



HAL
open science

Synthèse de nanocomposites à base de nitrure de carbone graphitique, de dioxyde de titane et de nitrure de bore pour la photo-production de H₂ et la photo-réduction de CO₂

Leila Hammoud

► **To cite this version:**

Leila Hammoud. Synthèse de nanocomposites à base de nitrure de carbone graphitique, de dioxyde de titane et de nitrure de bore pour la photo-production de H₂ et la photo-réduction de CO₂. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAF028 . tel-04257912

HAL Id: tel-04257912

<https://theses.hal.science/tel-04257912>

Submitted on 25 Oct 2023

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

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

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

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

THÈSE présentée par :

Leila HAMMOUD

soutenue le : **04 juillet 2023**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie physique

**Synthèse de nanocomposites à base de
nitrure de carbone graphitique, de
dioxyde de titane et de nitrure de bore
pour la photo-production de H₂ et la
photoréduction de CO₂**

THÈSE dirigée par :

**Mme KELLER Valérie M.
HAMIEH Tayssir**

Directrice de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)
Professeur, Université de Maastricht

THÈSE co-encadrée par

Mme CAPS Valérie

Chargée de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)

RAPPORTEURS :

**M. FARIA Joaquim
M. BONNET Pierre**

Professeur, Université de Porto
Maître de Conférences, Université de Clermont-Ferrand

EXAMINATEURS :

**M. MIELE Philippe
Mme HEITZ Valérie
Mme TOUFAILY Joumana**

Professeur, (ENSCM, Université de Montpellier)
Professeure, Université de Strasbourg
Professeure, (LEADDER, Université libanaise)

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé (ICPEES). Mes remerciements vont à Mr. Guy Schlatter, directeur de l'ICPEES, pour m'avoir accueilli au sein de l'institut.

Je remercie les membres de jury Mr. Joaquim Faria et Mr. Pierre Bonnet en tant que rapporteurs, Mr. Philippe Miele, Mme Valérie Heitz et Mme Joumana Toufaily en qualité d'examineurs pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et pour le temps qu'ils y ont consacré.

Je tiens à remercier sincèrement ma directrice de thèse, Mme Valérie Keller d'avoir dirigé et orienté mon travail de thèse. Je lui suis également reconnaissante de m'avoir assuré un encadrement rigoureux tout en me laissant l'autonomie nécessaire pour mener à bien mes travaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier ma co-directrice Mme Valérie Caps pour son expertise scientifique, son soutien et son avis critique sur mes travaux et sur le manuscrit. Mes remerciements vont aussi au professeur Tayssir Hamieh, mon co-directeur de thèse au Liban, pour son encadrement. Je remercie également l'ensemble du personnel de l'ICPEES et plus particulièrement les personnes qui ont contribué à l'avancée de ce travail : Vasiliki Papaefthimiou pour les analyses XPS, Fabrice Vigneron pour les mesures BET, Thomas Cottineau pour la spectroscopie UV-Vis, Christophe Melart pour les analyses ATG, et Thierry Dintzer pour les images MEB. Je tiens à exprimer ma gratitude à Sylviane Bronner pour ses orientations administratives, sa bonne humeur, son soutien et son sens de l'écoute et de la discussion. Un grand merci à Alain Rach pour son aide précieuse et sa faculté à résoudre tous les problèmes techniques.

Une pensée très particulière s'adresse à mes collègues à l'ICPEES qui ont su rendre ma vie de thèse agréable : Xi, Marie, Javier, Maria, Charlotte, Hamza, Jean Philippe, Justine, Nina, Caroline, Clément, Maël, Eliane.

Je remercie aussi les personnes extérieures, notamment, Dris Ihiawakrim (IPCMS, Strasbourg) pour les images MET et Anne Boos (IPHC, Strasbourg) pour les analyses ICP-AES.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille qui a cru en moi, m'a soutenu et m'a encouragé tout au long de ma thèse.

Liste des publications

1. **Hammoud, L.**; Strebler, C.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Keller, V. and Caps, V. The role of the gold-platinum interface in the AuPt/TiO₂ – catalyzed plasmon-induced reduction of CO₂ with water. *Faraday discussions* **2023**, 242(0),443-463.
<https://doi.org/10.1039/D2FD00094F> .
2. Marchal, C.; Mary, C.; **Hammoud, L.**; Xi, Q.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Suhadolnik, L.; Fornasiero, P.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Cottineau, T.; Keller, V. A Parametric Study of the Crystal Phases on Au/TiO₂ Photocatalysts for CO₂ Gas-Phase Reduction in the Presence of Water. *Catalysts* **2022**, 12, 1623. <https://doi.org/10.3390/catal1212162>.
3. **Hammoud, L.**; Marchal, C.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Caps, V. and Keller, V. Influence of low level of non-metal doping on g-C₃N₄ performance for H₂ production from water under solar light irradiation. *International journal of hydrogen energy* 2023 (acceptée pour publication).
4. **Hammoud, L.**; Marchal, C.; Colbeau-Justin, C.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Caps, V. and Keller, V. Tuning CH₄ productivity from visible light driven gas-phase CO₂ photocatalytic reduction on doped g-C₃N₄/TiO₂ heterojunctions. *Energy technology* 2023, <https://doi.org/10.1002/ente.202201363>

Liste des conférences

Communications orales :

a- Nationales

1. Influence of low level of non-metal doping on g-C₃N₄ performance for H₂ production from water under solar light irradiation. L. Hammoud, C. Marchal, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Caps, V. Keller. Colloque 5^{ème} journée des carburants solaires – GDR Solar fuels, 27-29 septembre 2021, Saint-Jacut de la Mer, France.
2. Designing titania – interfaced gold nanostructures for plasmonic CO₂ reduction with water, L. Hammoud, C. Strebler, S. Bardey, J. Quinet, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Keller, V. Caps, GDR Plasmonique Active, 10 novembre 2021, Nantes, France.
3. Design of plasmonic Au(Pt)/TiO₂ photocatalysts for the selective reduction of CO₂ with water into methane. L. Hammoud, C. Strebler, S. Bardey, Justine Quinet, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Keller, V. Caps. GDR plasmonique, du complexe moléculaire aux nanoparticules Au, , 09-11 mars 2022, Lyon, France.

b- Internationales:

1. Au/ (B or C) doped g-C₃N₄/ TiO₂ nanocomposite for enhanced photoreduction of CO₂ with water in the gas phase into CH₄ under visible light. L. Hammoud, C. Marchal, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Caps, V. Keller. 11 th European conference on solar chemistry and photocatalysis: Environmental applications (SPEA 11), 6 – 10 juin 2022, Turin, Italie.

2. Characteristics of the plasmon-induced reduction of CO₂ with water over titania interfaced gold-based catalysts. L. Hammoud, C. Strebler, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Keller, V. Caps. GOLD 2022, 17 – 20 juillet 2022, Quebec, Canada.
3. Gold-platinum synergy for the plasmonic reduction of CO₂ with water into methane, L. Hammoud, C. Strebler, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Keller, V. Caps. GOLD 2022, 17 – 20 juillet 2022 Quebec, Canada.

Autres :

Communication orale (journée de l'ICPEES UMR-7515)

Graphitic carbon nitride-based composites for photocatalytic CO₂ reduction and H₂ production, L. Hammoud, C. Marchal, J. Toufaily, T. Hamieh, V. Caps, V. Keller, 4ème journée scientifique du Département Matériaux et Catalyse de l'ICPEES, 18-10-2022, Strasbourg, France.

Communication par affiche (école d'été de l'ITI HifunMat)

Tuning CH₄ productivity from visible light driven gas-phase CO₂ photocatalytic reduction on doped g-C₃N₄/TiO₂ heterojunctions, école d'été de l'ITI HiFunMat (Functional and Hierarchical materials for energy and sustainable development), 11 Juillet – 13 Juillet 2022, Strasbourg, France.

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1: Revue bibliographique	7
I. L'hydrogène : Généralités, méthodes de production	11
I.1 Méthodes de production d'hydrogène	11
I.1.1. Les principaux procédés	11
I.1.2 Les sources d'hydrogène et d'énergie	13
I.1.3 L'énergie solaire	13
II. Procédés photocatalytiques.....	14
II.1 Principe de la photocatalyse	14
II.1.1 Les différents type de matériaux	16
II.2 Le "Water splitting" ou dissociation de l'eau	18
II.2.1 Principe.....	18
II.2.2 Approches alternatives pour surmonter les limitations en photodissociation de l'eau par photocatalyse	20
II.2.3 Interface SC/Electrolyte	22
II.3 La photoréduction du CO ₂	24
II.3.1 Principe.....	24
II.3.2 Conditions de structure de bandes du SC	24
II.3.3 Sélectivité	25
II.3.4 Paramètres influençant la photo-réduction du CO ₂	26
II.3.5 Matériaux photocatalytiques utilisés pour la photoréduction du CO ₂ :.....	28
III. Le dioxyde de titane (TiO ₂).....	30
III.1 Généralités	30
III.2 Propriétés de TiO ₂	30
III.3 Synthèse du TiO ₂	31
III.4 Modifications du TiO ₂	33
III.4.1 Création d'hétérojonctions avec d'autres SC.....	33
III.4.2 Dépôt de nanoparticules métalliques	35
III.4.3 Dopage du TiO ₂	37
IV. Nitrure de carbone graphitique (g-C ₃ N ₄)	37
IV.1 Généralités	37
IV.2 Propriétés	38
IV.3 Synthèse	40
IV.4 Modifications du g-C ₃ N ₄	44
IV.4.1 Ingénierie de band-gap par dopage.....	44
IV.4.2 Jonction Métal/g-C ₃ N ₄	46
IV.4.3 Composés hybrides SC/g-C ₃ N ₄ et M/SC/g-C ₃ N ₄	47
V. Le nitrure de bore : généralités et propriétés.....	48
VI. Amélioration de l'adsorption du CO ₂ par création de lacunes et de défauts dans les matériaux	52
VII. Les nanoparticules métalliques.....	55
VII.1 Résonance plasmonique de surface localisée	55
VII.2 Effets induits par la résonance du plasmon de surface localisée	56
VII.2.1 Relaxation radiative par réémission du photon : Intensification du champ électromagnétique proche.....	57

INTRODUCTION GENERALE

VII.2.2 Relaxation non radiative : Création de paires électrons/trous dans la NP métallique.....	58
VII.3 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé et sa résonance	60
VII.4 Méthodes de préparation des nanoparticules métalliques	64
VII.4.1 Synthèse par réduction chimique	64
VII.4.2 Réduction thermique dans le DMF	66
VIII. Résumé.....	67
Références.....	68
CHAPITRE 2:.....	79
Systèmes photocatalytiques Au/g-C ₃ N ₄ dopés/TiO ₂ « Sol-gel »	79
Synthèses, caractérisations et productions d'H ₂ par photodissociation solaire de H ₂ O	79
Introduction.....	83
I. Les systèmes binaires Au/g-C ₃ N ₄ non dopés et dopés par des non-métaux (C, B, P, S) et les protocoles associés	85
I.1 Méthode de préparation des g-C ₃ N ₄ et des g-C ₃ N ₄ -X	85
I.2 Préparation des composites binaires Au/g-C ₃ N ₄ et Au/g-C ₃ N ₄ -X.....	85
I.3 Protocole des tests photocatalytiques.....	85
I.4 Caractérisation des composites g-C ₃ N ₄ et g-C ₃ N ₄ -X (X=dopage au C, B, P ou S).....	89
I.5 Evaluation de l'activité photocatalytique des composites Au/g-C ₃ N ₄ et Au/g-C ₃ N ₄ -X (X=C, B, P, S).....	100
I.6 Discussion / Interprétation.....	101
II. Les systèmes ternaires Au/g-C ₃ N ₄ dopés (C, B, S)/TiO ₂ « sol-gel »	105
II.1. Méthode de préparation.....	105
II.2 Caractérisation des nanocomposites	107
II.2.1 Analyses thermogravimétriques pour détermination de la teneur réelle en g-C ₃ N ₄	107
II.2.2 Analyses structurales.....	109
II.2.3 Propriétés de surface	110
II.2.4 Propriétés optiques	112
II.3 Evaluation et interprétation de l'activité photocatalytique des nanocomposites Au/CN/TiO ₂ SG et Au/CN-X/TiO ₂ SG.....	114
III. Résumé	117
Références.....	119
CHAPITRE 3.....	123
Nanocomposites Au/g-C ₃ N ₄ dopés (C, B, S)/TiO ₂ pour la photo-réduction du CO ₂ en phase gazeuse sous irradiation visible artificielle.....	123
Influence de la nature de TiO ₂	123
I. Introduction.....	127
II. Composites Au/CN/TiO ₂ SG et Au/CN-X/TiO ₂ SG en photoréduction du CO ₂ sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm) :.....	129
II.1 Fonctionnement du pilote photocatalytique	129
II.2 Préparation de l'échantillon pour le test photocatalytique.....	131
II.3 Evaluation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photoréduction du CO ₂ par l'eau sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm)	132
III. Composites Au/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ UV 100 et Au/g-C ₃ N ₄ dopés (au C, B, S)/TiO ₂ UV 100 :.....	134
III.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au/g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ UV 100 et Au/g-C ₃ N ₄ dopés/TiO ₂ UV 100 :.....	134

INTRODUCTION GENERALE

III.2 Caractérisation des nanocomposites Au/CN/TiO ₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO ₂ UV 100	:135
III.3 Evaluation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photoréduction du CO ₂ par l'eau sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm)	142
IV. Caractérisation du nanocomposite le plus actif Au/CN-C/TiO ₂ UV 100	144
IV.1 Mesures TRMC de mobilité électronique	144
VI.2 Corrélation entre les résultats TRMC et les caractérisations précédentes	146
V. Influence de la nature de TiO ₂ et de la méthode de synthèse de l'hétérojonction	148
VI. Effet de la composition, de la charge métallique et de l'hétérojonction CN-B/TiO ₂ UV 100 sur l'activité photocatalytique	150
VI.1 Synthèse de nanoparticules monométalliques et bimétalliques sur l'hétérojonction CN-B/TiO ₂ UV 100	150
VI.2 Propriétés optiques des nanocomposites monométalliques et bimétalliques synthétisés	150
VI.3 Evaluation des activités photocatalytiques en photoréduction du CO ₂ sous irradiation visible	151
VI. Résumé	152
Références	154
CHAPITRE 4	155
Elaboration et optimisation de photocatalyseurs plasmoniques Au-Pt/TiO ₂ UV 100 (calciné à 350°C) pour la réduction sélective du CO ₂ par l'eau en méthane sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm) en phase gazeuse	155
I. Introduction	159
II. Synthèse par imprégnation – réduction	160
II.1 Méthode de préparation	160
II.2 Efficacité de dépôt	162
II.3 Taille et distribution de taille des NPs métalliques sur l'oxyde de titane	163
II.4 Propriétés de surface	166
II.5 Propriétés optiques	169
II.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO ₂ par l'eau en phase gazeuse induite par excitation plasmonique	170
III- Réduction thermique dans le DMF	172
III-I Méthode de préparation	172
III.2 Efficacité du dépôt	173
III.3 Taille et distribution des NPs métalliques sur l'oxyde de titane	175
III.4 Propriétés de surface	178
III.5 Propriétés optiques	180
III.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO ₂ par l'eau induite par excitation plasmonique	182
IV. Réduction par NaBH ₄ dans DMF	184
IV.1 Méthode de préparation	184
IV.2 Efficacité de dépôt	186
IV.3 Taille et distribution des NPs déposées sur l'oxyde de titane	188
IV.4 Propriétés de surface	190
IV.5 Propriétés optiques	192
IV.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO ₂ par l'eau induite par excitation plasmonique	193
V- Comparaison entre processus solaire et processus plasmonique (visible, $\lambda > 400$ nm)	196

INTRODUCTION GENERALE

VI. Résumé.....	197
Références.....	201
Chapitre 5.....	203
Développement de nanocomposites à base de nitrures de bore (BN) pour la réduction photocatalytique du CO ₂ sous irradiation solaire artificielle.....	203
Introduction.....	207
I. Etat de l'art.....	208
I.1 Principales méthodes de synthèse du nitrure de bore.....	208
I.1.1 Approches Top-down.....	209
I.1.2 Approches Bottom-up.....	212
I.2 Stabilité du BN.....	217
I.3 Modifications du BN.....	218
I.3.1 Dopage du BN.....	218
I.3.2 Hétérojonctions : synthèse de composites SC/BN.....	219
I.3.3 Dépôt de nanoparticules métalliques.....	221
I.4 Applications du nitrure de bore.....	222
II. Etude menée dans ce travail de thèse : mise au point de photocatalyseurs à base de BN.....	223
II.1 Nitrures de bore non dopés et dopés au carbone.....	223
II.1.1 Méthode de préparation des BN et BN-C-x.....	223
II.1.2 Caractérisations des BN et BN-C-x.....	224
II.1.2.1 Diffraction des rayons X.....	224
II.1.2.2 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Vis.....	225
II.1.2.3 Propriétés de surface : Manométrie d'absorption/désorption de N ₂	226
II.1.3 Etude de la stabilité du BN dans l'eau.....	228
II.1.4 Stabilité oxydative thermique des BN et BN-C-x.....	228
II.2 Nanocomposites Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x.....	229
II.2.1 Choix du solvant pour le dépôt des NPs métalliques sur les BN et BN-C-x.....	229
II.2.2 Méthode de préparation des matériaux binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x.....	230
II.2.3 Caractérisation des matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x.....	231
II.3 Hétérojonctions BN/CN-B.....	233
II.3.1 Méthode de préparation des nanocomposites BN/CN-B.....	233
II.3.2 Caractérisations des hétérojonctions BN/CN-B.....	234
II.4 Nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/CN-B.....	239
II.4.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B.....	239
II.4.2 Caractérisation des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B.....	239
II.5 Hétérojonctions BN/TiO ₂ UV100.....	243
II.5.1 Méthode de préparation des hétérojonctions BN/TiO ₂	243
II.5.2 Caractérisation des hétérojonctions BN/TiO ₂ UV100.....	244
II.4 Nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/TiO ₂	247
II.4.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au-Pt/BN/TiO ₂	247
II.4.2 Caractérisation des nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/TiO ₂	247
III- Résumé.....	251
Références.....	253
Conclusion générale et perspectives.....	259
Conclusion générale.....	261
Perspectives.....	263

INTRODUCTION GENERALE

Références.....	265
Annexes	267
Annexe A.1	269
A.1 Méthodes de caractérisation	269
A.1.4 Microscopie électronique à transmission (MET)	270
Annexe A.2	277
A.2.1 Détermination de la surface maximale d'un TiO ₂ nanocristallin	277
A.2.2 Détermination des vitesses moyennes théoriques de production de CH ₄	277
A.2.3 Calcul de la fréquence de turnover (h ⁻¹)	278
Références.....	280

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La crise énergétique et les problèmes environnementaux s'aggravent progressivement en raison de la déplétion des ressources de combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) et du réchauffement climatique résultant en partie d'émissions incontrôlées du CO_2 dans l'atmosphère. Certaines des approches pour pallier ces problèmes consistent en l'utilisation de combustibles décarbonés, en le développement de technologies de captage et de stockage directe du CO_2 (CSC) de l'atmosphère ¹ et en la mise au point de procédés neutres en carbone.

Dans cette vision, l'hydrogène, un vecteur énergétique "Carbon free" est considéré comme un carburant idéal du futur. Cependant, actuellement, le H_2 est principalement produit à partir du vaporeformage du gaz naturel, un processus qui n'est pas durable en raison de la consommation de combustibles fossiles épuisables et de la production simultanée de CO_2 . Quant aux technologies CSC, elles suscitent un grand intérêt de nos jours en raison de leur capacité à réduire les émissions de CO_2 ². Cependant, les procédés CSC nécessitent des apports énergétiques assez élevés et l'étape de stockage dans les formations géologiques porte le risque de réintroduire du CO_2 dans l'atmosphère ¹.

La mise au point de technologies respectueuses de l'environnement et durables qui utilisent une source d'énergie naturellement abondante et renouvelable à la fois pour une production d'hydrogène propre et une réduction du CO_2 apparaît comme une alternative intéressante. Inspirées par la photosynthèse naturelle, à l'œuvre dans les plantes qui absorbent l'énergie des photons du soleil pour produire des sucres, de l'amidon et de l'oxygène à partir du CO_2 et de l'eau, de nombreuses recherches ont été consacrées au développement de la photosynthèse artificielle pour récolter la lumière solaire abondante et intermittente et la convertir en énergie chimique sous forme de carburants solaires (H_2 , CH_4 , hydrocarbures, etc...figure 1.1) qui peuvent être stockés et transportés ³.

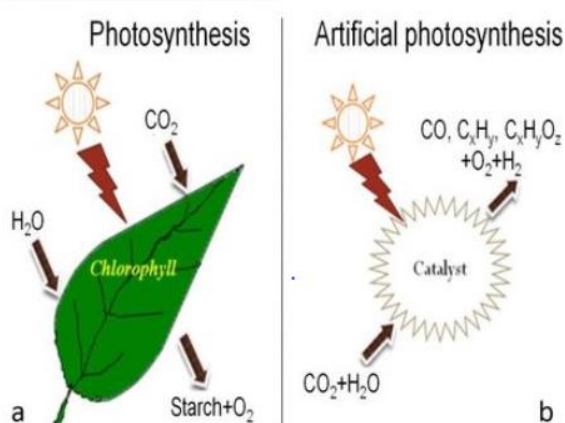


Figure 1.1 : Schéma conceptuel montrant l'analogie entre la photosynthèse naturelle et la photosynthèse artificielle ³

Ainsi, le challenge proposé dans ce travail de thèse est de mimer la photosynthèse naturelle en utilisant un processus émergent dans le domaine industriel, la photocatalyse. La

INTRODUCTION GENERALE

photocatalyse hétérogène est une voie prometteuse mettant en œuvre l'utilisation de photocatalyseurs, essentiellement semi-conducteurs (SC) qui, lorsqu'ils sont irradiés par des photons d'énergie suffisante, créent des paires de charges (électron-trou) qui peuvent ensuite migrer à la surface pour réagir avec des espèces adsorbées, induire des réactions d'oxydo-réduction à température ambiante et ensuite désorber les produits. De tels matériaux pourraient permettre (1) la photodissociation (artificielle) de l'eau en un vecteur énergétique propre de choix à densité énergétique élevée, l'hydrogène, et (2) la photoréduction (artificielle) du CO₂ en composés d'intérêt à haute valeur énergétique appelés "carburants solaires", comme par exemple le méthane, le méthanol, l'éthylène, etc... Ainsi ces carburants seraient brûlés pour produire de l'énergie et le CO₂ produit serait réinjecté dans le cycle pour être à nouveau réduit. Cependant, les rendements en photocatalyse restent relativement faibles et les performances photocatalytiques dépendent fortement de la recombinaison des charges photogénérées et de l'absorption du rayonnement visible représentant 40% du spectre solaire par le SC employé.

Dans ce cadre, **l'objectif de cette étude est le design et le développement de systèmes photocatalytiques à base de trois semi-conducteurs principaux**: le dioxyde de titane (TiO₂), un SC très courant en photocatalyse en raison de sa disponibilité, sa stabilité chimique et son coût relativement modéré; le nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄), un SC "métal free" prometteur avec un band gap de 2,7 eV le rendant actif sous lumière visible et le nitrure de bore poreux (BN), un SC peu utilisé en photocatalyse en raison de sa grande bande interdite mais avec une surface spécifique élevée ($\approx 1200 \text{ m}^2/\text{g}$) favorisant ainsi l'adsorption des réactifs.

Nos systèmes photo catalytiques seront utilisés par la suite dans deux applications différentes : la première est la **photo-production d'hydrogène** sous lumière solaire à partir d'H₂O et la deuxième est la **photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse** sous irradiation solaire et visible.

Dans le but d'améliorer le rendement et les performances photocatalytiques de nos systèmes de base, nous avons développé **trois stratégies prometteuses** :

- 1) Le dopage du g-C₃N₄ et du BN avec des éléments non métalliques pour étendre leurs domaines d'absorption dans le visible.
- 2) La création d'hétérojonctions g-C₃N₄ (non dopés et dopés)/TiO₂, g-C₃N₄ (dopés)/BN et BN/TiO₂ pour une séparation améliorée des charges photogénérées et une meilleure absorption de la lumière visible.
- 3) Le dépôt de nanoparticules métalliques plasmoniques (Au, Pt) à la surface des SC et des hétérojonctions formées, permettant d'obtenir une activité photocatalytique élevée grâce à leur effet co-catalytique, leur effet de trappes à électrons ainsi que leur effet plasmonique.

Ce manuscrit de thèse se divise en 5 chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art relatant les procédés photocatalytiques mis en œuvre pour la production d'hydrogène propre et la réduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse. La revue bibliographique se focalise ensuite sur la présentation des différents matériaux (TiO₂, g-C₃N₄, BN) avec une description de leurs propriétés, leurs différentes méthodes de synthèse et de leurs modifications. Le chapitre se termine avec un état de l'art concernant les nanoparticules (NPs) métalliques, les paramètres influençant leur résonance plasmonique de surface localisée ainsi que les différentes méthodes de dépôt de ces NPs métalliques sur des supports photocatalytiques.

Le chapitre 2 présente la synthèse, la caractérisation et l'optimisation de g-C₃N₄ élaborés à base d'urée et dopés avec des éléments non métalliques (C, B, S, P), leur jonction avec des NPs d'Au et la création d'hétérojonction Au/g-C₃N₄/TiO₂ (synthétisée par voie sol-gel). Les matériaux synthétisés, g-C₃N₄ non dopés et dopés et les hétérojonctions g-C₃N₄ non dopés et dopés/TiO₂ en présence ou en absence des NPs d'Au, ont été ensuite évalués en photodissociation de l'eau sous irradiation solaire.

Le chapitre 3 se focalise sur la description de la méthode de synthèse, la caractérisation et l'étude de l'activité photocatalytique des hétérojonctions Au/g-C₃N₄ (non dopés) dopés/TiO₂ (commercial Hombikat UV100 ou synthétisé par voie sol-gel) en photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation visible. Une étude d'optimisation de la phase métallique a été par la suite réalisée avec l'hétérojonction g-C₃N₄ (dopé au bore)/TiO₂ UV100, qui a montré une réduction de CO₂ totalement sélective (100%) en méthane.

Le chapitre 4 présente les 3 méthodes de synthèse développées dans notre travail de thèse (imprégnation réduction dans l'eau, réduction par NaBH₄ et réduction thermique dans le DMF) permettant la formation et le dépôt de NPs métalliques supportées sur un photocatalyseur commercial (TiO₂ Hombikat UV 100) calciné à 350 °C. Ainsi, l'influence de l'effet de la teneur, de la taille et de la composition en métal sur les performances photocatalytiques pour la réduction du CO₂ par l'eau a été étudiée sous irradiation visible.

Le chapitre 5 présente la méthode de synthèse, la caractérisation et les modifications du nitrure de bore poreux synthétisé avec un large gap. Il se focalise ensuite sur la préparation du BN dopé au carbone présentant une amélioration de l'absorption de lumière dans le visible, ainsi que la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances photocatalytiques en photo-réduction du CO₂ sous irradiation solaire des hétérojonctions bimétalliques AuPt/BN non dopés et dopés au carbone, AuPt/g-C₃N₄-B/BN et AuPt/BN/TiO₂.

INTRODUCTION GENERALE

La conclusion générale tente d'établir une comparaison et une synthèse des différents matériaux élaborés en se basant sur leurs performances photocatalytiques. Des perspectives quant à l'évolution de ce travail seront ensuite proposées.

CHAPITRE 1: Revue bibliographique

CHAPITRE 1

Liste des figures

<u>Figure 1. 1 : Schéma conceptuel montrant l’analogie entre la photosynthèse naturelle et la photosynthèse artificielle</u> ³	3
<u>Figure 1.2 : Étapes du processus photocatalytique. (R: produits chimiques dans les réactions de réduction, O : produits chimiques dans les réactions d’oxydation)</u> ¹⁸	16
<u>Figure 1.3 : Schéma représentant la théorie des bandes et la position du niveau de Fermi d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un matériau isolant</u> ²⁰	17
<u>Figure 1.4 : Schéma montrant la différence entre un SC à gap direct et indirect</u> ²¹	18
<u>Figure 1.5 : Schéma de principe de la configuration a) photocatalytique et b) photoélectrochimique</u> ²⁴	19
<u>Figure 1. 6 : Figure 6 : Position des gaps et des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs par rapport au potentiel redox de l'eau</u> ²⁶	20
<u>Figure 1. 7a : Formation d'une jonction entre un SC de type n et un électrolyte avant illumination</u> ³¹	22
<u>Figure 1.7b : Formation d’une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte contenant un couple redox O/R sous irradiation continue. $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$ sont les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous respectivement</u> ³¹	24
<u>Figure 1.8 : Représentation d'un cycle de production d'énergie à partir du CO_2</u> ³³	24
<u>Figure 1.9 : Effet du rapport H_2O/CO_2 sur le rendement en CH_4</u> ⁴⁰	27
<u>Figure 1.10 : Position des bandes de valence et de conduction d'une série de SC et des potentiels d'oxydo-réduction d'H_2O et de CO_2 à pH=0</u> ⁴²	28
<u>Figure 1.11 : Schéma montrant la photo-réduction du CO_2 avec (a) un seul SC (b) une hétérojonction de type II de deux SCs, (c) en photosynthèse naturelle et (d) un schéma en Z avec deux SCs</u> ³⁴	29
<u>Figure 1.12 : Positions des bandes de valence et de conduction d’une série de SC utilisés dans les systèmes à schéma en Z par rapport aux potentiels d’oxydo-réduction d’H_2O et de CO_2 à pH=7</u> ³⁴	29
<u>Figure 1.13: Principales structures cristallines du TiO_2</u> ⁴⁹	31
<u>Figure 1.14 : Mécanisme réactionnel de formation du TiO_2 via le procédé sol – gel</u> ²⁴	32
<u>Figure 1.15 : Schéma montrant les diagrammes de bandes des trois différents types d’hétérojonctions dans un nanocomposite hybride sous illumination : a) Type I, b) Type II, c) Type III. A et D représentent l’accepteur et le donneur d’électron respectivement</u> ⁵⁵	33
<u>Figure 1.16: Schéma montrant les trois phénomènes possibles lors de la mise en contact Métal/Semi-conducteur pour $W_M = W_{SC}$ (A), $W_M < W_{SC}$ (B), $W_M > W_{SC}$ (C)</u> ³³	36
<u>Figure 1.17 : Représentations des différentes unités constituantes du g-C_3N_4</u> ⁶⁹	39
<u>Figure 1.18 : Schéma montrant le procédé de synthèse du g-C_3N_4 par polycondensation thermique de plusieurs précurseurs azotés</u> ⁷⁶	41
<u>Figure 1.19 : Mécanisme réactionnel pour la formation du g-C_3N_4 à partir de la mélamine</u> ⁷⁹	42
<u>Figure 1.20 : Mécanisme photocatalytique proposé pour la dégradation du "tétracycline hydrochloride" (TC—HCl) par des nanocomposites Au/Pt/g-C_3N_4 sous irradiation à la lumière visible</u> ⁹⁹	47
<u>Figure 1.21 : (a) Structure du h-BN ou BNNSs (nanofeuillets du h-BN), (b) Défauts structuraux de type Stone-Wales, (c) Lacunes en N et en B (les nombres indiquent la quantité de lacunes)</u> ¹⁰⁸	51
<u>Figure 1.22 : (a) Structure amorphe, (b) Structure turbostratique du BN</u> ¹⁰⁸	51

CHAPITRE 1

<u>Figure 1.23 : Mécanisme de formation de CO et CH₄ par photo-réduction du CO₂ en présence d'H₂O dans le cas du TiO₂ lacunaire en oxygène anatase et brookite ¹¹⁸.</u>	54
<u>Figure 1.24 : Schéma de l'oscillation du plasmon pour une nanoparticule métallique sphérique, montrant le déplacement du nuage d'électrons de conduction par rapport au noyau ¹²³.</u>	55
<u>Figure 1.25 : Schéma montrant l'effet de diamètre des NPs métalliques sphériques sur les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière ¹²⁴.</u>	56
<u>Figure 1.26 : Illustration schématique de l'excitation électron-trou dans le semi-conducteur en raison de l'amélioration du champ proche ¹²².</u>	57
<u>Figure 1.27 : Représentation du diagramme de bandes du système, de la génération plasmonique d'électrons chauds et de leur transfert jusqu'à la molécule de CO₂ ¹²⁸.</u>	58
<u>Figure 1.28 : Schéma illustrant le mécanisme de photoréduction plasmonique du CO₂ en CH₄ sur des Au NPs en solution ¹³².</u>	59
<u>Figure 1.29 : Spectre d'extinction théorique de nanosphères d'argent de 20 nm dans des milieux avec différents indices de réfraction ¹³⁴.</u>	60
<u>Figure 1.30 : Illustration schématique de la résonance plasmonique et du pic d'absorption RPSL typique pour (a, b) des nanosphères plasmoniques ; (c, d) des nanobâtonnets plasmoniques ¹⁴¹.</u>	62
<u>Figure 1.31 : Schéma montrant le transfert de charge, la distribution de produit sur le photocatalyseur Au-Cu/TiO₂ ainsi que le mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO₂ en CH₄ sous lumière visible ¹⁴⁴.</u>	63
<u>Figure 1.32 : Représentation schématique de la stabilisation des nanoparticules d'Au par NaBH₄ ¹⁵⁰.</u>	66

I. L'hydrogène : Généralités, méthodes de production

L'hydrogène a été découvert par Robert Boyle en 1671 en immergeant différents métaux dans de l'acide afin d'étudier leurs caractéristiques tout en observant la réaction qui a eu lieu ⁴. Il est l'élément le plus léger et le plus abondant dans l'univers ⁵. L'hydrogène n'est pas facilement disponible dans la nature (sur Terre) mais il peut être produit à partir de l'eau et des hydrocarbures en utilisant l'une des trois sources d'énergie principales : énergies fossiles, énergies renouvelables, et énergies nucléaires. L'hydrogène possède la densité énergétique massique la plus importante (120 MJ/Kg) comparée aux autres combustibles ⁴. Il est considéré comme un vecteur énergétique propre car en théorie l'eau est le seul produit du processus d'utilisation de l'hydrogène. En plus, l'hydrogène peut être produit localement, ce qui réduit la dépendance des pays vis-à-vis des fournisseurs d'énergie externes. Il s'agit d'un carburant de transport stockable sous forme gazeuse, liquide ou d'hydrures métalliques et distribué sur de grandes distances via des pipelines. Cependant, le dihydrogène n'est que très peu utilisé à des fins énergétiques et les procédés de production d'hydrogène ne sont pas tous respectueux de l'environnement. De nos jours, 95 % de la production mondiale d'hydrogène provient de combustibles fossiles non renouvelables et est utilisée pour la production d'ammoniac, du méthanol ainsi que pour la raffinerie du pétrole.

I.1 Méthodes de production d'hydrogène

I.1.1. Les principaux procédés

Vaporeformage du méthane

Le vaporeformage est actuellement la méthode de production d'hydrogène la plus largement utilisée en raison de sa rentabilité et de son coût peu élevé. Le méthane est le carburant précurseur le plus utilisé dans ce processus car il a le rapport hydrogène/carbone le plus élevé, par conséquent les sous-produits générés sont minimisés. Ce processus consiste à chauffer le méthane avec de la vapeur à haute température (850-900°C) et à hautes pressions (1,5-3 MPa) en présence d'un catalyseur à base de Nickel pour produire un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène appelé "gaz de synthèse". Le gaz de synthèse est ensuite traité selon la réaction "Water gas shift" : $(CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2)$ (Eq.1.1) pour produire plus d'hydrogène et du CO₂⁶. Le CO₂ produit est ensuite rejeté dans l'atmosphère, ce qui induit un bilan carbone désavantageux. Pour cela, d'autres processus de capture et de stockage de carbone dans des réservoirs géologiques ont été couplés à la réaction de vaporeformage pour réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère.

Oxydation partielle

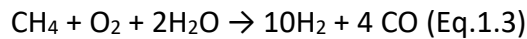
L'oxydation partielle est un processus exothermique qui fait réagir des hydrocarbures tels que le méthane, le pétrole lourd et le charbon avec de l'oxygène ou de l'air à des hautes températures (1200 – 1500°C) et à des hautes pressions (40 à 90 bars) pour produire de l'hydrogène⁷ selon la réaction suivante :



Cette méthode nécessite une grande surveillance de température pour éviter les problèmes de sécurité.

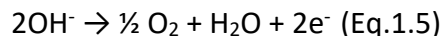
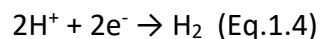
Reformage autotherme

Ce procédé est une combinaison du vaporeformage et de l'oxydation partielle dans lequel l'hydrocarbure, l'oxygène et la vapeur d'eau sont mélangés dans un réacteur autotherme⁸. La chaleur dégagée de l'oxydation partielle exothermique est utilisée par le vaporeformage qui est endothermique. A la sortie du réacteur, un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone est obtenu.



L'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène lors d'une réaction d'oxydo-réduction par application d'un courant électrique continu entre deux électrodes immergées dans de l'eau contenant un électrolyte. La tension appliquée dissocie l'eau en protons et en ions hydroxydes. La réduction des protons en H₂ s'effectue à la cathode et l'oxydation des ions OH⁻ en O₂ s'effectue à l'anode⁹. Les deux demi-réactions mises en jeu sont les suivantes :



Du point de vue thermodynamique, la dissociation de l'eau nécessite une tension théorique de 1,23 eV à 25 °C. Cependant, expérimentalement, cette valeur varie entre 1,4 et 2,0 eV en raison des phénomènes électrochimiques (par exemple des surtensions) possibles au niveau des électrodes. Bien que l'hydrogène produit soit considéré comme propre car il ne provient que de l'eau, ce procédé nécessite une forte consommation d'énergie électrique qui peut elle-même provenir d'énergies fossiles ou nucléaires.

I.1.2 Les sources d'hydrogène et d'énergie

La biomasse

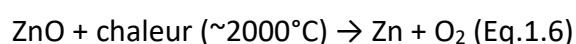
La biomasse, telle que les cultures, les plantes et les déchets des animaux est une source d'énergie renouvelable qui peut également être utilisée pour produire de l'hydrogène, via des processus thermochimiques et biologiques. La pyrolyse et la gazéification sont des voies thermochimiques réalisables pour la production d'hydrogène tandis que la biophotolyse et la fermentation sont des processus biologiques prometteurs en cours de développement ¹⁰. Lors de la pyrolyse, la biomasse est chauffée à une température comprise entre 400 et 600 °C et à une pression comprise entre 0,1 – 0,5 MPa en absence d'oxygène, pour produire de l'hydrogène, du méthane, du CO, du CO₂, du carbone et d'autres composés selon la nature de la biomasse ¹¹.

Il y a une perception générale que l'hydrogène est un carburant propre, mais ce n'est pas toujours le cas. Comme nous l'avons vu, la production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, pétrole) ou de la biomasse demande beaucoup d'énergie et émet une quantité significative de CO₂ comme sous-produit dans l'atmosphère. Par conséquent, la meilleure façon de produire de l'hydrogène est **d'utiliser une énergie alternative propre** telle que l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne ou l'énergie solaire pour effectuer la réaction de "Water splitting". Parmi ces alternatives, l'énergie solaire est la plus prometteuse puisqu'elle est la source d'énergie la plus disponible sur notre planète et fournit environ 120 000 TW par an à la Terre.

I.1.3 L'énergie solaire

La production d'hydrogène par dissociation de l'eau à travers l'énergie solaire est généralement classée en 4 catégories : dissociation thermochimique, dissociation photobiologique, dissociation photoélectrochimique et dissociation photocatalytique de l'eau ¹².

Le principe de la **dissociation thermochimique** repose sur l'utilisation de concentrateurs qui collectent la chaleur de la lumière solaire pour l'utiliser dans la réaction de "Water splitting" en présence d'un catalyseur comme ZnO ¹³. Cependant, cette technique nécessite des systèmes de concentrateurs d'énergie solaire à grande échelle pour atteindre l'exigence de température élevée demandée (~ 2000 °C) ainsi que des catalyseurs résistants à la chaleur appropriée, ce qui rend ce procédé très coûteux. Les deux réactions mises en jeu dans ce procédé sont les suivantes :



La dissociation photobiologique ¹⁴ regroupe deux catégories : la biophotolyse de l'eau et la biophotolyse organique qui diffèrent par leurs réactifs de départ, par leurs produits générés ainsi que par leurs mécanismes réactionnels. Dans la biophotolyse organique, un rendement

élevé d'hydrogène accompagné d'une génération de CO₂ comme sous-produit sont générés par la décomposition des déchets organiques, ce qui rend ce procédé moins respectueux de l'environnement par rapport à la biophotolyse de l'eau. En revanche, dans la biophotolyse de l'eau, l'eau est dissociée en présence de lumière solaire en hydrogène et en oxygène par des cyanobactéries ou des algues vertes à l'aide d'une enzyme telle que l'hydrogénase ou la nitrogénase¹⁵. Bien que la biophotolyse de l'eau soit une voie propre pour la production d'hydrogène, le faible rendement en hydrogène et l'empoisonnement des enzymes par l'oxygène généré au cours du processus rend ce moyen moins efficace.

La dissociation de l'eau par photoélectrocatalyse s'effectue dans un système contenant une photoanode (SC de type n) et une cathode (ou photocathode : SC de type p) et un faible potentiel appliqué à un circuit externe. Le principe repose sur l'activation lumineuse des SCs constituant les électrodes pour générer les charges (électrons et trous) qui pourraient effectuer les deux demi-réactions de dissociation de l'eau dans des compartiments cathodiques et anodiques séparés. Ce procédé sera détaillé ultérieurement dans la partie II.2.1.

On termine avec **la dissociation de l'eau par photocatalyse** qui est une voie prometteuse pour produire de l'hydrogène propre. Comparé aux procédés thermochimiques et photobiologiques, ce procédé présente un coût de traitement faible et des systèmes de réacteurs relativement petits et bon marché. Même si les quantités d'hydrogène produites peuvent être intéressantes, les rendements énergétiques restent encore faibles, et l'ajout d'un agent sacrificiel est le plus souvent nécessaire.

Néanmoins, contrairement au procédé photoélectrochimique, la photodissociation de l'eau par photocatalyse ne nécessite aucun apport énergétique autre que l'énergie solaire. Ce procédé sera détaillé par la suite dans la partie II.2.1 et il constituera notre méthode de choix pour la production d'hydrogène.

II. Procédés photocatalytiques

II.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est définie comme étant une réaction chimique induite par l'absorption de photons par un matériau appelé "photocatalyseur". Dans la littérature, le terme photocatalyseur est souvent utilisé de manière indifférenciée avec le terme "catalyseur". Cela s'explique probablement par le fait que certains photocatalyseurs sont parfois utilisés dans des réactions catalytiques en tant que catalyseurs. Cependant, le plus souvent dans le cas de la catalyse, la source d'énergie nécessaire à l'activation des réactions chimiques est apportée par la chaleur alors qu'elle provient de la lumière dans le cas de la photocatalyse. Du point de vue thermodynamique, le concept de catalyse et de photocatalyse est différent.

CHAPITRE 1

La catalyse est limitée aux réactions thermodynamiquement possibles ayant $\Delta G < 0$ alors que la photocatalyse peut entraîner des réactions de $\Delta G > 0$ (par exemple : Water splitting, réactions de stockage d'énergie, etc) et des réactions de $\Delta G < 0$ (par exemple la décomposition oxydative des composés organiques dans des conditions aérobies)¹⁶. Les réactions photocatalytiques sont plutôt gouvernées par une densité de sites actifs exposés à la lumière¹⁷.

Le développement de la photocatalyse s'est en effet inspiré de la photosynthèse naturelle. L'histoire de la photocatalyse a commencé dès l'année 1901 avec le chimiste Giacomo Ciamician qui a été l'un des premiers à mener des expériences pour étudier si la lumière et la lumière seule pouvait permettre des réactions chimiques. Il a mené des expériences avec des lumières bleues et rouges et a découvert qu'un effet chimique n'avait lieu qu'avec la lumière bleue. En 1911, le mot "photocatalyseur" apparaît pour la première fois dans la littérature scientifique. Les scientifiques ont fait référence au blanchiment du bleu de Prusse par le ZnO sous illumination. Cette observation a inspiré les expériences ultérieures d'utilisation de ZnO comme photocatalyseur pour d'autres réactions telles que la réduction d'Ag⁺ en Ag sous irradiation en 1924. La demande vis-à-vis de la photocatalyse a beaucoup accélérée au début des années 1970 en raison de la crise pétrolière et des problèmes environnementaux. Plusieurs travaux ont été effectués dans cette période dont les plus célèbres sont les travaux de Fujishima en 1972 sur la photolyse de l'eau à l'aide d'une électrode de TiO₂ sous irradiation UV. En 1979, la réduction du CO₂ a été démontrée par photocatalyse en présence de divers semi-conducteurs inorganiques¹⁸. Tous ces premiers efforts ont incité le monde de la recherche à comprendre les principes fondamentaux de la photocatalyse, à améliorer l'efficacité photocatalytique et à développer de nouveaux photocatalyseurs capables d'absorber la lumière visible.

Le principe de la photocatalyse repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur qui, une fois irradié par des photons avec une énergie supérieure ou égale à son gap (bande interdite), induit la création d'excitons pouvant ensuite se dissocier en paires électrons-trous. Les paires e⁻/h⁺ formées se dissocient ainsi en électrons dans la bande de conduction et en h⁺ dans la bande de valence du SC. Cependant, la recombinaison e⁻/h⁺, qu'elle soit radiative (dissipation de l'énergie récoltée sous forme de lumière) ou non radiative (dissipation de l'énergie récoltée sous forme de chaleur) a souvent lieu soit dans le bulk (volume), soit à la surface du matériau photocatalytique. Les paires (e⁻/h⁺) photogénérées à plus longue durée de vie qui atteignent la surface ont le potentiel de participer aux réactions d'oxydation et de réduction avec les molécules adsorbées à la condition que leurs potentiels d'oxydo-réduction soient en adéquation avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction du SC. La figure 1.2 ci-dessous représente les étapes qui se déroulent lors du processus de photocatalyse.

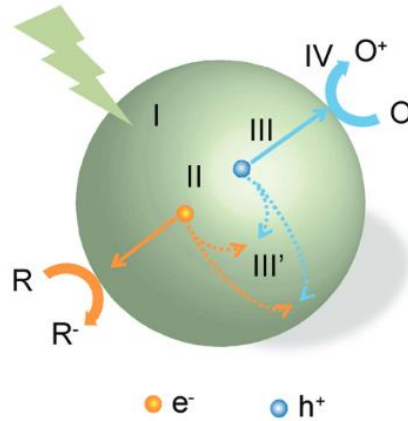


Figure 1.2 : Étapes du processus photocatalytique. (R: composés chimiques dans les réactions de réduction, O : composés chimiques dans les réactions d'oxydation)¹⁸

I : Absorption de la lumière par le photocatalyseur pour générer les excitons puis les paires (e^-/h^+)

II : Dissociation des excitons en (e^-/h^+)

III : Transfert des électrons et des trous vers la surface du SC

III' : Recombinaison des électrons et des trous en volume ou à la surface

IV : Utilisation des charges de la surface dans des réactions d'oxydo-réduction.

La photocatalyse est une voie prometteuse qui peut être utilisée dans de nombreuses applications telles que la production d'hydrogène, la dépollution de l'eau, la purification de l'air, la dégradation (en milieu non-oxydant) de divers polluants inorganiques (NO_2 , SO_2 ,...) et organiques (toluène, C_2H_2 ,...), l'activité antibactérienne et la minéralisation totale des molécules organiques (alcanes, alcools, acides carboxyliques,..) en ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) par photo-oxydation¹⁹. En effet, les mécanismes de photo-oxydation se font par le biais des radicaux (généralement OH^\bullet) ou par les trous photogénérés. Le taux de minéralisation d'un composé organique assistée par photocatalyse dépend principalement des paramètres suivants : la structure, la forme, la taille, la quantité et la surface spécifique du photocatalyseur, la température et le pH de réaction, l'intensité lumineuse et la concentration en polluants.

II.1.1 Les différents type de matériaux

En se basant sur la théorie des bandes, les matériaux peuvent être classés en trois catégories : métal, semi-conducteur et isolant. Les électrons périphériques sont libres dans le cas d'un métal et peuvent se situer à la fois dans la bande de conduction (BC) et dans la bande de valence (BV) (chevauchement des deux bandes). Dans le cas d'un isolant, les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes (la BV correspondant à la bande pleine de plus haute énergie est remplie d'électrons et la BC correspondant à la bande de

plus basse énergie est vide). Les deux bandes sont séparées par une large bande interdite ($E_g > 5,5 \text{ eV}$).

Dans le cas d'un SC (cas des cristaux covalents, des polymères), cette bande interdite existe mais sa largeur est beaucoup plus faible que pour un isolant. Une petite excitation par chauffage ou par un rayonnement peut faire passer l'électron dans la BC conduisant ainsi à un courant électrique.

Notant que le dernier état d'énergie occupé par les électrons s'appelle "Le niveau de Fermi (E_F)". Dans un conducteur, E_F est localisé dans la bande de chevauchement. Cependant, dans le cas d'un isolant et d'un SC, elle est localisée dans la bande interdite (figure 1.3).

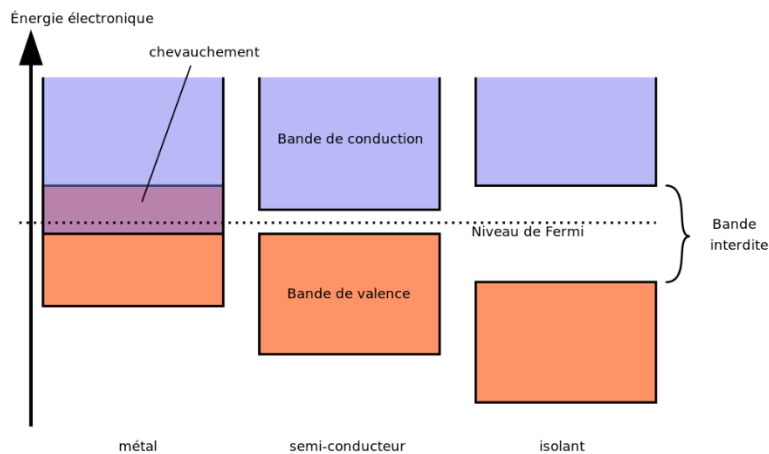


Figure 1.3 : Schéma représentant la théorie des bandes et la position du niveau de Fermi d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un matériau isolant²⁰

Il existe deux catégories de SC : **SC intrinsèques** et **SC extrinsèques**. Les SC intrinsèques (purs) comme le silicium, sont ceux qui ne présentent pas de défauts ou d'impuretés. Généralement, ils possèdent une mauvaise conductivité et une quantité égale de porteurs de charges négatifs et positifs (les électrons et les trous respectivement). La conductivité de ces SC peut être améliorée par dopage (introduction d'impuretés = atomes étrangers dans le SC) pour former un SC extrinsèque de type n (chargé négativement) ou de type p (chargé positivement). On obtient un SC de type n dans lequel les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires en dopant le SC pur par des atomes possédant 5 électrons de valence (comme le phosphore : atome donneur d'électrons). Cependant, un SC de type p dans lequel les électrons sont minoritaires et les trous sont majoritaires est obtenu par dopage avec des atomes possédant 3 électrons de valence (comme le bore = atome accepteur d'électrons).

Les SC peuvent avoir un **gap direct** ou **indirect** (Figure 1.4). Dans le cas des SC à band gap direct, l'état d'énergie maximale dans la BV et l'état d'énergie minimale dans la BC ont la même valeur du moment cristallin (vecteur d'onde K). Par conséquent, l'électron peut être promu directement de la BV vers la BC par absorption de l'énergie (photons). Cependant, dans le cas d'un SC à band gap indirect, l'énergie maximale de la BV est située sur un vecteur d'onde K différent de celui du minimum de la BC. Par conséquent, l'électron absorbe tout d'abord un photon pour passer à un état intermédiaire où il absorbe un phonon du réseau cristallin pour être promu dans la BC. La recombinaison des charges photogénérées est plus

facile dans le cas d'une bande interdite à gap direct et elle est de type radiative (émission d'un photon). En revanche, dans le cas d'une bande interdite à gap indirect, la recombinaison des charges est plus difficile et elle est non radiative (émission d'un photon et d'un phonon).

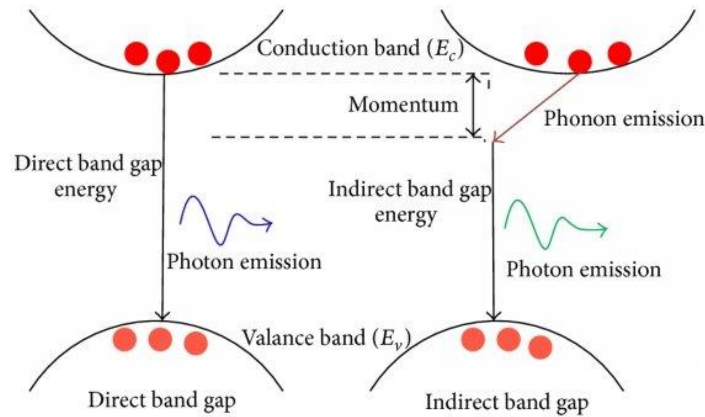


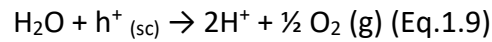
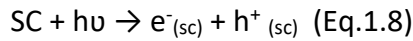
Figure 1.4 : Schéma montrant la différence entre un SC à gap direct et indirect ²¹.

II.2 Le "Water splitting" ou dissociation de l'eau

II.2.1 Principe

Le Water splitting ou dissociation de l'eau implique une réaction chimique dans laquelle l'eau est décomposée en hydrogène et en oxygène. C'est une voie propre de production d'hydrogène, respectueuse de l'environnement, qui ne dégage pas de gaz à effet de serre. La dissociation de l'eau en oxygène et en hydrogène est défavorable thermodynamiquement ($\Delta G > 0$). Elle nécessite une activation lumineuse (photons) pour avoir lieu. En photocatalyse (Figure 1.5a), le water splitting est un processus simple qui se déroule grâce aux trois composants principaux : une source lumineuse (photons), un photocatalyseur (semi-conducteur) et l'eau comme réactif. Le semi-conducteur utilisé est mis en suspension dans l'eau sans application d'un courant électrique externe et il doit répondre à certaines conditions. Tout d'abord, il faut qu'il possède un gap d'énergie lui permettant d'absorber une partie importante des longueurs d'onde du spectre solaire (Eq.1.8). De plus, sa bande de conduction doit être positionnée à un potentiel plus négatif que le potentiel énergétique de la réduction de H^+ en H_2 et sa bande de valence doit être positionnée à un potentiel plus positif que le potentiel énergétique de l'oxydation de l'eau. L'oxydation de l'eau aura lieu par les trous photogénérés au sein du SC (Eq.1.9) et la réduction des protons en hydrogène aura lieu par les électrons photoexcités (Eq.1.10).

CHAPITRE 1



Il existe une autre configuration pour le Water splitting appelé "configuration photoélectrochimique" (PEC) (figure 1.5b) qui a été découverte pour la première fois en 1971 par A. Fujishima et K. Honda ²². Elle repose sur le même principe que l'électrolyse, à l'exception que la source d'énergie majeure apportée au système provient des photons et que la polarisation externe appliquée est inférieure à celle requise pour l'électrolyse. Cette configuration consiste à utiliser deux compartiments séparés par des membranes perméables spécifiques permettant une séparation spatiale des gaz de dioxygène et de dihydrogène formés. Le premier est une photoanode (SC de type n) et le deuxième est une cathode (Pt, généralement) ou une photocathode (SC de type p) reliés à un circuit électrique externe afin d'appliquer un potentiel minimal permettant d'éviter la recombinaison des charges photogénérées au sein du SC et d'augmenter ainsi le rendement de dihydrogène formé.

Il existe deux types de cellules photoélectrochimiques utilisés dans ce procédé : la cellule n-PEC et la cellule p/n PEC ²³. La cellule n-PEC utilise un SC de type n et une contre électrode de Pt. Par absorption de lumière, le SC permet la génération de paires électrons/trous. Les trous photoexcités vont photo-oxyder l'eau en dioxygène et en protons. Les protons formés passent à travers la membrane (PEM) vers la cathode de Pt où ils sont réduits en hydrogène par les photoélectrons ayant migrés via le circuit extérieur.

L'autre cellule de type p/n PEC utilise un SC de type n comme photoanode et un SC de type p comme photocathode ²³. Chacun de ces deux SC subit une demi-réaction d'oxydo-réduction. La BV de la photoanode doit être supérieure à l'énergie du potentiel redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et la BC de la photocathode doit être inférieure à l'énergie du potentiel redox H^+/H_2 .

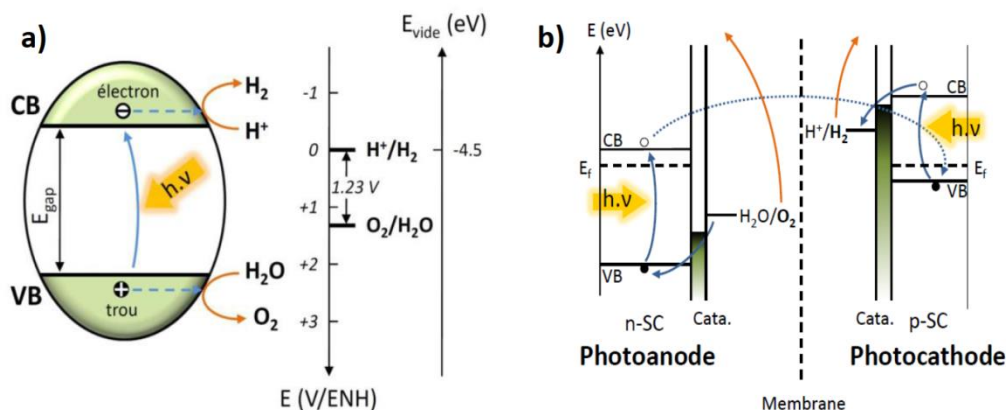


Figure 1.5 : Schéma de principe de la configuration a) photocatalytique et b) photoélectrochimique ²⁴.

La figure 1.6 ci-dessous montre une série de semi-conducteurs parmi les plus utilisés en photocatalyse en indiquant la position de leur bande interdite, de leurs bandes de valence et

de conduction par rapport au potentiel d'oxydation et de réduction de l'eau. Le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS) ont une structure de bandes en adéquation avec les couples redox de l'eau. Cependant, ces semi-conducteurs n'absorbent qu'une faible partie du spectre solaire (majoritairement des photons de l'UV, ne représentant que 4 à 6 % du spectre solaire) en raison de leur large gap. Au contraire, le séléniure de cadmium (CdSe) ou l'oxyde de cuivre I (Cu_2O) sont des SC capables d'absorber une plus grande partie du spectre solaire grâce à leur faible gap mais ils ne peuvent pas être utilisés en "Water splitting" à cause de l'inadéquation soit de la position de la bande de valence par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), soit de la position de la bande de conduction par rapport au potentiel de réduction de l'eau (H^+/H_2). En revanche, le nitrure de carbone graphitique semble être un semi-conducteur approprié permettant la photo-dissociation de l'eau grâce à son faible gap et à sa structure de bande bien positionnée par rapport aux couples redox de l'eau ²⁵.

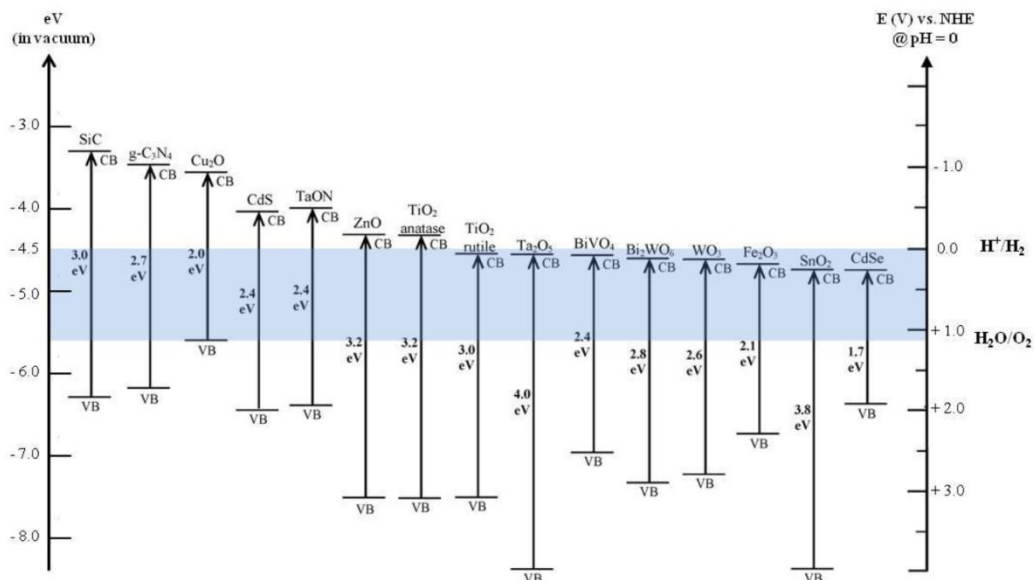


Figure 1. 6 : Figure 1 : Position des gaps et des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs par rapport au potentiel redox de l'eau ²⁶.

II.2.2 Approches alternatives pour surmonter les limitations en photodissociation de l'eau par photocatalyse

La réaction globale de photodissociation de l'eau, résultant des deux demi-réactions d'oxydation et de réduction, se déroule dans un seul compartiment où le photocatalyseur est mis en suspension dans l'eau. Il existe certaines limitations à ce procédé, parmi lesquelles on peut citer :

- La recombinaison rapide des charges photogénérées dans le volume et à la surface du SC.

- La réaction inverse : $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 57 \text{ kcal}$ qui est plus favorable thermodynamiquement.
- L'absorption d'une faible partie du rayonnement solaire par certains SC comme le TiO_2 qui n'absorbe que dans l'UV (4% du spectre solaire).

Afin de surmonter ces limitations, différentes approches ont été développées telles que : l'utilisation d'un agent sacrificiel, le dépôt de NPs métalliques (co-catalyseurs) et l'utilisation des SC à plus faible gap.

L'utilisation des agents sacrificiels donneurs ou accepteurs d'électrons permet de bloquer l'une des deux demi-réactions et d'étudier exclusivement la seconde demi-réaction (soit l'évolution d' H_2 , soit l'évolution d' O_2). Dans le cas des agents sacrificiels réducteurs (donneurs d'électrons comme le méthanol, la triéthanolamine, l'acide lactique, le glycérol, $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$, etc), ils vont être oxydés par les trous photogénérés par le SC et/ou par l' O_2 formé à la place de l'eau (réaction thermodynamiquement plus favorable), ce qui va inhiber la production d' O_2 , favorisant ainsi la formation d' H_2 et limitant la réaction inverse²⁷. Dans le cas des agents sacrificiels oxydants (accepteurs d'électrons comme le nitrate d'argent AgNO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, FeCl_3 , etc), ils vont être réduits par les électrons photogénérés dans le SC à la place des protons H^+ , ce qui limite la production d' H_2 et par conséquent exalte la production d' O_2 ²⁸.

Dans le cas de l'ajout de la triéthanolamine (TEOA) comme agent sacrificiel, cette amine tertiaire et basique va s'oxyder d'une manière irréversible pour former une amine secondaire et un aldéhyde en présence d'eau. Wang et *al* ont étudié l'activité photocatalytique du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pour la production d'hydrogène en présence de différents agents sacrificiels tels que la triéthanolamine, le méthanol, l'acide lactique et $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. Le triéthanolamine était le meilleur agent sacrificiel pour le $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cela peut être dû à la richesse du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en fonctions amines qui peuvent ainsi se décomposer pendant la photoréaction, entraînant une photocorrosion du $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cependant, les groupes amines de la TEOA sont plus réactifs pendant la photocatalyse, suggérant que les groupements amines du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sont protégés par la présence de la TEOA permettant au $\text{g-C}_3\text{N}_4$ d'être plus stable en photocatalyse²⁹. De plus, la TEOA consomme parfaitement les trous photogénérés, améliore la séparation des paires h^+/e^- du photocatalyseur et agit comme un ligand de liaison pour améliorer l'interaction du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ avec les molécules d'eau, favorisant ainsi la séparation des charges photogénérées.

Le dépôt des NPs métalliques peut induire, sous illumination, des effets de transfert de charges entre le métal et le SC. Si le métal a un travail de sortie supérieur à l'énergie de Fermi du SC, les électrons migrent de la BC du SC vers le métal jusqu'à ce que les niveaux de Fermi s'alignent. C'est ce qu'on appelle l'effet de piège à électrons des NPs métalliques. Dans d'autres cas, les NPs métalliques peuvent également jouer le rôle de co-catalyseur. Ainsi, les électrons piégés à la surface de la particule métallique vont servir à la réduction des protons en hydrogène.

Le couplage du TiO_2 avec des SC à band gap plus faible qui absorbent donc dans le visible ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, BCN³⁰ (nitrure de bore dopé au carbone),...) peut induire une photosensibilisation du

composite dans le visible en plus d'une séparation des charges plus rapide si les niveaux des énergies des bandes de valence et de conduction respectifs sont adéquatement disposés (figure 1.6).

II.2.3 Interface SC/Electrolyte

Lorsqu'un SC est immergé dans une solution électrolytique, il se crée une interface entre les deux phases. La différence d'énergie entre le niveau de Fermi du SC (E_F) et le potentiel électrochimique de l'électrolyte E_{redox} impose un transfert d'électrons de la phase de plus haut potentiel vers la phase de plus bas potentiel jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique entre les deux milieux où $E_{F(SC)} = E_{redox}$ (électrolyte). Considérons le cas d'un SC de type n possédant un potentiel électrochimique de niveau de Fermi supérieur à celui du couple redox de l'électrolyte. Il en résulte la formation d'une couche de charges positives appelée zone de charge d'espace, d'une épaisseur entre 50 et 2000 Å du côté SC de l'interface, et d'une couche de charges négatives appelée couche de Helmholtz du côté électrolyte de l'interface, d'une épaisseur de 1 Å à 1 nm. L'accumulation des charges positives dans la zone de charge d'espace induit une différence de potentiel électrique entre la surface et le volume du SC aboutissant à un décalage des bandes d'énergie au voisinage de la surface d'une valeur ΔV , ce qui conduit à une courbure positive des bandes. De plus, cette différence de potentiel crée un champ électrique dans la zone de charge d'espace, qui conduira à une séparation des charges photogénérées dans cette zone. Le potentiel additionnel est compensé par les charges de signes opposés accumulées dans la couche de Helmholtz jusqu'à ce que le flux net d'électrons à travers l'interface soit nul à l'équilibre ³¹ (figure 1.7a).

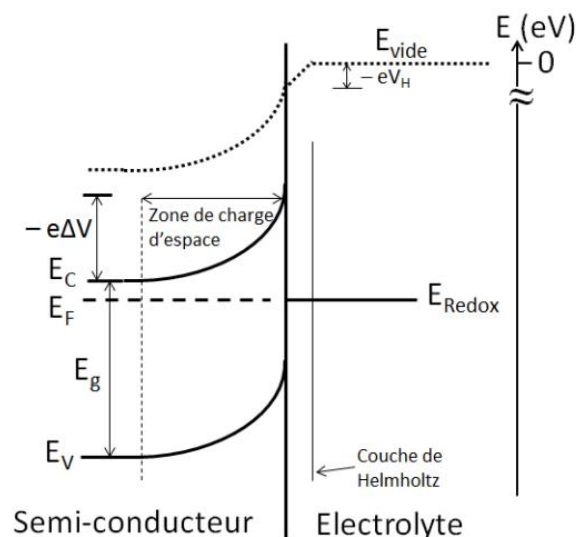


Figure 1. 7a : Formation d'une jonction entre un SC de type n et un électrolyte avant illumination ³¹.

Sous illumination ($E_{hv} > E_g$), le SC va créer des paires électrons/trous, qui se séparent grâce à l'existence d'un champ électrique dans la zone de charge d'espace. Ainsi, les trous photo-

généralisés se déplacent vers l'interface SC/électrolyte et les électrons vers le bulk du SC. Il a été suggéré que toute paire électron/trou généralisée en dehors de la zone de charge se recombine instantanément.

D'autre part, l'augmentation de la densité d'électrons et des trous photo-généralisés induit une légère réduction de la courbure des bandes dans la zone de charge d'espace. De plus, ces électrons et ces trous généralisés dans cette zone auront des potentiels électrochimiques différents appelés quasi-niveaux de Fermi (QNF) $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$, respectivement. Les positions énergétiques de ces QNF dépendent de la quantité de porteurs de charges présents avant illumination, et de la quantité de porteurs de charges généralisés par illumination.

Dans le cas d'un SC de type n, la quantité d'électrons des donneurs déjà présents dans la structure du SC avant illumination est très supérieure par rapport à celle obtenue lors de l'illumination. Pour cela, le QNF des électrons photogénéralisés dans la zone de charge conserve la position originale du niveau de Fermi du SC. En revanche, la quantité de trous, minoritaires dans le cas d'un SC de type n, va fortement augmenter après illumination. Par conséquent, le QNF des trous $E_{F,p}$ se déplace négativement sur l'échelle des énergies. Cette différence des QNF entre les électrons et les trous a lieu seulement dans la zone de charge d'espace. Le pouvoir d'oxydation des trous est déterminé par leur QNF. Autrement dit, plus le QNF des trous est négatif, plus leur pouvoir oxydant est important. Vu que le QNF des trous est plus négatif que E_{redox} de l'électrolyte, l'oxydation de l'électrolyte se fait via les trous photo-généralisés dans le SC sous illumination qui s'accumulent à l'interface SC/électrolyte, et les électrons de la BC du SC vont réduire les protons adsorbés en H_2 ³¹ (figure 1.7b).

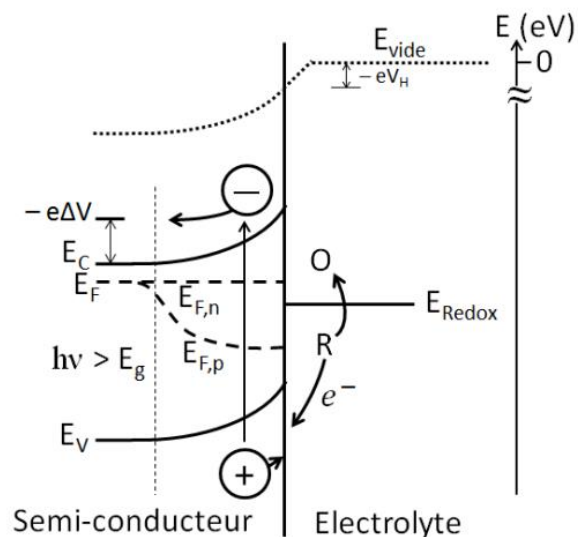


Figure 1.7b : Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type-n et un électrolyte contenant un couple redox O/R sous irradiation continue. $E_{F,n}$ et $E_{F,p}$ sont les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous respectivement ³¹.

II.3 La photoréduction du CO₂

II.3.1 Principe

La photo-réduction de CO₂ par l'eau est une voie de valorisation très attractive puisqu'elle utilise l'énergie solaire (ou photonique) pour recycler le CO₂ en carburants dits "solaires". C'est une voie de transformation "décarbonée" (dénuée de toute empreinte de carbone) qui pourrait permettre de limiter les problèmes liés au réchauffement climatique. Elle permet de produire des composés à valeur énergétique plus intéressante comme le méthane (gaz naturel de synthèse), l'éthane ou l'éthylène, des molécules plateformes à l'origine de nombreux produits de la vie courante (plastiques, lubrifiants, médicaments,) très prisés par l'industrie pétrochimique. Elle se déroule en phase gazeuse, permettant ainsi la valorisation des effluents industriels directement en sortie de cheminée et le traitement des échappements automobiles ³².

La photo-réduction de CO₂ peut être représentée par un cycle de production d'énergie propre à partir de carbone. En effet, le CO₂ capté de l'air pourrait être utilisé pour produire des carburants solaires (comme le méthane), qui à leur tour vont servir à produire de l'énergie. Le CO₂ réémis sera alors réinjecté dans le cycle (Figure 1.8).

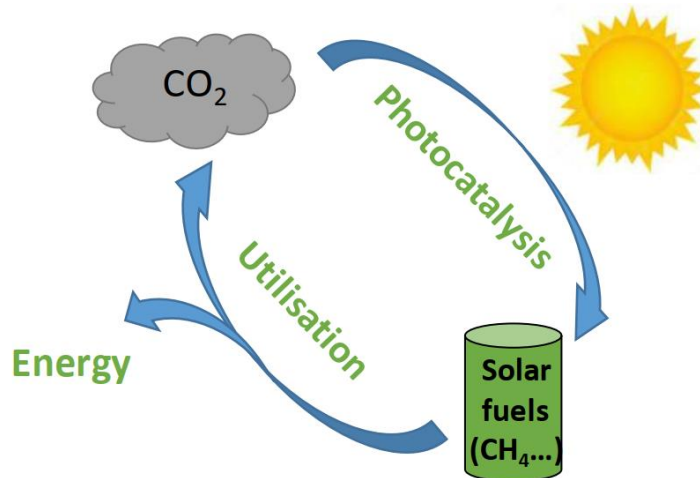


Figure 1.8 : Représentation d'un cycle de production d'énergie à partir du CO₂ ³³.

II.3.2 Conditions de structure de bandes du SC

La **photoréduction du CO₂ par l'eau** ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, photosynthèse artificielle, ici en phase vapeur) implique l'utilisation de photocatalyseurs, c'est-à-dire de nanomatériaux capables de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique, qui répondent à certaines

conditions afin de (1) générer le proton par photo-oxydation de l'eau (Eq. 1.16) et (2) réaliser les multiples couplages électrons/protons qui conduisent à la valorisation du CO₂ (Eq.1.11 → Eq. 1.15). Par exemple, le dioxyde de titane (TiO₂) est un semi-conducteur qui répond à ces conditions : sous irradiation solaire, le TiO₂ absorbe le rayonnement dont l'énergie est supérieure à celle de sa bande interdite ($\lambda < 400$ nm), et des charges (paires électrons-trous) sont générées dans cet oxyde. Les trous (h⁺) et électrons (e⁻) photogénérés peuvent respectivement oxyder l'eau et réduire le CO₂, les bandes de valence et de conduction du TiO₂ étant positionnées à des niveaux énergétiques appropriés par rapport aux couples redox H₂O/O₂ et CO₂/CH₄ ³⁴. En effet, la bande de conduction du TiO₂ est plus énergétique que le potentiel de réduction du CO₂ et sa bande de valence est moins énergétique que le potentiel d'oxydation de l'eau. D'autres réactions peuvent être mises en jeu lors de la photo-réduction du CO₂ (tableau 1.1) conduisant à d'autres produits si les conditions citées ci-dessus sont respectées.

Tableau 1.1 : Equations mises en jeu lors de la photo-réduction du CO₂ et le potentiel d'oxydo-réduction associé à pH = 7 ³³.

	Réaction	E° (V vs NHE) à pH = 7
1	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH (Eq.1.11)	-0,61
2	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O (Eq.1.12)	-0,53
3	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O (Eq.1.13)	-0,48
4	CO ₂ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O (Eq.1.14)	-0,38
5	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O (Eq. 1.15)	-0,24
6	2H ₂ O + 4h ⁺ → O ₂ + 4H ⁺ (Eq.1.16)	+0,81
7	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ (Eq.1.17)	-0,41

II.3.3 Sélectivité

La photo-réduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse est basée sur une première étape de photo-oxydation de l'eau qui permet de générer l'espèce hydrogène active, le proton. Ce dernier va permettre des transferts d'électrons couplés à des protons vers le dioxyde de carbone, qui vont conduire à la réduction du CO₂ en produits carbonés dérivés (formaldéhyde, monoxyde de carbone, méthanol, méthane). Cependant, les protons peuvent se recombiner pour former l'hydrogène, et dans ce cas-là, ils ne sont plus utiles à la valorisation de CO₂. Bien que la réduction de CO₂ en méthanol ou en méthane soit plus favorable thermodynamiquement (car E°(CO₂/CH₃OH) et E°(CO₂/CH₄) sont plus négatifs que E°(H⁺/H₂)), la réduction des protons en H₂ est plus favorable cinétiquement du fait du plus faible nombre d'électrons requis (2 électrons contre 6 ou 8 électrons pour la réduction de CO₂ en méthanol ou en méthane respectivement).

II.3.4 Paramètres influençant la photo-réduction du CO₂

II.3.4.1 Paramètres extrinsèques liés aux conditions expérimentales de test

L'optimisation de la photoréduction du CO₂ en phase gaz est un défi pour les chercheurs car une variété de paramètres liés aux conditions de test peut influencer le rendement de la réaction. **La géométrie du réacteur** est un paramètre très important pour obtenir une bonne dispersion du photocatalyseur et une distribution uniforme de la lumière. Ola et al ont fabriqué un réacteur monolithique à fibre optique pour combiner les effets mutuels d'une grande surface de monolithe servant pour le revêtement photocatalytique et d'une distribution lumineuse efficace des fibres optiques et ont comparé les performances photocatalytiques en photo-réduction du CO₂ par rapport à un réacteur à lit fixe. Il a été constaté que l'éclairage interne par des fibres optiques du réacteur monolithe augmente l'efficacité quantique de 23 fois ³⁵.

Généralement la photoréduction du CO₂ est réalisée à température ambiante et ne nécessite que l'énergie solaire pour activer le photocatalyseur. Cependant, des études ont montré que la vitesse de réaction augmente avec **l'augmentation de la température** en raison des collisions améliorées entre les charges photogénérées et les réactifs, de l'augmentation du taux de diffusion du CO₂ vers les sites actifs de surface ainsi que d'une facilité de désorption des produits. Wang et al ³⁶ ont remarqué que le taux de production du méthanol est doublé lorsque la température augmente de 25°C à 75°C. La désorption du méthanol de la surface du photocatalyseur augmente avec l'augmentation de la température libérant ainsi des sites actifs pour l'adsorption du CO₂. Cependant, une température de réaction très élevée pourrait également désorber le CO₂ diminuant ainsi l'efficacité de la photoréduction. Alxneit et al ³⁷ ont montré que le taux de production de CH₄ augmente avec l'augmentation de la température de 25 à 200°C. Cependant, au-delà de cette température limite de 200°C, la vitesse de réaction diminue en raison d'une désorption accrue des réactifs.

L'activité photocatalytique peut être améliorée **en augmentant la pression de CO₂**. Par conséquent, à mesure que la pression augmente, le nombre de moles de CO₂ adsorbé à la surface du photocatalyseur augmente, ce qui permet une plus grande génération d'hydrocarbures. Cependant, comme dans le cas des autres paramètres, le rendement le plus élevé est atteint à une pression optimisée ³⁸.

Pour effectuer la photoréduction du CO₂, l'eau est le second réactif nécessaire pour produire les protons nécessaires par oxydation. Ainsi, **le rapport d'alimentation H₂O/CO₂** a un impact profond sur la vitesse et sur le rendement de réaction. De plus, l'influence du rapport H₂O/CO₂ dépend du caractère hydrophile ou hydrophobe du photocatalyseur. Yamashita et al ont obtenu une photoréduction du CO₂ plus sélective pour le méthanol à la surface des

zéolithes hydrophiles Ti-Beta (OH) par rapport aux zéolithes Ti-Beta (F) conventionnelles ³⁹. Tahir et *al* ont montré une amélioration du rendement en CH₄ avec l'augmentation du rapport H₂O/CO₂ en raison de l'adsorption des molécules d'eau en excès à la surface du photocatalyseur, permettant ainsi une capacité accrue à réduire le CO₂. Cependant, une augmentation supplémentaire du rapport H₂O/CO₂ ralentit le rendement à cause de la compétition entre les molécules d'eau et de CO₂ sur les sites actifs du photocatalyseur ⁴⁰. A mesure que le rapport H₂O/CO₂ augmente, davantage de molécules d'eau couvriront la surface du photocatalyseur en raison de sa nature hydrophile (cas du TiO₂ par exemple) et entrent en compétition avec les molécules de CO₂ en les empêchant de s'adsorber, ce qui diminue le processus de photoréduction. Par conséquent, un rapport H₂O/CO₂ optimal est demandé pour une adsorption modérée des molécules d'eau et de CO₂, qui, à leur tour, conduisent à un meilleur rendement en CH₄ (Figure 1.9).

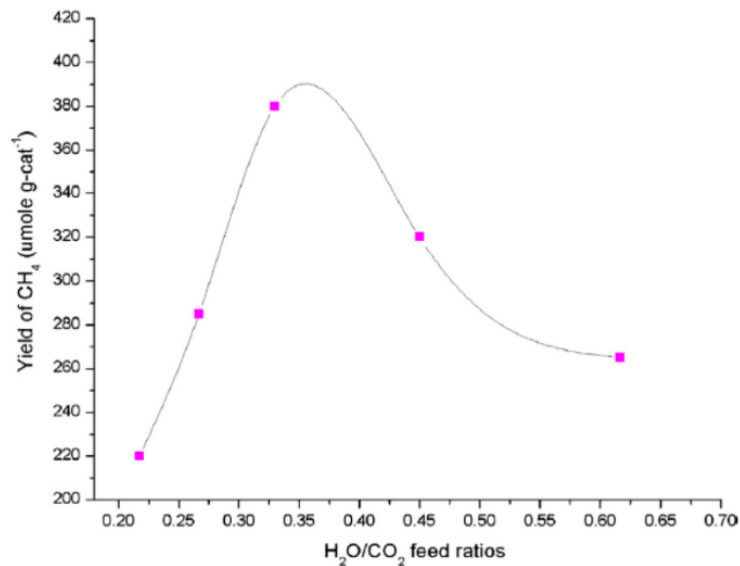


Figure 1.9 : Effet du rapport H₂O/CO₂ sur le rendement en CH₄ ⁴⁰.

II.3.4.2. Paramètres intrinsèques liés au SC

D'autres paramètres liés au matériau lui-même, par exemple la taille de ses NPs peuvent aussi affecter la photoréduction du CO₂. Les particules à l'échelle nanométrique possèdent une grande surface spécifique, c'est-à-dire un rapport surface/volume élevé, une réflexion lumineuse minimale et un transfert de charge plus rapide. Koci et *al* ont étudié l'effet de la taille des NPs de TiO₂ anatase sur la photoréduction du CO₂. Ils ont constaté que le rendement en CH₄ et en CH₃OH augmente avec l'augmentation de la taille des NPs de TiO₂ de 4,5 nm à 14 nm et ensuite diminue. Ils ont ainsi conclu que la taille optimale de 14 nm permet d'avoir la meilleure activité photocatalytique ⁴¹.

II.3.5 Matériaux photocatalytiques utilisés pour la photoréduction du CO₂ :

Idéalement, la photoréduction du CO₂ peut avoir lieu en utilisant un seul SC capable à la fois d'oxyder l'eau en O₂ et en protons H⁺ et de réduire le CO₂ en CH₄. Ce SC doit répondre à certaines conditions en termes de structures de bandes, de sorte que le niveau d'énergie de sa BV soit plus positif que le potentiel énergétique de l'oxydation de l'eau (1,23 V NHE à pH=0) et que le niveau d'énergie de sa BC soit plus négatif que le potentiel énergétique de la réduction de CO₂ (-0,24 V NHE à pH=0). La figure 1.10 montre les positions des BV et des BC de certains SC les plus utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels redox d'oxydation de l'eau et de réduction de CO₂. Les SC à gauche de la délimitation ont une structure de bande favorable à la photoréduction de CO₂ et les SC à droite ont un alignement de bande défavorable aux deux demi-réactions d'oxydation et de réduction.

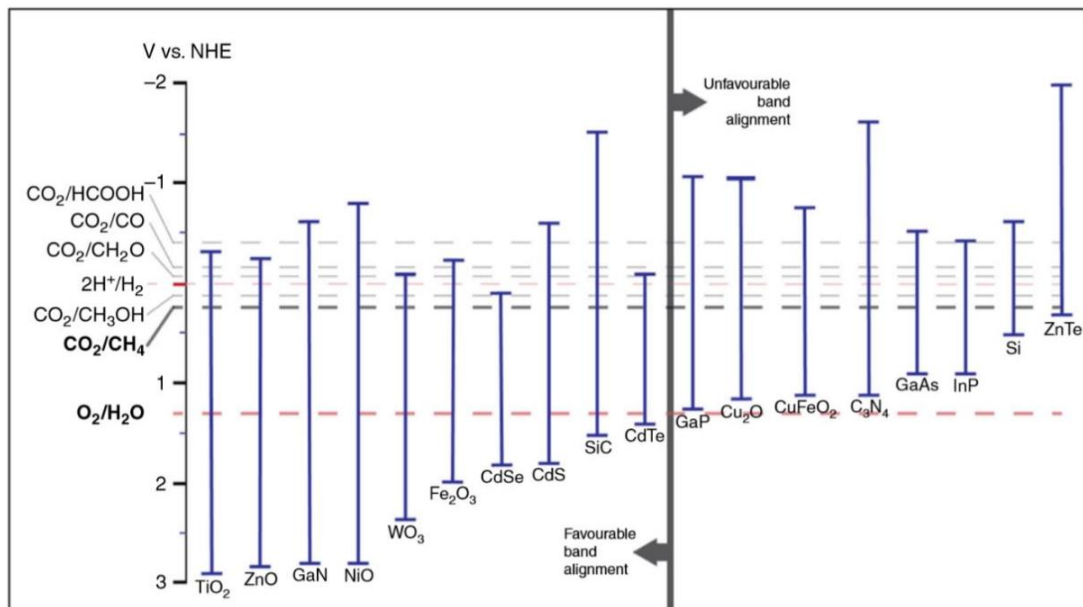


Figure 1.10 : Position des bandes de valence et de conduction d'une série de SCs et des potentiels d'oxydo-réduction d'H₂O et de CO₂ à pH=0 ⁴².

Cependant, l'élaboration d'un SC unique performant pour la réaction globale de photoréduction de CO₂ est un défi. Il a été montré que la déposition du photocatalyseur sur un support isolant (zéolithes, silice, monolithes,) possédant une grande surface spécifique est une bonne stratégie permettant de bien disperser les NPs du photocatalyseur, et d'améliorer l'adsorption des réactifs ainsi que le transfert de charge et de masse ⁴³.

Il existe trois architectures principales de systèmes pour la photoréduction de CO₂ (figure 1.11) : 1) La première consiste à **utiliser un SC adapté** à la photoréduction de CO₂ tels que le TiO₂, le CdS ⁴⁴, le CdSe ⁴⁵ qui peut être associé avec des NPs métalliques déposées à sa surface afin d'améliorer ses performances photocatalytiques, notamment du fait de la meilleure séparation de charges et des effets co-catalytiques (voir II-2-2 et III-4-2).

CHAPITRE 1

2) La deuxième consiste à **créer un système d'hétérojonctions de type II**, qui permet un transfert de charges rapide entre les deux SCs, limitant ainsi la recombinaison rapide des paires électrons/trous et améliorant la séparation des charges.

3) La troisième approche appelée **schéma en Z**³⁴, détaillée dans la partie III.4.1, consiste à combiner 2 SCs, l'un (SCI) possédant une BC haute et chargé de réduire, l'autre (SCII) possédant une BV très basse et chargé d'oxyder.

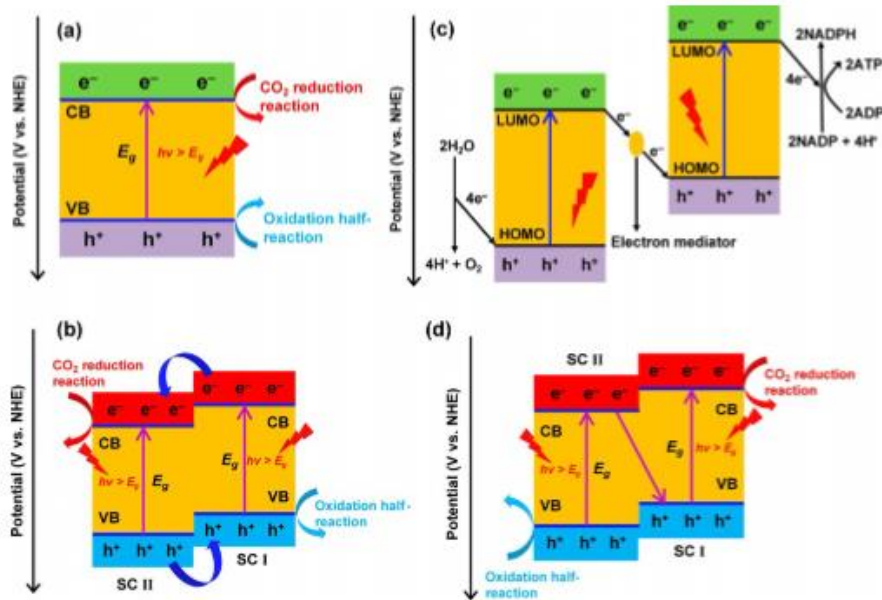


Figure 1.11 : Schéma montrant la photo-réduction du CO₂ avec (a) un seul SC (b) une hétérojonction de type II de deux SCs, (c) en photosynthèse naturelle et (d) un schéma en Z avec deux SCs³⁴.

La figure 1.12 montre une série de SCs utilisés pour les systèmes à schéma en Z avec leurs structures de bandes. Ceux qui sont à gauche sont chargés d'oxydation et ceux à droite sont chargés de réduction.

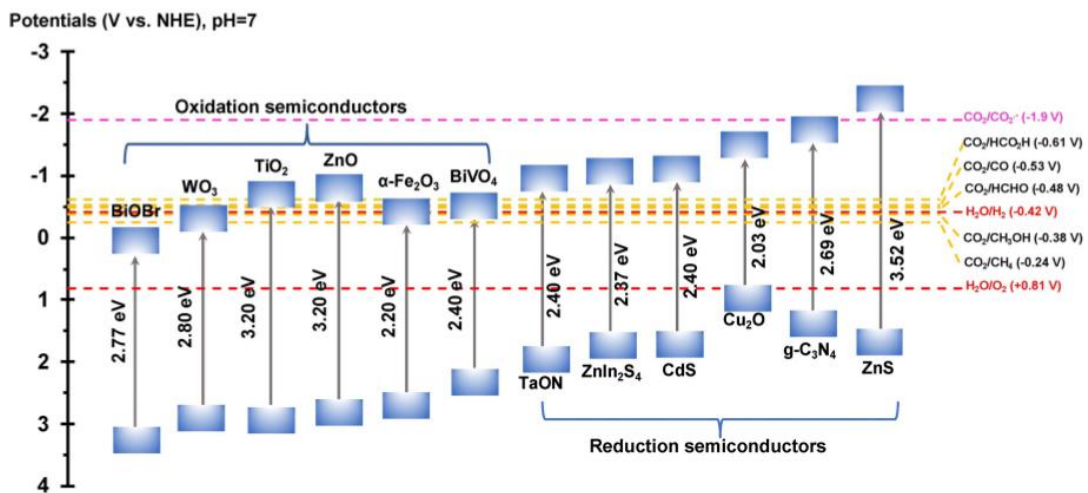


Figure 1.12 : Positions des bandes de valence et de conduction d'une série de SC utilisés dans les systèmes à schéma en Z par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction d'H₂O et de CO₂ à pH=7³⁴.

Le système à schéma en Z possède une bonne stabilité, des fortes capacités redox, une meilleure utilisation de la lumière et une excellente séparation des charges.

III. Le dioxyde de titane (TiO₂)

III.1 Généralités

Le dioxyde de titane a été découvert pour la première fois par William Gregor en 1791 en analysant le minerai d'ilménite de formule Fe^{II}TiO₃ ⁴⁶. Il est connu sous le nom d'oxyde de titane (IV), de pigment blanc 6 dans les peintures et de E171 dans les colorants alimentaires. Le titane est le 4^{ème} métal et le 9^{ème} élément le plus abondant sur Terre. Le terme "photocatalyseur" a été attribué au TiO₂ en 1956 par Mashio et *al* du fait de l'auto-oxydation des solvants organiques et la formation de H₂O₂ sous irradiation UV dans des conditions ambiantes ⁴⁷. La photolyse de l'eau (décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène) a été démontrée en 1969 grâce aux célèbres travaux de Fujishima sur la décomposition photoélectrochimique de l'eau à l'aide d'une électrode de TiO₂ ²². Actuellement, plus de 10 000 articles sont publiés chaque année sur le TiO₂ de par son coût modéré, sa stabilité chimique, sa forte résistance mécanique, sa biocompatibilité et son large domaine d'utilisation dans la photocatalyse hétérogène, la photohydrophobicité, les cellules photovoltaïques (ou cellule de Gratzel), la dépollution de l'eau et de l'air ⁴⁶, la détection d'explosifs et dans les revêtements biomédicaux.

III.2 Propriétés de TiO₂

Le TiO₂ se présente dans la nature sous forme de quatre polymorphes : l'anatase, le rutile, la brookite et le TiO₂ β (Figure 1.13). L'unité de base de la structure cristalline de TiO₂ est une brique octaédrique ayant pour formule (TiO₆)²⁻, constituée d'un atome de titane centré, entouré par six atomes d'oxygène. La principale différence entre les phases cristallines de TiO₂ repose sur le mode d'assemblage du motif octaédrique. Dans la structure anatase (Tétragonale, groupe d'espace I4₁/amd) les octaèdres sont reliés entre eux par les arrêtes. Dans la structure rutile (tétragonale, groupe d'espace P4₂/mnm), l'enchaînement des octaèdres se fait par les sommets. Les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact et déformé. Au contraire, dans le cas de l'anatase, ils forment un empilement cubique compact et déformé. La brookite (orthorombique, groupe d'espace Pbca) possède une structure plus complexe dans laquelle les sommets et les arrêtes de l'unité octaédrique sont partagés. La longueur de la liaison Ti-O est de 1,93 Å dans le cas de l'anatase, 1,97 Å dans le cas du rutile et de 1,87 Å dans le cas de la brookite ^{46,48}.

Le $\text{TiO}_2 \beta$ (monoclinique, groupe d'espace $C2/m$) est un polymorphe métastable ayant une densité plus faible que celle de l'anatase. Il peut être synthétisé par voie sol-gel ou hydrothermale.

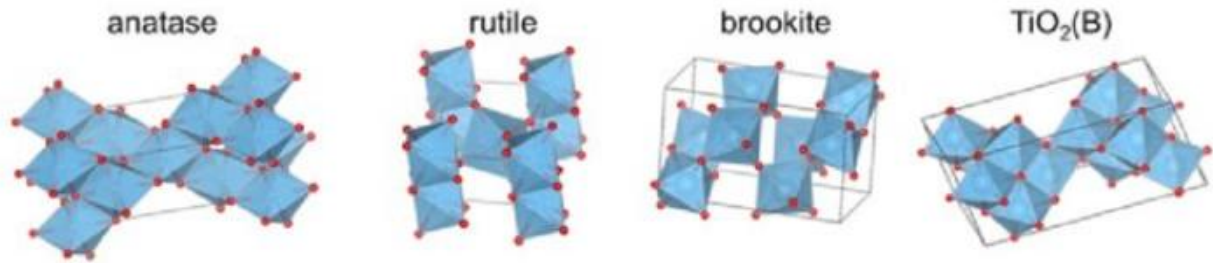


Figure 1.13: Principales structures cristallines du TiO_2 ⁴⁹.

Généralement, la phase rutile est la phase la plus stable à la plupart des températures et pour des pressions allant jusqu'à 60 kbar mais au-delà de cette pression, elle se transforme en TiO_2 (II) de structure PbO_2 . Les phases métastables anatase et brookite peuvent se transformer d'une manière irréversible en rutile, structure thermodynamiquement plus stable, par calcination au-delà de 650°C. Cependant, il a été montré que la stabilité des phases cristallines dépend nécessairement de la taille de particules. L'anatase est la phase la plus stable pour une taille de particules inférieure à 15 nm. Le rutile est la plus stable pour les particules de taille supérieure à 35 nm. Cependant, entre 15 et 35 nm, les deux phases rutile et brookite ont la même stabilité. Le TiO_2 est un SC de type n possédant un large band gap de 3,2 eV, 3,02 eV et 2,96 eV pour l'anatase, le rutile et la brookite respectivement⁵⁰. Généralement, en photocatalyse, l'anatase et le rutile sont les deux phases de TiO_2 les plus actives

III.3 Synthèse du TiO_2

Il existe plusieurs méthodes physiques (comme la pulvérisation cathodique (Sputtering), l'évaporation thermique, l'évaporation par un faisceau d'électrons (e-beam évaporation), la technique de Sputtering avec un courant direct (CD) ou par radio fréquences (RF), l'implantation d'ions, l'épitaxie par jet moléculaire, etc ...) et chimiques (comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la microémulsion, les méthodes électrochimiques, les méthodes hydrothermales et solvothermales, le procédé sol-gel, etc) pour la synthèse du TiO_2 ⁵¹. Parmi toutes ces méthodes, nous nous sommes focalisés dans ce travail de thèse sur la synthèse du TiO_2 par voie sol-gel et l'utilisation du TiO_2 UV 100 commercial (Hombikat) comme matériau de référence.

Méthode sol-gel

La méthode par voie sol-gel est un procédé de chimie douce (réalisée à pression atmosphérique et à température ambiante) utilisé dans la synthèse des céramiques, des oxydes, des nitrures, des carbures, et des composés hybrides organiques-inorganiques. Ce procédé sol-gel (Figure 1.14) se déroule en deux étapes principales : la première consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (un alcoxyde $Ti(OR)_4$ avec R qui est un radical alkyle de type méthyle, éthyle, isopropyle, tetra-butyle) en présence ou non de catalyseurs acides tels que HCl ou basiques comme NH_4OH ou NaOH. Cette réaction est suivie d'une étape de condensation des espèces hydrolysées $Ti(OH)_4$ en chaînes $Ti-O-Ti$ enclenchant le processus de nucléation-croissance qui conduit à la formation d'une solution colloïdale (le sol) qui, après évaporation du solvant, se transforme en un gel. Le gel obtenu présente une structure amorphe et nécessite donc une étape de calcination pour cristalliser le TiO_2 .

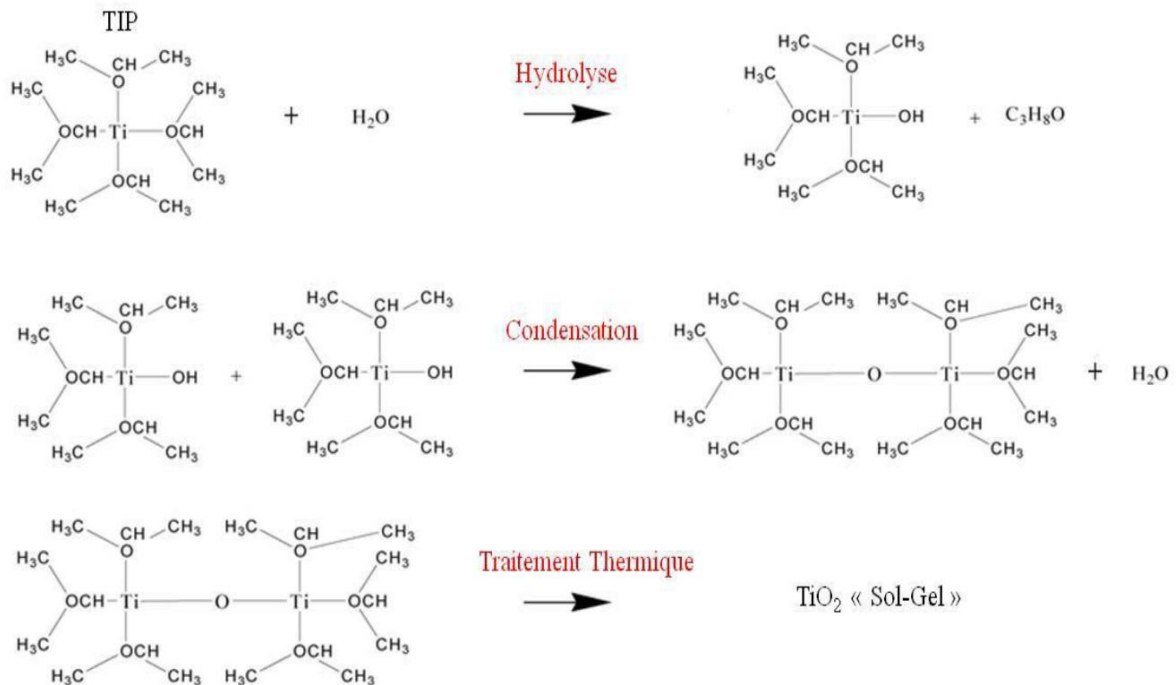


Figure 1.14 : Mécanisme réactionnel de formation du TiO_2 via le procédé sol – gel ²⁴.

Ce procédé permet de contrôler la taille, la cristallinité, la surface spécifique ainsi que la morphologie des particules de TiO_2 en ajustant certains paramètres de synthèse. Venkatachalam et al ont montré qu'en jouant sur l'agent d'hydrolyse, différents rapports anatase/rutile du TiO_2 cristallin ont été obtenus ⁵². Li et al ont étudié l'impact des conditions de synthèse (concentration du précurseur, le pH, la durée et la température de calcination) sur l'activité photocatalytique du TiO_2 ⁵³. Addamo et al ont réussi à synthétiser des films minces de TiO_2 par un procédé sol-gel montrant une bonne dégradation photocatalytique du 2-propanol sous irradiation UV ⁵⁴.

III.4 Modifications du TiO₂

La recombinaison rapide des charges photogénérées (e^-/h^+) dans le volume et à la surface du TiO₂ ainsi que son domaine d'absorption faible (absorption dans l'UV seulement) limite ses capacités sous irradiation solaire. De nombreuses stratégies ont été développées dans la littérature afin de surmonter ces limitations et d'améliorer l'efficacité du TiO₂ en photocatalyse. Parmi celles-ci on peut citer : la modification de la taille et de la forme du TiO₂, la création d'hétérojonctions avec d'autres SC, la jonction avec des nanoparticules métalliques, la modification de la gamme d'absorption du TiO₂ par dopage cationique, anionique ou co-dopage.

III.4.1 Création d'hétérojonctions avec d'autres SC

La création d'hétérojonctions consiste à mettre en contact intime deux SCs de valeurs et positions de bandes de conduction et de valence différentes, afin de former une interface entre les deux matériaux. En fonction de l'énergie du band gap et des positions de la BV et de la BC de chaque SC, l'hétérojonction formée peut être classée en trois types différents illustrés dans la figure 1.15.

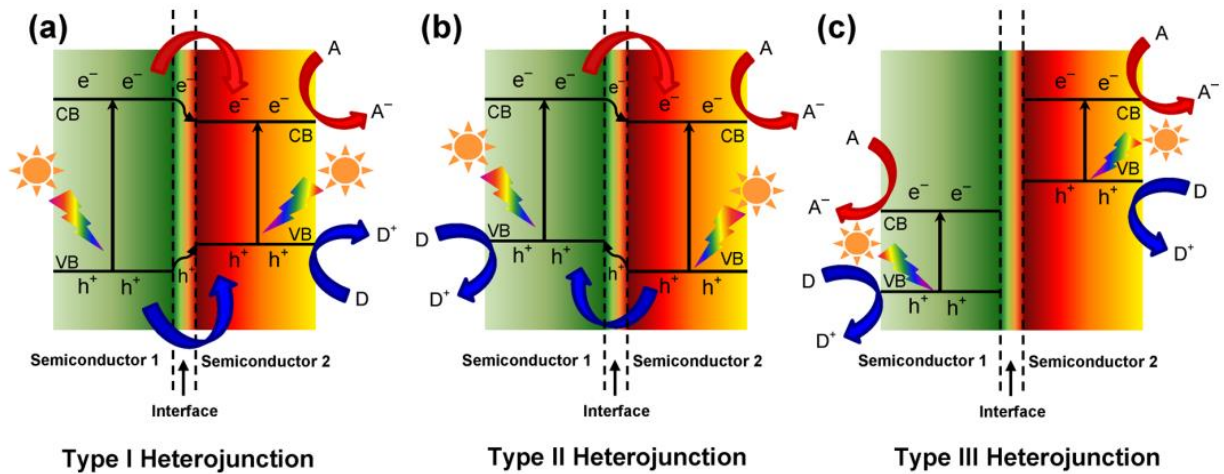


Figure 1.15 : Schéma montrant les diagrammes de bandes des trois différents types d'hétérojonctions dans un nanocomposite hybride sous illumination : a) Type I, b) Type II, c) Type III. A et D représentent l'accepteur et le donneur d'électrons respectivement⁵⁵.

Dans le cas de l'hétérojonction de type I, la BV du SC1 est inférieure à celle du SC2, et la BC du SC1 est supérieure à celle du SC2. Etant donné que les électrons et les trous gagnent de l'énergie en se déplaçant respectivement vers les niveaux d'énergie plus basse et plus élevée, les électrons photo-excités peuvent migrer de la BC du SC1 vers la BC du SC2 et les trous peuvent être transférés de la BV du SC1 vers la BV du SC2. Ainsi, les charges photogénérées vont s'accumuler dans un seul SC (SC2), ce qui réduit l'efficacité des réactions redox et n'apporte aucune amélioration à la séparation des porteurs de charge.

Une hétérojonction de type II fournit les positions de bandes optimales pour une meilleure séparation spatiale des porteurs de charge, conduisant à une diminution de recombinaison des charges et à une activité photocatalytique améliorée. Les électrons vont migrer de la BC la plus énergétique du SC1 vers la BC la moins énergétique du SC2 et inversement les trous vont migrer de la BV la moins énergétique du SC2 vers la BV la plus énergétique du SC1. Dans ce cas, les réactions d'oxydation et de réduction s'effectuent sur deux SCs différents.

