limiting Steps," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 14, pp. 6453–6460, Jul. 2010.

[205] P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, and S. Bernhard, "Structure−Activity Correlations Among Iridium(III) Photosensitizers in a Robust Water-Reducing System," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 22, pp. 10498–10506, Nov. 2009.

[206] Y. Li, X. Li, D. Han, W. Huang, and C. Yang, "New insights into the role of Ni loading on the surface structure and the reactivity of nZVI toward tetrabromo- and tetrachlorobisphenol A," *Chem. Eng. J.*, vol. 311, pp. 173–182, Mar. 2017.

[207] I. Levchuk, M. Sillanpää, C. Guillard, D. Gregori, D. Chateau, and S. Parola, "TiO2/SiO2 porous composite thin films: Role of TiO2 areal loading and modification with gold nanospheres on the photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 367–374, Oct. 2016.

[208] Z. Zhao, Y. Sun, and F. Dong, "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 15–37, 2015.

[209] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev, V. A. Zhilyaev, and V. A. Gubanov, "XPS study of the nitrides, oxides and oxynitrides of titanium," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 1–9, 1992.

[210] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, and T. Hirai, "Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO_2 Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 14, pp. 6309–6315, Apr. 2012.

[211] S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez, and J. L. Rousset, "Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 4, pp. 1199–1205, Feb. 2004.

[212] C. Colbeau-Justin and M. A. Valenzuela, "Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: a short review," *Rev. Mex. Física*, vol. 59, no. 3, pp. 191–200, 2013.

[213] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[214] A. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, Sep. 2007.

[215] A. B. Murphy, "Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. 3571–3581, Aug. 2006.

[216] S. Kowalczyk, L. Ley, F. McFeely, R. Pollak, and D. Shirley, "Relative effect of extra-atomic relaxation on Auger and bluing-energy shifts in transition." Physical Review B, vol 9, no. 2, p 381, 1974.

MARCHAL Clément

Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C_3N_4 / TiO_2 pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible

Résumé

Dans le contexte actuel d'une demande énergétique croissante associée à un appauvrissement des ressources fossiles, il devient urgent de trouver des sources d'énergies alternatives, écologiquement et économiquement viables. La photocatalyse est une voie prometteuse et innovante pour produire de l'hydrogène (H_2) à partir d'énergies renouvelables. Le but est de développer des matériaux stables et efficaces pour amener le procédé à un niveau de maturité suffisant pour de possibles développements à moyen terme.

Cette thèse est axée sur l'élaboration et l'optimisation de nouveaux systèmes composites nanostructurés, Au / gC_3N_4 / TiO_2, pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique à partir de l'eau et de l'énergie solaire. L'aspect innovant étant d'optimiser chaque composant de manière à tirer profit des avantages de chacun, puis à surmonter leurs limitations individuelles en les associant de manière intime dans des structure hiérarchisées afin d'obtenir des taux de production d'H_2 compétitifs à température ambiante sous illumination solaire et visible. Une étude comparative a également été entreprise sur le photocatalyseur commercial TiO_2 P25 « Evonik ® » et met en avant l'efficacité de ces nouveaux matériaux. Pour finir, les activités photocatalytiques de ces composites ont ensuite été corrélées avec leurs propriétés physico-chimiques.

Mots clés : Photocatalyse, photo-dissociation, H_2, composites Au / gC_3N_4 / TiO_2

Résumé en anglais

Nowadays, energy demand is constantly increasing while fossil ressources are dwindling and has become imperative to find new alternative energy sources. Photocatalysis is a promising and innovative way to produce hydrogen (H_2) from renewable energies. The ai mis to develop stable and efficient materials in order to bring the process towards sufficient efficiency for possible mid-term developments.

This thesis focuses on the development and optimization of new nanostructured composite systems, Au / gC_3N_4 / TiO_2, for hydrogen produciton by water-splitting. The innovative aspect is to optimize every components in order to take advantages of each and then to intimately associate them in hierarchical structure for obtaining competitive rates of hydrogen production at room temperature under solar and visible illumination. A comparative study was also undertaken on commercial photocatalyst TiO_2 P25 « Evonik ® » to highlight the efficiency of these new materials. Finally, photocatalytic activities of these composites were correlated with their physico-chemical properties.

Keywords : Photocatalysis, water-splitting, H_2, Au / gC_3N_4 / TiO_2 composites