Enfin, dans le cas de l'hétérojonction de type III, il n'y a pas transfert de charges entre les deux SC sous illumination en raison de l'absence de recouvrement entre les potentiels énergétiques de bandes des SC. L'hétérojonction de type II entre le TiO₂ et d'autres SC à faible gap possédant une BC plus négative et une BV moins positive que la BC et la BV du TiO₂ respectivement, comme le **g-C₃N₄**, permet d'élargir la gamme d'absorption du composite vers la région de la lumière visible et d'inhiber la recombinaison des charges. Les performances photocatalytiques de certains composites g-C₃N₄/TiO₂ ont été évaluées en photo-production d'hydrogène par Water Splitting. Ils ont montré une excellente production de H₂ sous irradiation visible ⁵⁶. Cependant, la séparation des charges dans une hétérojonction de type II est favorisée en sacrifiant les porteurs de charges photogénérées ayant des fortes capacités d'oxydation et de réduction. Par conséquent, et en s'inspirant de la photosynthèse naturelle, un 4ème type d'hétérostructures appelées **schéma en Z** a suscité un intérêt considérable chez les chercheurs parce qu'elle possède un fort pouvoir redox, tout en induisant une bonne séparation des charges. Dans cette configuration, les électrons photo-excités dans le SC avec un potentiel de BC inférieur se combineront avec les trous photo-induits dans le SC avec un potentiel de BV plus élevé. Ainsi, les électrons et les trous ayant une capacité redox plus forte restent sur les deux SC pour réagir.

Dans ce dernier type d'hétérojonction, des donneurs et des accepteurs d'électrons peuvent parfois être utilisés pour effectuer la médiation d'électrons entre les SC. Les travaux de Marchal ont récemment montré qu'une hétérojonction efficace entre g-C₃N₄ et TiO₂ pouvait être créée par polycondensation des précurseurs du g-C₃N₄ imprégnés sur des nanocristallites de TiO₂ préformés. Cette méthode de synthèse engendre des films de g-C₃N₄ en forte interaction avec TiO₂ qui contribuent, après dépôt des NPs Au, à des photocatalyseurs Au/g-C₃N₄/TiO₂ très efficaces pour la production d'hydrogène par photodissociation d'eau sous lumière solaire ⁵⁷. Wang et *al* ont synthétisé des composites Au/TiO₂/g-C₃N₄ avec une hétérostructure à schéma en Z qui ont montré une excellente photo-réduction du CO₂ en CH₄ (37 μmol/h/g) sous irradiation visible ⁵⁸. Les performances photocatalytiques des composites g-C₃N₄/TiO₂ ont également été évaluées en photo-production d'hydrogène par Water Splitting. Ils ont montré une excellente production de H₂ sous irradiation visible.

Le couplage de BCN (nitrure de bore dopé au carbone avec un gap de 2,72 eV) **avec du TiO₂** (3,21 eV) dans un schéma en Z est une bonne stratégie pour améliorer les performances photocatalytiques par la séparation efficace des paires électron/trou photo-générées en raison du potentiel de la BC du BCN qui est plus négatif et du potentiel de la BV du TiO₂ qui est plus positif. Xing et *al* ont synthétisé des photocatalyseurs BCN/TiO₂ pour la production

d'hydrogène sous irradiation visible. L'hétérojonction BCN/TiO₂ avec schéma en Z a montré une forte capacité d'absorption de lumière visible, des porteurs de charge à longue durée de vie et une bonne activité photocatalytique pour la production d'hydrogène sous lumière visible⁵⁹.

III.4.2 Dépôt de nanoparticules métalliques

Le dépôt de nanoparticules métalliques (NPs M) à la surface d'un photocatalyseur est une bonne stratégie permettant d'améliorer la séparation des charges photo-générées. Lors du contact intime des NPs M avec un SC, il se crée une jonction M/SC. Le type d'interaction entre la nanoparticule métallique et le SC dépend de la valeur de leur travail de sortie W . Le travail de sortie est défini comme étant la différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_F et le niveau du vide. Il représente également l'énergie minimale nécessaire pour transférer un électron du solide à un point dans le vide.

Considérons le cas d'une jonction M/SC-type n, trois possibilités peuvent se produire (Figure 1.16) :

Si $W_{SC} = W_M$, les énergies de Fermi du SC ($E_{F, SC}$) et du métal ($E_{F, M}$) sont alignées avant le contact. Cependant, après la mise en contact, il n'y a pas de transfert de porteurs de charge.

Si $W_{SC} > W_M$, on parle d'un contact ohmique. Lors du contact, les électrons du métal à l'interface sont plus énergétiques que ceux du SC. Par conséquent, les électrons sont transférés du métal vers le SC, jusqu'à alignement des niveaux de Fermi ($E_{F, SC} = E_{F, M}$).

Si $W_{SC} < W_M$ (cas du Pt, Pd, Ag et Au), on parle de la **jonction de Schottky**. Lors du contact, les électrons du SC à l'interface sont plus énergétiques que ceux du métal, d'où leur transfert du SC vers le métal jusqu'à alignement des niveaux de Fermi. Dans ce troisième cas, les NPs M peuvent agir comme des **trappes à électrons**, améliorant ainsi la séparation des charges photogénérées dans le SC. De plus, les NPs peuvent également fournir des sites actifs pour catalyser des réactions de réduction (par exemple réduire les protons H⁺ en H₂), on parle alors d'effet **co-catalytique**.

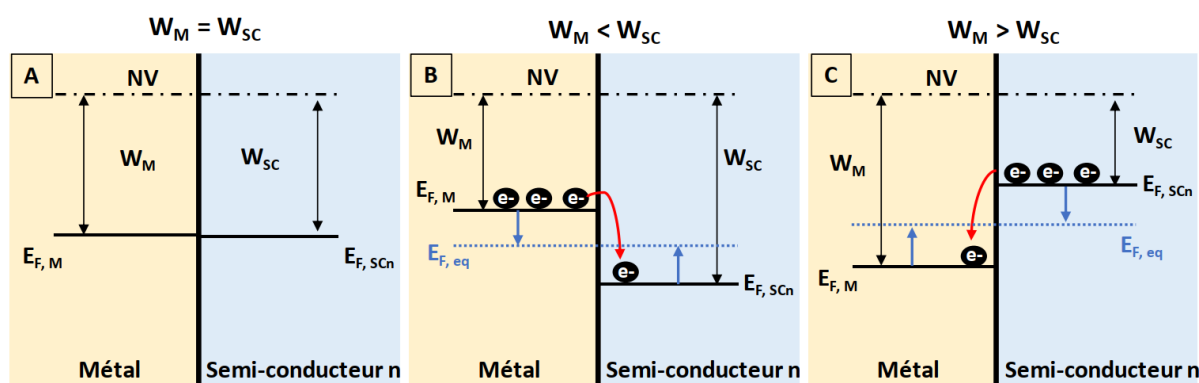


Figure 1.16: Schéma montrant les trois phénomènes possibles lors de la mise en contact Métal/Semi-conducteur pour $W_M = W_{SC}$ (A), $W_M < W_{SC}$ (B), $W_M > W_{SC}$ (C) ³³.

Après le contact, l'équilibre atteint entre l'énergie de Fermi du SC et celle du métal induit la formation d'une zone de charge d'espace ou zone de déplétion caractérisée par un excès de charges positives du côté SC de l'interface. La différence de concentration des porteurs de charge libre entre le volume et la surface du SC induit une courbure des bandes de conduction et de valence du SC au niveau de cette zone. Cependant, la mise en équilibre du système ne permet pas un transfert de charges à travers la barrière de Schottky en raison de la faible concentration en porteurs de charge libres dans le SC.

Sous illumination, le SC est irradié et par conséquent la concentration des porteurs de charge dans le SC augmente, ce qui modifie l'équilibre et permet un transfert d'électrons à travers la barrière de Schottky vers le métal. Un champ électrique est créé dans la zone de déplétion (barrière de Schottky) permettant de mieux séparer les charges photo-générées ⁶⁰.

Afin que les NPs métalliques puissent servir de **co-catalyseurs** et de **trappes à électrons**, l'électron photogénéré dans le volume du TiO_2 doit migrer vers sa surface pour être transféré à la nanoparticule métallique. Au contraire, si l'électron photogénéré à la surface du TiO_2 se recombine facilement avec un trou, cela qui diminue l'activité globale. L'accumulation des électrons à la surface du TiO_2 dépend de leur vitesse de réaction. Plus cette dernière est lente, plus la recombinaison en surface est importante. Cependant, la présence des NPs M à la surface du SC accélèrent les réactions de consommation d'électrons, ce qui limite la recombinaison en surface.

Il existe une troisième fonction des NPs, la **création des plasmons de surface** ⁶¹, qui sera détaillée dans la partie VII. Le plasmon de surface est défini comme une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal. Lorsque les NPs M sont déposées sur du TiO_2 , elles peuvent servir d'antennes pour collecter la lumière et améliorer son absorption.

Au cours des dernières années, beaucoup d'études sur la production d'hydrogène par "Water splitting" ont été menées en utilisant des NPs de Pt et d'Or comme co-catalyseurs. Il a été montré que la production d'hydrogène du matériau Pt/ TiO_2 (300,6 $\mu\text{mol/h/g}$) obtenue sous irradiation UV-Vis est plus importante que celle obtenue par le photocatalyseur Au/ TiO_2 (57,0 $\mu\text{mol/h/g}$). Ceci peut être dû au travail de sortie du Pt qui est supérieur à celui de l'Or et à la barrière de Schottky à l'interface Pt/SC qui est plus grande que celle de l'interface

Au/SC, qui induit une meilleure séparation des charges ⁶². Dans une autre étude réalisée sur des composites Ag/TiO₂, le rendement en hydrogène obtenu sous irradiation UV-Vis (8,1 μmol/h/g) était supérieur à celui obtenu soit sous irradiation UV (4,2 μmol/cm²) soit sous irradiation visible (3,9 μmol/cm²). Cette amélioration de l'efficacité sous irradiation UV-Vis est attribué à une synergie entre la formation de la barrière de Schottky et la résonance plasmonique de surface ⁶³.

III.4.3 Dopage du TiO₂

Le dopage chimique consiste à introduire des éléments métalliques (dopage cationique) ou non métalliques (dopage anionique) ou les deux à la fois (co-dopage) dans le réseau du TiO₂, afin d'insérer leurs orbitales atomiques plus ou moins partiellement dans la bande interdite de TiO₂ pour réduire son gap et favoriser son absorption dans le visible.

Dans le cas du **dopage cationique**, des ions Ti⁴⁺ sont partiellement remplacés par des cations métalliques appartenant à la famille des métaux de transition (Fe, Cu, V, W, Ni, Cr, Mn, Sn,...). Ces éléments sont utilisés du fait de leurs orbitales 3d partiellement remplies, ce qui favorise un transfert des électrons de leur niveau 3d vers la BC du TiO₂.

Le dopage anionique consiste à remplacer partiellement les ions O²⁻ par des éléments non métalliques comme C, B, N, F, P et S. Il a été rapporté que la substitution de l'oxygène par le carbone dans le réseau de TiO₂ introduit un nouvel état d'énergie C 2p au-dessus de la BV de TiO₂ (O 2p), ce qui favorise l'absorption du TiO₂ dans le visible et améliore ses propriétés photocatalytiques ⁶⁴.

Le co-dopage consiste à insérer des anions et des cations dans la structure du TiO₂ ce qui permet de créer de nouvelles orbitales hybrides résultant de la fusion des orbitales p de l'anion et des orbitales du cation. Ranjith et al ont attribué l'excellente activité photocatalytique de nanofibres de TiO₂ co-dopées au sodium et au soufre pour la dégradation du RhB sous la lumière visible au rétrécissement de la bande interdite après le co-dopage ⁶⁵.

IV. Nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄)

IV.1 Généralités

Le dérivé polymérique de nitrure de carbone a été synthétisé pour la première fois par Berzelius et nommée "melon" en 1834 par Liebig en raison de sa couleur jaunâtre ⁶⁶. Le melon est un polymère linéaire constitué de monomères de tri-s-triazines qui sont connectés par des azotes secondaires. En 1922, Franklin a officiellement proposé le concept de nitrure de carbone. Il a synthétisé un composé amorphe par thermolyse du thiocyanate de mercure

et a suggéré que le C_3N_4 est le produit final de polymérisation obtenu lors de la déamination des acides amino-carboxyliques. Il a proposé la 2,5,8 triamino-tri-s-triazine comme structure de base, mais les résultats manquaient de preuves de caractérisations solides. En 1937, Pauling et Sturdivant ont suggéré pour la première fois l'unité tri-s-triazine (heptazine) comme motif structurel de base des dérivés polymériques en s'appuyant sur des analyses par diffraction des rayons X. Quelques années plus tard, Lucas et Redeman ont démontré qu'il existe une ressemblance formelle entre le melon et le graphite et que le melon n'a pas une seule structure mais qu'il est plutôt un mélange de polymères de différentes tailles et architectures. En 1996, Teter et Hemley ont mené une étude théorique et ont suggéré également la structure triazine pour le $g-C_3N_4$. En 1985, des prédictions théoriques tirées des travaux de Liu et Cohen considéraient le nitrure de carbone IV ($\beta-C_3N_4$: hybridation sp^3) comme ultra-dur, encore plus dur que le diamant. Depuis, de nombreux travaux ont été focalisés sur la synthèse de $g-C_3N_4$. La première utilisation de $g-C_3N_4$ en tant que catalyseur a eu lieu en 2006 lorsque des réactions de Friedel-Crafts ont été catalysées par le $g-C_3N_4$. En 2009, Wang et *al* ont montré que le $g-C_3N_4$ pouvait être utilisé comme photocatalyseur pour la production d'hydrogène sous illumination visible⁶⁷.

IV.2 Propriétés

Le nitrure de carbone possède sept polymorphes, telles que $\alpha-C_3N_4$, $\beta-C_3N_4$, C_3N_4 cubique, C_3N_4 pseudocubique, g-h-triazine, g-h-heptazine et g-o-triazine, avec des bandes gap de 5,49 eV; 4,85 eV; 4,30 eV; 4,13 eV; 2,97 eV; 2,88 eV et 0,93 eV, respectivement. Comme mentionné ci-dessus, les deux phases cristallines g-h-triazine et g-h-heptazine ($g-C_3N_4$), possédant les gaps les plus petits, sont capables d'absorber la lumière visible, ce qui favorise ainsi leurs applications en photocatalyse. Le $g-C_3N_4$ est la phase cristalline la plus stable parmi les allotropes du nitrure de carbone. C'est un polymère Π -conjugué avec une structure lamellaire 2D analogue à celle du graphène. Les unités constructives de base dans une couche de $g-C_3N_4$ sont les unités s-triazine (constituées d'un cycle aromatique de C_3N_3 avec des électrons Π -conjugés) ou tri-s-triazine/heptazine (constituées de 3 cycles aromatiques de C_6N_7) reliées entre-elles dans le plan par des groupements amines tertiaires (Figure 1.17). Cependant, le $g-C_3N_4$ à base de tri-s-triazine est plus favorable énergétiquement que celui à base de triazine. Pour cela, l'unité tri-s-triazine est la plus largement acceptée comme unité de base de $g-C_3N_4$ ⁶⁸.

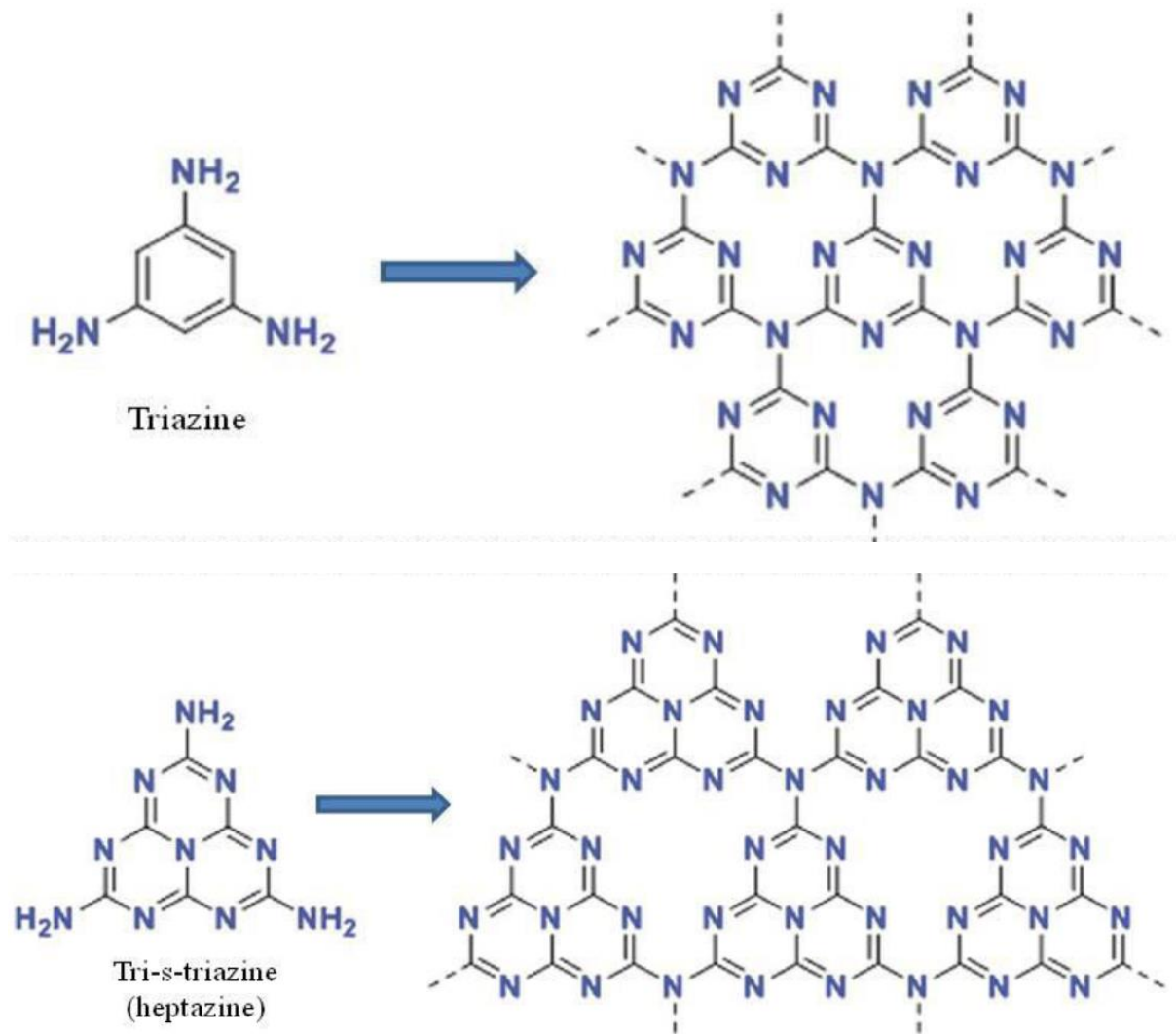


Figure 1.17 : Représentations des différentes unités constituantes du g-C₃N₄⁶⁹.

Les interactions entre les feuillets de g-C₃N₄ sont des interactions faibles de type van der Waals. La richesse de la surface du g-C₃N₄ en propriétés électroniques, en fonctions basiques, en groupements amines et en liaisons hydrogène le rend attractif en catalyse, en photocatalyse et pour beaucoup d'autres applications⁶⁸.

Stabilités thermique et chimique : A l'opposé des matériaux polymères présentant une faible stabilité thermique et qui sont facilement oxydés, le nitrure de carbone graphitique possède une stabilité jusqu'à 600°C quelle que soit l'atmosphère utilisée (air, N₂ ou O₂). Au-delà de cette température, il se décompose en espèces chimiques comme CNH, NH₃ et C₂N₂ sans aucune trace d'oxyde, ce qui montre son inertie chimique vis-à-vis de l'oxygène moléculaire.

Le g-C₃N₄ présente également une stabilité chimique importante dans de nombreux solvants comme l'eau, les acides, les bases, les alcools, le toluène, l'éther diéthylique et le THF⁶⁶. Même le traitement à l'acide concentré à température ambiante du g-C₃N₄ assure une bonne dispersion de ses nanofeuillets sans détruire sa structure⁷⁰.

Propriétés optiques : La réponse optique du g-C₃N₄ dans le visible provient de la transition électronique de la BV occupée par les orbitales N 2p vers la BC peuplée par les orbitales C 2p. La position énergétique de la BC du g-C₃N₄ est très favorable par rapport au couple redox H⁺/H₂, favorisant ainsi la production d'H₂ sous lumière visible. De plus, le g-C₃N₄ s'avère être un SC efficace en photo-réduction du CO₂ par l'eau sous irradiation visible en raison des positions adéquates de sa BV et de sa BC par rapport aux potentiels redox de l'oxydation de l'eau (O₂/H₂O) et de réduction de CO₂ (CO₂/CH₄), respectivement.

Propriétés catalytiques et photocatalytiques : Le g-C₃N₄ est largement utilisé en catalyse hétérogène comme catalyseur non métallique pour la décomposition de NO, comme matériau de référence pour la différenciation des sites d'activation de l'oxygène dans les réactions d'oxydation sur des catalyseurs supportés et comme support idéal pour préparer des nanoparticules métalliques avec une taille contrôlée et stables ⁷¹.

Le choix du support pour la synthèse et le dépôt des nanoparticules métalliques (NPs M) est primordial en photocatalyse. Ce dernier doit avoir une forte affinité avec les NPs M pour empêcher leur déplacement et leur agglomération pendant la synthèse. En raison des sites basiques de surface et de sa stabilité thermique jusqu'à 600°C même sous air, le g-C₃N₄ est un bon support pour les NPs M ⁷². De plus, la dispersion des NPs M nécessite l'utilisation d'un support avec une grande surface spécifique. Dans ce contexte, des chercheurs ont préparé un film de g-C₃N₄ sur matériau à grande surface afin d'améliorer la surface spécifique du g-C₃N₄. Le film a conservé ses propriétés intrinsèques même après dépôt sur un support, car le g-C₃N₄ ne réagit pas avec les supports inertes. Ainsi, les NPs M ont interagi avec le g-C₃N₄ et non pas avec le support tout en restant stables sur les sites d'adsorption du g-C₃N₄ ⁷³. En plus d'être supporté sur un matériau à grande surface (comme le BN poreux par exemple), le g-C₃N₄ lui-même peut être utilisé pour supporter les NPs M, s'il est synthétisé avec une structure poreuse. Li et al ont réussi à préparer des NPs de Pt, d'Or et de Pd avec une petite taille, inférieure à 2 nm, supportées sur du g-C₃N₄ mésoporeux pour la production d'hydrogène et la réduction du nitrophénol, ce qui montre la grande capacité du g-C₃N₄ à disperser et à stabiliser les NPs métalliques à sa surface ⁷⁴. Bien que le g-C₃N₄ soit très utilisé pour la production d'hydrogène, son application pour la photoréduction du CO₂ reste encore limitée. Ceci revient, d'une part, à la complexité du processus de photoréduction du CO₂ du fait qu'il nécessite plus d'électrons et, d'autre part, à des limitations liées au matériau g-C₃N₄ lui-même telles que la recombinaison relativement rapide entre les paires électrons – trous photogénérées, en plus de la faible adsorption du CO₂.

IV.3 Synthèse

Le g-C₃N₄ peut être synthétisé par plusieurs méthodes de synthèse telles que : le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur, la synthèse solvothermale, le procédé sol-gel, la polycondensation thermique et par micro-ondes ⁷⁵. Parmi toutes ces

méthodes, la **polycondensation thermique** est la plus utilisée en raison de sa simplicité. Elle implique l'utilisation de précurseurs organiques azotés tels que la mélamine, l'urée, la thiourée, la cyanamide et la dicyandiamide (Figure 1.18).

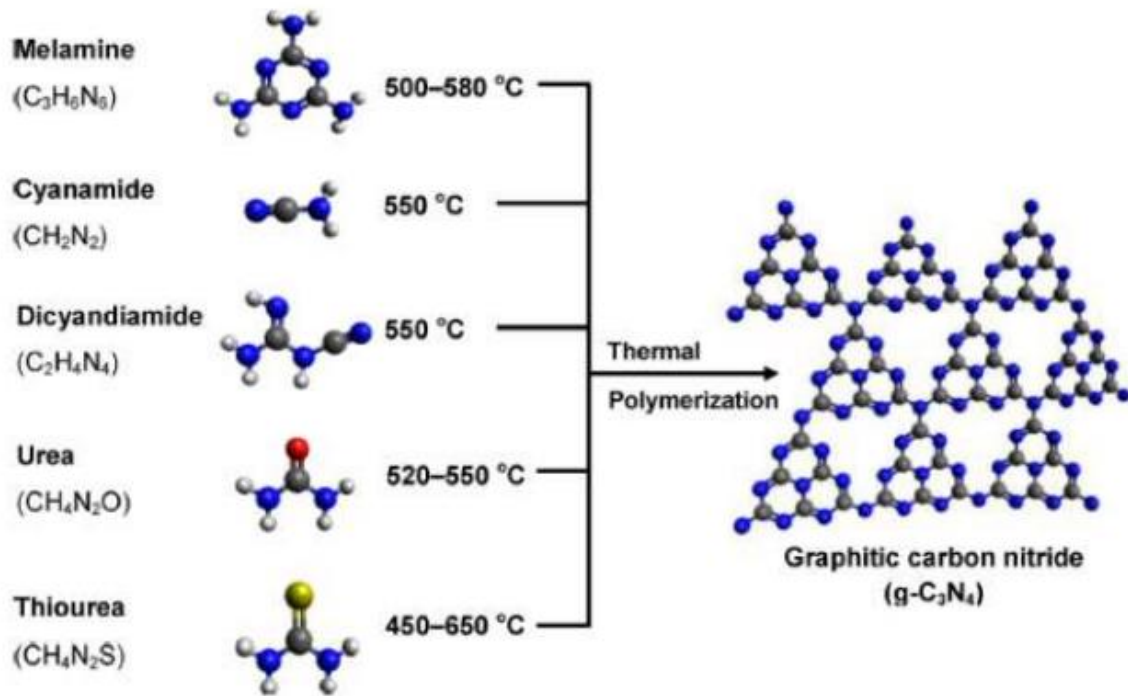


Figure 1.18 : Schéma montrant le procédé de synthèse du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par polycondensation thermique de plusieurs précurseurs azotés⁷⁶.

En général, la synthèse de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est divisée en deux étapes dépendantes de la température qui sont la **polyaddition** et la **polycondensation**. Les précurseurs polymérisent d'abord en mélamine (étape de polyaddition) qui se condensent par perte d'ammoniac (étape de polycondensation) pour former le polymère $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Les paramètres de polymérisation thermique, y compris la température de pyrolyse, la montée en température et la nature du précurseur ont un impact sur la structure du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ⁷⁷. Wang et *al* ⁷⁸ ont montré que les molécules de cyanamide se condensent en dicyandiamide puis en mélamine entre 200 et 250°C. Après 300°C, les espèces intermédiaires sont les mêmes pour former la structure finale du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ indépendamment du précurseur initial. La figure 1.19 montre un mécanisme détaillé de polycondensation thermique de la mélamine. On remarque que la pyrolyse de la mélamine conduit à l'auto-condensation entraînant la formation du melam et du melem à 320°C. Lorsque la température dépasse 390°C, les espèces intermédiaires "Melam" et "Melem" subissent une étape de désamination pour former la structure du melon. Lorsque la température atteint 520°C, les phases cristallines de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apparaissent et l'unité de base tri-s-triazine se forme. La structure du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ devient instable lorsque la température de pyrolyse dépasse 600°C et commence à se décomposer. Lorsque la température est supérieure à 700°C, le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est complètement décomposé en azote gazeux et en fragments cyano ⁷⁹.

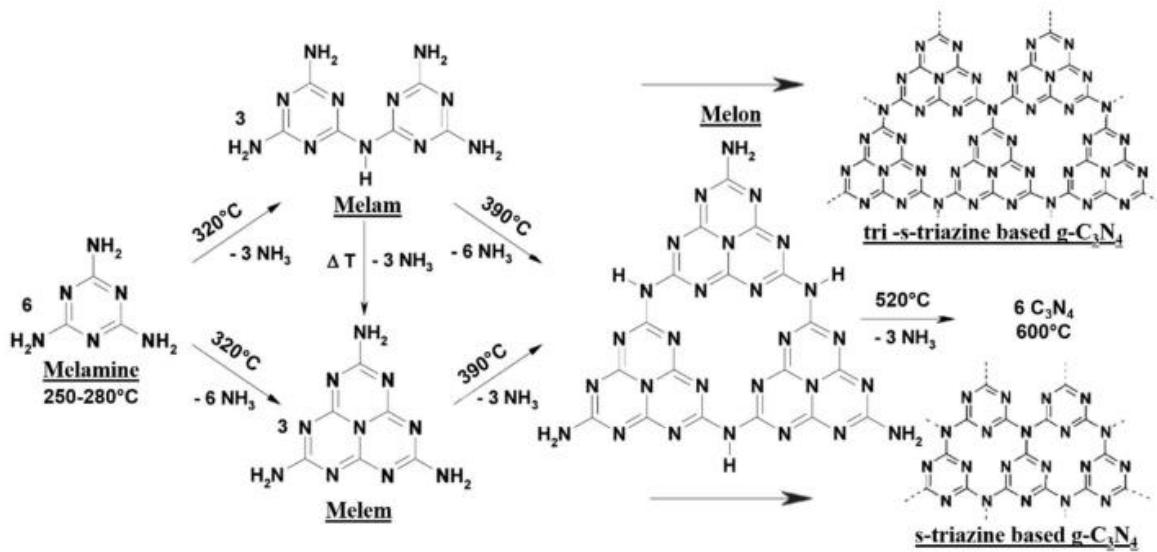


Figure 1.19 : Mécanisme réactionnel pour la formation du g-C₃N₄ à partir de la mélamine ⁷⁹.

Yan et *al* ont préparé du g-C₃N₄ à partir de la mélamine chauffée à différentes températures. Ils ont remarqué qu'en augmentant la température de 500°C à 580°C, le rapport C/N varie de 0,721 à 0,742 et le band gap diminue de 2,80 eV à 2,75 eV. En revanche, le rapport C/N de 0,75 (cas d'un g-C₃N₄ idéal) n'est jamais obtenu à cause des groupements amines NH/NH₂ présents dans la structure du g-C₃N₄ permettant une meilleure interaction entre les feuillets et une diminution de la mobilité des charges au sein d'un feuillet. Une autre étude a montré que l'augmentation de la température aboutit à un meilleur degré de polymérisation, accompagné d'une meilleure séparation de charges ⁸⁰.

Comme mentionné ci-dessus, plusieurs précurseurs pourraient être utilisés pour préparer le g-C₃N₄. Cependant, la nature du précurseur a un effet significatif sur le rendement, la surface spécifique, la morphologie, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques. Zhang et *al* ont montré que la mélamine permet l'obtention d'un g-C₃N₄ avec la stabilité thermique et le rendement les plus élevés, suivi par le dicyandiamide, la thiourée et l'urée. Cependant, le g-C₃N₄ synthétisé à partir de l'urée présente la meilleure activité photocatalytique suivi de la thiourée, du dicyandiamide et de la mélamine, probablement en raison d'une plus grande surface spécifique donc d'un plus grand nombre de sites actifs, d'un degré de polymérisation plus élevé, d'un transfert de charges amélioré et d'une meilleure délocalisation des électrons grâce à l'oxygène contenu dans l'urée ⁷⁷. Mao et *al* ont préparé du g-C₃N₄ par polycondensation thermique à 580°C pendant 3 h à partir de deux précurseurs différents : la mélamine et l'urée. Ils ont remarqué que le g-C₃N₄ dérivé de l'urée présente la meilleure activité de photoréduction du CO₂. Cette amélioration pourrait s'expliquer par la porosité importante du g-C₃N₄ dérivé de l'urée, provenant des gaz de NH₃ et de CO₂ qui sont générés au cours de la synthèse, puis se dégagent pour donner accès à la porosité du matériau ⁸¹.

Le prétraitement des précurseurs par une solution acide avant la polycondensation thermique est considéré comme une stratégie attrayante et simple pour améliorer les propriétés du g-C₃N₄. Yan et *al* présentent la synthèse du g-C₃N₄ à partir de la mélamine prétraitée par de l'acide sulfurique. Le g-C₃N₄ obtenu révèle une surface spécifique deux fois plus grande que celle du g-C₃N₄ synthétisé sans prétraitement des précurseurs ⁸². Ceci montre que le prétraitement des précurseurs conduit à un procédé de condensation différent dans lequel les précurseurs ne subliment pas. Gao et *al* ont montré qu'un prétraitement des précurseurs par de l'acide nitrique HNO₃ fournit un g-C₃N₄ très poreux, ce qui augmente le degré de condensation des feuillets et par conséquent améliore la séparation des charges ⁸³.

Le temps de réaction est un paramètre de synthèse important qui contrôle la surface spécifique et la porosité du g-C₃N₄. Une étude a été réalisée en chauffant l'urée à 550°C pendant différentes durées de réaction allant de 0 à 240 min et a abouti à des surfaces spécifiques allant de 31 à 288 m²/g. De plus, l'augmentation de la durée de synthèse aboutit à une diminution du nombre des feuillets. L'empilement des feuillets dans le g-C₃N₄ est dû aux liaisons hydrogène entre les unités "melon" et les groupes NH/NH₂. Par augmentation du temps de réaction, le nombre des groupes NH/NH₂ diminue, ce qui contribue à une diminution de l'empilement des feuillets. L'augmentation de la durée du traitement permet également une exfoliation du g-C₃N₄ augmentant ainsi sa surface spécifique ⁸⁴.

D'autres modifications du g-C₃N₄ ont été discutées dans la littérature, y compris l'exfoliation des feuillets, l'utilisation d'agents structurants "hard" ou "soft" template, et la fonctionnalisation chimique afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du g-C₃N₄ ainsi que son activité photocatalytique.

Influence de l'atmosphère réactionnelle :

La nature de l'atmosphère réactionnelle est l'un des paramètres de synthèse qui affecte la structure de g-C₃N₄. En fonction de l'atmosphère réactionnelle utilisée lors de la polycondensation thermique, des désordres structurels, des défauts ainsi que des lacunes en C et en N peuvent être introduits dans le réseau de g-C₃N₄. Les défauts structurels contrôlés sont intéressants en photocatalyse car ils augmentent le nombre de sites actifs au sein du g-C₃N₄, sans détruire sa structure. De même pour les lacunes en C et en N qui introduisent des niveaux d'énergie intermédiaires dans la structure électronique du matériau, améliorant ainsi sa réponse optique ⁸⁵.

Niu et *al* ont préparé un g-C₃N₄ déficient en azote de deux manières différentes : 1) En augmentant la température de polycondensation du dicyandiamide de 550 °C à 600 °C sous air statique. 2) En retraitant thermiquement le g-C₃N₄ sous hydrogène à différentes températures allant de 520 °C à 560 °C. Ils ont remarqué que le pourcentage de lacunes en N varie selon la température du traitement utilisée. Les atomes d'azote perdus laissent des électrons supplémentaires, qui sont redistribués aux atomes de carbone les plus proches en les réduisant en C³⁺ (réduction de C⁴⁺ en C³⁺). La présence de ces nouveaux états d'énergie

C^{3+} dans la bande interdite du $g-C_3N_4$ permet la réduction de son band gap et l'amélioration de ses propriétés optiques. De plus, la recombinaison radiative des charges photogénérées est largement réduite, ce qui améliore l'activité photocatalytique du $g-C_3N_4$ pour la photodégradation des polluants et la photo-production de H_2 à partir de l'eau ⁸⁶.

Yang et *al* ont synthétisé un $g-C_3N_4$ poreux avec une grande surface spécifique par "etching" sous ammoniac NH_3 . Durant ce processus, les molécules de NH_3 se décomposent en radicaux actifs (NH_2° et NH°). Ces radicaux attaquent plusieurs sites de réseaux ($N-(C)_3$, $C-N=C$ et $C=C$), entraînant une perte de carbone puis d'azote, formant ainsi une structure poreuse. Les pores créés améliorent la séparation des paires e^-/h^+ , conduisant ainsi à une meilleure activité photocatalytique ⁸⁷.

IV.4 Modifications du $g-C_3N_4$

IV.4.1 Ingénierie de band-gap par dopage

Malgré toutes les stratégies synthétiques pour augmenter la qualité du $g-C_3N_4$ (degré de polymérisation, surface spécifique, porosité) et y introduire des défauts favorables à la photocatalyse, les performances photocatalytiques du $g-C_3N_4$ en water splitting et en photo-réduction du CO_2 restent souvent limitées du fait de la faible efficacité de séparation des charges, de l'insuffisance de l'absorption de la lumière et de la recombinaison rapide des charges. De plus, le $g-C_3N_4$ présente une faible adsorption de CO_2 et une mauvaise utilisation des porteurs de charges photo-excités, en raison de sa déficience en sites de donneurs d'électrons et de sa structure électronique non optimisée. Les atomes d'azote présents dans la structure du $g-C_3N_4$ sont très souvent les sites actifs pour les réactions photocatalytiques. Cependant, le transfert des électrons localisés autour des atomes d'azote N aux atomes de C par excitation lumineuse est difficile en raison de la structure électronique localisée du $g-C_3N_4$. De plus, une fois les électrons excités par irradiation lumineuse, ils se recombinent rapidement avec les trous photogénérés ⁸⁸.

Afin d'ajuster sa structure électronique, le dopage du $g-C_3N_4$ par un hétéroatome semble être une stratégie prometteuse. Liu et *al* ont préparé **un $g-C_3N_4$ dopé au bore** par une simple polycondensation thermique en utilisant l'urée et l'acide borique comme précurseurs. Les atomes de B ont été dopés dans les cavités entre les unités tri-s-triazine adjacentes par coordination avec des atomes d'azote. En s'appuyant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ils ont démontré que le dopage au B permet une nouvelle voie d'excitation électronique de l'orbitale N ($2p_x, 2p_y$) à l'orbitale B ($2p_x, 2p_y$), ce qui améliore le transfert des charges. De plus, les atomes de B peuvent agir comme des sites actifs en améliorant l'adsorption de CO_2 à la surface du $g-C_3N_4$. Par conséquent, **le $g-C_3N_4$ dopé au B** a montré une production de CH_4 32 fois plus élevée que celle obtenue par le $g-C_3N_4$ non dopé ⁸⁹. Chen

et *al* ont obtenu une meilleure production d'hydrogène par water splitting sous irradiation UV-Vis et visible en utilisant un g-C₃N₄ dopé au bore synthétisé par un chauffage simple par micro-ondes. Il a été révélé d'après les spectres de photoluminescence, que les électrons et les trous photogénérés se séparent plus efficacement dans le cas du g-C₃N₄ dopé, présentant un gap plus petit et une meilleure absorption de la lumière ⁹⁰.

Le dopage au soufre peut être obtenu par traitement thermique sous H₂S, par polymérisation ou copolymérisation avec des précurseurs de soufre ou par sulfuration du g-C₃N₄. Yu et *al* ont préparé un g-C₃N₄ dopé au soufre par une simple polycondensation thermique de la thiourée. D'après la spectroscopie UV-Vis, le g-C₃N₄ dopé a montré un gap plus petit, ce qui a amélioré l'absorption de la lumière solaire et la génération des porteurs de charge. Le dopage au soufre introduit un niveau d'impuretés dans la bande interdite du g-C₃N₄, ce qui facilite le passage des électrons photoexcités de la BV au niveau d'impuretés ou du niveau d'impuretés à la BC. Par conséquent, le g-C₃N₄ dopé au soufre a montré un meilleur rendement en photo-réduction du CO₂ en CH₃OH comparé au g-C₃N₄ pur ⁹¹.

Les travaux de Tian et *al* présentent des nanotubes de **g-C₃N₄ dopés au phosphore**, synthétisés par polycondensation de la mélamine et d'hypophosphate de sodium monohydraté pour la photoréduction du CO₂ en CO. Ces nanotubes révèlent une surface spécifique supérieure à celle des nanofeuillets de g-C₃N₄. De plus, le dopage au phosphore a rétréci le gap et a entraîné un déplacement vers le bas des bandes de valence et de conduction. L'adsorption du CO₂ à la surface du g-C₃N₄ a été améliorée grâce aux groupes amino supplémentaires créés à la surface du g-C₃N₄ suite au dopage au phosphore, permettant ainsi une interaction acido-basique ⁹².

Cao et *al* ont préparé un **g-C₃N₄ dopé au C** en calcinant le dicyanamide et de petites quantités de diméthylformamide comme source de carbone. Le matériau résultant a montré une amélioration de l'absorption de la lumière visible et une bonne séparation des porteurs de charge photogénérés grâce à une meilleure délocalisation des électrons Π -conjugués ⁹³.

Le dopage du g-C₃N₄ peut également se réaliser à l'aide d'ions métalliques pouvant occuper soit les cavités, c'est-à-dire les pores triangulaires entre les unités triazines connectées (**dopage cave**) soit l'espacement interplanaire (**dopage intercouche**) ⁶⁸. Dong et *al* ont récemment démontré que les atomes de potassium pouvaient réaliser un dopage intercouche permettant de relier deux couches adjacentes dans le réseau de g-C₃N₄, ce qui conduit au rétrécissement de la bande interdite, à l'extension des systèmes Π -conjugués, à la diminution du potentiel énergétique de la BV du g-C₃N₄, à une meilleure absorption de la lumière, une meilleure séparation des charges et à une forte capacité d'oxydation ⁹⁴.

A l'avenir, **le co-dopage** de différents métaux et/ou non-métaux tels que Fe/P, S/Co/O, S/P, P/O, K/Na et C/Fe mériterait plus d'attention en raison de leurs effets synergiques positifs sur l'absorption de la lumière visible, la séparation des charges et les performances photocatalytiques ⁶⁸. Jiang et *al* ont montré que le g-C₃N₄ co-dopé au phosphore et au soufre, synthétisé par copolymérisation thermique d'hexachlorocyclotriphosphorène et de thiourée a été plus performant que le g-C₃N₄ pur et que le g-C₃N₄ monodopé pour la dégradation photocatalytique de la tétracycline et du méthyl orange sous irradiation visible.

Ceci revient à l'introduction de défauts structuraux dans le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par le co-dopage au phosphore et au soufre, qui ont servi de centres de piégeage des électrons photogénérés, inhibant ainsi la recombinaison de charges ⁹⁵.

IV.4.2 Jonction Métal/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Comme déjà mentionné dans le paragraphe III-4-2, la formation d'une jonction, appelée barrière de Schottky entre le métal et le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est possible si le travail de sortie du métal est supérieur à celui du $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Dans ce cas, les NPs métalliques peuvent conduire à une combinaison de leurs 3 fonctions principales : effet co-catalytique, effet de trappes à électrons et induction de phénomènes liés à la résonance plasmonique de surface des NPs métalliques. Un grand nombre d'études a montré que l'association des NPs métalliques avec le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ améliore ses performances photocatalytiques. Le platine est l'un des co-catalyseurs les plus utilisés dans la photo-réduction du CO_2 en raison de sa grande sélectivité pour la formation de méthane. Ong et *al* ont déposé des NPs de Pt sur du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par réduction chimique dans l'éthylène glycol. Le photocatalyseur 2 % Pt/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a montré le meilleur rendement en CH_4 dans la photo-réduction du CO_2 gazeux en présence de vapeur d'eau à température ambiante et à pression atmosphérique pendant 10 h d'irradiation sous lumière visible. En général, le Pt est connu par son aptitude à fournir des sites catalytiques thermiques qui favorisent l'adsorption des espèces adsorbés. De plus, le contact interfacial intime crée entre le Pt et le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ permet aux électrons photo-excités sur la BC de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (-3,08 eV vs. vacuum) de surmonter la barrière de Schottky et de se transférer vers le niveau de Fermi inférieur de Pt (-5,1 eV vs. vacuum), améliorant ainsi la séparation de paires électrons-trous. Par conséquent, l'adsorption améliorée du CO_2 , l'exaltation de la réponse optique du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ grâce aux NPs Pt, l'inhibition de la recombinaison de charges photogénérées, et la densité électronique enrichie sur les NPs Pt (agissant comme des co-catalyseurs) ont favorisé la réduction photocatalytique du CO_2 en CH_4 ⁹⁶.

Dans leurs travaux, Chen et *al* présentent un matériau Ag quantum dots/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ qui montre une bonne activité photocatalytique pour l'évolution d' H_2 sous irradiation visible grâce à des phénomènes de RPS (résonance plasmonique de surface) des NPs d'argent, multipliant ainsi le nombre de charges photogénérées dans le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (intensification du champ électrique proche à l'interface M/SC) et augmentant l'absorption de la lumière visible. De plus, les NPs d'Ag servent en tant qu'accepteurs des électrons photo-excités dans la BC du $g\text{-C}_3\text{N}_4$, améliorant ainsi la séparation et le transfert des charges photogénérées à travers la barrière de Schottky ⁹⁷. Des effets similaires ont été observés sur des catalyseurs Au/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ préparés par la méthode de dépôt-précipitation par Samanta et *al* pour la production d'hydrogène gazeux sous irradiation visible ⁹⁸.

Par ailleurs, des études ont montré que l'association de deux métaux conduit à une amélioration de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité, comparés aux métaux individuels. Xue et *al* ⁹⁹ ont récemment synthétisé des photocatalyseurs bimétalliques

Au/Pt/g-C₃N₄ pour la dégradation photocatalytique de l'antibiotique chlorhydrate de tétracycline sous irradiation visible. La meilleure activité photocatalytique obtenue est due (1) à une combinaison entre l'effet plasmonique des NPs d'au permettant d'élargir la gamme d'absorption dans le visible et d'injecter des électrons chauds photogénérés dans les NPs Au vers la BC du g-C₃N₄ et (2) à l'effet de trappes à électrons des NPs de Pt, qui permet le transfert d'électrons de la BC du g-C₃N₄ vers le platine (Figure 1.20). Les photocatalyseurs bimétalliques AuPt/g-C₃N₄ peuvent également être utilisés en "Water splitting".

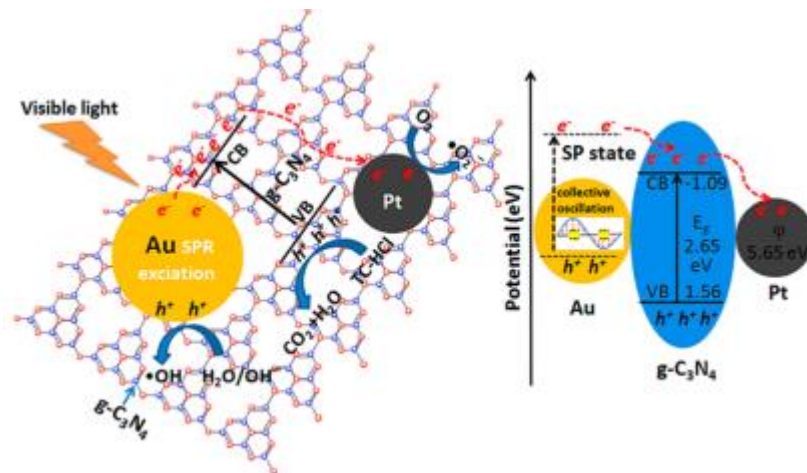


Figure 1.20 : Mécanisme photocatalytique proposé pour la dégradation du "tétracycline hydrochloride" (TC—HCl) par des nanocomposites Au/Pt/g-C₃N₄ sous irradiation à la lumière visible ⁹⁹.

IV.4.3 Composés hybrides SC/g-C₃N₄ et M/SC/g-C₃N₄

Le couplage du g-C₃N₄ avec du h-BN, tous deux ayant une structure 2D similaire à celle du graphène permet la création d'une interface intime entre eux, favorisant ainsi un meilleur transfert de charges interfacial et une bonne séparation des charges ¹⁰⁰.

Xu et al ont élaboré la synthèse de nanocomposites hybrides g-BN/g-C₃N₄ par ultrasonication pour une bonne photodégradation du bisphénol A et une meilleure évolution d'hydrogène par "Water splitting" sous irradiation visible. Les analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et de microscopie électronique à transmission à haute résolution ont mis en évidence la formation d'une liaison B=C et le recouvrement de la surface des nanofeuillets de g-C₃N₄ par un large film de feuillets de g-BN bien dispersés. De plus, les composites BN/CN ont montré un gap de 2,5 eV, plus petit que le gap du g-C₃N₄ (2,59 eV), ce qui indique que davantage de paires électrons-trous photoexcités peuvent être produites avec la même intensité lumineuse ¹⁰⁰.

Une autre structure h-BN/g-C₃N₄ a été obtenue par calcination des nanofeuillets de h-BN et de g-C₃N₄ exfoliées. L'analyse XPS a confirmé l'interaction interfaciale et le transfert d'électrons de g-C₃N₄ à h-BN. Le composite hybride contenant 1,5 % en poids de h-BN révèle la meilleure production d'hydrogène ainsi qu'une dégradation efficace du chlorhydrate de

tétracycline ¹⁰¹. Acharya et *al* ont utilisé une simple méthode de préparation des composites h-BN (SC-type n)/g-C₃N₄-B (SC-type p) avec la création d'une hétérojonction de type p-n pour la dégradation photocatalytique de la chlorohydrate de tétracycline sous irradiation solaire. Un mécanisme avec schéma en Z a été proposé pour expliquer la réponse photocatalytique efficace : le composite le plus performant, 4% BN/g-C₃N₄-B, présente un gap de 2,3 eV, plus petit que celui du h-BN (5,4 eV) et du g-C₃N₄ dopé au bore (2,5 eV) avec un taux de recombinaison plus faible des paires électrons/trous. La surface des nanofeuillets du g-C₃N₄ dopé au bore était bien recouverte de particules de BN, formant ainsi une interface entre le BN et le g-C₃N₄-B. De plus, le h-BN apporte beaucoup de surface au composite et par conséquent un nombre de sites actifs plus élevé, ce qui permet une bonne adsorption des réactifs ¹⁰².

Le développement d'un composé hybride constitué à la fois d'une hétérojonction SC₁-SC₂ et de nanoparticules métalliques s'avère être une stratégie prometteuse en photocatalyse. Chai et *al* ont synthétisé des composites g-C₃N₄/Pt/TiO₂ efficaces par une méthode d'adsorption chimique suivie d'une étape de calcination ¹⁰³. L'amélioration de la production sous lumière visible était due à la combinaison de plusieurs phénomènes :

- 1- La formation d'une interface intime g-C₃N₄/TiO₂ pouvant servir comme voie de migration d'électrons pour favoriser la séparation des charges.
- 2- La formation d'une barrière de Schottky à l'interface entre les NPs de Pt et le TiO₂ qui permet un transfert d'électrons de la BC du TiO₂ au Pt et favorise davantage la séparation spatiale des porteurs de charge.

Les travaux de Jiménez-Calvo et *al* ¹⁰⁴ présentent la synthèse des nanocomposites ternaires Au/g-C₃N₄/TiO₂ (P25) pour la production d'hydrogène sous irradiation visible et solaire. En plus de la formation d'une interface intime g-C₃N₄-TiO₂ (déjà observée dans les travaux de Marchal ⁵⁷ décrits dans le paragraphe III-4-1) permettant la photosensibilisation du TiO₂ par le g-C₃N₄ dans le visible et conduisant à de nouveaux états hybrides électroniques et une meilleure séparation de charges, la création d'une jonction de Schottky entre les NPs d'au et l'hétérojonction g-C₃N₄-TiO₂, permettant de piéger les électrons photogénérés et de jouer un rôle co-catalytique a aussi été évoquée pour expliquer les performances du meilleur photocatalyseur Au0,3%/g-C₃N₄/TiO₂ P25 (5-95).

v. Le nitrure de bore : généralités et propriétés

Le nitrure de bore (BN) est une céramique non-oxyde qui n'existe pas à l'état naturel. Elle a été synthétisée pour la première fois par Balmain en 1842 à partir du cyanure de potassium (KCN) et de l'acide borique fondu. Elle est composée chimiquement d'un nombre égal d'atomes de bore et d'azote. Le bore et l'azote sont les premiers éléments des colonnes IIIB et VB respectivement du tableau périodique encadrant l'élément carbone. La liaison B-N est

par conséquent isoélectronique du carbone, ce qui lui confère des structures cristallines similaires à celle du carbone ¹⁰⁵.

Le BN présente deux états d'hybridation, à partir desquels on peut classer ces phases allotropiques en deux catégories selon leur dureté :

- Les phases peu denses formées par des liaisons d'hybridation de type sp^2 . On y distingue la forme hexagonale (h-BN) et la forme rhomboédrique (r-BN) qui est peu connue et très peu étudiée. On y trouve aussi des formes non cristallines telles que la structure turbostratique et la structure amorphe.
- Les phases denses et dures dont la cohésion se fait par des liaisons d'hybridation sp^3 . On y distingue la forme cubique (c-BN) et la forme wurtzite (w-BN) qui est très peu connue dans la littérature ¹⁰⁶.

Le nitrure de bore hexagonale (h-BN) "massique" appelé aussi graphite blanc est un composé lamellaire très anisotrope de structure cristallographique voisine à celle du graphite avec des paramètres de maille proches, pour laquelle et la monocouche h-BN est presque analogue au graphène. Il présente une structure lamellaire 2D en nid d'abeille constituée d'empilement de plans d'hexagones B_3N_3 suivant l'axe c (0001), dans lesquels chaque atome de bore est lié à trois atomes d'azote et réciproquement, par des liaisons covalentes assez fortes avec une hybridation sp^2 , alors que les liaisons entre les plans sont des liaisons faibles de type van der Waals (liaison Π). L'espacement entre les couches est d'environ 0,333 nm ce qui est très similaire au graphite.

La séquence la plus courante des plans cristallins est de type AA', ce qui signifie que chaque atome de bore d'une couche éclipse un atome d'azote de la couche supérieure ou inférieure par des interactions électrostatiques. Quelques études ont démontré que le h-BN peut aussi présenter un empilement AB où le plan B est déduit du plan A par une rotation de 60°. La liaison B-N d'une longueur de 0,144 nm (0,142 nm dans le cas des liaisons covalentes C-C graphitiques) est partiellement ionique et l'espacement entre les centres des cycles hexagonaux adjacents est de 0,25 nm (0,246 nm dans le cas du graphène). Cependant, malgré la similitude structurale entre le h-BN et le graphène, les propriétés électriques de ces deux types de matériaux 2D diffèrent considérablement. Le graphène est un conducteur électrique avec un gap de 0 eV tandis que la monocouche de h-BN a une large bande interdite de 5,97 eV en raison de la délocalisation des électrons Π sur les atomes N hautement électronégatifs. Le h-BN en tant qu'isolant électrique n'a pas d'activité électrochimique ou photocatalytique significative. Néanmoins, le h-BN a suscité un intérêt scientifique important en raison de sa conductivité thermique élevée (300-2000 W/mK), de sa température de fusion élevée (3000 °C), de sa bonne résistance aux chocs thermiques dans un large domaine de température (25 – 2000 °C), de son caractère lubrifiant dû aux feuillets liés par des liaisons faibles de type van der Waals, de sa faible densité (2,3 g/cm³), de sa résistance mécanique élevée, de sa bonne résistance à l'oxydation, de sa grande inertie chimique ainsi que de sa stabilité thermique élevée (jusqu'à 1100 °C sous air) ^{107,108}.

Comme tout matériau cristallin, h-BN peut présenter certains défauts structuraux dont les plus courants sont les lacunes ou les défauts ponctuels, tels que les lacunes en N et les

lacunes en B qui présentent souvent une forme triangulaire bien ordonnée en raison de la structure atomique du h-BN (Figure 1.21).

La structure rhomboédrique (r-BN) est proche de la structure hexagonale, sauf que l'empilement des plans hexagonaux B_3N_3 le long de l'axe c est de type ABC. Malgré les différences dans leurs structures cristallines, la structure électronique du r-BN est très similaire à celle du h-BN.

La structure amorphe du BN (a-BN) est complètement désordonnée et **la structure turbostratique** est formée des couches h-BN (2D) orientées d'une façon aléatoire avec un espacement interfeuillet supérieur à celui du h-BN entièrement cristallin (Figure 1.22).

En 1957, les auteurs ont réussi à synthétiser pour la première fois **le nitrure de bore cubique** qui est considéré comme l'analogue BN du diamant et le deuxième matériau le plus dur après le diamant. Le nitrure de bore cubique (c-BN) cristallise dans la structure zinc-blende. Comme dans la maille cristalline du diamant, les atomes de bore se lient aux atomes d'azote en formant des tétraèdres, où chaque atome de B est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'azote et vice versa. Le c-BN et le diamant sont des isolants électriques à cause de l'absence de liaisons π . Le c-BN est utilisé comme abrasif pour les pièces métalliques à base de métaux. Il possède une conductivité thermique élevée ainsi qu'une grande résistivité électrique, une bonne inertie chimique et une grande température de fusion. Le c-BN résiste plus à l'oxydation à haute température que le diamant (environ 1300°C contre 700°C pour le diamant). Cependant, cette phase est rarement obtenue directement et le plus souvent elle est préparée à partir des phases hexagonales dans des conditions de température et de pression très élevées et en présence de métaux comme catalyseurs, ce qui limite son élaboration qui est très coûteuse ¹⁰⁹.

La structure wurtzite (w-BN) est une phase très dure résultant de la déformation à des hautes pressions de la structure cubique et est constituée d'un empilement de tétraèdres. C'est une phase métastable dans les conditions normales de température et de pression ¹⁰⁹.

Parmi toutes ces phases allotropiques, **le h-BN est considéré comme la phase la plus stable** dans des conditions standards. Par conséquent, le nitrure de bore hexagonal est la phase principalement obtenue dans la plupart des synthèses classiques.

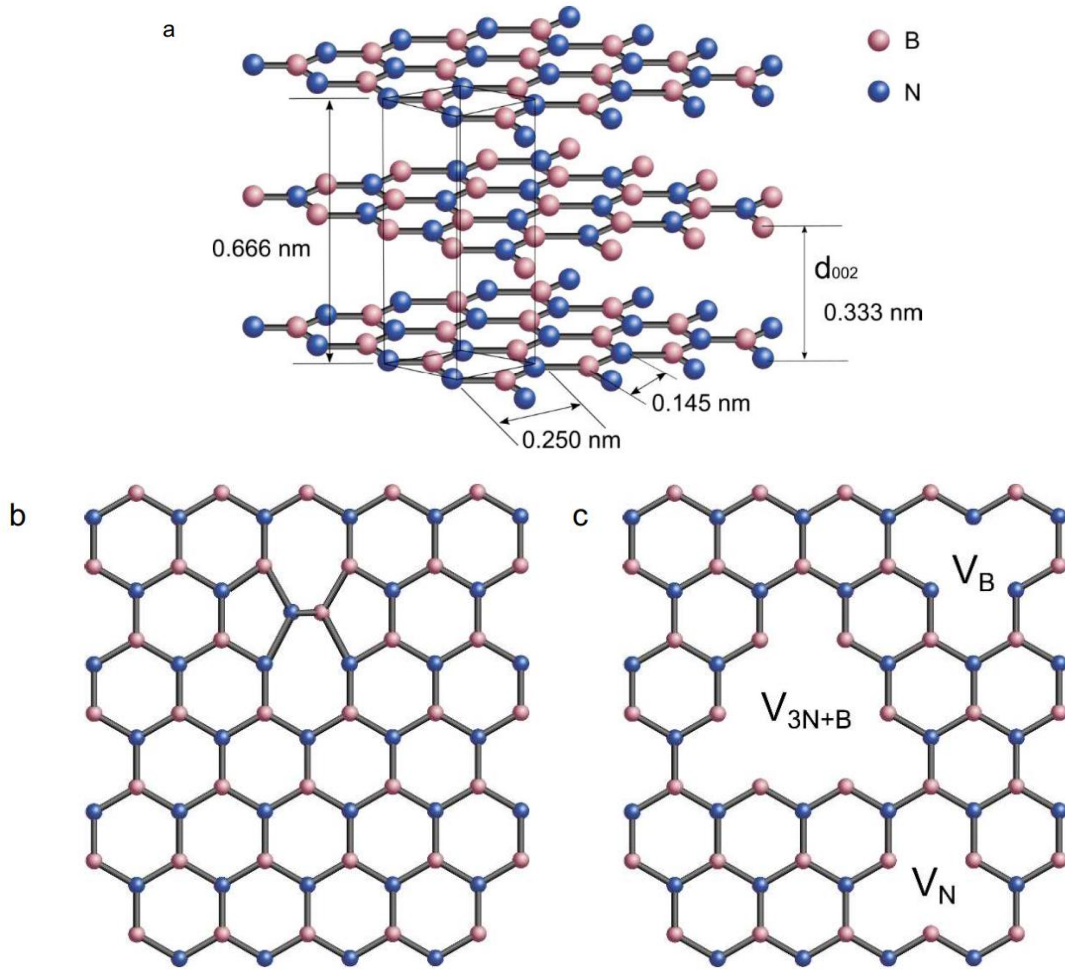


Figure 1.21 : (a) Structure du h-BN ou BNNs (nanofeuillets du h-BN), (b) Défauts structuraux de type Stone-Wales, (c) Lacunes en N et en B (les nombres indiquent la quantité de lacunes) ¹⁰⁸.

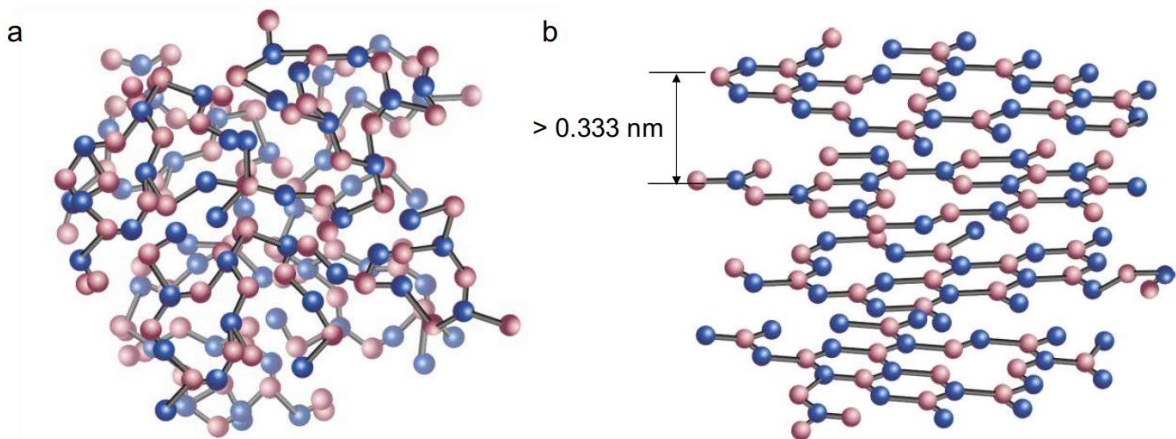


Figure 1.22 : (a) Structure amorphe, (b) Structure turbostratique du BN ¹⁰⁸.

Une revue plus détaillée sur les principales méthodes de synthèse, la stabilité, et les modifications du nitrure de bore sera discutée plus en détail dans le chapitre 5 relatif au BN.

VI. Amélioration de l'adsorption du CO₂ par création de lacunes et de défauts dans les matériaux

Dans ce travail de thèse, les matériaux synthétisés ont été testés vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse. Pour cela, il faut tout d'abord chercher à améliorer l'adsorption et l'activation de cette molécule à la surface de nos matériaux.

Le CO₂ est une molécule extrêmement stable et sa liaison C=O possède une énergie de dissociation de 750 KJ/mol¹¹⁰, plus élevée que celle de nombreuses autres liaisons chimiques telles que C-H (430 KJ/mol) et C-C (336 KJ/mol). De plus, la transformation de CO₂ en CH₄ ou en d'autres hydrocarbures est défavorable thermodynamiquement. L'activation du CO₂, représentée par son adsorption à la surface du SC, est une étape très importante avant sa réduction.

Le TiO₂ est le SC le plus étudié en photocatalyse et notamment en photoréduction du CO₂. Cependant, ce matériau présente une faible capacité d'adsorption du CO₂ qui est notamment dépendante de la structure du TiO₂¹¹¹. L'amélioration des propriétés d'adsorption du CO₂ est possible en utilisant des **structures défectueuses de TiO₂**. Le TiO₂ à l'échelle nanométrique peut présenter des défauts ponctuels de surface tels que des lacunes en oxygène (Vo), des Ti interstitiels, des lacunes en Ti, des impuretés et des défauts aux interfaces. Ces défauts améliorent non seulement les propriétés d'absorption de lumière et de séparation de charges, mais aussi les propriétés d'adsorption et de désorption des molécules, ce qui augmente son activité photocatalytique en photoréduction du CO₂^{112,113}. Parmi tous ces défauts, les lacunes en oxygène sont les plus intéressantes. Elles se forment lorsqu'un atome d'oxygène est éjecté de la maille du TiO₂ suite à un traitement thermique sous gaz inerte (He) ou réducteur (H₂). Il en résulte un excès d'électrons qui vont occuper les états vides des ions Ti⁴⁺ pour former des ions Ti³⁺. Des études et des calculs théoriques ont montré la faible adsorption du CO₂ sur un TiO₂ sans aucun défaut, alors qu'elle est forte en présence de lacunes en O. De plus, l'adsorption du CO₂ dans les lacunes en oxygène est thermodynamiquement favorable, ce qui entraîne une forte liaison entre le CO₂ et les Vo. Ces Vo seraient oxydées par le CO₂, qui par conséquent, sera réduit. Parmi les différentes configurations d'adsorption possibles entre le CO₂ et les Vo, la configuration la plus stable correspond à un atome d'oxygène du CO₂ adsorbé sur une lacune Vo et un atome de carbone adsorbé sur l'atome oxygène voisin de la Vo¹¹⁴. Civis et al¹¹⁵ ont synthétisé du Ti¹⁸O₂ isotopiquement pur par hydrolyse avec de l'eau oxygénée et ont mis en évidence l'importance des lacunes Vo dans l'adsorption du C¹⁶O₂ sur le Ti¹⁸O₂ traité thermiquement, en décrivant le processus d'adsorption suivant, basé sur des analyses par spectroscopie

Raman et FTIR : $C^{16}O_2 + Vo-Ti-^{18}O \rightarrow Ti-^{18}OC^{16}O^{16}O$. Cependant, dans le cas de composites M/TiO₂, des lacunes en oxygènes sont générées à l'interface M/TiO₂ sur le périmètre des NPs qui sont souvent considérées comme les sites d'adsorption privilégiés du CO₂ ^{116,117}.

L'adsorption de l'eau lors de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse est également très importante, car H₂O s'oxyde par l'intermédiaire des trous en fournissant les protons H⁺ nécessaires à la réduction du CO₂ (tableau 1.1, paragraphe II-3-2). Dans le processus de photoréduction du CO₂ par l'eau, il est possible que l'adsorption de l'eau soit largement favorisée par rapport à l'adsorption de CO₂ sur toutes les surfaces d'oxydes non-modifiées qui sont hydrophiles.

Une étude a montré que H₂O s'adsorbe mieux sur une surface défectueuse que sur une surface sans aucun défaut. L'eau adsorbée notamment dans les Vo à la surface du TiO₂ se dissocie en groupes OH et H, le groupement OH comble alors la Vo et le fragment H se lie à un atome O pour former un deuxième groupement OH ¹¹³.

Des études ont été réalisées sur différentes phases cristallines du TiO₂ (100% anatase, 100% rutile et 100% brookite) riches en défauts (traités thermiquement sous He) ou sans aucun défaut (non traités) sous flux de H₂O et CO₂ et sous irradiation UV. Le nombre de lacunes en oxygène a augmenté dans le cas des échantillons traités et notamment pour les TiO₂ 100% anatase et 100% brookite. Les résultats ont montré une amélioration de la dissociation d'H₂O à la surface du TiO₂ et de l'adsorption de CO₂ sous forme CO₂^{o-} et HCO₃⁻ (intermédiaires réactionnels suggérés lors de la réduction de CO₂) en présence des lacunes en O, ainsi que d'autres défauts comme les Ti³⁺ interstitiels. De plus, il a été montré que l'irradiation d'échantillons riches en défauts sous lumière UV améliore leur capacité d'adsorption, ce qui est peut-être dû à la création de lacunes photogénérées supplémentaires. Ces tests photocatalytiques en photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse ont montré que les échantillons riches en défauts (traités thermiquement sous H₂) sont plus actifs que les échantillons non traités. Cependant, il a également été remarqué que le TiO₂ anatase non traité est le plus performant, comparé aux autres échantillons non traités, ce qui indique qu'il possède bien le plus grand nombre de défauts ou bien la plus grande capacité à créer des défauts sous irradiation ¹¹⁸.

Dans la littérature, les auteurs ont suggéré plusieurs **mécanismes pour la photo-réduction du CO₂ par l'eau**. Cependant, certains aspects mécanistiques restent encore controverses. Liu et al ¹¹⁸ ont proposé deux mécanismes possibles pour la photoréduction du CO₂ en CH₄ ou en CO en fonction de la phase cristalline anatase ou brookite du TiO₂ (Figure 1.23). En se basant sur des expérimentations DRIFT, ils ont proposé une oxydation d'H₂O par les trous photogénérés et une réduction du CO₂ en CO₂^{o-} par les Ti³⁺ interstitiels. Le CO₂^{o-} ainsi formé réagit avec les Vo en formant du CO, ou passe par une série d'étapes intermédiaires à la formation du CH₄. Un deuxième mécanisme est proposé dans le cas du TiO₂ brookite où le CO₂ est réduit en HCOOH et CO₂^{o-} est réduit en HCOOH. Le HCOOH ainsi formé se dissocie en CO et H₂O. La formation du CH₄ aura lieu ensuite par réduction de HCOOH ou CO.

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

Figure 1.23 : Mécanismes de formation de CO et CH₄ par photo-réduction du CO₂ en présence d'H₂O dans le cas du TiO₂ lacunaire en oxygène anatase et brookite ¹¹⁸.

Le g-C₃N₄ est le polymère conjugué le plus étudié en photoréduction du CO₂. Cependant, en plus de sa probabilité forte de recombinaison des charges photogénérées, le g-C₃N₄ montre une faible capacité d'adsorption du CO₂. Des études récentes montrent que le g-C₃N₄ contenant des défauts de structure, notamment des lacunes en N ou des lacunes en C, présente de meilleures performances en photoréduction du CO₂. Les lacunes en N pourraient induire un excès d'électrons pour les atomes voisins, améliorant significativement l'adsorption du CO₂ par le g-C₃N₄. Tu et *al* ont préparé un g-C₃N₄ avec des lacunes en N, obtenu par traitement thermique sous H₂. Les lacunes d'azote introduisent des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui diminue la recombinaison des paires électrons/trous, améliore l'absorption de lumière du g-C₃N₄ et facilite la photoréduction du CO₂ en CO ¹¹⁹.

Meng et *al* ont préparé un g-C₃N₄ avec des lacunes en C par traitement thermique dans une atmosphère de NH₃. Le g-C₃N₄ résultant présente, en plus des lacunes en C, des groupes amino supplémentaires favorisant ainsi l'activation et l'adsorption du CO₂ en surface. Il a été montré que l'introduction de lacunes en C dans le g-C₃N₄ entraîne un déplacement énergétique vers le haut de sa bande de conduction, ce qui augmente la capacité réductrice du matériau et par conséquent améliore son activité photocatalytique en photoréduction de CO₂ ¹²⁰.

Ravi et *al* ont démontré qu'en passant du h-BN, un isolant cristallin bien connu, au BN turbostratique / amorphe poreux, nous créons un SC de type n capable de photoréduire le CO₂ dans la phase gazeuse/solide en présence de H₂ ou H₂O comme agent réducteur sous irradiation UV-Vis et lumière visible en conditions ambiantes, sans avoir besoin de co-catalyseurs.

Les résultats photocatalytiques sous irradiation UV-Vis montrent que le BN poreux présente la vitesse de production de CO la plus élevée, comparé aux matériaux de référence (TiO₂ P25, h-BN et g-C₃N₄). Ceci revient à la capacité du BN poreux à adsorber significativement plus de CO₂ que les matériaux de référence, en raison de sa grande surface spécifique et de la présence des espèces d'oxynitride de bore (B-O_x-N_y) provenant de la substitution dans le plan des atomes d'azote par des atomes d'oxygène, qui favoriserait l'adsorption de CO₂ à la

surface du BN poreux. De plus, l'activité photocatalytique du BN poreux dans le visible n'est pas encore claire, mais elle pourrait être due à la présence des lacunes en N pouvant être présentes dans le réseau du BN poreux¹²¹.

VII. Les nanoparticules métalliques

En plus des effets de trappes à électrons et co-catalytiques décrits plus haut (paragraphe III-4-2), les particules métalliques déposées sur des SC peuvent induire des effets liés à leur résonance plasmonique de surface qui sont détaillés ici.

VII.1 Résonance plasmonique de surface localisée

La résonance plasmonique de surface localisée, RPSL, est décrite comme l'oscillation collective des électrons libres dans les nanoparticules plasmoniques en réponse à une irradiation lumineuse. Dans le domaine plasmonique, la RPSL des NPs de forme sphérique est le modèle le plus étudié en raison de sa simplicité¹²². Sous irradiation lumineuse, les électrons libres de la nanoparticule métallique se déplacent par rapport au noyau grâce au champ électrique, induisant un grand dipôle électrique comme le montre la figure 1.24 ci-dessous. Simultanément, l'attraction coulombienne entre le noyau et l'électron crée une force de rappel, conduisant à une oscillation résonante des électrons.

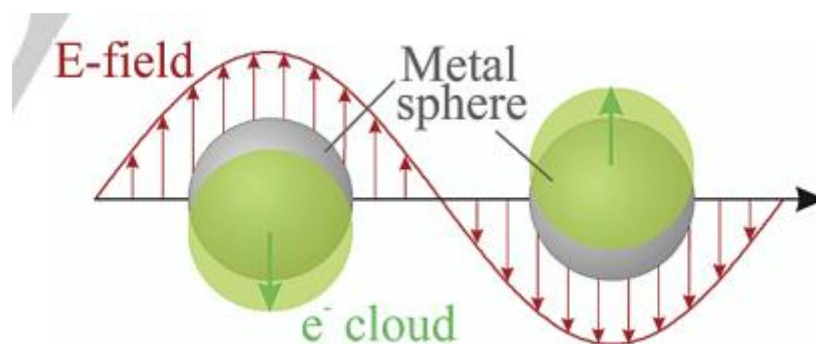


Figure 1.24 : Schéma de l'oscillation du plasmon pour une nanoparticule métallique sphérique, montrant le déplacement du nuage d'électrons de conduction par rapport au noyau¹²³.

Ces résonances plasmoniques induisent une absorption et une diffusion optiques selon la taille des NPs. Lorsque les NPs plasmoniques sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente, une RPSL avec une certaine fréquence se produit. La fréquence de résonance plasmonique est caractéristique de la longueur d'onde d'absorption des NPs plasmoniques, qui peut être estimée à l'aide du modèle de Drude. Elle est inversement proportionnelle à la constante diélectrique du milieu environnant, c'est-à-dire qu'elle diminue avec l'augmentation de la constante diélectrique du milieu environnant. Dans ce cas, la résonance est dominée par l'absorbance, ce qui améliore l'efficacité d'absorption de la lumière solaire. Cependant, dans le cas des grosses particules avec un rayon (> 15 nm), comparativement grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière

incidente, le modèle de Drude n'est pas adéquat pour estimer la longueur d'onde d'absorption des NPs plasmoniques avec différentes tailles. Dans ce cas, la théorie de Mie qui est une solution aux équations de Maxwell est plus précise et permet de déterminer l'absorption de la RPSL en se basant sur deux paramètres principaux : la section efficace d'absorption du plasmon de surface (C absorption) et la section efficace de diffusion de la lumière (C scattering ou diffusion). Ces deux paramètres sont exponentiellement proportionnels au rayon (r) des nanoparticules plasmoniques sphériques.

Dans le cas **des petites nanoparticules plasmoniques** ($r < 15$ nm), la section efficace de diffusion (C scattering) est négligeable. Cependant, pour les grosses particules, la résonance est dominée par la diffusion c'est-à-dire la section efficace de diffusion (C scattering) devient significative par rapport à C absorption. Par conséquent, l'efficacité de l'absorption de la RPSL dépend essentiellement de la détermination quantitative du rapport $C_{\text{scattering}}/C_{\text{absorption}}$ ^{122,124} (Figure 1.25).

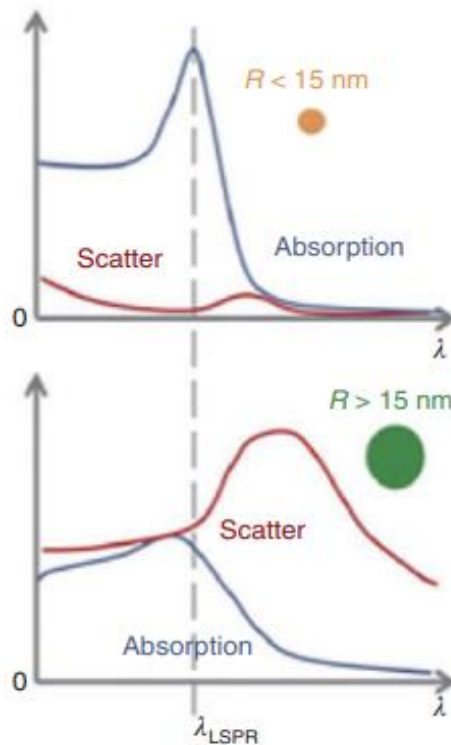


Figure 1.25 : Schéma montrant l'effet de diamètre des NPs métalliques sphériques sur les phénomènes d'absorption et de diffusion de la lumière¹²⁴.

VII.2 Effets induits par la résonance du plasmon de surface localisée

Dans les photocatalyseurs plasmoniques, la RPSL des NPs peut transférer de l'énergie ou des charges au SC voisin par deux mécanismes principaux : **l'amplification du champ électromagnétique proche et l'injection d'électrons chauds**. Après avoir eu lieu à une échelle de temps de la femtoseconde, la RPSL se relaxe soit d'une manière radiative par

réémission de photons, soit d'une manière non radiative par excitation d'électrons chauds¹²⁵.

VII.2.1 Relaxation radiative par réémission du photon : Intensification du champ électromagnétique proche

Une fois que la nanoparticule métallique entre en résonance avec le champ électromagnétique incident, le champ proche autour de la nanoparticule s'amplifie significativement, même pour une distance de plusieurs nanomètres autour de la nanoparticule.

La relaxation radiative des plasmons de surface réémet des photons qui seront absorbés par le SC si l'énergie du champ proche est supérieure à l'énergie de la bande interdite du SC. Cette intensification du champ électromagnétique proche permet une excitation locale des électrons du SC conduisant à une augmentation du nombre de photons absorbables par le SC et des paires électrons/trous photo-générées. Pendant le mécanisme d'amplification du champ proche, les porteurs de charge sont générés sélectivement à la surface du SC plutôt que dans le bulk (volume), ce qui raccourcit le chemin des porteurs de charge vers les sites actifs et donc diminue la probabilité de recombinaison de charges¹²⁶. La figure 1.26 ci-dessous illustre l'effet d'intensification du champ électromagnétique induit par les nanoparticules métalliques sur le SC.

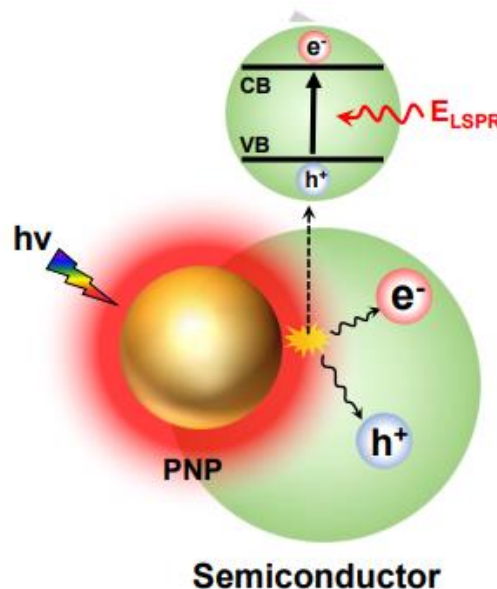


Figure 1.26 : Illustration schématique de l'excitation électron-trou dans le semi-conducteur en raison de l'amélioration du champ proche¹²².

VII.2.2 Relaxation non radiative : Création de paires électrons/trous dans la NP métallique

La relaxation non-radiative de la RPSL crée des paires électron/trou dits "chauds" dans la nanoparticule métallique. Ils sont dits chauds parce qu'ils ne sont pas en équilibre thermodynamique avec les atomes et que leur énergie est supérieure à celle de l'excitation thermique. Lors de la relaxation non radiative, les électrons chauds sont excités à travers les transitions intra-bandes (transitions entre les niveaux énergétiques de la bande interdite) ou interbandes (transition d'un niveau énergétique de la bande d par exemple vers un niveau de la BC). La durée de vie des électrons chauds photo-générés est très courte, de l'ordre de quelques fs, ils vont donc se relaxer de trois manières différentes. La première consiste en une relaxation au sein de la nanoparticule en produisant de la chaleur par des interactions électron-électron et électron-phonon et en redistribuant leur énergie à d'autres électrons moins énergétiques. Dans ce cas, la température est dissipée par conduction thermique autour de la nanoparticule dans une échelle de temps allant de 100 ps à 10 ns, ce qui conduit à un échauffement local pouvant participer aux réactions chimiques en surface. La deuxième consiste en une injection d'électrons chauds dans la BC du SC voisin pour qu'ils se stabilisent, ce qui leur permet d'avoir une durée de vie compatible pour réagir avec les espèces chimiques^{122,127}.

Les modes d'actions d'électrons chauds dans des nanostructures M/SC ont été étudiés dans des réactions thermodynamiquement défavorables ($\Delta G > 0$) comme l'hydrogénation du CO_2 . Halas et al¹²⁸ ont étudié la réduction du CO_2 en CO grâce à une nanostructure plasmonique constituée de NPs d'aluminium et d'oxyde de cuivre. D'après les auteurs, les électrons chauds sont injectés tout d'abord dans la BC du Cu_2O pour ensuite réagir avec le CO_2 adsorbé comme le montre la figure 1.27 ci-jointe.

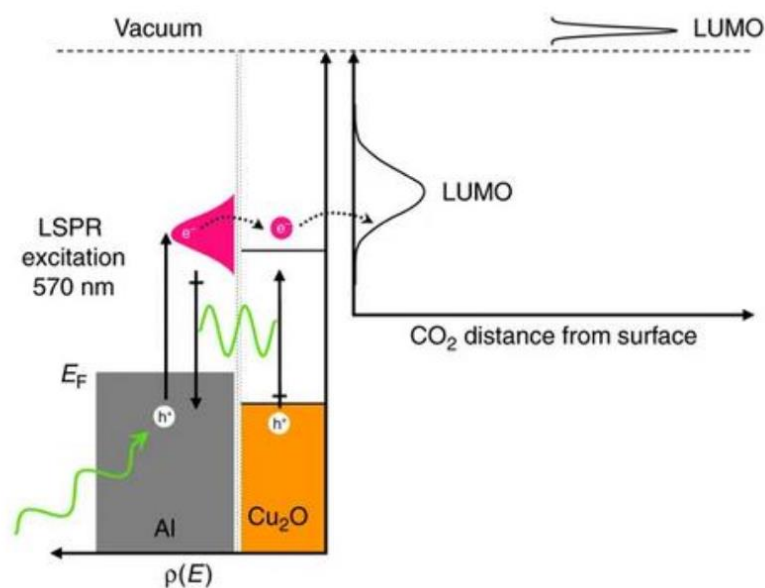


Figure 1.27 : Représentation du diagramme de bandes du système, de la génération plasmonique d'électrons chauds et de leur transfert jusqu'à la molécule de CO_2 ¹²⁸.

Dans une autre étude d'un matériau constitué de NPs d'Au déposées sur un film de TiO₂, les auteurs ont pu mettre en évidence un effet d'injections d'électrons chauds dans le TiO₂. Cet effet permet d'induire une activité photocatalytique dans le visible dans un matériau normalement inactif dans le visible comme le TiO₂ : c'est l'effet de photosensibilisation ¹²⁹. Le taux de production d'électrons chauds dépend de la structure électronique et de la géométrie du métal (sa taille et sa forme) ainsi que de l'énergie des photons incidents ¹³⁰.

Le contact entre les NPs M et le SC est un facteur essentiel en photocatalyse. Lors du contact de type Schottky où la barrière énergétique de Schottky est présente, les électrons chauds hautement énergétiques sont capables de franchir cette barrière pour se stabiliser dans la BC du TiO₂. La présence de cette barrière est essentielle pour empêcher le retour d'électrons du SC vers les NPs M ¹²². Le passage d'électrons chaud du métal vers le SC peut également s'effectuer par effet tunnel, dans ce cas l'électron n'a pas besoin de dépasser la barrière de Schottky ¹³¹.

La troisième voie de relaxation non radiative de la RPSL au sein de la nanoparticule métallique consiste en **une injection d'électrons chauds directement dans une molécule adsorbée** afin de l'activer et de la réduire. Beaucoup d'auteurs pensaient que les électrons chauds ont besoin d'être stabilisés dans la BC du SC avant de réagir. Cependant, des études récentes suggèrent que les NPs plasmoniques d'Au peuvent être utilisées pour réduire le CO₂ en absence d'un SC, comme le montre la figure 1.28 ci-jointe. L'excitation plasmonique des NPs plasmoniques d'Au peut provoquer un transfert d'électrons chauds vers le CO₂ adsorbé pour former un radical anionique CO₂^{•-}. Ensuite, ce radical CO₂^{•-} passe par une série d'étapes de transfert d'électrons et de protons chauds pour générer du CH₄ ¹³².

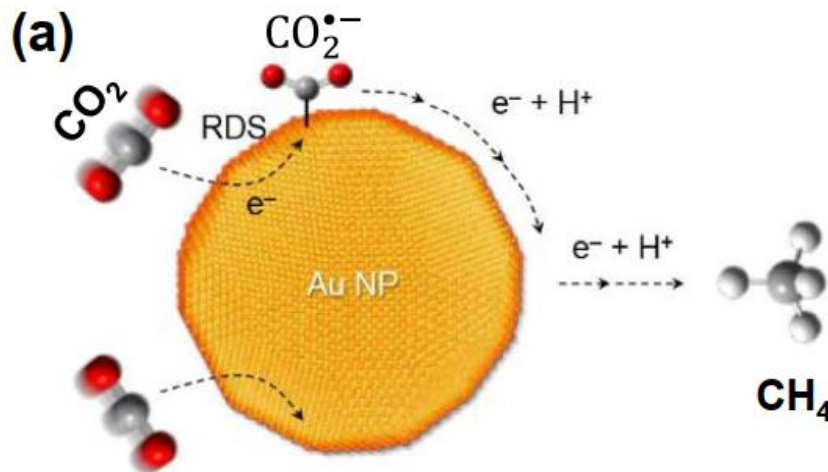


Figure 1.28 : Schéma illustrant le mécanisme de photoréduction plasmonique du CO₂ en CH₄ sur des Au NPs en solution ¹³².

VII.3 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé et sa résonance

Le plasmon de surface localisé ainsi que sa résonance peuvent être influencés par plusieurs paramètres tels que : la nature, la forme, la taille et le milieu environnant de la nanoparticule métallique ainsi que la formation d'alliages métalliques.

La nature du métal a un impact essentiel sur la longueur d'onde et le domaine spectral de résonance du plasmon de surface localisé ¹³³. Par exemple, les résonances de l'or et de l'argent se trouvent dans la gamme du visible. L'environnement direct de la nanoparticule métallique peut également influencer sur le plasmon de surface localisé et sur sa résonance. La figure 1.29 ci-jointe montre des spectres d'extinction théorique pour des sphères d'argent de 20 nm dans des milieux avec différents indices de réfraction. On peut ainsi conclure que la RPSL peut être contrôlée sur une large gamme du visible en contrôlant la constante diélectrique du milieu environnant de la nanoparticule métallique.

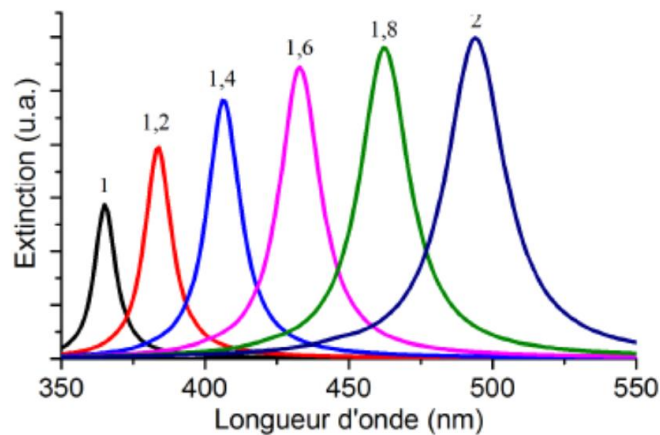


Figure 1.29 : Spectres d'extinction théorique de nanosphères d'argent de 20 nm dans des milieux avec différents indices de réfraction ¹³⁴.

La détermination de **l'effet de la taille des NPs plasmoniques** est essentielle pour optimiser les effets plasmoniques dans le processus photocatalytique. La taille des NPs est critique pour la génération et l'injection d'électrons chauds. L'augmentation de la taille des particules entraîne un élargissement du pic RPSL, en raison d'une augmentation de la contribution des excitations polaires ¹³⁵. Elle contribue également à la domination de la diffusion de la lumière. Par exemple, l'augmentation de la taille des NPs plasmoniques d'Or de 20 à 80 nm entraîne une augmentation de la longueur d'onde d'absorption de la RPSL de 520 à 540 nm avec une augmentation du rapport C diffusion/C absorption de 0 à 0,65 ¹³⁶. Cependant, il existe différentes conclusions donnant lieu à une controverse sur l'influence de la taille des NPs plasmoniques. Certaines études ont montré que l'augmentation de la taille des particules améliore le champ proche ainsi que la génération des électrons chauds et leur injection dans le SC voisin, tandis que les petites nanoparticules conduisent à une faible efficacité d'injection des électrons chauds. De plus, il a été constaté que les électrons chauds

injectés en grande quantité par les grosses particules dans la BC du TiO₂ présentent un potentiel de réduction amélioré, alors que les électrons chauds injectés par les petites particules sont insuffisants pour augmenter leur potentiel de réduction ¹³⁷.

En revanche, un calcul théorique récent a démontré que les petites nanoparticules créent des électrons chauds en grande proportion. Notamment, Teranishi et al ont montré que la diminution de la taille des NPs d'Or diminue le nombre d'états de densité (DOS), augmentant ainsi la force motrice entropique pour l'injection d'électrons chauds des NPs d'Or vers la BC du TiO₂ et inhibant le rétro-transfert des électrons pour assurer une bonne séparation des charges. Les grosses particules quant à elles entraînent un rétro-transfert d'électrons en raison d'un grand nombre d'état de densité (DOS) ¹³⁸.

L'optimisation de la taille des NPs plasmoniques est essentielle pour une bonne absorption de la lumière solaire ainsi que pour un transfert efficace d'électrons. Il faut noter que les NPs de très grandes tailles peuvent agir comme des centres de recombinaison des électrons/trous, diminuant ainsi la séparation des charges. Elles peuvent également gêner la surface du SC exposée aux réactifs, entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. En revanche, une taille trop petite des NPs peut complètement amortir le plasmon, ce qui inhibe les possibles effets plasmoniques par rapport aux effets de trappe à électrons et aux effets co-catalytiques ¹³⁹.

Par conséquent, il faut chercher à synthétiser des **NPs plasmoniques avec une taille modérée** pour favoriser la formation des porteurs de charges avec une énergie suffisamment élevée pour assurer un transfert de charges optimal.

La forme des NPs plasmoniques influence le nombre et la position du pic d'absorption de la RPSL en raison de la différence du nombre de directions de résonance qui varie avec la forme des nanoparticules ¹⁴⁰. La résonance plasmonique du nuage d'électrons des nanosphères est identique dans toutes les directions, ce qui se traduit par une RPSL avec un seul pic d'absorption. Cependant, les nanobâtonnets plasmoniques présentent une RPSL avec deux pics d'absorption correspondant à la résonance plasmonique dans les directions longitudinale et transversale ¹⁴¹. Il a été montré que le pic d'absorption longitudinal des nanobâtonnets d'Or est plus large, plus intense et se situe à une longueur d'onde plus grande que celui de nanosphères d'Or (Figure 1.30).

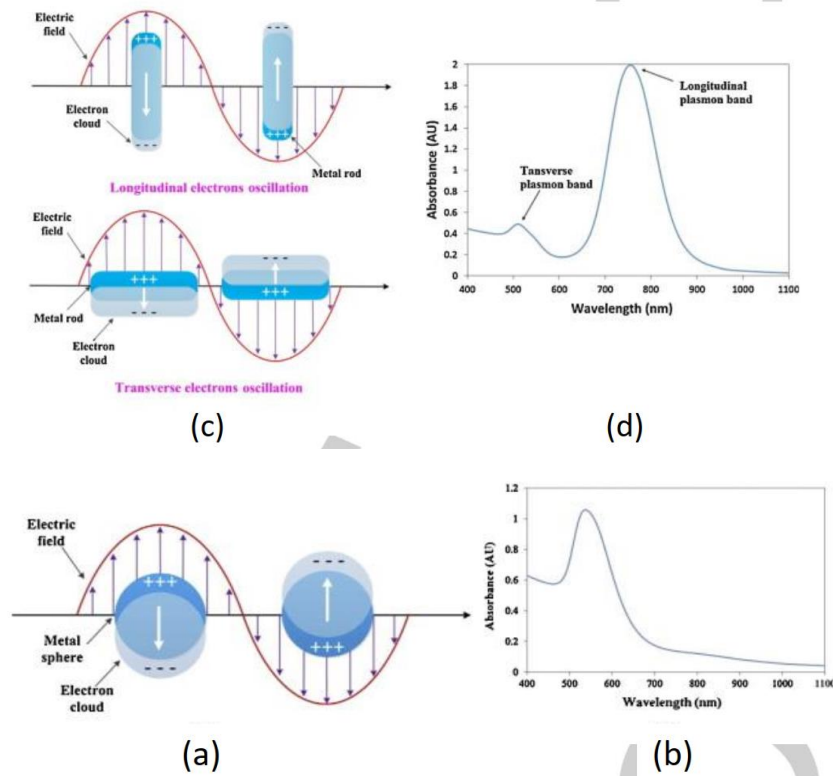


Figure 1.30 : Illustration schématique de la résonance plasmonique et du pic d'absorption RPSL typique pour (a, b) des nanosphères plasmoniques ; (c, d) des nanobâtonnets plasmoniques ¹⁴¹.

De la même manière que pour les nanobâtonnets plasmoniques, les NPs avec d'autres formes telles que triangulaire, cubique, pentagonale, ellipsoïdale présentent une RPSL à plusieurs pics d'absorption et décalée vers le rouge en raison de leur résonance plasmonique dans plusieurs directions, ce qui améliore l'absorption de la lumière solaire. La forme des NPs plasmoniques peut également affecter le champ électromagnétique proche. Une étude montre que des NPs sphériques déposées sur du TiO₂ améliore le champ proche d'un facteur 5 par rapport au champ initial appliqué, alors qu'il est amélioré de 15 fois dans le cas des nanobâtonnets plasmoniques¹⁴².

L'amélioration du champ proche peut activer d'autres processus, tel que l'injection d'électrons chauds. Kumarasinghe et al ¹⁴³ ont montré que la génération d'électrons chauds de nanobâtonnets étaient supérieures de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux nanosphères de volume similaire, à cause d'une plus grande amélioration du champ proche.

La formation des alliages métalliques est une approche efficace pour améliorer les performances photocatalytiques ainsi que la sélectivité des photocatalyseurs plasmoniques envers les produits souhaités. Ne et al ont préparé des photocatalyseurs bimétalliques Au-Cu/TiO₂ avec des proportions adéquates de Cu et d'au pour la photoréduction du CO₂ par l'eau sous irradiation solaire. Les photocatalyseurs Au-Cu/TiO₂ ont montré une vitesse de production de CH₄ de 2000 μmol/h/g avec une excellente sélectivité allant jusqu'à 97 %. L'alliage des nanoparticules Au-Cu a été 8 et 11 fois plus actif que les photocatalyseurs monométalliques chargés de Cu et d'au, respectivement. Cette excellente performance photocatalytique provient de la synergie de l'absorption de lumière améliorée et de la

génération d'électrons favorisée par la RPSL de l'Au et d'une sélectivité élevée des nanoparticules de Cu envers la photoréduction de CO₂¹⁴⁴. Le contact intime des atomes d'Au et de Cu a facilité un transfert rapide d'électrons des atomes d'Au vers les atomes de Cu, plutôt que vers la BC du TiO₂, éliminant ainsi la formation de H₂ qui se produit principalement sur la surface de TiO₂ (Figure 1.31).

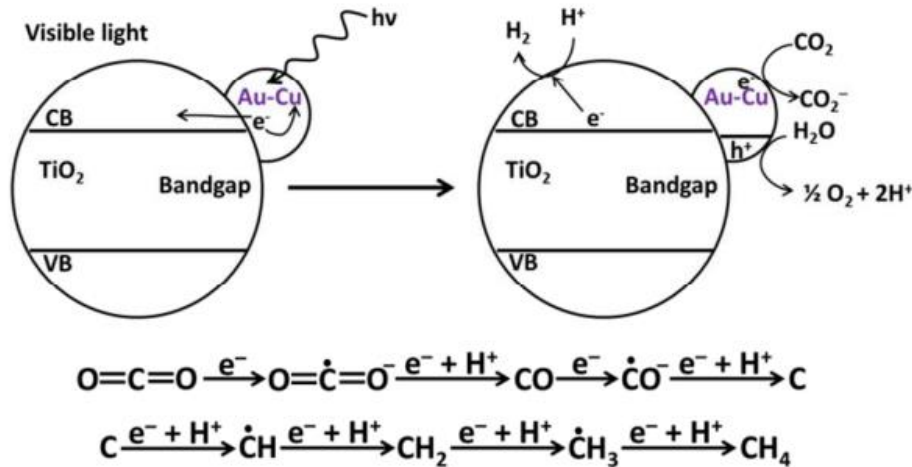


Figure 1.31 : Schéma montrant le transfert de charge, la distribution de produit sur le photocatalyseur Au-Cu/TiO₂ ainsi que le mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO₂ en CH₄ sous lumière visible¹⁴⁴.

Même les nanoparticules plasmoniques supportées par des isolants électriques ont été utilisés pour réduire le CO₂. Dans leurs travaux, Liu et *al* présentent la synthèse d'alliages **Au-Pd** supportés par l'alumine Al₂O₃ (support isolant inactif en lumière visible) pour améliorer les performances catalytiques dans la réduction de CO₂ sous irradiation visible. La RPSL de l'Au a favorisé l'absorption de la lumière visible et a amélioré la séparation des paires électrons/trous, car les électrons chauds générés dans la particule de Pd sont transférés vers la nanoparticule d'Au. Il en résulte une structure électronique de Pd déficiente en électrons qui a favorisé la stabilité des photocatalyseurs et une activation plasmonique du CO₂ conduisant à sa réduction en CH₄. Par conséquent, une vitesse de production élevée en CH₄ de 930,3 μmol/h/g a été obtenue sur le photocatalyseur Pd90Au10/Al₂O₃ le plus performant sous lumière visible¹⁴⁵.

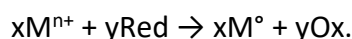
Song et *al* ont montré que des alliages **Au-Pt** supportés par une couche de silice peuvent photoréduire le CO₂ en méthane. La RPSL créée par les NPs d'Au a excité efficacement une concentration élevée d'électrons chauds, réduisant ainsi l'énergie d'activation pour la réduction du CO₂ d'environ 30% en dessous de l'énergie d'activation thermique lors de l'irradiation lumineuse. Les électrons chauds générés dans les nanoparticules d'Au sont transférés vers les NPs de Pt. Les NPs de Pt ont agi comme des pièges à électrons et sites actifs pour la réduction du CO₂. Par conséquent, l'hydrogénation du CO₂ résultant d'une activité plasmonique des alliages Au-Pt a été 2,4 fois supérieure comparée à la réaction thermocatalytique¹⁴⁶.

VII.4 Méthodes de préparation des nanoparticules métalliques

Le choix de la méthode de préparation des NPs métalliques est primordial pour contrôler la forme et la taille des NPs obtenues. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration des NPs métalliques supportées par un SC en travaillant sur 3 méthodes de synthèse, l'imprégnation-réduction chimique par NaBH_4 dans l'eau, la réduction chimique par NaBH_4 dans le DMF et la réduction thermique dans le DMF.

VII.4.1 Synthèse par réduction chimique

La synthèse par réduction chimique d'un sel métallique se déroule en trois étapes principales : la réduction, la nucléation et la croissance. La première étape consiste en une réduction des ions métalliques M^{n+} en atomes métalliques M^0 à l'aide d'un agent réducteur comme le borohydrure de sodium NaBH_4 .



La nucléation représente la formation de noyaux métalliques. Dans cette deuxième étape, les atomes métalliques formés par l'étape de réduction vont s'agglomérer pour former des entités dynamiques non stables appelés "germes". Ces germes vont grossir au fur et à mesure que le nombre d'atomes métalliques formés par l'étape de réduction augmente, jusqu'à atteindre une taille critique au-delà de laquelle ils se séparent de la solution pour former des noyaux. Le nombre et la taille des noyaux dépendent de plusieurs facteurs tels que la concentration des précurseurs métalliques, la température, et le solvant.

La dernière étape constitue la croissance des noyaux métalliques jusqu'à atteindre une taille critique pour devenir une particule primaire de l'ordre de quelques nanomètres. Comme ces particules primaires ne sont pas stables, elles vont donc, ou bien croître par addition d'atomes métalliques issus de l'étape de réduction jusqu'à l'épuisement du précurseur métallique en devenant des nanoparticules avec une taille inférieure au micron, ou bien s'agglomérer avec d'autres particules pour former des nanoparticules plus stables avec une taille plus élevée. Pour contrôler la taille des NPs formées, une stabilisation électrostatique ou stérique des nanoparticules est donc essentielle lors de la synthèse par réduction chimique¹⁴⁷.

Le principe de la stabilisation électrostatique repose sur l'induction d'une force de répulsion qui s'oppose aux forces de type van der Waals ou électrostatiques responsables de l'attraction et de l'agglomération des particules. La répulsion électrostatique se crée grâce à la formation d'une couche protectrice constituée d'espèces de charges opposées (par

exemple des ions solvatés positifs) englobant la nanoparticule (chargée négativement par exemple) pour inhiber sa croissance ¹⁴¹.

Le deuxième type de stabilisation appelée "stabilisation stérique" consiste à fixer des molécules encombrantes comme des polymères ou des agents stabilisants à la surface des nanoparticules pour empêcher leur agglomération. La présence de ces molécules dans l'espace entre les nanoparticules augmente l'enthalpie libre du système, ce qui rend le rapprochement et l'agrégation des nanoparticules thermodynamiquement défavorables. A mesure que la densité des molécules encombrantes augmente entre les nanoparticules, les forces osmotiques répulsives augmentent, ce qui conduit à une stabilisation des nanoparticules ¹⁴⁸.

En général, la synthèse par réduction chimique est influencée par des paramètres clés tels que la nature et la concentration des réactifs (précurseur métallique, agent stabilisant, agent réducteur), le solvant, le pH, la vitesse d'agitation et la température. La concentration des réactifs permet de déterminer la forme et la taille des NPs. En augmentant la quantité du précurseur métallique et en gardant les autres quantités de réactifs constantes, la taille finale des NPs métalliques augmente à cause d'une création accrue de noyaux atomiques. Par ailleurs, si on augmente la quantité d'agent stabilisant, on obtient une meilleure stabilité des NPs avec une taille moyenne plus faible. La température du système et le solvant, qui contrôlent les cinétiques de nucléation/croissance, jouent également un rôle important dans la détermination de la taille finale des nanoparticules obtenue ¹⁴⁹.

Récemment, Astruc et *al* ont démontré qu'il est possible d'obtenir une dispersion homogène de NPs métalliques avec une petite taille de l'ordre de 3 nm sans utiliser d'agent stabilisant organique. Ils ont réalisé la réduction chimique du sel métallique H₂AuCl₄ dans l'eau en utilisant seulement l'agent réducteur NaBH₄ avec un rapport molaire n NaBH₄/n précurseur métallique équivalent à 10. Les nanoparticules obtenues montrent une stabilité même après 1 mois et restent actives vis-à-vis de la catalyse de réduction du 4-nitrophénol en 4-nitroaniline. Cette stabilité des NPs métalliques via le NaBH₄ revient à la formation de liaisons Au-BH₄ et ou Au-H et à la présence des ions Cl⁻ en faible proportion autour de la nanoparticule. Ensuite les liaisons covalentes Au-BH₄ et Au-H s'hydrolysent en H₂ conduisant ainsi à une stabilisation de la NP métallique via des interactions électrostatiques avec les ions B(OH)₄⁻ et Cl⁻ placés juste autour de la NP ainsi que les ions Na⁺ placés en seconde couche ¹⁵⁰. Par conséquent, le NaBH₄ peut jouer le rôle à la fois d'un agent réducteur et d'un agent stabilisant (Figure 1.32).

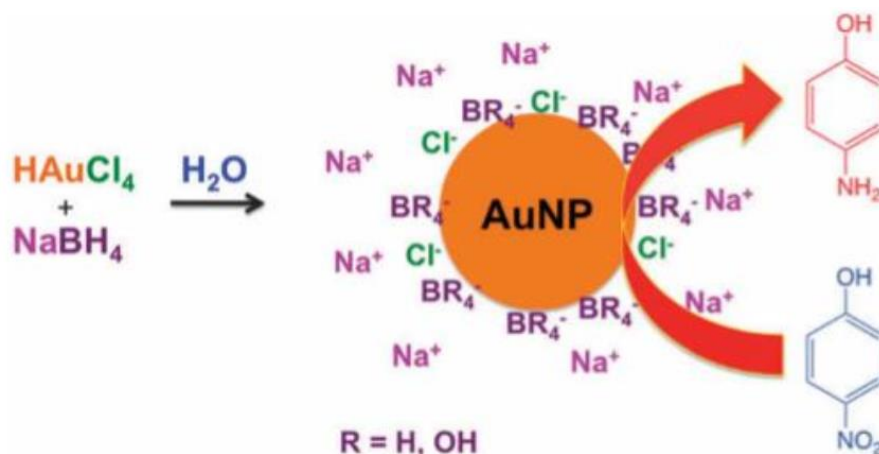


Figure 1.32 : Représentation schématique de la stabilisation des nanoparticules d'Au par NaBH_4 ¹⁵⁰.

Ces particules d'or stabilisées dans l'eau peuvent par la suite être adsorbées sur différents types de support, comme le TiO_2 , en conservant la taille qu'elles ont en solution. Lorsque cela n'est pas possible (cas du Pt), on peut réaliser la réduction chimique de sels métalliques en présence d'un support ³³. Cela consiste à mélanger, dans un premier temps, le ou les précurseurs métalliques avec le support, avant d'ajouter un agent réducteur pour former les nanoparticules monométalliques ou bimétalliques. Dans cette procédure, les espèces en interaction avec la surface sont réduites et stabilisées directement à la surface du support. Liu et *al* ¹⁵¹ ont réussi à synthétiser des alliages Au-Ag de 2-3 nm supportés par la silice SBA-15 en utilisant la technique de réduction chimique. Ces alliages demeurent stables et conservent leur taille même après un traitement thermique sous air à 500°C.

VII.4.2 Réduction thermique dans le DMF

Le DMF (diméthylformamide) est largement utilisé comme solvant pour la préparation des NPs colloïdales métalliques en raison de sa bonne stabilité chimique et thermique ($T_{\text{éb}} = 158,8^\circ\text{C}$), de sa polarité élevée et de son aptitude à solubiliser une large gamme de composés organiques et inorganiques. Liz – Marzan et *al* ¹⁵² ont été les premiers à utiliser le DMF pour réduire les ions métalliques de l'or et de l'argent à des températures élevées. Bien que le DMF puisse fonctionner à la fois comme solvant et comme agent réducteur, l'amélioration de sa capacité à réduire les ions métalliques nécessite des températures supérieures à 100 °C. Dans ce contexte, Kawasaki et *al* ¹⁵³ ont synthétisé des nanoclusters d'Au par réduction thermique dans le DMF chauffé à 140 °C, en absence de tout agent réducteur ou stabilisant. Les nanoclusters d'Au obtenus sont protégés et stabilisés avec des molécules de DMF via l'interaction des groupes amides du DMF avec les nanoclusters d'Au. La réduction des ions AuCl_4^- est effectuée à travers le monoxyde de carbone (jouant le rôle d'agent réducteur) provenant de la décomposition thermique du DMF à 140 °C. Ces nanoclusters d'Au protégés par DMF en solution ont révélé une stabilité thermique élevée

jusqu'à 150 °C, une stabilité de dispersion élevée dans divers solvants tels que l'eau, l'acide (pH=2), un milieu basique (pH=12), une solution aqueuse de 0,5 M de NaCl, ainsi que dans le méthanol sans aucune modification de la chimie de surface. Cependant, ces nanoclusters d'Or ont été synthétisés sans présence d'un support. Pour cela, dans notre travail de thèse, nous avons développé, pour la première fois, ce type de synthèse en introduisant un support dans la suspension.

VIII. Résumé

La photocatalyse hétérogène est une voie respectueuse de l'environnement et durable qui utilise l'énergie solaire abondante pour une production d'hydrogène propre et une réduction de CO₂ en composés d'intérêt comme le méthane. Les systèmes photocatalytiques que nous étudions dans le cadre de la thèse sont basés sur trois SC principaux : le nitrure de carbone graphitique (g-C₃N₄), le dioxyde de titane (TiO₂) et le nitrure de bore. Après avoir discuté les propriétés, les caractéristiques et les différentes voies de synthèse de chacun de ces SC (à l'exception du nitrure de bore qui sera discuté plus en détail dans le chapitre 5), nous nous sommes rendu compte que la recombinaison des charges photogénérées et la gamme d'absorption du SC sont les deux principales limitations de l'efficacité des systèmes photocatalytiques. Différentes modifications sont proposées dans cet état de l'art pour améliorer le rendement photocatalytique de ces systèmes. Parmi lesquelles, le dopage des g-C₃N₄ et des BN par des éléments non métalliques, la création d'hétérojonctions g-C₃N₄/TiO₂, g-C₃N₄/BN et BN/TiO₂ ainsi que le dépôt des NPs métalliques apparaissent comme des stratégies prometteuses pour surmonter les deux limitations principales cités précédemment.

Cette étude bibliographique met également l'accent sur les différents effets induits par les NPs métalliques déposées en surface du SC tels que l'effet de trappes à électrons, l'effet co-catalytique ainsi que les effets liés à leur résonance plasmonique de surface (effet d'intensification du champs électromagnétique et l'effet d'injection d'électrons chauds). Par ailleurs, les propriétés plasmoniques des NPs métalliques dépendent de la nature, de la taille, de la forme et de l'environnement du métal. Ainsi, les synthèses par réduction chimique ou par réduction thermique dans le DMF sont des protocoles de synthèse permettant d'obtenir des NPs métalliques de différentes natures, tailles et formes, supportées sur un SC afin de contrôler les propriétés plasmoniques des matériaux.

Références

- (1) Christoforidis, K. C.; Fornasiero, P. Photocatalysis for Hydrogen Production and CO₂ Reduction: The Case of Copper-Catalysts. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 368–382. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801198>.
- (2) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- (3) Kumar, S.; Karthikeyan, S.; Lee, A. F. G-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. *Catalysts* **2018**, *8* (2), 74. <https://doi.org/10.3390/catal8020074>.
- (4) Ishaq, H.; Dincer, I.; Crawford, C. A Review on Hydrogen Production and Utilization: Challenges and Opportunities. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47* (62), 26238–26264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>.
- (5) Ratnakar, R. R.; Gupta, N.; Zhang, K.; van Doorne, C.; Fesmire, J.; Dindoruk, B.; Balakotaiah, V. Hydrogen Supply Chain and Challenges in Large-Scale LH₂ Storage and Transportation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46* (47), 24149–24168. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.025>.
- (6) Czernik, S.; Evans, R.; French, R. Hydrogen from Biomass-Production by Steam Reforming of Biomass Pyrolysis Oil. *Catal. Today* **2007**, *129* (3), 265–268. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.08.071>.
- (7) Elbadawi, A. H.; Ge, L.; Li, Z.; Liu, S.; Wang, S.; Zhu, Z. Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas: Review of Perovskite Catalysts and Membrane Reactors. *Catal. Rev.* **2021**, *63* (1), 1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>.
- (8) Kang, I.; Bae, J.; Bae, G. Performance Comparison of Autothermal Reforming for Liquid Hydrocarbons, Gasoline and Diesel for Fuel Cell Applications. *J. Power Sources* **2006**, *163* (1), 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.035>.
- (9) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- (10) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- (11) Demirbaş, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42* (11), 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).
- (12) Liao, C.-H.; Huang, C.-W.; Wu, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-Based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* **2012**, *2* (4), 490–516. <https://doi.org/10.3390/catal2040490>.
- (13) Steinfeld, A. Solar Hydrogen Production via a Two-Step Water-Splitting Thermochemical Cycle Based on Zn/ZnO Redox Reactions. *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27* (6), 611–619. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00177-X).
- (14) Akkerman, I.; Janssen, M.; Rocha, J.; Wijffels, R. H. Photobiological Hydrogen Production: Photochemical Efficiency and Bioreactor Design. *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27* (11), 1195–1208. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00071-X).
- (15) Das, D.; Veziroglu, T. N. Advances in Biological Hydrogen Production Processes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, *33* (21), 6046–6057. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.098>.
- (16) Rueda-Marquez, J. J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A Critical Review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- (17) Ohtani, B. Photocatalysis A to Z—What We Know and What We Do Not Know in a Scientific Sense. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11* (4), 157–178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>.
- (18) Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (23), 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.

- (19) Saravanan, R.; Gracia, F.; Stephen, A. Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*; Khan, M. M., Pradhan, D., Sohn, Y., Eds.; Springer Series on Polymer and Composite Materials; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 19–40. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_2.
- (20) *C'est quoi, un semi-conducteur ? - Couleur-Science*. <https://couleur-science.eu/?d=10d2d2--cest-quoi-un-semi-conducteur> (accessed 2023-03-29).
- (21) Singh, A.; Tiwari, J.; Yadav, A. MATLAB User Interface for Simulation of Silicon Germanium Solar Cell. *J. Mater. Res.* **2015**, *2015*, 6. <https://doi.org/10.1155/2015/840718>.
- (22) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (23) Li, Z.; Luo, W.; Zhang, M.; Feng, J.; Zou, Z. Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Production: Current State of Promising Photoelectrodes, Methods to Improve Their Properties, and Outlook. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (2), 347–370. <https://doi.org/10.1039/C2EE22618A>.
- (24) Marchal C, PhD Thesis, Synthèse et réactivité de nanocomposites Au / g-C₃N₄ / TiO₂ pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible, University of Strasbourg **2017**.
- (25) Luo, B.; Zhao, Y.; Jing, D. State-of-the-Art Progress in Overall Water Splitting of Carbon Nitride Based Photocatalysts. *Front. Energy* **2021**, *15* (3), 600–620. <https://doi.org/10.1007/s11708-021-0737-0>.
- (26) Jing, D.; Guo, L.; Zhao, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Li, M.; Shen, S.; Liu, G.; Hu, X.; Zhang, X.; Zhang, K.; Ma, L.; Guo, P. Efficient Solar Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting: From Fundamental Study to Pilot Demonstration. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35* (13), 7087–7097. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.030>.
- (27) Kumaravel, V.; Imam, M. D.; Badreldin, A.; Chava, R. K.; Do, J. Y.; Kang, M.; Abdel-Wahab, A. Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts. *Catalysts* **2019**, *9* (3), 276. <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.
- (28) Ke, D.; Peng, T.; Ma, L.; Cai, P.; Jiang, P. Photocatalytic Water Splitting for O₂ Production under Visible-Light Irradiation on BiVO₄ Nanoparticles in Different Sacrificial Reagent Solutions. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *350* (1), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.08.003>.
- (29) Wang, M.; Shen, S.; Li, L.; Tang, Z.; Yang, J. Effects of Sacrificial Reagents on Photocatalytic Hydrogen Evolution over Different Photocatalysts. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (9), 5155–5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0752-z>.
- (30) Xing, X.; Zhang, M.; Hou, L.; Xiao, L.; Li, Q.; Yang, J. Z-Scheme BCN-TiO₂ Nanocomposites with Oxygen Vacancy for High Efficiency Visible Light Driven Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (47), 28434–28444. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.125>.
- (31) Imam, A., PhD Thesis, Élaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau, Université de Lorraine **2018**.
- (32) Moreno, V. C. Captage et Valorisation Du CO₂ Par Voie Chimique: Application à La Synthèse de Carbonates Cycliques à Partir d'époxydes.
- (33) Bardey, S. PhD Thesis, Photocatalyse appliquée aux carburants solaires, Université de Strasbourg, **2020**.
- (34) Zhang, W.; Mohamed, A. R.; Ong, W.-J. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Carbon Dioxide Reduction: Where Are We Now? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (51), 22894–22915. <https://doi.org/10.1002/anie.201914925>.
- (35) Ola, O.; Maroto-Valer, M.; Liu, D.; Mackintosh, S.; Lee, C.-W.; Wu, J. C. S. Performance Comparison of CO₂ Conversion in Slurry and Monolith Photoreactors Using Pd and Rh-TiO₂ Catalyst under Ultraviolet Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *126*, 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.07.024>.

- (36) Wang, Z.-Y.; Chou, H.-C.; Wu, J. C. S.; Tsai, D. P.; Mul, G. CO₂ Photoreduction Using NiO/InTaO₄ in Optical-Fiber Reactor for Renewable Energy. *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *380* (1), 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.059>.
- (37) Saladin, F.; Alxneit, I. Temperature Dependence of the Photochemical Reduction of CO₂ in the Presence of H₂O at the Solid/Gas Interface of TiO₂. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93* (23), 4159–4163. <https://doi.org/10.1039/A704801G>.
- (38) Variar, A. G.; M.s., R.; Ail, V. U.; S., S. P.; K., S.; Tahir, M. Influence of Various Operational Parameters in Enhancing Photocatalytic Reduction Efficiency of Carbon Dioxide in a Photoreactor: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *99*, 19–47. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.017>.
- (39) Yamashita, H.; Ikeue, K.; Takewaki, T.; Anpo, M. In Situ XAFS Studies on the Effects of the Hydrophobic–Hydrophilic Properties of Ti-Beta Zeolites in the Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O. *Top. Catal.* **2002**, *18* (1), 95–100. <https://doi.org/10.1023/A:1013853618581>.
- (40) Tahir, M.; Amin, N. S. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water Vapors over Montmorillonite Modified TiO₂ Nanocomposites. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *142–143*, 512–522. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.054>.
- (41) Kočí, K.; Obalová, L.; Matějová, L.; Plachá, D.; Lacný, Z.; Jirkovský, J.; Šolcová, O. Effect of TiO₂ Particle Size on the Photocatalytic Reduction of CO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *89* (3), 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.010>.
- (42) Abdullah, H.; Khan, Md. M. R.; Ong, H. R.; Yaakob, Z. Modified TiO₂ Photocatalyst for CO₂ Photocatalytic Reduction: An Overview. *J. CO₂ Util.* **2017**, *22*, 15–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004>.
- (43) Li, R.; Zhang, W.; Zhou, K. Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO₂. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (35), 1705512. <https://doi.org/10.1002/adma.201705512>.
- (44) Liu, B.-J.; Torimoto, T.; Yoneyama, H. Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Surface-Modified CdS Photocatalysts in Organic Solvents. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1998**, *113* (1), 93–97. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00318-3).
- (45) Wang, C.; Thompson, R. L.; Baltrus, J.; Matranga, C. Visible Light Photoreduction of CO₂ Using CdSe/Pt/TiO₂ Heterostructured Catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (1), 48–53. <https://doi.org/10.1021/jz9000032>.
- (46) Lan, Y.; Lu, Y.; Ren, Z. Mini Review on Photocatalysis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Solar Applications. *Nano Energy* **2013**, *2* (5), 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- (47) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (12R), 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- (48) Bouhadoun, S., PhD Thesis, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse, Université Paris Saclay **2016**.
- (49) Tian, M.; Liu, C.; Ge, J.; Gehegan, D.; Duscher, G.; Eres, G. Recent Progress in Characterization of the Core–Shell Structure of Black Titania. *J. Mater. Res.* **2019**, *34* (7), 1138–1153. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.46>.
- (50) Gupta, S. M.; Tripathi, M. A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chin. Sci. Bull.* **2011**, *56* (16), 1639–1657. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- (51) Mironyuk, I.; Soltys, L.; Tatarchuk, T.; Savka, K. Methods of Titanium Dioxide Synthesis (Review). *Phys. Chem. Solid State* **2020**, *21*. <https://doi.org/10.15330/pccs.21.3.462-477>.
- (52) Venkatachalam, N.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Sol–Gel Preparation and Characterization of Nanosize TiO₂: Its Photocatalytic Performance. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104* (2), 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.003>.
- (53) Li, B.; Wang, X.; Yan, M.; Li, L. Preparation and Characterization of Nano-TiO₂ Powder. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78* (1), 184–188. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00226-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00226-2).
- (54) Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L. Photocatalytic Thin Films of TiO₂ Formed by a Sol–Gel Process Using Titanium

- Tetraisopropoxide as the Precursor. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (12), 3802–3807. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.139>.
- (55) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (56) Tan, Y.; Shu, Z.; Zhou, J.; Li, T.; Wang, W.; Zhao, Z. One-Step Synthesis of Nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ Composite for Highly Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ Evolution. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *230*, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.056>.
- (57) Marchal, C.; Cottineau, T.; Méndez-Medrano, M. G.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Au/TiO₂-GC₃N₄ Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H₂ Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (14), 1702142. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>.
- (58) Wang, C.; Zhao, Y.; Xu, H.; Li, Y.; Wei, Y.; Liu, J.; Zhao, Z. Efficient Z-Scheme Photocatalysts of Ultrathin g-C₃N₄-Wrapped Au/TiO₂-Nanocrystals for Enhanced Visible-Light-Driven Conversion of CO₂ with H₂O. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *263*, 118314. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118314>.
- (59) Xing, X.; Zhu, H.; Zhang, M.; Hou, L.; Li, Q.; Yang, J. Interfacial Oxygen Vacancy Layer of a Z-Scheme BCN–TiO₂ Heterostructure Accelerating Charge Carrier Transfer for Visible Light Photocatalytic H₂ Evolution. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (14), 3629–3637. <https://doi.org/10.1039/C8CY01035H>.
- (60) Frost, J. C. Junction Effect Interactions in Methanol Synthesis Catalysts. *Nature* **1988**, *334* (6183), 577–580. <https://doi.org/10.1038/334577a0>.
- (61) Wang, D.; Pillai, S. C.; Ho, S.-H.; Zeng, J.; Li, Y.; Dionysiou, D. D. Plasmonic-Based Nanomaterials for Environmental Remediation. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *237*, 721–741. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.094>.
- (62) Kumaravel, V.; Mathew, S.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. Photocatalytic Hydrogen Production Using Metal Doped TiO₂: A Review of Recent Advances. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *244*, 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
- (63) Liu, E.; Kang, L.; Yang, Y.; Sun, T.; Hu, X.; Zhu, C.; Liu, H.; Wang, Q.; Li, X.; Fan, J. Plasmonic Ag Deposited TiO₂ Nano-Sheet Film for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production by Water Splitting. *Nanotechnology* **2014**, *25* (16), 165401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/16/165401>.
- (64) Zhu, D.; Zhou, Q. Action and Mechanism of Semiconductor Photocatalysis on Degradation of Organic Pollutants in Water Treatment: A Review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2019**, *12*, 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.
- (65) Ranjith, K. S.; Uyar, T. Rational Synthesis of Na and S Co-Catalyst TiO₂-Based Nanofibers: Presence of Surface-Layered TiS₃ Shell Grains and Sulfur-Induced Defects for Efficient Visible-Light Driven Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (27), 14206–14219. <https://doi.org/10.1039/C7TA02839C>.
- (66) Cao, S.; Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (13), 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
- (67) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (1), 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- (68) Wen, J.; Xie, J.; Chen, X.; Li, X. A Review on G-C₃N₄-Based Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *391*, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- (69) Mohd Azami, M.; Abdul Jalil, A.; C., H.; Mamat, C.; Siang, J.; Hussain, I.; Hambali, H. A Contemporary Assessment on Composite Titania onto Graphitic Carbon Nitride-Based Catalyst as Photocatalyst. *J. Energy Saf. Technol. JEST* **2019**, *2*. <https://doi.org/10.11113/jest.v2n1.39>.

- (70) Xu, J.; Zhang, L.; Shi, R.; Zhu, Y. Chemical Exfoliation of Graphitic Carbon Nitride for Efficient Heterogeneous Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (46), 14766–14772. <https://doi.org/10.1039/C3TA13188B>.
- (71) Wang, Z.; Huang, Y.; Ho, W.; Cao, J.; Shen, Z.; Lee, S. C. 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.* **2016**, *199*, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.027>.
- (72) Fontelles-Carceller, O.; Muñoz-Batista, M. J.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Interface Effects in Sunlight-Driven Ag/g-C₃N₄ Composite Catalysts: Study of the Toluene Photodegradation Quantum Efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (4), 2617–2627. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10434>.
- (73) Zhu, J.; Xiao, P.; Li, H.; Carabineiro, S. A. C. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (19), 16449–16465. <https://doi.org/10.1021/am502925j>.
- (74) Li, X.-H.; Wang, X.; Antonietti, M. 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.* **2012**, *3* (6), 2170–2174. <https://doi.org/10.1039/C2SC20289A>.
- (75) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (76) Mun, S. J.; Park, S.-J. Graphitic Carbon Nitride Materials for Photocatalytic Hydrogen Production via Water Splitting: A Short Review. *Catalysts* **2019**, *9* (10), 805. <https://doi.org/10.3390/catal9100805>.
- (77) Wang, J.; Wang, S. A Critical Review on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Materials: Preparation, Modification and Environmental Application. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *453*, 214338. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214338>.
- (78) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (1), 76–80. <https://doi.org/10.1038/nmat2317>.
- (79) Miyake, Y.; Seo, G.; Matsushashi, K.; Takada, N.; Kanai, K. Synthesis of Carbon Nitride Oligomer as a Precursor of Melon with Improved Fluorescence Quantum Yield. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (18), 6083–6093. <https://doi.org/10.1039/D1MA00579K>.
- (80) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Photodegradation Performance of G-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10397–10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>.
- (81) Mao, J.; Peng, T.; Zhang, X.; Li, K.; Ye, L.; Zan, L. Effect of Graphitic Carbon Nitride Microstructures on the Activity and Selectivity of Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (5), 1253–1260. <https://doi.org/10.1039/C3CY20822B>.
- (82) Yan, H.; Chen, Y.; Xu, S. 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* **2012**, *37* (1), 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.072>.
- (83) Gao, J.; Zhou, Y.; Li, Z.; Yan, S.; Wang, N.; Zou, Z. High-Yield Synthesis of Millimetre-Long, Semiconducting Carbon Nitride Nanotubes with Intense Photoluminescence Emission and Reproducible Photoconductivity. *Nanoscale* **2012**, *4* (12), 3687–3692. <https://doi.org/10.1039/C2NR30777D>.
- (84) Dong, F.; Wang, Z.; Sun, Y.; Ho, W.-K.; Zhang, H. Engineering the Nanoarchitecture and Texture of Polymeric Carbon Nitride Semiconductor for Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *401*, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.034>.

- (85) Lau, V. W.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Blum, V.; Senker, J.; Lotsch, B. V. *Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ja511802c>.
- (86) Niu, P.; Liu, G.; Cheng, H.-M. Nitrogen Vacancy-Promoted Photocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11013–11018. <https://doi.org/10.1021/jp301026y>.
- (87) Yang, P.; Zhao, J.; Qiao, W.; Li, L.; Zhu, Z. Ammonia-Induced Robust Photocatalytic Hydrogen Evolution of Graphitic Carbon Nitride. *Nanoscale* **2015**, *7* (45), 18887–18890. <https://doi.org/10.1039/C5NR05570A>.
- (88) Liu, R.; Chen, Z.; Yao, Y.; Li, Y.; Cheema, W. A.; Wang, D.; Zhu, S. Recent Advancements in G-C3N4-Based Photocatalysts for Photocatalytic CO₂ Reduction: A Mini Review. *RSC Adv.* **2020**, *10* (49), 29408–29418. <https://doi.org/10.1039/D0RA05779G>.
- (89) Fu, J.; Liu, K.; Jiang, K.; Li, H.; An, P.; Li, W.; Zhang, N.; Li, H.; Xu, X.; Zhou, H.; Tang, D.; Wang, X.; Qiu, X.; Liu, M. Graphitic Carbon Nitride with Dopant Induced Charge Localization for Enhanced Photoreduction of CO₂ to CH₄. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (18), 1900796. <https://doi.org/10.1002/adv.201900796>.
- (90) Chen, P.; Xing, P.; Chen, Z.; Lin, H.; He, Y. Rapid and Energy-Efficient Preparation of Boron Doped g-C3N4 with Excellent Performance in Photocatalytic H₂-Evolution. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43* (43), 19984–19989. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.078>.
- (91) Wang, K.; Li, Q.; Liu, B.; Cheng, B.; Ho, W.; Yu, J. Sulfur-Doped g-C3N4 with Enhanced Photocatalytic CO₂-Reduction Performance. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.045>.
- (92) Liu, B.; Ye, L.; Wang, R.; Yang, J.; Zhang, Y.; Guan, R.; Tian, L.; Chen, X. Phosphorus-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanotubes with Amino-Rich Surface for Efficient CO₂ Capture, Enhanced Photocatalytic Activity, and Product Selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (4), 4001–4009. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17503>.
- (93) Cao, J.; Fan, H.; Wang, C.; Ma, J.; Dong, G.; Zhang, M. Facile Synthesis of Carbon Self-Doped g-C3N4 for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (6), 7888–7895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.008>.
- (94) Xiong, T.; Cen, W.; Zhang, Y.; Dong, F. Bridging the G-C3N4 Interlayers for Enhanced Photocatalysis. *ACS Catal.* **2016**, *6* (4), 2462–2472. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02922>.
- (95) Jiang, L.; Yuan, X.; Zeng, G.; Chen, X.; Wu, Z.; Liang, J.; Zhang, J.; Wang, H.; Wang, H. Phosphorus- and Sulfur-Codoped g-C3N4: Facile Preparation, Mechanism Insight, and Application as Efficient Photocatalyst for Tetracycline and Methyl Orange Degradation under Visible Light Irradiation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (7), 5831–5841. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00559>.
- (96) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Chai, S.-P.; Yong, S.-T. Heterojunction Engineering of Graphitic Carbon Nitride (g-C3N4) via Pt Loading with Improved Daylight-Induced Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Methane. *Dalton Trans.* **2014**, *44* (3), 1249–1257. <https://doi.org/10.1039/C4DT02940B>.
- (97) Chen, T.; Quan, W.; Yu, L.; Hong, Y.; Song, C.; Fan, M.; Xiao, L.; Gu, W.; Shi, W. One-Step Synthesis and Visible-Light-Driven H₂ Production from Water Splitting of Ag Quantum Dots/g-C3N4 Photocatalysts. *J. Alloys Compd.* **2016**, *686*, 628–634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.076>.
- (98) Samanta, S.; Martha, S.; Parida, K. Facile Synthesis of Au/g-C3N4 Nanocomposites: An Inorganic/Organic Hybrid Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Gas Evolution Under Visible-Light Irradiation. *ChemCatChem* **2014**, *6* (5), 1453–1462. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300949>.
- (99) Xue, J.; Ma, S.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; He, M. Facile Photochemical Synthesis of Au/Pt/g-C3N4 with Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity for Antibiotic Degradation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9630–9637. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01212>.

- (100) Xu, H.; Wu, Z.; Wang, Y.; Lin, C. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity from Graphene-like Boron Nitride Anchored on Graphitic Carbon Nitride Sheets. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (16), 9477–9490. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1167-6>.
- (101) Acharya, L.; Pattnaik, S. P.; Behera, A.; Acharya, R.; Parida, K. Exfoliated Boron Nitride (e-BN) Tailored Exfoliated Graphitic Carbon Nitride (e-CN): An Improved Visible Light Mediated Photocatalytic Approach towards TCH Degradation and H₂ Evolution. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (7), 5021–5033. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00062>.
- (102) Acharya, L.; Nayak, S.; Pattnaik, S. P.; Acharya, R.; Parida, K. Resurrection of Boron Nitride in P-n Type-II Boron Nitride/B-Doped-g-C₃N₄ Nanocomposite during Solid-State Z-Scheme Charge Transfer Path for the Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *566*, 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.074>.
- (103) Chai, B.; Peng, T.; Mao, J.; Li, K.; Zan, L. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Pt–TiO₂ Nanocomposite as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Production under Visible Light Irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (48), 16745–16752. <https://doi.org/10.1039/C2CP42484C>.
- (104) Jiménez-Calvo, P.; Caps, V.; Ghazzal, M. N.; Colbeau-Justin, C.; Keller, V. Au/TiO₂(P25)-GC₃N₄ Composites with Low GC₃N₄ Content Enhance TiO₂ Sensitization for Remarkable H₂ Production from Water under Visible-Light Irradiation. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104888. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104888>.
- (105) Rafiq, M.; Hu, X.; Ye, Z.; Qayum, A.; Xia, H.; Hu, L.; Lu, F.; Chu, P. K. Recent Advances in Structural Engineering of 2D Hexagonal Boron Nitride Electrocatalysts. *Nano Energy* **2022**, *91*, 106661. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106661>.
- (106) Hayat, A.; Sohail, M.; Hamdy, M. S.; Taha, T. A.; AlSalem, H. S.; Alenad, A. M.; Amin, M. A.; Shah, R.; Palamanit, A.; Khan, J.; Nawawi, W. I.; Mane, S. K. B. Fabrication, Characteristics, and Applications of Boron Nitride and Their Composite Nanomaterials. *Surf. Interfaces* **2022**, *29*, 101725. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101725>.
- (107) Zhang, K.; Feng, Y.; Wang, F.; Yang, Z.; Wang, J. Two Dimensional Hexagonal Boron Nitride (2D-HBN): Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (46), 11992–12022. <https://doi.org/10.1039/C7TC04300G>.
- (108) Marchesini, S. Design of Porous Boron Nitride Materials for Applications in Adsorption, Chemical Engineering Department Imperial College London. <https://doi.org/10.25560/66152>.
- (109) Roy, S.; Zhang, X.; Puthirath, A. B.; Meiyazhagan, A.; Bhattacharyya, S.; Rahman, M. M.; Babu, G.; Susarla, S.; Saju, S. K.; Tran, M. K.; Sassi, L. M.; Saadi, M. a. S. R.; Lai, J.; Sahin, O.; Sajadi, S. M.; Dharmarajan, B.; Salpekar, D.; Chakingal, N.; Baburaj, A.; Shuai, X.; Adumbumkulath, A.; Miller, K. A.; Gayle, J. M.; Ajnsztajn, A.; Prasankumar, T.; Harikrishnan, V. V. J.; Ojha, V.; Kannan, H.; Khater, A. Z.; Zhu, Z.; Iyengar, S. A.; Autreto, P. A. da S.; Oliveira, E. F.; Gao, G.; Birdwell, A. G.; Neupane, M. R.; Ivanov, T. G.; Taha-Tijerina, J.; Yadav, R. M.; Arepalli, S.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (44), 2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>.
- (110) Kumaravel, V.; Bartlett, J.; Pillai, S. C. Photoelectrochemical Conversion of Carbon Dioxide (CO₂) into Fuels and Value-Added Products. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (2), 486–519. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02585>.
- (111) Tumuluri, U.; Howe, J. D.; Mounfield, W. P. I.; Li, M.; Chi, M.; Hood, Z. D.; Walton, K. S.; Sholl, D. S.; Dai, S.; Wu, Z. Effect of Surface Structure of TiO₂ Nanoparticles on CO₂ Adsorption and SO₂ Resistance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 9295–9306. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02295>.
- (112) Lin, Z.; Orlov, A.; Lambert, R. M.; Payne, M. C. New Insights into the Origin of Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped and Oxygen-Deficient Anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (44), 20948–20952. <https://doi.org/10.1021/jp053547e>.
- (113) Zhao, H.; Pan, F.; Li, Y. A Review on the Effects of TiO₂ Surface Point Defects on CO₂ Photoreduction with H₂O. *J. Materiomics* **2017**, *3* (1), 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.12.001>.

- (114) Yin, W.-J.; Wen, B.; Bandaru, S.; Krack, M.; Lau, M. W.; Liu, L.-M. The Effect of Excess Electron and Hole on CO₂ Adsorption and Activation on Rutile (110) Surface. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 23298. <https://doi.org/10.1038/srep23298>.
- (115) Kavan, L.; Zukulova, M.; Ferus, M.; Kürti, J.; Koltai, J.; Civiš, S. Oxygen-Isotope Labeled Titania: Ti₁₈O₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (24), 11583–11586. <https://doi.org/10.1039/C1CP20775J>.
- (116) Grinter, D. C.; Graciani, J.; Palomino, R. M.; Xu, F.; Waluyo, I.; Sanz, J. F.; Senanayake, S. D.; Rodriguez, J. A. Adsorption and Activation of CO₂ on Pt/CeOx/TiO₂(110): Role of the Pt-CeOx Interface. *Surf. Sci.* **2021**, *710*, 121852. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2021.121852>.
- (117) Yang, C.-T.; Wood, B. C.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B. CO₂ Adsorption on Anatase TiO₂ (101) Surfaces in the Presence of Subnanometer Ag/Pt Clusters: Implications for CO₂ Photoreduction. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (45), 26236–26248. <https://doi.org/10.1021/jp509219n>.
- (118) Liu, L.; Zhao, H.; Andino, J. M.; Li, Y. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1817–1828. <https://doi.org/10.1021/cs300273q>.
- (119) Tu, W.; Xu, Y.; Wang, J.; Zhang, B.; Zhou, T.; Yin, S.; Wu, S.; Li, C.; Huang, Y.; Zhou, Y.; Zou, Z.; Robertson, J.; Kraft, M.; Xu, R. Investigating the Role of Tunable Nitrogen Vacancies in Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Efficient Visible-Light-Driven H₂ Evolution and CO₂ Reduction. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (8), 7260–7268. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01477>.
- (120) Shen, M.; Zhang, L.; Wang, M.; Tian, J.; Jin, X.; Guo, L.; Wang, L.; Shi, J. Carbon-Vacancy Modified Graphitic Carbon Nitride: Enhanced CO₂ Photocatalytic Reduction Performance and Mechanism Probing. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (4), 1556–1563. <https://doi.org/10.1039/C8TA09302D>.
- (121) Shankar, R.; Sachs, M.; Francàs, L.; Lubert-Perquel, D.; Kerherve, G.; Regoutz, A.; Petit, C. Porous Boron Nitride for Combined CO₂ Capture and Photoreduction. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (41), 23931–23940. <https://doi.org/10.1039/C9TA02793A>.
- (122) Vu, N.-N.; Kaliaguine, S.; Do, T.-O. Plasmonic Photocatalysts for Sunlight-Driven Reduction of CO₂: Details, Developments, and Perspectives. *ChemSusChem* **2020**, *13* (16), 3967–3991. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000905>.
- (123) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- (124) Kasani, S.; Curtin, K.; Wu, N. A Review of 2D and 3D Plasmonic Nanostructure Array Patterns: Fabrication, Light Management and Sensing Applications. *Nanophotonics* **2019**, *8*. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0158>.
- (125) Baffou, G.; Quidant, R. Nanoplasmonics for Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (11), 3898–3907. <https://doi.org/10.1039/C3CS60364D>.
- (126) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (12), 911–921. <https://doi.org/10.1038/nmat3151>.
- (127) Christopher, P.; Moskovits, M. Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonic Nanostructures. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2017**, *68*, 379–398. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-044948>.
- (128) Robotjazi, H.; Zhao, H.; Swearer, D. F.; Hogan, N. J.; Zhou, L.; Alabastri, A.; McClain, M. J.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Plasmon-Induced Selective Carbon Dioxide Conversion on Earth-Abundant Aluminum-Cuprous Oxide Antenna-Reactor Nanoparticles. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 27. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00055-z>.
- (129) Ratchford, D. C.; Dunkelberger, A. D.; Vurgaftman, I.; Owrutsky, J. C.; Pehrsson, P. E. Quantification of Efficient Plasmonic Hot-Electron Injection in Gold Nanoparticle–TiO₂ Films. *Nano Lett.* **2017**, *17* (10), 6047–6055. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02366>.

- (130) Li, X.; Xiao, D.; Zhang, Z. Landau Damping of Quantum Plasmons in Metal Nanostructures. *New J. Phys.* **2013**, *15* (2), 023011. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/2/023011>.
- (131) Shiraishi, Y.; Yasumoto, N.; Imai, J.; Sakamoto, H.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.; Ohtani, B.; Hirai, T. Quantum Tunneling Injection of Hot Electrons in Au/TiO₂ Plasmonic Photocatalysts. *Nanoscale* **2017**, *9* (24), 8349–8361. <https://doi.org/10.1039/C7NR02310C>.
- (132) Yu, S.; Wilson, A. J.; Heo, J.; Jain, P. K. Plasmonic Control of Multi-Electron Transfer and C–C Coupling in Visible-Light-Driven CO₂ Reduction on Au Nanoparticles. *Nano Lett.* **2018**, *18* (4), 2189–2194. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b05410>.
- (133) Schröder, K.; Csáki, A. Plasmonic Tuning of Optical Fibers for Biosensing. *SPIE Newsroom* **2011**. <https://doi.org/10.1117/2.1201105.003692>.
- (134) Mock, J. J.; Barbic, M.; Smith, D. R.; Schultz, D. A.; Schultz, S. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116* (15), 6755–6759. <https://doi.org/10.1063/1.1462610>.
- (135) Lee, K.-S.; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19220–19225. <https://doi.org/10.1021/jp062536y>.
- (136) Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (14), 7238–7248. <https://doi.org/10.1021/jp057170o>.
- (137) Qian, K.; Sweeny, B. C.; Johnston-Peck, A. C.; Niu, W.; Graham, J. O.; DuChene, J. S.; Qiu, J.; Wang, Y.-C.; Engelhard, M. H.; Su, D.; Stach, E. A.; Wei, W. D. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 9842–9845. <https://doi.org/10.1021/ja504097v>.
- (138) Teranishi, M.; Wada, M.; Naya, S.; Tada, H. Size-Dependence of the Activity of Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Oxide Plasmonic Photocatalyst for Water Oxidation. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (18), 2813–2817. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600269>.
- (139) Wang, S.; Zeng, B.; Li, C. Effects of Au Nanoparticle Size and Metal-Support Interaction on Plasmon-Induced Photocatalytic Water Oxidation. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39* (7), 1219–1227. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63094-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63094-3).
- (140) Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. Plasmonic Photocatalysis. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76* (4), 046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
- (141) Cao, J.; Sun, T.; Grattan, K. T. V. Gold Nanorod-Based Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors: A Review. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *195*, 332–351. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.056>.
- (142) Pu, Y.-C.; Wang, G.; Chang, K.-D.; Ling, Y.; Lin, Y.-K.; Fitzmorris, B. C.; Liu, C.-M.; Lu, X.; Tong, Y.; Zhang, J. Z.; Hsu, Y.-J.; Li, Y. Au Nanostructure-Decorated TiO₂ Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-Visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3817–3823. <https://doi.org/10.1021/nl4018385>.
- (143) Kumarasinghe, C. S.; Premaratne, M.; Bao, Q.; Agrawal, G. P. Theoretical Analysis of Hot Electron Dynamics in Nanorods. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 12140. <https://doi.org/10.1038/srep12140>.
- (144) Neațu, Ș.; Maciá-Agulló, J. A.; Concepción, P.; Garcia, H. Gold–Copper Nanoalloys Supported on TiO₂ as Photocatalysts for CO₂ Reduction by Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 15969–15976. <https://doi.org/10.1021/ja506433k>.
- (145) Liu, H.; Li, M.; Dao, T. D.; Liu, Y.; Zhou, W.; Liu, L.; Meng, X.; Nagao, T.; Ye, J. Design of PdAu Alloy Plasmonic Nanoparticles for Improved Catalytic Performance in CO₂ Reduction with Visible Light Irradiation. *Nano Energy* **2016**, *26*, 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.05.045>.
- (146) Song, H.; Meng, X.; Dao, T. D.; Zhou, W.; Liu, H.; Shi, L.; Zhang, H.; Nagao, T.; Kako, T.; Ye, J. Light-Enhanced Carbon Dioxide Activation and Conversion by Effective Plasmonic Coupling

CHAPITRE 1

- Effect of Pt and Au Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (1), 408–416. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13043>.
- (147) Goia, D. V.; Matijević, E. Preparation of Monodispersed Metal Particles. *New J. Chem.* **1998**, *22* (11), 1203–1215. <https://doi.org/10.1039/A709236I>.
- (148) Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesis. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (3), 638–665. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.09.002>.
- (149) Toma, H. E.; Zamarion, V. M.; Toma, S. H.; Araki, K. The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1158–1176. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000700003>.
- (150) Deraedt, C.; Salmon, L.; Gatard, S.; Ciganda, R.; Hernandez, R.; Ruiz, J.; Astruc, D. Sodium Borohydride Stabilizes Very Active Gold Nanoparticle Catalysts. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (91), 14194–14196. <https://doi.org/10.1039/C4CC05946H>.
- (151) Liu, X.; Wang, A.; Yang, X.; Zhang, T.; Mou, C.-Y.; Su, D.-S.; Li, J. Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au–Ag Nanoparticles on Inert Supports. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (2), 410–418. <https://doi.org/10.1021/cm8027725>.
- (152) Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (5), 679–688. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801566>.
- (153) Kawasaki, H.; Yamamoto, H.; Fujimori, H.; Arakawa, R.; Iwasaki, Y.; Inada, M. Stability of the DMF-Protected Au Nanoclusters: Photochemical, Dispersion, and Thermal Properties. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5926–5933. <https://doi.org/10.1021/la9038842>.

CHAPITRE 1

CHAPITRE 2
Systemes photocatalytiques Au/g-C₃N₄
dopés/TiO₂ « Sol-gel »

Synthèses, caractérisations et
productions d'H₂ par photodissociation
solaire de H₂O

CHAPITRE 2

Liste de figures

Figure 2.1 : Schéma du pilote photocatalytique utilisé pour la réaction de production d'hydrogène par photocatalyse ¹	86
Figure 2.2 : Spectre d'émission de la lampe 150W CERAMIC Metal-halid.....	87
Figure 2.3 : Evolution de la production d'H ₂ en fonction du temps.....	88
Figure 2.4 : Vitesse spécifique de production d'hydrogène par des nanocomposites Au/g-C ₃ N ₄ avec trois teneurs théoriques différentes en Au (0,43; 0,86 et 1,72 wt.%) sous irradiation solaire (1122 W.m ⁻²), avec un flux de N ₂ (100 mL.min ⁻¹), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 200 mg de catalyseur.....	88
Figure 2.5 : Diagramme normalisé de diffraction des rayons X des échantillons CN et CN-X avant (a) et après (b) dépôt d'une teneur moyenne expérimentale en Au de 0, 75 ± 0,04 wt.% (teneur théorique visée de 0,86 wt. %).	90
Figure 2.6 : Analyse thermogravimétrique réalisée sous un flux d'air à 25 mL.min ⁻¹ avec une rampe de montée en température de 15 °C/min des échantillons CN et CN-X.	91
Figure 2.7 : Spectres FTIR des CN et des CN-X	92
Figure 2.8 : Isotherme d'adsorption/ de désorption de N ₂ (a) et distribution poreuse des échantillons CN et CN-X (b).	93
Figure 2.9 : Spectres XPS des CN et des CN-X: (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s.	94
Figure 2.10 : Spectre XPS de la raie B 1s (d), P 2p (e) et Au 4f (f).....	96
Figure 2.11 : Images TEM des échantillons CN (a), CN-S (b), Au/CN (c), Au/CN-S (d), Au/CN-C (e) et Au/CN-P (f).	97
Figure 2.12 : Histogramme montrant la distribution de tailles de 200 nanoparticules d'Au mesurées pour Au/CN (a) et Au/CN-S (b), Au/CN-C (c) et Au/CN-P (d).	98
Figure 2.13 : Spectroscopie UV-Visible des CN et CN-X avant (a) et après (b) dépôt des nanoparticules d'Au.....	100
Figure 2.14 : Histogramme montrant les vitesses de production de H ₂ sous irradiation solaire (1122 W.m ⁻²), avec un flux de N ₂ (100 mL.min ⁻¹), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 200 mg du catalyseur par les nanocomposites Au/CN et Au/CN-X (C, B,P,S), avec une incertitude expérimentale relative de 8 %.....	101
Figure 2.15 : Production cumulée de H ₂ lors des tests de recyclabilité du nanocomposite Au/CN-S.	101
Figure 2.16: (a) Structure du g-C ₃ N ₄ dans le plan (b) Schéma proposant l'emplacement des éléments dopants dans l'espace creux inter-planaire résultant de l'empilement des feuillets du g-C ₃ N ₄	105
Figure 2.17 : Schéma représentatif de la méthode de préparation du TiO ₂ SG.....	106
Figure 2.18 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des composites g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ SG et g-C ₃ N ₄ -X/TiO ₂ SG.	107
Figure 2.19 : Analyses thermogravimétriques réalisées sous un flux d'air à 25 mL.min ⁻¹ avec une rampe de montée en température de 15 °C/min des échantillons TiO ₂ SG, CN/TiO ₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO ₂ SG. Les compositions indiquées correspondent aux compositions théoriques visées.	108
Figure 2.20 : Diagrammes normalisés de diffraction des rayons X du TiO ₂ SG et des nanocomposites CN/TiO ₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO ₂ SG.	110
Figure 2. 21 : Isothermes d'adsorption/désorption (a-b) et distribution poreuse (c-d) du TiO ₂ et des nanocomposites CN/TiO ₂ SG et CN-X (C, B, S) /TiO ₂ SG.	111
Figure 2.22 : Spectres d'absorption UV-Vis du TiO ₂ SG et des nanocomposites CN/TiO ₂ SG et CN-X/TiO ₂ SG (a -b) et des échantillons Au/TiO ₂ SG, Au/CN/TiO ₂ SG et Au/CN-X/TiO ₂ SG (e); courbes de Tauc (c -d).	114
Figure 2.23 : Vitesses spécifiques de production de H ₂ sous irradiation solaire (1122 W.m ⁻²), avec un flux de N ₂ (100 mL.min ⁻¹), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 150 mg du catalyseur par les nanocomposites Au/TiO ₂ SG, Au/CN/TiO ₂ SG et Au/CN-X/TiO ₂ SG.....	117

CHAPITRE 2

Introduction

La photocatalyse hétérogène est une voie prometteuse mettant en œuvre l'utilisation de photocatalyseurs capables de convertir l'énergie solaire en une énergie chimique stockable afin de produire des carburants dit « carburants solaires », comme l'hydrogène par photodissociation solaire (artificielle) de l'eau. Les systèmes photocatalytiques que nous étudions dans ce chapitre sont basés sur trois constituants principaux : le **nitrure de carbone graphique g-C₃N₄**, le **dioxyde de titane TiO₂** et des **nanoparticules métalliques d'Or**.

Le TiO₂ est l'un des SC les plus utilisés en photocatalyse en raison de l'abondance du titane, de son coût relativement faible, de sa stabilité chimique et thermique, néanmoins, sa large bande interdite d'environ 3,2 eV ne lui permet d'absorber que dans le domaine de l'UV (correspondant à environ 3% du spectre solaire). Le nitrure de carbone graphique est un SC prometteur avec un gap modéré de 2,7 eV correspondant à une longueur d'onde d'activation de 460 nm, ce qui lui permet d'absorber une partie des radiations lumineuses dans le domaine du visible. De plus, les niveaux énergétiques de sa bande de valence (BV) et de sa bande de conduction (BC) sont correctement positionnés par rapport aux potentiels redox de photodissociation de l'eau. Cependant, le g-C₃N₄ souffre de certaines limitations, telles qu'une faible surface spécifique, une recombinaison relativement rapide entre les paires électrons-trous photogénérées et une absorption limitée de la lumière visible, qui peut être néanmoins améliorée par dopage de la structure graphitique 2D. Les nanoparticules (NPs) d'Or déposées sur des semi-conducteurs (SCs) peuvent jouer quant à elles différents rôles, en tant que trappes à électrons, en tant que co-catalyseurs ou en induisant des effets plasmoniques de surface.

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser un photocatalyseur hybride constitué d'au moins deux de ces trois constituants et qui présente une synergie entre ses constituants, capable d'améliorer l'activité globale du système.

Ce chapitre se divise en deux parties

La **partie I** se focalise sur l'élaboration des photocatalyseurs binaires Au/g-C₃N₄-X (avec X = élément non métallique du dopage au C, B, P ou S) pour la production d'hydrogène par photodissociation solaire (artificielle) de l'eau en présence de 1% d'agent sacrificiel, le triéthanolamine (TEOA).

Dans cette étude nous avons travaillé sur trois points principaux :

1. La synthèse de matériaux g-C₃N₄ de grande surface spécifique (~170 m²/g) à partir d'urée, qui est le seul précurseur azoté permettant l'obtention, sans agent structurant, d'un nitrure de carbone graphitique très poreux avec une grande surface spécifique.
2. Le dopage du g-C₃N₄ par des éléments non métalliques (X = carbone, bore, phosphore et soufre) afin de réduire son gap d'énergie et d'améliorer son absorption dans le visible pour une meilleure collecte de lumière solaire.

CHAPITRE 2

3. Le dépôt des NPs d'Or (0,86 wt. % teneur théorique massique) sur les différents supports $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ et $\text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ pour créer une jonction de Schottky mettant en jeu des effets de pièges à électrons et co-catalytiques. De plus, la superposition de l'absorption de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dans le visible avec le domaine de résonance plasmonique de l'Or pourrait permettre aux NPs d'Or de jouer leur troisième rôle, un rôle d'antenne lié à leurs propriétés plasmoniques, par intensification du champ électromagnétique proche.

La **partie II** met l'accent sur la synthèse des nanocomposites ternaires $\text{Au}/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}/\text{TiO}_2$ avec TiO_2 préparé via la méthode sol-gel.

Cette synthèse se déroule en deux étapes ; la première consiste en l'élaboration des hétérojonctions $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}/\text{TiO}_2$. Le $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ déjà synthétisé est inséré lors de la synthèse du TiO_2 par voie sol-gel afin d'obtenir deux teneurs massiques théoriques différentes (5 wt. % et 10 wt. %). La deuxième consiste en le dépôt des NPs plasmoniques d'Or (0,86 wt. % théorique) sur les différentes hétérojonctions $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}/\text{TiO}_2$ préalablement réalisées. Le but de cette étude est de surmonter les limitations de chacun des deux SCs ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ et TiO_2) et de viser l'obtention des nouveaux avantages suivants :

1. Création d'une hétérojonction $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}/\text{TiO}_2$ de bonne qualité conduisant à la fois à améliorer la séparation spatiale des charges photogénérées et à photosensibiliser le TiO_2 dans le domaine du visible grâce au $g\text{-C}_3\text{N}_4$.
2. Favorisation de la production d'hydrogène par le biais des électrons de la BC du $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ plutôt qu'avec les électrons de la BC du TiO_2 .
3. Dépôt des NPs d'Or agissant comme : des trappes à électrons limitant ainsi la recombinaison de charges, des co-catalyseurs et des inducteurs d'effets plasmoniques de surface.

I. Les systèmes binaires Au/g-C₃N₄ non dopés et dopés par des non-métaux (C, B, P, S) et les protocoles associés

I.1 Méthode de préparation des g-C₃N₄ et des g-C₃N₄-X

Le nitrure de carbone graphitique non dopé g-C₃N₄ a été synthétisé par polycondensation thermique, sous air, de 10 g d'urée (NH₂CONH₂, 99%, Sigma Aldrich) placés dans un creuset en alumine avec couvercle, à une température de 550°C, pendant 3 h, et avec une montée en température de 15°C/min. Le produit obtenu est **noté CN**. Les g-C₃N₄ dopés par des éléments non métalliques ont été synthétisés en mélangeant mécaniquement, dans un mortier en agate, 10 g d'urée avec 10 mg du précurseur de l'élément non métallique (l'acide borique (H₃BO₃, ≥ 99,5%, Sigma Aldrich) pour l'élément B, le dihydrogénophosphate de sodium (NaH₂PO₄, ≥ 99%, Sigma Aldrich) pour l'élément P, l'acide citrique monohydraté (HOC(COOH)CH₂COOH)₂.H₂O, ≥ 99%, Sigma Aldrich) pour l'élément C et l'acide 2-thiobarbiturique (C₄H₄N₂O₂S, ≥ 98%, Sigma Aldrich) pour l'élément S). Après broyage, le mélange de poudre blanche obtenu a subi une polycondensation thermique dans les mêmes conditions de synthèse que celles utilisées pour la préparation du g-C₃N₄ non dopé. Les composites ont été nommés **CN-X**, où X est l'élément dopant (C, B, P ou S) du g-C₃N₄.

I.2 Préparation des composites binaires Au/g-C₃N₄ et Au/g-C₃N₄-X

Dans le but de **déterminer la teneur en Au optimale** pour décorer les matériaux g-C₃N₄ et g-C₃N₄-X, trois teneurs théoriques en Au différentes, 0,43 wt. %, 0,86wt. % et 1,72 wt. % d'Au, ont été déposées à la surface des g-C₃N₄ non dopés par une méthode d'imprégnation-réduction en utilisant HAu^{III}Cl₄ comme précurseur d'or. Pour ce faire, 40 µL, 80 µL ou 160 µL de HAu^{III}Cl₄.3H₂O (0,22 M dans l'eau), correspondant respectivement à un dépôt de 0,43 wt.%, 0,86 wt.%, ou de 1,72 wt.% d'Au, sont ajoutés à une suspension de 400 mg de g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X dans 40 mL d'H₂O, dans un ballon de 100 mL. L'ensemble est laissé sous agitation magnétique de 1000 tr.min⁻¹ pendant 45 minutes pour réaliser l'étape d'imprégnation du précurseur. Ensuite, un excès d'une solution réductrice fraîchement préparée de NaBH₄ de 0,1 M (avec un rapport molaire NaBH₄/Au = 5) est ajouté au mélange. Une coloration grise mettant en évidence la réduction des nanoparticules d'Au est alors observée. Après la réduction, le mélange est agité pendant 15 minutes puis le matériau obtenu est filtré et lavé avec 1 L d'eau distillée. Lors de la filtration, le filtrat apparaît clair et incolore, suggérant l'obtention d'un dépôt total d'or sur le support. Enfin, le composite est placé à l'étuve à 100°C pendant 24 heures; une poudre grise de Au (0,43 wt.%)/g-C₃N₄, Au(0,86 wt.%)/g-C₃N₄ ou Au(1,72 wt.%)/g-C₃N₄ est alors obtenue.

I.3 Protocole des tests photocatalytiques

Les tests photocatalytiques des échantillons CN-X et Au/CN-X ont été réalisés sous illumination solaire et sous pression atmosphérique en utilisant le même dispositif

CHAPITRE 2

expérimental et dans les mêmes conditions d'analyse (Figure 2.1). Dans un premier temps, 200 mg du photocatalyseur ont été dispersés dans un réacteur en quartz contenant 720 mL d'eau Milli-Q et 8 mL de triéthanolamine (TEOA) comme agent sacrificiel, sous agitation mécanique de 700 tours/min et balayé par un flux d'azote continu de 100 mL/min. Le dispositif est équipé d'un tube en quartz à double parois contenant la lampe de 150 W CERAMIC Metal-halid qui simule le spectre solaire (1122 W.m^{-2}) (Figure 2.2) et d'un système de refroidissement maintenant la température du mélange réactionnel à 20 °C. L'ensemble du dispositif est relié à une μGC R-3000 (SRA Instrument) pilotée par le logiciel Soprane pour une analyse en ligne des gaz produits. La μGC est constituée de trois voies indépendantes. La première voie dispose d'une colonne "Molsieve" et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et est alimentée par de l'argon (Ar), permettant de suivre l'évolution d' H_2 . La deuxième est munie également d'une colonne "Molsieve" et d'un TCD mais est alimentée par de l'Hélium (He) (gaz vecteur) et permet de suivre la production d' O_2 . La dernière voie dispose d'une colonne Plot Q et d'un TCD, alimentée par de l'He et permet de suivre l'évolution de la production de CO_2 ou autres composés organiques légers.

Avant l'illumination, le système est purgé pendant une heure avec un flux d'azote (500 mL/min, Alphagaz 2, SMARTOP) afin d'éliminer l'oxygène résiduel dans le réacteur. Après la purge, la lampe est allumée et le test photocatalytique dure 3 heures.

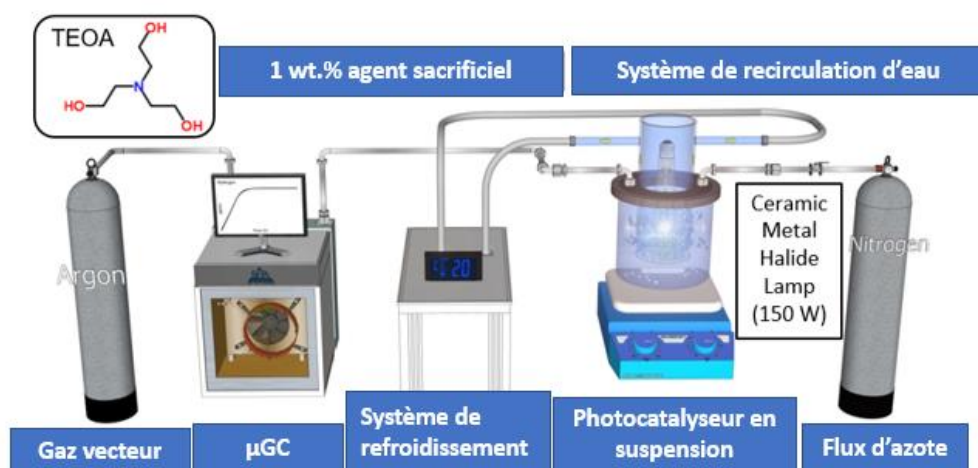


Figure 2.1 : Schéma du pilote photocatalytique utilisé pour la réaction de production d'hydrogène par photocatalyse ¹.

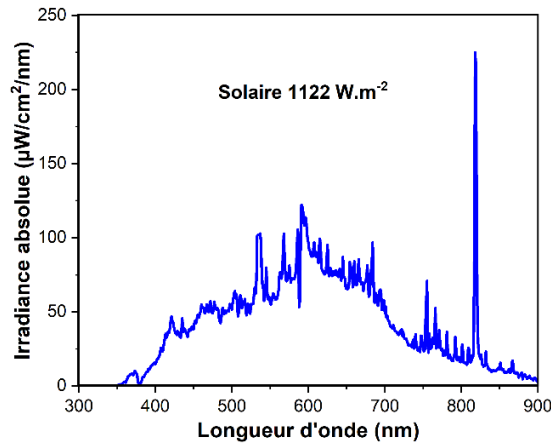


Figure 2.2 : Spectre d'émission de la lampe 150W CERAMIC Metal-halid.

1.3.1 Détermination de la vitesse de production de H₂

La vitesse de production d'hydrogène est déterminée à l'état stationnaire (plateau) (Figure 2.3). En effet, l'évolution de la vitesse de production d'hydrogène en fonction du temps est constituée de deux phases : (1) une phase transitoire où la concentration en H₂ dans le gaz vecteur ne cesse d'augmenter et qui correspond à la saturation progressive du milieu réactionnel en H₂, suivie d'une diffusion de l'hydrogène dissous vers la phase gazeuse jusqu'au remplissage de la partie supérieure du réacteur (le ciel), puis au transfert des gaz du milieu réactionnel vers le système analytique. (2) Une phase stationnaire où l'évolution d'hydrogène atteint un plateau avec une vitesse de production constante pendant la durée du test.

La vitesse de production massique d'hydrogène est déterminée en moyennant la vitesse de production à l'état stationnaire sur la durée du test. La vitesse de production d'hydrogène V_{H_2} en $\mu\text{mol/h/g}$ est calculée à partir de la relation suivante :

$$V_{H_2} (\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{ppm} \times f}{V_{m_{H_2, 20^\circ\text{C}}}} \times \frac{1}{m_{cat}}$$

avec

ppm est la concentration d'H₂ analysée par la μGC après calibration

f est le débit volumique du gaz vecteur N₂ (100 mL/min) ,

V_{m H₂, 20 °C} est le volume molaire d'H₂ à 20 °C = 24 mol/L

m_{cat} est la masse du photocatalyseur (g) mise en suspension ; 200 mg dans notre cas.

La stabilité du photocatalyseur le plus performant a été étudiée en réalisant des tests de recyclabilité. Après chaque test, le photocatalyseur a été lavé 3 fois avec de l'eau distillée puis séché à l'étuve à 100 °C/ 24h avant de le re-tester. Le photocatalyseur perd à peu près 5

% en masse après chaque cycle de lavage. Cette perte de masse a été prise en compte lors du calcul de la vitesse de production d' H_2 après recyclage.

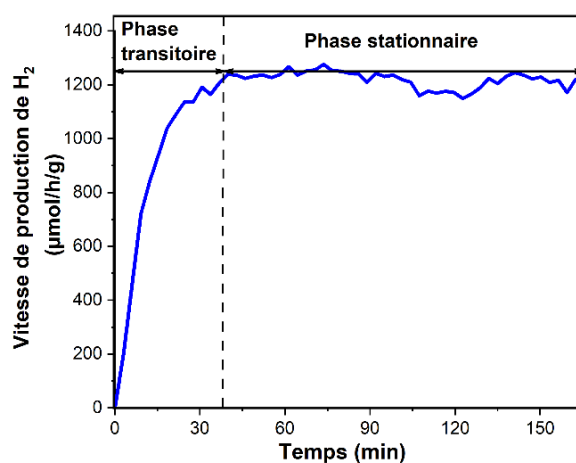


Figure 2.3 : Evolution de la production d' H_2 en fonction du temps.

1.3.2 Détermination de la teneur en Au optimale

Les résultats photocatalytiques présentés dans la figure 2.4 ci-dessous montrent que la charge en Au la plus efficace, c'est-à-dire conduisant à la vitesse spécifique de production d'hydrogène la plus élevée (270 $\mu\text{mol/h/g}$), est de 0,86 wt. %. Ainsi, nous supposons que des teneurs inférieures en or sont insuffisantes pour induire des effets co-catalytiques, de trappes à électrons ou des effets plasmoniques de surface. Cependant, des teneurs en nanoparticules métalliques trop importantes pourraient favoriser les recombinaisons de charges ², et, par conséquent, diminuer l'activité photocatalytique. Pour cela, nous avons adopté **cette teneur théorique optimale en or de 0,86 wt. %** pour décorer les différents g- C_3N_4 dopés ou non dopés.

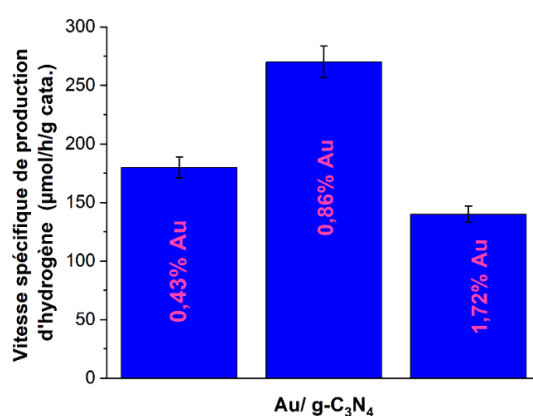


Figure 2.4 : Vitesse spécifique de production d'hydrogène par des nanocomposites Au/g- C_3N_4 avec trois teneurs théoriques différentes en Au (0,43; 0,86 et 1,72 wt.%) sous irradiation solaire ($1122 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), avec un flux de N_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 200 mg de catalyseur.

I.4 Caractérisation des matériaux $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ (X=dopage au C, B, P ou S)

I.4.1 Analyse chimique

Par analyse ICP, il a été confirmé que tous les échantillons contiennent des teneurs massiques similaires en Au comprises entre 0,71 et 0,79 %, soit une teneur moyenne en Au de $0,75 \pm 0,04$ % et un rendement moyen de dépôt de 87 %. On remarque également que la teneur en éléments dopants est inférieure à 1 wt. % et que le matériau CN-S contient des traces de soufre (%S= 0,03 wt. %).

En regardant les rapports volumiques N/C (tableau 2.1), on remarque que les matériaux CN-S et CN-C révèlent une légère diminution par rapport au CN et aux autres CN dopés, ce qui suggère l'obtention d'une structure légèrement plus riche en carbone pour ces deux matériaux.

Tableau 2.1 : Pourcentages massiques des éléments dopants (C, N, B, P, S) et de l'Au déposé et rapport volumique N/C déterminés par ICP.

	N wt.%	C wt.%	N/C	B wt.%	P wt.%	S wt.%	Au wt.%
CN	59.25 \pm 0.02	34.32 \pm 0.02	1.73				0.77
CN-C	58.12 \pm 0.02	33.92 \pm 0.02	1.71				0.71
CN-B	56.75 \pm 0.02	32.45 \pm 0.02	1.75	0.87 \pm 0.03			0.71
CN-P	58.45 \pm 0,02	33.36 \pm 0,02	1.75		0.70 \pm 0.04		0.79
CN-S	58.52 \pm 0,02	34.31 \pm 0.02	1.71			0.03 \pm 0.01	0.74

I.4.2 Structure cristalline

Les analyses structurales par DRX (Figure 2.5a) montrent que tous les $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (non dopés et dopés) présentent les pics caractéristiques du $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ce qui confirme l'obtention de la structure graphitique 2D souhaitée. Le pic du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ non dopé situé à $2\theta = 13,1^\circ$ (indexé par le plan (100)) rend compte de l'orientation des unités de répétition au sein d'un feuillet et permet d'obtenir la taille de l'unité tri-s-triazine. Le pic le plus intense situé à $2\theta = 27,3^\circ$ (indexé par le plan (002)) permet de calculer la distance inter-feuillets et l'épaisseur des cristallites³, ce qui renseigne sur le nombre de feuillets (le nombre des feuillets est obtenu à partir de l'épaisseur des cristallites calculée à partir de l'équation de Debye – Scherrer et de la distance inter-feuillets calculée à partir de l'équation de Bragg (Annexe A.I)).

$$\text{Nombre de feuillets} = \text{Epaisseur des cristallites (nm)} / \text{Distance inter-feuillets (nm)}$$

On observe un pic de diffraction de plus faible intensité à $2\theta = 17,5^\circ$, qui peut être attribué au plan de diffraction des motifs répétitifs de l'unité s-triazine du système aromatique⁴. La taille

des unités tri-s-triazine calculée à partir de l'équation de Bragg est de 6,8 Å, légèrement inférieure à la taille théorique de 7,3 Å, ce qui est peut-être dû à la présence d'une faible angularité d'inclinaison dans l'assemblage par rapport à l'assemblage théorique des unités tri-s-triazine⁵. La distance inter-feuillets calculée est de 3,24 Å et l'épaisseur de cristallites est de 4,9 nm.

Les diffractogrammes des g-C₃N₄ dopés révèlent un léger décalage des principaux pics de diffraction vers les angles inférieurs, ce qui indique une augmentation à la fois de la taille de l'unité tri-s-triazine (mais qui reste inférieure à la taille théorique de 7,3 Å⁵) et de la distance inter-feuillets. On peut également remarquer que l'épaisseur moyenne des cristallites et le nombre de feuillets diminuent après le dopage, à l'exception du g-C₃N₄ dopé au phosphore. Il faut noter que le dopage au P conduit à l'unité répétitive (heptazine ou tri-s-triazine) la plus grande et aux cristallites les plus épais et, par conséquent, au plus grand nombre de couches empilées en raison de sa cristallinité la plus élevée. La taille de l'unité tri-s-triazine, la distance inter-feuillets, l'épaisseur des cristallites et le nombre de feuillets de tous les échantillons sont présentés dans le tableau 2.2 ci-après.

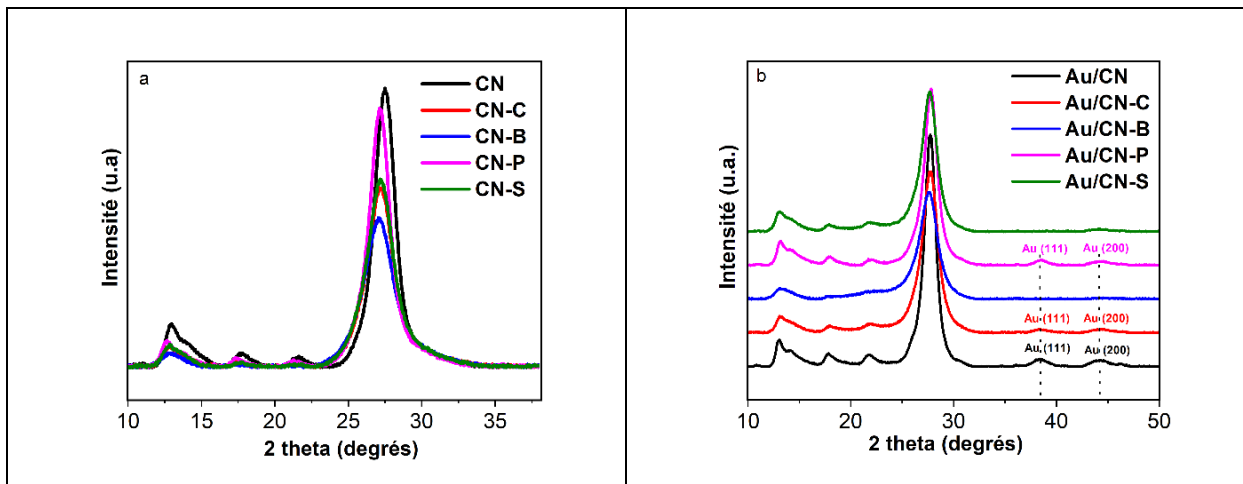


Figure 2.5 : Diagramme normalisé de diffraction des rayons X des échantillons CN et CN-X avant (a) et après (b) dépôt d'une teneur moyenne expérimentale en Au de 0,75 ± 0,04 wt.% (teneur théorique visée de 0,86 wt. %).

Après le dépôt des NPs d'Au (Figure 2.5b), de nouveaux pics apparaissent sur certains diffractogrammes, à $2\theta = 38,2^\circ$ et à $2\theta = 44,3^\circ$, qui peuvent être attribués, respectivement, aux plans (111) et (200) de l'Au. Malgré la présence d'une teneur en Au similaire sur tous les échantillons, les pics correspondant à l'Au sont absents sur les diffractogrammes des échantillons Au/CN-B et Au/CN-S en raison probablement de la présence d'une plus petite taille de NPs Au sur ces deux échantillons.

CHAPITRE 2

Tableau 2.2 : Taille de l'unité tri-s-triazine, distance inter-feuillets, épaisseur des cristallites et nombre de feuillets des échantillons CN et CN-X (X= C, B, P, S).

	Taille de l'unité triazine (Å)	Distance inter-feuillets (Å)	Épaisseur des cristallites (nm)	Nombre de feuillets
CN	6,80 ± 0,02	3,24 ± 0,01	4,9 ± 0,2	15
CN-C	6,89 ± 0,02	3,28 ± 0,01	3,7 ± 0,2	11
CN-B	6,85 ± 0,02	3,29 ± 0,01	3,4 ± 0,2	10
CN-P	6,97 ± 0,02	3,28 ± 0,01	4,8 ± 0,2	15
CN-S	6,88 ± 0,02	3,28 ± 0,01	3,7 ± 0,2	11

1.4.3 Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique (figure 2.6) montre que le g-C₃N₄ non dopé (noté CN) est stable thermiquement jusqu'à 550 °C. A partir de cette température, il se dégrade pour atteindre une décomposition totale à 650 °C^{6,7}. Le dopage du g-C₃N₄ ne conduit qu'à un léger décalage du début de la décomposition thermique vers des températures plus basses (~ 530 °C), qui est un peu plus prononcé avec le dopage au bore pour lequel le début de décomposition thermique commence à 486 °C. La stabilité thermique est cohérente avec des cristallites moins épaisses et un nombre de feuillets empilés plus faible, conduisant à une interaction de Van Der Waals plus faible. Le CN-B possédant la taille de cristallites la plus petite et le nombre de feuillets empilés le plus faible est légèrement moins stable thermiquement. Cependant, ces analyses thermogravimétriques ne montrent que de légères modifications de la température de décomposition, ce qui signifie que la faible teneur en dopant introduite n'a pas modifiée globalement la structure principale du g-C₃N₄.

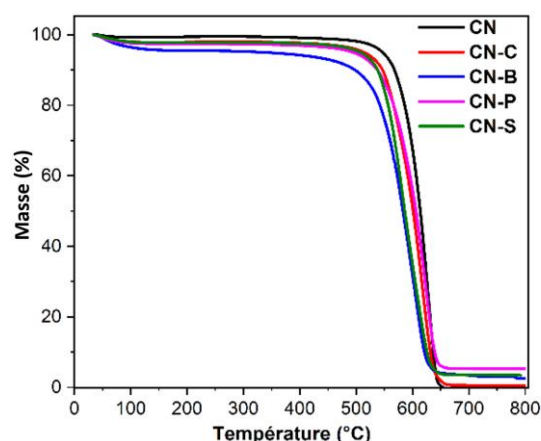


Figure 2.6 : Analyse thermogravimétrique réalisée sous un flux d'air à 25 mL.min⁻¹ avec une rampe de montée en température de 15 °C/min des échantillons CN et CN-X.

I.4.4 Propriétés de surface

Spectroscopie IR à transformée de Fourier : Les spectres FTIR (figure 2.7) de tous les échantillons (CN et CN-X) montrent les pics caractéristiques des g-C₃N₄ dans la gamme de 1240 à 1650 cm⁻¹, attribués à la vibration des unités tri-s-triazine et caractéristiques de la présence des unités dimélen^{8,9}. Plus précisément, les bandes spécifiques situées à 1630 et 1540 cm⁻¹ correspondent à la vibration asymétrique des liaisons C-N et les autres bandes situées à 1455, 1400, 1310 et 1230 cm⁻¹ sont attribuées à l'étirement C-N des amines aromatiques secondaires et tertiaires. De plus, la vibration à ~ 800 cm⁻¹ peut être attribuée au mode de respiration ("breathing mode") de l'unité tri-s-triazine. Ainsi, nous pouvons conclure que le dopage ne modifie pas les fonctions de surface principales et caractéristiques du g-C₃N₄ et ne rajoute pas de nouveaux groupements fonctionnels en surface, et ceci quel que soit l'élément dopant.

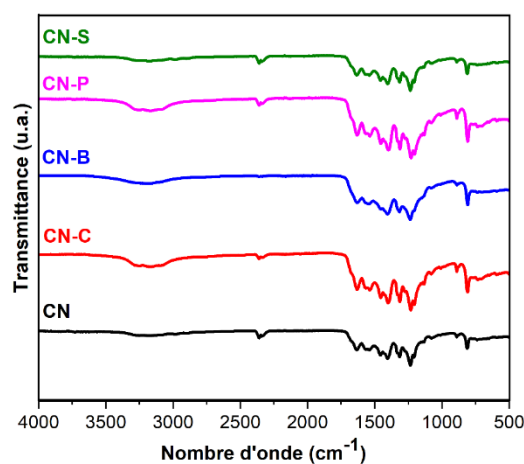


Figure 2.7 : Spectres FTIR des CN et des CN-X

Manométrie d'adsorption et de désorption de diazote (BET) : La surface spécifique, le volume poreux et la distribution poreuse des matériaux CN et CN-X sont présentés dans le tableau 2.3 ci-contre.

Tableau 2.3 : Surface spécifique, volume poreux et diamètre des pores des échantillons CN et CN-X

	S_{BET} (m ² /g)	V_{poreux} (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
CN	171 ± 2	0,94 ± 0.02	33 ± 2
CN-C	115 ± 3	0,56 ± 0.02	33 ± 2
CN-B	104 ± 2	0,54 ± 0.02	50 ± 3
CN-P	95 ± 2	0,50 ± 0.02	34 ± 2
CN-S	136 ± 1	0,62 ± 0.02	51 ± 3

On remarque que tous les g-C₃N₄ dopés et non dopés présentent un isotherme de type II, caractéristique des matériaux macroporeux (figure 2.8a), et des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées que celles des g-C₃N₄ à base d'autres précurseurs azotés (comme la mélamine par exemple) cités dans la littérature.

La surface S_{BET} la plus élevée de 170 m²/g est obtenue pour le g-C₃N₄ non dopé. On remarque que le dopage entraîne une diminution de surface plus ou moins importante selon la nature de l'élément dopant et sa teneur. La diminution la plus remarquable (95 m²/g) est atteinte après le dopage au P et la moins prononcée (136 m²/g) est obtenue après le dopage au soufre, ce qui peut probablement être attribué à la plus faible teneur en S (0.03 wt.%) par rapport aux autres dopants (0.7-0.8 wt.%). On remarque également que le dopage entraîne une diminution du volume poreux total en parallèle avec l'évolution des surface spécifiques. D'après la figure 2.8b, on observe que le g-C₃N₄ non dopé possède deux contributions poreuses, une principale mésoporeuse/macroporeuse centrée à ~ 33 nm, pouvant être attribuée aux cavités entre les cristallites/empilements et une deuxième mineure à ~ 3 nm, attribuée probablement aux cavités inter et intra-planaires dans les empilements. Ces deux contributions poreuses diminuent après dopage. La contribution méso/macroporeuse principale est déplacée vers des diamètres de pores plus grands surtout après le dopage au B et au S ; dans ce cas, le diamètre moyen des pores atteint les 50 nm, ce qui suggère la formation de cavités creuses plus grandes, même si le volume poreux total diminue.

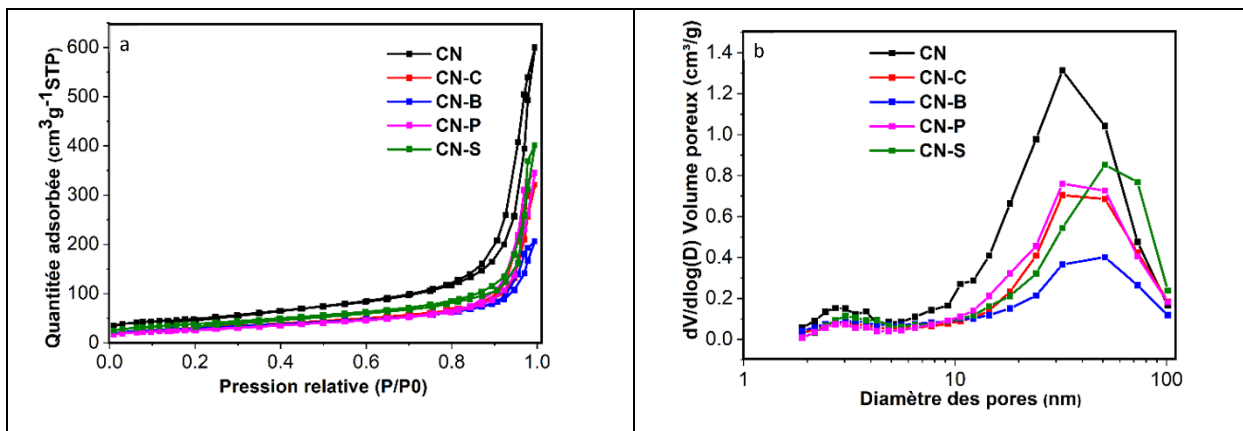


Figure 2.8 : Isotherme d'adsorption/ de désorption de N₂ (a) et distribution poreuse des échantillons CN et CN-X (b).

Analyses XPS : Concernant l'analyse XPS, nous avons étudié en détails les régions correspondant aux raies C1s, N1s, O1s, B1s, P 2p, S 2p et Au 4f.

Raie C1s : En regardant la raie C1s du g-C₃N₄ non dopé, on observe clairement la contribution principale à 288 eV correspondant au carbone sp² lié aux atomes N des unités aromatiques s-triazine ((N)₂ – C = N) du g-C₃N₄ (prise comme référence pour la correction de l'effet de charge ⁹). Une deuxième contribution très faible à environ 284,5 – 285,0 eV, non observée sur le g-C₃N₄ non dopé, peut être attribuée à la liaison C = C du carbone sp² des impuretés graphitiques (Figure 2.9a).

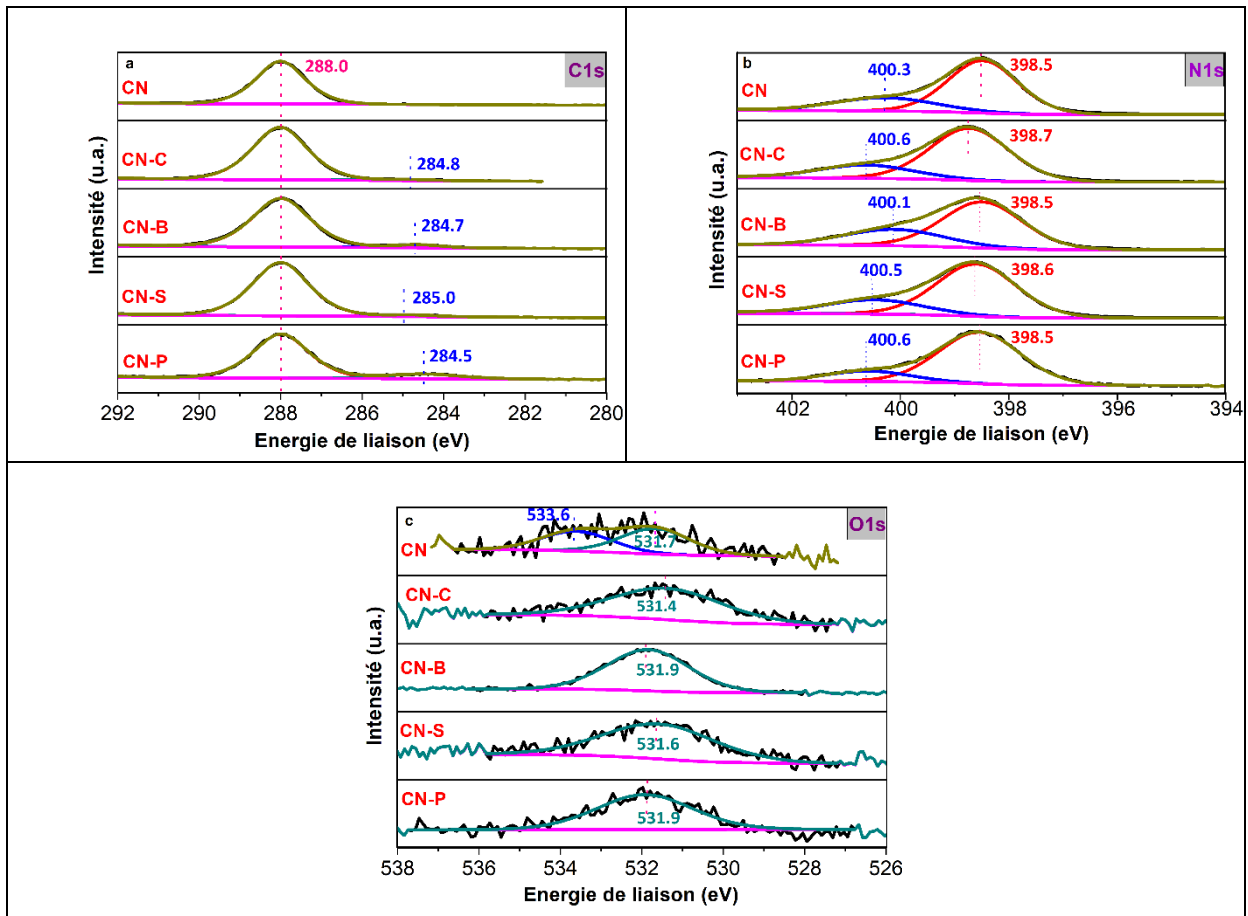


Figure 2.9 : Spectres XPS des CN et des CN-X: (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s.

Raie N1s : Le signal N1s du g-C₃N₄ non dopé présente deux contributions caractéristiques des matériaux g-C₃N₄. La plus intense à 398,5 eV est attribuée aux atomes N sp² liés aux atomes de C sp² dans les unités s-triazine (C–N=C) et l’autre à 400,3 eV est attribuée aux atomes N pontants dans les groupements N-(C)₃ (Figure 2.9b). On remarque un décalage de cette contribution à 400,3 eV vers une énergie de liaison plus élevée avec le dopage du g-C₃N₄ au C, S et P, ce qui suggère que ces atomes pontants N se trouvent dans une configuration plus déficiente en électrons que dans le g-C₃N₄ non dopé. Néanmoins, elle est décalée négativement vers une énergie de liaison plus petite avec le dopage au bore en raison de son électronégativité inférieure comparée aux autres éléments de dopage (ordre d’électronégativité : B (2,0) < P(2,2) < C(2,5) < S(2,6) < N(3,0)). Ceci suggère que les atomes N pontants interagissent avec des espèces donneuses d’électrons et que leur densité électronique est augmentée. De plus, on peut signaler que le rapport N-graphitique / N pontants diminue après le dopage, sauf dans le cas du dopage au B où il augmente.

En se référant au tableau 2.4, on remarque que les rapports atomiques de surface des g-C₃N₄ non dopés et dopés (à l’exception du dopage au P) sont proches de 0,67, mais inférieurs à la valeur théorique de 0,75, suggérant une moindre qualité de polymérisation et la présence de structures défectueuses en C à la surface des matériaux. Cependant, l’échantillon dopé au P

présente le rapport C/N le plus important qui est égal à 0,71, confirmant ainsi sa meilleure cristallinité comme observée par DRX.

Raie O1s : Le spectre O1s du g-C₃N₄ non dopé présente deux contributions principales, la première située à 531,7 eV est attribuée aux groupements – OH de surface, et la deuxième à 533,6 eV correspond aux molécules H₂O de l’atmosphère adsorbées à la surface pendant la préparation ou le stockage du g-C₃N₄¹⁰. Cependant, cette dernière contribution n’apparaît pas sur les spectres des g-C₃N₄ dopées (Figure 2.9c). On remarque que le dopage au carbone entraîne une diminution de l’énergie de liaison correspondant aux groupements hydroxyles alors que le dopage au bore, au soufre et au phosphore, entraîne une augmentation de la valeur de cette énergie. En calculant les rapports atomiques de surface O/C, on remarque également que les g-C₃N₄-C et g-C₃N₄-S présentent une teneur en espèces contenant de l’oxygène plus faible que les autres g-C₃N₄ dopés.

	O 1s -OH	O 1s -H ₂ O	N 1s N- (C) ₃	N 1s (C-N=C)	Rapport atomique de surface (at.%)						
					(C-N=C) / N-(C) ₃	C/N	O/C	Au/C	B/C	S/C	P/C
CN	56.0	44.0	73.0	27.0	0.37	0.67	0.01				
CN-C	100	0	76.3	23.7	0.31	0.68	0.02				
CN-B	100	0	69.2	30.8	0.44	0.66	0.08		0.04		
CN-S	100	0	75.0	25.0	0.33	0.67	0.02			/	
CN-P	100	0	82.7	17.3	0.21	0.71	0.09				0.01
Au/CN	53.5	46.5	79.2	20.8		0.68	0.02	0.003			
Au/CN-S	71.6	28.4	75.1	24.9		0.68	0.03	0.003			

Tableau 2.4 : Contributions (O1s, N1s), et rapports atomiques de surface (C/N, O/C, Au/C, B/C, S/C et P/C) (at.%) des CN et des CN-X.

Raies B 1s, P 2p, S 2p : Concernant le spectre de la raie B1s (Figure 2.10d), on observe une seule contribution à 191,9 eV attribuée à une interaction B – N¹¹. Le spectre de la raie P 2p (Figure 2.10e) présente un seul pic P 2p regroupant les deux contributions P2p3/2 et P2p1/2 qui ne peuvent pas être distingués en raison de la faible intensité du signal. On peut souligner que les teneurs massiques en B et en P dans le volume du g-C₃N₄ (d’après l’analyse ICP), de 0,87% et 0,7% respectivement, sont beaucoup plus élevées que les teneurs massiques en surface calculés à partir des rapports atomiques de surface B/C et P/C déterminés par XPS, suggérant que la partie la plus importante du dopant, 82 et 84% respectivement, est incorporée dans la porosité profonde du matériau (g-C₃N₄) indétectable par XPS. Compte tenu de la très faible teneur en soufre présente dans le g-C₃N₄-S, aucun pic correspondant à la raie S 2p n’est détecté.

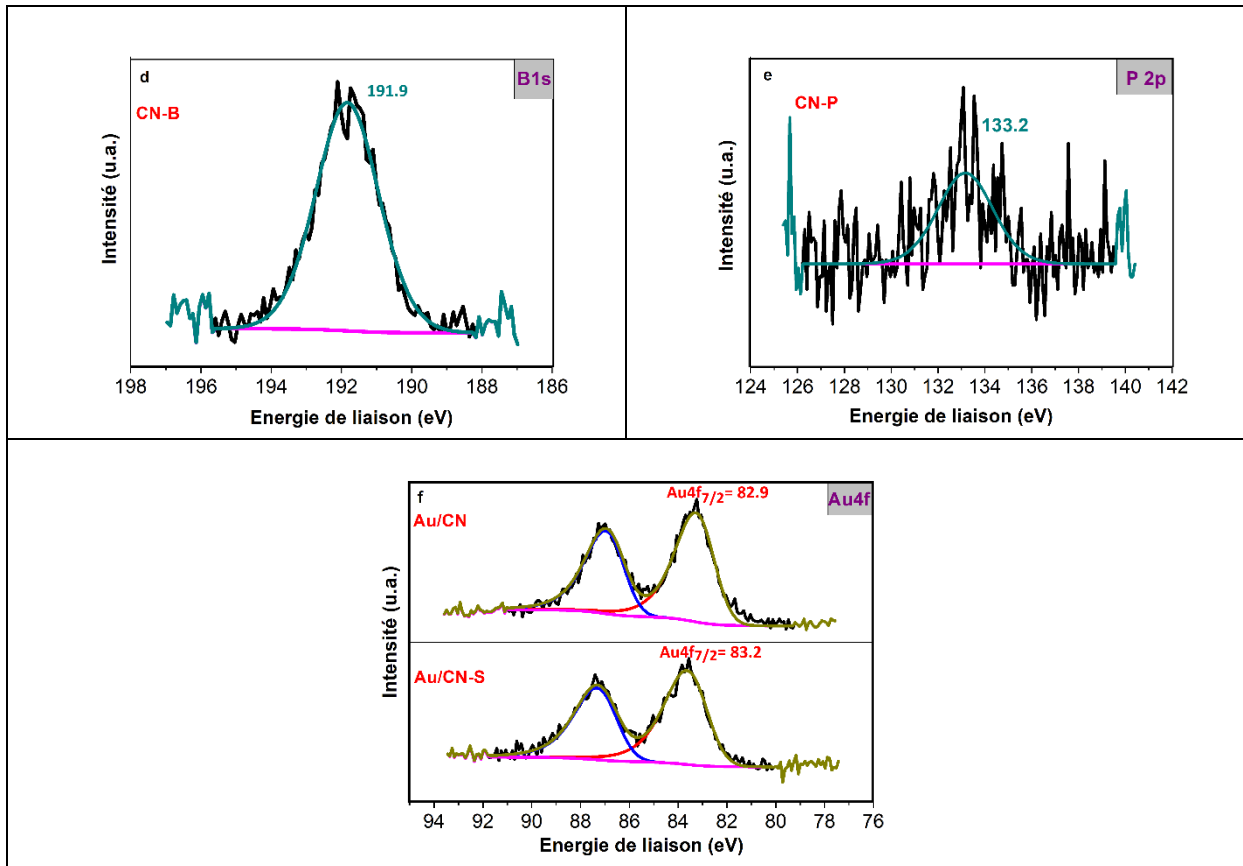


Figure 2.10 : Spectre XPS de la raie B 1s (d), P 2p (e) et Au 4f (f).

Raie Au 4f : Après dépôt des NPs d' Au, l'analyse XPS a été réalisée sur le g-C₃N₄ non dopé et le g-C₃N₄ dopé au soufre (Figure 2.10f). D'après le spectre de la raie Au4f, on remarque que la contribution Au4f_{7/2} attendue à 84,0 eV pour l'or métallique massif est décalée vers les énergies de liaison plus faibles, de 82,9 eV et 83,2 eV respectivement, pour Au/CN et Au/CN-S. Cette diminution déjà observée dans le cas des NPs d' Au supportées sur des SC est attribuée à une forte interaction entre les NPs d' Au et le support ¹², permettant un transfert d'électrons du support vers les NPs d' Au, qui par conséquent se chargent négativement ¹³. Elle est attribuée au fait que le travail de sortie de l'or est supérieur au travail de sortie du support et à la formation de la jonction de Schottky à l'interface par alignement des niveaux de Fermi ^{14,15}.

Les rapports atomiques de surface Au/C calculés d'après l'XPS sont égaux à 0,003 pour les deux supports de nitrure de carbone graphitique (CN et CN-S), ce qui correspond à une teneur massique en Au à la surface de 0,21%. Cette dernière est beaucoup plus petite que le pourcentage massique global en Au déterminé par analyse ICP (0,75 ± 0,04 %), ce qui signifie que la majorité des NPs d' Au est située dans la porosité plus profonde du matériau.

I.4.5 Propriétés morphologiques

Analyses TEM : L'analyse TEM réalisée sur les échantillons CN et CN-S montrent une structure lamellaire constituée de paquets de feuillets empilés (Figure 2.11).

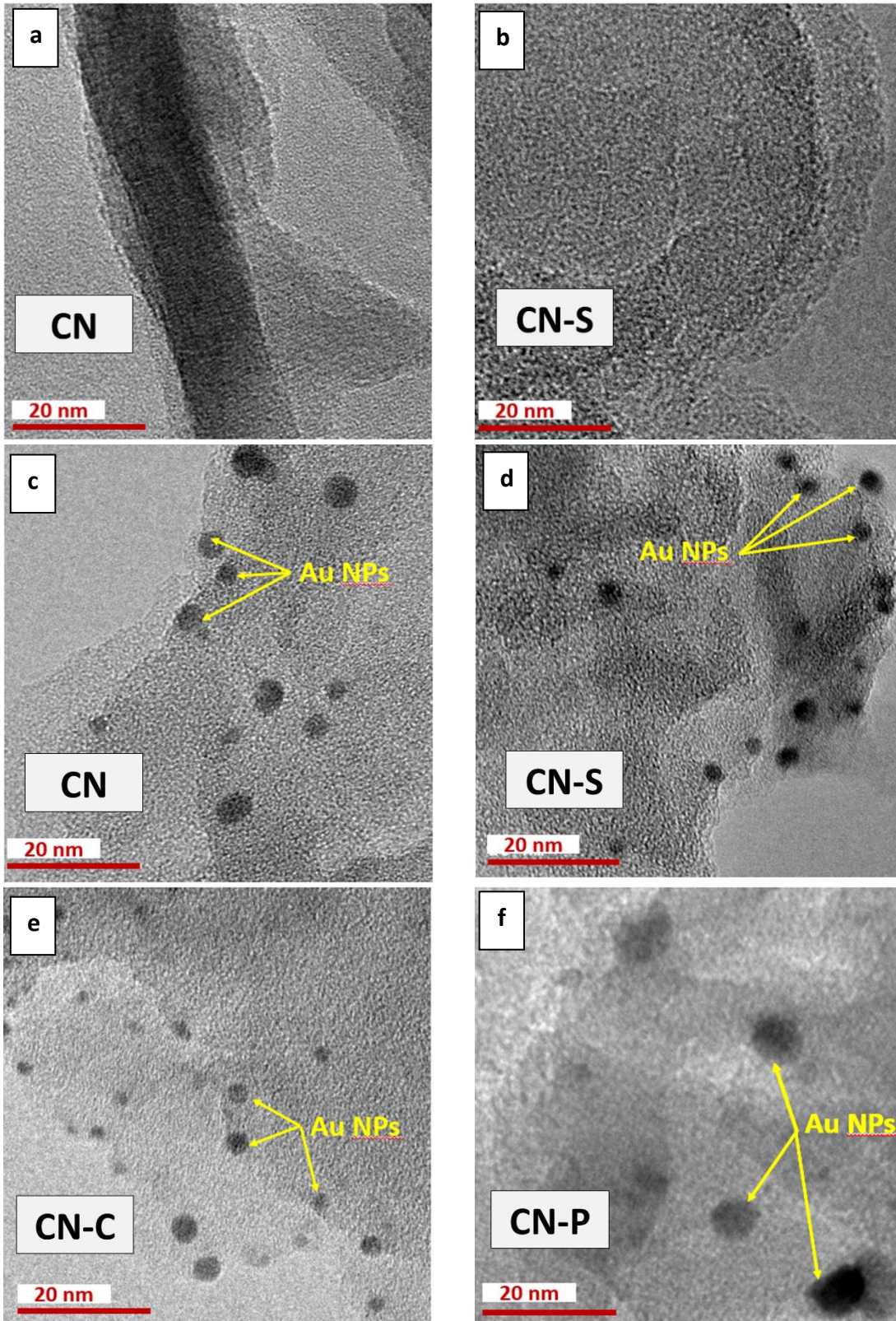


Figure 2.11 : Images TEM des échantillons CN (a), CN-S (b), Au/CN (c), Au/CN-S (d), Au/CN-C (e) et Au/CN-P (f).

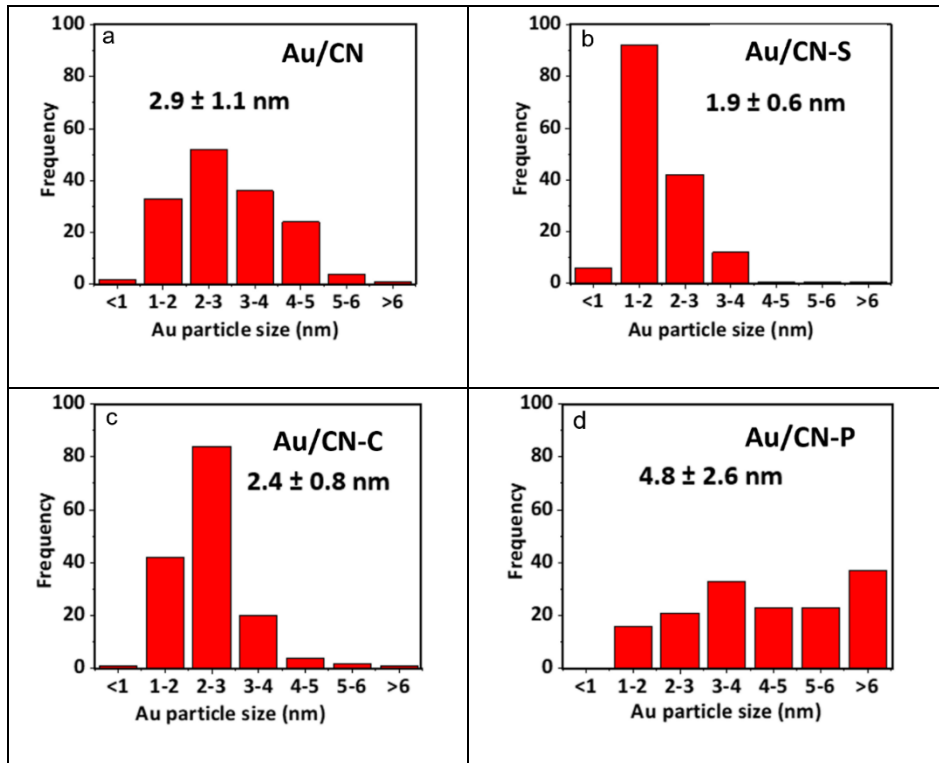


Figure 2.12 : Histogramme montrant la distribution de tailles de 200 nanoparticules d'au mesurées pour Au/CN (a) et Au/CN-S (b), Au/CN-C (c) et Au/CN-P (d).

Comme le montre la figure 2.12, la taille moyenne et la distribution de tailles des NPs d'au ne sont pas les mêmes sur les différents supports g-C₃N₄. La plus petite taille moyenne de 1,9 nm associée à l'écart type le plus faible de 0,6 nm a été observée sur le g-C₃N₄ dopé au soufre, alors que le g-C₃N₄ dopé au phosphore présente les plus grosses NPs d'au, d'une taille moyenne de 4,9 nm, associées à un large écart type de 2,6 nm. Nous supposons que le dopage du g-C₃N₄ modifie la chimie de surface du matériau conduisant ainsi à une différence d'interaction entre les NPs d'au et les supports g-C₃N₄ (non dopés et dopés). En particulier, la plus petite taille de NPs d'au observée sur le CN-S est attribuée à une forte interaction entre les NPs et le CN-S de par la possibilité de formation de liaisons Au-S fortes, permettant de maintenir une bonne dispersion des NPs Au ¹⁶.

I.4.6 Propriétés optiques

Spectroscopie UV-Visible : Comme le montre la spectroscopie UV-Vis (Figure 2.13a), le dopage entraîne un déplacement de l'absorption du g-C₃N₄ non dopé vers les longueurs d'onde plus élevées dans le domaine du visible : de 483 nm à 500-550 nm pour le dopage au B, P et S et jusqu'à 750 nm pour le dopage au C. Cela conduit à une diminution des valeurs de band gap de 2,85 eV pour le g-C₃N₄ non dopé à 2,80 ; 2,75 ; 2,70 et 2,5 eV respectivement pour le dopage au P, au B, au S et au C (tableau 2.5). La forte absorption du CN-C sur toute la gamme du visible peut être attribuée à la délocalisation des électrons sur les unités de carbone graphitiques dopées à l'azote. En effet, comme ceci a déjà été signalé dans la littérature, l'utilisation de l'acide citrique comme source de dopage au carbone pendant le processus de polycondensation de l'urée contribue à la synthèse de g-C₃N₄-C présentant des unités de carbone graphitique dopées à l'azote, insérées dans son réseau ¹⁷. La très faible

CHAPITRE 2

concentration d'acide citrique ajoutée dans notre cas n'est pas suffisante pour détecter la présence de ces unités de carbone graphitiques dopés à l'azote dans le réseau du g-C₃N₄ par analyses ICP, XRD et XPS ¹⁷. On peut cependant suggérer que le plus faible rapport volumique N/C obtenu dans le cas du matériau g-C₃N₄-C, indiquant un excédent de carbone, peut-être dû à la présence d'une faible teneur en carbone graphitique dopé à l'azote, issue du dopage utilisant l'acide citrique.

Tableau 2.5 : Valeurs des gaps d'énergie des CN et CN-X.

Matériaux	Eg (eV)
CN	2.85 ± 0.02
CN-C	2.50 ± 0.02
CN-B	2.75 ± 0.02
CN-P	2.80 ± 0.02
CN-S	2.70 ± 0.02

Après dépôt d'une teneur similaire d'or (réelle de 0,75 ± 0,04 %) sur tous les g-C₃N₄, la présence de NPs d'Au est confirmée par l'absorption centrée à ~ 550 nm qui est caractéristique de la résonance plasmonique de surface localisée (RPSL) des NPs Au (Figure 2.13b). On remarque que tous les échantillons Au/g-C₃N₄ possèdent la même position du plasmon, ce qui est cohérent avec les gammes de tailles similaires des NPs d'Au déposées sur les différents supports (2-5 nm). Pour le matériau Au/CN-C, l'absorption élevée du support dans la région du plasmon des NPs d'Au rend difficile l'identification claire de la contribution du plasmon, qui est faible du fait de la faible teneur en or. Néanmoins, l'augmentation du signal dans la région du visible (normalisée par l'absorption dans l'UV) après dépôt d'or confirme la présence des NPs d'Au. On remarque aussi que, si la position du plasmon ne varie pas de façon significative, l'intensité du plasmon en revanche dépend fortement du support. Elle est plus importante sur les g-C₃N₄ non dopés que sur les g-C₃N₄ dopés. Cette faible intensité du plasmon d'Au sur les CN-dopés ne peut pas être due à une plus faible charge en or, puisque tous les matériaux contiennent une teneur en or similaire. La plus faible intensité du plasmon de l'or déposé sur les g-C₃N₄ dopés suggère que les NPs d'Au sont de façon générale plus petites que celles formées sur le g-C₃N₄ non dopé. En effet, une population beaucoup plus importante de NPs d'Au < 2 nm a été trouvée sur CN-S par rapport au CN. Ces petites particules induisent un élargissement significatif du plasmon, ce qui diminue considérablement son intensité ¹⁸.

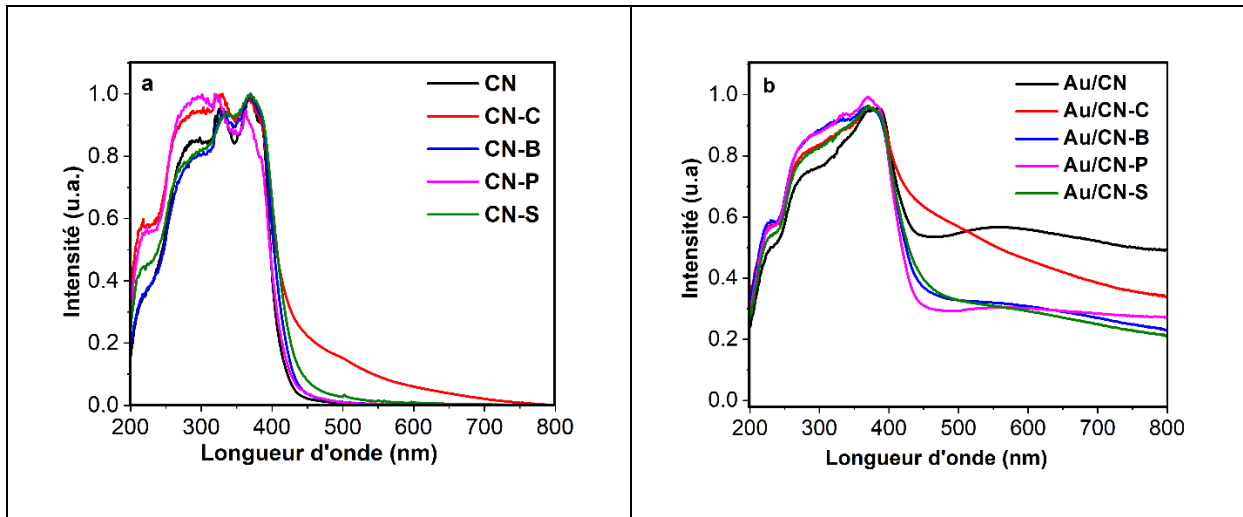


Figure 2.13 : Spectroscopie UV-Visible des CN et CN-X avant (a) et après (b) dépôt des nanoparticules d' Au.

I.5 Evaluation de l'activité photocatalytique des composites Au/g-C₃N₄ et Au/g-C₃N₄-X (X=C, B, P, S)

Les échantillons CN-X et Au/CN-X ont été évalués vis-à-vis de la réaction de production d'hydrogène par photo-dissociation de l'eau sous irradiation solaire artificielle en présence de 1 % de triéthanolamine utilisé comme agent sacrificiel (donneur d'électrons). Comme le montre la figure 2.14, les échantillons sans Au ne révèlent aucune activité photocatalytique vis-à-vis de la production d'H₂. En effet, la présence des NPs Au est essentielle en raison de leur capacité à agir comme (i) des pièges à électrons (du fait que leur travail de sortie (5,5 - 5,5 eV) est supérieur à celui du g-C₃N₄ (4,3 – 4,7 eV))^{14,15} et (ii) co-catalyseurs. On remarque, qu'en présence des NPs Au, le dopage entraîne une augmentation de la production d'H₂, qui dépend de l'élément dopant. Le matériau Au (1,9 nm) /CN-S révèle la meilleure vitesse de production d'hydrogène de 608 μmol/h/g, qui est plus de 2 fois plus importante que celle observée avec Au/CN (270 μmol/h/g), suivie par l'échantillon dopé au C (532 μmol/h/g), par celui dopé au B (376 μmol/h/g) et enfin par l'échantillon dopé au P (260 μmol/h/g) qui montre quant à lui une activité similaire au matériau Au/CN.

La production d'H₂ cumulée du matériau le plus performant, Au/CN-S, atteint 347 μmol après 3 h sous irradiation continue. Les tests de recyclabilité correspondants révèlent une faible perte d'activité du Au/CN-S d'environ 6 % après le premier et le deuxième test, qui n'augmente que légèrement après le troisième et le quatrième cycle (Figure 2.15). Cette légère désactivation, déjà mentionnée dans la littérature pour les photocatalyseurs à base de g-C₃N₄, peut être causée par une faible dégradation de TEOA dans les conditions de test utilisées¹⁹.

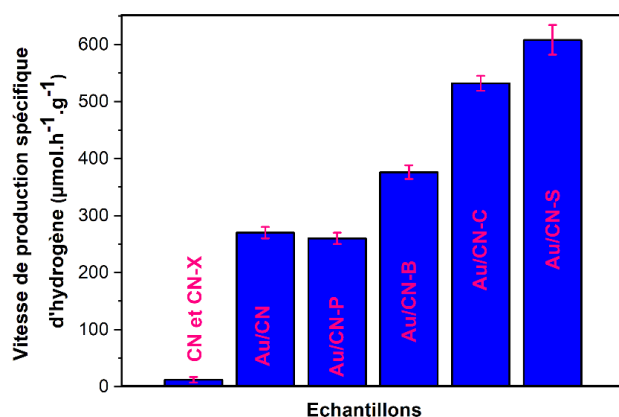


Figure 2.14 : Histogramme montrant les vitesses de production de H_2 sous irradiation solaire ($1122 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), avec un flux de N_2 ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 200 mg du catalyseur par les nanocomposites Au/CN et Au/CN-X (C, B,P,S), avec une incertitude expérimentale relative de 8 %.

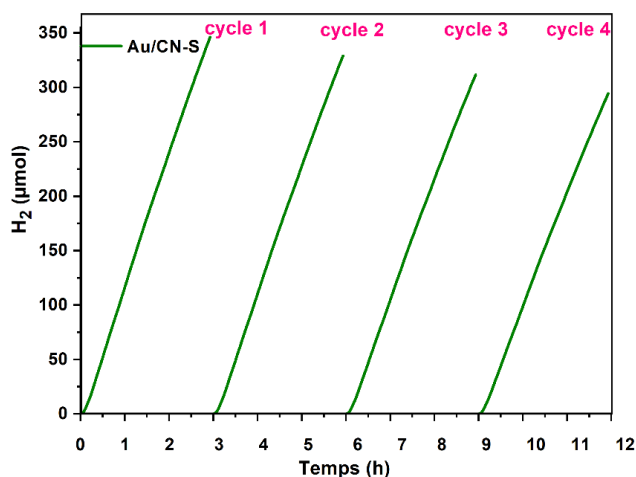


Figure 2.15 : Production cumulée de H_2 lors des tests de recyclabilité du nanocomposite Au/CN-S.

I.6 Discussion / Interprétation

I.6.1 Localisation des éléments dopants et leur influence sur la structure et la morphologie des $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Les caractéristiques structurales des $\text{g-C}_3\text{N}_4$, en termes d'arrangement périodique dans le plan des atomes de carbone et d'azote et d'assemblage ordonné des cycles aromatiques à base de s-triazine, ne révèlent aucun changement d'après les analyses DRX et ATG. De plus, aucun groupe fonctionnel additionnel n'a été mis en évidence par FTIR. Nous supposons que la très faible teneur en dopants introduite n'est pas suffisante pour substituer certains atomes des unités répétitives à base de tri-s-triazine et former de nouvelles liaisons dans le plan avec les éléments dopants.

Cependant, l'étude DRX montre que le dopage diminue l'empilement des feuillets du g-C₃N₄ dans l'espace (diminution de l'intensité des pics DRX après dopage) et augmente la taille des unités tri-s-triazine. Ceci suggère que les éléments dopants sont incorporés dans les espaces/cavités creux inter-planaires, compte tenu de la taille respective des éléments dopants : S (180 pm), B (180 pm), P (195 pm), C (177 pm), N (155 pm). On remarque également que le dopage entraîne une légère augmentation de la distance inter-planaire, probablement en raison d'interactions de Van der Waals plus faibles entre les feuillets empilés du fait de la présence du dopant. Ainsi, le dopage perturbe la croissance de g-C₃N₄ ; il conduit à la diminution de la cristallinité du matériau et à une épaisseur de cristallites légèrement plus petite. En particulier, le dopage au S et au B présente le plus petit nombre de feuillets empilés conduisant ainsi à la plus faible cristallinité du g-C₃N₄.

Les résultats de physisorption d'azote montrent que le dopage affecte la porosité du matériau en diminuant sa surface spécifique ainsi que son volume poreux. Le dopage au P entraîne la perte de surface spécifique la plus importante alors que le dopage au B conduit au volume poreux le plus faible. Cette diminution de surface et du volume poreux peut être expliquée par l'introduction d'éléments non métalliques dans la réaction de polycondensation de l'urée, qui modifie la croissance du C₃N₄¹¹. La perte du volume poreux suggère que ces dopants sont en interaction suffisamment forte avec l'urée et la structure finale pour diriger la croissance du g-C₃N₄ vers une structure plus compacte autour des dopants, les dopants occupant ainsi une partie de l'espace poreux de la structure finale.

D'après les analyses XPS, le dopage, à l'exception du dopage au B, entraîne une augmentation du pourcentage atomique de surface des atomes N pontants (N-(C₃) liant les unités tri-s-triazine) par rapport aux N-graphitiques contenus dans les unités s-triazine. Ceci indique une meilleure condensation des unités tri-s-triazine dans le plan et donc, de fait, une diminution de la porosité intra-planaire, qui est cohérente avec les résultats des études de physisorption d'azote. Il est probable que les éléments dopants introduits dans les cavités inter-planaires présentent une interaction forte avec les atomes N ternaires des groupements N-(C₃) à travers le doublet anti-liant de l'azote. Les résultats de l'XPS confirment que la très faible teneur en dopant ne permet aucun remplacement/substitution d'atomes des unités tri-s-triazine, ni la formation de nouvelles liaisons dans le plan g-C₃N₄^{17, 20, 21, 22}.

1.6.2 Corrélation entre les propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques

Il est bien connu dans la littérature que le dopage du g-C₃N₄ avec des éléments non métalliques pourrait ajuster ses propriétés électroniques suite à leur incorporation, soit dans le réseau du matériau (par substitution des atomes de C ou N dans les unités tri-s-triazine), soit dans les cavités inter ou intraplanaires du g-C₃N₄ avec une possible hybridation entre

l'orbitale de l'élément dopant avec l'orbitale moléculaire du $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Le dopage non métallique peut également modifier la structure électronique du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en ajustant sa bande interdite intrinsèque pour une meilleure absorption dans la gamme du visible 400 – 600 nm. Dans notre étude, la faible concentration en éléments dopants probablement insérés dans les cavités de l'espace creux inter-planaire et en interaction avec les atomes N pontants des groupements N-(C3) (Figure 2.16) peut contribuer à une meilleure délocalisation des électrons du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et donc à une meilleure séparation des charges.

Les résultats photocatalytiques montrent que le dopage du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par des éléments non métalliques (à l'exception du dopage au P) entraîne une amélioration de la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau en présence d'une faible quantité d'agent sacrificiel TEOA (1% wt.%) et sous irradiation solaire (artificielle).

Par exemple, le matériau **Au/CN-C** produit deux fois plus d'hydrogène que le matériau de référence Au/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$. L'un des avantages les plus importants du dopage au C est sa capacité d'absorption de lumière dans tout le domaine du visible, probablement en raison de la délocalisation des électrons sur les unités de carbone graphitiques dopées à l'azote. Il est possible que la superposition de l'absorption du CN-C avec le plasmon des NPs d'Or augmente le nombre de porteurs de charges photogénérés dans le SC du fait de l'intensification du champ électromagnétique proche autour des NPs d'Or²³. Cela pourrait être l'une des raisons de l'amélioration de l'activité photocatalytique observée sur Au/CN-C.

Le photocatalyseur **Au/CN-S** présente une moindre absorption dans le visible. Il conduit néanmoins à la meilleure production d'hydrogène observée sur la série de matériaux, qui est plus de 2,5 fois supérieure à celle obtenue sur le matériau de référence Au/CN. En se référant à la littérature^{20,21,22}, le dopage du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ au soufre via la polymérisation thermique de l'urée et de l'acide thiobarbiturique favorise la substitution des atomes N des unités aromatiques du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par les atomes S, ainsi que la formation de nouvelles liaisons C = O et C – S. Cependant, ces observations ne sont pas mises en évidence dans nos conditions expérimentales en raison de la très faible concentration en éléments dopants. Nos résultats suggèrent que le soufre est plutôt incorporé dans les cavités inter-planaires. Néanmoins, d'après la littérature, le dopage au S abaisse le potentiel de réduction de la BC du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ⁵. De plus, des mesures de PL, EIS et de photocourant transitoire réalisées dans la littérature montrent que le dopage au soufre contribuerait à la formation de plus d'électrons photogénérés, à un transfert de charge accru et à une probabilité de recombinaison de charges plus faible⁵. Le dopage au S est également connu pour diminuer significativement la fonction de travail du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ⁵. Il en résulte donc une amélioration de l'effet de trappes à électrons et de la durée de vie des porteurs de charge lors du contact de type « Schottky » entre le CN-S et les NPs d'Or par rapport au matériau référence Au/CN. Tous ces facteurs sont favorables à la production d'hydrogène²⁴. Par ailleurs, le CN-S présente la S_{BET} la plus élevée par rapport aux autres $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopés, ce qui peut également contribuer à ses meilleures performances photocatalytiques. Il n'est pas exclu non plus que les atomes de soufre, agissant comme des sites acides de Lewis, puissent favoriser l'adsorption des molécules

d'H₂O à la surface du g-C₃N₄, et ainsi également contribuer à la forte activité photocatalytique observée sur ce matériau.

Enfin, le CN-S présente la plus petite taille de NPs d' Au, comparée à celle observée sur les autres supports g-C₃N₄ chargés avec la même teneur en Au, ce qui conduit à la meilleure dispersion métallique et au plus grand nombre d'interfaces Au/CN-S. La plus petite taille des NPs d' Au sur le g-C₃N₄-S peut contribuer à un meilleur effet de trappes à électrons, en raison de l'augmentation de la fonction du travail de l' Au pour les petites NPs d' Au²⁵ et du nombre de NPs d' Au dispersées en surface. La plus petite taille des NPs d' Au sur le CN-S peut également induire un meilleur effet co-catalytique^{26,27}, du fait de la plus grande surface métallique accessible, et donc du plus grand nombre de sites catalytiquement actifs pour la recombinaison des protons en hydrogène, favorisant ainsi l'étape de migration des protons vers les NPs d' Au et par suite leur recombinaison en H₂.

De façon générale, nos résultats photocatalytiques montrent que la production d'hydrogène s'améliore avec la diminution de la taille des NPs d' Au, avec Au/CN-P (4,8 nm) < Au/CN-C (2,4 nm) < Au/CN-S (1,9 nm). Ainsi, en plus des effets bénéfiques du dopage, la production d'hydrogène bénéficie des effets de trappes à électrons et co-catalytiques issus des NPs métalliques, favorisés par un nombre élevé de NPs dispersées sur le SC et un contact interfacial important entre les NPs et les CN-X. Le matériau **Au/CN-P** ne bénéficie pas de ces effets. Associant la cristallinité la plus élevée, la plus faible surface spécifique (S_{BET} = 95 m²/g) ainsi que la taille moyenne la plus élevée de NPs d' Au (4,8 nm), il présente des performances photocatalytiques limitées, sans amélioration par rapport au matériau de référence (Au(2,9 nm)/CN). De plus, la plus grande taille de l'unité s-triazine du CN-P peut entraîner une certaine déformation et une angularité d'inclinaison des assemblages d'unités s-triazine et donc limiter la délocalisation des électrons.

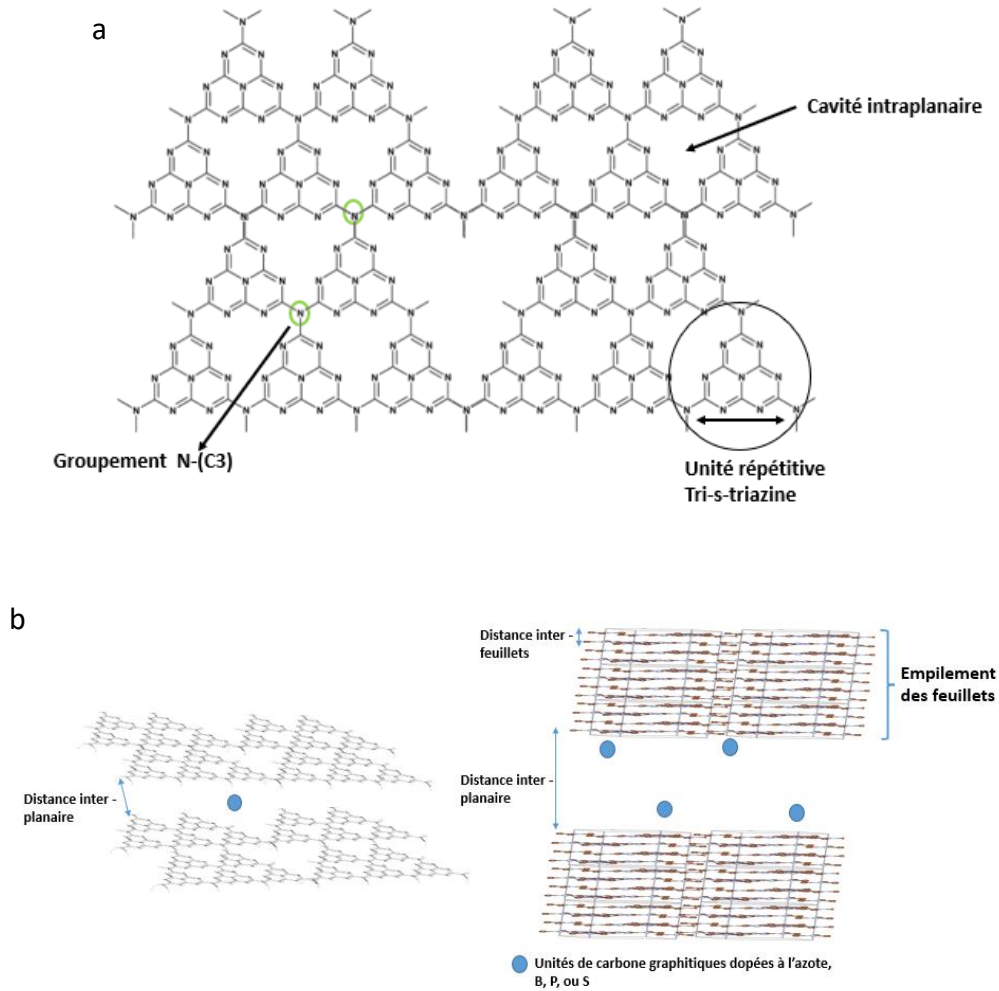


Figure 2.16: (a) Structure du g-C₃N₄ dans le plan (b) Schéma proposant l'emplacement des éléments dopants dans l'espace creux inter-planaire résultant de l'empilement des feuillets du g-C₃N₄.

II. Les systèmes ternaires Au/g-C₃N₄ dopés (C, B, S)/TiO₂ « sol-gel »

II.1. Méthode de préparation

Les nanoparticules de TiO₂ ont été préparées par voie sol-gel (SG) en se basant sur un protocole de synthèse déjà publié dans la littérature ²⁸ (Figure 2.17). Pour ce faire, deux solutions ont été préparées : une solution (A), contenant 5 mL d'isobutoxyde de titane (Ti(O(CH₂)₃CH₃)₄, 98% sigma Aldrich) et 15 mL d'éthanol (ETOH ≥ 99,8% sigma Aldrich), est recouverte d'un papier de Parafilm®, et est mélangée sous agitation magnétique (500 rpm) pendant 1 h à une température de 40 °C ; une solution (B) contenant 5 mL d'eau distillée, 5 mL d'acide nitrique HNO₃ (70% concentré, sigma Aldrich) et 5 mL d'éthanol est laissée à agiter pendant 1 h à température ambiante. Après une heure, la solution (B) est ajoutée

goutte à goutte à la solution (A). La solution finale obtenue (solution (A) + solution (B)) est recouverte d'un papier de Parafilm® et est laissée sous agitation magnétique (500 rpm) pendant 2 h à 40 °C. Le gel ainsi obtenu est séché à 80 °C pendant 48 h. Après séchage du gel, la poudre orange obtenue est broyée puis calcinée à 400 °C pendant 2 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min dans un four tubulaire pour cristalliser le TiO₂. Le TiO₂ synthétisé de couleur jaune pâle est ensuite nommé **TiO₂ SG**.

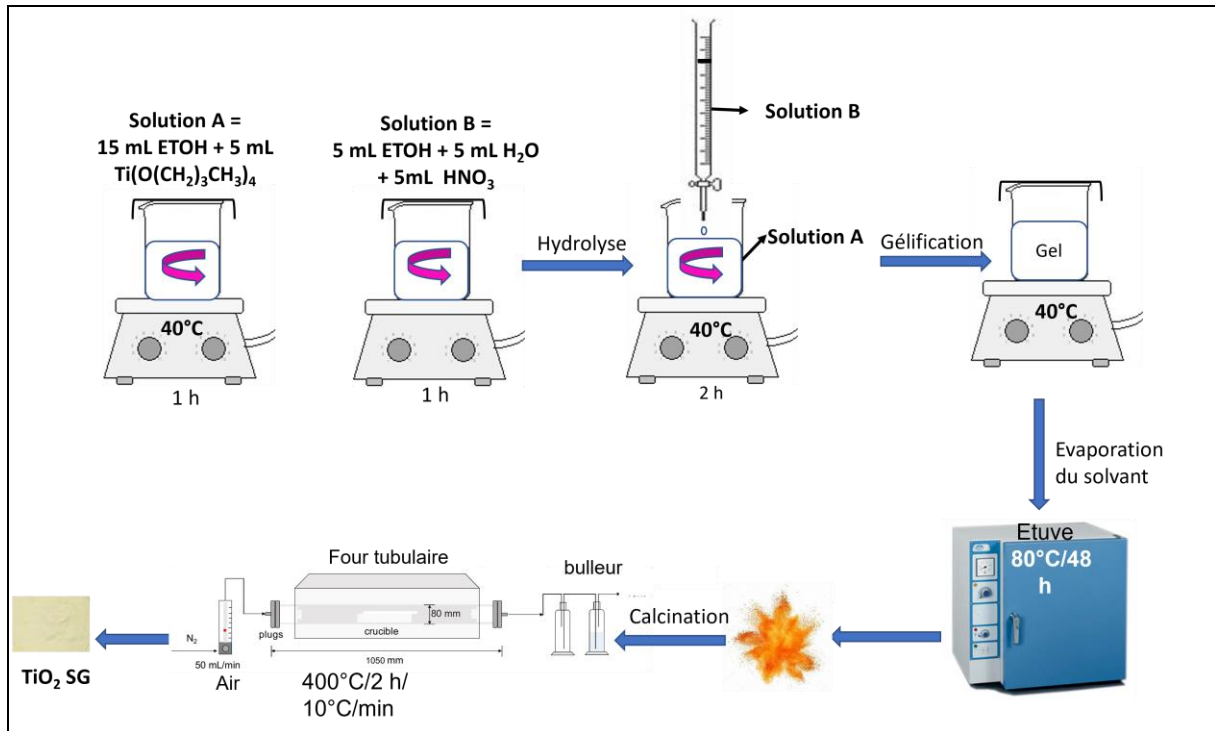


Figure 2.17 : Schéma représentatif de la méthode de préparation du TiO₂ SG.

Les nanocomposites g-C₃N₄/TiO₂ SG et g-C₃N₄-X (X = C, B, S)/TiO₂ SG ont été préparés en insérant le g-C₃N₄ lors de la synthèse du TiO₂ par voie sol-gel (Figure 2.18). Plus précisément, le nitrure de carbone graphitique non dopé ou dopé déjà synthétisé par la polycondensation thermique décrite dans la partie I.1 est dispersé dans de l'éthanol de la solution (A) par agitation magnétique pendant 15 minutes avant l'ajout de l'isobutoxyde de titane (Ti(OBu)₄) et la synthèse sol-gel est ensuite réalisée comme décrite ci-dessus. Deux séries d'échantillons g-C₃N₄/TiO₂ SG et g-C₃N₄-X/TiO₂ SG ont été obtenues avec **une teneur massique théorique en g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X de 5 % ou 10 %**. Enfin un dépôt de 0,86 wt. % (théorique) de NPs d'Au a été réalisé sur les hétérojonctions synthétisées par la méthode d'imprégnation-réduction décrite précédemment dans la partie I.2.

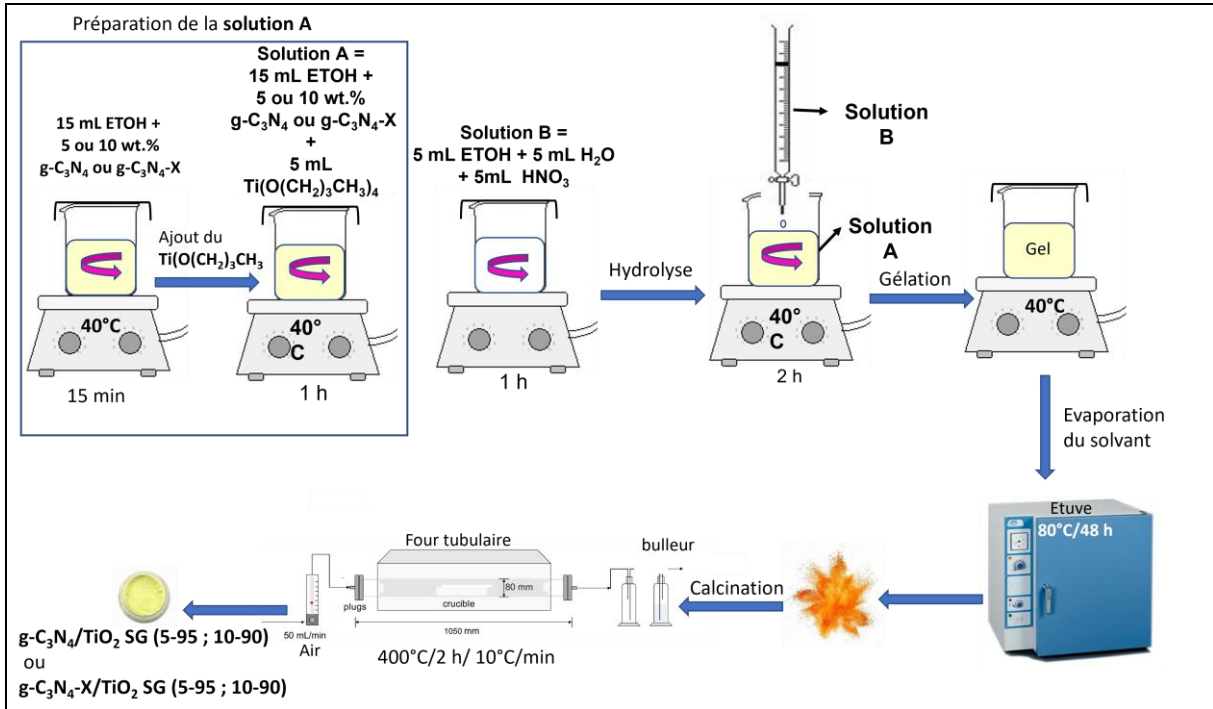


Figure 2.18 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des composites g-C₃N₄/TiO₂ SG et g-C₃N₄-X/TiO₂ SG.

Remarque : La masse initiale du g-C₃N₄ insérée lors de la synthèse du TiO₂ par voie sol-gel pour atteindre des compositions théoriques g-C₃N₄ /TiO₂ SG et g-C₃N₄-X /TiO₂ SG de (5/95) ou (10/90) est déterminée d’après le calcul suivant :

n(moles) Ti (OBU)₄ initial =

$$\frac{m \text{ Ti(OBU)}_4 \text{ (g)}}{M \text{ Ti(OBU)}_4 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} = \frac{\rho \text{ Ti(OBU)}_4 \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \times V \text{ Ti(OBU)}_4 \text{ (cm}^3\text{)}}{M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} = \frac{0,998 \times 5 \text{ cm}^3}{340,322 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,015 \text{ mol}$$

$$n \text{ Ti(OBU)}_4 \text{ (moles)} = n \text{ Ti (moles)}$$

$$n \text{ Ti (moles)} = n \text{ TiO}_2 \text{ initial (moles)}$$

$$m \text{ TiO}_2 \text{ initiale (g)} = n \text{ TiO}_2 \text{ initial (moles)} \times M \text{ TiO}_2$$

$$m \text{ TiO}_2 \text{ initiale (g)} = 0,0015 \text{ mol} \times 79,866 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m \text{ TiO}_2 \text{ initiale (g)} = 1,2 \text{ g}$$

$$m \text{ g-C}_3\text{N}_4 \text{ théorique (g)} = \frac{\% \text{ théorique (g-C}_3\text{N}_4) \times 1,2}{\% \text{ théorique TiO}_2}$$

II.2 Caractérisation des nanocomposites

II.2.1 Analyses thermogravimétriques pour détermination de la teneur réelle en g-C₃N₄

La teneur massique réelle des g-C₃N₄ ou des g-C₃N₄-X dans les composites est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Comme le montre la figure 2.19, tous les

thermogrammes se décomposent en trois parties. Une première perte de masse jusqu'à 220 °C, liée à la désorption des molécules d'eau adsorbées ou intercalées. Une seconde perte de masse plus faible entre 220 °C et 420 °C est attribuée à la déshydroxylation du TiO₂. Enfin, la troisième perte de masse à partir de 490 °C observée pour les différents composites est liée à la combustion des g-C₃N₄ ou des g-C₃N₄-X dans l'air. Comparés aux différents supports g-C₃N₄ seuls (en absence de TiO₂) qui se sont décomposés à partir de 550 °C (à l'exception du g-C₃N₄-B qui a commencé à se décomposer à partir de 486 °C), toutes les hétérojonctions révèlent des températures plus basses pour le début de la décomposition des g-C₃N₄ ou des g-C₃N₄-X, à partir de 490 °C, démontrant ainsi que l'association du TiO₂ «sol-gel» avec du g-C₃N₄ diminue la température de combustion du g-C₃N₄ et la stabilité thermique de ce dernier. Ceci a déjà été observé pour d'autres études publiées dans la littérature ²⁹.

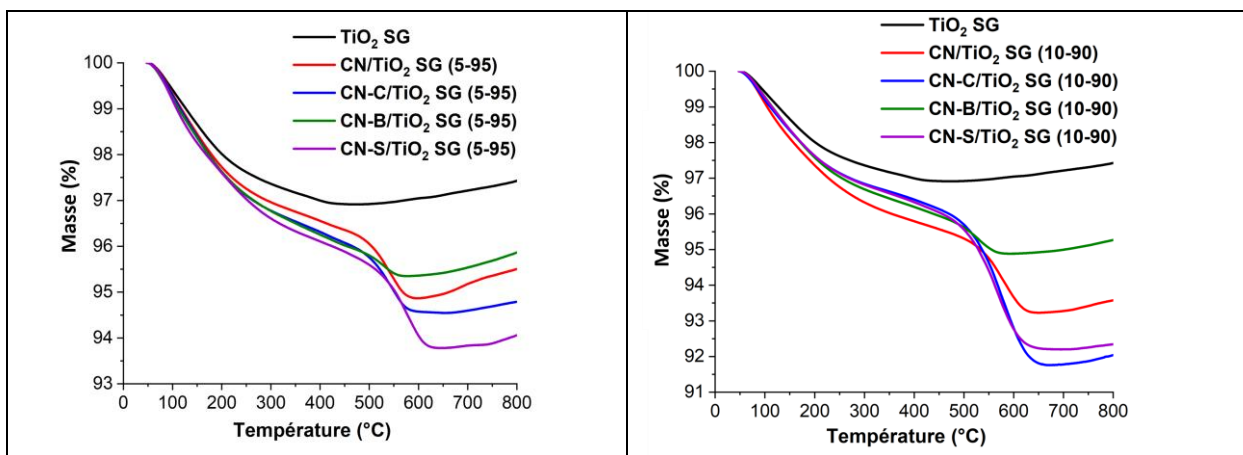


Figure 2.19 : Analyses thermogravimétriques réalisées sous un flux d'air à 25 mL.min⁻¹ avec une rampe de montée en température de 15 °C/min des échantillons TiO₂ SG, CN/TiO₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG. Les compositions indiquées correspondent aux compositions théoriques visées.

Comme le montre le tableau 2.6, les teneurs réelles en g-C₃N₄ et g-C₃N₄-X dans les composites, déterminées par ATG, sont très inférieures aux teneurs visées. Les teneurs réelles sont calculées à partir de la troisième zone de perte de masse correspondant à la combustion des g-C₃N₄. Elles varient entre 0,5 wt. % et 1,8 wt. % pour des teneurs visées de 5 wt. %, et entre 0,8 wt. % et 4,1 wt. % pour des teneurs visées de 10 wt.%. De plus, on remarque que les plus faibles teneurs en g-C₃N₄ sont obtenues pour les composites où le g-C₃N₄ est dopé au bore. Ceci est probablement dû au plus faible empilement des feuillets du g-C₃N₄-B résultant en une interaction de van der Waals plus faible, qui diminuerait la stabilité thermique du matériau. S'ajoute à cela les nanoparticules de TiO₂ qui diminuent la température de combustion du g-C₃N₄-B. Ces deux phénomènes pourraient être la cause de la plus faible teneur expérimentale du g-C₃N₄-B obtenue dans les composites CN-B/TiO₂ SG. Les hétérojonctions CN/TiO₂ SG et CN-X (X= C, B, S)/TiO₂ SG sont par la suite exprimées en fonction de **leurs teneurs réelles déterminées par ATG**.

Après dépôt des nanoparticules d'Au, il a été confirmé, par analyse ICP-AES, que le TiO₂ et les différentes hétérojonctions Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG présentent des teneurs réelles similaires en Au, comprises entre 0,74 et 0,78 wt.%, soit une teneur moyenne en Au de **0,76 ± 0,02 wt.%** correspondant à un rendement moyen de dépôt de 88% (Tableau 2.6).

CHAPITRE 2

Tableau 2.6 : Teneurs réelles (expérimentales) des g-C₃N₄ et des g-C₃N₄-X présentes dans les nanocomposites CN/TiO₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG, teneurs réelles en Au et rendements de dépôt des NPs Au sur les différents composites.

Composition théorique	% expérimental g-C ₃ N ₄ / g-C ₃ N ₄ -X	Composition expérimentale (ATG)	% expérimental Au	Rendement de dépôt des NPs Au
Au/TiO ₂ SG		-	0.77 ± 0.01	90
Au/CN/TiO ₂ SG (5-95)	1,3	Au/CN/TiO ₂ SG (1,3-98,7)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN-C/TiO ₂ SG (5-95)	1,3	Au/CN-C/TiO ₂ SG (1,3-98,7)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN-B/TiO ₂ SG (5-95)	0,5	Au/CN-B/TiO ₂ SG (0,5-99,5)	0.74 ± 0.01	86
Au/CN-S/TiO ₂ SG (5-95)	1,8	Au/CN-S/TiO ₂ SG (1,8-98,2)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN/TiO ₂ SG (10-90)	2,0	Au/CN/TiO ₂ SG (2-98)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN-C/TiO ₂ SG (10-90)	4,1	Au/CN-C/TiO ₂ SG (4,1-95,9)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN-B/TiO ₂ SG (10-90)	0,8	Au/CN-B/TiO ₂ SG (0,8-99,2)	0.77 ± 0.01	90
Au/CN-S/TiO ₂ SG (10-90)	3,6	Au/CN-S/TiO ₂ SG (3,6-96,4)	0.78 ± 0.01	91

II.2.2 Analyses structurales

Le diffractogramme des rayons X du TiO₂ SG calciné à 400 °C (figure 2.20) présente un pic principal à 25,5 ° correspondant au plan de diffraction (101) de la phase anatase (en accord avec le dossier JCPDS-21-127). Des traces de rutile et de brookite, caractérisées par les plans (101) et (121), respectivement, n'ont pas pu être analysées et quantifiées en raison de leurs très faibles concentrations. On remarque que le TiO₂ obtenu est bien cristallisé et présente une taille moyenne de cristallites d'anatase selon l'axe (101) de 6 nm, calculée à partir de l'équation de Debye Scherrer. Concernant les diffractogrammes des différents composites, aucun pic de diffraction correspondant au g-C₃N₄ cristallisé n'a été mis en évidence, en raison de la très faible teneur des g-C₃N₄ et des g-C₃N₄-X dans les composites (teneur maximale de 4,1 wt. % obtenue pour CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) d'après l'ATG). Cette observation est en bon accord avec d'autres études de la littérature montrant qu'au moins 30% massique de g-C₃N₄ sont nécessaires pour observer les raies de diffraction correspondantes sur le spectre DRX de composites g-C₃N₄/TiO₂⁷. Cependant, la taille moyenne des cristallites (anatase) du TiO₂ « sol-gel » de 6 nm est maintenue constante pour tous les composites, ce qui montre que l'insertion de la faible teneur des g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X lors de l'étape de la synthèse de TiO₂ SG, suivie de l'étape de calcination à 400 °C ne modifie pas la structure cristalline du TiO₂.

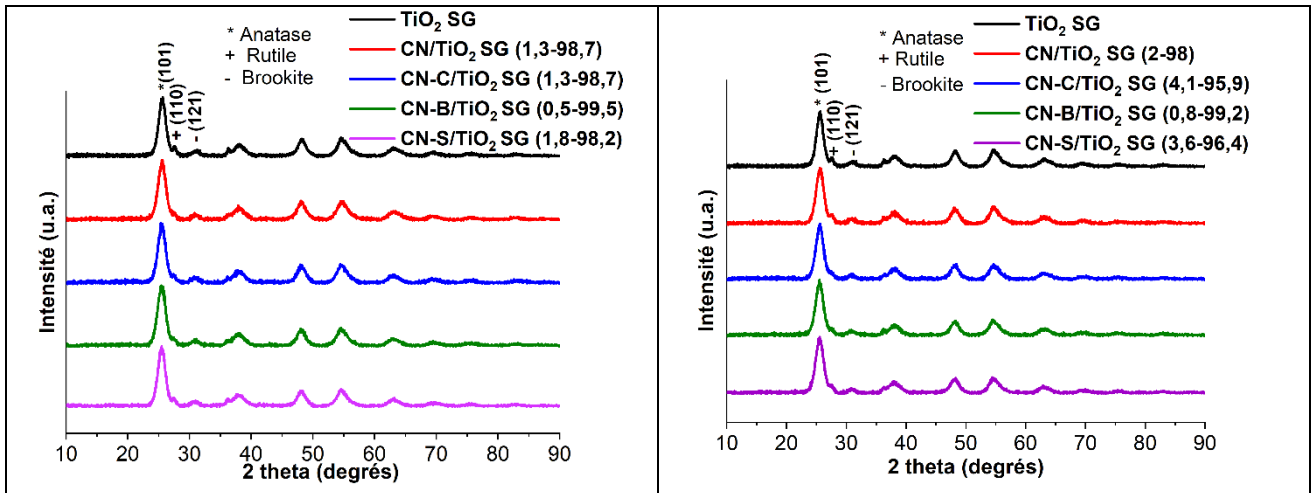


Figure 2.20 : Diagrammes normalisés de diffraction des rayons X du TiO₂ SG et des nanocomposites CN/TiO₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG.

II.2.3 Propriétés de surface

Manométrie d'adsorption/de désorption de N₂ : D'après les mesures BET, le TiO₂ SG et tous les composites présentent des isothermes d'adsorption/désorption de type IV, caractéristiques de matériaux mésoporeux (Figure 2.21). De plus, les valeurs des surfaces spécifiques des composites sont similaires à celle du TiO₂ SG (211 m²/g), ce qui était attendu en raison de la très faible teneur en g-C₃N₄ et g-C₃N₄-X (< 5 wt. %).

La distribution de la taille des pores calculée par la méthode BJH présente un type monomodal pour le TiO₂ SG et pour tous les composites avec un diamètre mésoporeux moyen similaire qui varie entre 3,4 et 3,8 nm.

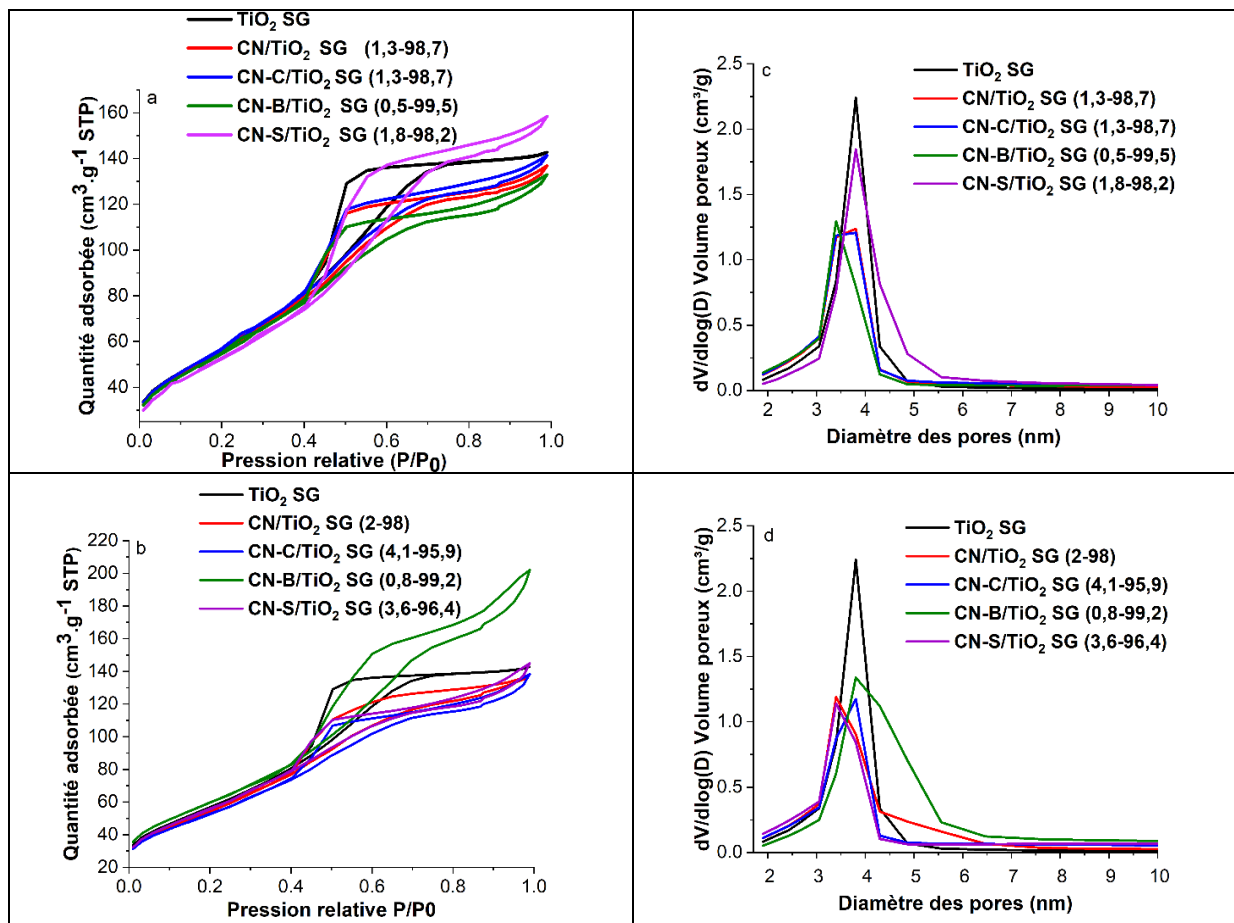


Figure 2. 21 : Isothermes d'adsorption/désorption (a-b) et distribution poreuse (c-d) du TiO₂ et des nanocomposites CN/TiO₂ SG et CN-X (C, B, S)/TiO₂ SG.

En ce qui concerne le volume poreux (Tableau 2.7), on remarque qu'il est similaire pour tous les échantillons, à l'exception du composite CN-B/TiO₂ SG (0,8 – 99,2), qui révèle une petite augmentation du volume poreux (0,33 cm³/g contre 0,24 cm³/g pour le TiO₂ SG) pouvant être due à une légère modification de la surface du TiO₂.

CHAPITRE 2

Tableau 2.7 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et distributions poreuses du TiO₂ SG et des nanocomposites CN/TiO₂ SG et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG.

	S _{BET} (m ² /g)	Vporeux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
TiO ₂ SG	211 ± 2	0,24 ± 0.02	3,8
CN/TiO ₂ SG (1,3-98,7)	208 ± 3	0,22 ± 0.02	3,4
CN-C/TiO ₂ SG (1,3-98,7)	213 ± 2	0,23 ± 0.02	3,8
CN-B/TiO ₂ SG (0,5-99,5)	206 ± 2	0,22 ± 0.02	3,8
CN-S/TiO ₂ SG (1,8-98,2)	196 ± 1	0,27 ± 0.02	3,4
CN/TiO ₂ SG (2-98,7)	204 ± 2	0,23 ± 0.02	3,8
CN-C/TiO ₂ SG (4,1-95,9)	196 ± 3	0,22 ± 0.02	3,8
CN-B/TiO ₂ SG (0,8-99,2)	221 ± 2	0,33 ± 0.02	3,4
CN-S/TiO ₂ SG (3,6-96,4)	210 ± 2	0,23 ± 0.02	3,8

II.2.4 Propriétés optiques

Spectroscopie UV-Visible : Les spectres d'absorption UV-Vis du TiO₂ SG et des différents composites sont représentés dans la figure 2.22. Le TiO₂ SG présente une absorption maximale dans le domaine de l'UV à 380 nm correspondant à l'excitation des électrons de la bande de valence (orbitales 2p de O²⁻) vers les niveaux énergétiques non occupés de la bande de conduction (orbitales 3d de Ti⁴⁺) de TiO₂, ainsi qu'une absorption mineure pour des longueurs d'onde du début du visible. Cette dernière peut être liée, soit à la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure du TiO₂, soit à l'adsorption de résidus organiques carbonés présents et/ou restants à la surface du TiO₂; ces deux phénomènes résultent certainement de la température de calcination de TiO₂ relativement basse de 400 °C. En plus de l'adsorption de TiO₂ SG à partir de 395 nm, les composites CN/TiO₂ SG et CN-X/TiO₂ SG présentent une absorption plus importante dans le visible attribuée aux transitions électroniques $\pi - \pi^*$ dans les systèmes π -conjugués des unités s-triazine et tri-s-triazine des g-C₃N₄. Pour des teneurs en g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X inférieures à 2 wt.% (cas des composites CN/TiO₂ (1,3-98,7) ; CN-C/TiO₂ (1,3-98,7) ; CN-B/TiO₂ (0,5-99,5) ; CN-S/TiO₂ (1,8-98,2) et CN-B/TiO₂ (0,8-99,2)), l'intensité du signal du g-C₃N₄ est faible et elle est la même pour tous ces composites. Il en résulte une légère augmentation de l'absorption dans le visible et une petite diminution du band gap de E_g = 3,0 eV (pour le TiO₂ SG) à 2,95 eV pour ces composites. Cependant, pour les composites CN/TiO₂ SG (2-98), CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) et CN-S/TiO₂ SG (3,6-96,4) où la teneur en g-C₃N₄ est supérieure ou égale à 2wt.%, les contributions d'absorption du TiO₂ SG et des g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X sont clairement distinguables. Ces composites présentent une absorbance plus large dans le visible avec des intensités du signal qui augmentent avec l'augmentation de la teneur en g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X. Ceci a été confirmé par la diminution des valeurs de band gap, calculées à partir du Tauc plot en utilisant la fonction de Kubelka-Munk (tableau 8) de 3,0 eV pour le TiO₂ SG à 2,9 eV, 2,8

CHAPITRE 2

eV, 2,7 eV pour les composites CN/TiO₂ SG (2-98), CN-S/TiO₂ SG (3,6-96,4), CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9), respectivement.

La présence des nanoparticules d'Au sur les différents échantillons a été mise en évidence par la contribution caractéristique de la résonance plasmonique de surface localisée des NPs d'Au (figure 2.22). Elle est positionnée entre 555 nm et 570 nm (tableau 2.8) en accord avec des NPs d'Au en interaction avec des supports à base de TiO₂¹². La position varie peu, mais on peut noter des différences dans les intensités et les largeurs de RPSL, les composites contenant du g-C₃N₄ présentant des plasmons notablement moins intenses.

Tableau 2.8 : Valeurs des énergies de la bande interdite du TiO₂ SG calculées à partir de la fonction de Kubelka-Munk et position de la RPSL d'Au des nanocomposites Au/TiO₂ SG, Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X/TiO₂ SG.

	Eg (eV)	Position de la RPSL Au (nm)
Au/TiO₂ SG	3,0 ± 0.01	570
Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7)	2,95 ± 0.01	560
Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7)	2,95 ± 0.01	555
Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5-99,5)	2,95 ± 0.01	550
Au/CN-S/TiO₂ SG (1,8-98,2)	2,95 ± 0.01	560
Au/CN/TiO₂ SG (2-98,7)	2,9 ± 0.01	555
Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9)	2,7 ± 0.01	555
Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2)	2,95 ± 0.01	565
Au/CN-S/TiO₂ SG (3,6-96,4)	2,8 ± 0.01	570

Les variations en termes de position, de largeur et d'intensité de la RPSL peuvent en théorie être liées à des variations de teneur en Au, de taille et forme des particules d'Au et d'interactions Au-support. Les échantillons contenant tous une teneur en Au similaire (%Au = 0,76 ± 0,02 wt.% d'après l'analyse ICP-AES), l'effet de la teneur peut être exclu. La similarité de la position et de la forme du plasmon dans l'ensemble des matériaux indique que la forme des NPs est également similaire dans tous les échantillons. Les différences d'intensité et de largeur de pic sont attribuées à des distributions de taille de NPs Au différentes. L'échantillon Au/TiO₂ SG, présentant le signal RPSL d'Au le plus intense, le plus large et un peu décalé vers le rouge par rapport aux autres échantillons, contient probablement les NPs Au les plus grandes et les moins homogènes en taille³⁰. Les plus faibles intensités de RPSL observées dans le composite à base de g-C₃N₄ indiquent que la présence de g-C₃N₄ dans le composite permet de former des NPs Au plus petites lors du dépôt. Les plus faibles intensités de la RPSL observées pour les échantillons Au/CN/TiO₂ SG (2-98) et Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2) suggèrent que ces 2 composites contiennent les plus petites NPs d'Au de la série. La similarité des RPSL de Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) et Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) suggère que la teneur en g-C₃N₄ affecte peu la distribution de taille des NPs formées à leur surface.

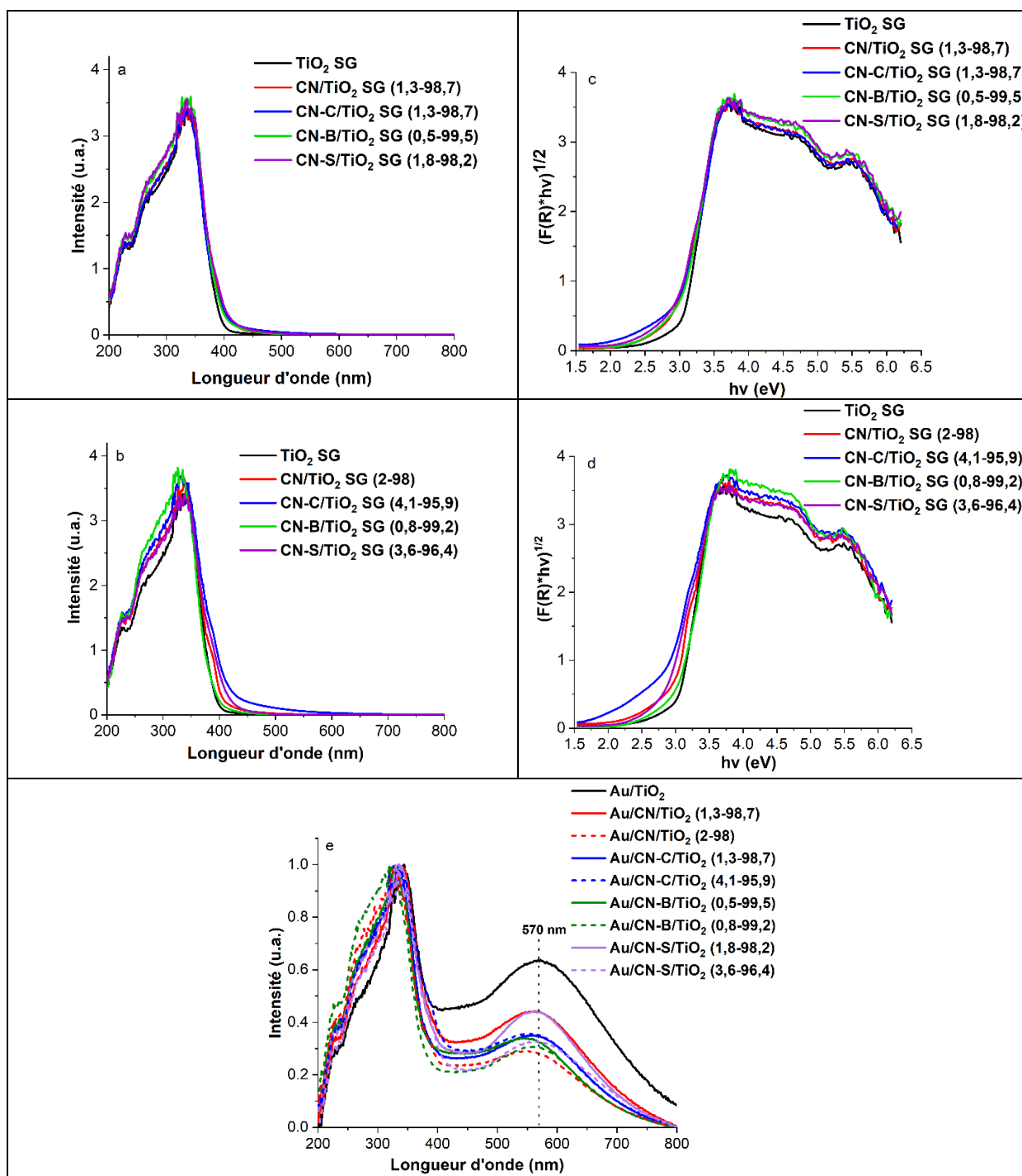


Figure 2.22 : Spectres d'absorption UV-Vis du TiO_2 SG et des nanocomposites CN/TiO_2 SG et $\text{CN-X}/\text{TiO}_2$ SG (a - b) et des échantillons Au/TiO_2 SG, $\text{Au}/\text{CN}/\text{TiO}_2$ SG et $\text{Au}/\text{CN-X}/\text{TiO}_2$ SG (e); courbes de Tauc (c - d).

II.3 Evaluation et interprétation de l'activité photocatalytique des nanocomposites $\text{Au}/\text{CN}/\text{TiO}_2$ SG et $\text{Au}/\text{CN-X}/\text{TiO}_2$ SG

L'analyse des performances photocatalytiques de cette famille de composites est complexe parce qu'elle est influencée par plusieurs facteurs, tels que le ratio $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, la présence des NPs d'Au, la nature de l'élément du dopage des $\text{g-C}_3\text{N}_4$, la taille et la dispersion de taille des NPs d'Au et l'interaction Au-support. Dans le but d'obtenir des bonnes activités

photocatalytiques en photo-production (artificielle) d'hydrogène par photodissociation solaire (artificielle) de l'eau en présence de 1% TEOA comme agent sacrificiel, nous nous sommes intéressés à tester uniquement les échantillons décorés par des NPs d' Au. Etant donné que la teneur réelle en Au est similaire pour tous les échantillons, il est cohérent de comparer leurs activités photocatalytiques (Figure 2.23).

On suppose que des teneurs en g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X comprises entre 0,5 wt.% et 2 wt.% (teneurs massiques réelles déterminées par ATG) contribuent aux meilleures performances photocatalytiques observées, avec des vitesses spécifiques de production d'hydrogène plus élevées que celles produites par les matériaux de référence Au/TiO₂ SG, Au/CN et Au/CN-X. Cette hypothèse sur l'effet du ratio g-C₃N₄/TiO₂ peut être confirmée en comparant les activités photocatalytiques des composites Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) et Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) du fait de la similitude de leurs propriétés optiques, structurales et texturales, à l'exclusion du ratio g-C₃N₄-C/TiO₂ SG qui est plus important pour le composite Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9).

D'après la spectroscopie UV-Vis, ces deux composites présentent la même forme, la même intensité et la même position du signal de la RPSL des NPs d' Au, suggérant ainsi la présence de la même taille et de la même distribution de taille des NPs d' Au, ainsi qu'une interaction similaire entre les NPs d' Au et le support CN-C/TiO₂ SG. De plus, ces deux composites présentent la même structure cristalline (confirmée par DRX), la même surface spécifique, le même volume poreux et la même distribution poreuse (d'après les mesures BET). Cette corrélation entre les propriétés optiques, structurales, texturales et photocatalytiques confirme que la meilleure production d'hydrogène obtenue avec Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) de 1527 μmol/h/g (contre 1157 μmol/h/g pour Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) et 1218 μmol/h/g pour Au/TiO₂ SG) ne peut être due qu'à une teneur en CN-C plus faible. Ceci explique également la faible activité photocatalytique obtenue avec Au/CN-S/TiO₂ SG (3,6-6,4) (1080 μmol/h/g contre 1219 μmol/h/g pour Au/TiO₂), qui contient une teneur élevée en g-C₃N₄-S supérieure à 2 wt.%.

L'étude de l'effet du dopage et de la taille des NPs d' Au sur les performances photocatalytiques a été réalisée sur les deux composites Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7) et Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) contenant la même teneur en g-C₃N₄ de 1,3 wt.% (teneur réelle déterminée par ATG). Ces deux matériaux présentent la même structure cristalline (d'après la DRX), la même surface spécifique et le même volume poreux (d'après les mesures BET). Cependant, le signal de la RPSL des NPs Au le plus intense observé sur Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7) suggère la présence d'une plus grande taille de NPs d' Au, donc d'une surface métallique plus faible. Bien que l'intensité du signal du g-C₃N₄ soit la même pour les deux composites Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7) et Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) en raison de la très faible teneur en g-C₃N₄, le dopage au carbone pourrait modifier la structure électronique du matériau par une meilleure délocalisation des électrons π et, par conséquent, une meilleure séparation des charges photogénérées. De plus, le dopage au carbone peut entraîner un déplacement négatif du potentiel énergétique de la BC du g-C₃N₄, augmentant ainsi son potentiel redox de réduction des protons en H₂³¹. Par conséquent, les meilleures vitesses de production d'hydrogène observées pour Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) (1527 μmol/h/g contre 1216 μmol/h/g pour Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7) et 1219 μmol/h/g pour Au/TiO₂ SG) peuvent

être dues, d'une part, à la petite taille et à la meilleure dispersion des NPs métalliques d'au, assurant ainsi un meilleur effet co-catalytique et un meilleur effet de trappes à électrons, notamment à travers la plus grande interface Au/CN-C/TiO₂ SG, et d'autre part, au dopage au carbone favorisant une meilleure délocalisation des charges.

Enfin, une comparaison des performances photocatalytiques des composites Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5-99,5) et Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2) contenant les plus faibles teneurs en g-C₃N₄-B a été réalisée. On remarque que le composite Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5-99,5) révèle la plus faible vitesse de production d'hydrogène (1000 µmol/h/g) parmi tous les échantillons, alors que le composite Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2) présente la vitesse de production d'hydrogène la plus importante (1702 µmol/h/g) de toute la série. On suppose que la plus faible activité photocatalytique observée pour Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5-99,5) revient à la très faible teneur en CN-B, insuffisante pour former une bonne interface avec les NPs de TiO₂ et assurer un bon transfert de charges entre les deux matériaux. Cependant, les meilleures performances photocatalytiques observées pour Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2) proviennent probablement des raisons suivantes :

- La faible teneur en CN-B de 0,8 wt.% devait être optimale pour créer une bonne qualité d'hétérojonction CN-B/TiO₂ résultant en une meilleure séparation des charges.
- La plus petite taille des NPs d'au présente sur CN-B/TiO₂ SG (0,8 - 99,2) (confirmée par le plus faible signal de la RPSL d'au observé) peut assurer (i) un meilleur effet co-catalytique, (ii) un meilleur effet de trappes à électrons pour une bonne séparation des porteurs de charges et (iii) une meilleure dispersion des NPs d'au à la surface du matériau favorisant une large interface Au/CN-B/TiO₂ SG.
- Le volume poreux du CN-B/TiO₂ SG (0,8 - 99,2) le plus important parmi tous les échantillons (0,33 g/cm³) entraîne une légère modification de la morphologie de surface pouvant être bénéfique à l'activité photocatalytique.
- Le dopage au bore pouvant modifier la conductivité du g-C₃N₄ d'un SC type n à un SC type p tout en maintenant sa BC suffisamment négative pour assurer une bonne réduction des protons en H₂³².

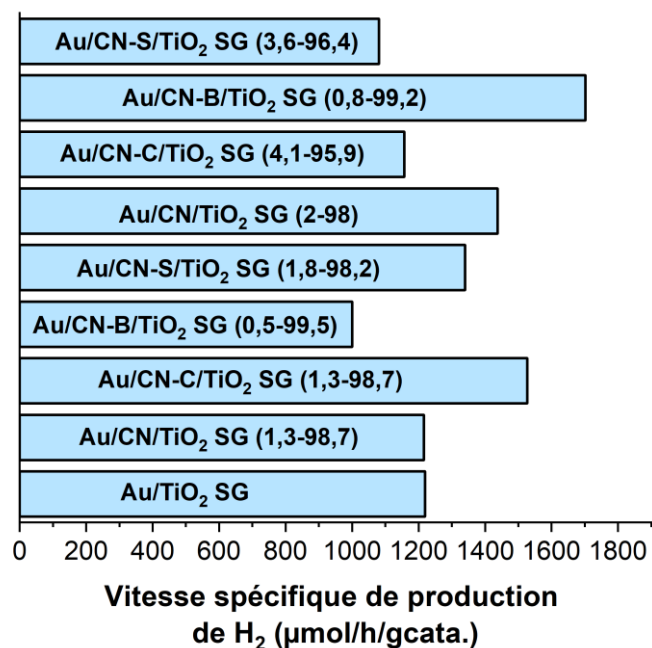


Figure 2.23 : Vitesses spécifiques de production de H₂ sous irradiation solaire (1122 W.m⁻²), avec un flux de N₂ (100 mL.min⁻¹), 1 vol.% de TEOA (agent sacrificiel) et 150 mg du catalyseur par les nanocomposites Au/TiO₂ SG, Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X/TiO₂ SG.

III. Résumé

En général, l'activité photocatalytique du g-C₃N₄ est limitée par sa faible absorption de la lumière visible, sa faible surface spécifique et la recombinaison relativement rapide de ses paires électrons- trous photogénérées. Dans le but de surmonter ces limitations, nous avons travaillé sur deux stratégies principales : 1) le dopage, 2) la formation d'hétérojonction avec d'autres semi-conducteurs comme le TiO₂.

Dans un premier temps, nous avons développé une méthode de préparation simple des g-C₃N₄ dopés par des éléments non métalliques (C, B, P, S) en une seule étape, par incorporation d'une très faible quantité de précurseurs d'éléments dopants pendant le processus de polycondensation thermique de l'urée, ce qui conduit à des niveaux de dopage beaucoup plus faibles que ceux habituellement rapportés. Ainsi, le dopage non métallique du g-C₃N₄ entraîne une diminution de l'empilement des feuillets conduisant à une diminution des surfaces spécifiques et des volumes poreux. Cependant, les surfaces spécifiques restent importantes de l'ordre de 100 m²/g et les différents supports g-C₃N₄ dopés résultants conservent la structure du g-C₃N₄ d'origine (non dopé) et présentent des propriétés de collecte de lumière visible améliorées, ainsi que des surfaces appropriées pour le dépôt et la stabilisation ultérieures des NPs d'au.

En particulier, le g-C₃N₄ dopé au carbone et celui dopé au soufre montrent, après dépôt des NPs d'au, des productions d'hydrogène améliorées (au moins deux fois plus élevées que le

photocatalyseur non dopé), pour atteindre environ 610 $\mu\text{mol/h/g}$ pour le matériau Au/CN-S contre 270 $\mu\text{mol/h/g}$ pour Au/CN.

Malgré la très faible teneur en élément soufre (à l'état de traces, %S = 0,03 wt.%), le **photocatalyseur Au/CN-S présente les meilleures performances photocatalytiques** en production d'hydrogène par photodissociation de l'eau en présence de 1% TEOA sous lumière solaire, pouvant être dues à la combinaison (1) de sa surface spécifique élevée (136 m^2/g), (2) de la bonne dispersion du soufre dans le réseau de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ entraînant une diminution de l'empilement des feuillets et (3) de sa plus petite taille de NPs d'Au de 1,9 nm, c'est-à-dire une très bonne dispersion métallique induisant des meilleurs effets co-catalytique et de trappes à électrons. Toutes ces caractéristiques combinées induisent une meilleure collecte de la lumière visible, et une meilleure séparation et utilisation des porteurs de charges pour une bonne production d'hydrogène.

Dans un second temps, nous avons créé des hétérojonctions $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (non dopé et dopé) / TiO_2 en insérant les différents $\text{g-C}_3\text{N}_4$ déjà préparés lors de la synthèse du TiO_2 par voie sol-gel. Les teneurs réelles en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ou $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ (X = élément du dopage au carbone, bore ou soufre) dans les composites varient entre 0,5 et 4,1 wt.% d'après l'ATG. Compte tenu de la faible teneur des $\text{g-C}_3\text{N}_4 < 5$ wt.%, les composites conservent la structure du TiO_2 , la taille de ses cristallites (6 nm), sa surface spécifique importante de l'ordre de 200 m^2/g , sa distribution mésoporeuse ainsi que son volume poreux ($\sim 0,22$ cm^3/g). Parmi tous les composites synthétisés, ceux dont la teneur en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-X}$ est supérieure à 0,5 wt.% et inférieure ou égale à 2 wt.% révèlent des vitesses de production d'hydrogène supérieures par rapport au matériau de référence Au/ TiO_2 SG, notamment l'hétérojonction Au/CN-B/ TiO_2 SG (0,8-98,2). Contrairement à nos attentes, le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ dopé au bore et non pas au soufre montre, après dépôt des NPs d'Au, les meilleures performances photocatalytiques, une fois associé avec du TiO_2 . Ceci peut être corrélé à la complexité des paramètres qui interviennent dans l'activité photocatalytique d'un composite Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ / TiO_2 SG (ratio $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, taille, dispersion et localisation des NPs d'Au, élément du dopage, qualité des interfaces Au/support (Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$) et $\text{SC}_1\text{-SC}_2$ ($\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$)). Ainsi, nous attribuons **les meilleures performances photocatalytiques observées pour Au/CN-B/ TiO_2 SG (0,8-99,2)** à une combinaison d'une surface spécifique importante (220 m^2/g), d'un volume poreux de 0,33 cm^3/g (le plus important parmi tous les échantillons), à une légère amélioration de l'absorption du lumière visible grâce au dopage au bore, à une meilleure séparation des charges, à un ratio optimal $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-B}/\text{TiO}_2$, et à la plus petite taille et meilleure dispersion des NPs d'Au.

Références

- (1) JIMENEZ-CALVO P, Synthesis, characterization, and performance of gC3N4 based materials decorated with Au nanoparticles for (photo) catalytic applications, University of Strasbourg, 2019.
- (2) Primo, A.; Corma, A.; García, H. Titania Supported Gold Nanoparticles as Photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2011**, *13* (3), 886–910. <https://doi.org/10.1039/c0cp00917b>.
- (3) Song, X.; Yang, Q.; Jiang, X.; Yin, M.; Zhou, L. Porous Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Prepared under Self-Producing Atmosphere for Highly Improved Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *217*, 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.084>.
- (4) Gao, J.; Zhou, Y.; Li, Z.; Yan, S.; Wang, N.; Zou, Z. High-Yield Synthesis of Millimetre-Long, Semiconducting Carbon Nitride Nanotubes with Intense Photoluminescence Emission and Reproducible Photoconductivity. *Nanoscale* **2012**, *4* (12), 3687–3692. <https://doi.org/10.1039/C2NR30777D>.
- (5) Li, Y.; Wang, S.; Chang, W.; Zhang, L.; Wu, Z.; Song, S.; Xing, Y. Preparation and Enhanced Photocatalytic Performance of Sulfur Doped Terminal-Methylated g-C3N4 Nanosheets with Extended Visible-Light Response. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (36), 20640–20648. <https://doi.org/10.1039/C9TA07014A>.
- (6) Ong, W.-J.; Tan, L.-L.; Ng, Y. H.; Yong, S.-T.; Chai, S.-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C3N4)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7159–7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- (7) Jiménez-Calvo, P.; Caps, V.; Ghazzal, M. N.; Colbeau-Justin, C.; Keller, V. Au/TiO2(P25)-GC3N4 Composites with Low GC3N4 Content Enhance TiO2 Sensitization for Remarkable H2 Production from Water under Visible-Light Irradiation. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104888. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104888>.
- (8) Papailias, I.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Demotikali, D.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. Effect of Processing Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of G-C3N4. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *358*, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.097>.
- (9) Cao, S.; Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla* **2015**, *27* (13), 2150–2176. <https://doi.org/10.1002/adma.201500033>.
- (10) Ong, W.-J.; Putri, L. K.; Tan, L.-L.; Chai, S.-P.; Yong, S.-T. Heterostructured AgX/g-C3N4 (X=Cl and Br) Nanocomposites via a Sonication-Assisted Deposition-Precipitation Approach: Emerging Role of Halide Ions in the Synergistic Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 530–543. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.053>.
- (11) Luo, Y.; Wang, J.; Yu, S.; Cao, Y.; Ma, K.; Pu, Y.; Zou, W.; Tang, C.; Gao, F.; Dong, L. Nonmetal Element Doped G-C3N4 with Enhanced H2 Evolution under Visible Light Irradiation. *J. Mater. Res.* **2018**, *33* (9), 1268–1278. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.472>.
- (12) Lignier, P.; Comotti, M.; Schüth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. Effect of the Titania Morphology on the Au/TiO2-Catalyzed Aerobic Epoxidation of Stilbene. *Catal. Today* **2009**, *141* (3), 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.032>.
- (13) Radnik, J.; Mohr, C.; Claus, P. On the Origin of Binding Energy Shifts of Core Levels of Supported Gold Nanoparticles and Dependence of Pretreatment and Material Synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (1), 172–177. <https://doi.org/10.1039/B207290D>.
- (14) Zhu, B.; Tan, H.; Fan, J.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Tuning the Strength of Built-in Electric Field in 2D/2D g-C3N4/SnS2 and g-C3N4/ZrS2 S-Scheme Heterojunctions by Nonmetal Doping. *J. Materiomics* **2021**, *7* (5), 988–997. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.015>.
- (15) Zhu, B.; Zhang, J.; Jiang, C.; Cheng, B.; Yu, J. First Principle Investigation of Halogen-Doped Monolayer g-C3N4 Photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *207*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.020>.

- (16) Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; J. Schiffrin, D.; Kiely, C. Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 0 (16), 1655–1656. <https://doi.org/10.1039/C39950001655>.
- (17) Zhou, Y.; Zhang, L.; Huang, W.; Kong, Q.; Fan, X.; Wang, M.; Shi, J. N-Doped Graphitic Carbon-Incorporated g-C₃N₄ for Remarkably Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light. *Carbon* **2016**, *99*, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.008>.
- (18) Caux, M.; Menard, H.; M. AlSalik, Y.; S. Irvine, J. T.; Idriss, H. Photo-Catalytic Hydrogen Production over Au/g-C₃N₄: Effect of Gold Particle Dispersion and Morphology. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (29), 15974–15987. <https://doi.org/10.1039/C9CP02241D>.
- (19) Marchal, C.; Cottineau, T.; Méndez-Medrano, M. G.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Au/TiO₂-GC₃N₄ Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H₂ Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (14), 1702142. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>.
- (20) Starukh, H.; Praus, P. Doping of Graphitic Carbon Nitride with Non-Metal Elements and Its Applications in Photocatalysis. *Catalysts* **2020**, *10* (10), 1119. <https://doi.org/10.3390/catal10101119>.
- (21) Qin, H.; Lv, W.; Bai, J.; Zhou, Y.; Wen, Y.; He, Q.; Tang, J.; Wang, L.; Zhou, Q. Sulfur-Doped Porous Graphitic Carbon Nitride Heterojunction Hybrids for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (6), 4811–4820. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3168-5>.
- (22) Zheng, Y.; Liu, Y.; Guo, X.; Chen, Z.; Zhang, W.; Wang, Y.; Tang, X.; Zhang, Y.; Zhao, Y. Sulfur-Doped g-C₃N₄/RGO Porous Nanosheets for Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Refractory Contaminants. *J. Mater. Sci. Technol.* **2020**, *41*, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.09.018>.
- (23) Gellé, A.; Jin, T.; de la Garza, L.; Price, G. D.; Besteiro, L. V.; Moores, A. Applications of Plasmon-Enhanced Nanocatalysis to Organic Transformations. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (2), 986–1041. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00187>.
- (24) Long, D.; Wang, L.; Cai, H.; Rao, X.; Zhang, Y. Sulfur Doped Carbon-Rich g-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution: Morphology and Crystallinity Effect. *Catal. Lett.* **2020**, *150* (9), 2487–2496. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03156-5>.
- (25) Zhang, Y.; Pluchery, O.; Caillard, L.; Lamic-Humblot, A.-F.; Casale, S.; Chabal, Y. J.; Salmeron, M. Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements. *Nano Lett.* **2015**, *15* (1), 51–55. <https://doi.org/10.1021/nl503782s>.
- (26) Luna, A. L.; Novoseltceva, E.; Louarn, E.; Beaunier, P.; Kowalska, E.; Ohtani, B.; Valenzuela, M. A.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C. Synergetic Effect of Ni and Au Nanoparticles Synthesized on Titania Particles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *191*, 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.008>.
- (27) Méndez-Medrano, M. G.; Kowalska, E.; Lehoux, A.; Herissan, A.; Ohtani, B.; Rau, S.; Colbeau-Justin, C.; Rodríguez-López, J. L.; Remita, H. Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (43), 25010–25022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06854>.
- (28) Cheng, X.; Yu, X.; Li, B.; Yan, L.; Xing, Z.; Li, J. Enhanced Visible Light Activity and Mechanism of TiO₂ Codoped with Molybdenum and Nitrogen. *Mater. Sci. Eng. B* **2013**, *178* (7), 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.01.009>.
- (29) Xiao, G.; Xu, S.; Li, P.; Su, H. Visible-Light-Driven Activity and Synergistic Mechanism of TiO₂@g-C₃N₄ Heterostructured Photocatalysts Fabricated through a Facile and Green Procedure for Various Toxic Pollutants Removal. *Nanotechnology* **2018**, *29* (31), 315601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac304>.
- (30) Marchal, C.; Piquet, A.; Behr, M.; Cottineau, T.; Papaefthimiou, V.; Keller, V.; Caps, V. Activation of Solid Grinding-Derived Au/TiO₂ Photocatalysts for Solar H₂ Production from Water-Methanol Mixtures with Low Alcohol Content. *J. Catal.* **2017**, *352*, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.035>.

CHAPITRE 2

- (31) Wang, Y.; Cai, H.; Qian, F.; Li, Y.; Yu, J.; Yang, X.; Bao, M.; Li, X. Facile One-Step Synthesis of Onion-like Carbon Modified Ultrathin g-C₃N₄ 2D Nanosheets with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *533*, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.039>.
- (32) Thaweesak, S.; Wang, S.; Lyu, M.; Xiao, M.; Peerakiatkhajohn, P.; Wang, L. Boron-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Enhanced Visible Light Photocatalytic Water Splitting. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (32), 10714–10720. <https://doi.org/10.1039/C7DT00933J>.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 3

Nanocomposites Au/g-C₃N₄ dopés (C, B, S)/TiO₂ pour la photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse sous irradiation visible artificielle.

Influence de la nature de TiO₂

CHAPITRE 3

Liste de figures

Figure 3.1 : Schéma du pilote de photo-réduction du CO ₂ élaboré à l'ICPEES ¹ .	130
Figure 3.2 : Spectre d'irradiation de la lampe 150W Ceramic Metal - halide Hg obtenu par spectrophotométrie.	130
Figure 3.3 : Photographie d'un échantillon Au 1%/TiO ₂ UV 100 déposé par drop casting sur un disque en quartz.	132
Figure 3.4 : Vitesses moyennes de production et sélectivités en H ₂ et en CH ₄ des différents échantillons Au/TiO ₂ SG, Au/CN/TiO ₂ SG et Au/CN-X (X=C, B, S)/TiO ₂ SG sur un test de 5 h, sous irradiation visible ($\lambda > 400\text{nm}$), en présence de vapeur d'eau (CO ₂ /H ₂ O = 96/4) et sous un flux continu de CO ₂ de 0,3 mL/min.	133
Figure 3.5 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des composites CN/TiO ₂ UV 100 et CN-X/TiO ₂ UV 100.	134
Figure 3.6 : Analyse thermogravimétrique réalisée sous un flux d'air de 25 mL.min ⁻¹ avec une rampe de montée en température de 10 °C/min des échantillons TiO ₂ UV 100 (550°C), CN/TiO ₂ UV 100 et CN-X (X=C, B, S)/TiO ₂ UV 100.	135
Figure 3.7 : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons TiO ₂ UV 100, CN/TiO ₂ UV 100 et CN-X/TiO ₂ UV 100 avant (a) et après (b) dépôt des NPs Au.	136
Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption/de désorption (a) et distribution poreuse (b) des échantillons TiO ₂ , TiO ₂ (550°C), CN/TiO ₂ et CN-X (C, B, S) /TiO ₂ .	138
Figure 3.9 : Spectres d'absorption UV-Vis du TiO ₂ UV 100 et des nanocomposites CN/TiO ₂ UV 100 et CN-X/TiO ₂ UV 100 (a) et des nanocomposites Au/TiO ₂ UV 100, Au/CN/TiO ₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO ₂ UV 100 (c); courbes de τ_{auc} (b).	139
Figure 3.10 : Images TEM et distribution de taille des NPs Au des nanocomposites Au/CN/TiO ₂ UV 100 et Au/CN-X (X=C, B, S)/TiO ₂ UV 100.	142
Figure 3.11 : Vitesses spécifiques de production de H ₂ (a) et de CH ₄ (b) sous irradiation à la lumière visible, en présence de vapeur d'eau (rapport molaire CO ₂ /H ₂ O = 96/4) et sous un flux continu de CO ₂ (0,3 mL min ⁻¹).	144
Figure 3.12 : Mesures TRMC obtenues à 360 nm (a) à 450 nm (c,d) et à 550 nm (e,f). Signaux normalisés comparés à 450 et 550 nm (b). P25 = TiO ₂ P25 (Evonik). TiO2 = TiO ₂ UV 100.	145
Figure 3.13 : Schéma réactionnel de la photoréduction du CO ₂ montrant le déplacement des porteurs de charges et les voies de réaction possibles sur l'hétérojonction Au/CN/TiO ₂ UV 100 (a), Au/CN-B/TiO ₂ UV 100 (b) et Au/CN-C/TiO ₂ UV 100 (c).	148
Figure 3.14 : Histogramme comparatif des vitesses de production et des sélectivités vis-à-vis du CH ₄ des différentes hétérojonctions CN-X/TiO ₂ SG et CN-X/TiO ₂ UV 100.	149
Figure 3.15 : Spectre UV-Vis des composites CN-B/TiO ₂ avec différentes phases plasmoniques.	151

CHAPITRE 3

I. Introduction

Inspirés de la photosynthèse naturelle dans laquelle l'énergie solaire est utilisée pour réduire le CO₂ par l'eau, des travaux portant sur la réduction photocatalytique du CO₂ en composés d'intérêts tels que le méthane (gaz naturel de synthèse) ont fait l'objet d'une attention particulière. Cette alternative verte est basée sur la photo-oxydation de l'eau qui génère l'espèce hydrogène active, les protons, ainsi que sur de multiples couplages électrons/protons conduisant à la valorisation du CO₂. La principale limitation de ce procédé est la recombinaison plus facile des protons en H₂ qui consomme les espèces actives et réduit ainsi la possibilité de formation de composés d'intérêt à base de carbone, tel que le méthane. En effet, si l'on considère que le potentiel redox de réduction du CO₂ est proche de celui de la réduction de l'eau en H₂ (mais un peu plus favorable), que l'activation de l'eau est plus facile que celle de CO₂, et que la formation de CH₄ nécessite huit électrons (au lieu de deux électrons pour la production d'hydrogène), la réduction de CO₂ est donc cinétiquement moins favorable.

Dans ce cadre, différentes stratégies ont été mises en œuvre afin de favoriser la production sélective de CH₄ par rapport à l'hydrogène, telles que l'utilisation de semi-conducteurs capables de générer des électrons avec un potentiel de réduction approprié, le dépôt de NPs métalliques agissant comme des pièges à électrons et favorisant la séparation des charges, l'ingénierie des bandes interdites par la stratégie de dopage par exemple, ainsi que la formation d'hétérojonctions (SC₁ – SC₂) pour une meilleure séparation des porteurs de charge.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des **photocatalyseurs composites ternaires à base de TiO₂**, en raison de sa stabilité chimique et de son coût modéré, et plus précisément, sur des hétérojonctions de type g-C₃N₄/TiO₂ décorées par des NPs plasmoniques d'Or, montrant une meilleure activité en photoréduction du CO₂ que les composites binaires Au/SC. En effet, le g-C₃N₄ s'avère être un bon candidat pour la photoréduction du CO₂ en raison de son absorption de la lumière visible, de ses positions adéquates de BV et de BC par rapport aux potentiels redox de l'oxydation de l'eau et de réduction de CO₂, respectivement, et de son énergie de bande de conduction élevée permettant ainsi la demi-réaction de réduction de CO₂. Cependant, le g-C₃N₄ souffre d'une mauvaise utilisation des porteurs de charges photo-excités et souvent d'une faible adsorption de CO₂, résultant d'une surface déficiente en sites donneurs d'électrons et d'une structure électronique inappropriée. Il doit donc être modifié pour être utilisé efficacement.

Dans ce chapitre, nous avons combiné dopage du C₃N₄ (CN-X), formation d'hétérojonction avec TiO₂ (CN(-X)/TiO₂) et dépôt de NPs d'Or. Les synthèses des matériaux se sont déroulées en deux étapes. **Dans un premier temps** nous avons associé différents g-C₃N₄ (dopés ou non dopés) avec du TiO₂ commercial (Hombikat UV100) ou du TiO₂ synthétisé par voie sol-gel dans des hétérojonctions g-C₃N₄/TiO₂ afin de photosensibiliser le TiO₂ dans le visible grâce au g-C₃N₄ et d'améliorer la séparation des charges photogénérées.

Dans un second temps, nous avons décoré les hétérojonctions g-C₃N₄ (non dopées ou dopées)/TiO₂ par des NPs d'au en raison de leurs propriétés optiques intéressantes induites par leur plasmon de surface localisé dans le visible, leurs propriétés catalytiques et leur effet de trappes à électrons.

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord les résultats photocatalytiques en **photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation de lumière visible artificielle** ($\lambda > 400$ nm) des systèmes Au/g-C₃N₄/TiO₂ SG et Au/g-C₃N₄-X (X = C, B, S)/TiO₂ SG synthétisées par voie sol-gel dont les propriétés optiques, structurales et texturales sont déjà décrites en détail dans le chapitre 2. Ensuite, nous aborderons la synthèse, les caractérisations en termes de structure (DRX, ATG), de morphologie (MET), de surface (BET), de propriétés optiques (Spectroscopie UV-Vis), de propriétés électroniques (Mesures TRMC), ainsi que les résultats des tests photocatalytiques en photoréduction (artificielle) du CO₂ sous lumière visible des matériaux Au/g-C₃N₄/TiO₂ UV100 et Au/ g-C₃N₄-X/TiO₂ UV100.

Le chapitre se termine par une étude plus approfondie des photocatalyseurs g-C₃N₄-B/TiO₂ UV100, afin de déterminer l'effet de l'hétérojonction et de la composition métallique sur l'activité photocatalytique en photoréduction du CO₂. Ainsi différents composites monométalliques (Au(0,86%)/g-C₃N₄-B/TiO₂ ; Au(2%)/g-C₃N₄-B/TiO₂ ; Pt(1%)/g-C₃N₄-B/TiO₂) et bimétalliques (Au(0,5%)Ag(0,5%)/g-C₃N₄-B/TiO₂) ont été synthétisés et évalués en terme de propriétés optiques et photocatalytiques.

Cette vaste étude nous a permis d'ajuster la sélectivité et la productivité du CH₄ en jouant sur l'élément dopant dans g-C₃N₄, sur la qualité de l'hétérojonction entre g-C₃N₄(-X) et TiO₂ et sur la composition de la phase métallique déposée.

II. Composites Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X/TiO₂ SG en photoréduction du CO₂ sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm) :

II.1 Fonctionnement du pilote photocatalytique

Le pilote de photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse (Figure 3.1) est construit avec des tubes (SWAGELOCK) en acier inoxydable de taille 1/16'' (1,58 mm de diamètre) afin d'assurer une étanchéité acceptable (taux d'O₂ < 30 ppm) pour des tests photocatalytiques en milieu inerte. Il est alimenté par une bouteille de CO₂ (Air product, $\geq 99,5\%$) et est équipé d'un débitmètre massique (Bronkhorst) permettant de travailler avec un débit faible de CO₂ de 0,3 mL/min et d'augmenter ainsi le temps de contact entre la phase gazeuse et le photocatalyseur, compte tenu des rendements faibles de cette réaction. Le flux de CO₂ barbote dans un saturateur d'eau de 3 mL, maintenu à une température contrôlée de 28°C, afin de fixer la pression de vapeur saturante de l'eau et donc de garder un rapport volumique CO₂/H₂O constant d'environ 96/4. Le mélange réactionnel en flux continu, constitué de 95,8% de CO₂ et de 4,2% d'eau, traverse ensuite le photoréacteur circulaire métallique (transparent à la lumière), de 5,1 cm de diamètre (volume 6 mL). Celui-ci contient un disque en pyrex de 50 mm de diamètre qui est recouvert de 50 mg de photocatalyseur avec une concentration surfacique de 25 g/m², et est équipé d'une entrée et d'une sortie de gaz soudées sur les côtés ainsi que d'une fenêtre en Quartz de 3 mm d'épaisseur située au-dessus de réacteur. L'étanchéité est assurée par des joints toriques.

Le photoréacteur est irradié par le haut par un système d'irradiation constitué d'une lampe de mercure (150 W, Ceramic Metal-Halide) qui simule le spectre solaire et d'un concentrateur de lumière situé à 6 cm en dessus de la fenêtre en quartz. Il est également muni d'un by-pass permettant de maintenir et de vérifier la circulation et la composition du mélange réactionnel dans le reste du pilote et de garder l'inertie lors de l'ouverture du réacteur pour changer d'échantillon. Un ventilateur est également placé derrière le photoréacteur pour éviter un échauffement trop important de la surface photocatalytique sous irradiation. Dans ces conditions de test, la température du réacteur ne dépasse pas 43°C sous l'irradiation lumineuse.

Le spectre d'émission de la lampe est représenté dans la figure 3.2. Au niveau de l'échantillon, l'irradiance totale est de 5100 W/m² correspondant à un flux de photons de 0,028 mol/s/m² dont 46 W/m² pour les longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm. La surface totale irradiée de l'échantillon est de 18,8 cm². Il est également possible de réaliser des tests en lumière dite « visible », en plaçant un filtre optique Schott GG 400 d'Edmund Optics entre le photoréacteur et la source lumineuse pour couper toutes les longueurs d'onde inférieures à 400 nm. L'irradiance du visible avec le filtre (400 – 900 nm) est de 4800 W/m² ce qui correspond à un flux de photons de 0,025 mol/s/m². L'analyse en ligne du mélange réactionnel gazeux est réalisée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un μ GC Agilent 3000 A SRA Instrument, connecté à la sortie du réacteur et équipé des 4 voies d'analyse suivantes :

Voie A : Molsieve-5 Å, gaz vecteur Ar, $l = 10$ m, $T = 90$ °C pour la détection de H₂, CH₄, O₂, N₂, CO.

Voie B : Plot-U, gaz vecteur H₂ $l = 8$ m, $T = 75$ °C pour la détection de CO₂.

Voie C : STABILWAX, gaz vecteur H₂, $l = 10$ m, $T = 80$ °C pour la détection de H₂O.

Voie D : OVI, gaz vecteur He, $l = 34$ m, $T = 80$ °C pour la détection de H₂O.

Le mélange gazeux est analysé toutes les 14 minutes pendant au moins 5 h. L'hydrogène et le méthane sont les deux seuls produits de réaction gazeux détectés dans nos conditions.

L'évaluation des performances photocatalytiques est réalisée par le calcul de certaines grandeurs clefs telles que les **vitesse de production de H₂ et de CH₄** ramenées à la masse d'échantillon ainsi que les **sélectivités électroniques en H₂ et en CH₄**.

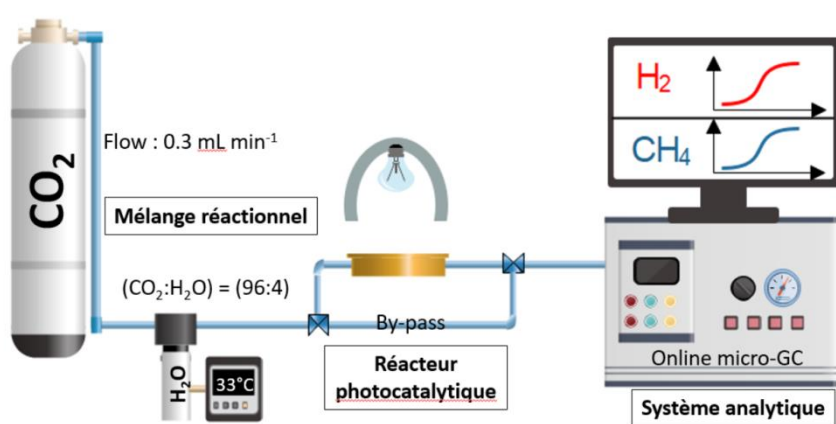


Figure 3.1 : Schéma du pilote de photo-réduction du CO₂ élaboré à l'ICPEES ¹.

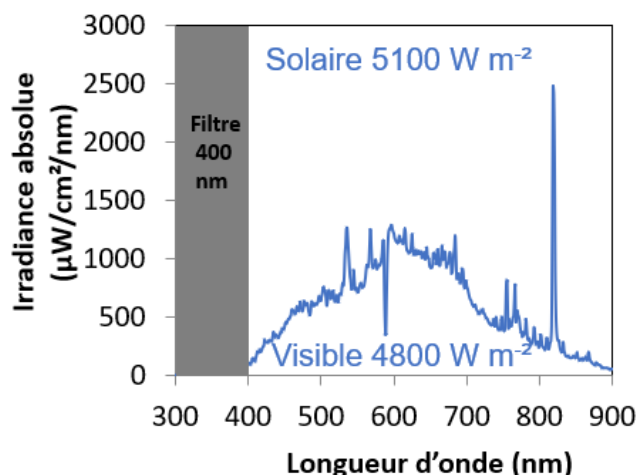


Figure 3.2 : Spectre d'irradiation de la lampe 150W Ceramic Metal - halide Hg obtenu par spectrophotométrie.

Dans tous les résultats photocatalytiques donnés par la suite, on calculera la vitesse de production moyenne de gaz produits sur les 5 ou 10 h de test selon l'équation suivante :

avec :

$$r_x(\mu\text{mol/h/g photocatalyseur}) = \frac{[X]x(\text{flux})x60}{V_m x m_{\text{photocatalyseur}}}$$

[X] est la concentration en ppm de H₂ ou de CH₄.

(flux) est le débit volumique du CO₂ = 0,0003 L.min⁻¹.

V_m est le volume molaire des gaz parfaits = 24,79 L/mol (conditions STP).

m photocatalyseur est la masse du photocatalyseur (g).

Le nombre d'électrons échangé dans chacune des réactions compétitrices conduisant à la formation de CH₄ et à la formation de H₂ n'est pas le même, ce qui nous permet de calculer des sélectivités électroniques en ramenant les sélectivités au nombre d'électrons échangés selon les équations suivantes :

$$\text{Sélectivité e}^- (\text{H}_2) = \frac{2 x r_{\text{H}_2}}{8 x r_{\text{CH}_4} + 2 x r_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Sélectivité e}^- (\text{CH}_4) = \frac{8 x r_{\text{CH}_4}}{8 x r_{\text{CH}_4} + 2 x r_{\text{H}_2}}$$

avec r_{CH₄} et r_{H₂} qui sont les vitesses de production de CH₄ et de H₂, respectivement.

II.2 Préparation de l'échantillon pour le test photocatalytique

Un film de poudres du photocatalyseur est déposé sur un disque en pyrex de 50 mm de diamètre par drop casting (Figure 3.3). La concentration surfacique du photocatalyseur sur le disque est de 25 g/m² (concentration qui avait déjà été optimisée dans le cadre de la thèse de Steven Bardey ¹). Pour ce faire, 50 mg de l'échantillon ont été mis en suspension de manière homogène dans un volume minimal d'éthanol (~ 3 mL) sous agitation magnétique (500 tours.min⁻¹) et à température ambiante. À l'aide d'une pipette pasteur, on prélève une partie de la suspension qu'on dépose goutte à goutte sur le disque en pyrex placé à l'étuve à 100 °C jusqu'à évaporation du solvant. Une première couche de l'échantillon couvrant la surface du disque se forme alors. On répète l'opération 4 à 5 fois jusqu'au dépôt de l'ensemble de la suspension. Finalement, le disque couvert par le dépôt est laissé à l'étuve à 100 °C, pendant 30 minutes supplémentaires pour évaporer complètement l'éthanol. La masse exacte de l'échantillon déposée est déduite des pesées du disque avant et après le dépôt. Après refroidissement, le disque de verre est ensuite inséré dans le photoréacteur et le montage est purgé pendant 10 minutes avec un débit élevé de CO₂ (> 100 mL/min) pour éliminer l'air et les autres impuretés gazeuses. Avant de commencer le test, le flux de CO₂ est diminué à 0,3 mL/min et une série de 5 acquisitions est réalisée à l'aide d'une analyse par µGC pour s'assurer de l'absence d'air et de toute trace résiduelle. La pression de CO₂ est maintenue constante, légèrement au-dessus de 0,3 bar. Enfin la lampe s'allume et le test dure 5 ou 10 heures.



Figure 3.3 : Photographie d'un échantillon Au 1%/TiO₂ UV 100 déposé par drop casting sur un disque en quartz.

II.3 Evaluation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm)

Les échantillons Au/TiO₂ SG, Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X (X = dopage au carbone, bore ou soufre)/TiO₂ SG dont la préparation et les caractérisations ont été décrits en détails dans le chapitre 2, sont évalués vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous lumière visible (artificielle) sur un test de 5 heures. On rappelle que ces hétérojonctions CN-X/TiO₂ SG ont été réalisées en introduisant les CN-X lors de la synthèse de TiO₂ par voie sol-gel. On rappelle ainsi que l'hydrogène et le méthane sont les deux seuls produits de réaction détectés dans nos conditions. Comme le montre la figure 3.4, les hétérojonctions Au/CN/TiO₂ SG (1,3-98,7), Au/CN-C/TiO₂ SG (1,3-98,7) et Au/CN-S/TiO₂ SG (1,8-98,2) présentent, en plus de leurs faibles vitesses de production, des sélectivités très faibles vis-à-vis du méthane. Ceci est attribué à la faible teneur en g-C₃N₄ ou g-C₃N₄-X, insuffisante pour assurer une bonne collecte de la lumière visible et une photosensibilisation améliorée du TiO₂.

Malgré la très faible teneur en CN-B dans les deux composites Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5-99,5) et Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2), une meilleure sélectivité vis-à-vis du méthane de 80% et de 100%, respectivement, est atteinte. En effet, le dopage au bore favorise probablement l'adsorption du CO₂², ce qui peut contribuer aux meilleures sélectivités observées.

En ce qui concerne l'hétérojonction Au/CN/TiO₂ SG (2-98), la contribution d'absorption du g-C₃N₄ est claire dans le visible tandis que sa vitesse de production et sa sélectivité vis-à-vis du méthane sont faibles. Ceci peut résulter, soit d'une mauvaise délocalisation des électrons dans les systèmes π -conjugués des unités triazine et tri-s-triazine du g-C₃N₄, soit d'une interface CN/TiO₂ SG de qualité insuffisante pour assurer une bonne séparation des charges photogénérées.

La meilleure vitesse de production du méthane de 1,2 $\mu\text{mol/h/g}$ (4 fois plus élevée que le matériau de référence Au/TiO₂ SG) associée à une bonne sélectivité en CH₄ de 66% (contre 27% pour Au/TiO₂ SG et 0% pour Au/CN-C) ont été observées pour Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9). Les meilleures performances photocatalytiques de ce matériau proviennent probablement d'une très bonne absorption de lumière visible par le g-C₃N₄-C, jusqu'à

600 nm, favorisant une photosensibilisation du TiO₂. De plus, la délocalisation des électrons, améliorée par le dopage au carbone, ainsi que les effets co-catalytiques, les effets de trappes à électrons et les effets liés à l'intensification du champ électromagnétique proche (pouvant avoir lieu grâce à la superposition de l'absorption du CN-C avec la RPSL d'Au) peuvent également contribuer à la meilleure activité photocatalytique observée.

On retrouve la sélectivité totale de 100% vis-à-vis du CH₄ avec l'hétérojonction Au/CN-S/TiO₂ SG (3,6-96,4). Ce résultat photocatalytique nous laisse supposer que le dopage du g-C₃N₄ au C, au B et au S pourrait abaisser la position énergétique de la bande de conduction du g-C₃N₄, favorisant ainsi la sélectivité vers le CH₄. Cette sélectivité totale observée pour Au/CN-S/TiO₂ SG provient probablement de la bonne contribution d'absorption du CN-S dans le visible, confirmée par la réduction du band gap de 3,0 eV (pour le TiO₂ SG) à 2,8 eV, ainsi que des effets co-catalytique et de trappe à électrons des NPs d'Au.

Bien que la sélectivité vis-à-vis du méthane soit améliorée de façon significative par rapport aux matériaux de référence (Au/TiO₂ SG, Au/CN et Au/CN-X), **les vitesses de production de CH₄ restent faibles.**

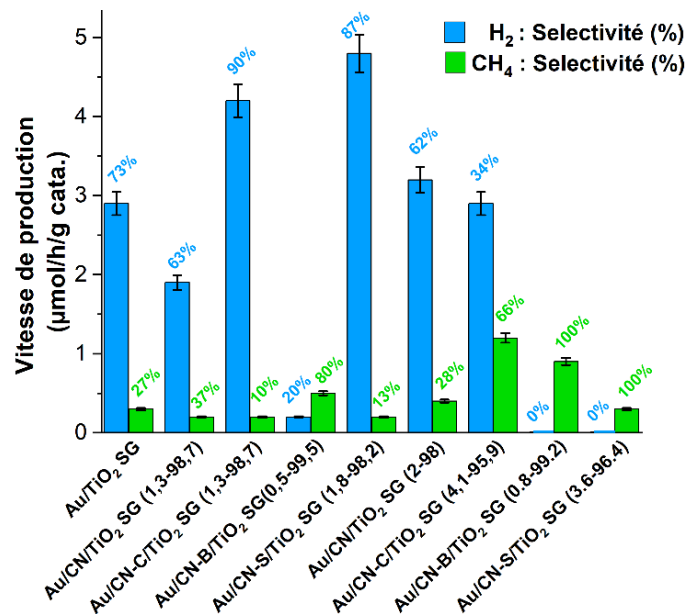


Figure 3.4 : Vitesses moyennes de production et sélectivités en H₂ et en CH₄ des différents échantillons Au/TiO₂ SG, Au/CN/TiO₂ SG et Au/CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ SG sur un test de 5 h, sous irradiation visible ($\lambda > 400\text{nm}$), en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

Dans le but d'obtenir des vitesses de production de CH₄ plus élevées, tout en gardant une très bonne sélectivité vis-à-vis du méthane, nous avons cherché à optimiser la qualité de l'hétérojonction entre les différents supports g-C₃N₄ et le TiO₂. Pour ce faire, l'élaboration des hétérojonctions CN-X/TiO₂ a été réalisée, non plus en introduisant les nitrures de carbone graphitique (déjà synthétisés) lors de la synthèse de TiO₂ (par voie sol-gel), mais en introduisant un TiO₂ commercial UV 100 lors de la polycondensation thermique de l'urée pour produire les g-C₃N₄.

III. Composites Au/g-C₃N₄/TiO₂ UV 100 et Au/g-C₃N₄ dopés (au C, B, S)/TiO₂ UV 100 :

III.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au/g-C₃N₄/TiO₂ UV 100 et Au/g-C₃N₄ dopés/TiO₂ UV 100 :

Les composites g-C₃N₄/TiO₂ UV 100 ont été préparés par imprégnation des précurseurs du C₃N₄ sur le TiO₂ dans l'eau, suivie d'une étape de polycondensation thermique (Figure 3.5). Dans un premier temps, nous avons mélangé 10 g d'urée en tant que précurseur du g-C₃N₄ avec 2 g du TiO₂ commercial Hombikat UV 100 imprégné dans 20 mL d'eau distillée chauffée à 40 °C. Après évaporation du solvant, la poudre blanche obtenue a subi une polycondensation thermique avec les mêmes paramètres de synthèse utilisées pour la préparation du g-C₃N₄ (T° = 550 °C, durée de synthèse = 3 h, rampe de montée en température = 15 °C/min). Les composites obtenus sont nommés par la suite CN/TiO₂ UV 100. Les hétérojonctions g-C₃N₄ dopés/TiO₂ UV 100 ont été obtenues de la même manière, sauf en ajoutant dans la suspension, lors de l'étape de l'imprégnation du TiO₂ dans l'eau, 10 mg du précurseur de l'élément non métallique (l'acide borique pour le dopage au bore, l'acide citrique pour le dopage au carbone ou l'acide thiobarbiturique pour le dopage au soufre). Les hétérojonctions dopées sont nommées CN-X/TiO₂ UV 100 où X est l'élément dopant (= C, B, S) (Figure 3.5). Le TiO₂ UV100 commercial, pris comme matériau de référence, a été calciné dans les mêmes conditions de synthèse utilisées pour la réaction de polycondensation (550 °C, 3 h, 15 °C/min) ; le matériau résultant est nommé TiO₂ UV 100 550 °C.

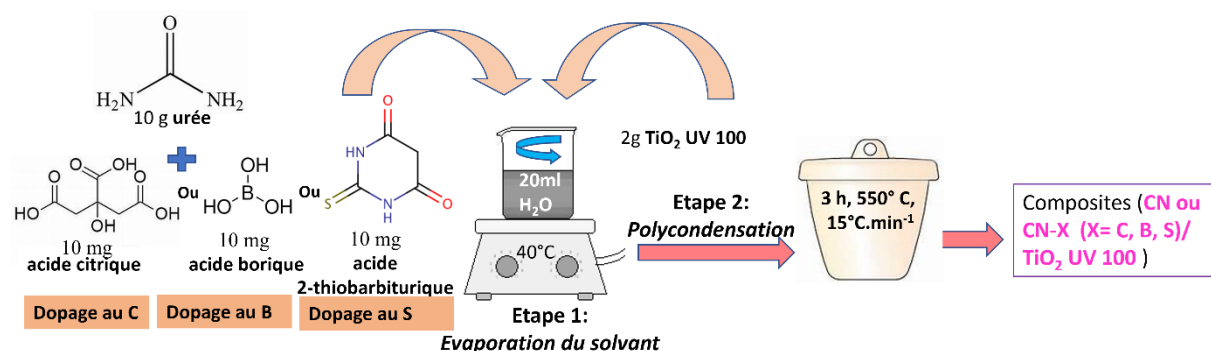


Figure 3.5 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des composites CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100.

Des NPs d'au avec une teneur théorique de 0,86 % en masse, ont été déposées à la surface des échantillons TiO₂ UV 100 550°C, CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100, par la méthode d'imprégnation – réduction décrite dans la partie A-II du chapitre II. Les échantillons ainsi obtenus sont nommés Au/TiO₂ UV 100 550°C, Au/CN/TiO₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO₂ UV 100.

III.2 Caractérisation des nanocomposites Au/CN/TiO₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO₂ UV 100 :

III.2.1 Analyse chimique

Par analyse ICP (tableau 3.1), il a été confirmé que tous les échantillons contiennent des teneurs similaires en Au, comprises entre 0,74 et 0,77 %, soit **une teneur moyenne en Au de 0,76 ± 0,02 %** et un rendement moyen de dépôt de 89 %. On remarque également que la teneur en éléments dopants est inférieure à 1 wt. % et que le matériau Au/CN-S/TiO₂ UV 100 contient des traces de soufre (%S= 0,03 wt. %).

III.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

D'après la figure 3.6, les analyses thermogravimétriques des composites CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100 montrent deux zones principales de pertes de masse. Une première attribuée à la désorption des molécules d'eau³ et à la déshydroxylation du TiO₂ qui est plus prononcée sur les composites à base de CN-C, et une deuxième située à environ 680 °C relative à la combustion de g-C₃N₄ et permettant de déterminer les teneurs réelles en CN et en CN-X dans les composites.

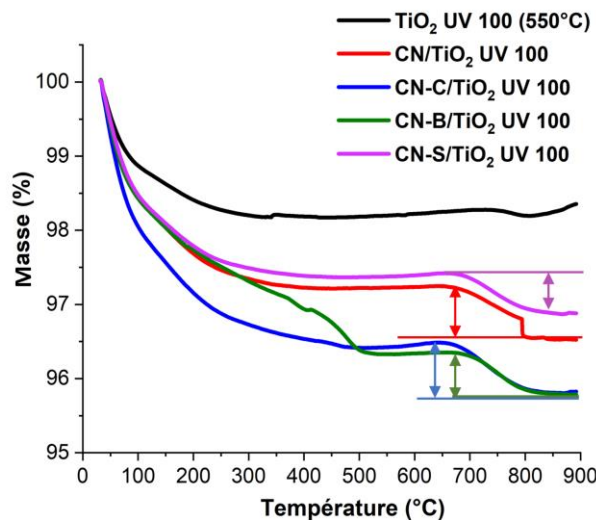


Figure 3.6 : Analyse thermogravimétrique réalisée sous un flux d'air de 25 mL.min⁻¹ avec une rampe de montée en température de 10 °C/min des échantillons TiO₂ UV 100 (550°C), CN/TiO₂ UV 100 et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ UV 100.

On remarque que les teneurs réelles en nitrure de carbone graphitique sont faibles, comprises entre 0,54 % et 0,72 %, quelle que soit la nature de l'hétérojonction. Bien que la présence de nanoparticules de TiO₂ sur le g-C₃N₄ abaisse généralement sa température de combustion⁴, dans notre cas, la présence des nanoparticules de TiO₂ UV 100 **entraîne un déplacement drastique du début de la décomposition du g-C₃N₄** (prévue à 550 °C) vers des températures plus élevées d'environ 680 °C et 700 °C, qui est probablement dû à de fortes interactions entre le TiO₂ UV 100 et les feuillettes du g-C₃N₄. Par conséquent, le TiO₂ UV 100 améliore la stabilité thermique et empêche la combustion de la structure 2D du g-C₃N₄.

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Pourcentages expérimentaux des éléments dopants (B, S), de l'au (déterminés par ICP) et des g-C₃N₄ (non dopés et dopés) contenus dans les composites (déterminés par ATG).

	B wt.%	S wt.%	g-C ₃ N ₄ wt.% (réel)	Au wt.% (réel)
Au/TiO ₂ UV 100 (550 °C)				0,77 ± 0.01
Au/CN/TiO ₂ UV 100			0,72 ± 0.01	0,77 ± 0.01
Au/CN-C/TiO ₂ UV 100			0,59 ± 0.01	0,77 ± 0.01
Au/CN-B/TiO ₂ UV 100	0,06 ± 0.01		0,55 ± 0.01	0,74 ± 0.01
Au/CN-S/TiO ₂ UV 100		0,03 ± 0.01	0,54 ± 0.01	0,77 ± 0.01

III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme du TiO₂ UV100 non calciné à 550 °C montre les pics caractéristiques de la structure anatase. On retrouve notamment le pic le plus intense à 25,4 ° correspondant au plan de diffraction (101) de la phase anatase (en accord avec le dossier JCPDS-21-127). Le traitement thermique du TiO₂ UV100 à 550 °C ne conduit pas à l'apparition de nouvelles phases cristallines (Figure 3.7a).

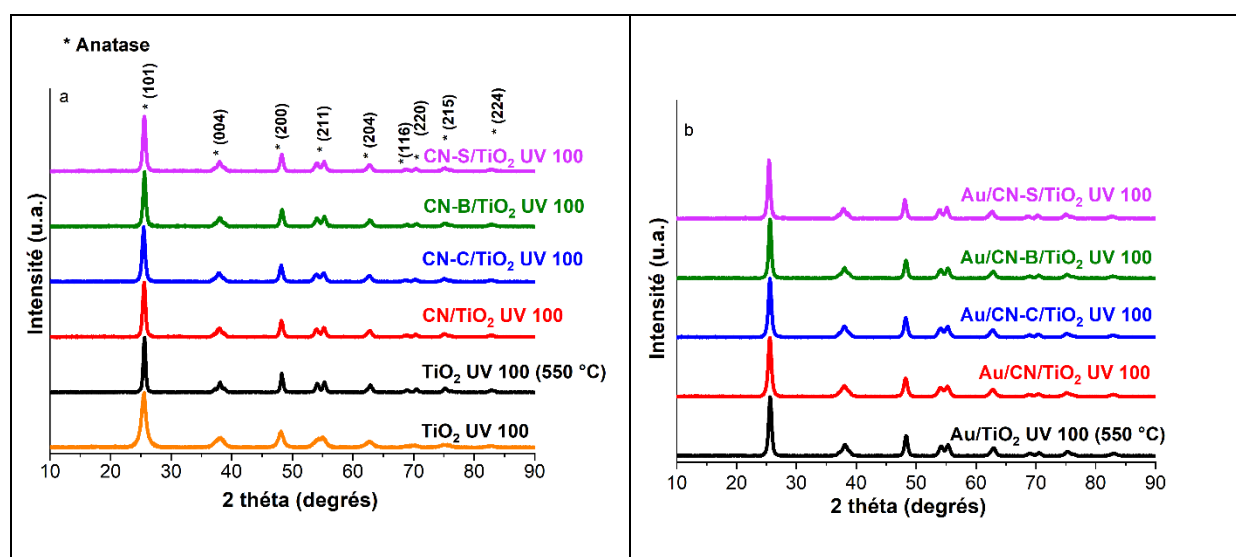


Figure 3.7 : Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons TiO₂ UV 100, CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100 avant (a) et après (b) dépôt des NPs Au.

Cependant, on observe une augmentation de la taille moyenne des cristallites de 9 nm à 18 nm, due à leur agglomération par chauffage (phénomène de frittage). Cet effet de frittage diminue dans les matériaux composites, ce qui confirme la présence d'une forte interaction entre les nanofeuillets du g-C₃N₄ et le TiO₂ lors de la polycondensation thermique à 550 °C⁵, entravant ainsi la croissance des cristallites de TiO₂ (Tableau 3.2). En raison de la faible teneur de nanofeuillets de g-C₃N₄ dans les composites (teneur massique maximale = 0,72 %),

les diffractogrammes des hétérojonctions CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100 ne montrent aucun pic caractéristique du g-C₃N₄^{6,7}. De même, aucun pic de diffraction correspondant à une phase d'or cristalline n'est détecté (figure 3.7b) en raison de la faible teneur en or (0,76 ± 0,02 wt.%) et/ou de la petite taille des cristallites (~ 3 nm d'après l'analyse MET, Figure 3.10).

Tableau 3.2 : Taille moyenne des cristallites (anatase) du TiO₂ dans les échantillons TiO₂ UV100 non calciné, TiO₂ UV100 (550°C), CN/TiO₂ UV 100 et CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ UV 100.

Matériau	Taille des cristallites (anatase) du TiO ₂ (nm)
TiO ₂ UV 100 non calciné	9 ± 1 (+ 20% amorphe)
TiO ₂ UV100 (550°C)	18 ± 1
CN/TiO ₂ UV 100	15 ± 1
CN-C/TiO ₂ UV 100	14 ± 1
CN-B/TiO ₂ UV 100	15 ± 1
CN-S/TiO ₂ UV 100	15 ± 1

III.2.4 Propriétés de surface : Manométrie d'adsorption/ de désorption de diazote (BET)

D'après les mesures BET (Figure 3.8), on observe que le TiO₂ UV100 non calciné présente un profil d'isotherme d'adsorption/de désorption proche de celui d'un type I, caractéristique des solides microporeux avec une distribution poreuse bimodale : une contribution principale microporeuse centrée à 2 nm, probablement liée à la part d'amorphe contenu dans le support commercial, et une deuxième contribution mésoporeuse mineure centrée à 20 nm. La calcination du TiO₂ UV100 à 550 °C entraîne un déplacement de la distribution principale de 2 nm à 7 nm, ce qui conduit plutôt à un isotherme de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. Dans ce matériau nanocristallin, la porosité est constituée de l'espace inter-cristallites et inter-grains. La surface spécifique de 65 m²/g est inférieure à la surface externe de cristallites de 18 nm (85 m²/g), en cohérence avec le fait que les cristallites sont agrégées. Concernant les hétérojonctions CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100, une coexistence de mésopores et de macropores est observée. En effet, les distributions de taille de pores de tous les composites présentent des caractéristiques bimodales proches de celles présentées par TiO₂ UV 100 (550°C). Les profils isothermes d'adsorption-désorption des composites sont également similaires à ceux du TiO₂ UV 100 (550 °C), montrant que la morphologie des hétérojonctions CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/ TiO₂ UV 100 à faible teneur en g-C₃N₄ est déterminée par le constituant majoritaire, le TiO₂ UV 100.

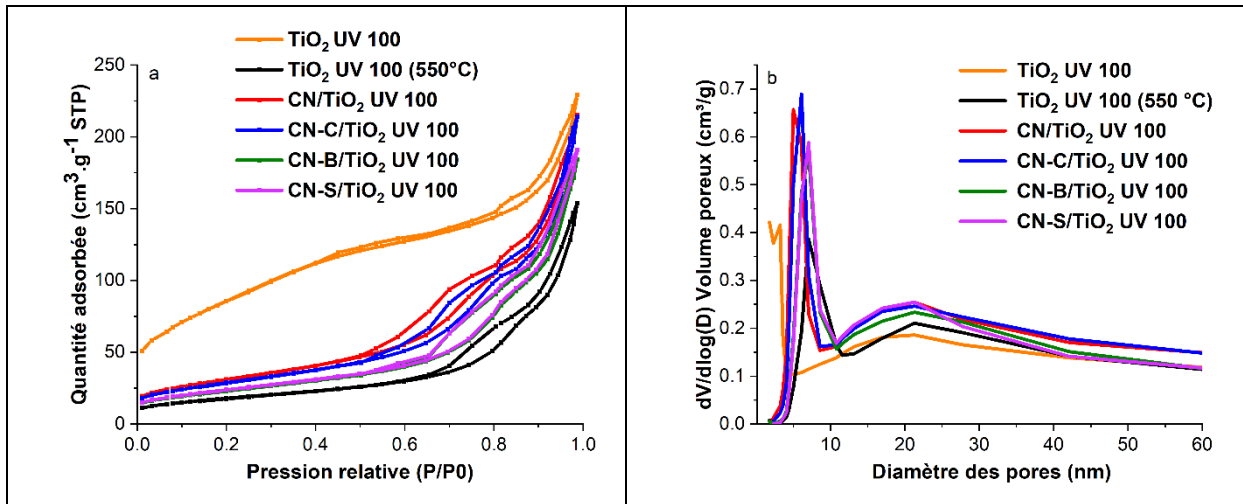


Figure 3.8 : Isothermes d'adsorption/désorption (a) et distribution poreuse (b) des échantillons TiO_2 , TiO_2 (550°C), CN/TiO_2 et CN-X (C, B, S) $/\text{TiO}_2$.

Les variations de surfaces et de volumes poreux peuvent ainsi être attribuées à des modifications du composant principal TiO_2 UV 100, et notamment à la diminution de la taille moyenne des cristallites observée par DRX. D'après le tableau 3.3, les hétérojonctions CN/TiO_2 UV 100 et $\text{CN-X}/\text{TiO}_2$ UV 100 présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus importants que ceux du TiO_2 UV 100 (550 °C). De plus, il faut souligner que les surfaces spécifiques et les volumes poreux des hétérojonctions sont significativement plus élevés que ceux attendus d'une simple combinaison linéaire de TiO_2 UV 100 (550 °C) ($65 \text{ m}^2/\text{g}$) et de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (max. $171 \text{ m}^2/\text{g}$) sans modification des composants ; dans ce cas, la surface spécifique est proche de la somme pondérée des surfaces spécifiques des deux constituants. Plus précisément, les surfaces spécifiques et les volumes poreux varient de $85 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les hétérojonctions dopées au B et au S à $105 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,34$ pour l'hétérojonction dopée au C, et atteignent $119 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,36 \pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'hétérojonction non dopée. Les surfaces de $85 \text{ m}^2/\text{g}$ sont cohérentes avec celle attendue pour un dioxyde de titane nanocristallin contenant des cristallites de 15 nm partiellement agrégées (max. $103 \text{ m}^2/\text{g}$), suggérant une contribution du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ faible en rapport avec sa faible teneur. En revanche, les surfaces mesurées pour les hétérojonctions non dopées et dopées au C sont proches ou supérieures aux valeurs théoriques. Ceci est typique d'un matériau nanocristallin contenant une part d'amorphe et implique que le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ formé contribue à la surface spécifique, malgré sa très faible teneur (0.6-0.7 wt.%). Cela suggère que, dans ces matériaux, la présence d'urée (et éventuellement d'un dopant) lors du traitement à 550 °C, non seulement limite l'agréation des nanocristallites de TiO_2 , mais conduit en plus à un $\text{g-C}_3\text{N}_4$ peu cristallisé/empilé (en d'autres termes très exfolié), de plus grande surface encore que celle obtenue en l'absence de TiO_2 .

CHAPITRE 3

Tableau 3.3 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et distributions de taille des pores des échantillons TiO₂ UV 100, TiO₂ UV 100 (550°C), CN/TiO₂ UV 100 et CN-X (C, B, S)/TiO₂ UV 100.

Matériau	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poreux} (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre moyen des pores (nm)	Surface max. d'un TiO ₂ nanocristallin (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ UV 100	315 ± 10	0.33 ± 0.05	2-21	171
TiO ₂ UV 100 (550°C)	65 ± 2	0.24 ± 0.02	7-21	85
CN/TiO ₂ UV 100	119 ± 2	0.36 ± 0.02	5-21	103
CN-C/TiO ₂ UV 100	105 ± 2	0.34 ± 0.02	6-21	110
CN-B/TiO ₂ UV 100	84 ± 2	0.29 ± 0.02	7-21	103
CN-S/TiO ₂ UV 100	86 ± 2	0.30 ± 0.02	7-21	103

*calculée à partir de la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX, considérant des cristallites sphériques, une densité de 3.9 (anatase) et un degré de cristallinité de 100%.

III.2.5 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible des composites CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100 (Figure 3.9) montrent deux contributions d'absorption des photons ; l'une correspondant à l'absorption du TiO₂ UV 100 dans l'UV et une deuxième attribuée à l'absorption des g-C₃N₄ dans le visible, malgré leur faible teneur. Cette dernière est plus ou moins prononcée selon la nature de l'élément dopant.

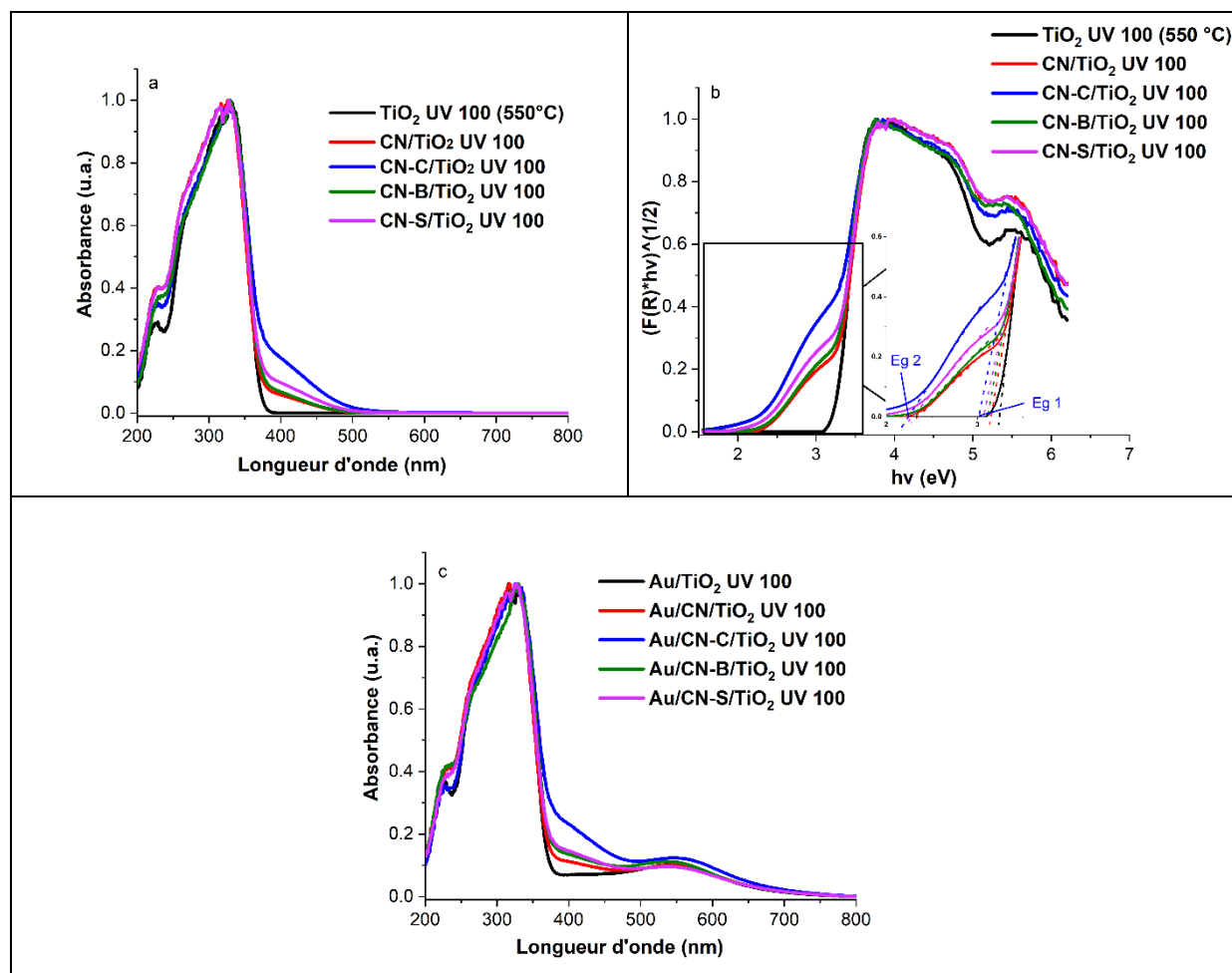


Figure 3.9 : Spectres d'absorption UV-Vis de TiO₂ UV 100 et des nanocomposites CN/TiO₂ UV 100 et CN-X/TiO₂ UV 100 (a) et des nanocomposites Au/TiO₂ UV 100, Au/CN/TiO₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO₂ UV 100 (c); courbes de tauc (b).

On remarque que le dopage entraîne une augmentation de l'absorption du g-C₃N₄ dans le visible, et par conséquent une diminution des band - gap calculés à partir de la fonction de Kubelka-Munk (Tableau 3.4). Il faut souligner que le dopage au carbone montre le décalage de l'absorption le plus intense vers le rouge, jusqu'à 500 nm, ainsi que le gap le plus petit (2,28 eV contre 2,83 eV pour le CN non dopé). La présence des NPs d'Au sur les hétérojonctions Au/CN/TiO₂ et Au/CN-X/TiO₂ est mise en évidence par la RPSL localisée à 550 nm. On remarque que toutes les hétérojonctions possèdent presque la même position du plasmon, avec un léger décalage observé pour Au/CN-C/TiO₂, ce qui est cohérent avec les gammes de taille similaires des NPs d'Au déposées sur toutes les hétérojonctions (~ 3 nm) et avec l'interaction supposée similaire entre les NPs d'Au et les différents supports. On peut également observer que l'intensité du plasmon est la même pour tous les types d'hétérojonctions, ce qui confirme le dépôt d'une teneur similaire en Au.

La superposition de la contribution d'absorption des g-C₃N₄, notamment dans le cas de l'hétérojonction CN-C/TiO₂, avec celle des NPs Au devrait permettre d'améliorer la collecte de lumière visible en raison de l'amplification du champ électromagnétique proche ⁸.

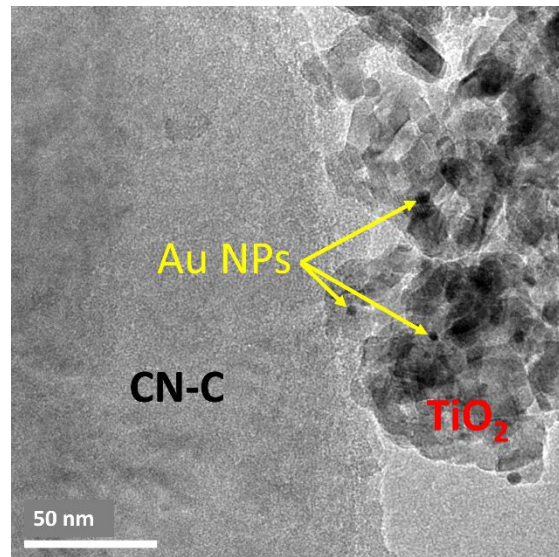
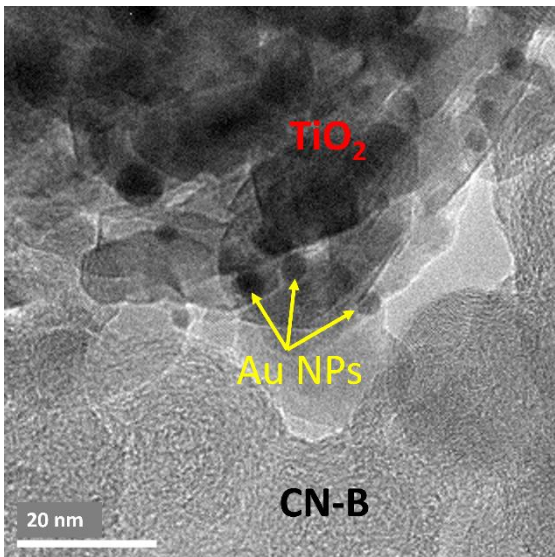
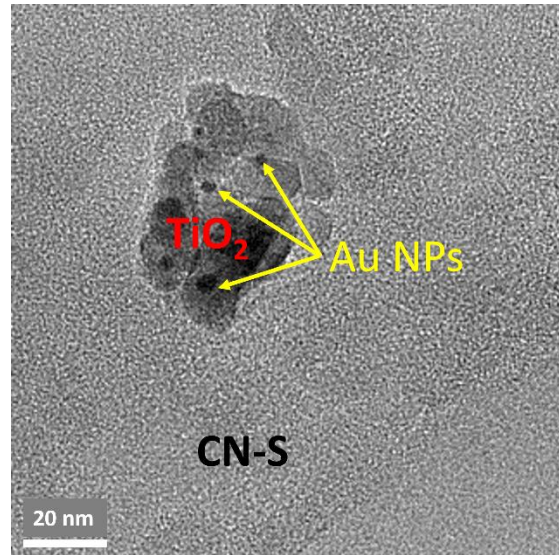
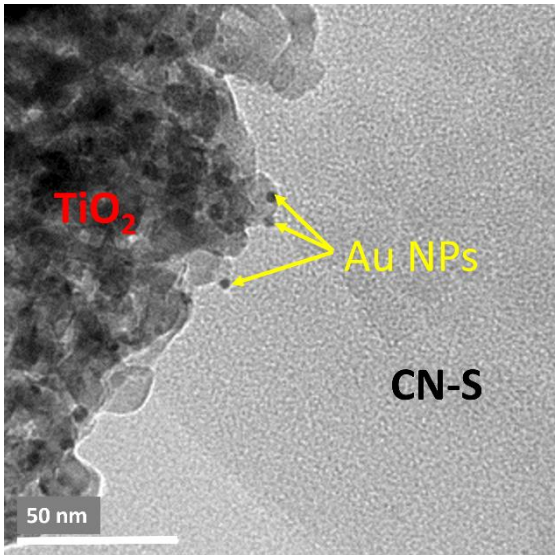
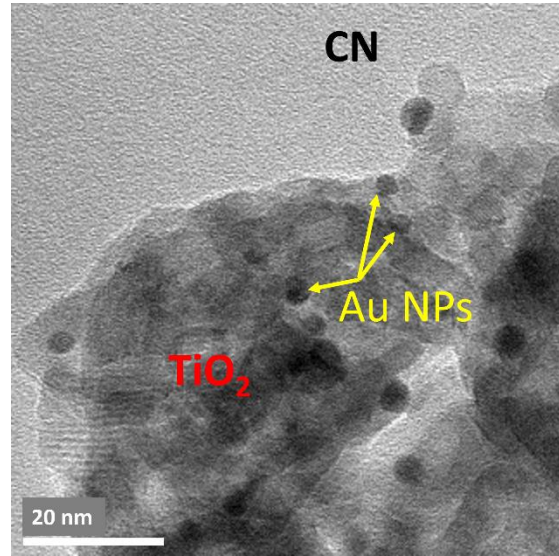
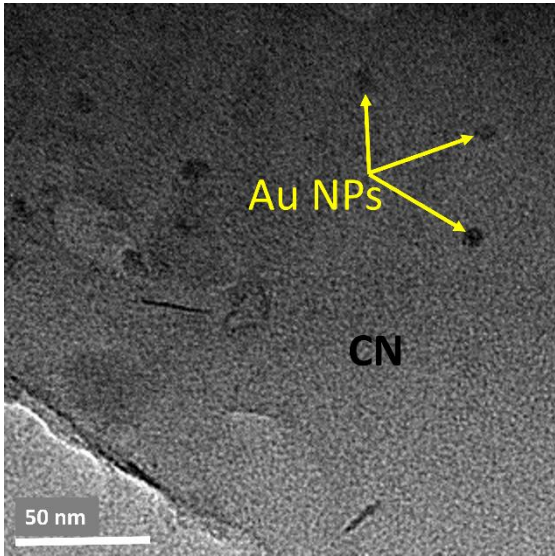
Tableau 3.4 : Valeurs des énergies de la bande interdite de tous les échantillons, calculées à partir de la fonction de Kubelka-Munk.

	Eg1 (eV) (TiO ₂)	Eg2 (eV) CN(-X)
TiO₂ UV 100	3.25 ± 0.02	/
TiO₂ UV 100 (550°C)	3.20 ± 0.02	/
CN	/	2.83 ± 0.02
CN/TiO₂ UV 100	3.17 ± 0.02	2.35 ± 0.02
CN-C	/	2.58 ± 0.02
CN-C/TiO₂ UV 100	3.12 ± 0.02	2.28 ± 0.02
CN-B	/	2.78 ± 0.02
CN-B/TiO₂ UV 100	3.15 ± 0.02	2.34 ± 0.02
CN-S	/	2.65 ± 0.02
CN-S/TiO₂ UV 100	3.12 ± 0.02	2.30 ± 0.02

III.2.6 Propriétés morphologiques : Analyse TEM

La figure 3.10 montre les images TEM des nanocomposites Au/CN/TiO₂ UV 100 et Au/CN-X/TiO₂ UV 100. On remarque que dans le cas des composites Au/CN/TiO₂ UV 100, la majorité des NPs d'Au est déposée sur les surfaces du TiO₂, et très peu sont présentes sur celles du CN. Pour les composites Au/CN-X/TiO₂ UV 100, les NPs d'Au sont exclusivement déposées sur le TiO₂. Cette observation est très probablement due à la très faible teneur en CN et CN-X des composites, ce qui entraîne une très faible probabilité de contact entre le précurseur d'Au et la surface des nanofeuillets du g-C₃N₄.

La taille moyenne des NPs d'Au obtenue sur toutes les hétérojonctions est d'environ 3 - 3,5 nm. La distribution de taille des NPs d'Au la plus étroite est obtenue sur le matériau Au/CN-C/TiO₂ UV 100, ce qui peut être cohérent avec l'aspect légèrement différent de la RPSL observée par spectroscopie UV-Vis. On observe également que le CN-B présente une morphologie particulière sous forme de nano-feuillets, enroulés bien interfacés avec le matériau Au/TiO₂ UV 100.



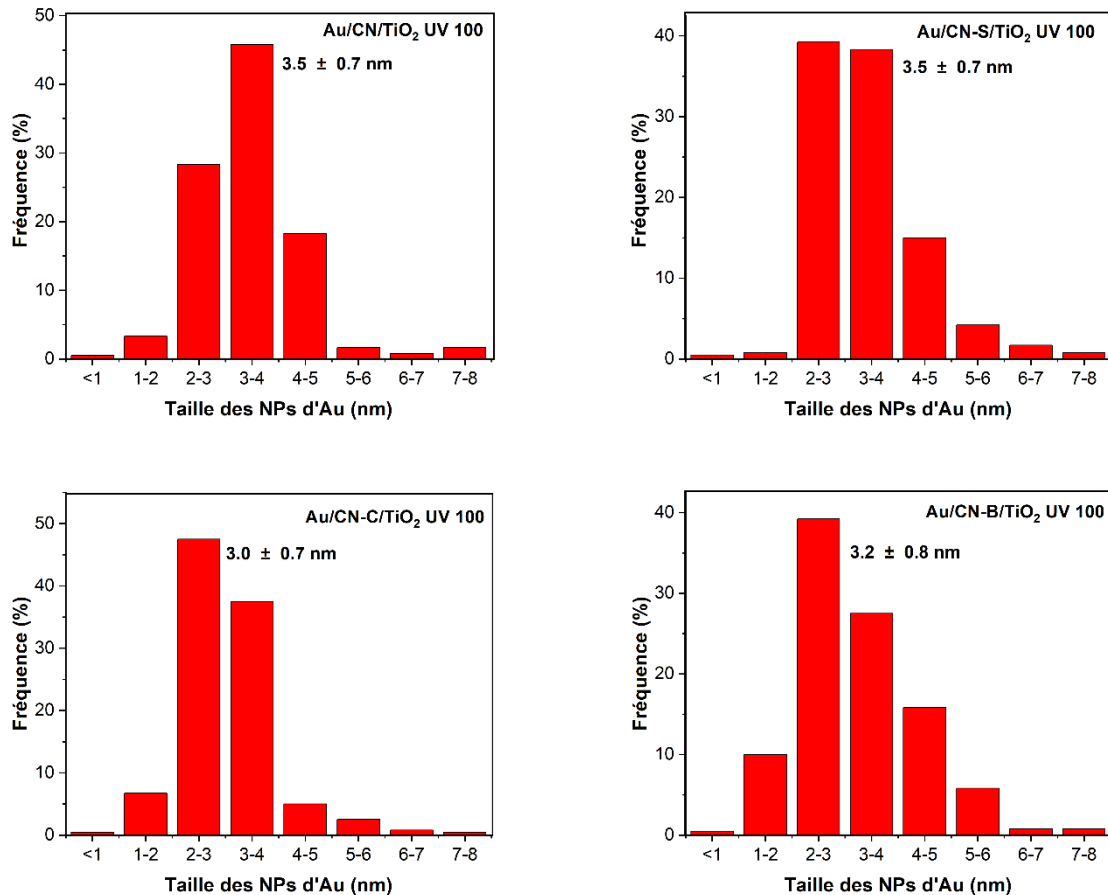


Figure 3.10 : Images TEM et distribution de taille des NPs Au des nanocomposites Au/CN/TiO₂ UV 100 et Au/CN-X (X=C, B, S)/TiO₂ UV 100.

III.3 Evaluation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm)

L'hydrogène et le méthane sont les deux seuls produits gazeux de réaction détectés sous irradiation à la lumière visible artificielle. Tout d'abord, on remarque que les matériaux ne contenant pas d'or présentent une activité photocatalytique très faible (tableau 3.5). Des traces de CH₄ (0,03 – 0,25 $\mu\text{mol/h/g}$) sont produites sur l'ensemble des hétérojonctions, à l'exception de CN-C/TiO₂ UV 100 qui produit de l'hydrogène (et uniquement de l'hydrogène) en faible quantité (0,38 $\mu\text{mol/h/g}$). Ces activités photocatalytiques, certes faibles mais dans l'ensemble supérieures à celle de la référence TiO₂ UV100 (exception faite de CN-B/TiO₂ UV100), démontrent la qualité des hétérojonctions synthétisées. Dans tous les cas, le dépôt de NPs d'Or permet de promouvoir l'activité photocatalytique ; l'activité photocatalytique augmente de façon significative après dépôt d'or.

CHAPITRE 3

Tableau 3.5 : Vitesses moyennes de production de H₂ et de CH₄ et sélectivités électroniques (sur 10h de réaction continue) sous irradiation à la lumière visible, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

	Produits	Vitesse de production de CH ₄ (μmol/h/g)	Sélectivité en CH ₄ (%)
TiO ₂ UV 100 (550°C)	H ₂	0	0
	CH ₄	0.06	100
Au/TiO ₂ UV 100 (550°C)	H ₂	0.81	87
	CH ₄	0.25	13
CN/TiO ₂ UV 100	H ₂	0	0
	CH ₄	0.09	100
CN-C/TiO ₂ UV 100	H ₂	0.38	100
	CH ₄	0.00	0
CN-B/TiO ₂ UV 100	H ₂	0.00	0
	CH ₄	0.03	100
CN-S/TiO ₂ UV 100	H ₂	0.00	0
	CH ₄	0.25	100
Au/CN/TiO ₂ UV 100	H ₂	2.09	95
	CH ₄	0.04	5
Au/CN-C/TiO ₂ UV 100	H ₂	1.93	5
	CH ₄	8.49	95
Au/CN-B/TiO ₂ UV 100	H ₂	0	0
	CH ₄	2.01	100
Au/CN-S/TiO ₂ UV 100	H ₂	0	0
	CH ₄	0.42	100

Les deux matériaux Au/CN et Au/TiO₂ UV 100 sont considérés comme nos matériaux de référence. Au/CN est inactif vis-à-vis de la photoréduction de CO₂ sous irradiation visible alors que la référence Au/TiO₂ UV 100 révèle une faible activité. Celle-ci est associée à une très faible sélectivité, puisque ce matériau produit essentiellement de l'hydrogène.

Le composite non dopé Au/CN/TiO₂ UV 100 produit lui-aussi essentiellement de l'hydrogène. Son activité photocatalytique globale ($2 \cdot r_{H_2} + 8 \cdot r_{CH_4} = 4,50 \mu\text{mol/h/g}$) est à peine supérieure à celle de la référence Au/TiO₂ UV 100 ($3,62 \mu\text{mol/h/g}$).

Au contraire, les hétérojonctions dopées Au/CN-X/TiO₂ UV 100, sont très actives et sélectives vis-à-vis de la production de CH₄. Plus précisément, le nanocomposite Au/CN-C/TiO₂ UV 100 révèle la meilleure production de CH₄ ($8,49 \mu\text{mol/h/g}$) sous irradiation visible, qui est 38 fois plus importante que celle produite par le matériau de référence Au/TiO₂ UV 100 ($0,25 \mu\text{mol/h/g}$) et présente une sélectivité de 95% pour le CH₄. De même, les nanocomposites Au/CN-S/TiO₂ UV 100 et Au/CN-B/TiO₂ UV 100 sont respectivement 1,7 et 8 fois plus actifs en terme de vitesse de production de CH₄ que l'échantillon de référence Au/TiO₂ UV 100 et atteignent une sélectivité totale de 100% pour la formation de CH₄.

La figure 3.11 montre l'évolution de la production de CH₄ (b) et d'H₂ (a) en fonction du temps d'irradiation visible sous un flux continu de CO₂/H₂O (96/4). On remarque que l'échantillon Au/CN-C/TiO₂ montre une augmentation de la production de CH₄ dans les 150 premières minutes du test pour atteindre un maximum de $12 \mu\text{mol/h/g}$. Au-delà de cette production, le

matériau se désactive et la production de CH₄ diminue avec le temps. Cependant, le photocatalyseur Au/CN-B/TiO₂, entièrement sélectif pour le CH₄, ne présente pas ce phénomène de désactivation et révèle une bonne production de CH₄ de 2,02 μmol/h/g, continue et stable, pendant au moins 10 heures de test.

Ainsi, nous pouvons conclure que **le dopage au carbone conduit à la meilleure productivité en CH₄ et le dopage au bore conduit à une bonne production de CH₄, stable dans le temps et associée à une sélectivité de 100% en CH₄.**

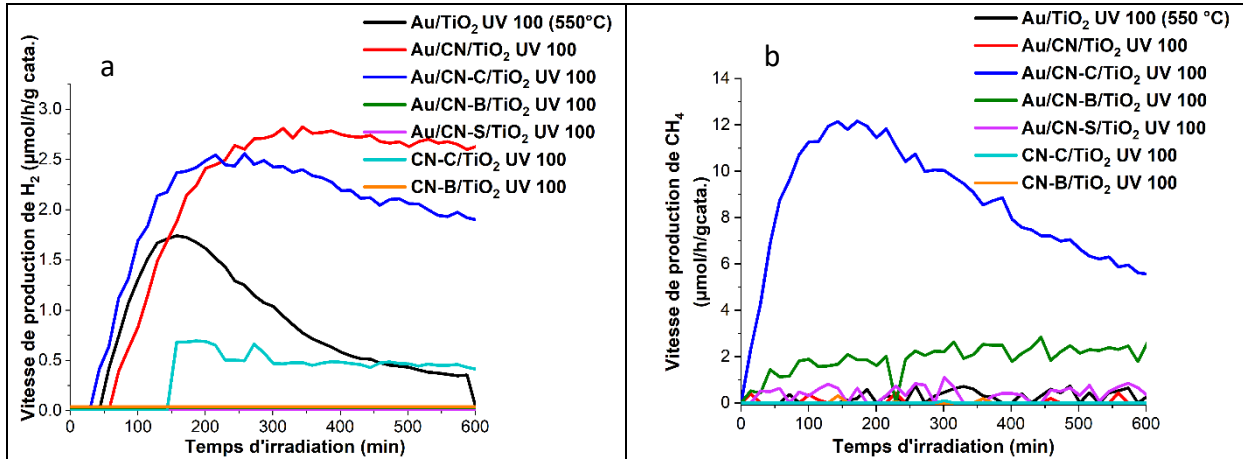


Figure 3.11 : Vitesses spécifiques de production de H₂ (a) et de CH₄ (b) sous irradiation à la lumière visible, en présence de vapeur d'eau (rapport molaire CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ (0,3 mL min⁻¹).

IV. Caractérisation du nanocomposite le plus actif Au/CN-C/TiO₂ UV 100

IV.1 Mesures TRMC de mobilité électronique

La méthode TRMC (principe et conditions expérimentales détaillés dans l'annexe) est utilisée pour déterminer la durée de vie des porteurs de charge^{9,10} dans les composites à base de TiO₂ ou de g-C₃N₄, par exemple. Les principaux indicateurs d'intérêt des données TRMC sont la valeur maximale du signal (*I* max), qui indique le nombre de porteurs de charge en excès (principalement des électrons libres) créés par impulsion laser et la décroissance du signal *I* (*t*) qui représente la diminution de la mobilité des électrons libres par des processus de recombinaison ou de piégeage.

Des mesures TRMC ont été réalisées à des impulsions laser de **360, 450 et 550 nm** correspondant, respectivement, aux longueurs d'onde d'absorption maximale des 3 composants : TiO₂ ; g-C₃N₄ et RPSL d' Au.

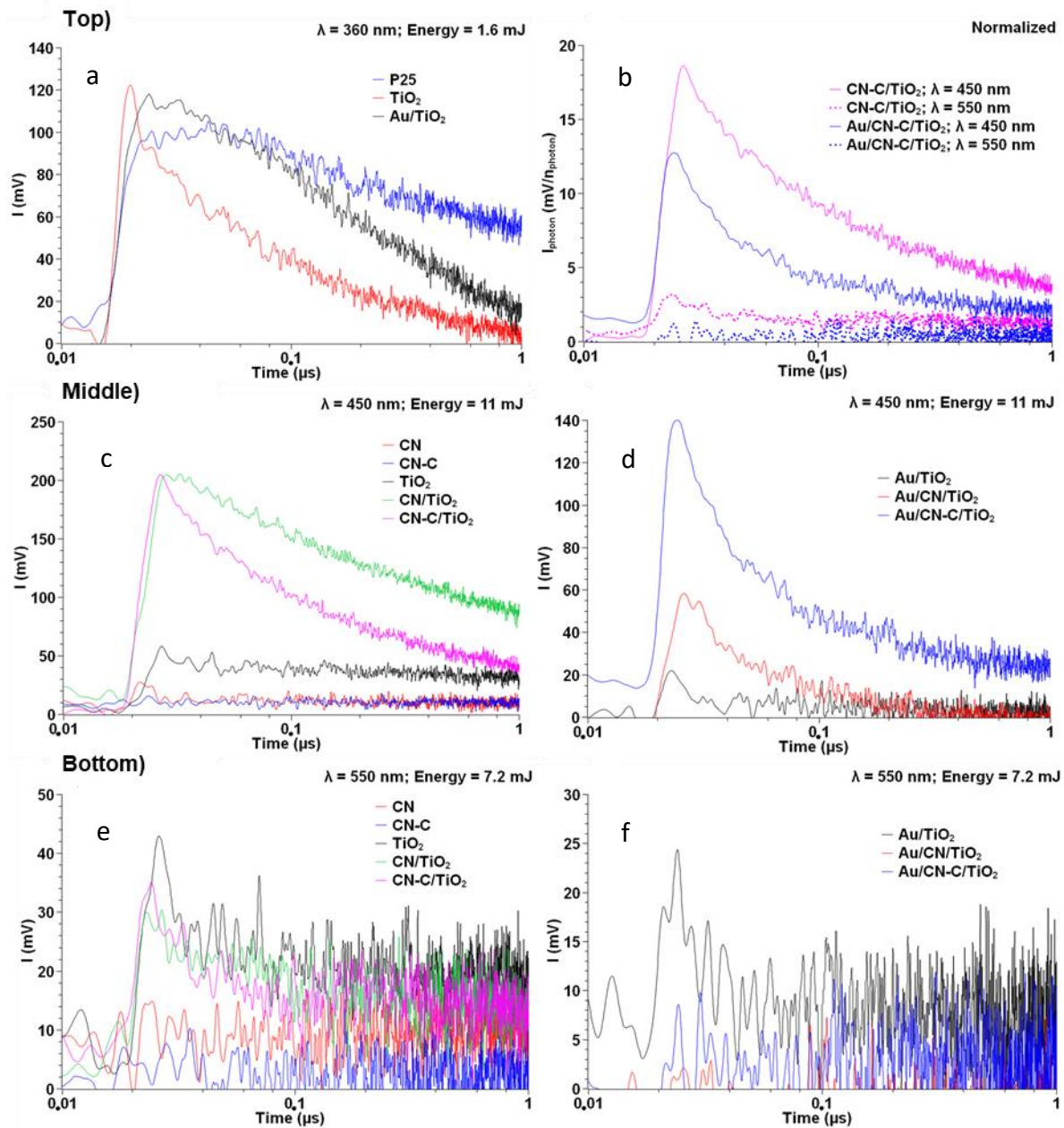


Figure 3.12 : Mesures TRMC obtenues à 360 nm (a) à 450 nm (c,d) et à 550 nm (e,f). Signaux normalisés comparés à 450 et 550 nm (b). P25 = TiO_2 P25 (Evonik). TiO_2 = TiO_2 UV 100.

Sous activation UV à 360 nm (figure 3.12a) des deux matériaux commerciaux TiO_2 P25 et TiO_2 UV 100, on remarque une formation de porteurs de charge légèrement plus importante pour le TiO_2 UV100, mais une perte de mobilité des électrons libres plus rapide. Contrairement à ce qui est observé généralement, le dépôt de NPs d'Au sur le TiO_2 UV 100 maintient cette grande densité de porteurs de charge générés, tout en améliorant considérablement la mobilité des électrons, probablement en agissant comme des pièges à électrons, limitant ainsi la recombinaison des porteurs de charge.

Sous activation visible à 450 nm (figure 3.12c,d), l'excitation des matériaux de référence TiO_2 , CN et CN-C ne conduit pas à une production significative de porteurs de charge.

Cependant, l'association de TiO₂ UV 100 à CN ou CN-C dans le cas des hétérojonctions CN (ou CN-C)/TiO₂ UV 100 stimule la génération des porteurs de charge, mettant ainsi en évidence la photosensibilisation à la lumière visible du TiO₂ UV 100 par le g-C₃N₄. On peut souligner que la perte de la mobilité des électrons libres est plus importante dans le cas de l'hétérojonction dopé au carbone CN-C/TiO₂ UV 100, suggérant ainsi une séparation moins efficace et une recombinaison plus rapide des paires e⁻/trous.

Le signal initial I (max) de la TRMC est atténué après le dépôt des NPs d'Or d'une manière plus ou moins prononcée selon la nature du support en raison des effets de pièges à électrons des NPs d'Or (figure 3.12d). Ce signal initial TRMC diminue fortement sur Au/TiO₂ UV 100 et Au/CN/TiO₂ UV 100, mais nettement moins sur l'hétérojonction CN-C/TiO₂ UV 100 pour laquelle l'atténuation du signal TRMC par les NPs d'Or est plus limitée. La génération efficace des porteurs de charge dans l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV 100 peut être attribuée à un effet positif d'intensification du champ électromagnétique proche, liée à l'absorption élevée de l'hétérojonction CN-C/TiO₂ UV 100 dans la région 450-500 nm, qui contrebalance l'effet négatif de pièges à électrons par les NPs d'Or.

Sous activation visible à 550 nm (figure 3.12e,f), on observe une petite génération de porteurs de charge, similaire sur le TiO₂ et sur les hétérojonctions CN/TiO₂ UV 100 et CN-C/TiO₂ UV 100. Aucune n'est détectée sur les matériaux de référence CN et CN-C. Ces porteurs de charges peuvent être liés à la présence d'impuretés ou de lacunes dans le TiO₂. On ne peut pas exclure une légère contribution du phénomène de photosensibilisation du TiO₂ par le g-C₃N₄, malgré la très faible absorbance des hétérojonctions à 550 nm. Dans ces conditions d'irradiation à 550 nm, les NPs d'Or déposées diminuent l'intensité du signal TRMC probablement en piégeant les électrons générés dans les SCs. Les faibles signaux obtenus à 550 nm sur les composites contenant de l'or montrent aussi que la photosensibilisation du TiO₂ par les NPs Au est minime.

En comparant les intensités des signaux de l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV 100 (figure 3.12b), la plus active en photo-réduction du CO₂, à 450 et 550 nm (après normalisation), on remarque une bonne génération de porteurs de charge à 450 nm, représentée par un signal TRMC élevé, mais aucune génération de porteurs de charge à 550 nm. Cette observation confirme que la génération de porteurs de charge dans le visible bénéficie probablement d'une combinaison de la photosensibilisation du TiO₂ UV 100 par le CN-C et de l'intensification du champ électromagnétique par excitation plasmonique des NPs d'Or rendues possible par l'absorption de l'hétérojonction CN-C/TiO₂ UV 100 dans la gamme 400-500 nm. Les effets de photosensibilisation par les NPs d'Or (attendues à 550 nm, position de RPSL de l'Or) sont minimes, dominés par les effets de trappes à électrons.

VI.2 Corrélation entre les résultats TRMC et les caractérisations précédentes

La corrélation entre les résultats TRMC et les caractérisations précédentes (TGA, XRD, UV-Vis, TEM) nous permet de comprendre les meilleures performances du photocatalyseur

Au/CN-C/TiO₂ UV 100 et de proposer un schéma réactionnel pour la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeux (figure 3.13).

Premièrement, comme observé d'après la spectroscopie UV-Vis (paragraphe III.2.5), l'hétérojonction CN-C/TiO₂ UV 100 présente une très bonne absorption de lumière visible, possible jusqu'à 500 nm, ce qui entraîne une sensibilisation améliorée du TiO₂ dans le visible probablement en raison d'une interaction forte et d'une bonne qualité de jonction entre les deux matériaux (CN-C et TiO₂ UV 100).

Deuxièmement, la synthèse du CN-C, à partir d'urée et d'acide citrique, permet l'insertion d'unités de carbone graphitique dopés à l'azote dans le réseau du g-C₃N₄ comme déjà mentionné dans la littérature ¹¹ mais en trop faibles quantités pour être détectées avec certitude à l'aide de l'ICP, DRX, UV-Vis et TEM. Ce type de dopage au carbone permettrait d'améliorer la délocalisation des électrons autour de certaines unités de carbone graphitique, favorisant ainsi une meilleure séparation des porteurs de charge ¹¹.

Troisièmement, en plus de leur effet de pièges à électrons (confirmés par TRMC) et co-catalytiques, les NPs d'Au semblent présenter des effets plasmoniques bénéfiques dans le cas de l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV 100. Le piégeage limité des électrons observé par TRMC pour l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV 100 et le recouvrement des absorptions des NPs Au et de CN-C/TiO₂ UV 100 suggèrent en effet l'utilisation par le matériau de l'intensification du champ électromagnétique autour des Au NPs.

En plus des raisons mentionnées ci-dessus, expliquant les meilleures performances de l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV 100, on peut également ajouter que le dopage du CN peut diminuer la valeur de l'énergie de la bande interdite, en ajustant la position des bandes, qui dans la plupart des cas consiste en un abaissement de la position de la bande de conduction, et favoriser ainsi la réduction du CO₂. Dans le premier cas, les électrons situés sur la bande de conduction du CN dopé deviennent par conséquent moins énergétiques vis-à-vis de la demi-réaction de réduction de H₂. En parallèle, comme l'adsorption du CO₂ a probablement lieu sur les surfaces Au/TiO₂ UV 100, la demi-réaction de réduction du CO₂ peut donc facilement être réalisée grâce aux électrons initialement photogénérés sur les CN dopés et transférés à la BC du TiO₂. Cependant, l'adsorption du CO₂ sur les matériaux CN-X ne peut pas être exclue. Il a été prouvé que l'adsorption de CO₂ est facilitée sur le g-C₃N₄ dopé au bore ², comparée au CN non dopé, ce qui contribue également aux meilleures performances photocatalytiques observées dans le cas des hétérojonctions CN-B/TiO₂ UV 100.

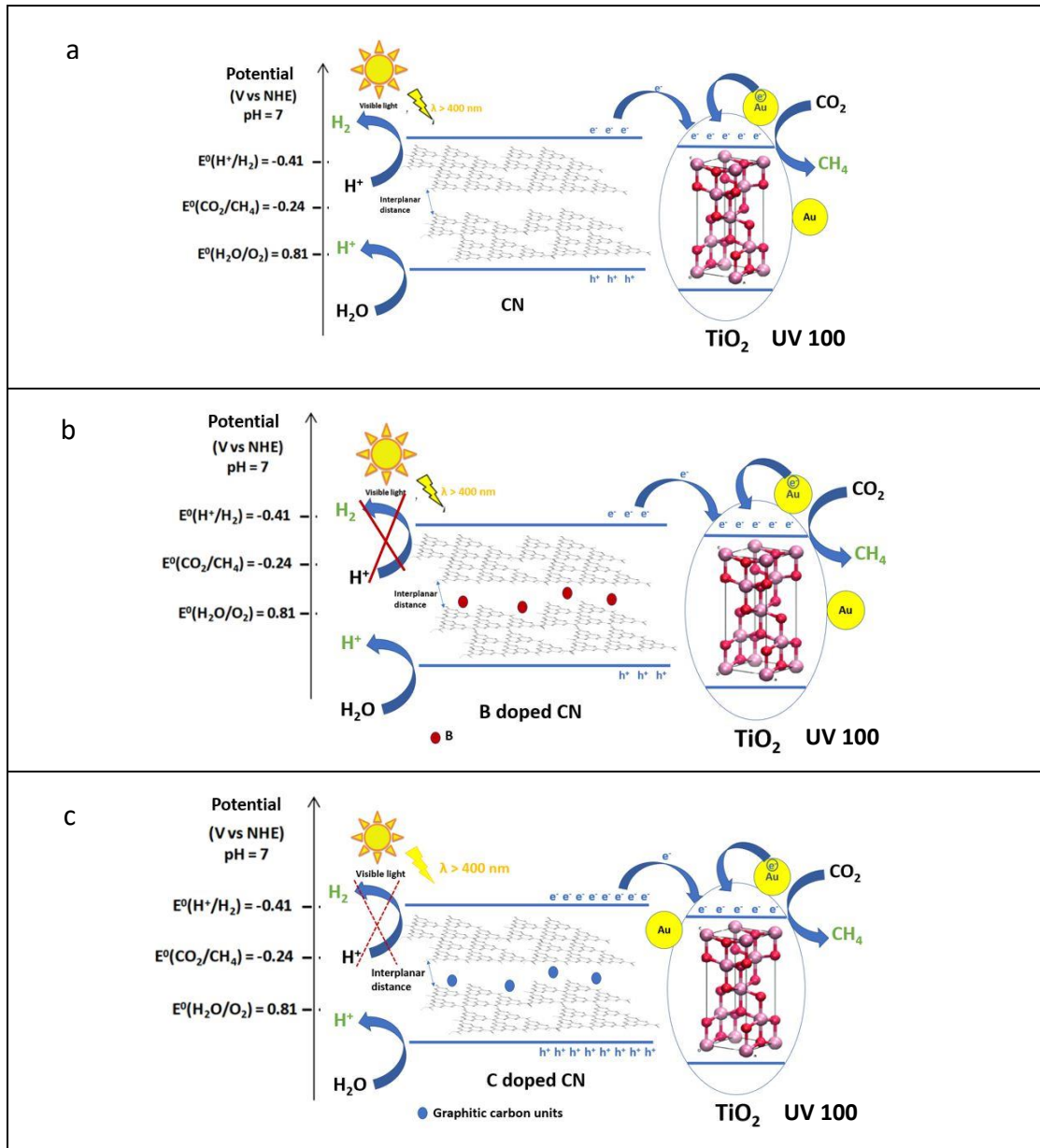


Figure 3.13 : Schéma réactionnel de la photoréduction du CO₂ montrant le déplacement des porteurs de charges et les voies de réaction possibles sur l'hétérojonction Au/CN/TiO₂ UV 100 (a), Au/CN-B/TiO₂ UV 100 (b) et Au/CN-C/TiO₂ UV 100 (c).

V. Influence de la nature de TiO₂ et de la méthode de synthèse de l'hétérojonction

Durant la thèse, deux méthodes ont été investiguées afin de créer des interfaces entre g-C₃N₄ et TiO₂ SG ou entre g-C₃N₄ et TiO₂ UV 100 commercial. La première a consisté à introduire des g-C₃N₄ préformés lors de la synthèse de TiO₂ par voie sol-gel (SG). La seconde approche a consisté à introduire un TiO₂ commercial anatase à grande surface spécifique, préalablement, imprégné avec les précurseurs de g-C₃N₄, lors de la réaction de polycondensation thermique pour obtenir les g-C₃N₄. Par conséquent, nous comparerons seulement les échantillons les plus performants pour chacune des deux méthodes de synthèse de chacune des interfaces g-C₃N₄/TiO₂ SG et g-C₃N₄/TiO₂ UV 100 (Figure 3.14).

CHAPITRE 3

Comme vu dans quelques travaux déjà publiés dans la littérature ¹², la qualité d'interface entre g-C₃N₄ et TiO₂ a un effet crucial sur l'activité photocatalytique. L'étude réalisée ici confirme également que la nature du TiO₂ a une influence sur la qualité d'interface, et par conséquent sur les performances photocatalytiques des composites g-C₃N₄/TiO₂. On remarque que les vitesses de production de CH₄ obtenues par les hétérojonctions à base du TiO₂ UV 100 sont plus importantes que celles produites par les hétérojonctions à base du TiO₂ SG. En particulier, les hétérojonctions Au/CN-B/TiO₂ UV 100 et Au/CN-C/TiO₂ UV 100 révèlent des vitesses de production de CH₄ de 1,7 et 7,1 fois, respectivement, plus élevées que celles obtenues par le meilleur composite Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1 – 95,9) de la série d'échantillons Au/CN-X/TiO₂ SG, malgré leurs surfaces spécifiques nettement plus faibles (84-103 vs. env. 200 m²/g) . De plus, ces activités élevées sont associées à des sélectivités élevées, de 95 % et 100 %, respectivement, pour Au/CN-C/TiO₂ UV 100 et Au/CN-B/TiO₂ UV 100. Les sélectivités totales observées dans la série "sol-gel" sont obtenues à des activités nettement plus faibles. Ces résultats montrent que la qualité d'interface entre g-C₃N₄ et TiO₂ UV 100 est meilleure que celle créée entre g-C₃N₄ et TiO₂ SG. Nous attribuons la supériorité des performances photocatalytiques des interfaces CN-X/TiO₂ UV 100 par rapport aux interfaces CN-X/TiO₂ SG à la présence de la part d'amorphe (confirmée d'après la détermination de la surface maximale d'un TiO₂ nanocristallin, paragraphe III.2.4) dans le TiO₂ UV 100 qui peut aider le g-C₃N₄ à bien s'exfolier à la surface du TiO₂ UV 100 ¹³. Par conséquent, le contact interfacial entre le g-C₃N₄ et le TiO₂ UV 100 est maximisé. Une étude plus approfondie sur l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100 a ensuite été menée afin de comprendre si la sélectivité totale (100 %) obtenue par ce composite vient de la charge métallique déposée ou de la bonne qualité d'interface entre CN-B et TiO₂ UV 100.

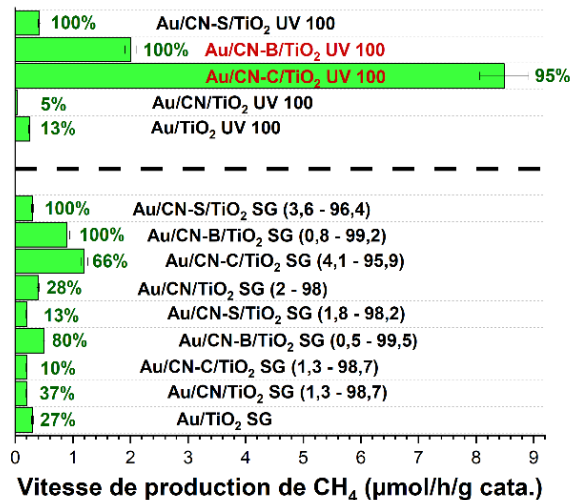


Figure 3.14 : Histogramme comparatif des vitesses de production et des sélectivités vis-à-vis du CH₄ des différentes hétérojonctions CN-X/TiO₂ SG et CN-X/TiO₂ UV 100.

VI. Effet de la composition, de la charge métallique et de l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100 sur l'activité photocatalytique

VI.1 Synthèse de nanoparticules monométalliques et bimétalliques sur l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100

Dans le but d'étudier l'effet de l'hétérojonction et de la composition métallique sur l'activité photocatalytique en photoréduction du CO₂, différents types et teneurs en nanoparticules métalliques ont été déposés sur l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100, qui a montré précédemment, après dépôt de 0,74 wt.% d'au, une bonne production de CH₄, stable dans le temps et une sélectivité totale pour le méthane. Dans ce cadre, des photocatalyseurs **monométalliques** tels que Au (0,74%)/CN-B/TiO₂ UV 100, Au (2%)/CN-B/TiO₂ UV 100, Pt (1%)/CN-B/TiO₂ UV 100 et **bimétalliques** Au(0,5%)Ag(0,5%)/CN-B/TiO₂ UV 100 ont été préparés par la méthode d'imprégnation-réduction (paragraphe I.2, chapitre 2) en utilisant HAuCl₄ (0,25 M), H₂PtCl₆ (0,25 M) et AgNO₃ (0,25 M) respectivement, comme précurseurs d'au, de Pt et d'Ag. Les échantillons ainsi synthétisés ont été caractérisés en termes de propriétés optiques (Spectroscopie UV-Vis) et évalués vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau sous lumière visible artificielle.

VI.2 Propriétés optiques des nanocomposites monométalliques et bimétalliques synthétisés

Spectroscopie UV-Vis

Les propriétés optiques de tous les matériaux révèlent trois contributions d'absorption (Figure 3.15). Une première située dans le domaine de l'UV entre 200-384 nm correspond à l'absorption du TiO₂ UV 100. Une deuxième entre 375-478 nm correspond à l'absorption du CN-B et une troisième située dans le domaine du visible correspond à la RPSL des différentes compositions métalliques. Cependant, la position de cette dernière varie selon la nature, la taille et la teneur de la composition métallique. Nous pouvons voir que chaque métal est caractérisé par une signature plasmonique spécifique située à une longueur d'onde bien déterminée (RPSL de l'au vers 542 nm, RPSL de l'au-Ag vers 488 nm, RPSL du Pt vers 380-400 nm puis décroissant de façon continue sur toute la gamme du visible). La forme de la RPSL de l'au, très comparable pour les deux composites Au(0,74%)/CN-B/TiO₂ UV 100 et Au(2%)/CN-B/TiO₂ UV 100, laisse supposer des distributions de tailles des NPs d'au similaires sur les deux échantillons. De plus, il faut souligner que le signal de la RPSL du Pt (380-540 nm) se superpose avec l'absorption de l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100 (380-478 nm).

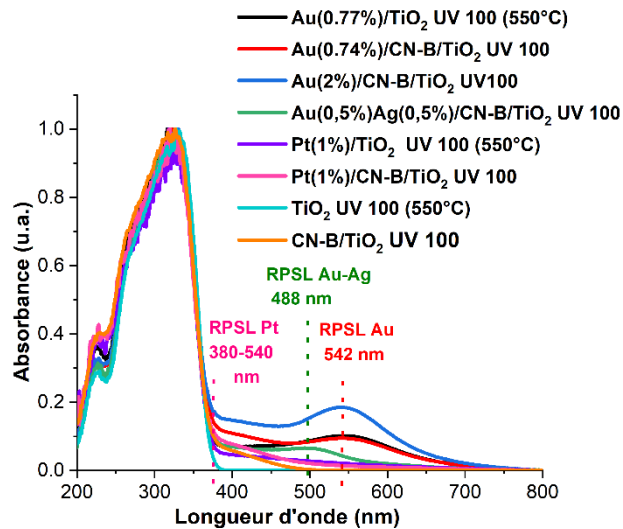


Figure 3.15 : Spectre UV-Vis des composites CN-B/TiO₂ avec différentes phases plasmoniques.

VI.3 Evaluation des activités photocatalytiques en photoréduction du CO₂ sous irradiation visible

Les propriétés photocatalytiques des composites ainsi synthétisés ont été évaluées vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation visible artificielle ($\lambda > 400$ nm) sur une durée de 10 h. Il est intéressant de relever que, quelles que soient la nature et la charge du métal déposé, la sélectivité totale pour le CH₄ est maintenue pour tous les échantillons basés sur CN-B/TiO₂ UV 100. Cependant, nous pouvons également voir que la composition métallique détermine l'activité photocatalytique du SC et que le platine est le métal le plus performant de cette étude en terme de productivité en CH₄ (tableau 3.6). Les meilleures performances photocatalytiques observées pour le photocatalyseur Pt(1%)/CN-B/TiO₂ UV 100 sont probablement le résultat de la superposition de la RPSL du Pt avec l'absorption de l'hétérojonction CN-B/TiO₂, qui permet au composite de bénéficier de l'intensification du champ électromagnétique proche créée autour des NPs de Pt.

Cette étude montre que la sélectivité de la réaction est contrôlée par l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100. L'inhibition systématique de la formation d'hydrogène suggère que le contrôle de la sélectivité est d'origine énergétique. Elle conforte l'hypothèse de l'abaissement de la bande de conduction du C₃N₄ par dopage au B en deçà du potentiel redox du couple H⁺/H₂. L'activité photocatalytique du composite en revanche est déterminée par la composition métallique à travers la position de la RPSL et la possibilité pour l'hétérojonction de bénéficier de l'effet d'antenne issu de l'excitation plasmonique des NPs métalliques.

CHAPITRE 3

Tableau 3.6 : Vitesses moyennes de production de CH₄ et sélectivité en CH₄ des différentes composites CN-B/TiO₂ UV 100 avec différentes phases plasmoniques.

	Vitesse moyenne en CH ₄ ($\mu\text{mol/h/g}$)	Sélectivité moyenne en CH ₄ (%)
Au(0.77%)/TiO ₂ UV 100 (550°C)	0.25	13
Pt(1%)/TiO ₂ UV 100 (550°C)	5.06	92
Au(0.74%)/CN-B/TiO ₂ UV 100	2.01	100
Au (2%)/CN-B/TiO ₂ UV 100	1.80	100
Au(0,5%) Ag (0,5%)/CN-B/TiO ₂ UV 100	1.67	100
Pt(1%)/CN-B/TiO ₂ UV 100	6.18	100

VI. Résumé

La photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous lumière visible (artificielle) peut être améliorée en développant des photocatalyseurs optimisés à trois composants Au/g-C₃N₄ dopés/TiO₂.

Dans un premier temps, la stratégie a consisté à former des hétérojonctions g-C₃N₄ dopés/TiO₂ SG en insérant une faible teneur de g-C₃N₄ dopé au carbone, au bore ou au soufre dans la synthèse par voie sol-gel du TiO₂. Ces hétérojonctions ont entraîné une séparation accrue des porteurs de charge et une sensibilisation de TiO₂ à la lumière visible plus ou moins prononcée selon la teneur des g-C₃N₄. Un dépôt ultérieur de NPs d'au, presque similaire sur tous les composites, a principalement permis de bénéficier des effets de pièges à électrons et co-catalytiques. Le composite optimisé Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1-95,9) présentant les meilleures propriétés de collecte de lumière visible, montre une sélectivité améliorée vis-à-vis du méthane de 66% et une vitesse de production de CH₄ de 1,2 $\mu\text{mol/h/g}$, la plus élevée de cette série d'échantillons. Concernant les composites optimisés Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8-99,2) et Au/CN-S/TiO₂ SG (3,6-96,4) une sélectivité totale de 100% vis-à-vis du méthane est atteinte. Bien que ces composites, préparés par voie sol-gel, permettent d'accéder à des sélectivités élevées, leurs activités restent très faibles et ont besoin d'être améliorées. Pour cela, nous avons cherché à renforcer la qualité de l'interface entre les deux composants g-C₃N₄ dopés et TiO₂ pour augmenter davantage la séparation des charges.

Dans un second temps, une nouvelle série de composites ternaires Au/g-C₃N₄ dopés/TiO₂, faiblement chargés en nitrure de carbone, a été développée en faisant croître le nitrure de carbone graphitique à la surface du TiO₂ Hombikat UV100. Cette stratégie consistait à imprégner le TiO₂ UV100 avec l'urée et les précurseurs des dopants avant la polycondensation thermique. Malgré la présence d'une très faible teneur en g-C₃N₄ (maximale de 0,72 wt.% d'après les mesures ATG contre des teneurs allant de 0,5 à 4,1 wt.% pour les composites Au/g-C₃N₄ dopés/TiO₂ préparés par voie sol-gel), les composites Au/g-C₃N₄ dopés/TiO₂ UV 100 montrent des contributions d'absorption du g-C₃N₄ beaucoup plus importantes dans le visible, notamment pour le dopage au carbone. Les images MET ont

également confirmé la présence d'une très bonne qualité d'hétérojonction avec des interactions fortes entre les deux composants (g-C₃N₄ dopé et TiO₂ UV 100). Des vitesses de production de CH₄ importantes de 2 μmol/h/g et de 8,4 μmol/h/g, respectivement, pour les composites Au/CN-B/TiO₂ UV 100 et Au/CN-C/TiO₂ UV 100 ont été obtenues. De plus, des sélectivités vis-à-vis du méthane de 95 % pour le dopage au carbone et de 100% pour le dopage au bore ont été atteintes, suggérant ainsi que le dopage par ces éléments non métalliques (carbone et bore) décale positivement la position énergétique de la BC du g-C₃N₄, ce qui favorise la sélectivité en méthane par rapport à l'hydrogène, et conduit, pour les dopages B et S, à l'inhibition totale de la formation d'H₂.

Parmi tous les composites à base du TiO₂ «sol-gel» ou à base du TiO₂ UV 100 commercial, le photocatalyseur Au(0,77wt.)/g-C₃N₄-C(0,59 wt.)/ TiO₂ UV 100 présentant le meilleur compromis entre une très bonne collecte de la lumière visible, une photosensibilisation du TiO₂, une séparation accrue des porteurs de charges, une interface forte g-C₃N₄-C/TiO₂ UV 100 et une combinaison des trois fonctions des NPs d'Or (co-catalytique, trappes à électrons, intensification du champ électromagnétique proche induit par les effets plasmoniques de surface dans la gamme 400-500 nm) a conduit à la meilleure vitesse de production du CH₄ de 8,5 μmol/h/g observée sous lumière visible ($\lambda > 400$ nm) sur les 10 heures de test.

Finalement, une étude d'optimisation de la phase métallique a été réalisée sur l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100 afin de déterminer de manière plus spécifique le rôle de l'hétérojonction CN-B/TiO₂ et le rôle de la composition métallique dans le mécanisme de photoréduction du CO₂ en CH₄ sous lumière visible. Les résultats montrent que la sélectivité totale, de 100% pour le méthane, est issue des caractéristiques énergétiques de l'hétérojonction CN-B/TiO₂ et que le niveau d'activité est contrôlé par le constituant métallique, à travers sa composition qui détermine la position de sa RPSL et les possibilités d'utilisation par l'hétérojonction de l'intensification du champ proche. Le platine conduit ainsi à l'obtention de la meilleure production de méthane (6,2 μmol/h/g) sur l'hétérojonction CN-B/TiO₂.

Références

- (1) Bardey, S. PhD Thesis, Photocatalyse appliquée aux carburants solaires, Université de Strasbourg, 2020.
- (2) Fu, J.; Liu, K.; Jiang, K.; Li, H.; An, P.; Li, W.; Zhang, N.; Li, H.; Xu, X.; Zhou, H.; Tang, D.; Wang, X.; Qiu, X.; Liu, M. Graphitic Carbon Nitride with Dopant Induced Charge Localization for Enhanced Photoreduction of CO₂ to CH₄. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (18), 1900796. <https://doi.org/10.1002/advs.201900796>.
- (3) Khan, M.; Farah, H.; Iqbal, N.; Noor, T.; Amjad, M. Z. B.; Bukhari, S. S. E. A TiO₂ Composite with Graphitic Carbon Nitride as a Photocatalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *RSC Adv.* **2021**, *11* (59), 37575–37583. <https://doi.org/10.1039/D1RA07796A>.
- (4) Xiao, G.; Xu, S.; Li, P.; Su, H. Visible-Light-Driven Activity and Synergistic Mechanism of TiO₂@g-C₃N₄ Heterostructured Photocatalysts Fabricated through a Facile and Green Procedure for Various Toxic Pollutants Removal. *Nanotechnology* **2018**, *29* (31), 315601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac304>.
- (5) Jiménez-Calvo, P.; Michel, L.; Keller, V.; Caps, V. Titania-Carbon Nitride Interfaces in Gold-Catalyzed CO Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (51), 61015–61026. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c16159>.
- (6) Zhou, S.; Liu, Y.; Li, J.; Wang, Y.; Jiang, G.; Zhao, Z.; Wang, D.; Duan, A.; Liu, J.; Wei, Y. Facile in Situ Synthesis of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-N-TiO₂ Heterojunction as an Efficient Photocatalyst for the Selective Photoreduction of CO₂ to CO. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *158–159*, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.037>.
- (7) Jiménez-Calvo, P.; Caps, V.; Ghazzal, M. N.; Colbeau-Justin, C.; Keller, V. Au/TiO₂(P25)-GC₃N₄ Composites with Low GC₃N₄ Content Enhance TiO₂ Sensitization for Remarkable H₂ Production from Water under Visible-Light Irradiation. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104888. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104888>.
- (8) C. Warren, S.; Thimsen, E. Plasmonic Solar Water Splitting. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (1), 5133–5146. <https://doi.org/10.1039/C1EE02875H>.
- (9) Vigneron, F.; Caps, V. Evolution in the Chemical Making of Gold Oxidation Catalysts. *Comptes Rendus Chim.* **2016**, *19* (1), 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.015>.
- (10) Di, Y.; Wang, X.; Thomas, A.; Antonietti, M. Making Metal–Carbon Nitride Heterojunctions for Improved Photocatalytic Hydrogen Evolution with Visible Light. *ChemCatChem* **2010**, *2* (7), 834–838. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000057>.
- (11) Zhou, Y.; Zhang, L.; Huang, W.; Kong, Q.; Fan, X.; Wang, M.; Shi, J. N-Doped Graphitic Carbon-Incorporated g-C₃N₄ for Remarkably Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution under Visible Light. *Carbon* **2016**, *99*, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.008>.
- (12) Marchal, C.; Cottineau, T.; Méndez-Medrano, M. G.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Au/TiO₂-GC₃N₄ Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H₂ Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (14), 1702142. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>.
- (13) Chen, Y.; Li, A.; Fu, X.; Peng, Z. One-Step Calcination to Gain Exfoliated g-C₃N₄/MoO₂ Composites for High-Performance Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Molecules* **2022**, *27* (21), 7178. <https://doi.org/10.3390/molecules27217178>.

CHAPITRE 4

Elaboration et optimisation de photocatalyseurs plasmoniques Au-Pt/TiO₂ UV 100 (calciné à 350°C) pour la réduction sélective du CO₂ par l'eau en méthane sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm) en phase gazeuse

CHAPITRE 4

Liste de figures

Figure 4.1 : Schéma de la synthèse par imprégnation-réduction des catalyseurs monométalliques.	161
Figure 4.2 : schéma de la synthèse par imprégnation-réduction des catalyseurs bimétalliques.	161
Figure 4.3 : Variation de la teneur réelle en Au (a) et en Pt (b) en fonction de la charge visée.	162
Figure 4.4 : Images MEB des échantillons Au1/TiO ₂ (a) et Pt1/TiO ₂ (b).	163
Figure 4.5 : Images TEM de Pt1/TiO ₂ (a), Au _{0,5} Pt _{0,5} /TiO ₂ (b), Au1/TiO ₂ (c,d) et distribution de taille des NPs métalliques de Pt1/TiO ₂ (e), Au _{0,5} Pt _{0,5} /TiO ₂ (f) et Au1/TiO ₂ (g).	165
Figure 4.6 : Spectres XPS de la raie Ti 2p (a), Au 4f (b) et de la raie Pt 4f (c) des photocatalyseurs monométalliques Au1/TiO ₂ , Pt1/TiO ₂ et bimétalliques Au(1-x)Pt _x /TiO ₂	167
Figure 4.7 : Variation des rapports atomiques Pt/(Pt+Au) en surface en fonction de ceux en volume.	168
Figure 4.8 : Spectres UV-Vis du TiO ₂ UV 100 et des photocatalyseurs Au(1-x)Pt _x /TiO ₂ (x = teneur en Pt visée en wt.% = 0; 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 0,95; 1).	170
Figure 4.9 : Vitesses de production de CH ₄ (a) et sélectivités moyennes vis-à-vis du CH ₄ (b) des photocatalyseurs Au (1-x)Pt _x /TiO ₂ (x = teneur en Pt en wt.% = 0; 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 0,95 et 1). Comparaison des vitesses (c) et sélectivités (d) moyennes obtenues par rapport aux valeurs attendues d'une combinaison linéaire des propriétés de l'or et du platine, mettant en évidence les effets de synergie entre l'or et le platine dans ces matériaux.	171
Figure 4.10 : Schéma de la synthèse par réduction thermique dans le DMF des catalyseurs monométalliques.	173
Figure 4.11 : Schéma de la synthèse par réduction thermique dans le DMF des catalyseurs monométalliques.	173
Figure 4.12 : Variation des rendements de dépôt d' Au et de Pt en fonction de la teneur en Au visée pour les photocatalyseurs Au _x Pt _y /TiO ₂ (x = y = Teneur en Au et de Pt visée en wt. % = 2,5 ; 5 ; 7,5).	175
Figure 4.13 : Images MEB des photocatalyseurs Au ₅ /TiO ₂ (a), Pt ₅ /TiO ₂ (b), Au ₅ Pt ₅ /TiO ₂ (c) et Au _{7,5} Pt _{7,5} /TiO ₂ (d).	176
Figure 4.14 : Images TEM des photocatalyseurs Au ₅ /TiO ₂ (a), Pt ₅ /TiO ₂ (b), Au ₅ Pt ₅ /TiO ₂ (c) et Au _{7,5} Pt _{7,5} /TiO ₂	177
Figure 4.15 : Distribution de taille des NPs M déterminées par analyse TEM des matériaux Pt ₅ /TiO ₂ (a), Au ₅ Pt ₅ /TiO ₂ (b) et Au _{7,5} Pt _{7,5} /TiO ₂ (c).	178
Figure 4.16 : Spectres XPS de la raie Ti2p(a), Au4f (b) et de la raie Pt4f (c) des photocatalyseurs monométalliques Au ₅ /TiO ₂ , Pt ₅ /TiO ₂ et bimétalliques Au _x Pt _y /TiO ₂ (x = y= teneur en Au et en Pt visée, respectivement, en wt.% = 2,5 ; 5 ; 7,5).	179
Figure 4.17 : Spectres UV-Vis du TiO ₂ et des photocatalyseurs Au ₅ /TiO ₂ , Pt ₅ /TiO ₂ et Au _x Pt _y /TiO ₂ (x=y=2,5 ; 5 ; 7,5).	182

CHAPITRE 4

<u>Figure 4.18 : Vitesses moyennes de production de CH₄ des photocatalyseurs Au₅/TiO₂, Pt₅/TiO₂ et Au_xPt_y/TiO₂ (x = y = 2,5 ; 5 ; 7,5) sous un flux continu CO₂/H₂O et sous irradiation visible (λ > 400 nm).</u>	182
<u>Figure 4.19 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH₄ dans DMF du catalyseur monométallique Au₃₅/TiO₂.</u>	184
<u>Figure 4.20 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH₄ dans DMF des catalyseurs bimétallique Au(35-x)Pt_x/TiO₂ et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.</u>	185
<u>Figure 4.21 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH₄ dans DMF du catalyseur monométallique Pt₁₅/TiO₂.</u>	186
<u>Figure 4.22 : Variation des teneurs en Au (a) et en Pt (b) réelles en fonction de leurs charges visées. Variation des rendements de dépôt d' Au et de Pt en fonction des teneurs en Au et en Pt visées dans les matériaux synthétisés (c).</u>	187
<u>Figure 4.23 : Images MEB des matériaux Au₃₅/TiO₂ (a), Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ (b) et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (c).</u>	189
<u>Figure 4.24 : Images TEM des matériaux Au₃₅/TiO₂ (a), Pt₁₅/TiO₂ (b), Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (c), zoom sur la région dans le carré noir en (c), montrant une structure Au-Pt de type Janus, c'est-à-dire la présence d'une interface Au/Pt (d, e).</u>	190
<u>Figure 4.25 : Distributions de tailles des NPs métalliques calculées par analyse TEM des matériaux Au₃₅/TiO₂ (a), Pt₁₅/TiO₂ (b), Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (c).</u>	190
<u>Figure 4.26 : Spectres XPS de la raie Ti2p (a), Au4f (b) et de la raie Pt4f (c) des matériaux Pt₁₅/TiO₂, Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂.</u>	191
<u>Figure 4.27 : Spectres UV-Vis des matériaux de référence monométalliques Au₃₅/TiO₂, Pt₁₅/TiO₂ et bimétalliques Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée en wt.% = 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.</u>	193
<u>Figure 4.28 : (a) Vitesses de production de CH₄ des matériaux Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée = 0 ; 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Pt₁₅/TiO₂ (15 est la teneur réelle déterminée par ICP). (b) Comparaison des vitesses moyennes obtenues par rapport aux valeurs attendues d'une combinaison linéaire des propriétés de l'or et du platine (calcul détaillé dans l'annexe 2), mettant en évidence les effets de synergie entre l'or et le platine dans ces matériaux.</u>	194
<u>Figure 4.29 : Comparaison entre processus solaire et processus plasmonique des deux photocatalyseurs Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂.</u>	197

I. Introduction

La sélectivité totale de la photoréduction du CO₂ par l'eau en méthane est un défi majeur qui a suscité un grand intérêt du monde de la recherche. Cette réaction peut être catalysée soit par des semi-conducteurs (SC) sous illumination solaire (processus solaire), soit par activation du plasmon de surface de nanoparticules plasmoniques (processus plasmonique). Des études du processus plasmonique ont été réalisées antérieurement au démarrage de la thèse sur des systèmes Au/TiO₂ sous illumination visible¹ ($\lambda > 420$ nm), c'est-à-dire illuminés par un rayonnement absorbable par les NPs Au et non-absorbable par le TiO₂, afin d'activer sélectivement le plasmon de surface des NPs sans activer le SC. Il a été montré que, contrairement aux charges photogénérées dans un SC par irradiation solaire, les porteurs de charge issus des NPs plasmoniques sous irradiation visible permettent, dans certaines conditions, de réduire le CO₂ sélectivement en méthane, en l'absence de toute réduction du proton. Cependant, les vitesses moyennes de production du CH₄ obtenues sous illumination visible étaient 100 fois inférieures à celles obtenues sous irradiation solaire, dans la réaction gérée par le SC.

Dans le but d'améliorer les vitesses de production de CH₄ sous irradiation visible induites par le plasmon, tout en gardant une sélectivité totale pour le méthane, différentes méthodes de synthèse de NPs métalliques supportées sur dioxyde de titane (100% anatase), telles que : **imprégnation - réduction, réduction thermique dans le DMF et réduction par NaBH₄ dans le DMF** sont investiguées. Ces méthodes ont permis d'obtenir, non seulement des photocatalyseurs monométalliques (Au/TiO₂, Pt/TiO₂), mais également des photocatalyseurs bimétalliques Au-Pt/TiO₂. En outre, l'influence de différents paramètres liés aux NPs métalliques, tels que la nature du métal, la teneur, la taille, la composition et la structure des nanoparticules métalliques d'alliage, a été étudiée et corrélée aux performances catalytiques sous illumination visible.

II. Synthèse par imprégnation – réduction

II.1 Méthode de préparation

Comme vu précédemment (chapitre 2, paragraphe II.2), la synthèse par imprégnation-réduction est composée de deux étapes : une étape d'imprégnation lors de laquelle une quantité voulue de précurseur de sel métallique aqueux est directement mélangée au support catalytique, suivie d'une étape de réduction par NaBH_4 . Dans le présent chapitre, et pour toutes les méthodes de synthèse inorganiques développées pour la formation et le dépôt de NPs métalliques, le **TiO₂ UV 100 Hombikat** est invariablement utilisé en tant que support catalytique. Ce dernier a été préalablement **calciné à 350 °C** afin d'obtenir une phase anatase très pure, sans amorphe, ni rutile, et qui présente une taille de cristallites bien calibrée (13 nm) et une surface spécifique élevée (140 m²/g), identique pour chacun des dépôts de particules métalliques.

Le catalyseur **monométallique** de référence Au1/TiO₂ est préparé en utilisant le protocole de synthèse suivant : dans un ballon de 250 mL, 1 g de TiO₂ est dispersé dans 100 mL d'H₂O pendant 5 minutes. 200 µL de H₂AuCl₄·3H₂O (acide tetrachloroaurique 99,99 % de pureté, 50 % d'Au) à 0,25 M sont ensuite ajoutés et le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 45 minutes et à température ambiante (environ 22 °C). 2,54 mL d'une solution réductrice fraîchement préparée de NaBH₄ (borohydrure de sodium 98 % de pureté, Sigma Aldrich) à 0,1 M (avec NaBH₄/Au = 5) est ensuite introduite dans la suspension. Après la réduction, le mélange est agité pendant 15 minutes, puis la poudre de couleur violette de Au1/TiO₂ (où 1 est la teneur en or visée en wt. % dans l'échantillon final) obtenue est isolée de la suspension par filtration, lavée avec 1 L d'eau, séchée sous air à 100 °C pendant 24 heures, puis calcinée à 200 °C sous air dans un four à moufle pendant une heure avec une rampe de montée en température de 10 °C/min afin de favoriser davantage le contact et l'interaction entre les NPs métalliques et le support (TiO₂).

Le deuxième matériau de référence monométallique **Pt1/TiO₂** de couleur grise est obtenu de la même manière en remplaçant H₂AuCl₄·3H₂O par H₂PtCl₆·6H₂O (hexachloroplatinate de dihydrogène 99,9 % de pureté, 37,7 % Pt) à 0,25 M (Figure 4.1).

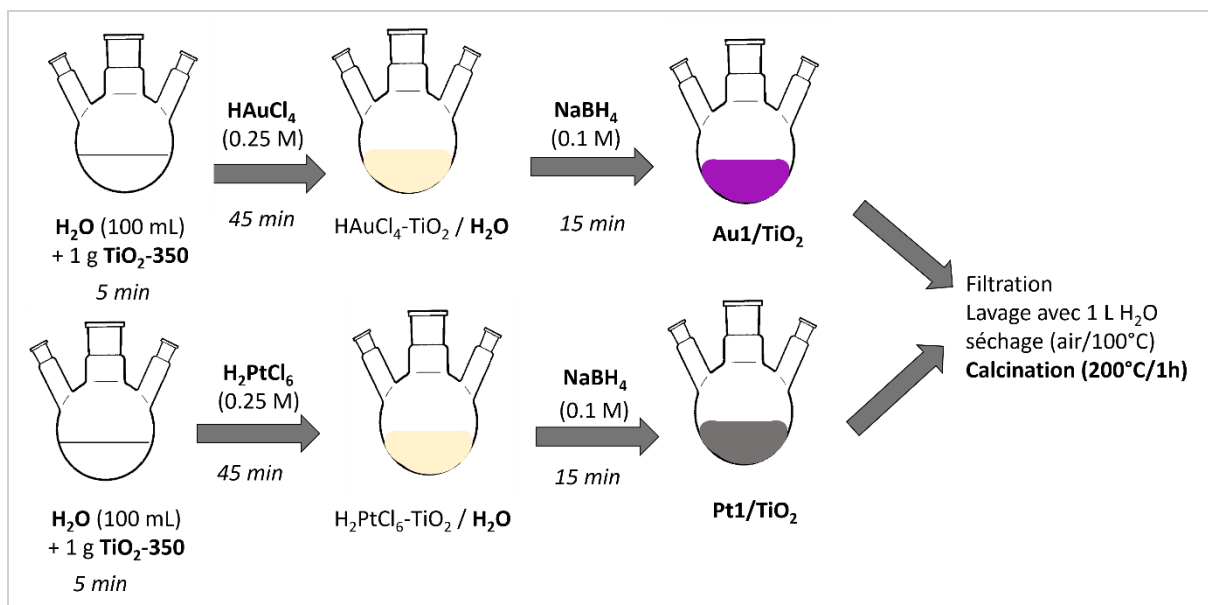


Figure 4.1 : Schéma de la synthèse par imprégnation-réduction des catalyseurs monométalliques.

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'un deuxième métal sur les performances photocatalytiques en photoréduction du CO₂, une série de **catalyseurs bimétalliques** Au(1-x)Pt_x/TiO₂ (où x = teneur en Pt visée en wt. % dans l'échantillon après séchage = 0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 0,95) avec des rapports molaires Pt/(Pt+Au) visés de 0,05 ; 0,20 ; 0,50 ; 0,80 ; 0,95 respectivement, et une charge métallique totale visée de 1 wt. %, est préparée par co-réduction chimique des deux sels métalliques dans l'eau, en reproduisant la synthèse par imprégnation-réduction développée pour les catalyseurs monométalliques (Figure 4.2).

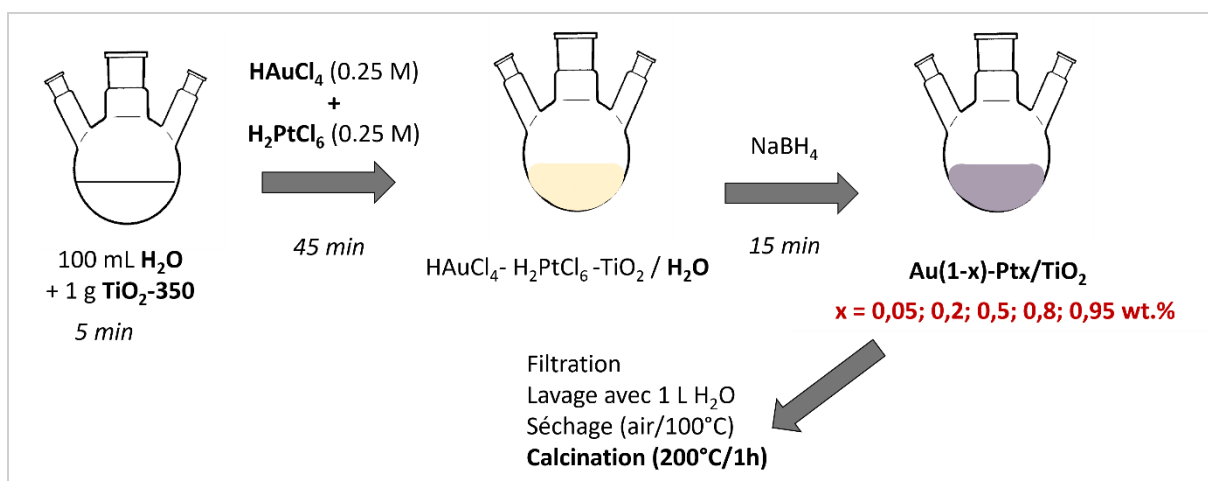


Figure 4.2 : schéma de la synthèse par imprégnation-réduction des catalyseurs bimétalliques.

Pour se faire, une imprégnation simultanée de deux précurseurs métalliques (HAuCl₄ pour l'Au et H₂PtCl₆ pour le Pt) suivie d'une réduction par NaBH₄ a été réalisée (Figure 4.2). Par exemple, le photocatalyseur bimétallique Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂, a été préparé comme suit : dans un ballon de 250 mL, 1 g de TiO₂ est mélangé avec 100 mL d'H₂O sous agitation magnétique pendant 5 minutes. 100 μL de H₂PtCl₆ (0,25 M) et 100 μL de HAuCl₄ (0,25 M) ont été ensuite ajoutés simultanément dans le mélange et laissés sous agitation magnétique vigoureuse

pendant 45 minutes. Pour l'étape de réduction, 2,54 mL de NaBH_4 (avec $\text{NaBH}_4/(\text{Au}+\text{Pt}) = 5$) sont ajoutés et une coloration gris-rose apparaît. Le tout est laissé sous agitation magnétique pendant 15 minutes, puis la poudre obtenue de $\text{Au}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{TiO}_2$ (avec 0,5 correspondant à la teneur en Au et en Pt visée en wt. %) est isolée de la suspension par filtration et lavée avec 1 L d'eau. Le filtrat obtenu est transparent indiquant l'obtention d'un dépôt important. La poudre est ensuite placée à l'étuve (air) à 100 °C pendant 24 h puis calcinée à 200 °C sous air pendant une heure.

II.2 Efficacité de dépôt

Les analyses ICP-AES sont venues confirmer que cette méthode de synthèse permet l'obtention de rendements de dépôt de nanoparticules métalliques élevés, supérieurs à 68 % pour les deux métaux (Au et Pt). Les deux références monométalliques Au_1/TiO_2 et Pt_1/TiO_2 avec une charge métallique visée de 1 wt.% révèlent des teneurs réelles en Au et en Pt de 0,97 wt.% et de 0,73 wt.%, respectivement, ce qui montre que le Pt, comme l'Au, se dépose d'une manière efficace sur le TiO_2 . La figure 4.3 ci-dessous montre les rendements de dépôt d'Au et de Pt en fonction de leurs charges visées.

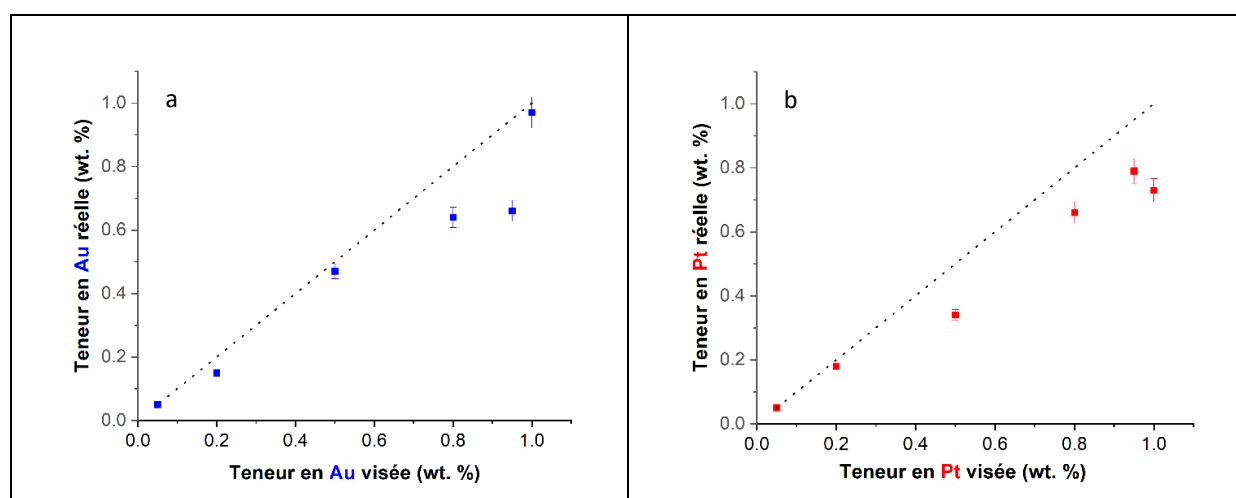


Figure 4.3 : Variation de la teneur réelle en Au (a) et en Pt (b) en fonction de la charge visée.

Concernant les photocatalyseurs bimétalliques, les rendements de dépôt varient entre 69 et 100 % pour l'or et entre 68 et 100 % pour le platine (tableau 4.1). De même, les rapports molaires réelles $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ variant dans la gamme (0,07 – 0,94) sont proches des rapports visés $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ dans la gamme (0,05 – 0,95).

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 : Rendements de dépôt d'Au et de Pt, charges totales en métal ainsi que les rapports molaires Pt/(Pt+Au) des matériaux Au₁/TiO₂, Pt₁/TiO₂ et Au(1-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée en wt.% = 0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 0,95).

	Au visée (wt.%)	Au réelle (wt.%)	Rendement de dépôt Au	Pt visée (wt.%)	Pt réelle (wt.%)	Charge totale en métal (wt.%)	Rendement de dépôt Pt (%)	Pt/(Pt+Au) visé	Pt/(Pt+Au) réel
Au ₁ /TiO ₂	1	0,97	97	-	-	0,97	-	-	-
Au _{0,95} Pt _{0,05} /TiO ₂	0,95	0,66	69	0,05	0,05	0,71	100	0,05	0,07
Au _{0,8} Pt _{0,2} /TiO ₂	0,8	0,64	80	0,2	0,18	0,82	90	0,20	0,22
Au _{0,5} Pt _{0,5} /TiO ₂	0,5	0,47	94	0,5	0,34	0,81	68	0,50	0,42
Au _{0,2} Pt _{0,8} /TiO ₂	0,2	0,15	75	0,8	0,66	0,81	83	0,80	0,82
Au _{0,05} Pt _{0,95} /TiO ₂	0,05	0,05	100	0,95	0,78	0,83	82	0,95	0,94
Pt ₁ /TiO ₂	-	-	-	1	0,73	0,73	-	-	-

II.3 Taille et distribution de taille des NPs métalliques sur l'oxyde de titane

Les deux références monométalliques Au₁/TiO₂ et Pt₁/TiO₂ ont été visualisées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 4.4). À faible grossissement, le matériau Pt₁/TiO₂ présente de petits agrégats métalliques. En revanche, aucun agrégat métallique n'est observé sur Au₁/TiO₂. À fort grossissement, des petites nanoparticules métalliques (représentées par les petits points blancs) bien dispersées sur le TiO₂ sont observées sur Au₁/TiO₂ et Pt₁/TiO₂.

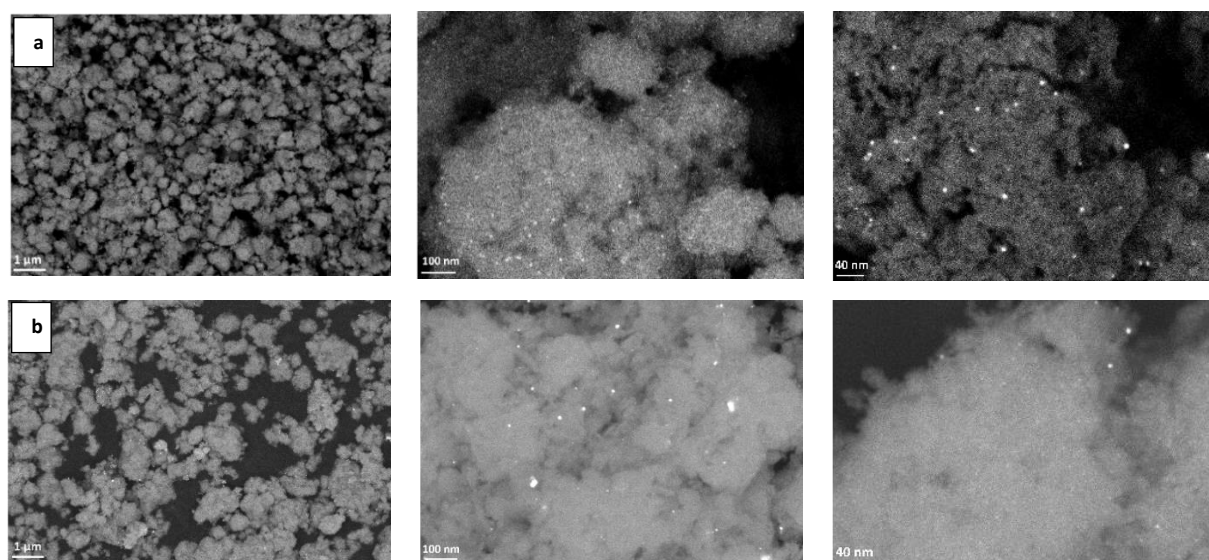


Figure 4.4 : Images MEB des échantillons Au₁/TiO₂ (a) et Pt₁/TiO₂ (b).

Afin de déterminer la taille moyenne et la distribution de taille de ces petites nanoparticules métalliques obtenues par cette méthode de synthèse, une analyse MET a été réalisée sur les

CHAPITRE 4

trois échantillons sélectionnés Pt1/TiO₂, Au1/TiO₂ et Au0,5Pt0,5/TiO₂ (Figure 4.5). Le matériau Pt1/TiO₂ révèle une distribution de taille des NPs métalliques centrée sur 3 – 4 nm, avec une taille moyenne sur 200 particules mesurées de $3,5 \pm 0,8$ nm. Concernant le matériau monométallique Au1/TiO₂, les tailles des NPs métalliques sont essentiellement comprises entre 2 et 5 nm et la taille moyenne des NPs d’Au mesurée est de $3,6 \pm 1,5$ nm. En raison de la petite taille des NPs d’Au et de Pt présentes sur l’échantillon Au0,5Pt0,5/TiO₂ et de la similitude de tailles des NPs dans les échantillons monométalliques, la différenciation entre les nanoparticules d’Au et les nanoparticules de Pt, non-triviale, n’a pas été recherchée. Ainsi, le matériau Au0,5Pt0,5/TiO₂ révèle une distribution de taille des nanoparticules métalliques, constituée de NPs Au, Pt ou Au-Pt non-discriminées, centrée à 3 – 4 nm et une taille moyenne de NPs de $3,9 \pm 1$ nm, très similaire à la taille moyenne des échantillons monométalliques. Ceci suggère que cette méthode de synthèse permet d’obtenir une petite taille de NPs métalliques, autour de 3 – 4 nm, et une répartition en taille similaire pour tous les échantillons.

CHAPITRE 4

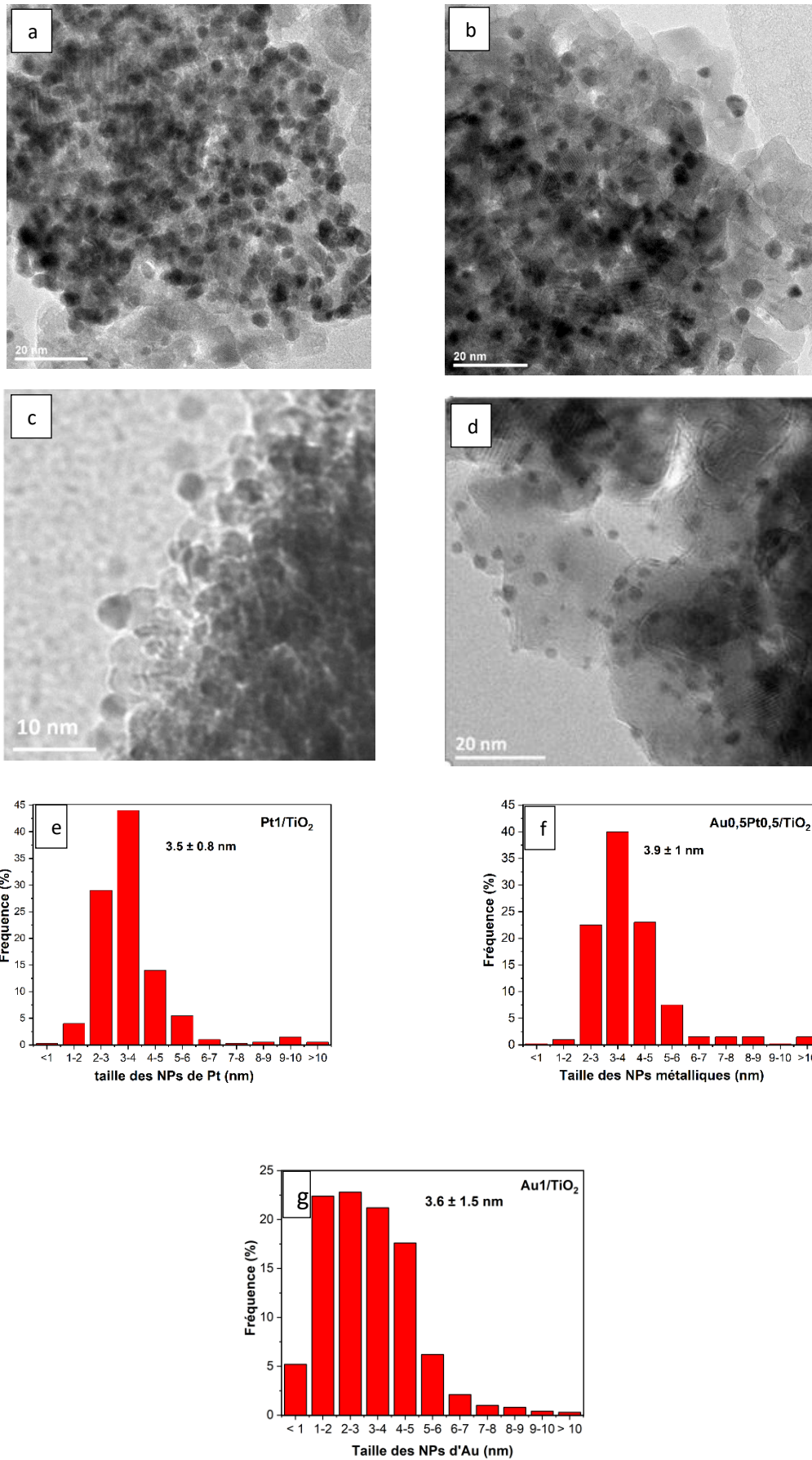


Figure 4.5 : Images TEM de Pt₁/TiO₂ (a), Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ (b), Au₁/TiO₂ (c,d) et distribution de taille des NPs métalliques de Pt₁/TiO₂ (e), Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ (f) et Au₁/TiO₂ (g).

II.4 Propriétés de surface

Les spectres XPS de tous les matériaux (Figure 4.6a) montrent le doublet Ti 2p 1/2 - Ti 2p 3/2 avec le pic Ti 2p 3/2 situé à $458,7 \pm 0,1$ eV typique du dioxyde de titane (100 % anatase)² (Figure 4.6a). Tous les matériaux (à l'exception de Au_{0,05}Pt_{0,95}/TiO₂ où l'or est présent en très faible concentration) présentent également le doublet Au 4f 5/2 – Au 4f 7/2 typique de la composante Au 4f. La position de la contribution Au 4f 7/2, située à $83 \pm 0,1$ eV sur les spectres des matériaux Au₁/TiO₂, Au_{0,95}Pt_{0,05}/TiO₂, Au_{0,8}Pt_{0,2}/TiO₂ et Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂, est décalée de 1 eV vers les énergies de liaison plus faibles par rapport à l'énergie de liaison de 84 eV observée pour Au 4f 7/2 dans l'or massif (Figure 4.6b). Ce décalage est dû au transfert d'électrons du TiO₂ vers les NPs d'Or à travers la barrière de Schottky³. La faible intensité du signal Au 4f observé sur le spectre de l'échantillon Au_{0,05}Pt_{0,95}/TiO₂ est cohérente avec la très faible teneur en Au présente dans l'échantillon (% Au = 0,05 wt.%, ICP).

Concernant les matériaux contenant du Pt, un signal Pt 4f 5/2 – Pt 4f 7/2 à plusieurs composants est observé (Figure 4.6c). Le matériau monométallique de référence Pt₁/TiO₂, ainsi que les matériaux bimétalliques fortement chargés en Pt : Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂ et Au_{0,05}Pt_{0,95}/TiO₂, présentent deux doublets de pics de Pt. Le premier doublet Pt 4f 5/2 – Pt 4f 7/2 avec le pic Pt 4f 7/2 situé à $70,5 \pm 0,2$ eV correspond au Pt à l'état métallique Pt⁰. Le décalage négatif de l'énergie de liaison de la composante Pt 4f 7/2 de 1 eV par rapport à l'énergie de liaison des électrons 4 f 7/2 du niveau de cœur dans le platine massif (Pt 4f 7/2 à 71,0 eV) peut être dû au transfert d'électrons du TiO₂ vers les NPs de Pt⁴ lors de la formation de la barrière de Schottky ou des NPs d'Or vers les NPs de Pt dans la structure d'alliage Au-Pt^{5,6}. Le deuxième doublet Pt 4f 5/2 – Pt 4f 7/2 avec le pic Pt 4f 7/2 situé à $74 \pm 0,2$ eV indique la présence des oxydes métalliques de Pt (PtO ou PtO₂)⁷.

Concernant les deux matériaux bimétalliques riches en Au : Au_{0,95}Pt_{0,05}/TiO₂ et Au_{0,8}Pt_{0,2}/TiO₂, le Pt est uniquement présent sous formes d'oxydes. Pour Au_{0,95}Pt_{0,05}/TiO₂, le pic Pt 4f 7/2 situé à environ 73,4 eV est attribué aux oxydes métalliques PtO/PtO₂. En ce qui concerne le matériau Au_{0,8}Pt_{0,2}/TiO₂, deux doublets Pt 4f 5/2 – Pt 4f 7/2 sont observés. Le premier pic Pt 4f 7/2 situé à 72,4 eV est attribué aux NPs Pt sous forme Pt (OH)_x et le deuxième situé à 74,3 eV est attribué aux oxydes de Pt (PtO ou PtO₂)⁷. Parmi tous ces matériaux contenant du Pt, le photocatalyseur bimétallique Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ est le seul qui ne présente aucune forme d'oxyde de Pt. Il révèle uniquement un doublet Pt 4f 5/2 – Pt 4f 7/2 avec le pic Pt 4f 7/2 situé à 69,8 eV correspondant au Pt à l'état métallique Pt⁰, ce qui suggère l'inhibition de la formation d'oxydes PtO/PtO₂ lors de la synthèse.

CHAPITRE 4

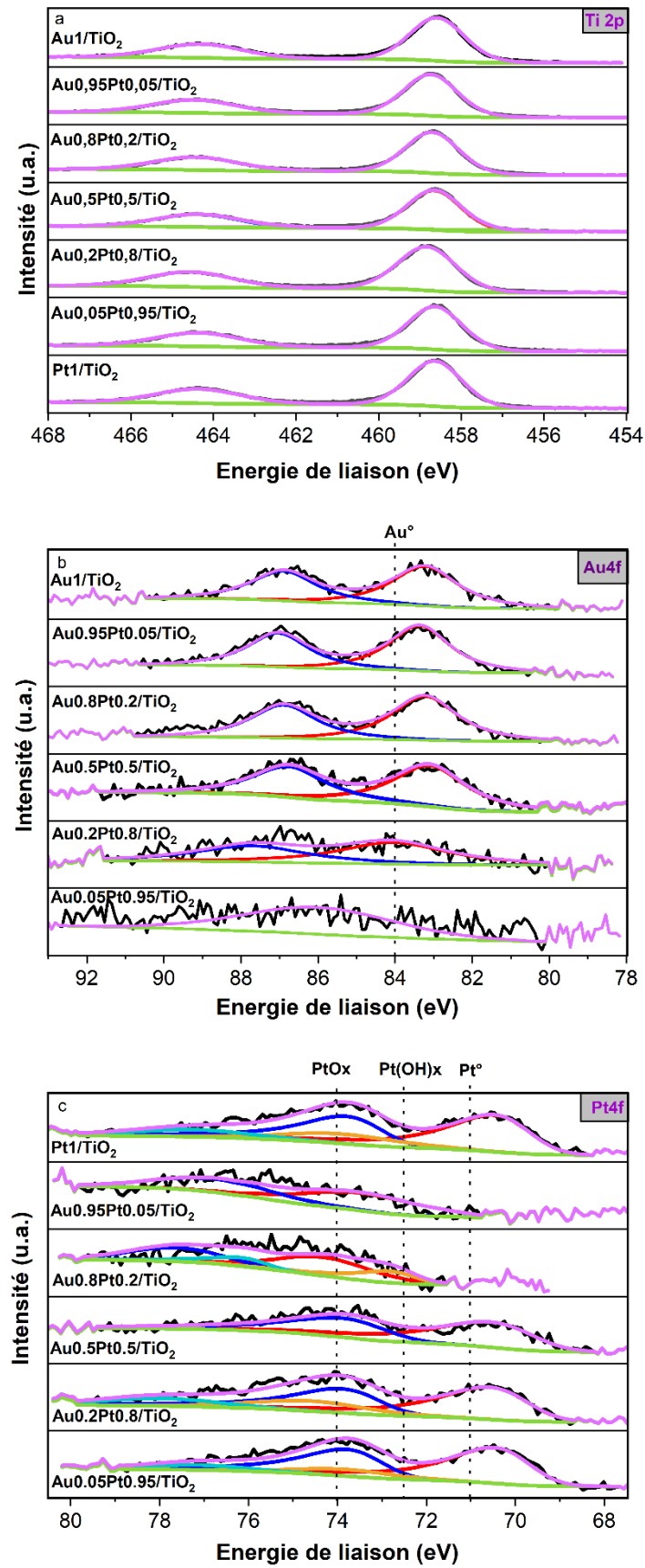


Figure 4.6 : Spectres XPS de la raie Ti 2p (a), Au 4f (b) et de la raie Pt 4f (c) des photocatalyseurs monométalliques Au₁/TiO₂, Pt₁/TiO₂ et bimétalliques Au_(1-x)Pt_x/TiO₂.

Concernant les rapports molaires de surface (Tableau 4.2), tous les matériaux présentent un rapport Ti/O de $0,53 \pm 0,02$ eV proche du rapport théorique attendu de 0,5 dans le cas du TiO_2 . Il est intéressant de souligner que les rapports de surface Pt/Ti augmentent avec l'augmentation des rapports Pt/Ti dans le bulk (déterminés par ICP) et que les rapports de surface Au/Ti diminuent avec la diminution des rapports Au/Ti dans le bulk. Les rapports molaires de surface Pt/(Pt+Au) variant dans la gamme (0,25 – 0,88) sont proches des rapports Pt/(Pt+Au) (déterminés par ICP) dans la gamme (0,07 – 0,94) (Tableau 4.2). Néanmoins, on remarque que, pour la majorité des compositions bimétalliques, les rapports de surface sont légèrement supérieurs aux rapports en volume, pour toutes les compositions nominales Pt/(Pt+Au) $\leq 0,5$. L'inverse est observé pour toutes les compositions nominales Pt/(Pt+Au) $> 0,5$, pour lesquelles les rapports de surface sont légèrement inférieurs aux rapports en volume (Figure 4.7).

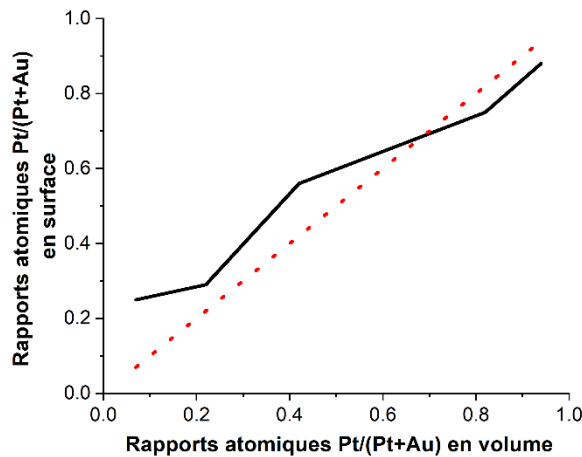


Figure 4.7 : Variation des rapports atomiques Pt/(Pt+Au) en surface en fonction de ceux en volume.

Par ailleurs, on remarque l'absence totale de formes oxydées de platine dans l'échantillon $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{TiO}_2$. Cela suggère la présence d'une forme alliée de Au-Pt de type « solution solide » dans laquelle les atomes de Pt et d'Au sont suffisamment intimement mélangés pour éviter la formation d'oxydes de Pt. La formation d'oxydes de Pt suppose en effet une certaine démixtion de l'Au et du Pt et le contact de germes de Pt isolés avec l'oxygène de l'air. La présence exclusive d'oxydes de Pt (100% du Pt) pour les compositions nominales Pt/(Pt+Au) $< 0,5$ suggère que le Pt se dépose sur le TiO_2 indépendamment de l'Au lors de la synthèse. Le fait que cette présence exclusive d'oxydes de Pt soit associée à un enrichissement apparent de la surface en Pt suggère que les NPs d'oxydes de Pt sont plus petites que les NPs Au. La taille des NPs Au est vraisemblablement plus élevée que le libre parcours moyen des électrons dans le matériau, de telle sorte qu'une partie de l'or n'est pas détectée par XPS, que l'or apparaît déficitaire en surface et que la surface apparaît ainsi enrichie en platine. En revanche, la présence à la fois de Pt métallique et d'oxydes (environ 25% du Pt) pour les compositions nominales Pt/(Pt+Au) $> 0,5$ suggère que la majeure partie du Pt (75%) est alliée à l'Au (interface chimique, structurale). Les rapports de surface Pt/(Pt+Au) étant légèrement inférieurs aux rapports en volume pour ces échantillons, on en

conclut que la configuration du bimétallique dans ces matériaux est associée à un léger enrichissement de la surface en or.

Tableau 4.2 : Les rapports atomiques molaires (Ti/O ; Au/Ti ; Pt/Ti et Pt/(Pt+Au) de surface (déterminés par XPS) et dans le bulk (déterminés par ICP) des matériaux Au₁/TiO₂, Pt₁/TiO₂ et Au(1-x)Pt_x/TiO₂ (x = 0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 0,95).

	Surface (XPS)				ICP (bulk)		
	Ti/O	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt + Au)	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt+Au)
Au₁/TiO₂	0,50	0,06	-	0	0,00410	-	0
Au_{0,95}Pt_{0,05}/TiO₂	0,49	0,06	0,02	0,25	0,00270	0,00021	0,07
Au_{0,8}Pt_{0,2}/TiO₂	0,50	0,05	0,02	0,29	0,00262	0,00074	0,22
Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂	0,54	0,04	0,05	0,56	0,00192	0,00140	0,42
Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂	0,53	0,02	0,06	0,75	0,00082	0,00331	0,82
Au_{0,05}Pt_{0,95}/TiO₂	0,49	0,01	0,07	0,88	0,00020	0,00393	0,94
Pt₁/TiO₂	0,53	-	0,08	1	-	0,00301	1

II.5 Propriétés optiques

Les spectres UV-Vis de tous les matériaux préparés par imprégnation – réduction révèlent la bande d'absorption typique du TiO₂ (100 % anatase) dans le domaine de l'UV (200 – 388 nm), ainsi qu'une absorption significative dans le domaine du visible attribuée à la RPSL des NPs Au et Pt (figure 4.8). Les NPs Au présentent un maximum d'absorption à environ 550 nm (comme le montre le spectre de Au₁/TiO₂), alors qu'une absorption en diminution continue, étendue sur toute la région du visible avec un maximum à 400 nm est attribuée à la RPSL des NPs de Pt supportées sur du TiO₂ (comme le montre le spectre de Pt₁/TiO₂)^{8,9}. Il est intéressant de souligner que le remplacement d'une très faible quantité d'Or par du Pt (seulement 0,05 %) dans l'échantillon Au_{0,95}Pt_{0,05}/TiO₂ entraîne une atténuation significative de la RPSL d'Or¹⁰, ce qui montre la présence d'une interaction particulière entre l'Or et le Pt. Cet atténuation du plasmon a déjà été observé dans d'autres structures bimétalliques^{8,11,12}. En effet, l'ajout de Pt entraîne une nette diminution de l'absorption dans le visible jusqu'à la teneur nominale Pt/(Pt+Au) de 0,5 où la RPSL de l'Or est totalement masquée par le signal du Pt. Ainsi, l'échantillon Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ présente la plus basse absorption dans le visible, avec un maximum situé vers 400 nm caractérisé par la RPSL du Pt seul. Pour des teneurs nominales en platine supérieures à 0,5, les spectres restent caractérisés par la RPSL du Pt avec un maximum à 400 nm, et l'absorption dans le visible augmente avec la teneur nominale en Pt.

L'atténuation de la RPSL d'Or par les NPs de Pt observée sur les spectres UV-Vis suggère une forte interaction optique entre l'Or et le platine dans tous les matériaux Au-Pt, quelle que soit la composition bimétallique du matériau et quelle que soit sa nanostructuration de surface mise en évidence par XPS. Les données optiques suggèrent que toutes les structures bimétalliques Au-Pt présentes dans ces échantillons agissent comme un système de type réacteur – antenne¹³. Cela implique en particulier que les électrons photogénérés dans les NPs d'Or sont partiellement (pour des teneurs en Pt < 0,2 wt.%) ou complètement (pour des

teneurs en Pt > 0,5 wt.%) transférés aux NPs de Pt ^{5,11}, voire directement générés dans le Pt, selon des phénomènes connus sous le nom de **indirect chemical interface damping** et **direct chemical interface damping, respectivement** ¹¹.

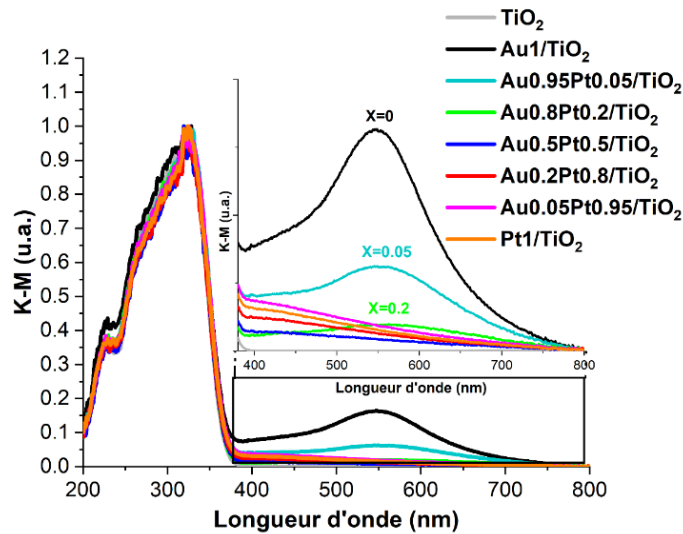


Figure 4.8 : Spectres UV-Vis du TiO₂ UV 100 et des photocatalyseurs Au(1-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée en wt.% = 0; 0,05; 0,2; 0,5; 0,8; 0,95; 1).

II.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse induite par excitation plasmonique

Les photocatalyseurs monométalliques et bimétalliques ainsi synthétisés ont été évalués vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation visible avec des longueurs d'onde supérieures à 400 nm sur un test de 5 heures (figure 4.9a). Le photocatalyseur Pt1/TiO₂ sans or conduit à des taux de production de méthane (7,1 μmol/h/g) 9 fois supérieurs à ceux obtenus sur Au1/TiO₂ sans platine (0,8 μmol/h/g). Les NPs de Pt sont donc plus actives pour la réduction plasmonique du CO₂ que les NPs d'au. Le matériau monométallique de référence Pt1/TiO₂ a été ensuite évalué en remplaçant le filtre à 400 nm par un filtre à 420 nm. La coupure des longueurs d'onde d'irradiation jusqu'à 420 nm (au lieu de 400 nm) entraîne une diminution marquée des taux de production de méthane sur Pt1/TiO₂ jusqu'à 2,0 μmol/h/g. Cela montre le rôle crucial des longueurs d'onde entre 400-420 nm dans la performance photocatalytique induite par le plasmon. Ainsi, il est suggéré que la majorité des charges photogénérées utilisées dans la réaction sont issues de l'illumination du matériau entre 400 et 420 nm, soit au maximum de la RPSL du platine.

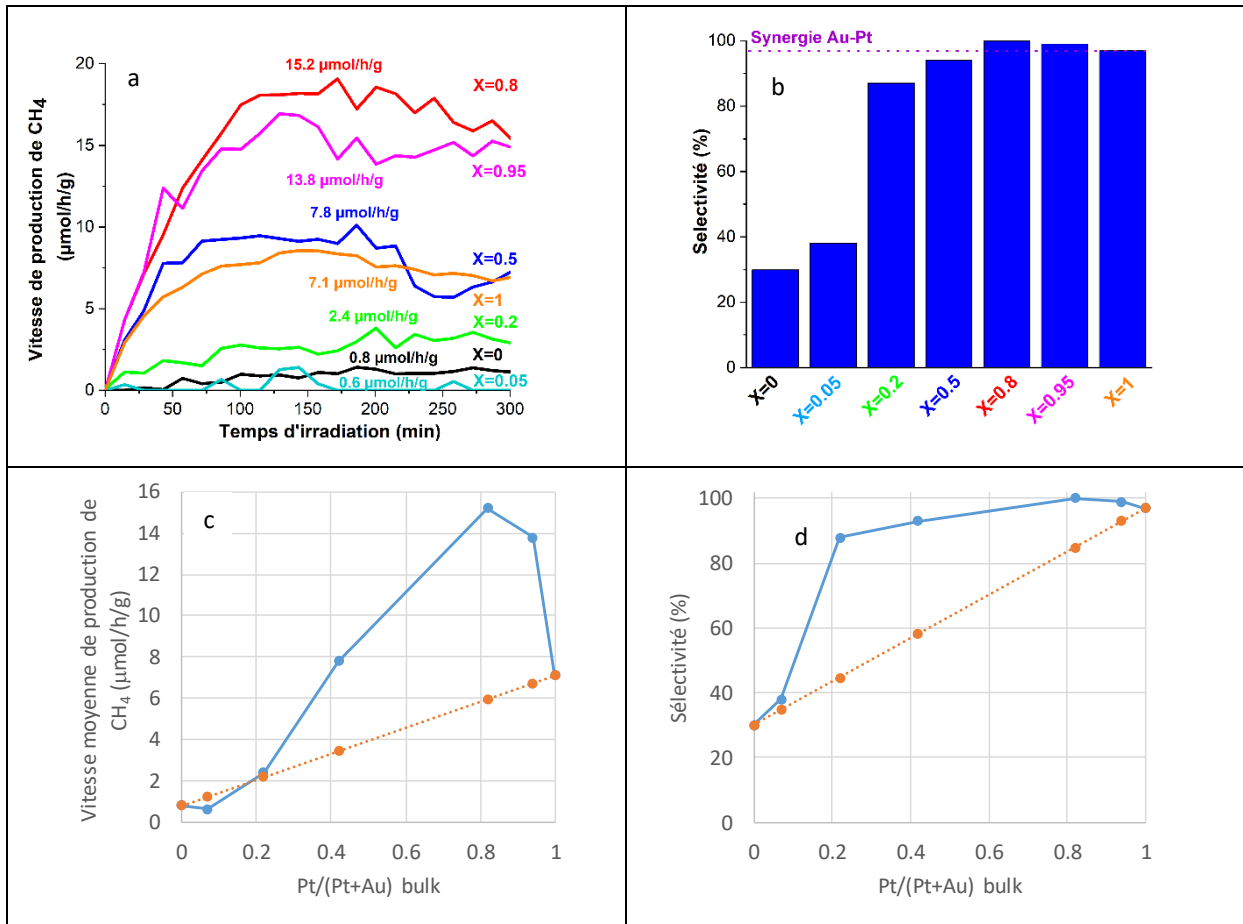


Figure 4.9 : Vitesses de production de CH₄ (a) et sélectivités moyennes vis-à-vis du CH₄ (b) des photocatalyseurs Au (1-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt en wt.% = 0 ; 0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 0,95 et 1). Comparaison des vitesses (c) et sélectivités (d) moyennes obtenues par rapport aux valeurs attendues d’une combinaison linéaire des propriétés de l’or et du platine, mettant en évidence les effets de synergie entre l’or et le platine dans ces matériaux.

Pour les photocatalyseurs bimétalliques Au(1-x)Pt_x/TiO₂ (avec x= teneur en Pt visée en % massique), les résultats des tests photocatalytiques (tableau 4.3) montrent que l’activité photocatalytique et la sélectivité vis-à-vis du méthane augmentent avec l’augmentation du rapport Pt/(Pt+Au) (déterminé par ICP) pour atteindre des valeurs optimales avec un rapport Pt/(Pt+Au) de 0,82. En outre, il a été révélé que pour les compositions riches en Pt, les taux de production de méthane (13,8 - 15,2 μmol/h/g) et les sélectivités (99 - 100 %) étaient plus élevés que pour les références monométalliques et plus élevés que les valeurs attendues d’une combinaison linéaire des propriétés catalytiques des NPs Au et Pt (Figure 4.9c,d) . Cela montre la présence d’un effet de synergie entre l’Au et le Pt. Cette synergie réactionnelle peut être attribuée aux interactions optiques entre l’or et le platine, et en particulier au phénomène de chemical interface damping qui permet un accroissement significatif du nombre de charges (électrons) photogénérées localisées sur le platine. En effet, le Pt est connu par son aptitude à favoriser l’adsorption des produits carbonés. Il est donc probable que la réaction photocatalytique ait lieu sur le platine, en accord avec les meilleures performances catalytiques observées sur Pt₁/TiO₂ comparées à celles de Au₁/TiO₂. Ainsi, la concentration de charges photogénérées sur le Pt, soit par transfert d’électrons de l’Au vers le Pt ou directement au sein du Pt par irradiation à la lumière visible (λ > 400 nm), favorise la

réaction catalytique et permet de l'amplifier. Les meilleures performances photocatalytiques sont observées pour le matériau bimétallique **Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂**, qui combine la plus grande vitesse de production de méthane ($V_{\text{CH}_4} = 15,2 \mu\text{mol/h/g}$) et une sélectivité totale vis-à-vis du méthane (100 %) en moyenne sur les 5 heures de test. Cette composition bimétallique apparaît ainsi optimale. Ceci peut être le résultat de la richesse de surface en Pt (80 % pour le matériau Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂), qui assure une très bonne adsorption de CO₂, et de la configuration structurale du bimétallique qui contient vraisemblablement des NPs d'alliages Au-Pt.

Tableau 4.3 : Evolution des vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et des sélectivités vis-à-vis du CH₄ en fonction des rapports molaires Pt/(Pt+Au) (déterminés par ICP) des photocatalyseurs Au(1-x)Pt_x/TiO₂.

	Pt/(Pt+Au) (ICP)	V _{CH₄} ($\mu\text{mol/h/g cat.}$)	V _{H₂} ($\mu\text{mol/h/g cat.}$)	Sélectivité (%)
Au ₁ /TiO ₂	-	0,8		30
Au _{0,95} Pt _{0,05} /TiO ₂	0,07	0,6	0,2	38
Au _{0,8} Pt _{0,2} /TiO ₂	0,23	2,4	1,6	87
Au _{0,5} Pt _{0,5} /TiO ₂	0,42	7,8	1,3	94
Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂	0,82	15,2	0	100
Au _{0,05} Pt _{0,95} /TiO ₂	0,94	13,8	0,5	99
Pt ₁ /TiO ₂	-	7,1	0,5	97

III- Réduction thermique dans le DMF

III-I Méthode de préparation

Le principe de cette méthode consiste en une co-réduction thermique dans le DMF (diméthyl formamide, 99,8 %) des sels d'or et de platine en présence de dioxyde de titane. Le protocole de synthèse de la méthode de réduction thermique dans le DMF est le suivant : dans un bécher de 200 mL, 1 g de TiO₂ UV 100 (calciné à 350°C) est dispersé dans 100 mL DMF pendant 5 minutes sous agitation magnétique vigoureuse avant d'être chauffé à 140 °C. 1 mL d'une solution aqueuse de H₂AuCl₄ (0,25 M) est ensuite ajoutée, et le mélange a été recouvert d'un papier d'aluminium (pour éviter l'évaporation du solvant) et laissé à réagir pendant 4 h à 140 °C. La poudre en suspension de couleur violet clair obtenue, est séparée du mélange par filtration, lavée avec 400 mL d'eau, séchée sous vide pendant 2 heures à 100 °C et calcinée sous air dans un four à moufle à 200 °C pendant 1 h, ce qui conduit à l'obtention du catalyseur monométallique Au₅/TiO₂ (5 est la teneur en or visée exprimée en pourcentage massique (wt.%)). Le deuxième matériau monométallique de référence Pt₅/TiO₂ est préparé de la même manière en remplaçant H₂AuCl₄ par H₂PtCl₆ (1 mL/ 0,25 M) (Figure 4.10).

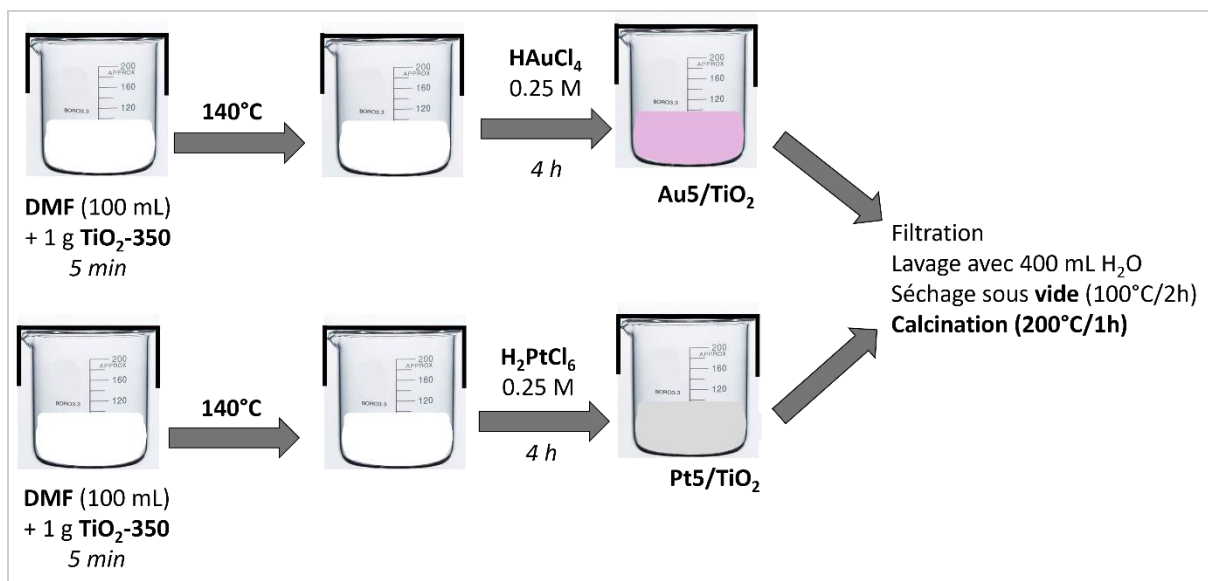


Figure 4.10 : Schéma de la synthèse par réduction thermique dans le DMF des catalyseurs monométalliques.

Une série de catalyseurs bimétalliques Au_xPt_y/TiO₂ (x = y = 2,5 ; 5 ; 7,5) est synthétisée de la même façon en remplaçant HAuCl₄ par l'ajout quasi-simultané de deux solutions aqueuses de HAuCl₄ et H₂PtCl₆ tout en ajustant le volume des solutions à la charge visée ; x et y sont les teneurs visées en or et en Pt exprimées en wt.%, respectivement, dans l'échantillon final obtenu après séchage (Figure 4.11).

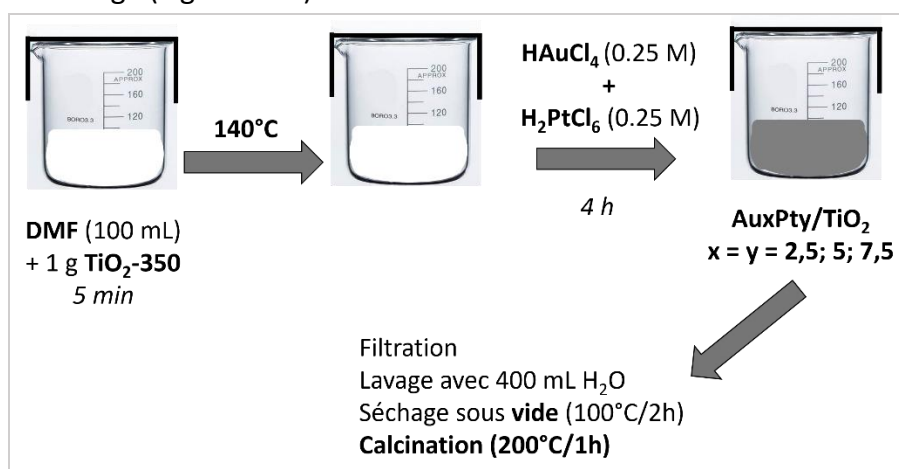


Figure 4.11 : Schéma de la synthèse par réduction thermique dans le DMF des catalyseurs bimétalliques.

III.2 Efficacité du dépôt

Les deux références monométalliques Au₅/TiO₂ et Pt₅/TiO₂ (contenant une charge métallique visée de 5 wt.%) révèlent des charges réelles d'Or et de Pt de 4,05 et 0,30 wt.%, respectivement, ce qui montre que l'or se dépose d'une manière très efficace (rendement de dépôt de 81%) alors que le platine a une faible affinité avec le dioxyde de titane (rendement de dépôt de 6% seulement).

Quant aux catalyseurs bimétalliques Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂, Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ avec une charge métallique globale visée de 5, 10 et 15%, respectivement, pour un même rapport

CHAPITRE 4

molaires Pt/(Pt+Au) visé de 0,5, la charge réelle des deux métaux déterminés par ICP s'est révélée assez dépendante de la nature du métal, et pour chaque métal de la charge métallique visée, c'est-à-dire de la concentration initiale du métal (tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Rendements de dépôt d'Au et de Pt, les charge totales en métal ainsi que les rapports molaires Pt/(Pt+Au) des matériaux Au5/TiO₂, Pt5/TiO₂ et AuxPty/TiO₂ (x = teneur en Au et en Pt visée en wt.% = 2,5 ; 5 ; 7,5).

	Au			Pt			Teneur totale en métal (wt.%)	Pt/(Pt+Au) (ICP) Rapport molaire
	Réelle (wt.%)	Visée (wt.%)	Rendement de dépôt (%)	Réelle (wt.%)	Visée (wt.%)	Rendement de dépôt (%)		
Au5/TiO ₂	4,05	5	81	0	0	-	4,1	0,00
Au2.5Pt2.5/TiO ₂	1,9	2,5	77	0,4	2,5	17	2,3	0,18
Au5Pt5/TiO ₂	4,2	5	84	4,1	5	82	8,3	0,49
Au7.5Pt7.5/TiO ₂	3,8	7,5	51	4,6	7,5	61	8,4	0,55
Pt5/TiO ₂	0	0	-	0,3	5	6	0,3	-

La figure 4.12 montre les rendements de dépôt d'Au et de Pt en fonction de leur charge visée. Les rendements de dépôt varient entre 51 et 84 % pour l'or alors que des variations plus significatives entre 17 et 82% sont observées pour le platine. Le plus faible rendement de dépôt de Pt obtenu pour le matériau faiblement chargé (Au2,5Pt2,5/TiO₂) explique une inefficacité du dépôt de Pt alors qu'une augmentation jusqu'à 61-82 % est observée pour les deux autres matériaux Au5Pt5/TiO₂ et Au 7,5Pt7,5/TiO₂. D'après la figure 4.12, on remarque que la meilleure efficacité de dépôt d'Au et de Pt est atteinte pour Au5Pt5/TiO₂, pour lequel plus de 80% de l'or et du Pt présents dans la suspension sont déposés sur TiO₂. Bien que la concentration en platine soit identique dans les 2 solutions, conduisant aux échantillons Au5Pt5/TiO₂ et Pt5/TiO₂, seulement 6% de Pt ont été déposés en l'absence d'or. Le rendement de dépôt beaucoup plus élevé obtenu pour Au5Pt5/TiO₂ met en évidence le rôle clef de l'or dans le dépôt du Pt. Ceci suggère que l'or peut agir comme un site de nucléation pour le Pt, c'est à dire que le dépôt de Pt se produit préférentiellement sur Au plutôt que sur TiO₂.

En raison des variations des rendements de dépôts, la série des catalyseurs bimétalliques à base de Au-Pt/TiO₂ contient des charges totales réelles en métal 2,3 ; 8,3 et 8,4% associées à des rapports Pt/(Pt+Au) croissants de 0,18 ; 0,49 et 0,55 respectivement.

CHAPITRE 4

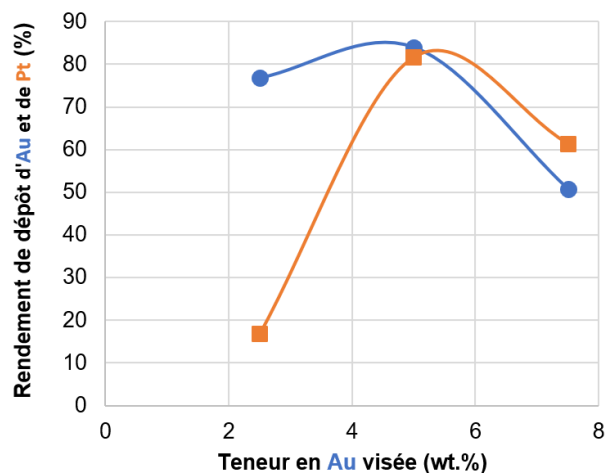


Figure 4.12 : Variation des rendements de dépôt d'Or et de Pt en fonction de la teneur en Au visée pour les photocatalyseurs Au_xPt_y/TiO_2 ($x = y =$ Teneur en Au et de Pt visée en wt. % = 2,5 ; 5 ; 7,5).

III.3 Taille et distribution des NPs métalliques sur l'oxyde de titane

Les matériaux ont été visualisés à l'aide de la microscopie électronique à balayage MEB (figure 4.13). À faible grossissement, les deux matériaux Au_5Pt_5/TiO_2 et $Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO_2$ présentent de gros agglomérats métalliques représentés par des taches blanches. On remarque qu'en augmentant la charge du métal visée dans ces matériaux, la taille des gros agglomérats métalliques observés augmente (d'environ 100 nm à environ 1 μm) alors que la densité de ces derniers sur le support granulaire de TiO_2 diminue. Des agglomérats métalliques sont également observés sur le photocatalyseur monométallique Au_5/TiO_2 (figure 4.13a). En revanche, aucun gros agglomérat n'est observé à ce grossissement sur les matériaux $Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO_2$ et Pt_5/TiO_2 (figure 4.13b). Ces observations montrent que, dans ce processus de réduction thermique dans le DMF, la formation de gros agglomérats métalliques est probablement favorisée par les fortes concentrations de sel d'or.

À un fort grossissement (figure 4.13c,d), des petites NPs métalliques peuvent être observées à la fois sur Au_5Pt_5/TiO_2 et $Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO_2$ avec un fort recouvrement du TiO_2 alors qu'aucune nanoparticule métallique n'est observée sur $Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO_2$; Au_5/TiO_2 et Pt_5/TiO_2 .

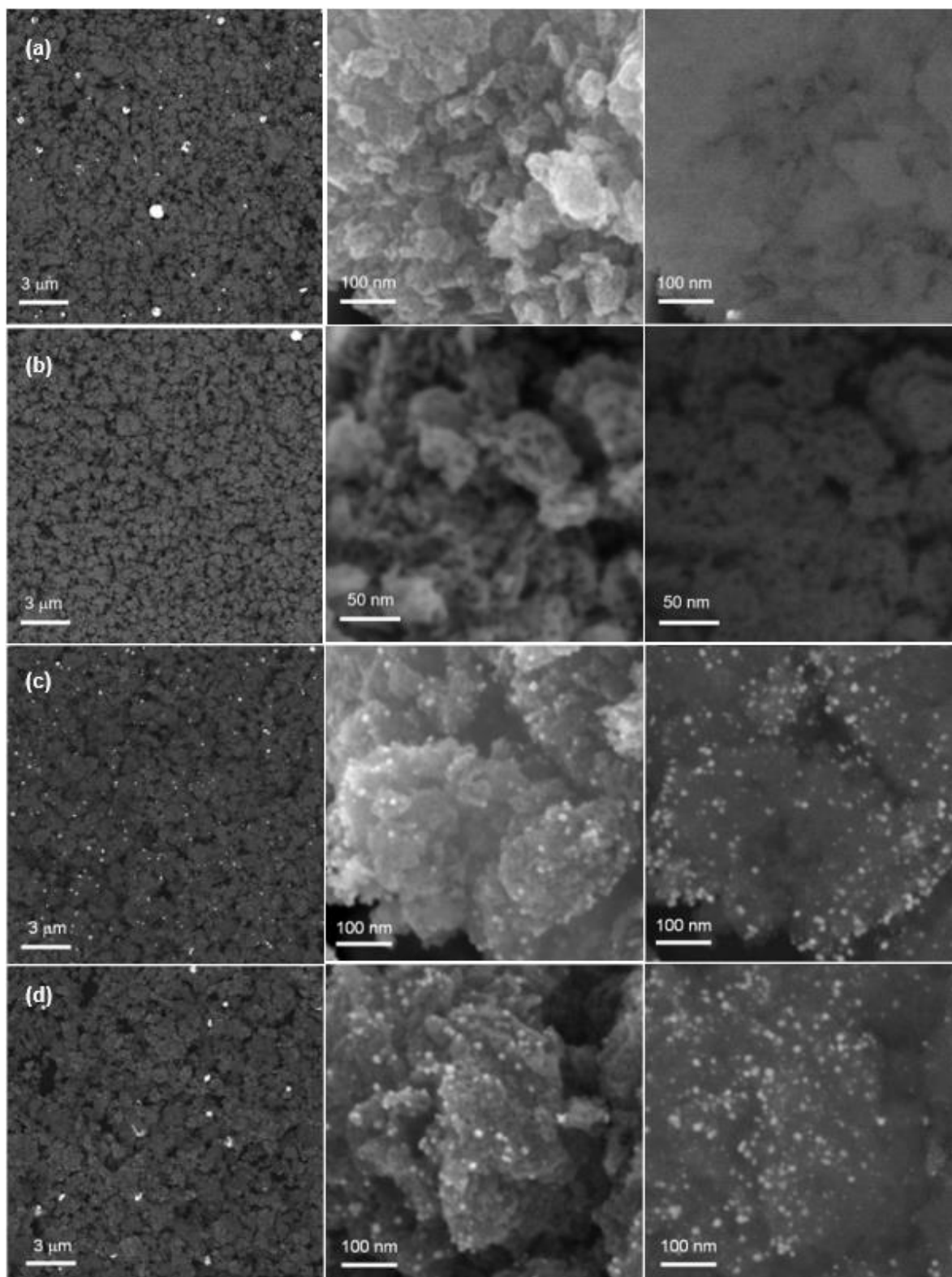


Figure 4.13 : Images MEB des photocatalyseurs Au5/TiO₂ (a), Pt5/TiO₂ (b), Au5Pt5/TiO₂ (c) et Au7.5Pt7.5/TiO₂ (d).

Les distributions de taille des NPs métalliques plus petites présentes sur Au5Pt5/TiO₂ et Au7,5Pt7,5/TiO₂ ont été obtenues en mesurant la taille de 200 NPs métalliques sur des images TEM (figure 4.14c,d). Les deux matériaux présentent des distributions de taille de

NPs métalliques larges centrées à 5-6 nm avec une taille moyenne de NPs de 7,2 et 8 nm pour $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ et $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$, respectivement. La population des NPs métalliques < 3 nm ne représente que 0,5 % de la population globale comptée pour le matériau $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$ (contre 8,5% observée pour $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$), tandis que les NPs métalliques d'une taille supérieure à 10 nm sont majoritaires sur ces matériaux et représentent 25% de la population comptée. Concernant les matériaux $\text{Au}_{2,5}\text{Pt}_{2,5}/\text{TiO}_2$, Au_5/TiO_2 et Pt_5/TiO_2 , aucune particule dans la gamme de taille 2-20 nm n'a pu être détectée. Des clusters métalliques avec une taille inférieure à 1 nm ont été observés sur ces trois matériaux. Une population de ces nanoclusters suffisamment importante a pu être mesurée sur Pt_5/TiO_2 et une taille moyenne de $0,4 \pm 0,2$ nm a pu être calculée (figure 4.15a), montrant clairement que la phase métallique de ces matériaux consiste exclusivement en des clusters métalliques < 1 nm (sauf pour Au_5/TiO_2 qui contient quelques gros agglomérats d'or en plus des nanoclusters métalliques ($< 1\text{nm}$)).

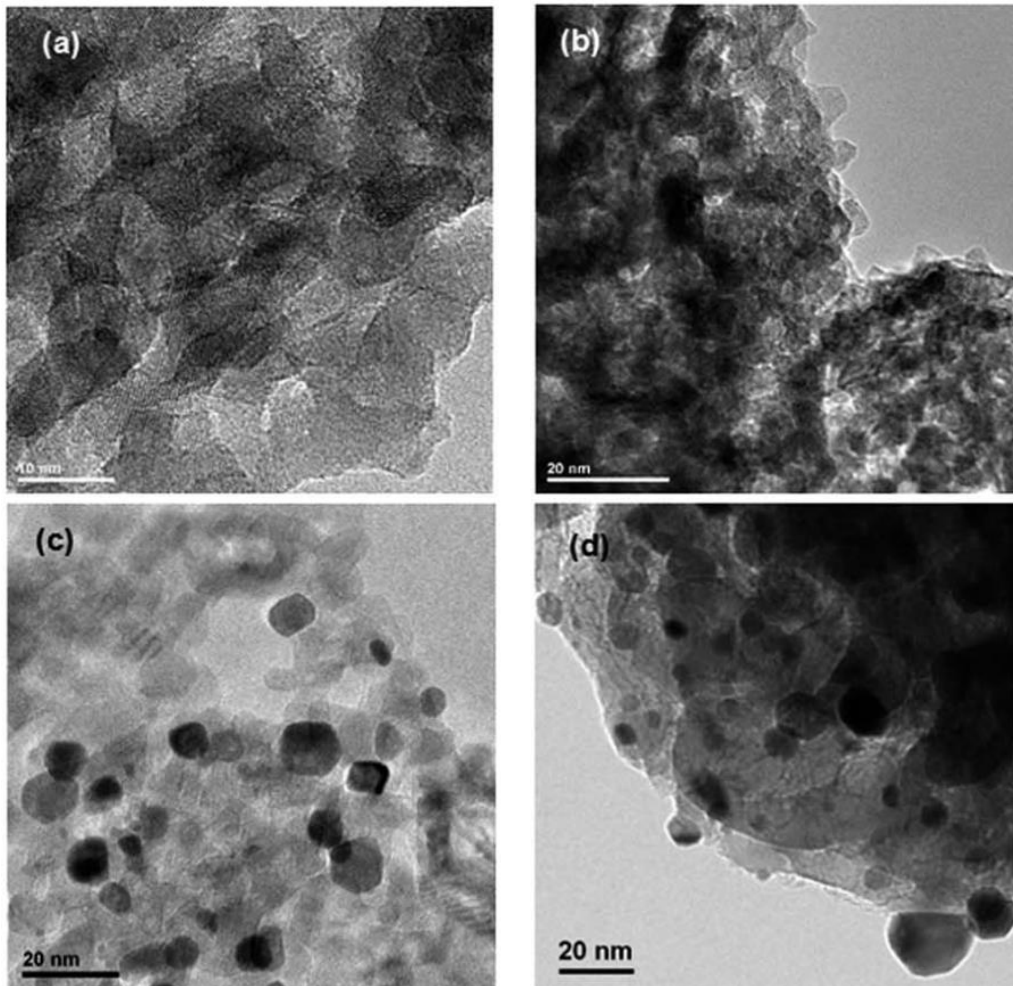


Figure 4.14 : Images TEM des photocatalyseurs Au_5/TiO_2 (a), Pt_5/TiO_2 (b), $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ (c) et $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$

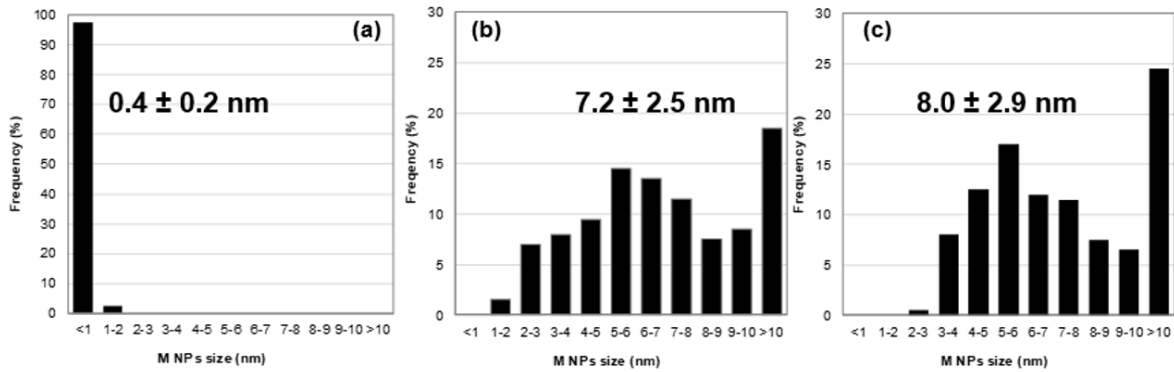


Figure 4.15 : Distribution de taille des NPs M déterminées par analyse TEM des matériaux Pt₅/TiO₂ (a), Au₅Pt₅/TiO₂ (b) et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ (c).

III.4 Propriétés de surface

Les spectres XPS de tous les échantillons Au₅/TiO₂; Pt₅/TiO₂; Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂; Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ montrent un double pic typique du signal du Ti 2p à 458,7 et 464,5 eV correspondant aux contributions Ti 2p 3/2 et Ti 2p 1/2, respectivement, et caractéristiques de l'état d'oxydation Ti⁴⁺. En particulier le pic Ti 2p 3/2 situé à 458,7 ± 0,1 eV est typique de l'oxyde de titane anatase ² (Figure 4.16a). Un autre doublet Au 4f 5/2 – Au 4f 7/2 correspondant aux NPs d'Au à l'état métallique Au⁰ 7/2 et Au⁰ 5/2 à environ 83 ± 0,3 eV et 87 ± 0,02 eV, respectivement, est clairement observé sur les spectres des matériaux Au₅/TiO₂ et Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ (Figure 4.16b). On remarque que la contribution Au 4f 7/2 est décalée de 1 eV vers les énergies de liaison plus faibles de 83 ± 0,3 eV par rapport à la position de Au 4f 7/2 dans l'Au massif (84 eV), ce qui montre une forte interaction entre les NPs métalliques d'Au et le dioxyde de titane ³. La charge légèrement négative apparue sur les NPs d'Au est due probablement à l'équilibrage des niveaux de Fermi lors de la formation de la Jonction de Schottky Au/TiO₂, ce qui induit un transfert de charge de l'oxyde de titane vers les NPs Au. Ce signal Au 4f est largement atténué sur les matériaux fortement chargés Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂. Ces derniers présentent un doublet correspondant aux nanoparticules de platine à l'état métallique Pt⁰ 7/2 et Pt⁰ 5/2 à environ 70,0 ± 0,2 eV et 73,8 ± 0,2 eV, respectivement (Figure 4.16b). La composante Pt 4f 7/2 est décalée négativement de 1 eV par rapport à l'énergie de liaison des électrons 4f 7/2 dans le platine métallique massif (Pt 4f 7/2 à 71,0 eV). Ceci est attribué à un effet de support, c'est-à-dire au transfert d'électrons du TiO₂ vers les NPs de Pt ⁴. Un effet d'alliage permettant un transfert d'électrons de l'or vers le platine peut également contribuer à l'enrichissement du Pt en électrons et au déplacement du pic vers les énergies de liaisons plus faibles ^{5,6}.

Quant aux matériaux Pt₅/TiO₂ et Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂, le signal Pt 4f est beaucoup plus faible et décalé vers les énergies de liaison plus élevées, ce qui est peut-être le résultat d'une plus faible teneur en Pt présente dans ces matériaux et à un effet de taille (surface core-level shift), le Pt étant sous forme de clusters métalliques de taille inférieure à 1 nm (rapport surface/volume très élevé).

CHAPITRE 4

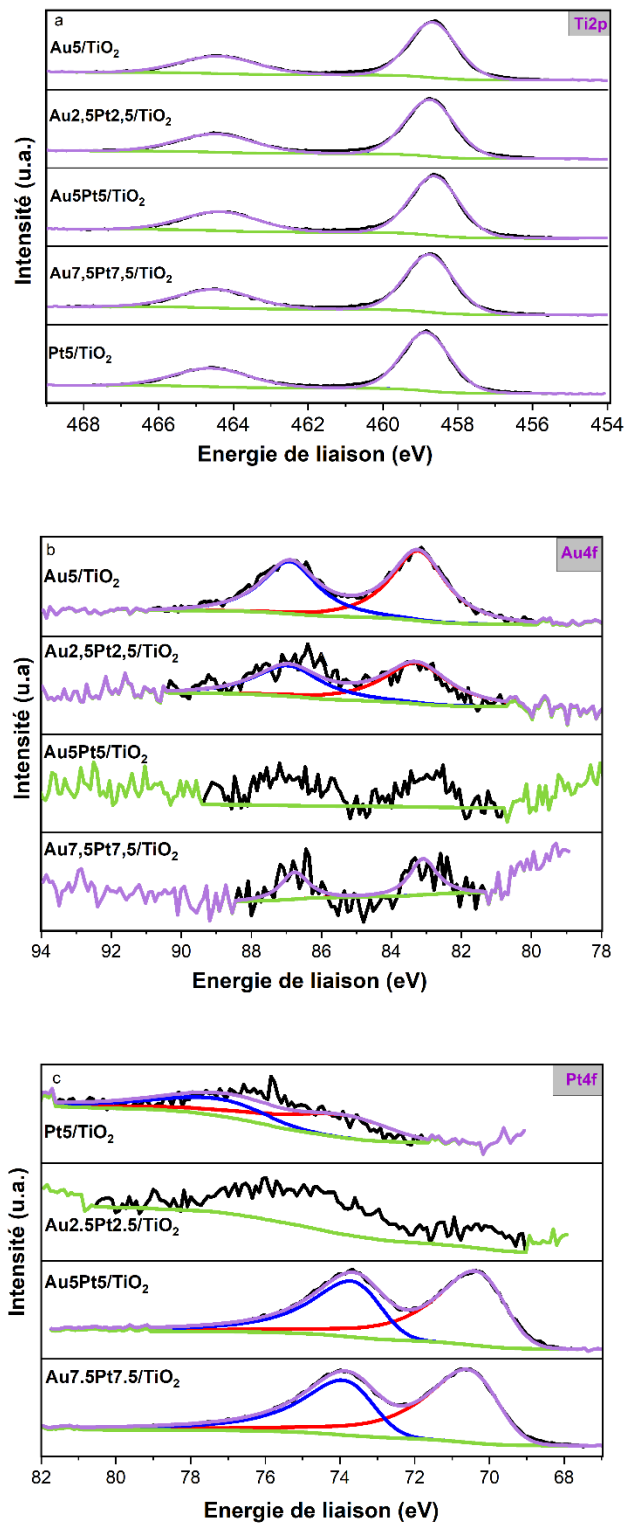


Figure 4.16 : Spectres XPS de la raie Ti2p(a), Au4f (b) et de la raie Pt4f (c) des photocatalyseurs monométalliques Au5/TiO₂, Pt5/TiO₂ et bimétalliques AuxPty/TiO₂ (x = y = teneur en Au et en Pt visée, respectivement, en wt.% = 2,5 ; 5 ; 7,5).

Le tableau 4.5 représente les rapports atomiques de surface calculés à partir des données XPS. Les cinq catalyseurs monométalliques et bimétalliques présentent un rapport Ti/O de $0,53 \pm 0,02$ eV proche du rapport théorique attendu de 0,5 dans le cas du TiO_2 . D'autre part, des variations de rapport atomique de surface Au/Ti et Pt/Ti sont observées. Il est intéressant de souligner que le rapport de surface Pt/Ti augmente avec l'augmentation du rapport Pt/Ti dans le bulk (déterminé par ICP), tandis que le rapport de surface Au/Ti varie indépendamment du rapport Au/Ti dans le bulk et est beaucoup plus faible dans les catalyseurs bimétalliques que dans le catalyseur monométallique Au_5/TiO_2 . Par conséquent, les rapports de surface Pt/(Pt + Au) de 0,60 ; 0,98 et 0,99 pour $\text{Au}_{2,5}\text{Pt}_{2,5}/\text{TiO}_2$; $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ et $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$, respectivement, sont beaucoup plus élevés que les rapports Pt/(Pt+Au) dans le bulk déterminés par ICP (0,18 ; 0,49 et 0,55 respectivement pour $\text{Au}_{2,5}\text{Pt}_{2,5}/\text{TiO}_2$, $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ et $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$), ce qui montre que 60 à 99% de la surface métallique est composée d'atomes de platine. Ce fort enrichissement de surface en Pt contribue à l'atténuation significative du signal Au 4f. Il indique un recouvrement important de la surface d'au par les NPs de Pt qui augmente avec l'augmentation de la teneur en Pt et du rapport Pt/(Pt+Au) dans le bulk. Les rapports atomiques de surface Pt/(Pt+Au) de 0,98 et 0,99% observés pour $\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$ et $\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$, respectivement, indiquent un recouvrement total des NPs d'au par les NPs de Pt montrant ainsi la formation des alliages Au-Pt de type «core-shell».

Tableau 4.5 : Rapports atomiques molaires (Ti/O ; Au/Ti ; Pt/Ti et Pt/(Pt+Au) de surface (déterminés par XPS) et dans le bulk (déterminés par ICP) des matériaux Au_5/TiO_2 , Pt_5/TiO_2 et $\text{Au}_x\text{Pt}_y/\text{TiO}_2$ (x = 2,5 ; 5 ; 7).

	Surface (XPS)				ICP (bulk)		
	Ti/O	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt+Au)	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt+Au)
Au_5/TiO_2	0,52	0,10	0,00	-	0,0171	0	-
$\text{Au}_{2,5}\text{Pt}_{2,5}/\text{TiO}_2$	0,53	0,02	0,03	0,60	0,0080	0,0018	0,18
$\text{Au}_5\text{Pt}_5/\text{TiO}_2$	0,55	0,01	0,39	0,98	0,0186	0,0182	0,49
$\text{Au}_{7,5}\text{Pt}_{7,5}/\text{TiO}_2$	0,49	0,0048	0,70	0,99	0,0168	0,0206	0,55
Pt_5/TiO_2	0,50	0	0,02	-	0	0,0016	-

III.5 Propriétés optiques

Les spectres UV-Vis de tous les échantillons montrent la bande d'absorption typique du TiO_2 100% anatase entre 200 et 380 nm (Figure 4.17). Cette bande est utilisée pour normaliser la réponse optique dans le domaine du visible qui est liée à la résonance plasmonique de surface localisée (RPSL) des NPs Au et Pt. Les NPs Au présentent un maximum d'absorbance à environ 580 nm (comme le montre le spectre de Au_5/TiO_2) alors qu'une absorbance en diminution continue dans le domaine du visible attribuée aux NPs Pt est observée sur le spectre de Pt_5/TiO_2 ^{8,9}. La faible intensité de la RPSL observée sur Au_5/TiO_2 et Pt_5/TiO_2 par rapport aux matériaux de référence Au_1/TiO_2 (0,97 wt. % ; 3 – 4 nm) et Pt (0,73 wt. %, 3,5 nm) issus de la méthode d'imprégnation-réduction, est cohérente avec la taille des clusters

métalliques < 1 nm (mise en évidence d'après les analyses MEB et MET), bien inférieure à la taille limite de détection de la RPSL (2 nm). Ceci confirme que les clusters métalliques < 1 nm sont la principale forme du métal présente sur les échantillons et que le nombre d'agglomérats/particules métalliques pour le matériau Au₅/TiO₂ est assez faible. De plus, la faible teneur en Pt de 0,30 wt. %, présente pour l'échantillon Pt₅/TiO₂ peut également contribuer à la faible intensité de la RPSL par rapport à celle de Pt de la référence Pt₁/TiO₂ (%Pt = 0,73 wt.%, 3,5 nm).

En ce qui concerne les photocatalyseurs bimétalliques, l'absorption dans le visible est clairement dépendante de la composition métallique. Malgré la présence d'une teneur en métal non négligeable de 2,3 wt.% sur le matériau Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂, l'absorption observée dans le visible est assez imitée. Ceci est cohérent avec la taille des NPs Au et Pt (clusters métalliques < 1 nm), bien inférieure à la taille limite de détection de la RPSL, comme ceci a aussi été confirmé par analyse MEB et MET.

Les photocatalyseurs les plus chargés (contenant 8,3 et 8,4 wt.% en métal) présentent une absorption beaucoup plus importante dans le visible. L'intensité de la RPSL des NPs Pt, à 420 nm pour les photocatalyseurs Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂, est beaucoup plus élevée que celle observée sur Pt₅/TiO₂, en raison d'une charge de Pt plus élevée et de tailles de NPs mesurées plus grandes (7.2 nm et 8 nm en moyenne, respectivement). Les intensités similaires de la RPSL des NPs Pt à 420 nm observées sur les matériaux Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ sont attribuées à la présence de teneurs similaires en Pt sur les deux matériaux (4,1 et 4,6 wt.%, respectivement d'après les mesures ICP). Cependant, pour les longueurs d'onde > 420 nm, l'absorption dans le visible du matériau Au₅Pt₅/TiO₂ reste élevée, alors qu'elle diminue pour Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂. Ceci est attribué à la plus forte teneur nominale en platine (rapport Pt/(Pt+Au) plus élevé, voir tableau 4.4) de l'échantillon Pt/(Pt+Au). Une meilleure efficacité du phénomène de « chemical interface damping », du fait du rapport de surface Pt/(Pt+Au) plus élevée pour Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ que pour Au₅Pt₅/TiO₂ (voir tableau 5), peut également contribuer à ces observations. En effet, une couverture presque complète des NPs d'Au par le Pt (comme le montre les analyses XPS) peut renforcer l'atténuation de la RPSL d'Au par les NPs de Pt en surface ¹⁰.

CHAPITRE 4

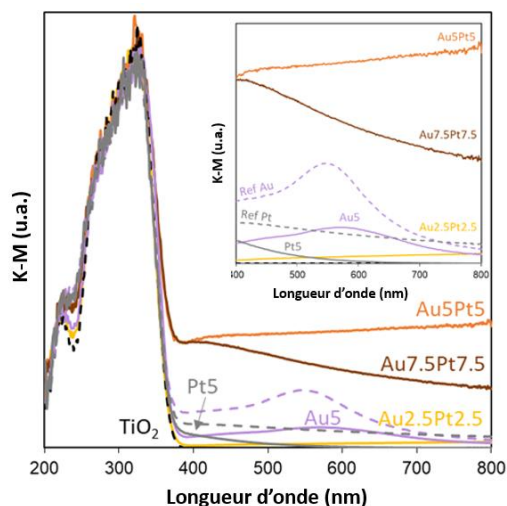


Figure 4.17 : Spectres UV-Vis du TiO₂ et des photocatalyseurs Au5/TiO₂, Pt5/TiO₂ et AuxPty/TiO₂ (x=y=2,5 ; 5 ; 7,5).

III.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO₂ par l'eau induite par excitation plasmonique

La figure 4.18 ci-dessous montre les vitesses de production de méthane (en moyenne sur 5 heures) obtenues par excitation plasmonique des photocatalyseurs ($\lambda > 400$ nm).

Les catalyseurs monométalliques Au5/TiO₂ (4,05 wt.% de Au, < 1 nm) et Pt5/TiO₂ (0,30 wt.% de Pt, < 1 nm) révèlent des vitesses de production négligeables de 0 et 0,2 $\mu\text{mol/h/g}$, respectivement. La plus faible activité photocatalytique du catalyseur monométallique Au5/TiO₂ (4,02 wt.% , < 1 nm) est attribuée à son absorption assez limitée dans le visible. Ceci suggère que les clusters métalliques Au et Pt, d'une taille < 1 nm, ne sont pas des catalyseurs plasmoniques appropriés pour la réduction du CO₂ par l'eau induite par la RPSL.

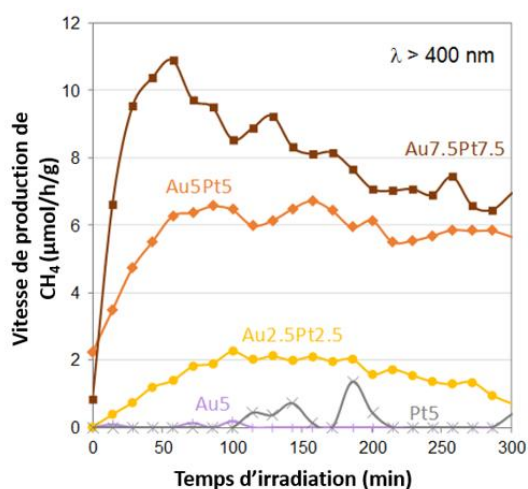


Figure 4.18 : Vitesses moyennes de production de CH₄ des photocatalyseurs Au5/TiO₂, Pt5/TiO₂ et AuxPty/TiO₂ (x = y = 2,5 ; 5 ; 7,5) sous un flux continu CO₂/H₂O et sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm).

Malgré la présence des clusters métalliques (< 1 nm) et de leur absorption très faible dans le visible, le catalyseur bimétallique Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ (2,3 wt.% en métal < 1 nm) montre une

vitesse de production de CH₄ de 1,5 μmol/h/g, plus importante que celles produites par les catalyseurs monométalliques. Cette propriété peut être attribuée à un effet de synergie entre l'or et le platine. Cet effet bénéfique observé pour les catalyseurs bimétalliques augmente avec l'augmentation de la charge en Pt et du rapport molaire Pt/(Pt+Au), conduisant ainsi à une amélioration des vitesses de production de CH₄ de 1,5 μmol/h/g pour Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ à 7,8 μmol/h/g pour Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ en moyenne sur 5 h (tableau 4.6). Pour toute la série des catalyseurs synthétisés, le photocatalyseur Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ présentant l'enrichissement de surface en Pt le plus élevé (Pt/(Pt+Au)= 0,99 ; XPS), révèle la vitesse de production de CH₄ la plus importante (7,8 μmol/h/g) associée à une sélectivité totale de 100 %. Ceci suggère que les catalyseurs bimétalliques de structure « cœur-coquille » peuvent fonctionner comme un système de type « réacteur-antenne »¹³, dans lequel les NPs d'Au absorbent l'énergie des photons et créent des charges photogénérées qui se transfèrent à la surface des NPs de Pt^{5,11} où la réaction a lieu. En outre, sur les matériaux contenant des clusters métalliques (< 1 nm) (Au₅/TiO₂; Pt₅/TiO₂; Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂), de l'hydrogène est produit à partir de la réduction compétitive de l'eau et la sélectivité de Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ vis-à-vis du méthane ne dépasse pas 25%. En revanche, aucune production d'hydrogène n'est observée sur les matériaux contenant des NPs métalliques de 7-8 nm (Au₅Pt₅/TiO₂ et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂) et du méthane est ainsi produit avec une sélectivité de 100 %. **Ceci suggère que la sélectivité de la réaction est affectée par la taille des NPs plasmoniques** et que la favorisation de la réduction du CO₂ par rapport à la réduction compétitive de l'eau nécessite une certaine taille de NPs métalliques. La charge plus élevée des NPs plasmoniques présente sur Au₅Pt₅/TiO₂ (8,3 wt. % en métal) et Au_{7,5}Pt_{7,5}/TiO₂ (8,4 wt.% en métal), par rapport aux matériaux Au₅/TiO₂ (4,05wt.%), Pt₅/TiO₂ (0,3wt.%) et Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ (2,3wt.%) qui assure un recouvrement élevé du TiO₂ peut également contribuer à l'amélioration de la sélectivité vis-à-vis du méthane. Il est noté que la sélectivité totale est obtenue ici pour des teneurs nominales en Pt (Pt/(Pt+Au) = 0.49-0.55), nettement inférieures à la composition nominale du matériau 100 % sélectif, issu de la méthode d'imprégnation-réduction dans l'eau (Pt/(Pt+Au) = 0.82), sur ces particules métalliques de plus grande taille (7-8 nm vs. 3-4 nm) et plus chargées (8.3-8.4 wt. % vs. 0.71-0.97 wt.%).

Tableau 4.6 : Evolution des vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et des sélectivités vis-à-vis du CH₄ en fonction des rapports molaires Pt/(Pt+Au) (déterminés par ICP) des photocatalyseurs Au₅/TiO₂, Pt₅/TiO₂ et Au_xPt_y/TiO₂ (x=y=2,5 ; 5 ; 7,5).

	Pt/(Pt+Au) (ICP)	V _{CH₄} (μmol/h/g cat.)	V _{H₂} (μmol/h/g cat.)	Sélectivité (%)
Au ₅ (4,03 wt.%, < 1 nm)/TiO ₂	-	0	4	0
Au _{2,5} Pt _{2,5} (2,3 wt.%, < 1 nm)/TiO ₂	0,18	1,5	18,2	25
Au ₅ Pt ₅ (8,3 wt.%, 7 nm)/TiO ₂	0,49	5,5	0	100
Au _{7,5} Pt _{7,5} (8,4 wt.%, 8 nm)/TiO ₂	0,55	7,8	0	100
Pt ₅ (0,3 wt.%, < 1 nm)/TiO ₂	-	0,2	0	100

IV. Réduction par NaBH_4 dans DMF

IV.1 Méthode de préparation

Le protocole de synthèse de la réduction des sels métalliques dans le DMF est le suivant : dans un bécher de 300 mL, 195 g de TiO_2 sont ajoutés à 200 mL de DMF et agités pendant 5 minutes à température ambiante ($\sim 22^\circ\text{C}$). Ensuite, une quantité déterminée (en mg) de poudre cristalline de $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tétrachloroaurate de sodium, 99,9 % de pureté, 49 % d'au) est ajoutée et laissée à réagir pendant 5 minutes. Après 5 minutes, 202 mg de NaBH_4 (avec $\text{NaBH}_4/\text{Au} = 10$) sont introduits dans le mélange et laissés pendant 30 minutes. La poudre de couleur violet foncé obtenue est séparée de la suspension par filtration, lavée avec 400 mL d'eau, séchée sous air à 100°C pendant 24 h et calcinée à 200°C pendant 1 h, conduisant au photocatalyseur monométallique $\text{Au}_{35}/\text{TiO}_2$ (où 35 est la teneur en or visée dans l'échantillon en % massique) (Figure 4.19).

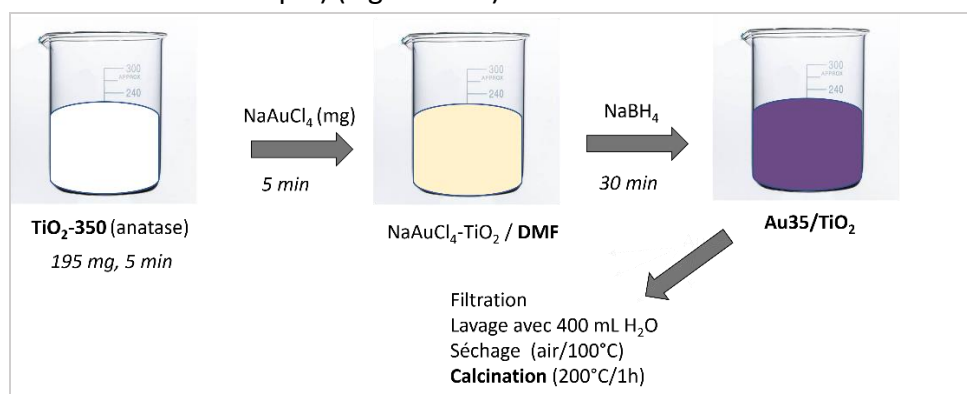


Figure 4.19 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH_4 dans DMF du catalyseur monométallique $\text{Au}_{35}/\text{TiO}_2$.

Une série de catalyseurs bimétalliques $\text{Au}(35 - x)\text{Pt}_x/\text{TiO}_2$ (avec x est la teneur en Pt visée en wt.%) est préparée de la même manière en remplaçant NaAuCl_4 par l'ajout quasi-simultané des poudres cristallines NaAuCl_4 et K_2PtCl_4 (tétrachloroplatinate de potassium, 99 % de pureté, 47 % Pt), en ajustant la masse des poudres à la charge visée et en utilisant $\text{NaBH}_4/(\text{Au} + \text{Pt}) = 10$ (Figure 4.20). Un catalyseur bimétallique $\text{Au}_{3,5}\text{Pt}_{3,5}/\text{TiO}_2$ a été préparé de la même façon en ajustant la masse des poudres aux charges d'au et de Pt visées (Figure 4.20).

CHAPITRE 4

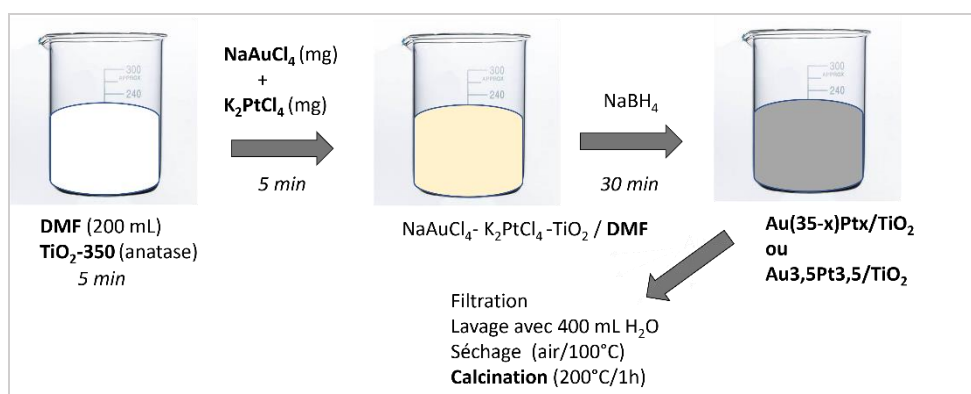


Figure 4.20 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH₄ dans DMF des catalyseurs bimétallique Au(35-x)Pt_x/TiO₂ et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.

La préparation du photocatalyseur monométallique Pt 35/TiO₂, en faisant réagir le précurseur du sel de Pt (K₂PtCl₄) seul dans les mêmes conditions de synthèse décrites ci-dessus pour NaAuCl₄ seul, n'a conduit à aucun dépôt de Pt sur TiO₂, comme le confirme l'analyse ICP-AES (Tableau 4.6).

Après plusieurs essais, nous avons finalement réussi à préparer un matériau de référence Pt/TiO₂ en utilisant le protocole suivant (Figure 4.21) : dans un bécher de 300 mL, 195 mg de TiO₂ sont ajoutés dans 200 mL de DMF et agités pendant 5 minutes à température ambiante (~ 22 °C). Ensuite, 223,4 mg de poudre cristalline de K₂PtCl₄ sont ajoutés et laissés à réagir pendant 5 minutes. Enfin, 204 mg de NaBH₄ (avec NaBH₄/Pt = 10) sont introduits et laissés pendant 30 minutes. La poudre blanche en suspension est ensuite isolée par filtration. Le filtrat est laissé à décanter pendant une nuit ; un précipité sombre apparaît. Le surnageant est prélevé. La poudre blanche est ajoutée au surnageant sous agitation et le mélange est chauffée à 140 °C pendant 3 heures. La poudre en suspension obtenue, de couleur grise, est alors séparée par filtration, lavée (eau/400 mL), séchée (air/100 °C/24 h) et calcinée sous air à 200 °C pendant 1 h, conduisant à Pt₁₅/TiO₂, où 15 est la teneur massique réelle en Pt (déterminée par ICP-AES) dans l'échantillon final obtenu.

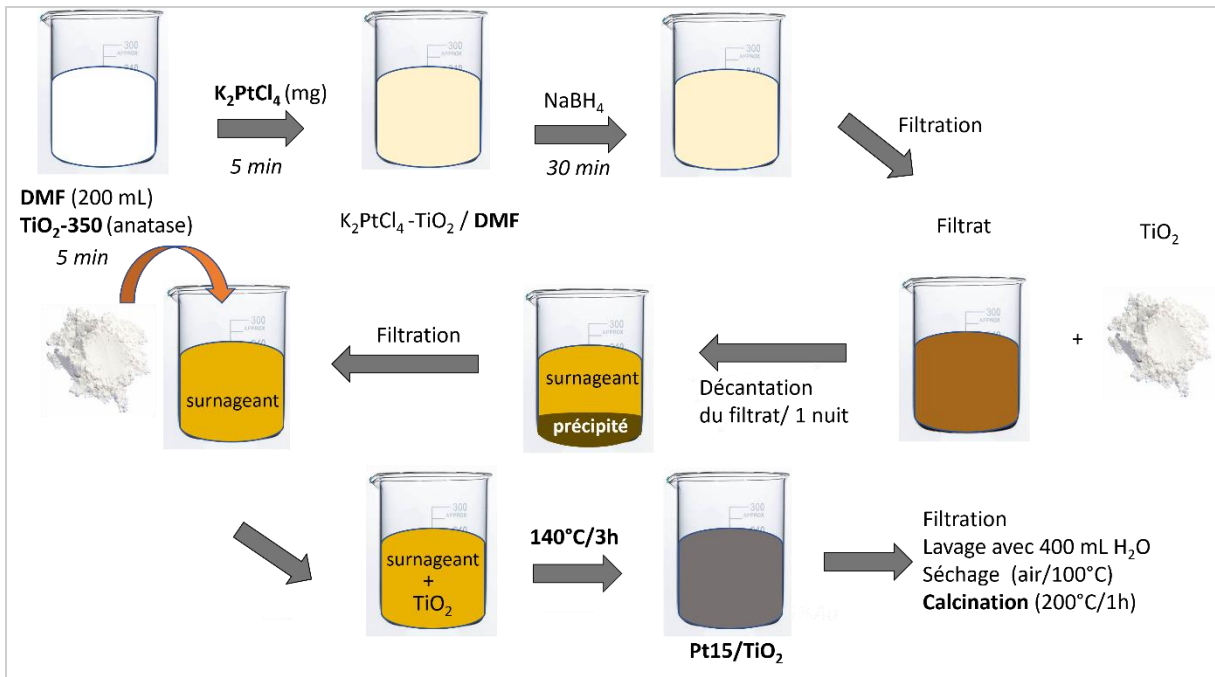


Figure 4.21 : Schéma de la synthèse par réduction par NaBH₄ dans DMF du catalyseur monométallique Pt15/TiO₂.

IV.2 Efficacité de dépôt

Sept catalyseurs ont été préparés par cette méthode : deux références monométalliques, Au35/TiO₂ et Pt15/TiO₂, et cinq catalyseurs bimétalliques, dont 4 échantillons Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (où x = teneur en Pt visée en wt.% = 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) avec un rapport Pt/(Pt+Au) visé de 0,03 ; 0,14 ; 0,50 ; 0,86 respectivement) et une même **charge métallique totale visée de 35 wt.%** ainsi qu'un échantillon Au 3,5Pt3,5/TiO₂ avec un rapport Pt/(Pt+Au) visé de 0,50 et une **charge métallique visée de 7 wt.%**.

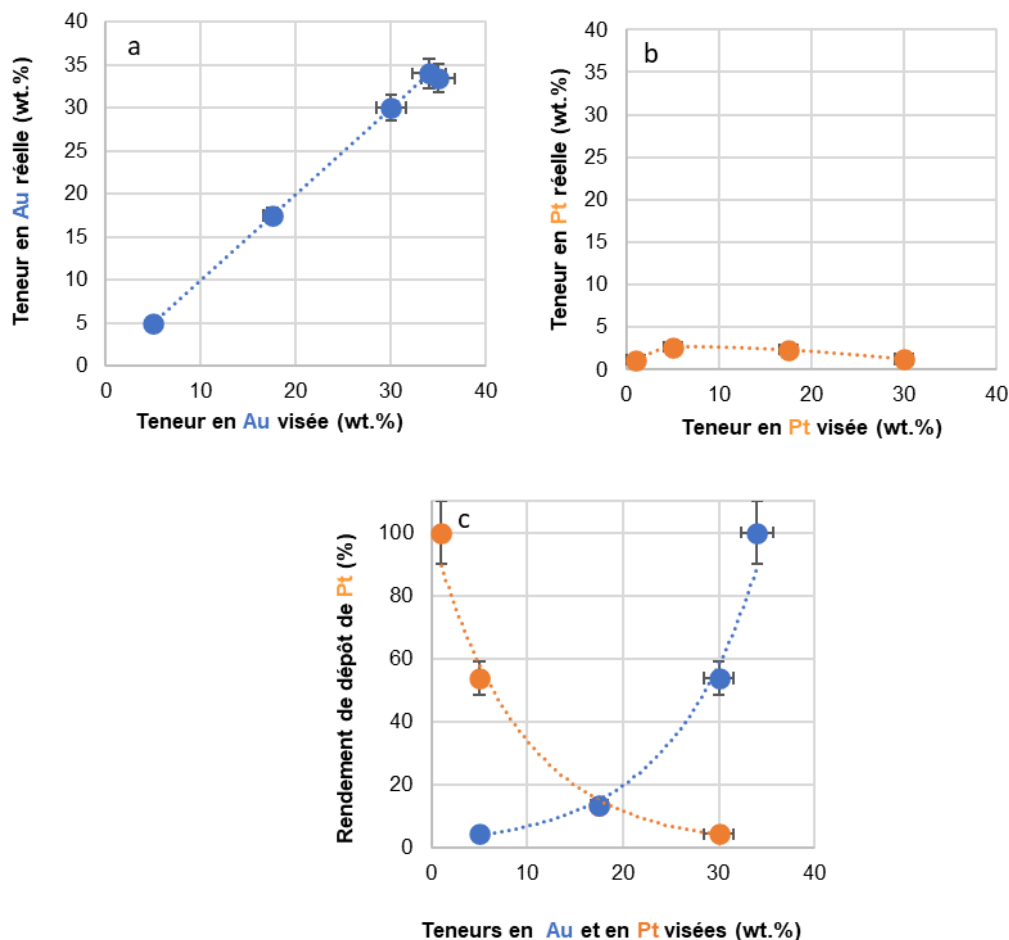


Figure 4.22 : Variation des teneurs en Au (a) et en Pt (b) réelles en fonction de leurs charges visées. Variation des rendements de dépôt d' Au et de Pt en fonction des teneurs en Au et en Pt visées dans les matériaux synthétisés (c).

Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques contenant de l'or révèlent des charges réelles en or (d'après les mesures ICP-AES) proches des charges en or visées (Tableau 4.7, Figure 4.22). Les rendements de dépôt sont proches de 100 % pour des charges visées supérieures à 5 wt.%, et d'environ 80 % pour la charge visée de 3,5 wt.%. En revanche, le Pt n'est pas efficacement déposé par cette méthode. Pour le catalyseur monométallique, aucun Pt n'est efficacement déposé sans modifier légèrement le protocole de synthèse (décrit dans la partie expérimentale IV.1). Dans les catalyseurs bimétalliques, les charges de Pt ne dépassent pas 2,7 wt.% (Tableau 4.7, Figure 4.22) et les rendements de dépôt de Pt diminuent de manière exponentielle avec l'augmentation des charges de Pt visées et la diminution de la charge en Au visée (Figure 4.22). Ceci montre que, comme pour la réduction thermique dans le DMF (paragraphe III.2), les NPs d' Au améliorent le dépôt de Pt en agissant comme des sites de nucléation pour le Pt.

Par conséquent, la charge métallique totale visée de 35 % diminue avec la diminution de la teneur en or dans les photocatalyseurs bimétalliques, de 35 % pour Au₃₄Pt₁/TiO₂ à 6,3 % pour Au₅Pt₃₀/TiO₂. La gamme des rapports Pt/(Pt+Au) (0,03 – 0,21) obtenue est plus étroite que celle visée (0,03 – 0,86) et seule la composition riche en or (Au₃₄Pt₁/TiO₂) atteint le rapport molaire Pt/(Pt+Au) visé de 0,03.

CHAPITRE 4

Il est intéressant de souligner qu'en raison des rendements de dépôts inférieures d'au et de Pt obtenus pour le photocatalyseur Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂, un rapport Pt/(Pt+Au) de 0,13 – 0,12, similaire est obtenu à la fois pour Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂, qui présentent deux charges métalliques significativement différentes (3,2 et 19,9 wt.% respectivement).

Tableau 4.7 : Rendements de dépôt d'au et de Pt, charges totales en métal ainsi que les rapports molaires Pt/(Pt+Au) des matériaux monométalliques Au₃₅/TiO₂, Pt₁₅/TiO₂ et bimétalliques Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Au et en Pt visée en wt.% = 1 ; 5 ; 17,5 ; 30), Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.

	Au			Pt			Teneur totale en métal (wt.%)	Pt/(Pt+Au) (ICP) Rapport molaire
	Réelle (wt.%)	Visée (wt.%)	Rendement de dépôt (%)	Réelle (wt.%)	Visée (wt.%)	Rendement de dépôt (%)		
Au ₃₅ /TiO ₂	33,4	35	95	0,0	0	-	33,4	0,00
Au ₃₄ Pt ₁ /TiO ₂	34	34	100	1,0	1	100	35,0	0,03
Au ₃₀ Pt ₅ /TiO ₂	30	30	100	2,7	5	54	32,7	0,08
Au _{17,5} Pt _{17,5} /TiO ₂	17,5	17,5	100	2,4	17,5	13	19,9	0,12
Au _{3,5} Pt _{3,5} /TiO ₂	2,8	3,5	80	0,4	3,5	10	3,2	0,13
Au ₅ Pt ₃₀ /TiO ₂	5	5	100	1,3	30	4	6,3	0,21
Pt ₃₅ /TiO ₂	0	0	-	15,8	35	45	15,8	-

IV.3 Taille et distribution des NPs déposées sur l'oxyde de titane

À faible grossissement, les images MEB montrent la présence de gros agglomérats métalliques (100 nm – 1 µm) sur Au₃₅/TiO₂ ; Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ (Figure 4.23). Pour les photocatalyseurs bimétalliques, la taille des agglomérats métalliques est nettement plus grande pour le matériau le plus chargé. Une quantité importante de NPs métalliques plus petites peut être observée à un grossissement plus élevé. On remarque un fort recouvrement du TiO₂ par ces petites NPs pour Au₃₅/TiO₂. Ce recouvrement apparaît également assez élevé sur Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂, mais plus faible sur Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (sur la région sélectionnée figure 4.23c), ce qui suggère que les plus gros agglomérats métalliques dominant dans ce matériau.

Les distributions de taille des NPs métalliques plus petites présentes sur les échantillons Au₃₅/TiO₂ ; Pt₁₅/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ ont été obtenues en mesurant la taille de 200 NPs sur des images MET (figure 4.25). Le photocatalyseur Au₃₅/TiO₂ présente une population majoritaire de NPs > 10 nm avec une taille moyenne de 17,6 ± 7,7 nm, alors qu'une quantité importante de très petites NPs (< 1 – 3 nm), représentant 32 % de la population comptée, est trouvée sur le photocatalyseur Pt₁₅/TiO₂. Ce dernier révèle une distribution de taille de NPs centrée sur 2 – 3 nm, avec une taille moyenne de 4,9 ± 2,9 nm. En ce qui concerne le photocatalyseur bimétallique Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂, la plupart des NPs (82%) ont des tailles comprises entre 3 et 10 nm, ce qui met en évidence le rôle critique du Pt dans le contrôle de la taille des NPs Au dans cette méthode. Ce photocatalyseur présente une distribution de taille centrée à 5 – 6 nm avec une taille moyenne de 6,9 ± 2,3 nm. Il est intéressant de signaler que **des NPs de type Janus** ont été détectées sur le matériau

CHAPITRE 4

Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (figure 4.24 d,e). Ces NPs Janus sont constituées de nanocristallites distinctes d' Au et de Pt partageant une interface ; le nanocrystal d' Au étant systématiquement plus gros que le nanocrystal de Pt. La forme oblongue de la plupart des NPs M observées sur le catalyseur bimétallique Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ suggère qu'une partie importante d'entre elles pourrait être constituée de NPs Janus.

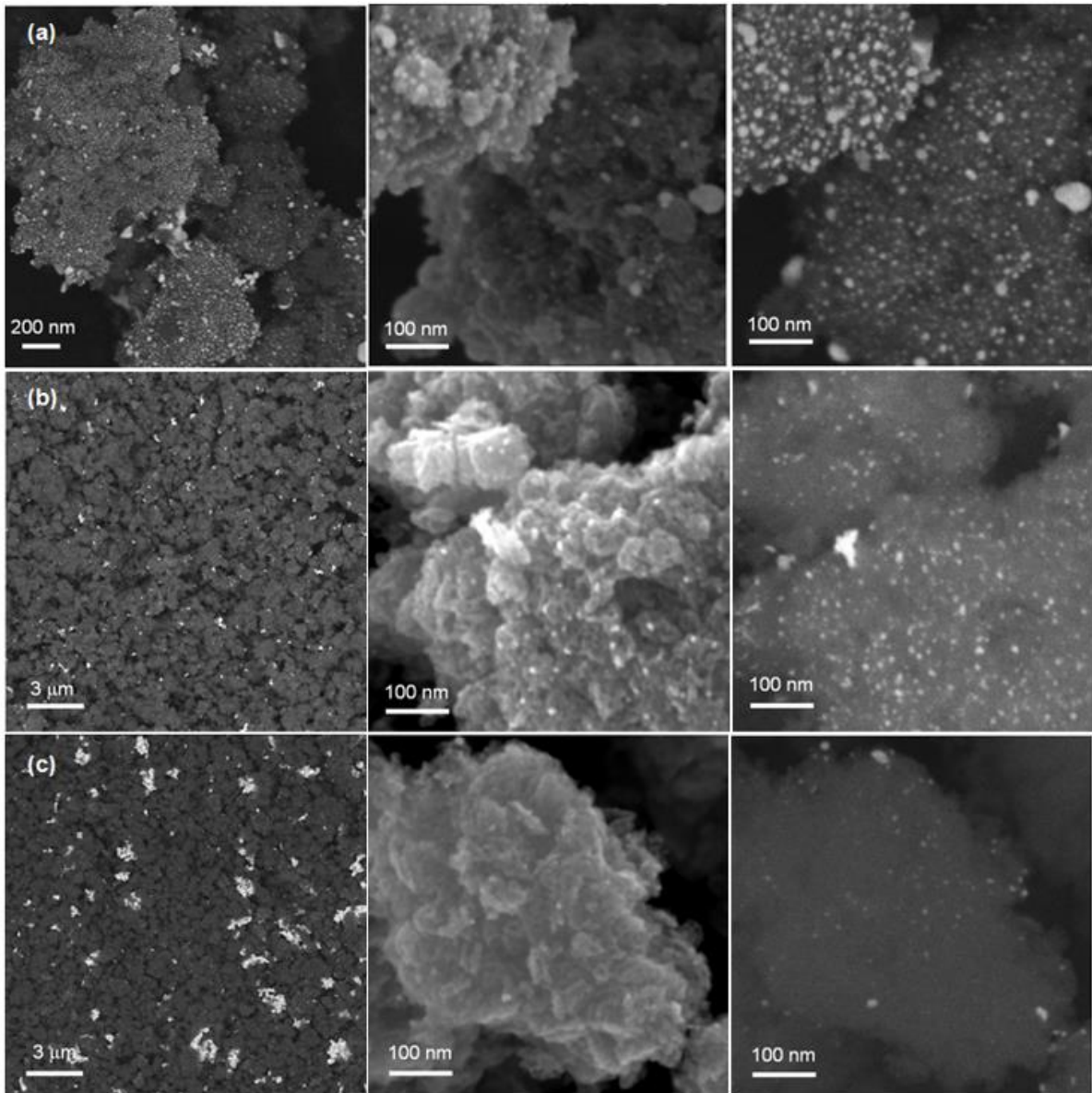


Figure 4.23 : Images MEB des matériaux Au₃₅/TiO₂ (a), Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ (b) et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (c).

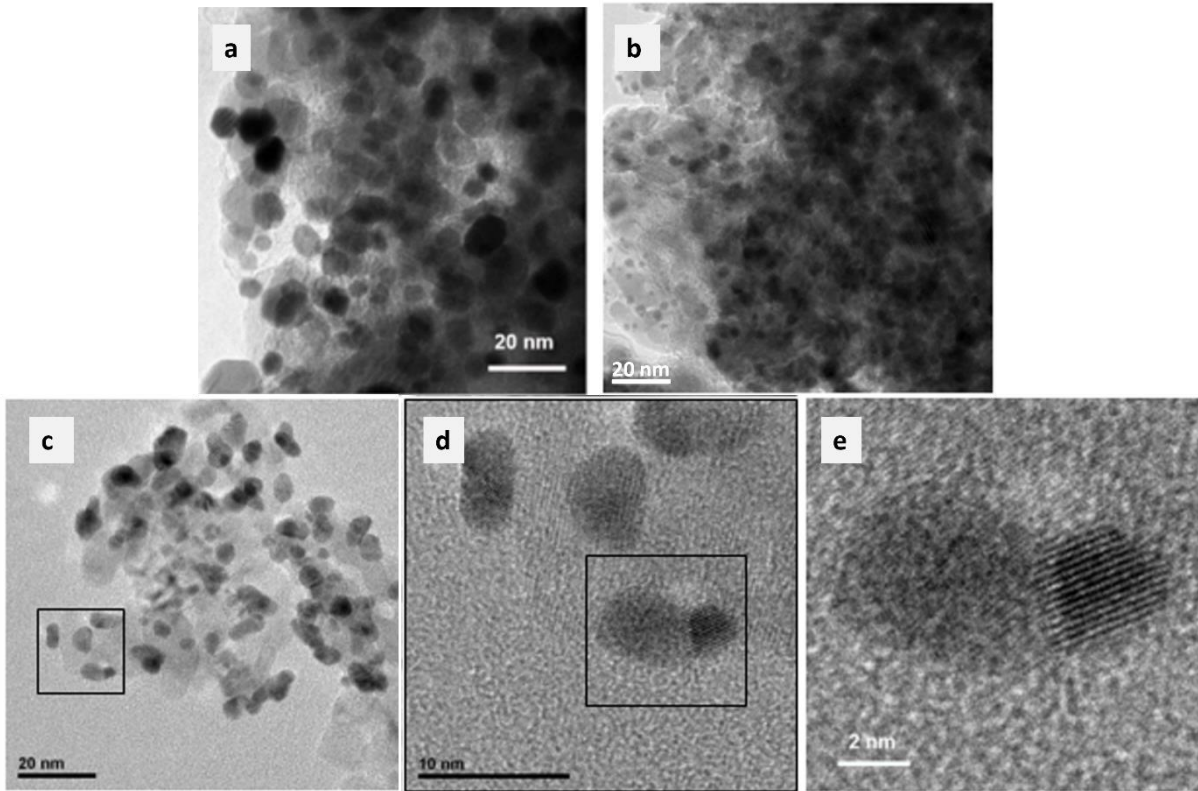


Figure 4.24 : Images TEM des matériaux Au35/TiO₂ (a), Pt15/TiO₂ (b), Au17.5Pt17.5/TiO₂ (c), zoom sur la région dans le carré noir en (c), montrant une structure Au-Pt de type Janus, c'est-à-dire la présence d'une interface Au/Pt (d, e).

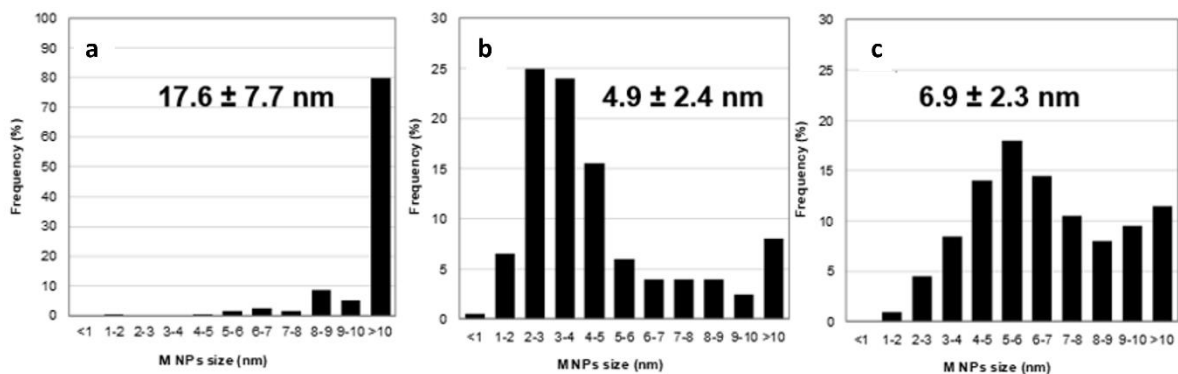


Figure 4.25 : Distributions de tailles des NPs métalliques calculées par analyse TEM des matériaux Au35/TiO₂ (a), Pt15/TiO₂ (b), Au17,5Pt17,5/TiO₂ (c).

IV.4 Propriétés de surface

Les spectres XPS de tous les photocatalyseurs montrent le doublet Ti 2p 1/2 - Ti 2p 3/2, avec le pic Ti 2p 3/2 se situant à $458,9 \pm 0,1$ eV, typique de la chimie de surface de l'oxyde de titane TiO₂ dans une phase cristallographique anatase pure (Figure 4.26a). Tous les photocatalyseurs contenant de l'or présentent également le doublet typique Au4f 5/2 – Au 4f 7/2 (Figure 4.26b). Les pics Au4f 7/2 sont positionnés entre 83,0 et 83,4 eV pour tous les catalyseurs, ce qui est caractéristique des NPs métalliques d'Or riches en électrons, en interaction avec l'oxyde de titane. En ce qui concerne les catalyseurs contenant du Pt, un signal à plusieurs composants dans la région Pt4f 5/2 – Pt 4f 7/2 (figure 4.26c), indique la

présence de platine sous différentes formes de surface métalliques et oxydées (PtO_2 ou $\text{Pt}(\text{OH})_x$)⁷. Pour les pics Pt 4f 7/2, la contribution à faible énergie de liaison, située entre 69,6 eV et 70,5 eV (sur tous les photocatalyseurs) peut être attribuée au Pt métallique riche en électrons. Les électrons peuvent être transférés du TiO_2 (lors de l'alignement des niveaux de Fermi et de la formation de la jonction de Schottky Pt/TiO_2), mais aussi de l'or^{5,6}, comme suggéré, par l'énergie de liaison plus faible observée dans les photocatalyseurs contenant de l'or par rapport au photocatalyseur monométallique $\text{Pt15}/\text{TiO}_2$.

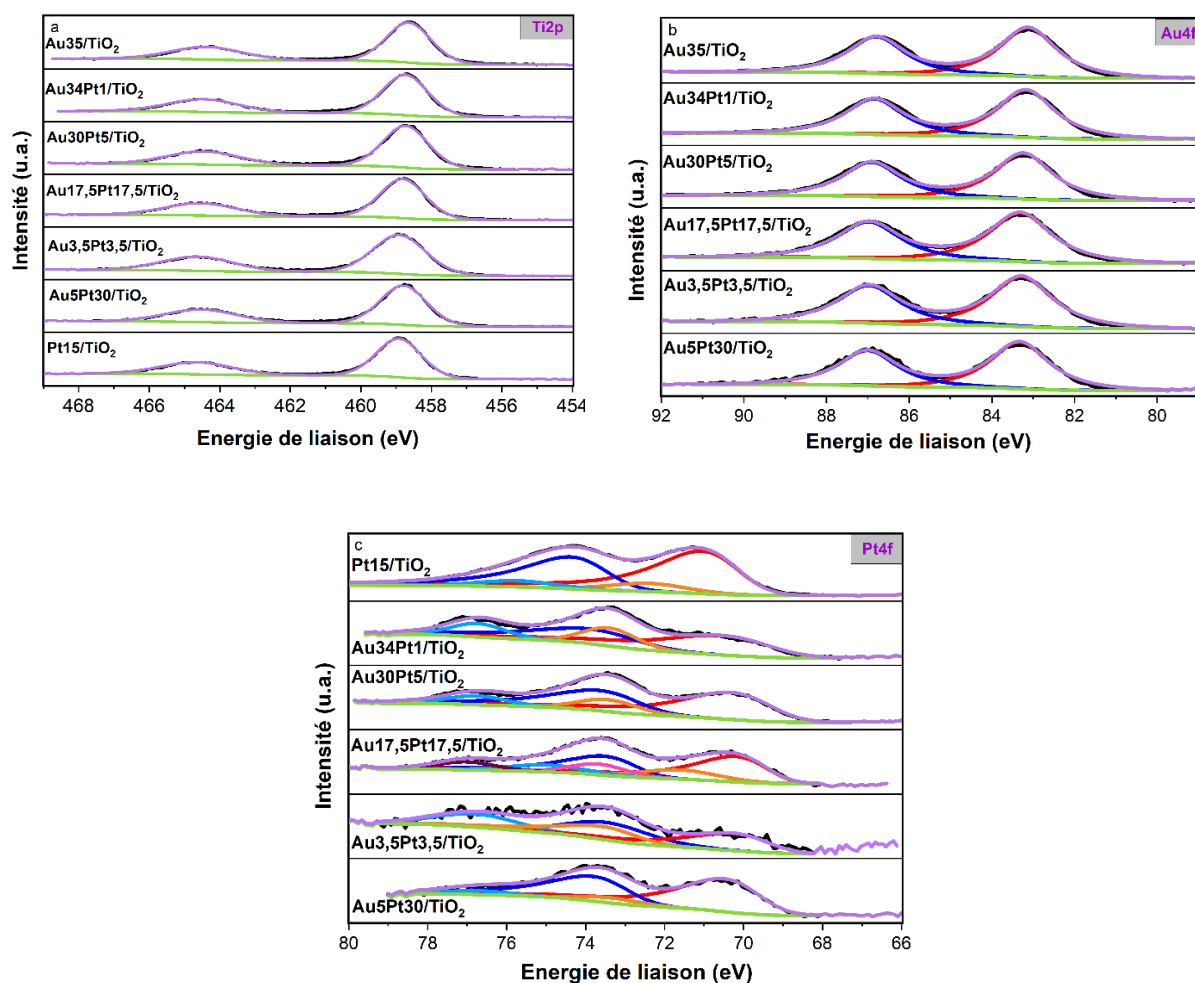


Figure 4.26 : Spectres XPS de la raie Ti2p (a), Au4f (b) et de la raie Pt4f (c) des matériaux $\text{Pt15}/\text{TiO}_2$, $\text{Au3,5Pt3,5}/\text{TiO}_2$ et $\text{Au17,5Pt17,5}/\text{TiO}_2$.

Comme pour les matériaux préparés par réduction thermique dans le DMF (partie III), l'enrichissement de surface en platine est mis en évidence en comparant les rapports de surface $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ (déterminés par XPS) et les rapports $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ dans le bulk (déterminés par ICP-AES) (Tableau 4.8). Cependant, cet enrichissement de surface en Pt est considéré comme faible car les rapports de surface $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ (dans la gamme de 0,13-0,32) sont seulement légèrement supérieurs aux rapports $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ dans le bulk (dans la gamme de 0,03-0,21). Ce faible enrichissement de surface en Pt est cohérent avec les NPs Au-Pt de type Janus observées par MET et avec le recouvrement très partiel de la surface des NPs Au par

les NPs Pt. Il est attribué à un effet de taille, c'est-à-dire à la plus grande taille des NPs Au par rapport aux NPs Pt (comme le confirme par exemple l'image MET (4.24 d,e) de l'échantillon Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂).

Tableau 4.8 : Rapports atomiques molaires (Ti/O ; Au/Ti ; Pt/Ti et Pt/(Pt+Au) de surface (déterminés par XPS) et dans le bulk (déterminés par ICP) des matériaux Au₃₅/TiO₂, Pt₁₅/TiO₂, Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.

	Surface (XPS)				ICP (bulk)		
	Ti/O	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt+Au)	Au/Ti	Pt/Ti	Pt/(Pt+Au)
Au ₃₅ /TiO ₂	0,51	1,53	0	-	0,2034	-	-
Au ₃₄ Pt ₁ /TiO ₂	0,52	1,70	0,26	0,13	0,2121	0,0063	0,03
Au ₃₀ Pt ₅ /TiO ₂	0,47	1,25	0,30	0,19	0,1808	0,0164	0,08
Au _{17,5} Pt _{17,5} /TiO ₂	0,53	0,80	0,26	0,25	0,0954	0,0122	0,12
Au _{3,5} Pt _{3,5} /TiO ₂	0,52	0,22	0,05	0,19	0,0117	0,0015	0,13
Au ₅ Pt ₃₀ /TiO ₂	0,49	0,41	0,19	0,32	0,0216	0,0057	0,21
Pt ₁₅ /TiO ₂	0,48	0,00	1,54	-	-	0,0768	-

IV.5 Propriétés optiques

Les spectres UV-Vis de tous les matériaux préparés par réduction de sels métalliques par NaBH₄ dans le DMF contiennent la bande d'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'UV (200-388 nm) et une absorption significative dans le visible attribuée à la phase métallique. Les photocatalyseurs monométalliques Au₃₅/TiO₂ et Pt₁₅/TiO₂ présentent les absorptions les plus importantes dans le visible, en cohérence avec leurs fortes charges métalliques. Les photocatalyseurs bimétalliques présentent tous des absorptions beaucoup plus faibles dans le visible. Dans certains cas (Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ ; Au₅Pt₃₀/TiO₂), la diminution de l'intensité peut s'expliquer par des charges en Au plus faibles (2,8 – 5 wt.% respectivement) et des charges en Pt encore plus faibles (0,4 – 1,3 wt.% respectivement). Cependant, la différence drastique dans les intensités de la RPSL de l'or sur Au₃₄Pt₁/TiO₂ et Au₃₅/TiO₂, qui contiennent une quantité similaire d'or (33,4 – 34 wt.%), indique une atténuation du plasmon de l'or par le platine. Il est intéressant de souligner que cette large atténuation du plasmon de Au est induite ici par seulement une très faible quantité de Pt (1 wt.% ; Pt/(Pt+Au) = 0,03). Ceci suggère que, malgré la très faible quantité de Pt, l'interaction entre l'or et le platine est suffisante pour impacter sévèrement les propriétés optiques de l'or et, notamment, son signal RPSL. Comme le montre la figure 4.27, l'atténuation de la RPSL de Au augmente avec l'augmentation du rapport Pt/(Pt+Au), entraînant une diminution supplémentaire de l'absorbance dans le visible pour Au₃₀Pt₅/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ (rapports Pt/(Pt+Au) de 0,08 et 0,12, respectivement). La RPSL des NPs Au contribue toujours au signal global d'absorption du visible, comme le prouve la bande d'absorption distincte avec un maximum à 580-600 nm observée sur Au₃₄Pt₁/TiO₂ et l'augmentation continue de l'absorption de 400 à 800 nm pour Au₃₀Pt₅/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂. Cette augmentation continue, qui n'est pas observée pour Pt₁₅/TiO₂ et qui dépasse celle observée pour Au₅Pt₅/TiO₂ (Figure 4.17, paragraphe III.5), suggère qu'une partie importante de l'or n'est pas en interaction optique avec le platine. La plus faible influence du platine sur les

propriétés optiques de l'or est en bon accord avec l'interface Au/Pt plus limitée dans les NPs de type Janus, comparée à une nanostructure core-shell, associée à la plus grande taille des NPs Au par rapport aux NPs Pt et aux rapports de surface Pt/(Pt+Au), inférieurs à ceux obtenus pour les NPs Au@Pt (core-shell).

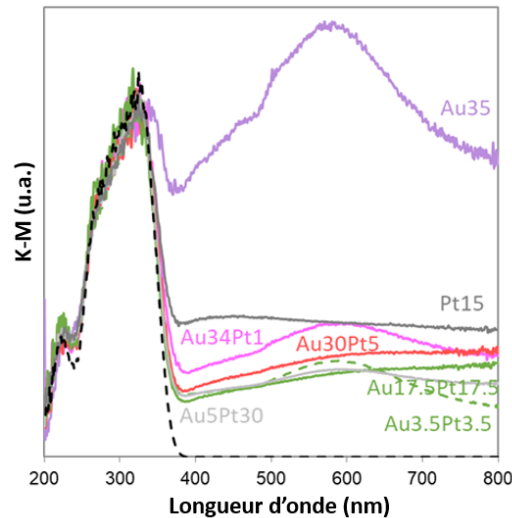


Figure 4.27 : Spectres UV-Vis des matériaux de référence monométalliques Au35/TiO₂, Pt15/TiO₂ et bimétalliques Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée en wt.% = 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.

IV.6 Propriétés photocatalytiques en photoréduction du CO₂ par l'eau induite par excitation plasmonique

La figure 4.28 montre les vitesses de production de méthane obtenues en moyenne sur les 5 heures du test lors de l'illumination des catalyseurs à la lumière visible ($\lambda > 400$ nm). Le photocatalyseur Au35/TiO₂ produit une quantité négligeable de méthane (0,1 $\mu\text{mol/h/g}$), malgré son intense absorption dans le visible. Cela met en évidence le fait qu'un absorbeur de lumière efficace n'est pas nécessairement un photocatalyseur plasmonique efficace et que l'absorption de la lumière n'implique pas nécessairement une activité catalytique induite par les plasmons. La photocatalyse induite par le plasmon repose en effet sur des porteurs de charges dits « chauds », générés dans le bulk des nanoparticules plasmoniques lors de la relaxation non-radiative de la RPSL, qui ont des durées de vie très courtes (fs). Pour qu'ils puissent intervenir dans une réaction chimique, ils doivent être stabilisés. Lorsque les NPs plasmoniques sont supportées sur des semi-conducteurs, cette stabilisation peut avoir lieu par injection dans la bande de conduction du TiO₂^{14,15}. Ce phénomène est clairement dépendant de l'interface M/SC. Il nécessite une interface entre les NPs métalliques et le support de bonne qualité. Par ailleurs, les processus photocatalytiques sont facilités en théorie dans les NPs avec un rapport surface sur volume élevé. Par conséquent, l'activité beaucoup plus faible de Au35/TiO₂ par rapport à celle obtenue précédemment par le matériau de référence Au (0,97 wt.%, 3-4 nm)/TiO₂ (0,8 $\mu\text{mol/h/g}$) (issu de la méthode d'imprégnation-réduction) peut être attribuée à la grande taille de particules observées sur

Au₃₅/TiO₂ et à la population quasi-absente de petites particules, ce qui implique un faible rapport surface sur volume, et/ou une mauvaise interface avec le support TiO₂ nanocristallin (13 nm). Le photocatalyseur monométallique Pt₁₅/TiO₂ présente une vitesse moyenne de production de CH₄ significative de 3,3 μmol/h/g, en accord avec sa taille de NPs appropriée dans la gamme de 2-10 nm. La plupart des photocatalyseurs bimétalliques révèlent des vitesses de production de méthane comprises entre celles produites par Au₃₅/TiO₂ (0,1 μmol/h/g) et par Pt₁₅/TiO₂ (3,3 μmol/h/g), sauf le photocatalyseur Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ qui présente la vitesse moyenne de production de CH₄ la plus élevée de 4,7 μmol/h/g.

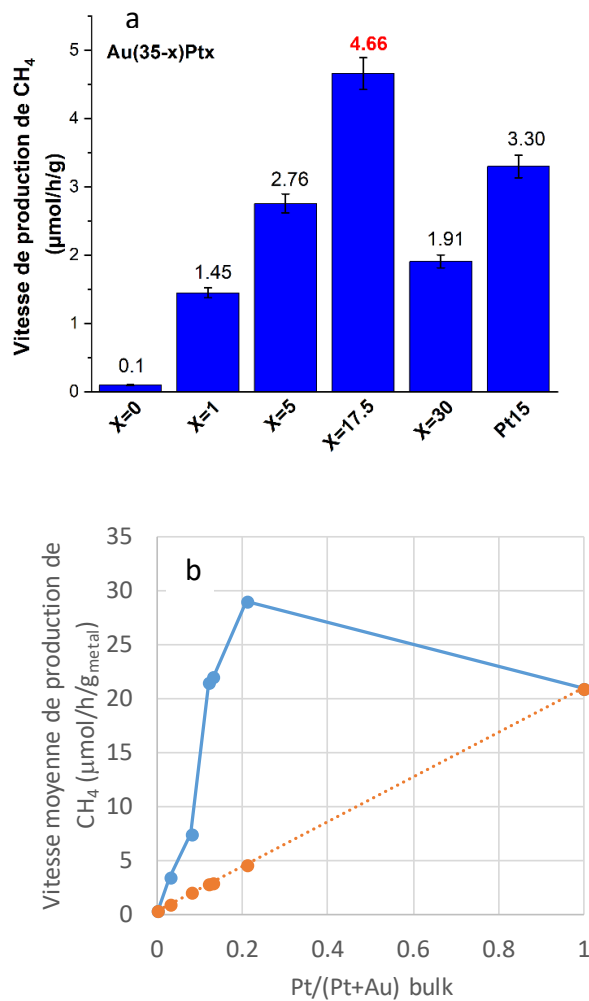


Figure 4.28 : (a) Vitesses de production de CH₄ des matériaux Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x = teneur en Pt visée = 0 ; 1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Pt₁₅/TiO₂ (15 est la teneur réelle déterminée par ICP). (b) Comparaison des vitesses moyennes obtenues par rapport aux valeurs attendues d'une combinaison linéaire des propriétés de l'or et du platine (calcul détaillé dans l'annexe 2), mettant en évidence les effets de synergie entre l'or et le platine dans ces matériaux.

L'effet de synergie moins évident entre l'or et le platine dans ces matériaux est attribué à la prédominance de la phase d'or peu active et aux faibles rapports de surface Pt/(Pt+Au) (0,13-0,32) (comme le confirme les analyses XPS figure 4.26, tableau 4.8). Néanmoins, en normalisant les vitesses de production de méthane par la quantité (très variable) de métal présente dans les matériaux, et en comparant aux vitesses attendues d'une simple

combinaison linéaire des performances catalytiques de l'or et du platine (figure 4.28b), on se rend compte que les matériaux bimétalliques issus de cette méthode de préparation présentent tous un effet de synergie dans la gamme de composition étudiée. Ceci montre que **le rôle bénéfique du platine, une petite quantité de Pt interfacée avec Au dans une configuration Janus**, est suffisante pour (1) contrôler la taille des NPs métalliques et (2) améliorer l'activité catalytique. On remarque que, normalisées par la quantité de métal, les activités de Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂ sont identiques (points à Pt/(Pt+Au) = 0.12-0.13 sur la figure 4.28 b). **Cela confirme que le processus catalytique est lié aux NPs métalliques et que l'activité catalytique est déterminée par la composition de la phase bimétallique.**

En outre, comme pour les photocatalyseurs préparés par réduction thermique dans DMF, tous les matériaux contenant une charge métallique supérieure à 6,3 wt.% sont sélectifs à 100% vis-à-vis du méthane (pas de production de H₂ détectée, tableau 4.9). Cela confirme l'hypothèse précédente que la réduction du CO₂ est favorisée, par rapport à la réaction compétitrice de réduction de l'eau, par des charges plus élevées de NPs plasmoniques qui assurent un recouvrement plus élevé de l'oxyde de titane avec les NPs métalliques. En regardant les résultats des tests photocatalytiques des différents catalyseurs préparés par la méthode de réduction thermique dans le DMF ou par la méthode de réduction par NaBH₄ dans DMF, on remarque qu'aucun catalyseur à faible charge (Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ de la réduction par NaBH₄, Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂ de la réduction thermique dans DMF) n'atteint en effet une sélectivité totale vis-à-vis du méthane dans ces matériaux riches en or (faibles teneurs nominales en platine : Pt/(Pt+Au)= 0.13-0.19). Néanmoins, même si une charge métallique de 3.2 wt.% ne permet pas d'atteindre la sélectivité totale, Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂ reste plus sélectif (97% vs. 87%) que Au_{0,8}Pt_{0,2}/TiO₂ issu de l'imprégnation-réduction (paragraphe I, charge de 0.8 wt.%), à composition similaire (Pt/(Pt+Au)= 0.19-0.22). Cela confirme l'impact bénéfique de la charge métallique sur la sélectivité en méthane dans le processus plasmonique.

Tableau 4.9 : Evolution des vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et des sélectivités vis-à-vis du CH₄ en fonction des rapports molaires Pt/(Pt+Au) (déterminés par ICP) des photocatalyseurs Au₃₅/TiO₂, Pt₁₅/TiO₂ et Au(35-x)Pt_x/TiO₂ (x=1 ; 5 ; 17,5 ; 30) et Au_{3,5}Pt_{3,5}/TiO₂.

	Pt/(Pt+Au) (molaire, ICP)	V _{CH₄} (μmol/h/g)	V _{H₂} (μmol/h/g)	Sélectivité vis-à-vis du CH ₄
Au ₃₅ /TiO ₂	-	0.1	0	100
Au ₃₄ Pt ₁ /TiO ₂	0.03	1.5	0	100
Au ₃₀ Pt ₅ /TiO ₂	0.08	2.8	0	100
Au _{17.5} Pt _{17.5} /TiO ₂	0.12	4.7	0	100
Au _{3.5} Pt _{3.5} /TiO ₂	0.13	0.7	0.1	97
Au ₅ Pt ₃₀ /TiO ₂	0.21	1.9	0	100
Pt ₁₅ /TiO ₂	-	3.3	0	100

V- Comparaison entre processus solaire et processus plasmonique (visible, $\lambda > 400$ nm)

Afin de comparer l'efficacité du processus solaire induit par le semi-conducteur (TiO_2) par rapport à celle du processus plasmonique induit par le métal, les deux échantillons $\text{Au}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{TiO}_2$ (préparé par la méthode d'imprégnation – réduction) et $\text{Au}_{17,5}\text{Pt}_{17,5}/\text{TiO}_2$ (préparé par la méthode de réduction par NaBH_4 dans le DMF) ont été sélectionnés et évalués vis-à-vis de la photoréduction du CO_2 par l'eau en phase gazeuse sous irradiation solaire et visible (figure 4.29). Ils présentent des teneurs et taille de métal, compositions bimétalliques et structures bimétalliques (alliage vs. Janus) très différentes. Il est intéressant de souligner que la production de CH_4 obtenue sous irradiation solaire est issue des contributions du TiO_2 et des NPs métalliques, alors qu'elle provient uniquement de l'activation plasmonique des NPs métalliques sous irradiation à la lumière visible.

Pour le matériau $\text{Au}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}/\text{TiO}_2$ ($3,9 \pm 1$ nm ; 0,81 wt% en métal ; $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au}) = 0,42$), on remarque que **la vitesse de production de CH_4 , sous lumière solaire**, atteint un maximum de $133 \mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$ au bout des 14 premières minutes de test, puis diminue rapidement pour se stabiliser après 7 heures de test au niveau de l'activité du catalyseur observée sous illumination visible. On en conclut que l'activité résiduelle ainsi observée provient de l'activité plasmonique des NPs métalliques Au-Pt, et que l'activité issue de l'excitation du TiO_2 par les rayonnements UV de l'illumination solaire est éphémère. Ce phénomène est attribué à la désactivation du semi-conducteur. Elle pourrait être liée au remplissage des lacunes en oxygène photogénérées dans le SC par l'oxygène issu de la photooxydation de l'eau, comme suggéré par une étude récente ¹⁶. En revanche, **la vitesse de production du méthane obtenue sous irradiation visible** demeure parfaitement stable au cours du temps, même après 24 heures du test. Ainsi, bien que la vitesse moyenne de production de CH_4 obtenue sous irradiation visible sur les 10 heures de test ($V_{\text{CH}_4} = 7,8 \mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$) soit plus faible en moyenne que celle produite sous lumière solaire ($V_{\text{CH}_4} = 30,4 \mu\text{mol}/\text{h}/\text{g}$), les NPs plasmoniques d'Au-Pt assurent **une production de CH_4 stable et continue dans le temps**. Ces mêmes observations ont été visualisées pour l'échantillon $\text{Au}_{17,5}\text{Pt}_{17,5}/\text{TiO}_2$ ($6,9 \pm 2,3$ nm ; 20,96 % en métal ; $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au}) = 0,12$) préparé par une autre méthode de synthèse de NPs métalliques (réduction par NaBH_4 dans DMF) et présentant des tailles, teneur et rapport $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Au})$ différents. On en conclut que la stabilité des productions de méthane est une caractéristique intrinsèque du processus plasmonique. Les vitesses de production de CH_4 obtenues sous irradiation solaire étant rapidement (< 9 h) similaires à celles produites sous visible, le processus plasmonique induit par les NPs métalliques apparaîtra aussi performant que le processus solaire induit par le SC, si l'on considère les performances (moyenne des vitesses de production de CH_4) sur le long terme. Il n'y aura plus que 18 % de différence de production au bout d'une semaine et moins de 5 % de différence au bout d'un mois.

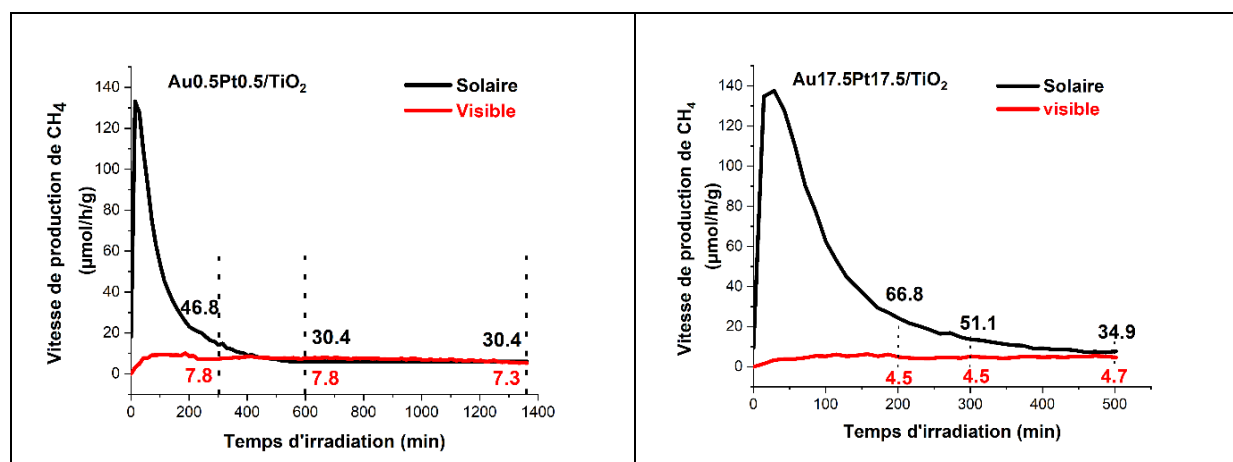


Figure 4.29 : Comparaison entre processus solaire et processus plasmonique des deux photocatalyseurs Au_{0,5}Pt_{0,5}/TiO₂ et Au_{17,5}Pt_{17,5}/TiO₂.

VI. Résumé

L'étude de catalyseurs Au-Pt/TiO₂ a permis de mettre en évidence les spécificités de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse induite par le plasmon et d'avancer dans la compréhension du mécanisme plasmonique. Cette étude a été rendue possible par le développement de trois méthodes de synthèse qui ont permis de produire des NPs supportées monométalliques (Au/TiO₂, Pt/TiO₂) et bimétalliques (Au-Pt/TiO₂) très variées. Ces méthodes ont en effet permis de couvrir des gammes de charges métalliques (< 1 – 35 %, ICP), de tailles de NPs (< 1 – 18 nm, MET), et donc de recouvrement du TiO₂ (MEB), très larges, mais également des gammes très larges de compositions, degrés d'interaction entre l'or et le platine (MEB, XPS) et de propriétés optiques (400 – 800 nm, Absorbance (métal)/ Absorbance (TiO₂) = 0,01 – 1,2, spectroscopie UV-Vis DRS). Le tableau récapitulatif ci-dessous établit une comparaison entre les tailles, les teneurs, les rapports Pt/(Pt+Au), les structures des bimétalliques Au-Pt et les performances photocatalytiques des différents matériaux obtenus par les 3 méthodes de synthèse différentes de NPs M supportées.

CHAPITRE 4

		Taille des NPs M	Charge en métal (%)	Pt/(Pt+Au) (ICP)	V CH ₄ (μmol/h/g metal)	V CH ₄ (μmol/h/g metal)	Sélectivité vis-vis du CH ₄ (%)	Structure d'alliage
Imprégnation - réduction	Au1/TiO ₂	Taille similaire des NPs M Au - Pt (3 – 4 nm)	0,97	-	0,8	82	< 100	
	Au0,95Pt0,0/TiO ₂		0,71	0,07	0,6	85	< 100	Démixtion entre l'Au et le Pt
	Au0,8Pt0,2/TiO ₂		0,82	0,22	2,4	293		
	Au0,5Pt0,5/TiO ₂		0,81	0,42	7,8	963		Solution - solide
	Au0,2Pt0,8/TiO ₂		0,81	0,82	15,2	1877	100	interface chimique, structurale Au-Pt
	Au0,05Pt0,9/TiO ₂		0,83	0,94	13,8	1663	< 100	
	Pt1/TiO ₂		0,73	-	7,1	973	< 100	
Réduction thermique dans DMF	Au5/TiO ₂	< 1	4,08	-	0	0	0	
	Au2,5Pt2,5/TiO ₂		2,34	0,18	1,5	64	< 100	
	Au5Pt5/TiO ₂	7,2	8,28	0,49	5,5	66	100	Système core-shell
	Au7,5Pt7,5/TiO ₂	8	8,4	0,55	7,8	93		
	Pt5/TiO ₂	< 1	0,3	-	0,2	67	100	
Réduction par NaBH ₄ dans DMF	Au35/TiO ₂	17,6	33,4	-	0	0	-	
	Au34Pt1/TiO ₂	n.d.	41,16	0,03	1,4	3	100	NPs Janus
	Au30Pt5/TiO ₂	n.d.	33,79	0,08	2,5	7		
	Au17,5Pt17,5/TiO ₂	6,9	20,96	0,12	4,6	21		
	Au3,5Pt3,5/TiO ₂	n.d.	3,16	0,13	0,7	22	< 100	
	Au5Pt30/TiO ₂	n.d.	7,25	0,21	2,1	29	100	
	Pt15/TiO ₂	4,9	15,8	-	3,3	21		

n.d. : non déterminé

L'évaluation photocatalytique de ces matériaux sous illumination visible (lumière blanche aux longueurs d'onde supérieures à 400 nm non absorbables par le SC TiO₂) pour la réduction de CO₂ a permis d'établir ce qui suit :

- la réaction induite par le plasmon est conditionnée par la taille des nanoparticules. Ni les clusters d'or (NP < 1 nm, Au5/TiO₂), caractérisés par une RPSL très faible, ni les larges

particules d'or (Au₃₅/TiO₂, 17 nm), caractérisés pourtant par une intense RPSL, ne conduisent à une activité plasmonique.

- une activité plasmonique est obtenue pour des tailles moyennes de NPs entre 3 et 9 nm, et, pour les clusters, en introduisant du platine dans l'échantillon (Pt₅/TiO₂, Au_{2,5}Pt_{2,5}/TiO₂)
- le platine est caractérisé par des performances catalytiques induites par le plasmon supérieures à celles de l'or, sous illumination visible ($\lambda > 400$ nm)
- l'activité dépend de la taille des NPs : elle augmente quand la taille des NPs diminue, au-delà de l'augmentation de la surface métallique (voir Au_{0.5}Pt_{0.5}/TiO₂ vs. Au₅Pt₅/TiO₂)
- Pour les composés bimétalliques, l'activité dépend de la composition : elle augmente avec l'augmentation du rapport Pt/(Pt+Au), ce qui est attribué notamment aux meilleures performances du platine par rapport à l'or
- la sélectivité est contrôlée par la teneur en métal, c'est-à-dire la charge métallique des matériaux : elle augmente avec la teneur en métal. La sélectivité totale en méthane est atteinte sur tous les matériaux chargés à plus de 6.3 wt.% en métal (voir séries Au_(35-x)Pt_x/TiO₂ et Au_xPt_y/TiO₂, x=y=5 ; 7,5).
- Pour les matériaux bimétalliques peu chargés (< 1 wt.%, série imprégnation-réduction), la sélectivité dépend de la composition : elle augmente avec l'augmentation du rapport Pt/(Pt+Au)
- une synergie est observée pour les performances catalytiques de la plupart des matériaux bimétalliques synthétisés : elle est attribuée à l'existence d'une interface chimique Au-Pt, c'est-à-dire à la présence d'alliages
- les structures core-shell sont plus efficaces que les structures Janus
- les catalyseurs bimétalliques semblent fonctionner comme des systèmes réacteur – antenne. Le mécanisme réactionnel proposé pour les 3 structures d'alliage est le suivant : sous illumination visible ($\lambda > 400$ nm), les NPs métalliques absorbent l'énergie des photons. Des charges sont photogénérées et transférées au Pt où la réaction catalytique a lieu. Le platine agit comme un puit à électrons, concentrant tous les électrons du système via le phénomène de chemical interface damping.
- le processus plasmonique, contrairement au processus de photocatalyse par le SC (processus solaire), génère des productions de méthane remarquablement stables dans le temps. De fait, la production continue de méthane induite par le plasmon est réellement un procédé de photosynthèse artificielle.
- Parmi tous les matériaux synthétisés, le photocatalyseur **Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂** issu de la méthode d'imprégnation – réduction est le plus performant. Un effet de synergie remarquable entre l'or et le Pt est observé et une sélectivité totale de 100 % pour le méthane est atteinte, même avec une charge en métal < 1%. Ces meilleures performances

CHAPITRE 4

photocatalytiques sont attribuées à une combinaison optimale de petites tailles de NPs métalliques (3 – 4 nm), composition (Pt/(Pt+Au) = 0.82) et, à une structure d'alliage (dont des nanoalliages à structure homogène de type solution solide), ce qui conduit à **la meilleure efficacité métallique observée pendant la thèse (1877 $\mu\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{h}/\text{g}_{\text{m\u00e9tal}}$), soit un turnover de 1.2 h^{-1}** (annexe A.II).

Références

- (1) Bardey, S. PhD Thesis, Photocatalyse appliquée aux carburants solaires, Université de Strasbourg, 2020.
- (2) Satoh, N.; Nakashima, T.; Yamamoto, K. Metastability of Anatase: Size Dependent and Irreversible Anatase-Rutile Phase Transition in Atomic-Level Precise Titania. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (1), 1959. <https://doi.org/10.1038/srep01959>.
- (3) Lignier, P.; Comotti, M.; Schüth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. Effect of the Titania Morphology on the Au/TiO₂-Catalyzed Aerobic Epoxidation of Stilbene. *Catal. Today* **2009**, *141* (3), 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.032>.
- (4) Sexton, B. A.; Hughes, A. E.; Foger, K. XPS Investigation of Strong Metal-Support Interactions on Group IIIa–Va Oxides. *J. Catal.* **1982**, *77* (1), 85–93. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90149-X).
- (5) Engelbrekt, C.; Crampton, K. T.; Fishman, D. A.; Law, M.; Apkarian, V. A. Efficient Plasmon-Mediated Energy Funneling to the Surface of Au@Pt Core–Shell Nanocrystals. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 5061–5074. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01653>.
- (6) Kim, C.-E.; Lim, D.-H.; Jang, J. H.; Kim, H. J.; Yoon, S. P.; Han, J.; Nam, S. W.; Hong, S.-A.; Soon, A.; Ham, H. C. Effect of Gold Subsurface Layer on the Surface Activity and Segregation in Pt/Au/Pt₃M (Where M = 3d Transition Metals) Alloy Catalyst from First-Principles. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (3), 034707. <https://doi.org/10.1063/1.4905919>.
- (7) Vovk, E. I.; Kalinkin, A. V.; Smirnov, M. Yu.; Klembovskii, I. O.; Bukhtiyarov, V. I. XPS Study of Stability and Reactivity of Oxidized Pt Nanoparticles Supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (32), 17297–17304. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04569>.
- (8) Manchon, D.; Lermé, J.; Zhang, T.; Mosset, A.; Jamois, C.; Bonnet, C.; Rye, J.-M.; Belarouci, A.; Broyer, M.; Pellarin, M.; Cottancin, E. Plasmonic Coupling with Most of the Transition Metals: A New Family of Broad Band and near Infrared Nanoantennas. *Nanoscale* **2014**, *7* (3), 1181–1192. <https://doi.org/10.1039/C4NR05383D>.
- (9) Cueto, M.; Piedrahita, M.; Caro, C.; Martínez-Haya, B.; Sanz, M.; Oujja, M.; Castillejo, M. Platinum Nanoparticles as Photoactive Substrates for Mass Spectrometry and Spectroscopy Sensors. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (21), 11432–11439. <https://doi.org/10.1021/jp500190m>.
- (10) Danielis, N.; Vega, L.; Fronzoni, G.; Stener, M.; Bruix, A.; Neyman, K. M. AgPd, AuPd, and AuPt Nanoalloys with Ag- or Au-Rich Compositions: Modeling Chemical Ordering and Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (31), 17372–17384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04222>.
- (11) Joplin, A.; Hosseini Jebeli, S. A.; Sung, E.; Diemler, N.; Straney, P. J.; Yorulmaz, M.; Chang, W.-S.; Millstone, J. E.; Link, S. Correlated Absorption and Scattering Spectroscopy of Individual Platinum-Decorated Gold Nanorods Reveals Strong Excitation Enhancement in the Nonplasmonic Metal. *ACS Nano* **2017**, *11* (12), 12346–12357. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06239>.
- (12) *Structural Control over Bimetallic Core–Shell Nanorods for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* | *ACS Omega*. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.0c06321> (accessed 2023-03-22).
- (13) Swearer, D. F.; Zhao, H.; Zhou, L.; Zhang, C.; Robotjazi, H.; Martirez, J. M. P.; Krauter, C. M.; Yazdi, S.; McClain, M. J.; Ringe, E.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Heterometallic Antenna–reactor Complexes for Photocatalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113* (32), 8916–8920. <https://doi.org/10.1073/pnas.1609769113>.
- (14) Christopher, P.; Moskovits, M. Hot Charge Carrier Transmission from Plasmonic Nanostructures. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2017**, *68* (1), 379–398. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-044948>.
- (15) Du, L.; Furube, A.; Yamamoto, K.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold–TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on

CHAPITRE 4

TiO₂ Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (16), 6454–6462.
<https://doi.org/10.1021/jp810576s>.

- (16) Glass, D.; Quesada-Cabrera, R.; Bardey, S.; Promdet, P.; Sapienza, R.; Keller, V.; Maier, S. A.; Caps, V.; Parkin, I. P.; Cortés, E. Probing the Role of Atomic Defects in Photocatalytic Systems through Photoinduced Enhanced Raman Scattering. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (12), 4273–4281.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01772>.

Chapitre 5

Développement de nanocomposites à base de nitrures de bore (BN) pour la réduction photocatalytique du CO₂ sous irradiation solaire artificielle

CHAPITRE 5

Liste de figures

<u>Figure 5.1 : Représentation schématique de feuillets h-BN 2D formant un matériau graphitique h-BN 3D à faible surface spécifique ; BNNSs composés de moins de 10 couches (L = Layers) de h-BN et présentant une surface spécifique élevée; t-BN composé de couches de h-BN sans ordre d'empilement et avec la présence d'une grande quantité de pores¹.....</u>	208
<u>Figure 5.2 : Méthode "Hard template" pour produire du BN mésoporeux à partir de zéolithe²².....</u>	214
<u>Figure 5.3 : Structure de bandes du BN poreux et potentiels redox d'H₂O et CO₂³⁵.....</u>	217
<u>Figure 5.4: Schéma représentatif de la méthode de préparation des BN-C-x.....</u>	224
<u>Figure 5.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des BN et BN-C-x.....</u>	224
<u>Figure 5.6 : Spectres d'absorption UV-Vis des BN et BN-C-x (a). Courbes de tauc (b).....</u>	226
<u>Figure 5.7 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution poreuse des échantillons BN et BN-C-x (b).....</u>	227
<u>Figure 5.8 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ du BN avant et après exposition à l'eau.....</u>	228
<u>Figure 5.9 : Analyse thermogravimétrique des échantillons BN et BN-C-x, réalisée sous flux d'air (25 mL.min⁻¹) avec une rampe de montée en température de 15 °C/min.....</u>	229
<u>Figure 5.10 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x.....</u>	232
<u>Figure 5.11 : Vitesses moyennes de production de CH₄, H₂ et CO (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière visible, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.....</u>	233
<u>Figure 5.12 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des hétérojonctions BN/CN-B (x,y).....</u>	234
<u>Figure 5.13 : Analyses thermogravimétriques des différents composites BN/CN-B, réalisées sous flux d'air (25 mL.min⁻¹) avec rampe de montée en température de 15 °C/min.....</u>	235
<u>Figure 5.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites BN/CN-B.....</u>	236
<u>Figure 5.15 : Spectres d'absorption UV-Vis des composites BN/CN-B.....</u>	237
<u>Figure 5.16 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution poreuse (b) des nanocomposites BN/CN-B.....</u>	239
<u>Figure 5.17 : Spectres d'absorption UV-Vis des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B.....</u>	241
<u>Figure 5.18 : Vitesses de production de H₂ (a) et de CH₄ (b) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (rapport molaire CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ (0,3 mL min⁻¹).....</u>	241
<u>Figure 5.19 : Schéma représentatif des méthodes de synthèse développées pour l'élaboration des nanocomposites BN/TiO₂ UV100.....</u>	244
<u>Figure 5.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites BN/TiO₂.....</u>	245
<u>Figure 5.21 : Spectres d'absorption UV-Vis des composites BN/TiO₂.....</u>	246
<u>Figure 5.22 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distributions poreuses (b) des hétérojonctions BN/TiO₂.....</u>	246
<u>Figure 5.23 : Spectres d'absorption UV-Vis des nanocomposites Au-Pt/BN/TiO₂.....</u>	249
<u>Figure 5.24 : Vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et sélectivités électroniques (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O=96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.....</u>	250

CHAPITRE 5

Introduction

Après avoir mis au point des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopés (chapitre 2), des hétérojonctions CN/TiO₂ (chapitre 3), et après avoir optimisé la phase bimétallique Au-Pt déposée (chapitre 4), ce chapitre est axé sur le développement plus prospectif de photocatalyseurs à base de nitrure de bore (BN). Après une recherche bibliographique visant à établir l'état de l'art dans le domaine, ce chapitre présentera les travaux de thèse relatifs à l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des propriétés photocatalytiques de nanocomposites à base de BN suivants :

Systèmes binaires Au-Pt/BN-C (dopé au carbone)

Systèmes ternaires Au-Pt/BN/CN-B et Au-Pt/BN/TiO₂ UV 100

(1) La première approche consiste à optimiser le dopage du BN au carbone (BN-C) dont l'objectif principal est de permettre l'absorption d'une partie des photons du visible.

(2) La seconde approche consiste à créer des hétérojonctions entre le BN et un autre semi-conducteur, soit le nitrure de carbone graphitique dopé au B (CN-B) (déjà étudié en détail dans le chapitre 2), soit le photocatalyseur commercial TiO₂ UV 100.

I. Etat de l'art

I.1 Principales méthodes de synthèse du nitrure de bore

La synthèse du BN à grande surface spécifique est essentielle pour assurer une bonne adsorption du CO₂ et envisager la photoréduction du CO₂ en méthane par l'eau en phase gazeuse. Il existe deux voies principales pour obtenir un nitrure de bore de grande surface spécifique. La première consiste à synthétiser un matériau présentant un rapport surface/volume élevé (par exemple des nanofeuillets ou des nanotubes de BN). La deuxième consiste à synthétiser un matériau contenant une grande quantité de pores (BN poreux) (Figure 5.1). Cependant, le BN poreux est un matériau amorphe, présentant une structure turbostratique désordonnée. Il contient des défauts d'empilement et des lacunes qui génèrent les micro- et les mésopores au sein de la structure du BN.

Dans ce manuscrit, nous présentons les principales méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nitrures de bore de grande surface spécifique (à l'exception des méthodes utilisées pour synthétiser des nanotubes de BN). Ces méthodes peuvent être classées en approches "Top-down" et "Bottom-up". Les méthodes "Top-down" impliquent l'exfoliation des nitrures de bore cristallins h-BN afin d'augmenter leur surface spécifique, conduisant souvent à des nanofeuillets de h-BN (BNNs). Les méthodes "Bottom-up" impliquent plutôt la synthèse du BN poreux ou des BNNs à partir de précurseurs de bore et d'azote. Selon les conditions de synthèse, une variété de structures de BN peut être obtenue en utilisant les méthodes "Bottom-up": h-BN entièrement cristallin, BNNs, film de BN (généralement via CVD), BN de structure turbostratique et BN amorphe¹.

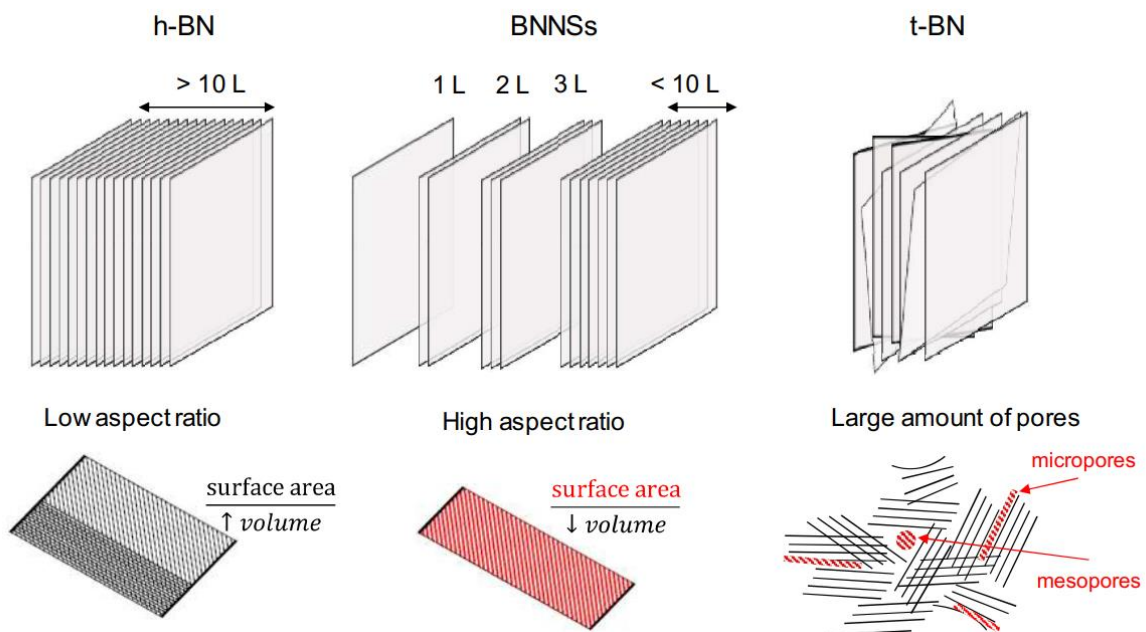


Figure 5.1 : Représentation schématique de feuillets h-BN 2D formant un matériau graphitique h-BN 3D à faible surface spécifique ; BNNs composés de moins de 10 couches (L = Layers) de h-BN et présentant une surface spécifique élevée; t-BN composé de couches de h-BN sans ordre d'empilement et avec la présence d'une grande quantité de pores¹.

I.1.1 Approches Top-down

I.1.1.1 Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique consiste à générer des forces de cisaillement permettant de rompre les interactions faibles de type Van Der Waals entre les couches atomiques du nitrure de bore. Le clivage mécanique par la méthode "Scotch tape" était la première méthode de production de graphène. Il a été prouvé qu'elle a également bien fonctionné sur d'autres matériaux ayant une structure lamellaire comme le h-BN. La méthode "Scotch tape" consiste à utiliser un ruban adhésif pour décoller les couches atomiques du h-BN. Les nanofeuillets BNNSs résultant présentent une bonne cristallinité et sont composés d'un maximum de 10 couches. Cependant, le rendement de cette méthode est extrêmement faible ². Une autre méthode appelée "Ball-milling" a été développée, permettant de produire des BNNSs par exfoliation mécanique du h-BN.

I.1.1.2 Ball-milling

La méthode "Ball-milling" est une méthode d'exfoliation mécanique permettant la formation de nanofeuillets de h-BN. Cette méthode produit des forces de cisaillement qui provoquent l'exfoliation du h-BN mais a également tendance à perturber la structure cristalline du h-BN en introduisant un grand nombre de défauts à la surface des BNNSs formées. Afin de surmonter ces limitations, une nouvelle méthode évolutive a été proposée pour exfolier le h-BN en utilisant un fraisage à faible énergie assisté par un solvant lubrifiant. En 2011, Li et *al.* ont synthétisé des nanofeuillets de nitrure de bore avec un rendement élevé par broyage mécanique du h-BN dans du benzoate de benzyle. Après centrifugation, les nanofeuillets récoltés présentent des diamètres de centaines de nanomètres et des épaisseurs faibles de quelques nanomètres. Ils sont constitués de moins de dix couches, et sont caractérisés par une structure hautement cristalline et peu endommagée dans le plan, suite à l'introduction d'une très petite quantité de défauts ponctuels ou d'impuretés lors du fraisage. Ces meilleurs résultats obtenus sont dus à l'utilisation du benzoate de benzyle qui possède une viscosité élevée ainsi qu'une tension superficielle similaire à celle du h-BN, ce qui empêche les feuillets du BN nouvellement décollés de s'agglomérer, améliorant ainsi le degré d'exfoliation ³.

La méthode Ball milling peut également être combinée avec des méthodes d'exfoliation chimique. Par exemple Lee et *al.* ont synthétisé des nanoplaquettes de nitrure de bore à fonctions hydroxyle ((BNNP-OH), hautement solubles dans divers solvants en utilisant le NaOH pour l'exfoliation ⁴. Dans l'ensemble, la technique Ball-milling est une méthode assez simple mais la surface spécifique des matériaux non poreux obtenus reste relativement faible.

I.1.1.3 Exfoliation gazeuse

En 2016, Zhu et *al.* ont proposé une nouvelle méthode d'exfoliation gazeuse permettant la production de nanofeuillets ultraminces de nitrure de bore (composés de 1 à 5 couches atomiques) avec un rendement élevé. Cette technique consiste à chauffer le h-BN commercial à 800°C sous air, puis à l'immerger dans de l'azote liquide jusqu'à ce qu'il se gazéifie complètement⁵. Elle combine deux phénomènes :

- L'expansion thermique du h-BN qui contribue à l'affaiblissement des forces de Van der Waals entre les couches atomiques.
- La gazéification de l'azote liquide qui permet la pénétration des molécules d'azote entre les couches du h-BN contribuant ainsi à son exfoliation.

Bien que cette méthode offre de meilleurs rendements, les surfaces spécifiques des nanofeuillets du BN obtenus restent relativement faibles.

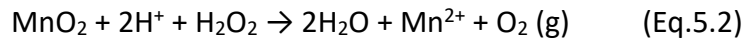
I.1.1.4 Exfoliation thermique

Les techniques de sonication à base de solvants ne sont capables de générer que du h-BN partiellement exfolié, en faibles concentrations. Ainsi l'exfoliation du h-BN à grande échelle reste un défi majeur.

Dans ce contexte, Cui et *al.*⁶ ont synthétisé pour la première fois des nanofeuillets BNNSs hydroxylés, à forte concentration. Ils ont chauffés le h-BN sous air à une température de 1000 °C, ce qui a entraîné l'incorporation d'oxygène dans le réseau du h-BN. Après traitement thermique, le h-BN a été dispersé dans l'eau, ce qui a abouti à son hydrolyse et à son exfoliation. Des nanofeuillets BNNSs ont formé une suspension dans l'eau, avec un rendement de 65% d'environ. Ils présentent des dimensions latérales de l'ordre de la centaine de nanomètres et contiennent de l'oxygène, d'où leur nom BNO. Yu et *al.*⁷ ont rapporté une méthode d'exfoliation similaire à grande échelle. Le BNO ainsi formé a été dispersé dans une résine époxy (EP) modifiée avec du (3-isocyanatopropyl) – triéthoxysilane. Ensuite, le BNO a été lié à la résine par une forte interaction interfaciale entre les groupements hydroxyles actifs à la surface du BNO et les groupements silanes de la résine époxy au cours d'un procédé sol-gel, ce qui favorise l'exfoliation du BNO. Le BNO améliore considérablement la stabilité thermique, la résistance à l'oxydation à haute température et permet aussi l'ignifugation et la suppression de la fumée des nanocomposites de la résine époxy. Bien que cette méthode produise des BNNSs à grande échelle, l'incorporation de l'oxygène dans la structure du h-BN augmente l'hydrophilie du matériau, ce qui est préjudiciable pour certaines applications.

I.1.1.5 Exfoliation dans les acides et les hydroxydes fondus sans sonication

Du et *al.*⁸ ont rapporté une simple méthode d'exfoliation chimique dans l'acide pour obtenir des BNNSs de grande taille à partir du nitrure de bore commercial. Dans cette méthode, ils ont utilisé l'acide sulfurique, le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène, afin de permettre une bonne exfoliation du BN. Le mécanisme d'exfoliation proposé est décrit comme suit :



Ils ont mis en évidence le rôle des ions hydrogène et des nanoparticules de MnO_2 qui s'intercalent successivement entre les couches du nitrure de bore, permettant ainsi son exfoliation (Eq.5.2). De plus, l'oxygène gazeux libéré pendant ce processus accélère l'expansion des couches du h-BN permettant ainsi une exfoliation complète en BNNSs. Cette méthode donne lieu à des BNNSs de grande pureté, bien cristallins et formés de 2 à 3 couches, avec un rendement de 65%. Ce mode d'exfoliation nécessite ensuite un lavage des BNNSs obtenus pour éliminer les résidus d'acide. De plus, il est peu respectueux de l'environnement en raison des produits chimiques utilisés.

Li et *al.* ont utilisé des hydroxydes fondus tels que le NaOH et le KOH pour exfolier le h-BN à basse température. Ils ont obtenu des nanofeuillets de h-BN parfaitement cristallins, composés de 1 à 10 couches. De plus, ces nanostructures préparées avec un rendement élevé ont une utilisation importante dans le stockage d'hydrogène ⁹.

1.1.1.6 Exfoliation par fonctionnalisation chimique

La technique d'exfoliation par fonctionnalisation chimique peut être réalisée en deux étapes. La première consiste à disperser du h-BN dans une solution contenant des molécules organiques tout en appliquant une sonication ; dans ce cas, des interactions auront lieu entre la surface du h-BN et la molécule organique. La deuxième étape consiste en l'évaporation du solvant, puis les BNNSs fonctionnalisés peuvent être redispersés et exfoliés dans différents solvants appropriés.

Han et *al.* ont rapporté la préparation de nanofeuillets de nitrure de bore par une voie chimique. Ils ont exfolié du h-BN monocristallin en BNNSs par sonication dans une solution d'un polymère conjugué poly(phénylène vinylène) dans le dichloroéthane ¹⁰.

Lin et *al.* ont utilisé des molécules amines lipophiles et hydrophiles pour fonctionnaliser le h-BN. La fonctionnalisation a eu lieu par interactions acido-basiques entre les atomes de bore déficients en électrons du h-BN et les groupements amines des molécules fonctionnelles, ce qui a induit une exfoliation du h-BN en des nanofeuillets monocouches et multicouches solubles dans des solvants organiques et / ou dans l'eau ¹¹.

1.1.1.7 Exfoliation liquide par sonication

L'exfoliation liquide consiste à disperser du h-BN dans un solvant polaire et à soumettre le mélange à une sonication. La sonication permet ainsi une exfoliation du h-BN en générant des forces de cisaillement et des interactions entre le solvant et le h-BN, ce qui diminue les forces de Van der Waals entre les couches. Plusieurs études ont été rapportées sur l'exfoliation du h-BN par sonication dans différents solvants. Zhi et *al.* ont fabriqué des BNNSs avec un rendement élevé en utilisant une technique de sonication vigoureuse. Ils ont dispersé du h-BN dans un solvant polaire fort, le N,N-diméthylformamide (DMF). Les fortes interactions entre les molécules polaires du DMF et la surface du BN ont facilité son exfoliation ¹². Zhou et *al.* ont dispersé un nitrure de bore dans divers mélanges de solvants

en se basant sur la théorie de Hansen. Une suspension très stable du BN exfolié a été obtenue dans un mélange éthanol/eau (55 : 45 v/v) ¹³. Coleman et *al.* ont étudié la dispersion du BN dans un certain nombre de solvants ayant des tensions de surfaces variables. En se basant sur la solubilité de Hansen, ils ont montré que les solvants présentant une tension superficielle proche de 40 mJ/m², comme le N-méthylpyrrolidon (NMP) et l'isopropanol (IPA), sont les plus efficaces car ils minimisent l'énergie d'exfoliation ¹⁴. Lin et *al.* ont démontré que l'eau est efficace pour exfolier le nitrure de bore et former des dispersions aqueuses de nanofeuillets de h-BN. L'exfoliation a été causée non seulement par l'effet de polarité de l'eau mais également par l'hydrolyse assistée par sonication. Cependant, les BNNSs ont été obtenus avec des concentrations relativement faibles (0,05 – 0,1 mg/mL) ¹⁵.

Afin d'améliorer les rendements d'exfoliation, Morishita et *al.* ont utilisé des liquides ioniques tels que le [bmim] [hexafluorophosphate (PF₆)] pour exfolier le BN. Par adsorption physique des liquides ioniques à la surface des BN sous une faible sonication, des BNNSs hautement solubles ont été obtenus avec une concentration de 1,9 mg/mL avec un rendement élevé, jusqu'à près de 50% ¹⁶. Cependant l'utilisation de liquides ioniques reste assez toxique pour l'environnement. Wang et *al.* ont rapporté une méthode rentable pour la synthèse des BNNSs dans l'acide méthanesulfonique. Cette méthode consiste en la protonation du h-BN par l'acide utilisé, qui induit des forces répulsives entre les couches du matériau ¹⁷.

Dans l'ensemble, l'exfoliation par sonication est une méthode relativement facile à mettre en oeuvre. Cependant l'extraction des BNNSs de la solution peut aboutir à un ré-empilement des couches, produisant ainsi un matériau à faible surface spécifique. De plus, certains solvants utilisés sont toxiques et/ou présentent des points d'ébullition élevés, ce qui entraîne une forte consommation d'énergie pour les éliminer.

I.1.2 Approches Bottom-up

Les approches "Bottom-up" sont des méthodes de synthèses qui produisent du BN à partir de précurseurs contenant du bore et de l'azote. Le BN produit via ces méthodes peut être sous la forme de nanofeuillets, d'un film, d'un matériau de structure amorphe, turbostatique, ou hexagonal (entièrement cristallin), selon les conditions de synthèse utilisées.

I.1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD consiste à faire réagir chimiquement des précurseurs portés à l'état vapeur à la surface d'un substrat préalablement chauffé à haute température pour obtenir le nanomatériau solide désiré. Elle est généralement réalisée par la réaction entre des halogénures de bore (BCl₃, BF₃ ou BBr₃) avec de l'ammoniac à des températures comprises entre 1473 K et 1673 K. Cependant, beaucoup de problèmes peuvent être causés par le dégagement de sous-produits corrosifs (tels que HF, HCl ou HBr) et de sous-produits solides

(tel que NH_4Cl) lors de la réaction ¹⁸. La borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) avec une stœchiométrie 1 :1 entre le bore et l'azote semble être un bon choix de précurseur pour la méthode CVD. Li et *al.* ont déposé des couches de BN sur des fibres de carbone en utilisant la borazine seule comme précurseur. Des structures turbostatiques de BN ont été obtenues à des températures inférieures à 1000°C , tandis que des couches de BN hexagonales ont été obtenues au-dessus de 1100°C ¹⁹.

La méthode CVD est l'une des techniques les mieux adaptées à la fabrication de films minces de BN supportés. Elle n'est pas adaptée à la production de BN à grande surface spécifique. Par ailleurs, la température de réaction élevée requise lors de la synthèse et l'exposition à différentes atmosphères gazeuses introduisent souvent des défauts dans la structure du BN et provoque une contamination importante des dépôts par les éléments hydrogène, carbone et/ou oxygène.

I.1.2.2 Réaction solvothermale

En 2004, Chen et *al.* ont préparé un nitrure de bore nanocristallin en faisant réagir du tribromure de bore BBr_3 et du trinitrure de sodium à 350°C dans un autoclave en acier inoxydable sous atmosphère d'Ar. Les morphologies des nanoparticules de nitrure de bore obtenu (particules, aiguilles, flocons, billes solides) ont été contrôlées par croissance solvothermale en utilisant le benzène comme solvant ²⁰. Avec une méthode de synthèse similaire, Zhu et *al.* ont préparé du nitrure de bore turbostratique en utilisant le trichlorure de bore BCl_3 et le nitrure de lithium Li_3N comme réactifs. Des intermédiaires tels que Cl_3BNLi_3 , $(\text{Cl}_2\text{BNLi}_2)_n$ et $(\text{ClBNLi})_n$ sont formés lorsque les réactifs sont chauffés à 250°C et soumis à une pression de 15 MPa pendant 10 heures. Une augmentation ultérieure de la température à 270°C et de la pression à 60 MPa ont permis la décomposition des intermédiaires pour former un t-BN avec un rendement de 63% ²¹.

Le principal avantage des réactions solvothermales est la basse température requise lors de la synthèse de BN poreux, ce qui rend ces méthodes plus économiques. Cependant, ces modes de synthèse nécessitent l'usage d'une grande quantité de produits chimiques dont certains sont toxiques. De plus, les matériaux obtenus présentent de faibles surfaces spécifiques.

I.1.2.3 Synthèse par condensation thermique du BN poreux

Le BN poreux peut être synthétisé à partir de précurseurs contenant du bore et de l'azote via un traitement thermique à haute température sous atmosphère contrôlée. La porosité du matériau peut être contrôlée par l'introduction d'un agent structurant lors de la synthèse de BN à haute température, qui est ensuite éliminé après ou pendant la synthèse.

I.1.2.3.1 Méthode du "Hard template"

La méthode "Hard template" consiste à utiliser un matériau mésoporeux solide comme structurant pour produire d'autres matériaux mésoporeux (tel que le BN). Après la synthèse du BN, l'élimination de l'agent structurant donne accès à la porosité du matériau. Dibandjo

et *al.* ont préparé un nitrure de bore mésoporeux en utilisant (1) de la tri(méthylamine) borazine (MBA) comme précurseur de nitrure de bore et (2) du carbone mésoporeux CMK-3 ou de la silice SBA-15 comme agent structurant. La synthèse de BN à partir du CMK-3 était plus prometteuse que celle utilisant la silice : le BN mésoporeux obtenu en utilisant le CMK-3 avait une surface spécifique de $540 \text{ m}^2/\text{g}$, contre $140 \text{ m}^2/\text{g}$ en utilisant la silice ²². Rushton et Mokaya ont préparé un nitrure de bore mésoporeux en utilisant $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ comme précurseur du BN et la silice mésoporeuse SBA-15 ou Fe-SBA-15 comme agent structurant. La réaction a eu lieu à 1150°C sous un mélange gazeux N_2/NH_3 . Le nitrure de bore mésoporeux obtenu à partir de la silice SBA-15 présente une structure turbostratique et une surface spécifique de $327 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant, le BN mésoporeux obtenu à partir de la silice métallique Fe-SBA-15 possède un degré de graphitisation plus élevé ²³.

Shlienger et *al.* ont synthétisé un nitrure de bore amorphe micro et mésoporeux à partir de la zéolithe (Figure 5.2). Ils ont couplé plusieurs stratégies de synthèse, telles que les voies de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et les voies céramiques dérivées de polymère (PDC). Dans un premier temps, ils ont préparé des matrices carbonées par infiltration de la zéolithe par du propylène en phase gazeuse avant une dissolution de la zéolithe dans l'acide HF. Dans un second temps, ils ont infiltré la réplique carbonée avec du polyborazine (précurseur du BN) en phase liquide suivie d'une pyrolyse et d'une élimination du carbone. Le BN obtenu présente une surface spécifique de $570 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume microporeux de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'analyse élémentaire des échantillons a indiqué une élimination presque complète du carbone (1 at%), une présence d'impuretés d'oxygène (14-15 at %) et des traces d'acide borique ²⁴.

En générale, les méthodes "Hard template" permettent de contrôler la structure poreuse du BN. Cependant, elles nécessitent des étapes supplémentaires pour synthétiser puis éliminer le structurant. De plus, le BN obtenu contient beaucoup d'impuretés et présente souvent une structure mésoporeuse.

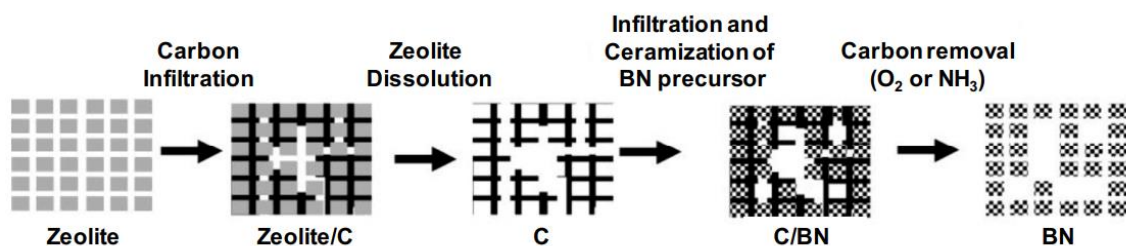


Figure 5.2 : Méthode "Hard template" pour produire du BN mésoporeux à partir de zéolithe ²⁴.

1.1.2.3.2 Synthèse avec agents structurants

Les agents structurants sont des composés organiques qui sont mélangés avec les précurseurs de BN lors de la synthèse. Leur élimination lors de l'étape de chauffage génère généralement du BN poreux.

Li et *al.* ont synthétisé un nitrure de bore nommé "BN actif" en raison de ses caractéristiques particulières. Il possède un degré de porosité important, une surface spécifique élevée de 2078 m²/g, une structure bimodale microporeuse/mésoporeuse et une chimie de surface riche. Ce BN actif a été synthétisé en présence de l'agent structurant P123 par un processus thermique jusqu'à 1300°C sous un flux d'azote. Il présente une excellente performance d'adsorption des ions métalliques, des polluants organiques dans l'eau, ainsi que des molécules organiques volatiles dans l'air ²⁵. En 2006, Dibandjo et *al.* ont synthétisé un nitrure de bore mésoporeux à partir de tri(monométhylamino) borazine (MAB) comme précurseur du nitrure de bore et de bromure de cétyl-triméthylammonium (CTAB) comme agent structurant. Ils ont obtenu un nitrure de bore mésoporeux présentant une phase turbostratique et une surface spécifique de 800 m²/g. Sa mésoporosité est conservée jusqu'à 1600 °C sous atmosphère inerte ²⁶.

I.1.2.3.3 Synthèse sans agents structurants

Les synthèses sans agent structurant sont des réactions chimiques à l'état solide entre un précurseur de bore (tels que l'acide borique, l'oxyde borique...) et un précurseur d'azote (tels que la mélamine, l'urée, l'ammoniac...) à des températures supérieures à 800°C sous une atmosphère de gaz sans oxygène.

Différentes structures de nitrures de bore peuvent être obtenues en utilisant ce mode de synthèse : h-BN hexagonal, nanofeuillets de BN (BNNSs) ou t-BN turbostratique, tout dépend de la température de synthèse, de l'atmosphère réactionnelle et du type de précurseurs. Généralement, les températures de synthèse inférieures à 900°C contribuent à l'obtention d'un matériau BN présentant une structure turbostratique avec une faible cristallinité et une grande quantité d'impuretés (tels que des résidus d'oxygène). La synthèse d'un nitrure de bore hexagonal bien cristallisé et avec moins d'impuretés nécessite des températures élevées (1500°C-1700°C) ²⁷. Néanmoins, le BN hexagonal présente une surface spécifique inférieure à celle du BN turbostratique. Zho et *al.* ont préparé des nanoplaques de BN en utilisant une méthode de synthèse en deux étapes sans agent structurant. Dans leur processus, ils ont étudié l'effet de la température de synthèse sur la structure du BN en travaillant avec 3 températures de synthèse différentes (1000°C, 1200°C et 1400°C). Ils ont remarqué que la cristallinité du matériau augmentait avec l'augmentation de la température de synthèse, passant d'un arrangement cristallographique turbostratique à un arrangement cristallographique hexagonal ²⁸. Cependant, d'autres paramètres de synthèse peuvent également affecter la chimie et la structure du BN. Par exemple, Li et *al.* ont réalisé la synthèse d'un BN (3D) hexagonal poreux en présence d'un sel fondu, tel que NaCl. Malgré la température de synthèse relativement basse (1050°C), le BN résultant présente un degré de cristallinité élevé. Ceci vient de la présence du NaCl qui accélère la cinétique de la cristallisation du BN ²⁹. Xiao et *al.* ont synthétisé des nanofeuillets de BN en utilisant MgB₂ comme précurseur de bore. Le MgB₂ induit une cristallisation du BN à des températures relativement basses, en raison de sa structure lamellaire cristalline particulière où les atomes de Mg sont intercalés entre les feuillets de bore. Au cours de la réaction, les sous-

produits à base de Mg formés servent de séparateurs des couches de BN, résultant en des nanofeuillets formés de quelques couches de BN³⁰.

Dans ces synthèses, la pureté du matériau est essentiellement déterminée par la température de synthèse et le degré de cristallinité atteint, mais également par l'atmosphère réactionnelle. Par exemple, la synthèse de BN sous une atmosphère de gaz d'ammoniac ou d'hydrogène réduit les impuretés d'O₂ et de carbone dans le BN³¹.

La surface spécifique et la porosité du BN, quant à elles, peuvent être ajustées en jouant notamment sur la nature des précurseurs et le rapport molaire des précurseurs. Par exemple, Nag et *al.* ont préparé un BN poreux en mélangeant de l'acide borique et de l'urée dans un rapport molaire de 1 : x avec x=6, 12, 24, 48 et 72. Le mélange a ensuite été chauffé à 900°C sous une atmosphère d'azote. Ils ont démontré que l'augmentation de la concentration d'urée dans le mélange aboutit à une diminution du nombre de couches et à une augmentation de la surface spécifique du matériau. Un nitrure de bore d'une surface spécifique de 927 m²/g a été obtenu avec un rapport de 1/48³². Li et *al.* ont rapporté la synthèse d'un BN hexagonal de structure bimodale micro/mésoporeuse avec une surface spécifique très élevée de 1687 m²/g et un volume poreux important de 0.99 cm³/g. La synthèse consiste à dissoudre l'acide borique et la mélamine dans l'eau, puis à chauffer le mélange à une température comprise entre 85 et 90°C pour former un cristal moléculaire, le diborate de mélamine. Ensuite, les cristaux intermédiaires formés sont traités par un processus thermique en 3 étapes dans un four tubulaire sous flux d'azote jusqu'à 1460°C. Pour éliminer les traces de carbone, l'échantillon obtenu est ensuite chauffé sous air pendant une nuit à 550°C. Cette méthode de synthèse est la seule parmi toutes les études rapportées dans la littérature qui permet d'obtenir un BN poreux qui combine une cristallinité élevée et une surface spécifique élevée³³. De même, Wu et *al.* ont mis en évidence l'importance de la préparation d'un intermédiaire réactionnel dans le contrôle de la structure, la chimie et l'ajustement de la surface spécifique du BN. Ils ont synthétisé des nanofeuillets de BN hexagonal avec une structure nanoporeuse et une surface spécifique de 1900 m²/g en recristallisant un mélange d'acide borique et d'urée (avec un rapport molaire 1:30) à partir d'un mélange de solvants méthanol/eau. Une poudre cristalline blanche jouant le rôle de l'intermédiaire réactionnel est formée après évaporation des solvants, puis chauffée sous une atmosphère d'azote pour produire des h-BNNSs³⁴.

Dans l'ensemble, les méthodes de synthèse sans agent structurant sont parmi les méthodes les plus pertinentes sur le plan industriel car elles permettent la production de quantités importantes de nitrure de bore. Dans ces méthodes et de manière générale, la porosité et la surface exposée sont obtenues au détriment de la cristallinité. Néanmoins, les BN hautement poreux à structure turbostratique obtenus à des températures de synthèse relativement basses présentent un gap réduit à 4,21 eV qui joue un rôle important dans la photoréduction du CO₂³⁵ (Figure 5.3). Il reste que ce type de t-BN contient souvent des impuretés d'oxygène qui le rendent instable dans l'eau³⁶.

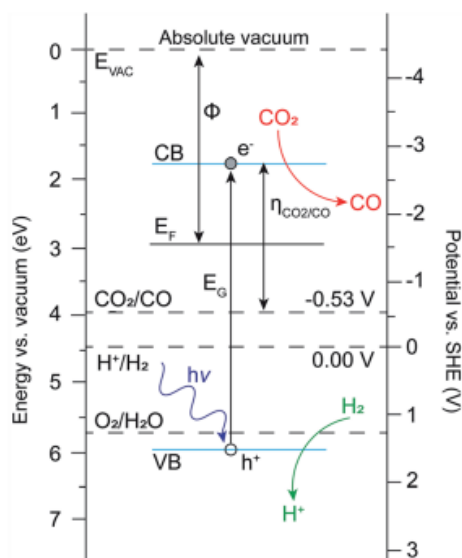


Figure 5.3 : Structure de bandes du BN poreux et potentiels redox d' H_2O et CO_2 ³⁵.

1.2 Stabilité du BN

Après avoir discuté les principales méthodes de synthèse du BN, ce paragraphe met l'accent sur la stabilité hydrolytique du BN, qui reste une problématique jusqu'à nos jours. L'utilisation des matériaux poreux pour la photocatalyse, l'élimination des polluants de solutions aqueuses ou la sorption de gaz en présence de vapeur d'eau nécessite un haut degré de stabilité de ces matériaux dans des conditions humides. **La stabilité hydrolytique** des différentes structures de nitrure de bore a été peu discutée dans la littérature. Plusieurs auteurs considèrent que le t-BN possède le même caractère hydrophobe que le h-BN avec un haut degré de cristallinité. Seulement quelques études ont montré que **le nitrure de bore de structure turbostratique est instable dans l'eau**. En 1981, Motijima et *al.* ont montré que des films de BN préparés par CVD à basse température < 450°C à partir de précurseurs gazeux $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ étaient instables dans une atmosphère humide³⁷. Cofer et Economy ont préparé des t-BN avec un espacement intercouches compris entre 3.35 Å et 3.67 Å. Ils ont montré que, plus l'espacement intercouche (d_{002}) s'élargit et s'éloigne de la valeur théorique de h-BN ($d_{002}=3.33$ Å), plus la liaison entre les couches du BN et le degré de cristallinité du matériau s'affaiblissent, ce qui facilite l'hydrolyse du t-BN et sa décomposition en B_2O_3 ³⁸. Alkoy et *al.* ont synthétisé du t-BN à partir de l'oxyde borique et de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$. Ils ont constaté que le t-BN se décompose en un complexe de borate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) après un stockage d'un an à l'air. Cette décomposition a eu lieu en raison de l'instabilité de la structure turbostratique, autrement dit semi-cristalline, du matériau en conditions humides. La stabilité du matériau a pu être accrue en chauffant le t-BN à des températures élevées (>1500°C), et favorisant ainsi la cristallisation du matériau en un h-BN³⁹. Récemment, Lin et *al.* ont exfolié du h-BN entièrement cristallin par sonication dans l'eau. Ce qui est étonnant, c'est qu'une réaction d'hydrolyse du h-BN a eu lieu avec libération

d'ammoniac dans l'eau. Il s'est avéré que l'hydrolyse du h-BN était plutôt liée à la fonctionnalisation du matériau par des groupements -OH¹⁵. Florent et Bandosz ont préparé du BN poreux dopé au carbone et ont constaté que le matériau était très sensible à de petites traces d'eau et à l'humidité, et que l'adsorption d'eau par le matériau entraînait une perte importante de sa surface spécifique et de sa porosité. En effet, les liaisons bore-carbone au sein des nanofeuillets ont été les principaux sites d'attaque hydrolytique⁴⁰.

En général, on peut conclure que le BN souffre d'une instabilité dans l'eau ou à l'humidité. Cette instabilité est beaucoup plus importante lorsque le matériau présente une faible cristallinité et est presque négligeable dans le cas du h-BN qui est entièrement cristallin.

1.3 Modifications du BN

Parmi les différentes stratégies utilisées dans la littérature pour la modification du BN, le dopage, la création d'hétérojonctions avec d'autres SC, ainsi que le dépôt de NPs métalliques sont les trois modifications principales étudiées dans le cadre de la thèse.

1.3.1 Dopage du BN

La large bande interdite du h-BN (5-6 eV) limite ses applications en photocatalyse. Pour surmonter cet inconvénient, le dopage du h-BN avec des hétéroatomes non métalliques (C, O, P, F) semble être une bonne stratégie pour conférer des propriétés semi-conductrices au h-BN. Récemment, Teo et *al.* ont traité un film de BN préparé par CVD avec un plasma d'oxygène et ont constaté que la bande interdite diminue de 6 eV à 4,31 eV. Par conséquent, la conductivité électrique mesurée du film de **BN dopé à l'oxygène** est multipliée par 100⁴¹. En raison de son électronégativité supérieure, **le dopage du h-BN au fluor** permet davantage de charger négativement la surface du h-BN et de réduire sa bande interdite à 4,1 eV. Des composites F-BN/TiO₂ synthétisés présentent une forte interaction électrostatique entre le TiO₂ et le F-BN grâce aux atomes de Fluor. Il en résulte une meilleure dégradation photocatalytique de la rhodamine B (RhB) et du bleu de méthylène (MB) même sous lumière visible⁴².

Le dopage du BN au phosphore permet d'améliorer sa surface spécifique ainsi que sa porosité, ce qui augmente sa capacité d'adsorption des métaux lourds des gaz de combustion. Par conséquent, le BN dopé au phosphore est un meilleur adsorbant pour contrôler la pollution environnementale provenant des métaux lourds⁴³.

Le dopage le plus courant est le dopage au carbone. L'incorporation d'atomes de carbone dans le réseau du BN crée un matériau hybride ternaire de trois composants B, C, et N, intermédiaire entre les matériaux de nitrure de carbone et de nitrure de bore⁴⁴. La plupart des matériaux BN dopés au carbone sont synthétisés en utilisant des composés organiques (par exemple le glucose) comme source de carbone⁴⁵. D'autres chercheurs ont utilisé la mélamine à la fois comme source d'azote et de carbone⁴⁶. Ces synthèses ont amélioré les propriétés optiques et photocatalytiques du BN en le convertissant d'un isolant à un semi-conducteur. Wang et *al.* ont préparé des matériaux BN dopés au carbone en dopant des

nanofeuillets du h-BN au carbone et ont montré **que la production d'hydrogène par Water splitting ainsi que la photoréduction du CO₂ sont possibles** à la surface de ces matériaux sous irradiation visible. Le BN dopé au carbone le plus performant obtenu (contenant une teneur optimisée en dopant) présente un gap de 2,72 eV, similaire à celui du g-C₃N₄, et absorbe la lumière visible jusqu'à 460 nm. De plus, le potentiel énergétique de la BC du BN dopé au carbone (-1,24 eV vs NHE) est extrêmement négatif, ce qui signifie que les électrons photogénérés ont une capacité de réduction élevée ⁴⁵. Zhang et *al.* ont réussi à améliorer les propriétés du h-BN en élaborant un nitrure de bore poreux sous forme d'une monocouche (p-BN). Le p-BN synthétisé présente une surface spécifique beaucoup plus importante que celle du h-BN et un gap plus petit. Cependant, la bande interdite du p-BN (3,98 eV) est encore trop grande pour les applications photocatalytiques. Des études supplémentaires ont montré que le dopage du p-BN au carbone peut réduire son gap jusqu'à 1,8 eV, ce qui entraîne une forte capacité d'absorption de la lumière visible, pouvant ainsi améliorer ses propriétés photocatalytiques ⁴⁷.

1.3.2 Hétérojonctions : synthèse de composites SC/BN

Une variété de semi-conducteurs SC, tels que des oxydes métalliques (par exemple TiO₂, WO₃, ZnO, SnO₂), des semi-conducteurs à base d'argent (par exemple AgI, AgBr, Ag₃PO₄, AgVO₄, Ag₂CO₃, Ag₂CrO₄), des semi-conducteurs à base de bismuth (par exemple, BiOBr, BiOCl, Bi₄O₅Br₂, BiOI, Bi₂WO₆, BiPO₄), et des semi-conducteurs sans élément métallique (par exemple, g-C₃N₄), ont été utilisés pour former des composites avec le nitrure de bore. Les méthodes de synthèse les plus utilisées pour la préparation des composites SC/BN sont la méthode de croissance in-situ, le "ball milling", la synthèse hydrothermale ou solvothermale et le processus de condensation thermique ⁴⁸.

1.3.2.1 Rôle de BN dans les hétérojonctions BN/SC

Le rôle de BN en tant qu'accepteur et de transporteur d'électrons a été largement discuté dans la littérature. Le BN peut accepter les électrons photogénérés de la BC de la plupart des SC, inhibant ainsi la recombinaison des paires électrons-trous. Par exemple, lorsque le BN a été couplé avec le Ag₃VO₄ pour la dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible, les électrons photogénérés sur la BC de Ag₃VO₄ ont été transférés vers la surface de h-BN permettant ainsi une bonne séparation de charges et une meilleure activité photocatalytique⁴⁹. De plus, lorsque le h-BN massif est exfolié en nanofeuillets bidimensionnels, il est chargé négativement et peut ainsi attirer les trous photoexcités du SC couplé avec le BN, favorisant une meilleure séparation des charges photogénérées. Le h-BN exfolié mécaniquement par « ball milling » a ainsi été utilisé comme un promoteur de transfert de trous du TiO₂, ZnO et CdS ^{50,51}. On sait qu'en photocatalyse, la surface spécifique du photocatalyseur est un paramètre clé permettant d'améliorer son activité photocatalytique. Le BN poreux possédant une surface spécifique importante et une stabilité

thermique élevée peut être utilisé comme un support pour les SC. Par exemple, le composite BN poreux/TiO₂ a montré une grande capacité d'adsorption des polluants grâce à sa surface spécifique élevée. De plus, la grande surface spécifique de BN poreux permet d'assurer un transfert de charge continu ⁵².

1.3.2.1.1 Composites 2D BN/g-C₃N₄

Le couplage du g-C₃N₄ (2D) sous forme de nanofeuillets avec des matériaux à structure lamellaire (2D) permet d'établir une interface de contact suffisante dans la construction d'un composite 2D à structure couche par couche entre les deux matériaux. Récemment, Gu et *al.* ont synthétisé des composites bidimensionnels (2D) BN/g-C₃N₄ par voie hydrothermale pour la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation visible. Les résultats photocatalytiques ont montré que le composite (2D) 0.5 wt. % BN/g-C₃N₄ possède la plus grande capacité de dégradation, 98 % de la Rhodamine B étant dégradé en 120 minutes. De plus, les résultats des expériences de photocourant et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont montré que l'introduction de nanofeuillets du BN dans le g-C₃N₄ permet une meilleure séparation des charges photogénérées et une résistance au transfert de charges plus faible par rapport au g-C₃N₄ (2D) ⁵³. De même, Jiang et *al.* ont étudié les performances photocatalytiques des composites BN/g-C₃N₄ pour la dégradation de l'antibiotique tétracycline (TC) et de la Rhodamine B (RhB) sous irradiation visible. Le composite 0.48 wt. % h-BN/g-C₃N₄ a présenté une activité photocatalytique plus élevée vis-à-vis de la dégradation de la RhB et de la TC par rapport au g-C₃N₄ seul et au h-BN seul. Cette activité photocatalytique supérieure des composites h-BN/g-C₃N₄ est attribuée à une plus grande surface spécifique des composites, comparée à celle du g-C₃N₄ seul, et aux propriétés physico-chimiques uniques des nanofeuillets du h-BN. Plus précisément, les nanofeuillets du h-BN chargés négativement attirent, par une interaction électrostatique, les trous photogénérés sur la bande de valence de g-C₃N₄ et les transfèrent aux molécules de la RhB pour les oxyder et les dégrader, ce qui augmente la durée de vie des charges photogénérées et améliore la séparation des paires électrons-trous ⁵⁴.

Les hétérojonctions BN/g-C₃N₄ peuvent également améliorer l'activité photocatalytique pour la production d'hydrogène. Par exemple, He et *al.* ont préparé des composites g-C₃N₄/BN en faisant croître des couches de g-C₃N₄ à la surface des nanofeuillets du h-BN. Les composites formés possèdent des bandes gap plus petits et une absorption de la lumière plus efficace, comparés au h-BN seul. Dans un tel système, les électrons photogénérés sur la BC de g-C₃N₄, pourraient être transférés vers la BC de h-BN, alors que les trous sont transférés vers la BV de g-C₃N₄, ce qui assure une bonne séparation de charges. Les résultats photocatalytiques ont montré que le composite résultant, sans co-catalyseur métallique, était plus actif que le g-C₃N₄ seul, le h-BN seul et même plus actif que le composite monométallique Pt (1 wt. %)/BN ⁵⁵.

1.3.2.1.2 Composites BN/TiO₂

La formation d'hétérojonctions avec le TiO₂ apparaît comme destinée essentiellement à augmenter la durée de vie des charges générées dans le TiO₂ sous illumination. Récemment, Fu et *al.* ont préparé des composites h-BN/TiO₂ par "ball milling". Ils ont découvert que les nitrures de bore hexagonaux se chargent négativement par exfoliation mécanique et par conséquent attirent les trous du TiO₂ via des interactions électrostatiques, ce qui améliore d'une part la migration des trous du bulk du TiO₂ vers sa surface et d'autre part l'activité photocatalytique du TiO₂ pour la dégradation de la rhodamine (RhB) et du bleu de méthylène sous irradiation UV.

Les composites BN/TiO₂ présentent une bonne activité photocatalytique non seulement sous lumière UV, mais aussi sous irradiation visible et solaire ⁵⁰. Singh et *al.* ont synthétisé des composites BN/TiO₂, par un simple mélange dans un bain de glace, pour la photodégradation de la MB sous irradiation visible. L'analyse MET a montré que les nanoparticules de TiO₂ sont dispersées de façon parfaitement homogène à la surface des nanofeuillets du BN. De plus, la surface spécifique élevée des composites améliore leur capacité d'adsorption de la MB par rapport à celle du TiO₂. Un effet de synergie remarquable entre BN et TiO₂ a été mis en évidence par l'amélioration de la réponse optique des composites dans le visible et par la diminution du band gap à 2,91 eV. Ceci suggère un réarrangement des niveaux d'énergie du TiO₂ en formant des liaisons B-O-Ti qui favorisent le transfert des électrons de la BC du TiO₂ au BN. Par conséquent, le taux de recombinaison des paires électrons/trous est diminué, ce qui améliore l'activité photocatalytique du TiO₂ ⁵⁶.

Liu et *al.* ont préparé des composites entre du TiO₂ dopé à l'azote et du BN pour la dégradation photocatalytique de la rhodamine B sous irradiation visible. Les composites synthétisés ont montré une efficacité de dégradation de la RhB de 98 % en 40 minutes, qui est beaucoup plus élevée que celle obtenue par le TiO₂ non dopé et dopé. Ces performances photocatalytiques sont le résultat de 3 facteurs possibles : 1- Le dopage du TiO₂ à l'azote améliore son absorption dans le visible, 2- La surface spécifique élevée du BN et son caractère hydrophobe favorisent l'adsorption de nombreuses molécules de RhB qui, par diffusion, peuvent être transportées vers les centres réactionnels du TiO₂ dopé supporté sur le BN poreux, 3- La surface du BN, chargée négativement, inhibe la recombinaison des électrons et des trous photogénérés à l'interface des composites ⁵⁷.

1.3.3 Dépôt de nanoparticules métalliques

Afin d'améliorer davantage les propriétés photocatalytiques du BN, le dépôt de NPs métalliques à la surface du BN peut améliorer la séparation des charges photogénérés. Récemment, He et *al.* ont préparé des composites Au/h-BN qui ont montré une production d'hydrogène sous irradiation visible 61 fois supérieure à celle obtenue par le h-BN pur ⁵⁸. D'autres études révèlent que le dopage du BN au carbone, suivi d'un dépôt des NPs de Pt permet l'obtention d'une meilleure activité photocatalytique pour la production d'hydrogène qui demeure stable avec le temps ⁴⁵. Ide et *al.* ont synthétisé avec succès des

composites Au/TiO₂ supportés sur des nanofeuillets de h-BN pour la décomposition d'un composé organique aqueux, le cristal violet (CV) en CO₂ sous irradiation solaire. Les composites Au/TiO₂/BN ont montré des activités photocatalytiques plus élevées que celle du TiO₂, du photocatalyseur Au/TiO₂ et des composites BN/TiO₂. Les résultats photocatalytiques ont mis en évidence l'importance des nanoparticules d'Au pour une meilleure réponse optique dans le visible et le rôle du h-BN dans l'amélioration de la capacité d'adsorption du CV et de la séparation des charges dans le TiO₂⁵⁹.

1.4 Applications du nitrure de bore

Les BN ont des applications dans le stockage de H₂, la capture de CO₂, l'élimination du formaldéhyde de l'air et la séparation entre Paraffine/Oléfine, ce qui est utile dans l'industrie chimique. Les nanofeuillets de BN dopés au carbone (BCN) sont également connus comme catalyseurs électrochimiques efficaces dans les piles à combustible et les batteries Li-O₂ par exemple.

Les BN poreux sont récemment apparus comme une solution prometteuse pour la dépollution de l'eau en raison de leurs excellentes propriétés d'adsorption des polluants inorganiques (par exemple des ions métalliques Cu²⁺, Cd²⁺..) et organiques (par exemple les colorants, les huiles, les solvants organiques, les antibiotiques, etc) de l'eau. Les BN poreux ont montré des capacités d'adsorption des matières organiques plus importantes que celles de certains charbons actifs. Ils pourraient adsorber des huiles jusqu'à 190 fois leur propre poids⁶⁰. La stabilité des BN poreux est rarement évaluée dans la littérature, bien que les matériaux BN soient souvent régénérés et testés pour plusieurs cycles d'adsorption et de désorption et que des pertes d'efficacité de 5 à 15% après 10 à 15 cycles soient observées²⁵. Néanmoins, il a été mentionné qu'une cristallinité plus élevée du BN lui confère une plus grande stabilité lorsqu'il est utilisé dans des applications d'adsorption⁶¹.

Le BN est également utilisé en photocatalyse. Caractérisé par une surface spécifique importante, une bonne résistance à l'oxydation, une inertie chimique et une conductivité thermique élevée, le BN a été utilisé comme un support catalytique pour des photocatalyseurs SC⁶². Ceci conduit à une bonne dispersion des nanoparticules du SC, empêchant ainsi leur agglomération et permettant une augmentation du degré d'exposition des sites actifs pendant le processus photocatalytique. De plus, le support catalytique peut également augmenter l'efficacité de diffusion de la lumière, ce qui améliore l'absorption des photons par les photocatalyseurs supportés et favorise davantage la création de porteurs de charges (e⁻/h⁺). Par conséquent, le BN utilisé comme support catalytique augmente la photoactivité, la stabilité et la durabilité des photocatalyseurs hétérogènes.

Enfin, les BCN et les hétérostructures de BN ont également commencé à être utilisés comme photocatalyseurs. Les hétérojonctions formées entre BN et d'autres matériaux tels que des oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, WO₃,...), des sulfures métalliques, des nitrures de carbone graphitiques.., par exemple, présentent des performances améliorées pour la photo-

dégradation des polluants, ⁴⁸ du fait de la meilleure séparation des électrons et des trous photogénérés. Huang et *al.* ont préparé des nanofeuillets de BCN avec un gap réduit à 2,1eV, qui ont montré des performances photocatalytiques en "Water splitting" et en photoréduction de CO₂ en CO sous irradiation visible ⁴⁵.

II. Etude menée dans ce travail de thèse : mise au point de photocatalyseurs à base de BN

Après avoir abordé les méthodes de synthèse utilisées dans la littérature pour l'élaboration du BN, la deuxième partie de ce chapitre présente quelques stratégies développées dans le cadre de la thèse pour mettre au point des photocatalyseurs à base de BN pour la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation à la lumière solaire. Elles incluent (1) le dopage du BN au carbone, (2) la création d'hétérojonctions avec d'autres SC (comme g-C₃N₄ dopé au bore ou TiO₂) ainsi que le dépôt des NPs bimétalliques Au-Pt.

II.1 Nitrures de bore non dopés et dopés au carbone

II.1.1 Méthode de préparation des BN et BN-C-x

Le nitrure de bore non dopé a été synthétisé en se basant sur un protocole de synthèse déjà publié dans la littérature ⁶³. Pour se faire, 10 g d'urée (en tant que précurseur d'azote) et 0,44 g d'acide borique (en tant que précurseur de bore) (avec un rapport molaire $\frac{\text{acide borique}}{\text{urée}} = \frac{1}{23}$) sont dissous dans 40 mL d'eau distillée et chauffés à 80°C jusqu'à évaporation du solvant. La poudre blanche obtenue est placée à l'étuve à 80°C pendant une nuit puis traitée thermiquement sous un flux d'azote de 50 mL/min dans un four tubulaire à une température de 950°C pendant 4 h et avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Le matériau résultant est nommé **BN**.

Le dopage du nitrure de bore au carbone est réalisé en utilisant le liquide ionique (LI) 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([Bmim]BF₄) comme source de carbone. Dans un premier temps, un certain nombre de moles x du LI (avec x = 0,003 ou 0,005 moles) sont mélangées sous agitation magnétique vigoureuse avec 40 mL d'H₂O distillée et chauffées dans un bain d'huile de la température ambiante jusqu'à 80°C. Dans un second temps, 10 g d'urée et 0,44 g d'acide borique (avec $\frac{\text{acide borique}}{\text{urée}} = \frac{1}{23}$) sont ajoutés dans le mélange et agités jusqu'à évaporation de l'eau. La pâte de couleur blanche obtenue est ensuite placée à l'étuve à 80°C pendant une nuit puis traitée thermiquement dans les mêmes conditions de synthèse du BN. Les BN dopés au carbone sont nommés par la suite BN-C-x avec x = 0,003 ou 0,005 moles de LI (Figure 5.4).

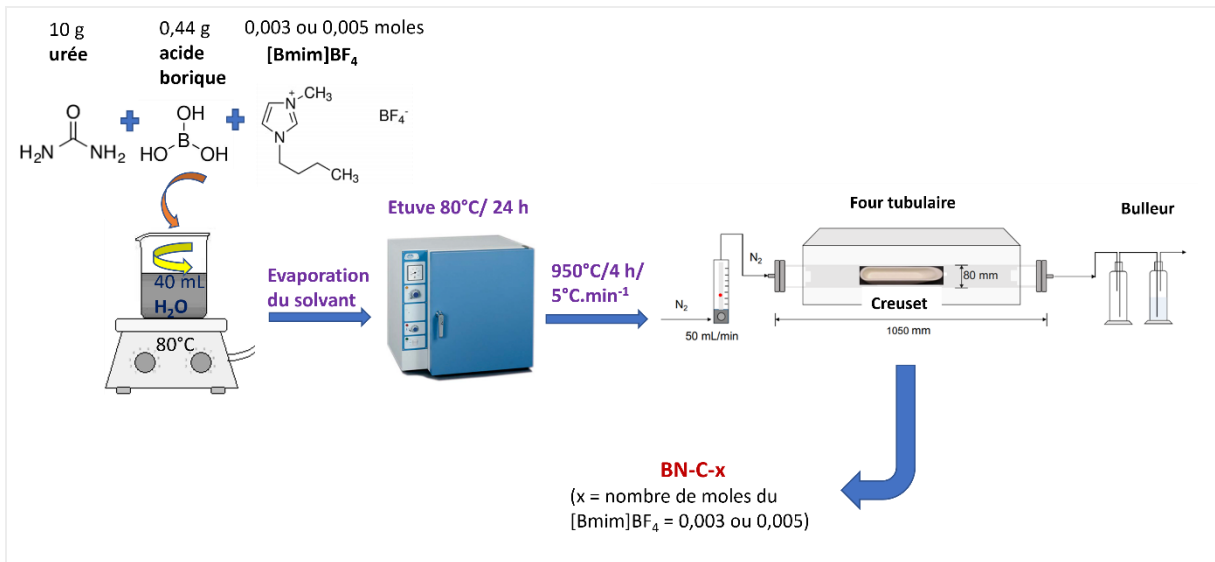


Figure 5.4: Schéma représentatif de la méthode de préparation des BN-C-x.

II.1.2 Caractérisations des BN et BN-C-x

II.1.2.1 Diffraction des rayons X

Une étude de diffraction des rayons X a été réalisée pour étudier la structure cristalline et déterminer la distance interplanaire et le nombre de couches constituant les matériaux BN et BN-C. Contrairement à un matériau h-BN à structure hexagonale qui montre, d'après la littérature, des pics de diffraction bien définis à des valeurs $2\theta = 26,6^\circ$; $41,8^\circ$; $43,8^\circ$ et 55° correspondant respectivement aux plans (002), (100), (101) et (004) du h-BN, le diffractogramme du BN synthétisé révèle seulement 2 larges pics à $2\theta = 25,1^\circ$ (indexé par le plan (002)) et $42,8^\circ$ (indexé par le plan (100)), ce qui confirme la nature turbostratique du matériau faiblement cristallisé (Figure 5.5).

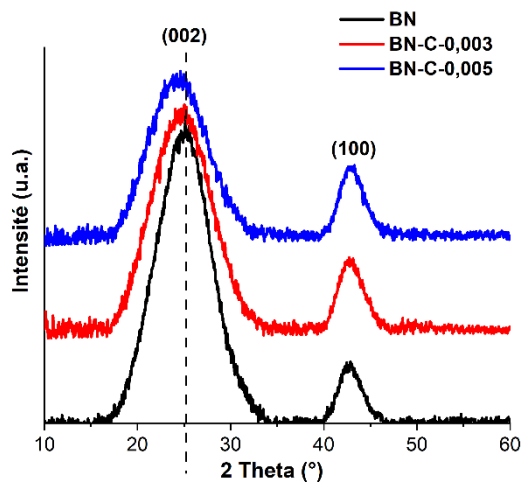


Figure 5.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des BN et BN-C-x.

D'après le tableau 5.1, l'espacement d interplanaire calculé à partir du pic DRX (002) pour le BN non dopé est de 3,54 Å contre 3,40 Å pour h-BN³⁵. En ce qui concerne les BN dopés, les pics de diffraction correspondant au plan (002) sont légèrement décalés vers des angles inférieurs par rapport à ceux du BN non dopé. Ceci implique que l'espacement interplanaire des matériaux BN-C-0,003 et BN-C-0,005 augmente avec l'augmentation de la quantité du dopage par [Bmim]BF₄. Cette observation est très probablement attribuée à la substitution des atomes N dans le réseau du BN par les atomes de carbone qui possèdent un rayon atomique plus grand. De plus, le dopage au carbone pourrait également introduire un désordre partiel des phases BN, contribuant ainsi à une petite expansion de l'espacement inter-couches dans les BN dopés⁶³. Le faible nombre de couches de BN et BN-C-x calculé (3) est attribué à l'utilisation d'une concentration élevée en urée³².

Tableau 5.1 : Distance inter-feuillets, et nombre de feuillets des échantillons BN et BN-CN-x (x= 0,003 ou 0,005).

Matériaux	d interplanaire (Å)	Nbre des feuillets
BN	3.54 ± 0,01	3
BN-C-0,003	3.56 ± 0,01	3
BN-C-0,005	3.61 ± 0,01	3

II.1.2.2 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Vis

Comme le montre la figure 5.6, le BN non dopé absorbe exclusivement dans le domaine de l'UV dans la gamme 200-287 nm. Cependant, la bande interdite E_g du BN calculée à partir de la fonction de Kubelka - Munk (4,24 eV) est nettement inférieure à celle d'un h-BN (5,9 eV), ce qui montre la création d'un matériau BN semi-conducteur. Cette propriété semi conductrice du BN pourrait être liée à la présence de groupes fonctionnels, à leur emplacement spécifique sur les feuillets de BN ou à l'introduction de porosité dans la structure du BN³⁵. En regardant les spectres UV-Vis des BN dopés, on remarque que le dopage entraîne un déplacement du bord d'absorption du BN non dopé vers des longueurs d'onde plus élevées, de 287 nm à 400 nm, pour BN-C-0,003 et jusqu'à 500 nm pour BN-C-0,005.

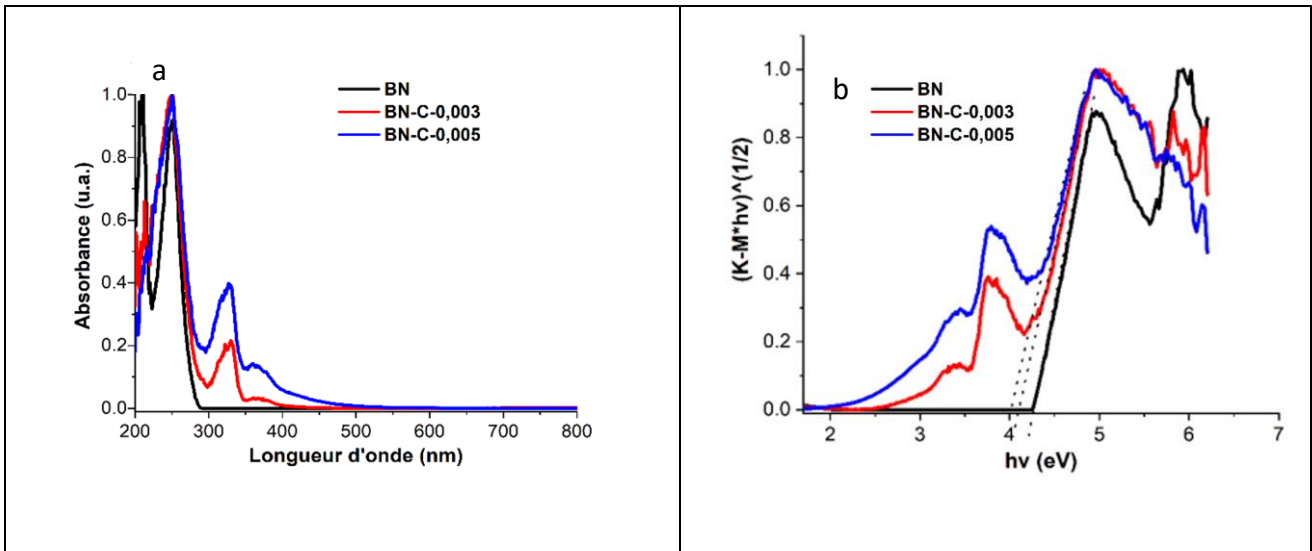


Figure 5.6 : Spectres d'absorption UV-Vis des BN et BN-C-x (a). Courbes de tauc (b).

D'après le tableau 5.2, les valeurs de band-gap calculées à partir de la fonction de Kubelka - Munk diminuent de 4,2 eV pour BN non dopé à 4,1 eV et 4,0 eV pour BN-C-0,003 et BN-C-0,005, respectivement. Ces résultats montrent que le dopage du BN au carbone diminue son gap d'énergie et améliore son absorption de la lumière par modification de sa structure de bande.

Tableau 5.2 : valeurs des gaps d'énergie des BN et BN-C-x.

	Eg (eV)
BN	4,24 ± 0.02
BN-C-0,003	4,10 ± 0.02
BN-C-0,005	4,00 ± 0.02

II.1.2.3 Propriétés de surface : Manométrie d'absorption/désorption de N₂

Les surfaces spécifiques S_{BET} , les volumes poreux totaux et les diamètres moyens des pores de tous les BN non dopés et dopés sont présentés dans le tableau 5.3. Le BN synthétisé révèle une surface spécifique importante de 1286 m²/g et un volume poreux total de 0,74 cm³/g, qui sont significativement plus élevés que ceux d'un h-BN (3 m²/g et porosité nulle)³⁵. Ces résultats confirment que cette synthèse «bottom-up» du BN à partir des précurseurs d'urée et d'acide borique permet d'obtenir des BN poreux, ce qui est attribué à la libération de gaz tels que CO₂, NH₃, NHCO et H₂O(g) lors du traitement thermique, donnant accès à la porosité du matériau³⁵.

CHAPITRE 5

Tableau 5.3 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des BN et BN-C-x

	S_{BET} (m^2/g)	V poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (nm)
BN	1286 ± 20	$0,74 \pm 0,02$	3,6 - 42
BN-C-0,003	1741 ± 20	$0,94 \pm 0,02$	3,6 - 42
BN-C-0,005	1191 ± 20	$0,68 \pm 0,02$	3,6 - 42

La figure 5.7a montre que tous les BN synthétisés présentent un isotherme de type I/IV avec une hystérésis de type H₃/H₄ indiquant la présence à la fois de micropores et de mésopores. Nous pouvons remarquer que le dopage du BN avec 0,003 moles de [Bmim]BF₄ entraîne une augmentation de la surface spécifique de 1286 m²/g pour BN à 1741 m²/g pour BN-C-0,003 et du volume poreux total de 0,74 cm³/g à 0,94 cm³/g. Ceci montre que le liquide ionique [Bmim]BF₄ peut également servir d'agent structurant doux, permettant de contrôler la structure poreuse du BN. Cela suggère que le BN dopé au carbone se développe sur la surface de l'agent structurant [Bmim]BF₄⁶³, ce qui permet l'obtention d'un BN-C-0,003 sous forme de nanofeuillets avec un volume poreux élevé. Cependant, en augmentant d'avantage la quantité du LI à 0,005 moles, la surface spécifique et le volume poreux diminuent jusqu'à 1191 m²/g et 0,68 cm³/g respectivement, pour BN-C-0,005. Cette diminution est probablement due à l'agrégation du carbone présent en excès dans le matériau BN-C-0,005. La figure 5.7b montre la distribution poreuse des BN non dopés et dopés. Tous les matériaux présentent presque la même distribution poreuse, constituée de micropores et de mésopores. La distribution mésoporeuse est bimodale, constituée d'une contribution principale centrée à 3,6 nm et une deuxième contribution mineure centrée à 42 nm.

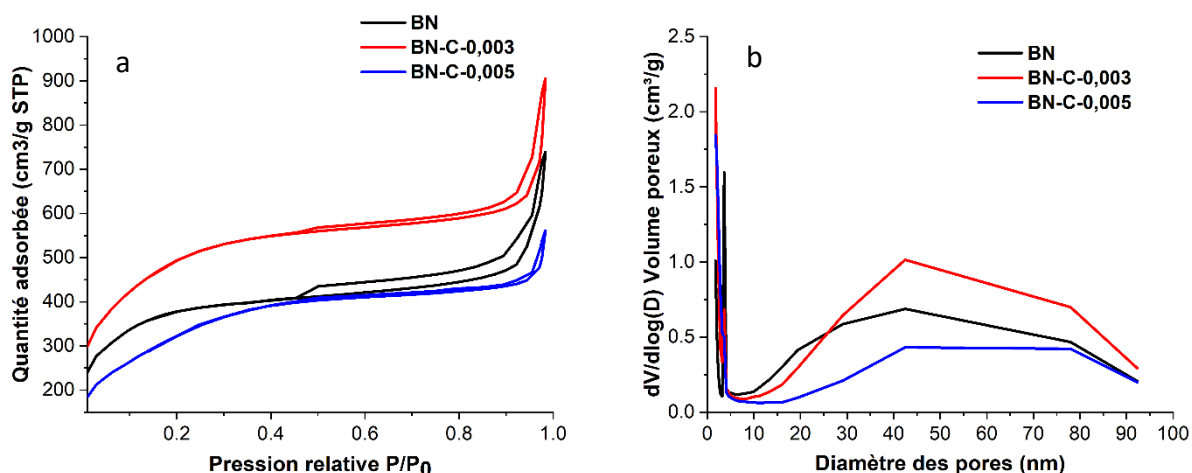


Figure 5.7 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution poreuse des échantillons BN et BN-C-x (b).

II.1.3 Etude de la stabilité du BN dans l'eau

Dans le but d'étudier la stabilité du BN poreux ainsi synthétisé dans l'eau, 50 mg du BN sont mélangés avec 20 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant une heure. Le BN est ensuite séparé de la suspension par filtration, puis placé à l'étuve à 100 °C pendant une nuit. Les propriétés de surface du BN ont été ensuite étudiées par manométrie d'adsorption/désorption de N₂ (Figure 5.8). Après exposition à l'eau, la surface spécifique et le volume poreux du BN ont largement diminué pour atteindre une surface spécifique et un volume poreux négligeables de 1,12 m²/g et 0,002 cm³/g, respectivement. Cette instabilité du BN poreux dans l'eau a été déjà discutée dans la littérature. Elle est probablement liée à une combinaison d'une grande surface spécifique du matériau associée à une large porosité, d'une faible cristallinité et de la présence d'atomes d'oxygène résiduels et de sites de défauts qui rendent le BN très sensible à l'attaque hydrolytique ³⁶. Par conséquent, le BN se décompose en B₂O₃ et NH₃ selon la réaction d'hydrolyse suivante :

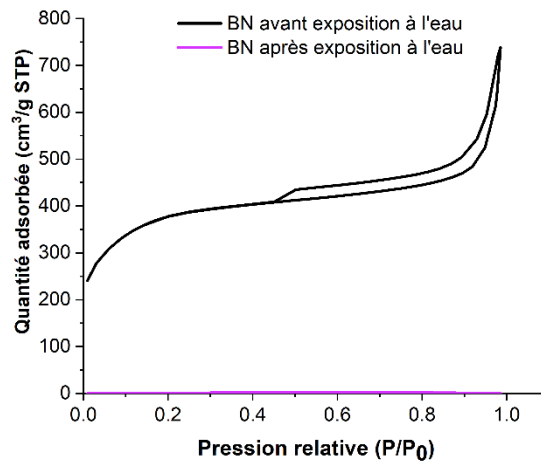
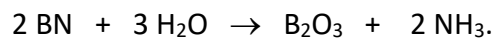


Figure 5.8 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ du BN avant et après exposition à l'eau.

II.1.4 Stabilité oxydative thermique des BN et BN-C-x

La stabilité oxydative thermique et du BN poreux synthétisé a été étudiée afin de confirmer que la décomposition du BN en B₂O₃ observée précédemment était liée à une attaque hydrolytique et non pas à l'oxydation thermique du matériau. L'analyse thermogravimétrique ATG (Figure 5.9) a été effectuée sous un flux d'air (atmosphère oxydante) pour tous les matériaux BN et BN-C-x. Le BN non dopé révèle une bonne stabilité thermique jusqu'à 800°C. Au-delà de cette température, une augmentation de masse a été

observée, ce qui correspond à l'oxydation thermique du BN et sa transformation en B_2O_3 . Cette analyse montre que le BN poreux synthétisé présente une stabilité oxydative thermique jusqu'à 800°C . Concernant les BN dopés, une perte de masse supplémentaire de 6,5 % et 11,8 %, respectivement, a été observée pour BN-C-0,003 et BN-C-0,005. Cette perte de masse qui augmente avec l'augmentation de la quantité du LI [Bmim] BF_4 indique que la structure du carbone contenue dans les BN dopés a été brûlée aux températures élevées ($C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$). Les BN dopés restent stables thermiquement jusqu'à 800°C , au-delà de cette température, ils s'oxydent, comme le BN, en B_2O_3 .

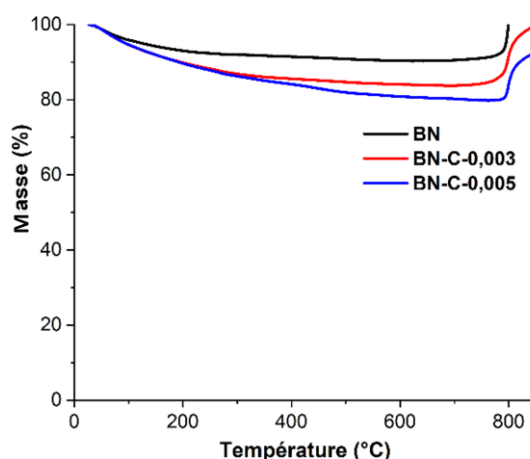


Figure 5.9 : Analyse thermogravimétrique des échantillons BN et BN-C-x, réalisée sous flux d'air ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une rampe de montée en température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.2 Nanocomposites Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x

II.2.1 Choix du solvant pour le dépôt des NPs métalliques sur les BN et BN-C-x

Comme vu précédemment (Chapitre 2 et 3), la présence des NPs métalliques est nécessaire pour obtenir une activité photocatalytique significative dans la synthèse de carburants solaires dans nos conditions de test. Or, le dépôt de NPs métalliques à la surface d'un SC, par la méthode de réduction chimique, nécessite l'utilisation d'un solvant. Dans ce cadre, la stabilité du BN a été étudiée dans différents solvants tels que l'éthanol, le méthanol et l'isopropanol. Pour se faire, 50 mg du BN sont mélangés avec 20 mL du solvant (éthanol/méthanol ou isopropanol) sous agitation magnétique pendant une heure. Le BN est ensuite séparé de la suspension par filtration, puis placé à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Il a été révélé, par manométrie d'adsorption/désorption de N_2 (Tableau 5.4), que la mise en suspension du BN dans l'éthanol, comme dans l'eau, conduit à une perte significative de la S_{BET} du BN jusqu'à 88 %. Ceci est probablement due à la présence d'une faible teneur en eau

dans l'éthanol qui n'est pas complètement anhydre. En revanche, la surface spécifique et le volume poreux du BN, après exposition au méthanol et à l'isopropanol, ont été maintenus. Par conséquent, **nous avons choisi l'isopropanol pour le dépôt des NPs métalliques.**

Tableau 5.4 : Surfaces spécifiques et volumes poreux des BN après mise en suspension dans l'éthanol, le méthanol et l'isopropanol.

	S_{BET} (m ² /g) après lavage (exception du BN)	Perte de surface (%)	V poreux (cm ³ /g)	Perte de volume poreux (%)
BN	1286 ± 25	-	0,74 ± 0,02	-
BN après exposition à l'éthanol	155 ± 10	88%	0,07 ± 0,02	91%
BN après exposition au méthanol	1131 ± 25	12%	0,71 ± 0,02	4%
BN après exposition à l'isopropanol	1300 ± 25	0%	0,79 ± 0,02	0%

II.2.2 Méthode de préparation des matériaux binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x

L'étude de différentes méthodes de préparation des NPs métalliques sur TiO₂ (chapitre 4) a montré que le photocatalyseur **Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂** (contenant 0.2wt.% Au et 0.8wt.% Pt, soit une **teneur globale en métal de 1 wt.%** avec une teneur nominale en Pt de 80%) préparé par la méthode d'imprégnation-réduction dans l'eau présente les meilleures performances photocatalytiques en photoréduction du CO₂ sous lumière visible. Par conséquent, un dépôt de NPs bimétalliques Au-Pt (avec la teneur nominale optimale déterminée $\frac{Pt}{Pt+Au} = 0,8$) a été

effectué sur les BN non dopés et dopés par la même méthode de préparation (imprégnation – réduction) **mais dans l'isopropanol à la place de l'eau.** Compte tenu des surfaces spécifiques importantes des matériaux BN et BN-C-x, la charge totale en métal déposée est augmentée à **4 wt.%,** tout en respectant la composition métallique optimale (20 % Au, 80 % Pt).

La synthèse des matériaux binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x est réalisée en utilisant le protocole suivant : dans un ballon de 100 mL, 150 mg de BN ou BN-C-x sont mélangés avec 40 mL d'isopropanol sous agitation magnétique pendant 5 minutes. 24,4 µL de HAuCl₄.3H₂O (0,25 M dans l'isopropanol) et 98,4 µL de H₂PtCl₆.6H₂O (0,25 M dans l'isopropanol) sont ensuite ajoutés dans le mélange et laissés à agiter pendant 45 minutes. 153,5 µL d'une solution fraîchement préparée de NaBH₄ (0,1 M dans le méthanol, à cause de l'insolubilité de NaBH₄ dans l'isopropanol) sont ensuite ajoutés dans la suspension et laissés à réagir pendant 15 minutes. La poudre de couleur grise obtenue de Au_{0,8}Pt_{3,2}/BN-C-x (où 0,8 et

3,2 sont les teneurs visées en Au et Pt, exprimées en wt.%) est séparée de la suspension par filtration, lavée avec 500 mL d'isopropanol et séchée à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures.

II.2.3 Caractérisation des matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x

II.2.3.1 Analyse chimique

Les pourcentages massiques des éléments B, N, Au et Pt ont été déterminés par analyse chimique. D'après le tableau 5.5, les rendements de dépôt d'Au et de Pt sur tous les matériaux sont élevés, compris entre 86 % et 100% pour l'Au et entre 81% et 100 % pour le Pt. Il est intéressant de souligner que le pourcentage massique d'azote diminue avec l'augmentation de la quantité de dopage par [Bmim]BF₄, ce qui confirme l'hypothèse de substitution des atomes d'azote par les atomes de carbone au sein de la structure des BN.

Tableau 5.5 : Pourcentages massiques des éléments (B, N, Au, Pt) déposées et rendements de dépôt d'Au et de Pt.

Matériaux	% B	% N	%Au	%Pt	Rendement de dépôt d'Au (%)	Rendement de dépôt de Pt (%)
Au-Pt/BN	32 ± 1	30,61 ± 0.07	0,79 ± 0,04	2,76 ± 0,09	99 ± 4	86 ± 9
Au-Pt/BN-C-0,003	37 ± 2	27,77 ± 0.08	0,80 ± 0,09	3,18 ± 0,09	100 ± 9	99 ± 9
Au-Pt/BN-C-0,005	34 ± 2	25,63 ± 0.07	0,76 ± 0,04	3,03 ± 0,08	95 ± 4	95 ± 8

II.2.3.2 Propriétés optiques des matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x

La figure 5.10 montre les spectres UV-Vis des matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x. Comme vu précédemment (paragraphe II.5, chapitre 4), pour un rapport nominal Pt/(Pt+Au) supérieur à 0,5 (0,8 ici), les spectres UV-Vis sont caractérisés par la RPSL du Pt. Autrement dit, la RPSL des NPs d'Au est fortement atténuée et masquée par les NPs de Pt. Ainsi, l'absorption significative observée dans le domaine du visible sur tous les spectres des matériaux bimétalliques binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x avec un maximum aux alentours de 400 nm est attribué à la RPSL du Pt. Cette observation suggère une forte interaction optique entre l'or et le platine dans tous les matériaux. Cela implique en particulier que les électrons photogénérés dans les NPs d'Au sont en grande partie transférés aux NPs de Pt^{64,65}, selon des phénomènes connus sous le nom de **indirect ou direct chemical interface damping**⁶⁵. Malgré le dépôt d'une teneur similaire en NPs métalliques sur les différents matériaux, l'intensité de la RPSL n'est pas la même. Cette observation suggère la présence de tailles différentes de NPs métalliques qui augmente probablement avec l'augmentation de la quantité du dopage par le LI [Bmim]BF₄.

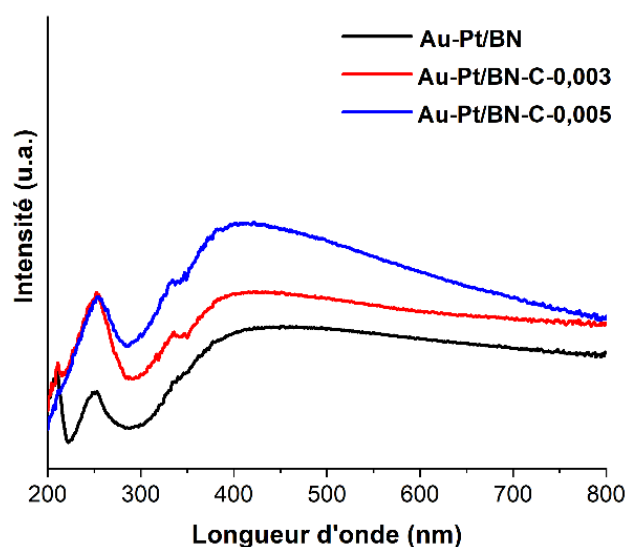


Figure 5.10 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux binaires Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x.

II.2.4 Evaluation de l'activité photocatalytique des composites Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x

Le tableau 5.6 présente les activités photocatalytiques de tous les BN synthétisés en présence et en l'absence de la phase bimétallique déposée, vis-à-vis de la photoréduction du CO_2 par l'eau en phase gazeuse sous irradiation à la lumière solaire sur un test de 5 heures. Comme vu précédemment (Chapitre 2 et 3), les échantillons sans métal ne révèlent aucune activité photocatalytique notable. Cependant, le dépôt de la phase bimétallique constituée de 0,8 wt.% d'Au et 3,2 wt.% de Pt rendent les BN et BN-C-x actifs vis-à-vis de la photoréduction du CO_2 . Il est intéressant de souligner que du CO a été détecté pour la première fois dans nos conditions expérimentales, et que tous les matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x ont montré **une sélectivité totale de 100% vis-à-vis des produits carbonés (CO et CH_4)** ; aucune production d'hydrogène n'est détectée. Ceci peut très probablement être attribué à la grande surface spécifique et à la porosité importante des BN et BN-C-x qui assurent une très bonne adsorption de CO_2 ³⁵.

Tableau 5.6 : Vitesses moyennes de production de CH_4 et de CO et sélectivités électroniques (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=96/4$) et sous un flux continu de CO_2 de 0,3 mL/min.

Matériau	V_{CH_4} ($\mu\text{mol/h/g}$)	V_{CO} ($\mu\text{mol/h/g}$)	Sélectivité pour CH_4 (%)	Sélectivité pour CO (%)
Au-Pt/BN	0,03	-	100	0
Au-Pt/BN-C-0,003	0,70	1,20	70	30
Au-Pt/BN-C-0,005	0,5	0,6	77	23

En comparant l'activité photocatalytique des matériaux Au-Pt/BN et Au-Pt/BN-C-x (Tableau 5.6, Figure 5.11), nous pouvons remarquer que le dopage du BN au carbone multiplie la vitesse de production de CH₄ par 23 pour Au-Pt/BN-C-0,003 et par 17 pour Au-Pt/BN-C-0,005 par rapport au matériau Au-Pt/BN. De plus, des vitesses de production de CO de 1,2 $\mu\text{mol/h/g}$ et 0,6 $\mu\text{mol/h/g}$ sont obtenues par les matériaux Au-Pt/BN-C-0,003 et Au-Pt/BN-C-0,005, respectivement. Les meilleures performances photocatalytiques observées pour Au-Pt/BN-C-0,003 pourraient être dues à sa plus grande surface spécifique et à son volume poreux le plus important, assurant une meilleure adsorption de CO₂, ainsi qu'à l'absorption améliorée de la lumière solaire.

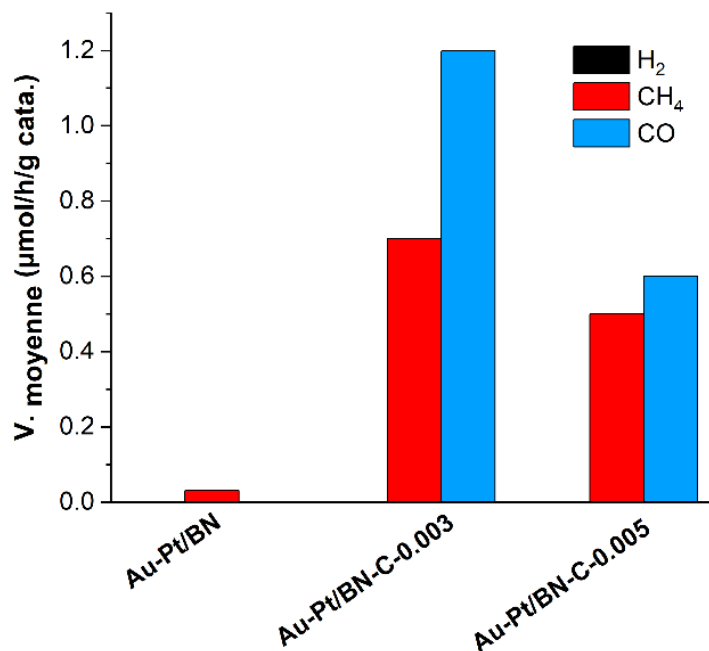


Figure 5.11 : Vitesses moyennes de production de CH₄, H₂ et CO (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière visible, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

II.3 Hétérojonctions BN/CN-B

II.3.1 Méthode de préparation des nanocomposites BN/CN-B

La création d'hétérojonctions entre le nitrure de bore (BN) et le nitrure de carbone dopé au bore (CN-B) est réalisée par imprégnation du BN par des précurseurs de CN-B dans le méthanol, suivie d'une étape de polycondensation thermique. Dans un premier temps, 10 g d'urée en tant que précurseur du g-C₃N₄ et 10 mg d'acide borique en tant que précurseur de l'élément dopant B, sont mélangés avec des quantités différentes du BN préformé (50 mg, 100 mg, 200 mg et 400 mg) dans 40 mL de méthanol sous agitation magnétique et chauffés à 30 °C jusqu'à évaporation du solvant. La poudre blanche obtenue est placée à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures pour évaporer complètement le méthanol. La poudre est ensuite

broyée, placée dans un creuset en alumine, dans un four à moufle et traitée thermiquement à 550 °C, pendant 3 heures avec une rampe de montée en température de 15 °C/min (Figure 5.12). La polycondensation du g-C₃N₄ dopé au bore (CN-B) est ainsi réalisée en présence du BN. Les hétérojonctions obtenues sont nommées par la suite **BN/CN-B (x,y)** avec x et y rapportés aux teneurs réelles en BN et CN-B, déterminées par analyse thermogravimétrique (ATG). Le BN préformé a été calciné à 550 °C pendant 3 heures pour servir de matériau de référence, et sera noté **BN 550°C**.

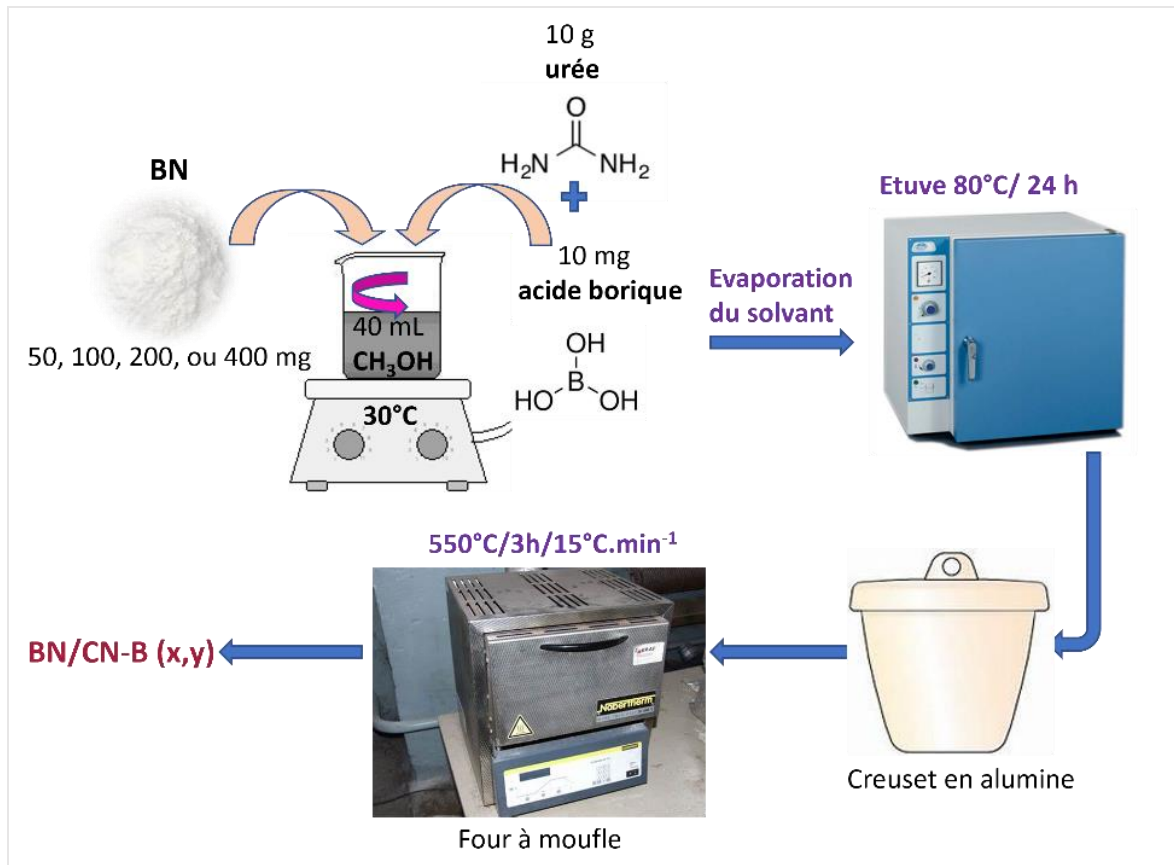


Figure 5.12 : Schéma représentatif de la méthode de préparation des hétérojonctions BN/CN-B (x,y).

II.3.2 Caractérisations des hétérojonctions BN/CN-B

II.3.2.1 Analyses thermogravimétriques

Les teneurs réelles en CN-B dans les composites sont déterminées par analyse thermogravimétrique. Comme le montre la figure 5.13, les thermogrammes des composites révèlent tous deux zones de pertes de masse. La première zone de perte de masse, jusqu'à 200 °C, est liée à la désorption de molécules d'eau. La deuxième zone, observée à partir de 450 °C pour les différents composites, est liée à la combustion des CN-B dans l'air. Comparé au CN-B seul (en absence de BN) qui se décompose à partir de 480 °C, toutes les hétérojonctions présentent des températures plus basses pour le début de la décomposition

des $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-B}$, à partir de 430°C . Ces résultats montrent que l'association du BN avec CN-B diminue la température et la stabilité thermique de ce dernier. Les teneurs réelles du CN-B dans les composites, déduites des mesures ATG, varient entre 10 % et 70 %. Ainsi, des hétérojonctions BN/CN-B dans des proportions massiques (30-70 ; 50-50 ; 70-30 ; 90-10) sont obtenues.

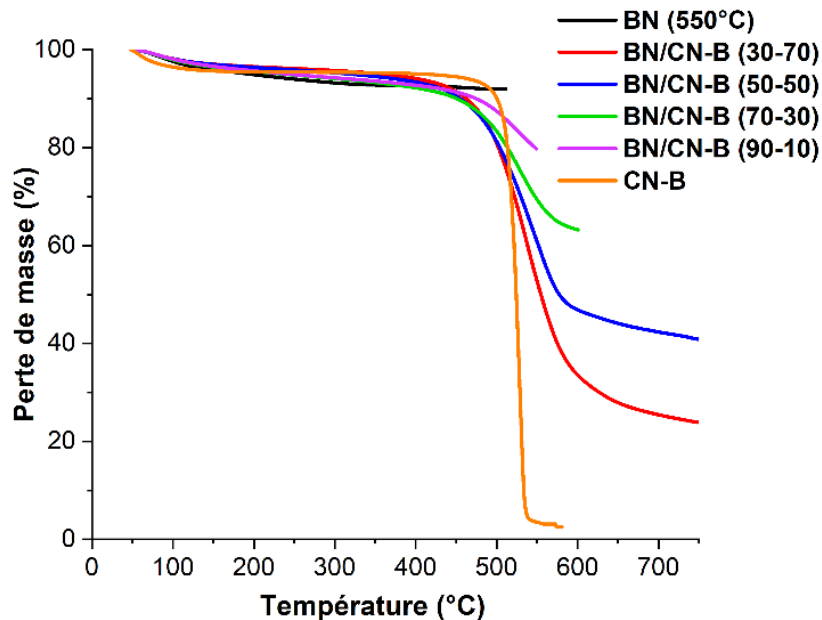


Figure 5.13 : Analyses thermogravimétriques des différents composites BN/CN-B, réalisées sous flux d'air ($25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une rampe de montée en température de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.3.2.2 Diffraction des rayons X

Une étude de diffraction des rayons X a été réalisée pour examiner la structure cristalline des matériaux BN (550°C), CN-B et des différentes hétérojonctions BN/CN-B (figure 5.14). Le diffractogramme de BN (550°C) est caractérisé par deux larges pics de diffraction à $2\theta = 24,6^\circ$ (indexé par le plan (002)) et $42,7^\circ$ (indexé par le plan (100)), caractéristiques d'un BN poreux de structure turbostratique. Le diffractogramme DRX du CN-B révèle deux pics caractéristiques à $2\theta = 13,1^\circ$ (indexé par le plan (100)) et à $2\theta = 27,5^\circ$ (indexé par le plan (002)) correspondant respectivement aux motifs répétitifs de l'unité tri-s-triazine du système aromatique et à l'empilement inter-couches des systèmes aromatiques II- conjugués.

Les diffractogrammes des composites BN/CN-B (30-70) et BN/CN-B (50-50) sont caractérisés par deux pics de diffraction à $13,1^\circ$ et $27,5^\circ$, attribués aux pics caractéristiques du CN-B pur, ainsi que par deux signaux élargis avec des maxima vers 25° et 43° , attribuables au BN turbostratique. Ces résultats indiquent que la présence du BN avec une teneur massique comprise entre 30% et 50% lors de la polycondensation conduisant au CN-B n'affecte pas de manière significative la structure cristalline du CN-B. En augmentant davantage la teneur en

BN dans les composites à 70% et 90%, un nouveau pic de diffraction, élargi mais clairement défini, apparaît à $2\theta = 25,9^\circ$. Il ne correspond ni au BN ni au CN-B. Ce pic, situé entre le pic principal du CN-B à $2\theta = 27,5^\circ$ et celui du BN (550°C) à $2\theta = 24,6^\circ$, suggère un « alliage » structural des 2 matériaux, un « dopage » d'un matériau avec l'autre. Quoiqu'il en soit, à forte teneur en BN, de nouveaux matériaux BN/CN-B (70-30) et BN/CN-B (90-10), qui ne résultent pas d'une simple hétérojonction/interface/combinaison entre BN et CN-B, sont créés. Ceci peut être attribué à la faible cristallinité du BN qui pourrait subir des modifications lors du traitement thermique à 550 °C en présence des précurseurs du CN-B.

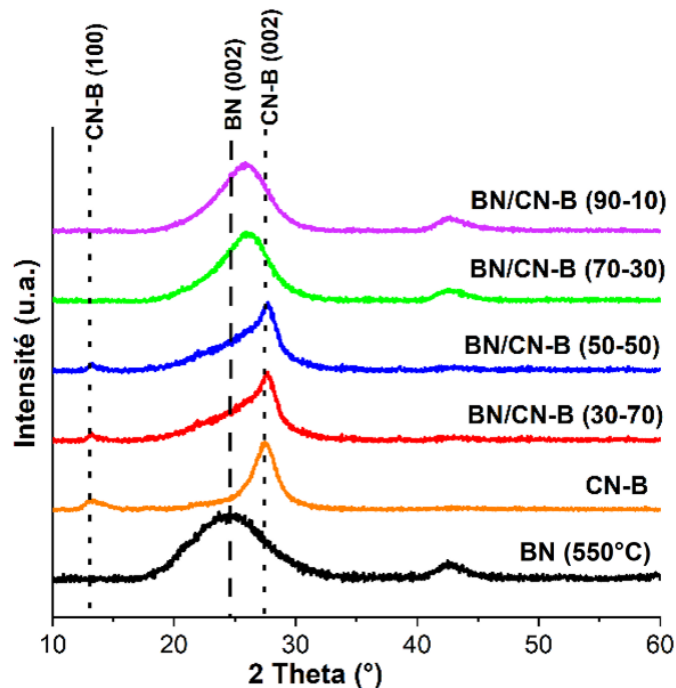


Figure 5.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites BN/CN-B.

II.3.2.3 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-Vis des matériaux de référence BN (550 °C), CN-B et des différents composites BN/CN-B sont représentés dans la figure 5.15. Le BN absorbe dans le domaine de l'UV entre 200 et 287 nm, ce qui est dû à sa large bande interdite de 4,24 eV. Le CN-B révèle une absorption plus importante de la lumière qui s'étend de l'UV au visible jusqu'à 500 nm. Il faut signaler que l'insertion du BN lors du processus de polycondensation thermique du CN-B conduit à la formation de composites BN/CN-B qui n'absorbent pas au-delà de 500 nm. Toutes les hétérojonctions BN/CN-B révèlent majoritairement la contribution d'absorption du CN-B. Elles présentent des faibles valeurs globales de band-gap variant entre 2,68 eV et 2,80 eV (Tableau 5.7). On remarque que les hétérojonctions riches en CN-B, BN/CN-B (30-70) et BN/CN-B (50-50), présentent des largeurs de bande interdite inférieures aux bandes interdites de BN (550°C) et CN-B.

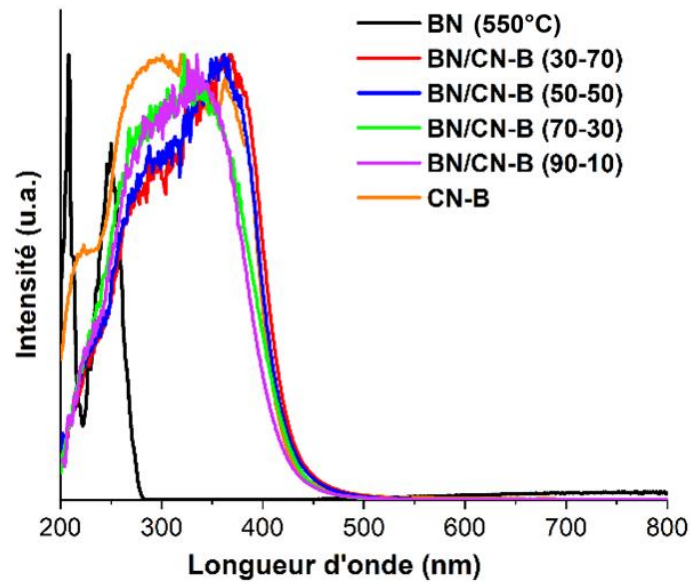


Figure 5.15 : Spectres d'absorption UV-Vis des composites BN/CN-B.

Tableau 5.7 : valeurs des gaps d'énergie des composites BN/CN-B.

Matériau	Eg (eV) (Contribution du CN-B)
BN (550°C)	4,24 ± 0,02
CN-B	2,75 ± 0,02
BN/CN-B (30-70)	2,68 ± 0,02
BN/CN-B (50-50)	2,70 ± 0,02
BN/CN-B (70-30)	2,79 ± 0,02
BN/CN-B (90-10)	2,80 ± 0,02

II.3.2.4 Propriétés de surface : manométrie d'adsorption/désorption de N₂

La surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores des composites BN/CN-B sont présentés dans le tableau 5.8 ci-dessous.

CHAPITRE 5

Tableau 5.8 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des nanocomposites BN/CN-B.

	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (nm)	S_{BET} théorique* (m^2/g)
BN (550°C)	916 ± 20	0,74 ± 0,02	3,6 – 39	-
CN-B	104 ± 2	0,31 ± 0,02	39	-
BN/CN-B (30-70)	114 ± 2	0,50 ± 0,02	3,6 - 28	348
BN/CN-B (50-50)	139 ± 2	0,53 ± 0,02	4,0 - 39	510
BN/CN-B (70-30)	533 ± 10	0,58 ± 0,02	3,6 - 39	672
BN/CN-B (90-10)	555 ± 10	0,39 ± 0,02	3,6 - 39	834

* Surface spécifique calculée à partir de la somme pondérée des surfaces BET des deux constituants BN et CN-B.

D'après la figure 5.16a, les composites BN/CN-B (70-30) et BN/CN-B (90-10) à forte teneur en BN révèlent un profil d'isotherme d'adsorption-désorption de type I/IV similaire à celui du BN. En revanche, un profil d'isotherme de type IV proche de celui observé pour CN-B (chapitre 2) est observé pour les composites riches en CN-B, BN/CN-B (30-70) et BN/CN-B (50-50) contenant une teneur inférieure en BN. Les valeurs des surfaces spécifiques des composites augmentent avec l'augmentation de la teneur massique en BN. Elles sont comprises entre celles de CN-B et de BN (550°C), mais restent nettement inférieures à la somme pondérée des surfaces spécifiques des constituants CN-B et BN (550°C).

Les volumes poreux augmentent dans une moindre mesure avec la teneur en BN, jusqu'à la teneur de 70%. Les composites présentent des volumes poreux similaires, de $0,54 \pm 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ en moyenne, qui sont supérieurs à celui du CN-B ($0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$) et inférieurs à celui du BN ($0,74 \text{ cm}^3/\text{g}$), à l'exception de BN/CN-B (90-10) qui présente un volume poreux nettement plus faible ($0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$).

D'après la figure 5.16b, les composites riches en BN, BN/CN-B (70-30) et BN/CN-B (90-10), révèlent une distribution poreuse similaire à celle présentée par BN (550°C), incluant des micropores et deux contributions mésoporeuses centrées à 3,6 nm et 39 nm, alors que les composites moins chargés en BN, BN/CN-B (30-70) et BN/CN-B (50-50), présentent une distribution exclusivement mésoporeuse, similaire à CN-B, centrée à 28-39 nm, avec une contribution mineure à 3-4 nm. Le faible volume poreux de BN/CN-B (90-10) peut clairement être attribué à une perte des mésopores de $\sim 40 \text{ nm}$ par rapport au BN (550°C). Ce faible volume poreux, associé à une surface spécifique très en deçà de la valeur attendue de la somme pondérée des surfaces spécifiques des 2 constituants, conforte l'hypothèse d'une modification du BN lors de la polycondensation thermique conduisant au CN-B.

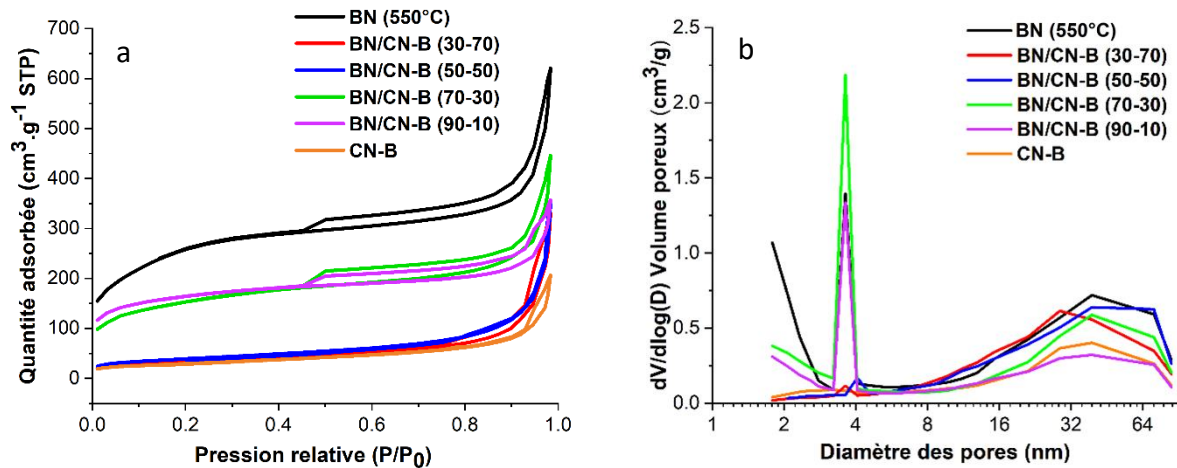


Figure 5.16 : Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distribution poreuse (b) des nanocomposites BN/CN-B.

II.4 Nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/CN-B

II.4.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B

Les composites Au-Pt/BN/CN-B ont été préparés par la méthode d'imprégnation réduction dans l'isopropanol décrite dans le paragraphe II-2. Ainsi, une charge totale en métal de 4 wt.% constituée de 0,8 wt.% d'au et de 3,2 wt.% de Pt (dans un rapport molaire $\frac{Pt}{Au} = 4$) est déposée sur les matériaux de référence BN (550°C) et CN-B ainsi que sur les différentes hétérojonctions BN/CN-B.

II.4.2 Caractérisation des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B

II.4.2.1 Analyse chimique

Les pourcentages massiques des éléments C, B, N, Au, Pt, ainsi que les rapports volumiques N/C de tous les matériaux déterminés par analyse chimique sont représentés dans le tableau 5.9. Les rendements de dépôt d'au et de Pt sur tous les matériaux sont élevés et compris entre 86 % et 100% pour l'au et entre 81% et 100 % pour le Pt. De plus, on remarque que, plus la teneur en CN-B dans les composites augmente, plus les composites hybrides BN/CN-B deviennent riches en carbone, ce qui diminue par conséquent leurs rapports volumiques N/C. Quant aux pourcentages massiques de l'élément bore, ils augmentent en cohérence avec l'augmentation de la teneur en BN dans les composites. On remarque également que les teneurs mesurées en B des composites BN/CN-B sont proches des teneurs calculées à partir de la somme pondérée des teneurs en B des deux constituants (BN et CN-B).

CHAPITRE 5

Tableau 5.9 : Pourcentages massique des éléments (C, N, B) et des NP d’Au et de Pt déposées ainsi que les rapports volumiques N/C déterminés par ICP.

Matériaux	% B Réel (ICP)	%B*	% C	% N	N/C	% Au	% Pt	Rendement de dépôt d’Au (%)	Rendement de dépôt de Pt (%)
Au-Pt/BN (550°C)	32 ± 1	-	-	30,61 ± 0,07	-	0,79 ± 0,04	2,76 ± 0,09	99	86
Au-Pt/CN-B	0,87 ± 0,03	-	32,45 ± 0,02	56,75 ± 0,02	1,75	0,69 ± 0,03	2,6 ± 0,1	86	81
Au-Pt/BN/CN-B (30-70)	9,5 ± 0,06	10,2	25,38 ± 0,59	50,87 ± 1,39	2	0,80 ± 0,02	3,2 ± 0,09	100	100
Au-Pt/BN/CN-B (50-50)	15,9 ± 0,7	16,4	18,53 ± 0,09	45,36 ± 4,62	2,45	0,80 ± 0,09	3,18 ± 0,09	100	99
Au-Pt/BN/CN-B (70-30)	20,9 ± 0,8	22,6	10,88 ± 0,15	36,54 ± 9,16	3,4	0,80 ± 0,02	3,03 ± 0,08	100	95
Au-Pt/BN/CN-B (90-10)	27 ± 1	28,9	5,44 ± 0,06	33,32 ± 7,2	6,1	0,76 ± 0,03	2,90 ± 0,07	95	91

* : Pourcentage en B global calculé à partir de la somme pondérée des teneurs en B des deux constituants BN et CN-B.

II.4.2.2 Propriétés optiques : spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-Vis de tous les matériaux obtenus après dépôt de la phase bimétallique sont représentés sur la figure 5.17. L’absorption significative observée dans le domaine du visible est attribuée à la RPSL des NPs métalliques. Le signal de la RPSL est très bien caractérisé dans le matériau Au-Pt/BN (550°C) du fait de l’absence d’absorption du SC au-delà de 280°C. On voit très clairement que la RSPL démarre dans l’UV, atteint un maximum vers 400-450 nm et se prolonge sur tout le domaine du visible. Elle est typique de la RPSL du Pt. Aucun autre signal n’apparaît vers 550 nm sur les spectres de tous les matériaux, malgré la présence avérée d’or (ICP). Ceci montre la prédominance de la signature optique du Pt, qui suggère,

comme discuté précédemment, la présence d'interaction optique entre le platine et l'or, à travers le phénomène de chemical interface damping.

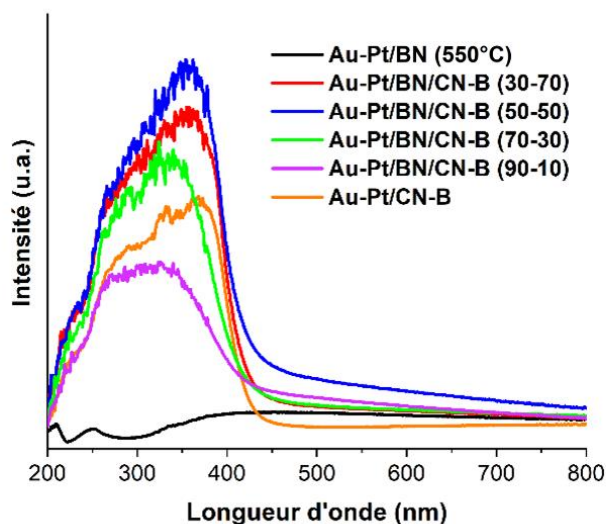


Figure 5.17 : Spectres d'absorption UV-Vis des nanocomposites Au-Pt/BN/CN-B.

II.4.3 Evaluation de l'activité photocatalytique des composites ternaires Au-Pt/BN/CN-B

Les activités photocatalytiques des matériaux de référence Au-Pt/BN et Au-Pt/CN-B ont été évaluées vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation solaire sur un test de 5 heures (Figure 5.18, Tableau 5.10).

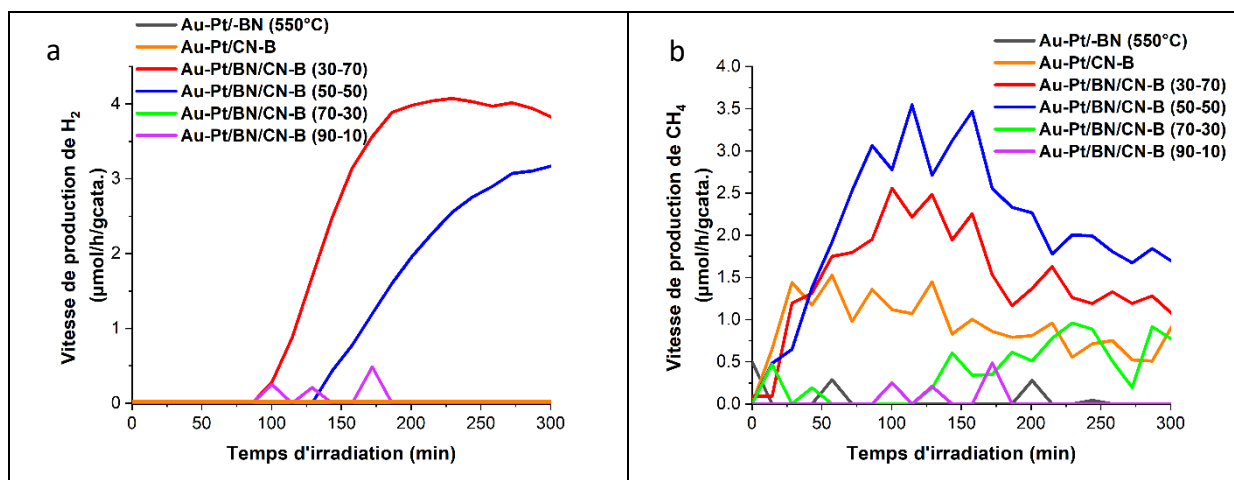


Figure 5.18 : Vitesses de production de H₂ (a) et de CH₄ (b) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (rapport molaire CO₂/H₂O = 96/4) et sous un flux continu de CO₂ (0,3 mL min⁻¹).

Il est intéressant de souligner que, malgré l'absence de semi-conducteurs oxydes, la sélectivité de la réaction obtenue vis-à-vis du méthane, sous illumination solaire est élevée dans ce type de matériaux (Tableau 5.10), comparée au Au/CN-B. Ceci est attribué à la composition métallique déposée (dans un rapport $\frac{Pt}{Au} = 4$) optimale pour engendrer des

effets plasmoniques sélectifs (chapitre 4), combinée à la surface spécifique importante du BN, à son caractère hydrophobe et au dopage au bore qui favorisent l'adsorption du CO₂. Les vitesses de production de CH₄ relevées sur les matériaux 100% sélectifs, Au-Pt/BN (550°C), Au-Pt/CN-B, Au-Pt/BN/CN-B (70-30) et Au-Pt/BN/CN-B (90-10), restent faibles (< 0,9 μmol/h/g). Les composites riches en CN-B, qui conduisent à des vitesses de production du méthane plus élevées (> 1,6 μmol/h/g), ne sont en revanche pas 100% sélectifs. La meilleure vitesse de production de CH₄ (associée à une sélectivité de 88%) est atteinte par le composite Au-Pt/BN/CN-B (50-50) (3 μmol/h/g). Elle est 100 fois et 3,3 fois plus élevée que celles observées pour les matériaux de référence Au-Pt/BN (550°C) et Au-Pt/CN-B, respectivement, mettant en évidence l'intérêt de l'hétérojonction entre BN et CN-B. La meilleure activité photocatalytique obtenue pour Au-Pt/BN/CN-B (50-50) est attribuée à la meilleure absorption de la lumière, associée à un faible gap de 2,70 eV, à la composition BN/CN-B (50-50) considérée optimale et à la structure cristalline du CN-B maintenue dans ce composite. S'ajoute probablement à cela, l'aptitude du BN à attirer, par interaction électrostatique, les trous photogénérés sur la BV du CN-B grâce à la charge négative de ces nanofeuillets, ce qui inhibe par conséquent la recombinaison de charges photogénérées.

Tableau 5.10 : Vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et sélectivités électroniques (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O=96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

Matériaux	Vmoyenne (CH ₄) μmol/h/g	Vmoyenne (H ₂) μmol/h/g	Sélectivité en CH ₄ (%)
Au-Pt/BN (550°C)	0,03	-	100
Au/CN-B	0,05	1.5	12
Au/BN	0	0	0
Au-Pt/CN-B	0,9	-	100
Au-Pt/BN/CN-B (30-70)	1,6	2,3	74
Au-Pt/BN/CN-B (50-50)	3,0	1,23	88
Au-Pt/BN/CN-B (70-30)	0,7	-	100
Au-Pt/BN/CN-B (90-10)	0,1	-	100

II.5 Hétérojonctions BN/TiO₂ UV100

II.5.1 Méthode de préparation des hétérojonctions BN/TiO₂

Deux méthodes de préparation différentes ont été développées pour la synthèse des hétérojonctions BN/TiO₂. **La première appelée « méthode par calcination »** consiste à mélanger mécaniquement dans un mortier en agate 20 mg du BN préalablement synthétisé avec 1,98 g du TiO₂ commercial UV 100 Hombikat (dans un rapport massique $\frac{BN}{TiO_2} = \frac{1}{99}$). La poudre blanche obtenue est ensuite placée dans un creuset en alumine, dans un four à moufle et calcinée à 550 °C pendant 3 heures avec une rampe de montée en température de 15 °C/min. Le composite résultant est ainsi nommé **BN/TiO₂ (1-99) calcination**. **La deuxième méthode appelée « méthode par sonication »** consiste, dans un premier temps, à calciner séparément une quantité déterminée (en mg) du BN préformé et de TiO₂ UV 100 à 550 °C pendant 3 heures avec une rampe de montée en température de 15 °C/min. Dans un second temps, les matériaux BN et TiO₂ ainsi calcinés sont dispersés dans 20 mL de méthanol, puis soumis à sonication pendant 1 heure. La suspension ainsi obtenue après sonication est placée à l'étuve à 100 °C pendant 24 heures pour évaporer complètement le méthanol. Deux composites avec deux compositions différentes ont été préparés par cette deuxième méthode et sont nommés **BN/TiO₂ (1-99) sonication** et **BN/TiO₂ (5-95) sonication**. La figure 14 illustre les deux méthodes de préparation développées pour l'élaboration de nanocomposites BN/TiO₂ UV100. Compte tenu de la stabilité thermique élevée des deux matériaux (BN, TiO₂), il était difficile de déterminer leurs teneurs respectives dans les composites par analyse ATG. Cependant, nous supposons que les compositions réelles sont similaires aux compositions théoriques puisque la synthèse des hétérojonctions est réalisée à partir des matériaux BN et TiO₂ UV 100 préformés.

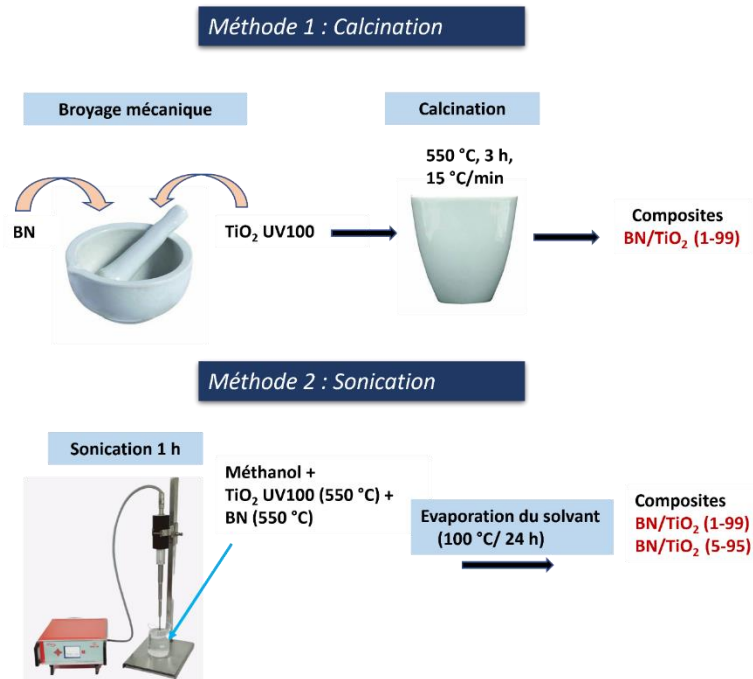


Figure 5.19 : Schéma représentatif des méthodes de synthèse développées pour l'élaboration des nanocomposites BN/TiO₂ UV100.

II.5.2 Caractérisation des hétérojonctions BN/TiO₂ UV100

II.5.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme du TiO₂ UV 100 calciné à 550 °C (dans les conditions d'obtention du composite par calcination) révèle les pics caractéristiques de la phase anatase. On retrouve notamment le pic le plus intense à 25,4° correspondant au plan de diffraction (101) de la structure anatase (Figure 5.20). La calcination du BN à 550 °C conduit aux deux pics de diffraction élargis à 24,6° et 42,7° discutés en II.3.2.2 (Figure 5.14). Concernant les diffractogrammes des composites BN/TiO₂ préparés par la méthode de calcination ou par la méthode de sonication, aucun pic correspondant au BN n'est détecté. Ceci est certainement dû à la très faible teneur en BN (1% et 5%) dans les composites.

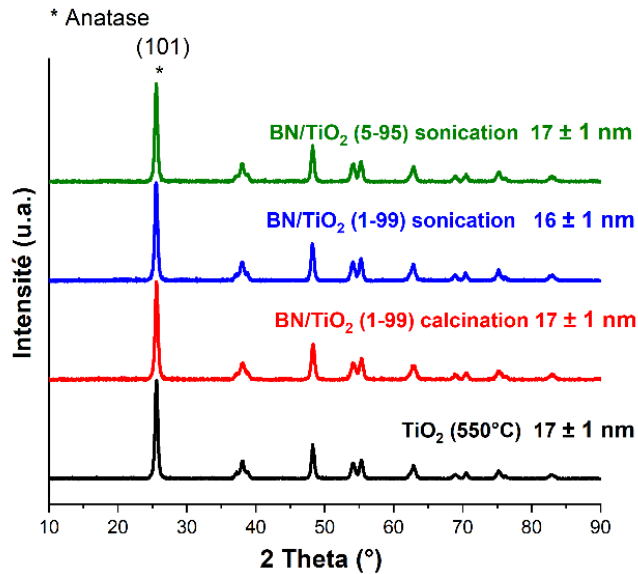


Figure 5.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X des composites BN/TiO₂.

Nous pouvons remarquer que la taille moyenne des cristallites d'anatase pour TiO₂ UV 100 de 17 nm est maintenue constante pour tous les composites, ce qui montre que l'insertion d'une très faible teneur en BN (1% et 5%) suivie d'une étape de traitement thermique dans les hétérojonctions BN/TiO₂, ne modifie pas la structure cristalline du TiO₂.

II.5.2.2 Propriétés optiques : spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-Vis du TiO₂ UV 100 (550°C), du BN (550 °C) et des différents composites BN/TiO₂ sont représentés dans la figure 5.21. Le spectre du TiO₂ UV 100 (550 °C) révèle une bande d'absorption typique du TiO₂ (100 % anatase) dans le domaine de l'UV (200-388 nm). Une absorption moins étendue dans le domaine de l'UV (200-287 nm) est observée pour le BN (550°C). Concernant les spectres UV-Vis de tous les composites BN/TiO₂, un profil d'absorption similaire à l'absorption du TiO₂ est observé et la contribution du BN apparaît masquée par le signal. Les composites BN/TiO₂ révèlent donc en apparence une réponse optique identique à celle du TiO₂ seul. Ces résultats montrent que la très faible teneur en BN insérée lors de la synthèse des composites ne modifie pas les propriétés optiques du TiO₂. De même, les valeurs globales de band-gap des composites calculées à partir de la fonction de Kubelka-Munk sont toutes égales à la bande interdite de 3,2 eV calculée pour le TiO₂ (550 °C).

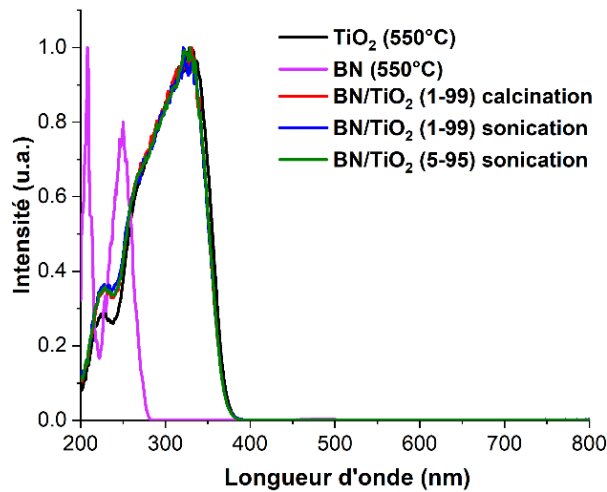


Figure 5.21 : Spectres d'absorption UV-Vis des composites BN/TiO₂.

II.5.2.3 Propriétés de surface : manométrie d'adsorption/désorption d'azote

D'après les mesures BET (Figure 5.22), le BN (550°C) révèle un isotherme d'adsorption de type I/IV avec une hystérésis de type H₃/H₄, indiquant ainsi la présence de micropores et de mésopores. La calcination du BN à 550 °C, entraîne une petite diminution de sa surface spécifique S_{BET} de 1286 m²/g à 916 m²/g. Le TiO₂ UV 100 (550°C) et tous les composites BN/TiO₂ présentent des isothermes d'adsorption/désorption de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Les profils sont très similaires, en cohérence avec la teneur très majoritaire de TiO₂ UV 100 (550°C) dans les composites et le fait qu'ils soient issus de l'association de deux constituants préformés.

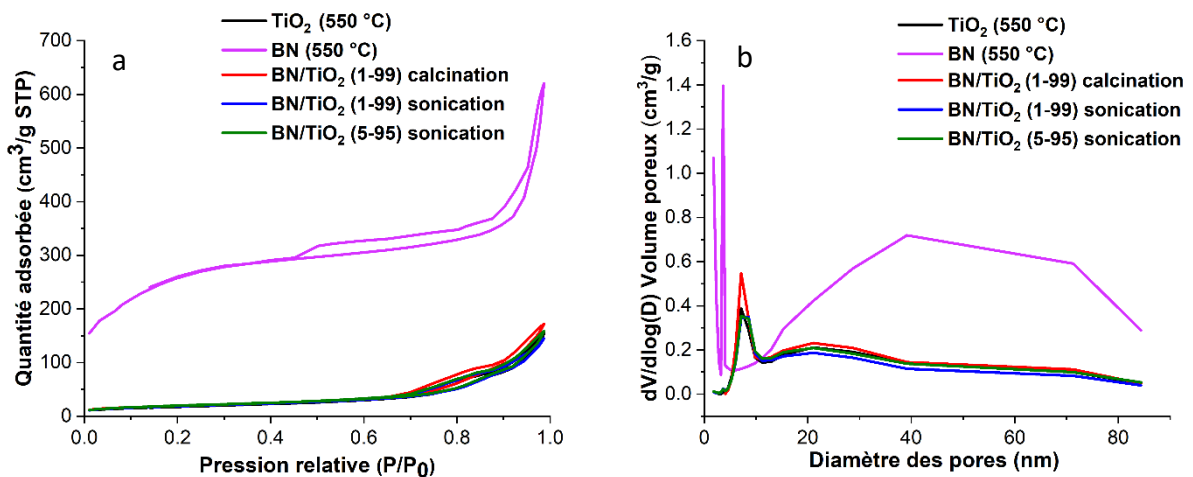


Figure 5.22 : Isothermes d'adsorption/désorption de N₂ (a) et distributions poreuses (b) des hétérojonctions BN/TiO₂.

D'après le tableau 5.11, les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des composites sont similaires à celles du TiO₂ (65 m²/g ; 0,24 cm³/g), ce qui était attendu en raison de la très faible teneur en BN (1% et 5%) dans les composites. La distribution de la

taille des pores, calculée par la méthode BJH, présente un type bimodal pour le TiO₂ et pour tous les composites. Ainsi deux contributions mésoporeuses sont observées : une contribution principale centrée à 7 nm et une contribution mineure centrée à 21 nm. Par conséquent, la morphologie et les propriétés de surface des hétérojonctions BN/TiO₂ à faible teneur en BN sont déterminées par le constituant majoritaire : le TiO₂.

Tableau 5.11 : Surfaces spécifique, volume poreux et diamètre des pores des nanocomposites BN/TiO₂.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
BN (550 °C)	916 ± 20	0,74 ± 0,02	3,6 - 39
TiO ₂ (550 °C)	65 ± 5	0,24 ± 0,02	7 - 21
BN/TiO ₂ (1-99) calcination	68 ± 5	0,27 ± 0,02	7 - 21
BN/TiO ₂ (1-99) sonication	68 ± 5	0,23 ± 0,02	7 - 21
BN/TiO ₂ (5-95) sonication	69 ± 5	0,25 ± 0,02	7 - 21

II.4 Nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/TiO₂

II.4.1 Méthode de préparation des nanocomposites Au-Pt/BN/TiO₂

Les nanocomposites Au-Pt/BN/TiO₂ ont été préparés par la méthode d'imprégnation – réduction dans l'isopropanol décrite dans le paragraphe II-2. Ainsi, une charge totale en métal de 4 wt.% constitué de 0,8 wt. % d'au et 3,2 wt. % de Pt (dans un rapport molaire $\frac{Pt}{Au} = 4$) est déposée sur les matériaux de références BN (550 °C) et TiO₂ (550 °C) ainsi que sur les différentes hétérojonctions BN/TiO₂.

II.4.2 Caractérisation des nanocomposites ternaires Au-Pt/BN/TiO₂

II.4.2.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques (Tableau 5.12) ont confirmé l'obtention de rendements de dépôt élevés qui varient entre 79 et 100 % pour l'au et entre 78 et 99 % pour le Pt. Une teneur nominale en Pt (Pt/(Pt+Au)) de 0,79 ± 0,01 est obtenue dans tous les matériaux.

CHAPITRE 5

Tableau 5.12 : Pourcentages massiques et rendements de dépôt des NP d'Au et de Pt déposées sur les nanocomposites BN/TiO₂.

Matériaux	% Au	% Pt	Rendement de dépôt d'Au (%)	Rendement de dépôt de Pt (%)
Au-Pt/BN (550 °C)	0,79 ± 0,04	2,76 ± 0,09	99 ± 4	86 ± 9
Au-Pt/TiO₂ (550 °C)	0,63 ± 0,03	2,5 ± 0,1	79 ± 3	78 ± 1
Au-Pt/BN/TiO₂ (1-99) calcination	0,80 ± 0,02	3,17 ± 0,09	100 ± 2	99 ± 9
Au-Pt/BN/TiO₂ (1-99) sonication	0,79 ± 0,09	3,0 ± 0,09	99 ± 9	94 ± 9
Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95) sonication	0,78 ± 0,02	3,03 ± 0,08	98 ± 2	95 ± 8

II.4.2.2 Propriétés optiques : Spectroscopie UV-Vis

La figure 5.23 montre les spectres d'absorption UV-Vis des composites Au-Pt/BN/TiO₂. L'absorption significative observée dans le domaine du visible est attribuée aux NP d'Au et de Pt. La RPSL qui s'étend sur toute la région du domaine du visible, avec un maximum à peine discernable autour de 450 nm dans la plupart des échantillons, est attribué aux NP Pt. Du fait de la teneur avérée en or dans les échantillons (ICP), l'absence de plasmon d'Au, attendu vers 550 nm, est attribué à une interaction optique entre l'or et le platine, et plus particulièrement au phénomène de chemical interface damping, en raison probablement de la présence d'une interface Au-Pt, comme déjà précédemment mentionné (chapitre 4). Les intensités similaires sur tous les matériaux, à l'exception de Au-Pt/TiO₂, suggèrent la présence de NP métalliques présentant des tailles et distributions de tailles similaires.

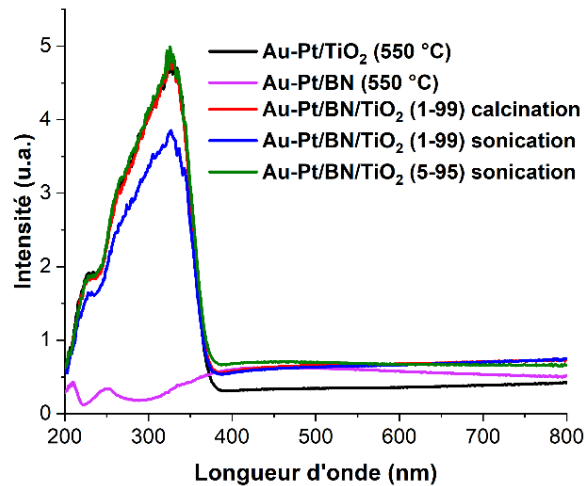


Figure 5.23 : Spectres d'absorption UV-Vis des nanocomposites Au-Pt/BN/TiO₂.

II.4.3 Evaluation de l'activité photocatalytique des composites ternaires Au-Pt/BN/TiO₂

Les matériaux de référence Au-Pt/BN (550 °C) et Au-Pt/TiO₂ (550 °C) ainsi que toutes les hétérojonctions Au-Pt/BN/TiO₂ ont été évalués vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation solaire par un test de 5 heures (Figure 5.24, Tableau 5.13). Les matériaux de référence, Au-Pt/BN et Au-Pt/TiO₂, présentent des productions négligeables de méthane (0,02-0,03 μmol/h/g). Le matériau Au-Pt/TiO₂ (550°C) montre, par ailleurs, de façon surprenante, une forte activité vis à vis de la production d'hydrogène, c'est-à-dire une sélectivité en méthane négligeable (1%). Les hétérojonctions, après dépôt de la phase bimétallique, présentent toutes des vitesses de production de méthane nettement supérieures (> 2,8 μmol/h/g), associées à des sélectivités comprises entre 43 et 82%. Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'hétérojonction BN/TiO₂. Cette fois encore, la création d'une hétérojonction avec BN a permis d'induire une synergie fonctionnelle entre les constituants de l'hétérojonction et d'obtenir des performances catalytiques supérieures à celles des constituants indépendants.

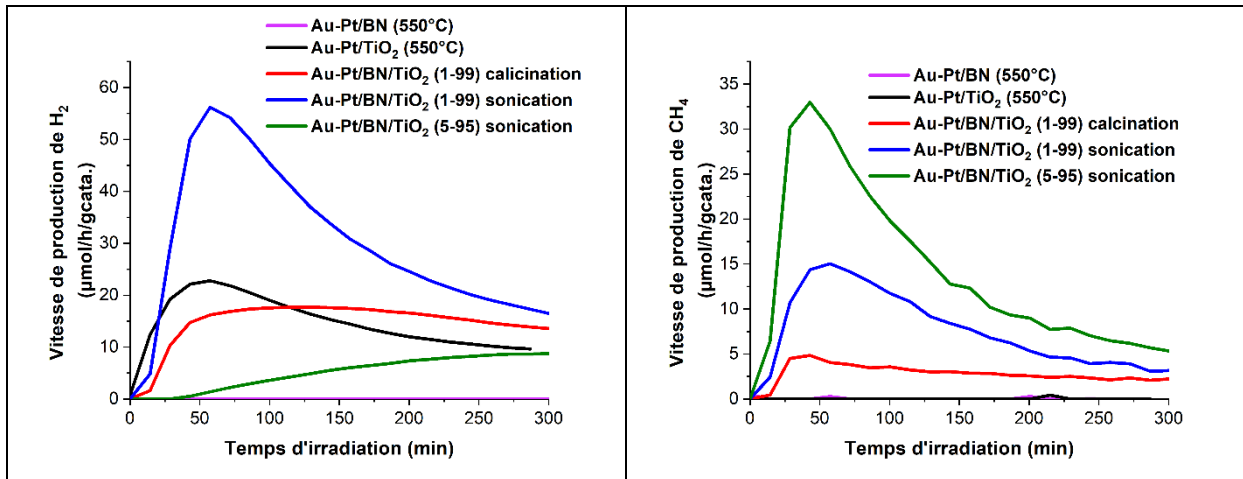


Figure 5.24 : Vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et sélectivités électroniques (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O=96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

Notons que pour une même composition BN/TiO₂ (1-99), l'hétérojonction préparée par la méthode de sonication révèle une production de CH₄ de 7,8 μmol/h/g, qui est 2,8 fois plus élevée que celle produite par l'hétérojonction préparée par la méthode de calcination (V_{CH₄} = 2,8 μmol/h/g) (Tableau 5.13). Ceci montre que la méthode par sonication favorise un contact plus intime entre les deux matériaux BN (550 °C) et TiO₂ UV 100 (550 °C), ce qui probablement permet ainsi une meilleure séparation de charges photogénérées.

Bien que les hétérojonctions Au-Pt/BN/TiO₂ (1-99) et Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95) préparées par la méthode de sonication révèlent les meilleures sélectivités vis-à-vis du CH₄ de 82 % et 80 %, respectivement, l'hétérojonction Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95) est la plus active. La meilleure vitesse de production et la sélectivité élevée vis-à-vis du CH₄ (13,9 μmol/h/g et 80 %, respectivement) observées pour **Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95, obtenu par sonication)** sont probablement liées à une meilleure qualité d'interface BN/TiO₂. De plus, la sonication dans le méthanol, pourrait charger négativement les nanofeuillets du BN qui, par conséquent, attirent par une interaction électrostatique les trous photogénérés sur le TiO₂, favorisant davantage une meilleure séparation de charges photogénérées et inhibant ainsi la recombinaison de paires électron-trou.

Tableau 5.13 : Vitesses moyennes de production de CH₄ et de H₂ et sélectivités électroniques (sur 5 h de réaction continue) sous irradiation à la lumière solaire, en présence de vapeur d'eau (CO₂/H₂O=96/4) et sous un flux continu de CO₂ de 0,3 mL/min.

Matériau	V moyenne CH ₄ (μmol/h/g)	V moyenne H ₂ (μmol/h/g)	Sélectivité en CH ₄ (%)
Au-Pt/BN (550 °C)	0,03	-	100
Au-Pt/TiO ₂ (550 °C)	0,02	14,4	1
Au-Pt/BN/TiO ₂ (1-99) calcination	2,8	14,5	43
Au-Pt/BN/TiO ₂ (1-99) sonication	7,8	5,3	82
Au-Pt/BN/TiO ₂ (5-95) sonication	13,9	8,9	80

III- Résumé

La synthèse de BN poreux à grande surface spécifique de 1286 m²/g est réalisée par la réaction chimique entre l'acide borique et l'urée (dans un rapport molaire 1/23) à 950 °C sous une atmosphère de N₂. Les limitations du BN ainsi synthétisé, en termes d'absorption exclusive dans le domaine de l'UV (200-287 nm) et de gap d'énergie élevé de 4,24 eV ont été surmontées en développant deux stratégies prometteuses : 1) **le dopage au carbone**, 2) **la création d'hétérojonctions avec d'autres SC**.

Le dopage du BN au carbone est réalisé en utilisant le liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [Bmim]BF₄ comme source de carbone. Les matériaux résultant BN-C-0,003 et BN-C-0,005 dopés par 0,003 et 0,005 moles du LI, respectivement, révèlent une absorption améliorée de la lumière accompagnée de valeurs de band-gap réduites à 4,10 eV pour BN-C-0,003 et à 4,00 eV pour BN-C-0,005. De plus, une augmentation significative de la surface spécifique de 1286 m²/g à 1741 m²/g a été observée pour le matériau BN-C-0,003. Après dépôt d'une phase bimétallique optimisée (dans le chapitre 4), constituée de 0,8% Au et de 3,2% Pt, les nitrures de bore non dopés et dopés ont montré des sélectivités totales vis-à-vis des produits carbonés (CO et CH₄) dans la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous irradiation solaire. De plus, il a été montré que le dopage du BN au carbone améliore énormément ses performances photocatalytiques. En particulier, le matériau Au-Pt/BN-C0,003 a révélé, en plus d'une sélectivité totale, une vitesse de production de CH₄ 23 fois plus élevée que celle produite par le matériau de référence Au-Pt/BN, ainsi qu'une vitesse de production de CO améliorée (1,2 μmol/h/g contre 0 μmol/h/g pour Au-Pt/BN). Les meilleures performances photocatalytiques observées pour Au-Pt/BN-C-0,003 sont attribuées en grande partie à sa surface spécifique plus élevée qui assure une meilleure adsorption de CO₂.

La deuxième stratégie développée était la création d'hétérojonctions avec d'autres SC, comme le nitrure de carbone dopé au bore (CN-B) et le TiO₂ commercial UV 100. **Dans un**

premier temps, des hétérojonctions BN/CN-B, dans des proportions massiques différentes (30-70, 50-50, 70-30 et 90-10), ont été synthétisées par insertion du BN lors du processus de polycondensation thermique du CN-B. Une amélioration significative de l'absorption de lumière, associée à des faibles band-gap dans la gamme 2,68-2,80 eV, a été observée pour tous ces composites synthétisés. L'évaluation de l'activité photocatalytique des composites a montré, après dépôt de la phase bimétallique, des sélectivités importantes vis-à-vis du méthane. La meilleure vitesse de production de CH₄ de 3 μmol/h/g contre 0,03 μmol/h/g pour Au-Pt/BN et 0,9 μmol/h/g pour Au-Pt/CN-B est atteinte par le composite Au-Pt/BN/CN-B (50-50), en raison probablement du rapport optimal $\frac{BN}{CN - B} = \frac{50}{50}$ et de la structure de CN-B maintenue (d'après l'analyse DRX).

Dans un second temps des hétérojonctions BN/TiO₂ UV 100 (1-99 ; 5-99) préparées par calcination, ou par sonication dans le méthanol et décorées par des NP Au-Pt avec une charge métallique totale de 4 wt.% et un rapport optimal $\frac{Pt}{Au} = 4$ ont été synthétisées. Les

caractérisations par DRX, par UV-Vis DRS et les mesures BET montrent que la faible teneur en BN, associée au TiO₂ dans les composites ne modifie ni la structure cristalline, ni la morphologie, ni les propriétés optiques du TiO₂. Néanmoins, l'activité photocatalytique et la sélectivité des hétérojonctions, après dépôt de la phase bimétallique, sont améliorées de façon significative. En particulier, le composite Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95, obtenu par sonication) révèle la meilleure vitesse de production et la meilleure sélectivité vis-à-vis du CH₄ (13,9 μmol/h/g et 80 %, respectivement) contre des productions négligeables de CH₄ observées sur les matériaux Au-Pt/BN (550°C) et Au-Pt/TiO₂ (550°C) de référence. Les meilleures performances photocatalytiques observées pour Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95) sont probablement liées à la bonne qualité d'interface BN/TiO₂ créée par la méthode de sonication et à la charge négative des nanofeuillets du BN qui attirent, par interaction électrostatique les trous photogénérés sur le TiO₂, favorisant ainsi une meilleure séparation des charges photogénérées.

Références

- (1) Marchesini, S. Design of Porous Boron Nitride Materials for Applications in Adsorption, Chemical Engineering Department Imperial College London. <https://doi.org/10.25560/66152>.
- (2) Pacilé, D.; Meyer, J. C.; Girit, Ç. Ö.; Zettl, A. The Two-Dimensional Phase of Boron Nitride: Few-Atomic-Layer Sheets and Suspended Membranes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (13), 133107. <https://doi.org/10.1063/1.2903702>.
- (3) Hua Li, L.; Chen, Y.; Behan, G.; Zhang, H.; Petravic, M.; M. Glushenkov, A. Large-Scale Mechanical Peeling of Boron Nitride Nanosheets by Low-Energy Ball Milling. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (32), 11862–11866. <https://doi.org/10.1039/C1JM11192B>.
- (4) Lee, D.; Lee, B.; Park, K. H.; Ryu, H. J.; Jeon, S.; Hong, S. H. Scalable Exfoliation Process for Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets by Hydroxide-Assisted Ball Milling. *Nano Lett.* **2015**, *15* (2), 1238–1244. <https://doi.org/10.1021/nl504397h>.
- (5) Zhu, W.; Gao, X.; Li, Q.; Li, H.; Chao, Y.; Li, M.; Mahurin, S. M.; Li, H.; Zhu, H.; Dai, S. Controlled Gas Exfoliation of Boron Nitride into Few-Layered Nanosheets. *Angew. Chem.* **2016**, *128* (36), 10924–10928. <https://doi.org/10.1002/ange.201605515>.
- (6) Cui, Z.; Oyer, A. J.; Glover, A. J.; Schniepp, H. C.; Adamson, D. H. Large Scale Thermal Exfoliation and Functionalization of Boron Nitride. *Small* **2014**, *10* (12), 2352–2355. <https://doi.org/10.1002/smll.201303236>.
- (7) Yu, B.; Xing, W.; Guo, W.; Qiu, S.; Wang, X.; Lo, S.; Hu, Y. Thermal Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride for Effective Enhancements on Thermal Stability, Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resin Nanocomposites via Sol–Gel Process. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (19), 7330–7340. <https://doi.org/10.1039/C6TA01565D>.
- (8) Du, M.; Wu, Y.; Hao, X. A Facile Chemical Exfoliation Method to Obtain Large Size Boron Nitride Nanosheets. *CrystEngComm* **2013**, *15* (9), 1782–1786. <https://doi.org/10.1039/C2CE26446C>.
- (9) Li, X.; Hao, X.; Zhao, M.; Wu, Y.; Yang, J.; Tian, Y.; Qian, G. Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride by Molten Hydroxides. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (15), 2200–2204. <https://doi.org/10.1002/adma.201204031>.
- (10) Han, W.-Q.; Wu, L.; Zhu, Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T. Structure of Chemically Derived Mono- and Few-Atomic-Layer Boron Nitride Sheets. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (22), 223103. <https://doi.org/10.1063/1.3041639>.
- (11) Lin, Y.; Williams, T. V.; Connell, J. W. Soluble, Exfoliated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (1), 277–283. <https://doi.org/10.1021/jz9002108>.
- (12) Zhi, C.; Bando, Y.; Tang, C.; Kuwahara, H.; Golberg, D. Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (28), 2889–2893. <https://doi.org/10.1002/adma.200900323>.
- (13) Zhou, K.-G.; Mao, N.-N.; Wang, H.-X.; Peng, Y.; Zhang, H.-L. A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (46), 10839–10842. <https://doi.org/10.1002/anie.201105364>.
- (14) Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.-Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **2011**, *331* (6017), 568–571. <https://doi.org/10.1126/science.1194975>.
- (15) Lin, Y.; Williams, T. V.; Xu, T.-B.; Cao, W.; Elsayed-Ali, H. E.; Connell, J. W. Aqueous Dispersions of Few-Layered and Monolayered Hexagonal Boron Nitride Nanosheets from Sonication-Assisted Hydrolysis: Critical Role of Water. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (6), 2679–2685. <https://doi.org/10.1021/jp110985w>.

- (16) Morishita, T.; Okamoto, H.; Katagiri, Y.; Matsushita, M.; Fukumori, K. A High-Yield Ionic Liquid-Promoted Synthesis of Boron Nitride Nanosheets by Direct Exfoliation. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (60), 12068–12071. <https://doi.org/10.1039/C5CC04077A>.
- (17) Wang, Y.; Shi, Z.; Yin, J. Boron Nitride Nanosheets: Large-Scale Exfoliation in Methanesulfonic Acid and Their Composites with Polybenzimidazole. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (30), 11371–11377. <https://doi.org/10.1039/C1JM10342C>.
- (18) Rebillat, F.; Guette, A.; Brosse, C. R. Chemical and Mechanical Alterations of SiC Nicalon Fiber Properties during the CVD/CVI Process for Boron Nitride. *Acta Mater.* **1999**, 47 (5), 1685–1696. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00032-4).
- (19) Li, J.-S.; Zhang, C.-R.; Li, B. Preparation and Characterization of Boron Nitride Coatings on Carbon Fibers from Borazine by Chemical Vapor Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (17), 7752–7757. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.024>.
- (20) Chen, L.; Gu, Y.; Li, Z.; Qian, Y.; Yang, Z.; Ma, J. Low-Temperature Synthesis and Benzene-Thermal Growth of Nanocrystalline Boron Nitride. *J. Cryst. Growth* **2005**, 273 (3), 646–650. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.09.062>.
- (21) Zhu, L.; Tan, M.; Lian, G.; Zhang, X.; Cui, D.; Wang, Q. Investigation on the Synthesis of Turbostratic Boron Nitride by Solvothermal Hot-Press Method. *Solid State Sci.* **2010**, 12 (7), 1084–1087. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.021>.
- (22) Dibandjo, P.; Chassagneux, F.; Bois, L.; Sigala, C.; Miele, P. Comparison between SBA-15 Silica and CMK-3 Carbon Nanocasting for Mesoporous Boron Nitride Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (19), 1917–1923. <https://doi.org/10.1039/B417891B>.
- (23) Rushton, B.; Mokaya, R. Mesoporous Boron Nitride and Boron-Nitride-Carbon Materials from Mesoporous Silica Templates. *J. Mater. Chem.* **2007**, 18 (2), 235–241. <https://doi.org/10.1039/B713740K>.
- (24) Schlienger, S.; Alauzun, J.; Michaux, F.; Vidal, L.; Parmentier, J.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Bernard, S.; Miele, P.; Parra, J. B. Micro-, Mesoporous Boron Nitride-Based Materials Templated from Zeolites. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (1), 88–96. <https://doi.org/10.1021/cm201938h>.
- (25) Li, J.; Xiao, X.; Xu, X.; Lin, J.; Huang, Y.; Xue, Y.; Jin, P.; Zou, J.; Tang, C. Activated Boron Nitride as an Effective Adsorbent for Metal Ions and Organic Pollutants. *Sci. Rep.* **2013**, 3 (1), 3208. <https://doi.org/10.1038/srep03208>.
- (26) Dibandjo, P.; Bois, L.; Chassagneux, F.; Miele, P. Thermal Stability of Mesoporous Boron Nitride Templated with a Cationic Surfactant. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27 (1), 313–317. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.178>.
- (27) HAGIO, T.; NONAKA, K.; SATO, T. Microstructural Development with Crystallization of Hexagonal Boron Nitride. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16 (10), 795–798. <https://doi.org/10.1023/A:1018518222594>.
- (28) Zhao, Z.; Yang, Z.; Wen, Y.; Wang, Y. Facile Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Nanoplates by Two-Step Route. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, 94 (12), 4496–4501. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04752.x>.
- (29) Li, J.; Jia, H.; Ding, Y.; Luo, H.; Abbas, S.; Liu, Z.; Hu, L.; Tang, C. NaOH-Embedded Three-Dimensional Porous Boron Nitride for Efficient Formaldehyde Removal. *Nanotechnology* **2015**, 26 (47), 475704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/47/475704>.
- (30) Xiao, F.; Chen, Z.; Casillas, G.; Richardson, C.; Li, H.; Huang, Z. Controllable Synthesis of Few-Layered and Hierarchically Porous Boron Nitride Nanosheets. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (20), 3911–3914. <https://doi.org/10.1039/C5CC09348A>.
- (31) Li, Q.; Yang, T.; Yang, Q.; Wang, F.; Chou, K.-C.; Hou, X. Porous Hexagonal Boron Nitride Whiskers Fabricated at Low Temperature for Effective Removal of Organic Pollutants from Water. *Ceram. Int.* **2016**, 42 (7), 8754–8762. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.114>.
- (32) Nag, A.; Raidongia, K.; Hembram, K. P. S. S.; Datta, R.; Waghmare, U. V.; Rao, C. N. R. Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. *ACS Nano* **2010**, 4 (3), 1539–1544. <https://doi.org/10.1021/nn9018762>.

- (33) Li, J.; Lin, J.; Xu, X.; Zhang, X.; Xue, Y.; Mi, J.; Mo, Z.; Fan, Y.; Hu, L.; Yang, X.; Zhang, J.; Meng, F.; Yuan, S.; Tang, C. Porous Boron Nitride with a High Surface Area: Hydrogen Storage and Water Treatment. *Nanotechnology* **2013**, *24* (15), 155603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155603>.
- (34) Wu, P.; Zhu, W.; Chao, Y.; Zhang, J.; Zhang, P.; Zhu, H.; Li, C.; Chen, Z.; Li, H.; Dai, S. A Template-Free Solvent-Mediated Synthesis of High Surface Area Boron Nitride Nanosheets for Aerobic Oxidative Desulfurization. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (1), 144–147. <https://doi.org/10.1039/C5CC07830J>.
- (35) Shankar, R.; Sachs, M.; Francàs, L.; Lubert-Perquel, D.; Kerherve, G.; Regoutz, A.; Petit, C. Porous Boron Nitride for Combined CO₂ Capture and Photoreduction. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (41), 23931–23940. <https://doi.org/10.1039/C9TA02793A>.
- (36) Shankar, R.; Marchesini, S.; Petit, C. Enhanced Hydrolytic Stability of Porous Boron Nitride via the Control of Crystallinity, Porosity, and Chemical Composition. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (7), 4282–4290. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11731>.
- (37) Motojima, S.; Tamura, Y.; Sugiyama, K. Low Temperature Deposition of Hexagonal BN Films by Chemical Vapour Deposition. *Thin Solid Films* **1982**, *88* (3), 269–274. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90056-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90056-6).
- (38) Cofer, C. G.; Economy, J. Oxidative and Hydrolytic Stability of Boron Nitride — A New Approach to Improving the Oxidation Resistance of Carbonaceous Structures. *Carbon* **1995**, *33* (4), 389–395. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00163-T](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00163-T).
- (39) Alkoy, S.; Toy, C.; Gönül, T.; Tekin, A. Crystallization Behavior and Characterization of Turbostratic Boron Nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, *17* (12), 1415–1422. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00040-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00040-X).
- (40) Florent, M.; Badosz, T. J. Irreversible Water Mediated Transformation of BCN from a 3D Highly Porous Form to Its Nonporous Hydrolyzed Counterpart. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (8), 3510–3521. <https://doi.org/10.1039/C7TA11359E>.
- (41) Sevak Singh, R.; Yingjie Tay, R.; Leong Chow, W.; Hon Tsang, S.; Mallick, G.; Tong Teo, E. H. Band Gap Effects of Hexagonal Boron Nitride Using Oxygen Plasma. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (16), 163101. <https://doi.org/10.1063/1.4872318>.
- (42) Ahmad, A. ul; Abbas, A.; Ali, S.; e-alam, M. F.; Farooq, Z.; Abbas, Q.; Ahmad, M.; Farid, A.; Muhammad afzal, A.; Umair Arshad, H. M.; Javid, M.; Iqbal, M. Visible-Light Driven Photo-Catalytic Performance of Novel Composite of TiO₂ and Fluorinated Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (7, Part A), 10089–10095. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.156>.
- (43) Li, Y.; Li, H.; Li, R.; Su, X.; Shen, S. Preparation of Phosphorus-Doped Boron Nitride and Its Adsorption of Heavy Metals from Flue Gas. *R. Soc. Open Sci.* **2020**, *7* (8), 200079. <https://doi.org/10.1098/rsos.200079>.
- (44) Li, X.; Zhang, J.; Zhang, S.; Xu, S.; Wu, X.; Chang, J.; He, Z. Hexagonal Boron Nitride Composite Photocatalysts for Hydrogen Production. *J. Alloys Compd.* **2021**, *864*, 158153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158153>.
- (45) Huang, C.; Chen, C.; Zhang, M.; Lin, L.; Ye, X.; Lin, S.; Antonietti, M.; Wang, X. Carbon-Doped BN Nanosheets for Metal-Free Photoredox Catalysis. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 7698. <https://doi.org/10.1038/ncomms8698>.
- (46) Chen, S.; Li, P.; Xu, S.; Pan, X.; Fu, Q.; Bao, X. Carbon Doping of Hexagonal Boron Nitride Porous Materials toward CO₂ Capture. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (4), 1832–1839. <https://doi.org/10.1039/C7TA08515J>.
- (47) Zhang, H.; Tong, C.-J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.-N.; Liu, L.-M. Porous BN for Hydrogen Generation and Storage. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (18), 9632–9637. <https://doi.org/10.1039/C5TA01052G>.
- (48) Zhou, C.; Lai, C.; Zhang, C.; Zeng, G.; Huang, D.; Cheng, M.; Hu, L.; Xiong, W.; Chen, M.; Wang, J.; Yang, Y.; Jiang, L. Semiconductor/Boron Nitride Composites: Synthesis, Properties, and Photocatalysis Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *238*, 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.011>.

- (49) Lv, X.; Wang, J.; Yan, Z.; Jiang, D.; Liu, J. Design of 3D H-BN Architecture as Ag₃VO₄ Enhanced Photocatalysis Stabilizer and Promoter. *J. Mol. Catal. Chem.* **2016**, *418–419*, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.036>.
- (50) Fu, X.; Hu, Y.; Yang, Y.; Liu, W.; Chen, S. Ball Milled H-BN: An Efficient Holes Transfer Promoter to Enhance the Photocatalytic Performance of TiO₂. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244–245*, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.033>.
- (51) Zhang, R.; Wang, J.; Han, P. Highly Efficient Photocatalysts of Pt/BN/CdS Constructed by Using the Pt as the Electron Acceptor and the BN as the Holes Transfer for H₂-Production. *J. Alloys Compd.* **2015**, *637*, 483–488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.047>.
- (52) Štengl, V.; Henych, J.; Slušná, M. H-BN-TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Applications. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 22:22. <https://doi.org/10.1155/2016/4580516>.
- (53) Gu, J.; Yan, J.; Chen, Z.; Ji, H.; Song, Y.; Fan, Y.; Xu, H.; Li, H. Construction and Preparation of Novel 2D Metal-Free Few-Layer BN Modified Graphene-like g-C₃N₄ with Enhanced Photocatalytic Performance. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (34), 11250–11258. <https://doi.org/10.1039/C7DT02092A>.
- (54) Jiang, L.; Yuan, X.; Zeng, G.; Wu, Z.; Liang, J.; Chen, X.; Leng, L.; Wang, H.; Wang, H. Metal-Free Efficient Photocatalyst for Stable Visible-Light Photocatalytic Degradation of Refractory Pollutant. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *221*, 715–725. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.059>.
- (55) He, Z.; Kim, C.; Lin, L.; Jeon, T. H.; Lin, S.; Wang, X.; Choi, W. Formation of Heterostructures via Direct Growth CN on H-BN Porous Nanosheets for Metal-Free Photocatalysis. *Nano Energy* **2017**, *42*, 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.10.043>.
- (56) Singh, B.; Kaur, G.; Singh, P.; Singh, K.; Sharma, J.; Kumar, M.; Bala, R.; Meena, R.; Sharma, S. K.; Kumar, A. Nanostructured BN–TiO₂ Composite with Ultra-High Photocatalytic Activity. *New J. Chem.* **2017**, *41* (20), 11640–11646. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02509B>.
- (57) Liu, D.; Cui, W.; Lin, J.; Xue, Y.; Huang, Y.; Li, J.; Zhang, J.; Liu, Z.; Tang, C. A Novel TiO₂–xNx/BN Composite Photocatalyst: Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity for Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Catal. Commun.* **2014**, *57*, 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.027>.
- (58) He, Y.; Xu, N.; Junior, L. B.; Hao, X.; Yao, B.; Yang, Q.; Liu, D.; Ma, Z. Construction of AuNPs/h-BN Nanocomposites by Using Gold as Interfacial Electron Transfer Mediator with Highly Efficient Degradation for Levofloxacin Hydrochloride and Hydrogen Generation. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *520*, 146336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146336>.
- (59) Ide, Y.; Liu, F.; Zhang, J.; Kawamoto, N.; Komaguchi, K.; Bando, Y.; Golberg, D. Hybridization of Au Nanoparticle-Loaded TiO₂ with BN Nanosheets for Efficient Solar-Driven Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (12), 4150–4156. <https://doi.org/10.1039/C3TA13769D>.
- (60) Lei, W.; Portehault, D.; Liu, D.; Qin, S.; Chen, Y. Porous Boron Nitride Nanosheets for Effective Water Cleaning. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1777. <https://doi.org/10.1038/ncomms2818>.
- (61) Li, J.; Huang, Y.; Liu, Z.; Zhang, J.; Liu, X.; Luo, H.; Ma, Y.; Xu, X.; Lu, Y.; Lin, J.; Zou, J.; Tang, C. Chemical Activation of Boron Nitride Fibers for Improved Cationic Dye Removal Performance. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (15), 8185–8193. <https://doi.org/10.1039/C5TA00601E>.
- (62) Li, K.; Zhang, S.; Tan, Q.; Wu, X.; Li, Y.; Li, Q.; Fan, J.; Lv, K. Insulator in Photocatalysis: Essential Roles and Activation Strategies. *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 130772. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130772>.
- (63) Liu, Z.; Zhang, M.; Wang, H.; Cang, D.; Ji, X.; Liu, B.; Yang, W.; Li, D.; Liu, J. Defective Carbon-Doped Boron Nitride Nanosheets for Highly Efficient Electrocatalytic Conversion of N₂ to NH₃. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (13), 5278–5286. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00330>.
- (64) Engelbrekt, C.; Crampton, K. T.; Fishman, D. A.; Law, M.; Apkarian, V. A. Efficient Plasmon-Mediated Energy Funneling to the Surface of Au@Pt Core–Shell Nanocrystals. *ACS Nano* **2020**, *14* (4), 5061–5074. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01653>.

CHAPITRE 5

- (65) Joplin, A.; Hosseini Jebeli, S. A.; Sung, E.; Diemler, N.; Straney, P. J.; Yorulmaz, M.; Chang, W.-S.; Millstone, J. E.; Link, S. Correlated Absorption and Scattering Spectroscopy of Individual Platinum-Decorated Gold Nanorods Reveals Strong Excitation Enhancement in the Nonplasmonic Metal. *ACS Nano* **2017**, *11* (12), 12346–12357.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06239>.

CHAPITRE 5

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les travaux effectués durant cette thèse ont permis de surmonter certaines des limitations majeures auxquelles sont confrontées la plupart des semi-conducteurs (recombinaison e^-/h^+ , gamme d'absorption du SC, capacité d'adsorption des réactifs, position des bandes du SC par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction des réactions d'intérêts) et d'améliorer, par conséquent le rendement photocatalytique. En outre, nous avons réussi à apporter quelques nouveautés par rapport à d'autres études publiées dans la littérature. **Dans un premier temps**, nous avons élaboré, de manière innovante, par une voie très économique, des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopés par des éléments non métalliques à des niveaux de dopage beaucoup plus faibles que ceux habituellement rapportés^{1,2}. La forte interaction entre les dopants et la structure du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ a entraîné une meilleure organisation/condensation du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dans le plan et une moins bonne organisation hors du plan, du fait de la présence des dopants dans l'espace creux interplanaires. Il en résulte ainsi une diminution de l'empilement des feuillets et du volume poreux du $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Le dopage a également entraîné une modification de la chimie de surface du $g\text{-C}_3\text{N}_4$, résultant ainsi en une différence d'interaction entre les NPs d'Or et les différents supports de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. En particulier, la meilleure activité photocatalytique vis-à-vis de la **production d'hydrogène par photodissociation de l'eau en présence de 1 wt. % TEOA** sous lumière solaire, observée pour le matériau Au/CN-S dopé par des traces du soufre (%S = 0,03 wt. %), est attribuée à la forte interaction entre les NPs d'Or et le CN-S. Cette forte interaction est traduite par la plus petite taille des NPs d'Or supportées sur CN-S, induisant ainsi un meilleur effet co-catalytique et par conséquent une production de H_2 2,7 fois plus élevée que celle obtenue par le matériau non dopé Au/CN.

Dans un second temps, nous avons montré que l'association de plusieurs stratégies : (1) le dopage des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par des non-métaux (C, B, S), (2) la création d'hétérojonctions $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopés/ TiO_2 sol-gel, (3) le dépôt d'une faible teneur (< 1wt. %) de NPs d'Or, conduisent à des taux de production d'hydrogène plus importantes que ceux fournis par la stratégie de dopage uniquement. De plus, nous avons associé, de manière originale, des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dopés avec TiO_2 dans des hétérojonctions CN dopés/ TiO_2 et non pas l'inverse (c'est-à-dire TiO_2 dopés/CN), comme ceci a déjà été montré dans la majorité des publications^{3,4}. Les interfaces CN-X/ TiO_2 SG ont été préparées par insertion des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ préformés pendant le processus de synthèse sol-gel du TiO_2 . Après dépôt de la phase métallique, les hétérojonctions Au/CN-B/ TiO_2 SG (0,8 – 99,2), Au/CN-C/ TiO_2 SG (1,3 – 98,7) et Au/CN-S/ TiO_2 SG (1,8 – 98,2) ont montré des productions de H_2 plus importantes que celles produites par les matériaux de référence. En particulier, l'hétérojonction Au/CN-B/ TiO_2 SG (0,8 – 99,2) a révélé une vitesse de production d' H_2 de 1702 $\mu\text{mol/h/g}$, c'est-à-dire 1,4 et 6,3 fois, respectivement, plus élevée que celles obtenues par les matériaux de référence Au/ TiO_2 SG (1219 $\mu\text{mol/h/g}$) et Au/CN (270 $\mu\text{mol/h/g}$).

CONCLUSION GENERALE

L'autre objectif visé dans cette thèse était la **photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse** en composés d'intérêt à haute valeur énergétique (comme le méthane) sous irradiation à la lumière visible ou solaire. Après avoir évalué les performances photocatalytiques des hétérojonctions Au/CN dopés/TiO₂ SG, nous nous sommes rendus compte que la sélectivité de la réaction vis-à-vis du méthane (variant dans la gamme 66 - 100 %) est favorisée par plusieurs hétérojonctions : Au/CN-B/TiO₂ SG (0,5 – 99,5), Au/CN-B/TiO₂ SG (0,8 – 99,2), Au/CN-C/TiO₂ SG (4,1 - 95,9), Au/CN-S/TiO₂ SG (3,6 – 96,4). Néanmoins, les vitesses de production de CH₄ étaient très faibles, variant entre 0,3 et 1,2 μmol/h/g. Dans ce cadre, un autre paramètre essentiel dans la détermination de l'activité photocatalytique, la qualité de l'interface entre g-C₃N₄ et TiO₂, a été étudié. Ainsi, des hétérojonctions Au/CN-dopés/TiO₂ UV 100 ont été synthétisées par imprégnation des précurseurs du g-C₃N₄ (urée, dopant) sur le TiO₂ UV 100, suivi d'un processus de polycondensation thermique. Bien que ces hétérojonctions aient révélé des teneurs en g-C₃N₄ dopés (dans la gamme 0,54 wt. % – 0,72 wt. %) plus faibles que celles contenues dans les hétérojonctions Au/CN-X/TiO₂ SG, leurs contributions d'absorption dans le visible correspondant au g-C₃N₄ étaient beaucoup plus importantes, notamment pour l'hétérojonction Au/CN-C/TiO₂ UV100. En particulier, les hétérojonctions Au/CN-B/TiO₂ UV 100 et Au/CN-C/TiO₂ UV 100 ont révélé, non seulement des sélectivités de 95 % et 100 %, respectivement, vis-à-vis du CH₄ mais également des vitesses de production de CH₄ de 1,7 et 7,1 fois, respectivement, plus élevées que la vitesse de production importante de CH₄ atteinte par les hétérojonctions à base du TiO₂ SG. La supériorité des performances photocatalytiques des hétérojonctions Au/CN-X/TiO₂ UV 100, par rapport à celles des hétérojonctions Au/CN-X/TiO₂ SG, a été attribuée à la présence de la partie amorphe du TiO₂ UV 100 qui permet d'obtenir des structures de g-C₃N₄ très exfoliées à la surface du TiO₂ UV 100 avec un contact interfacial maximisé. En outre, l'hétérojonction CN-B/TiO₂ UV 100 a maintenu une sélectivité totale de la réaction vis-à-vis du méthane, quelles que soient la nature, la composition et la charge de la phase métallique déposée. Ces résultats ont confirmé l'hypothèse de l'abaissement de la bande de conduction du g-C₃N₄ par dopage au bore au-delà du potentiel redox du couple H⁺/H₂, inhibant ainsi la production de H₂. Cependant, l'activité photocatalytique est déterminée par la composition métallique. Plus particulièrement, la meilleure productivité de 6,2 μmol/h/g a été atteinte par l'hétérojonction Pt 1%/CN-B/TiO₂ UV 100 en raison de la superposition de la RPSL du Pt avec l'absorption de l'hétérojonction CN-B/TiO₂, permettant ainsi au composite de bénéficier de l'effet d'antennes issu de l'excitation plasmonique des NPs métalliques.

Après avoir compris le rôle crucial des NPs métalliques dans le contrôle de l'activité photocatalytique, **une étude d'optimisation de la phase métallique** a été réalisée en développant 3 méthodes de synthèse des NPs monométalliques (Au ou Pt) et bimétalliques (Au-Pt) supportés sur TiO₂ UV 100 commercial préalablement calciné à 350°C : imprégnation-réduction dans l'eau par NaBH₄, réduction par NaBH₄ dans le DMF, réduction thermique par NaBH₄. Pour toutes les méthodes de synthèse développées, la plupart des matériaux bimétalliques bénéficiant d'un effet de synergie entre l'Au et le Pt étaient plus performants

CONCLUSION GENERALE

que les matériaux monométalliques. Ceci a été attribué, d'une part, à l'existence d'une interface chimique Au-Pt, et d'autre part, aux meilleures performances du Pt par rapport à l'Au. Cette étude nous a permis également de constater que : (1) une taille de NPs métalliques comprise entre 3 et 4 nm est optimale pour avoir une bonne activité photocatalytique, (2) une teneur en NPs métalliques supérieure à 3,6 wt.% permet d'assurer une sélectivité totale en méthane, (3) l'activité photocatalytique des matériaux bimétalliques augmente avec l'augmentation du rapport Pt/(Pt+Au), (4) la sélectivité totale vis-à-vis du CH₄ peut être atteinte même pour des teneurs en NPs < 1wt.% en augmentant le rapport Pt/(Pt+Au) dans les bimétalliques. L'association de tous les critères demandés dans le photocatalyseur Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂ issu de la méthode imprégnation – réduction, tels qu'une taille de NPs optimale (3 – 4 nm), une synergie remarquable Au-Pt, une composition optimale (Pt/(Pt+Au) = 0,82), une structure d'alliage (dont des nanoalliages à structure homogène de type solution solide) sont la cause de la meilleure activité photocatalytique obtenue ainsi que de la sélectivité totale atteinte.

La large bande interdite du BN limite ses applications en photocatalyse. A notre connaissance, le nombre de publications portant sur **l'utilisation du BN pour la photoréduction du CO₂** est très limité. Dans ce travail de thèse, nous étions parmi les premiers à montrer qu'en modifiant le BN : (1) par dopage au carbone, (2) par association avec du g-C₃N₄ dopé au bore (CN-B) ou avec du TiO₂ commercial UV 100, (3) par dépôt d'une phase bimétallique optimisée Au-Pt, nous créons des systèmes photocatalytiques à base du BN performants vis-à-vis de la photoréduction du CO₂ par l'eau en phase gazeuse. Parmi ces stratégies développées, la création d'hétérojonctions Au-Pt/BN/TiO₂ UV 100 était la plus efficace. En particulier, l'hétérojonction Au-Pt/BN/TiO₂ (5-95), préparée par la méthode de sonication, a montré une vitesse de production de CH₄, 463 et 695 fois, respectivement, plus élevée que celles obtenues par les matériaux de référence Au-Pt/BN (550°C) et Au-Pt/TiO₂ UV 100 (550°C).

Perspectives

L'un des points limitants reste encore la très faible cristallinité et l'instabilité du BN dans l'eau. Il serait intéressant d'augmenter la cristallinité du BN en le synthétisant, par exemple, à des températures élevées (~ 1500°C) afin d'améliorer, par conséquent, sa stabilité dans l'eau.

De manière générale, une série des caractérisations complémentaires devrait également être effectuée afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu et d'améliorer davantage les performances photocatalytiques de nos systèmes :

- Réaliser une étude d'optimisation de la teneur en dopant dans les différents g-C₃N₄ dopés.

CONCLUSION GENERALE

- Déterminer les positions des bandes de valence et de conduction des g-C₃N₄ dopés, par UPS (spectroscopie photo-électronique UV).
- Quantifier la teneur en carbone dans les BN dopés et réaliser des hétérojonctions entre les BN dopés au carbone et le TiO₂ UV 100.
- Faire une analyse MET pour déterminer l'emplacement et la taille des NPs d'au et de Pt sur les hétérojonctions BN/CN-B et BN/TiO₂ UV 100, ainsi que la qualité d'interface entre les SC.
- Faire des mesures de potentiel Zeta pour déterminer la charge des nanofeuillets de BN.

Références

- (1) Zhao, Z.; Xie, C.; Cui, H.; Wang, Q.; Shu, Z.; Zhou, J.; Li, T. Scalable One-Pot Synthesis of Phosphorus-Doped g-C₃N₄ Nanosheets for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Diam. Relat. Mater.* **2020**, *104*, 107734. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107734>.
- (2) Lv, H.; Huang, Y.; Koodali, R. T.; Liu, G.; Zeng, Y.; Meng, Q.; Yuan, M. Synthesis of Sulfur-Doped 2D Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Efficient Photocatalytic Degradation of Phenol and Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (11), 12656–12667. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19057>.
- (3) Huang, Z.; Jia, S.; Wei, J.; Shao, Z. A Visible Light Active, Carbon–Nitrogen–Sulfur Co-Doped TiO₂/g-C₃N₄ Z-Scheme Heterojunction as an Effective Photocatalyst to Remove Dye Pollutants. *RSC Adv.* **2021**, *11* (27), 16747–16754. <https://doi.org/10.1039/D1RA01890F>.
- (4) Shi, X.; Fujitsuka, M.; Lou, Z.; Zhang, P.; Majima, T. In Situ Nitrogen-Doped Hollow-TiO₂/g-C₃N₄ Composite Photocatalysts with Efficient Charge Separation Boosting Water Reduction under Visible Light. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (20), 9671–9681. <https://doi.org/10.1039/C7TA01888F>.

CONCLUSION GENERALE

Annexes

ANNEXES

Annexe A.1

A.1 Méthodes de caractérisation

A.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est basée sur la mesure de la variation de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet également d'étudier la stabilité thermique d'un matériau et de déterminer la teneur en eau, en matières organiques ainsi que la quantité de certains composants d'un matériau.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil de modèle Q 5000 IR de chez TA Instrument équipé d'un passeur d'échantillon et d'une microbalance avec une sensibilité de l'ordre de 0,1 μg . Au cours de notre travail de thèse, environ 3 mg de l'échantillon ont été placés dans une nacelle en platine, puis chauffés de la température ambiante à 900 °C avec une rampe de montée en température de 15 °C/min sous un flux d'air de 25 mL/min.

Cet appareil nous permet également de travailler, soit sous atmosphère inerte (gaz N_2), soit sous air dans une gamme de température allant de la température ambiante à 1000 °C avec une rampe de montée en température de 0,1 à 500 °C/min.

A.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été collectés de 525 à 4000 cm^{-1} avec un spectromètre Thermo Fisher Nicolet S10. En raison du CO_2 physisorbé, le doublet caractéristique du signal de CO_2 atmosphérique 2340/2360 cm^{-1} n'a pas pu être complètement éliminé des spectres après soustraction du bruit de fond.

Principe : Le rayonnement infrarouge passe à travers l'échantillon, ensuite le monochromateur, pour arriver finalement au détecteur comme illustré dans la figure A.1.1 ci-dessous. L'absorption dans la région infrarouge entraîne des changements dans l'état vibrationnel et rotationnel des molécules.

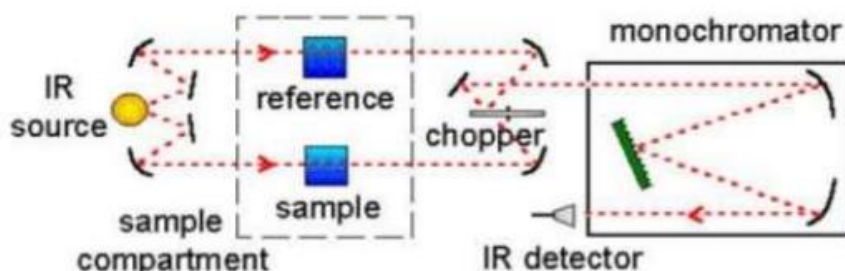


Figure A.1.1 : Composants optiques du spectrophotomètre FTIR.

A.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour « Scanning Electron Microscopy ») permet d'observer la topographie des surfaces. Elle est principalement fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau incident (électrons primaires) qui balaie la surface observée.

Les électrons secondaires ainsi collectés permettent la reconstitution d'une image agrandie de la surface au terme d'une période de balayage.

Cette technique permet également d'obtenir des informations sur la taille des particules, leur morphologie ainsi que l'homogénéité de l'échantillon. Dans notre travail, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée par Thierry Dintzer (ICPEES) sur un système Zeiss Gemini SEM 500 à 6 KV en utilisant une distance de travail (WD) de 3,5 nm et une ouverture (AP) de 30 μm . Deux détecteurs ont été utilisés alternativement : un détecteur d'électrons secondaires dans la lentille (InLens) pour une meilleure résolution d'imagerie et un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) fournissant un contraste chimique. Les éléments les plus légers (Ti) apparaissent plus sombres que les éléments les plus denses (Au, Pt).

A.1.4 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET ou TEM pour « Transmission Electron Microscopy ») est une technique qui permet de visualiser des échantillons à l'échelle du nanomètre. Son principe consiste à faire interagir un flux d'électrons accélérés par une différence de potentiel avec un échantillon très mince sous vide, produisant ainsi différentes sortes de rayonnement. Contrairement à la microscopie électronique à balayage, seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur qui traduit le signal en image contrastée. Cette technique d'imagerie d'une haute résolution permet également d'obtenir des informations sur la structure, la morphologie de l'échantillon, l'arrangement atomique et les lignes périodiques correspondant aux plans atomiques. De même, elle nous permet également de déterminer la distribution de taille, la forme ainsi que la dispersion des NPs métalliques.

Dans notre cas, la microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée par Dris Ihiawakrim (IPCMS, Strasbourg) sur un microscope JEOL 2100 F fonctionnant à une tension d'accélération de 200 KV et équipé d'une sonde qui corrige les aberrations sphériques donnant ainsi une résolution d'image de 0,18 nm. L'échantillon est dispersé par ultrasons dans l'éthanol pendant 2 minutes. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film mince de carbone et laissée sécher à température ambiante (22 °C) avant l'observation.

Les distributions de taille des NPs métalliques sont obtenues en mesurant la taille de 200 particules à l'aide du logiciel Image J¹.

A.1.5 Mesure de la mobilité des électrons par TRMC

La durée de vie des porteurs de charge dans le TiO₂, les g-C₃N₄, et les hétérojonctions CN-X/TiO₂ et Au/CN-X/TiO₂ après irradiation à **360, 450 et 550 nm** a été déterminée par des expériences d'absorption des micro-ondes à l'aide de la méthode TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity). La technique TRMC est basée sur la mesure de la variation de la puissance d'un faisceau micro-onde réfléchi par l'échantillon, $\Delta P(t)$, induit par un pulse laser. La différence relative $\Delta P(t)/P$ peut être corrélée, pour des petites perturbations de conductivité, à la différence de conductivité $\Delta\sigma(t)$ en considérant l'équation suivante :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i$$

Avec $\Delta n_i(t)$ est le nombre de porteurs de charge en excès i à temps t et μ_i leur mobilité. Le facteur de sensibilité A est indépendant du temps, mais dépend de différents facteurs tels que la fréquence micro-onde et la constante diélectrique².

Considérant que les espèces piégées ont une faible mobilité qui peut être négligeable, Δn_i se réduit aux électrons mobiles dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Les mesures TRMC ont été réalisées au laboratoire de chimie physique, CNRS UMR 8000, Université Paris-Sud par le professeur Christophe Colbeau-Justin .

Dans notre cas, le signal TRMC du TiO₂ et du g-C₃N₄ peut être attribué aux électrons car leur mobilité est beaucoup plus grande que celle des trous.

Les micro-ondes incidentes ont été générées par un diode Gunn de la bande K α à 30 GHz. La source de lumière pulsée était un laser OPO (EKSPLA, NT 342 B) avec une gamme de 225 à 2000 nm. Il émet des impulsions FWHM de 8 ns avec une fréquence de 10 Hz. Les densités d'énergie lumineuse reçues par l'échantillon étaient de 1,6 ; 11 et 7,2 mJ à 360, 450 et 550 nm respectivement. Chaque mesure a été répétée 2 fois. Les principales données fournies par TRMC sont la valeur maximale du signal (I_{max}) qui indique le nombre des porteurs de charge en excès créés par l'impulsion laser, y compris le processus de relaxation lors de l'excitation par le laser (10 ns) et la décroissance ($I(t)$) due à la diminution des électrons en excès soit par des processus de recombinaison ou de piégeage.

A.1.6 Analyse élémentaire chimique (ICP-AES)

L'analyse élémentaire des matériaux a été réalisée à l'aide de la spectroscopie d'émission atomique par torche à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Cette technique permet de déterminer la teneur en titane, en métal et en azote dans les matériaux. Dans un premier temps, l'échantillon solide est mis en solution grâce à un acide fort ou un mélange d'acides forts. On parle alors de minéralisation. La préparation est ensuite introduite par vaporisation au plasma d'argon pouvant atteindre des températures de 8000 °C. Ces températures assez élevées induisent l'atomisation, l'ionisation et l'excitation thermique de la substance à analyser. Lors du retour des électrons de l'atome excité à l'état fondamental, un rayonnement photonique est émis. Ce dernier est caractéristique d'un élément permettant ainsi de l'identifier. La lumière émise par l'élément analysé est mesurée et son intensité est comparée à celle d'un échantillon de concentration connue dans les mêmes conditions permettant de

remonter aux concentrations élémentaires. Dans notre travail, l'analyse chimique des échantillons a été réalisée par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-OES, Varian 720 ES) à la plateforme analytique de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, CNRS, UMR7178, Dr. Anne Boos).

L'analyse chimique des éléments Au et ou Pt des matériaux nous a permis de calculer les rendements de dépôt (% dépôt) qui sont définis par le rapport entre la masse réelle déposée d'Au (teneur en Au expérimentale déduite de l'analyse ICP-AES) et la masse d'Au visée, introduite en début de synthèse.

$$\% \text{ dépôt} = \frac{\% \text{ massique expérimentale d'Au}}{\% \text{ massique théorique d'Au}} \times 100$$

A.1.7 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique non destructive qui permet d'évaluer le degré de cristallinité d'un matériau, d'identifier les phases cristallines présentes et de révéler les paramètres de maille et la taille des cristallites. Son principe consiste à faire interagir un faisceau de rayon X avec les atomes d'un matériau. Par conséquent, chaque atome du cristal diffuse une onde qui se propage, dans l'espace. Les interférences des ondes diffusées peuvent être constructives dans le cas où les atomes se trouvent à des distances régulières ou destructives dans le cas inverse. Les interférences constructives appelées généralement pics de diffraction, sont déterminés par la loi de Bragg (équation A.1.1).

$$2 d(hk\ell) \sin\theta = n\lambda \quad (\text{éq. A.1.1})$$

$d(hk\ell)$: distance inter-réticulaire entre deux plans cristallins (ou $hk\ell$)

θ : angle de bragg (demi-angle de déviation entre le faisceau incident et le détecteur)

n : nombre entier, ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D₈ Advance équipé d'un détecteur Lynxeye XE sous une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. La source des rayons X est une anticathode de cuivre utilisant la raie $K\alpha$ à $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. L'échantillon est broyé dans un mortier en agate puis déposé sur une lame de verre. Les mesures ont été effectuées sur un montage en mode θ/θ dans un domaine angulaire 2θ variant de 10 à 38 degrés (chapitre 2), de 10 à 90° (chapitre 2 et 3) et de 10 à 60° (chapitre 5).

L'identification des phases cristallines, des positions et des intensités des pics de diffraction a été réalisée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec des diffractogrammes de la base de données de l'ICDD (ex JCPDS Joint committee on powder diffraction standard).

L'épaisseur moyenne des empilements des feuillets de g-C₃N₄ ainsi que la taille moyenne des cristallites du TiO₂ sont déterminés à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer qui relie directement les pics de diffraction à la taille moyenne des domaines de diffraction.

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

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

Le nombre des feuillets du g-C₃N₄ et du BN est calculé à partir du rapport entre la taille moyenne des domaines de diffraction obtenue par l'équation de Debye Scherrer et la distance inter-feuillets obtenue à partir de l'équation de Bragg.

$$\text{Nombre des feuillets} = \frac{\text{taille moyenne de domaines de diffraction (nm)}}{\text{distance inter-feuillets (nm)}}$$

Finalement, les diffractogrammes sont analysés par le logiciel EVA.

A.1.8 Spectroscopie UV – Vis

La spectroscopie UV – Vis permet d'étudier les propriétés optiques d'un matériau ainsi que les propriétés d'absorption de lumière du plasmon de surface localisé des particules métalliques. Elle consiste à envoyer un faisceau de photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 200 – 800 nm sur un échantillon. Les photons issus du rayonnement transfèrent à l'échantillon une énergie qui, lorsqu'elle est suffisante, crée des transitions électroniques au sein de l'échantillon. Ainsi, une partie du rayonnement incident est absorbée par l'échantillon, ce qui donne lieu à une raie d'absorption.

L'absorbance du matériau peut ainsi être mesurée en fonction de la longueur d'onde.

Dans notre travail, l'analyse des différents échantillons sous forme de poudre a été réalisée à l'aide d'un appareil UV – visible Lambda Perkin Elmer 950 équipé d'une sphère d'intégration Labsphere RSA ASSY 100 mm et l'acquisition des spectres s'est effectuée en mode réflexion (réflectance diffuse).

L'absorbance des échantillons est déterminée par son équivalence : la fonction de Kubelka – Munk. Cette dernière est obtenue via la réflectance R à partir de l'équation suivante :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Par la suite, l'énergie du band gap des semi-conducteurs (E_g) est estimée graphiquement par l'équation de Tauc ci-dessous, en traçant (F(R) hv)^s en fonction de l'énergie hv (eV) du rayon incident. Puis le gap du SC est déterminé par le point d'intersection de la tangente au point d'inflexion des courbes avec l'axe des abscisses.

$$(F(R) \times hv)^s = (hv - E_g) \times a$$

Avec:

$F(R)$: fonction de Kubelka – Munk

$h\nu$: énergie des photons (eV)

s : vaut $\frac{1}{2}$ dans le cas d'un SC à gap indirect (ex : TiO_2 ; $\text{g-C}_3\text{N}_4$; BN) et 2 dans le cas d'un SC à gap direct

a : constante.

A.1.9 Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est basée sur la mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons émis par un matériau sous rayonnement X. En effet, lorsqu'un faisceau de rayon X d'énergie bien définie $h\nu$ bombarde les atomes de l'échantillon étudié, les électrons des niveaux de cœur de ces atomes ayant une énergie de liaison E_l inférieure à $h\nu$, peuvent être éjectés. Ainsi, l'énergie cinétique de l'électron éjecté est calculée à partir du bilan énergétique suivant : $h\nu = E_l + E_c + \phi$ donc $E_c = h\nu - E_l - \phi$

Avec :

$h\nu$: énergie du photon incident

E_l : énergie de liaison caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments

ϕ : travail de sortie du spectromètre

L'XPS est une technique permettant d'effectuer une analyse qualitative (détection de tous les éléments sauf H et He), et quantitative (détermination des proportions atomique de surface des différents éléments détectés) sondant ainsi une surface d'une profondeur inférieure à 5 nm. Le seuil de détection de cette analyse est d'environ 1% atomique. Elle nous permet également de déterminer le degré d'oxydation d'un élément ainsi que son environnement chimique.

Les analyses XPS ont été effectuées par Vasiliki Papaefthimiou (ICPEES) via le spectromètre Thermo-VG à ultravide équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique CLAMA (MCD). Une source de rayons X à double anode d'aluminium Al $K\alpha$ X-Ray (1486,6 eV) est utilisé comme rayonnement incident. Les spectres «Survey» et à haute résolution ont été enregistrés en mode "pass energy" (90 et 20 eV, respectivement ou 50 eV pour les raies Au 4f et Pt 4f). Le décalage dû à l'effet de charge est soustrait en utilisant la raie C1s à 288 eV dans les matériaux $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (chapitre 2) et la raie C1s de contamination à 285,0 eV dans les matériaux monométalliques et bimétalliques à base de TiO_2 UV 100 calciné à 350 °C (chapitre 4). Les rapports atomiques de surface ont été déduits des spectres XPS en utilisant une ligne de base de type Shirley ainsi que les facteurs de sensibilité expérimentaux appropriés de la section efficace de photo-ionisation normalisée des sous couches atomiques suivant Scofield. La déconvolution des pics des niveaux de cœur : C1s , O1s , N1s , Ti 2p , Au 4f et Pt 4f a été obtenue avec le logiciel CASA XPS en utilisant un fond Shirley, des formes des pics, des largeurs de raie (FWHM), des rapports d'intensité et la séparation de composante spin-orbite comme c'est déjà établi dans la littérature.

A.1.10 Manométrie d'adsorption-désorption de diazote

Les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille des pores ont été déterminées par la monométrie d'adsorption – désorption de N₂^{3,4}. Au cours de ce travail, les isothermes d'adsorption – désorption d'azote ont été réalisées à la température de l'azote liquide (- 196 °C) en utilisant un appareil Micromeritics ASAP 2420. Avant analyse, les échantillons sont dégazés sous vide pendant 7 h à 150 °C avec une rampe de montée en température de 10 °C/min afin d'éliminer l'eau, les impuretés et toutes les espèces adsorbées. Après cette étape de dégazage, les échantillons sont soumis à une pression définie (Pi) de diazote en phase gazeuse à 77 K qui diminue à cause de l'adsorption d'une quantité d'azote dans la porosité du matériau jusqu'à atteindre la pression d'équilibre P. La quantité de gaz adsorbé est déterminée par la différence Pi – P. L'isotherme d'adsorption-désorption est ainsi enregistré et la courbe V = f(P/Po) est obtenue (avec P/Po est la pression relative du diazote ou Po est la pression de la vapeur saturante de N₂ à 77 K, et V est le volume d'azote adsorbé par gramme d'échantillon dans les conditions standards de température et de pression (cm³/g S.T.P)).

La surface spécifique SBET est calculée en utilisant la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) pour un domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,35. Ce dernier correspond à la formation d'une monocouche d'azote en plus des couches supplémentaires.

Le volume monocouche (Vmono) est calculé d'après l'équation BET suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \times C} + \frac{C - 1}{V_{\text{mono}} \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

P : pression à l'équilibre

P₀ : pression de vapeur saturante d'azote à T = 77 K

V : volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm³.g⁻¹ S.T.P.)

V_{mono} : volume de la monocouche d'azote adsorbée sur le solide (cm³.g⁻¹ S.T.P.)

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié. Elle dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du solide (E₁) et de la chaleur molaire de

liquéfaction d'azote (E_ℓ) avec $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_\ell}{R T}\right)$

R : constante des gaz parfaits, R = 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹

T : température en K

Une fois le volume adsorbé en monocouche (Vm) calculé, la S_{BET} est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = n \times N_A \times \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \times N_A \times \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}}$$

ANNEXES

Avec :

n : nombre de moles de daz dans une monocouche = $V_{\text{mono}}/V_{\text{STP}}$ avec V_{STP} = volume molaire du gaz dans les conditions S.T.P. = 22,4 L.mol⁻¹)

NA : nombre d'Avogadro (6,023.10⁻²³ mol⁻¹)

σ : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 Å)

Le volume poreux total considéré égal au volume de diazote liquide adsorbé dans les pores aux pressions relatives $P/P_0 = 0,9 - 0,99$ est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux total}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V = 1,547 \times 10^{-3} \times V$$

Vporeux total = volume poreux total (cm³.g⁻¹ STP)

ρ gaz : masse volumique de l'azote à l'état gazeux

ρ liquide : masse volumique de l'azote à l'état liquide

V : volume de diazote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $P/P_0 = 0,9 - 0,99$ (cm³.g⁻¹ STP)

La distribution poreuse de l'échantillon est déterminée par la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda) appliqué sur la branche de désorption du N₂.

Les matériaux poreux sont classés en 3 familles selon le diamètre de leurs pores :

Matériaux microporeux : 0,7 nm ≤ d < 2 nm

Matériaux mésoporeux : 2 nm ≤ d ≤ 50 nm

Matériaux macroporeux : d > 2 nm

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) il existe 6 types d'isothermes d'adsorption ainsi que 4 types d'hystérèse représentés dans la figure A.1.2.

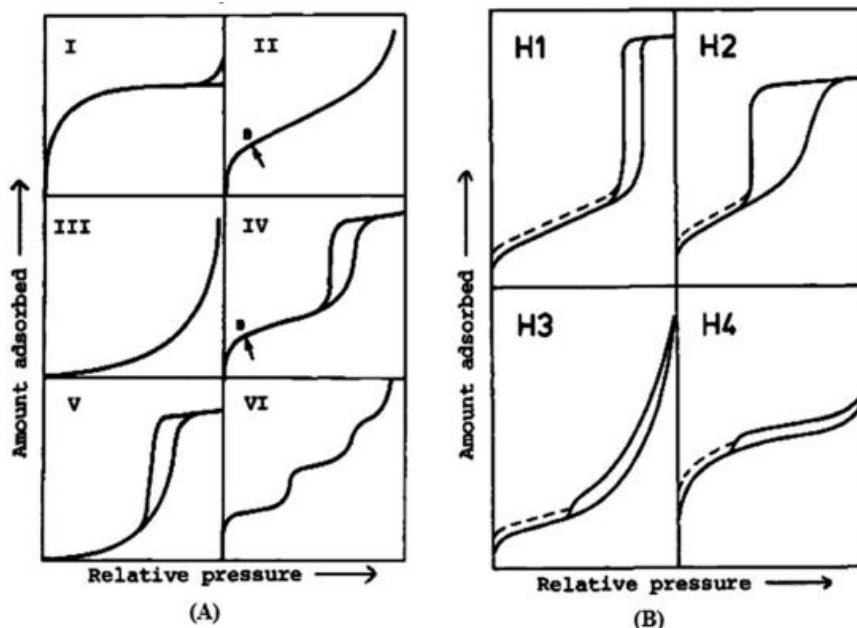


Figure A.1.2 : Les 6 types d'isothermes d'adsorption/désorption (A) et les 4 types d'hystérèses.

Annexe A.2

A.2.1 Détermination de la surface maximale d'un TiO₂ nanocristallin

La surface maximale d'un TiO₂ nanocristallin (m².g⁻¹) est calculée à partir de la taille moyenne des cristallites déterminée par DRX pour TiO₂ UV 100, TiO₂ UV 100 (550°C) et les hétérojonctions CN/TiO₂ UV 100 et CN-X TiO₂ UV 100, en considérant des cristallites sphériques, une densité de 3,9 (anatase), un degré de cristallinité de 100% et en calculant la surface géométrique externe développée. Le calcul détaillé est représenté dans le tableau A.2.1 suivant.

Tableau A.2.1 : Calcul détaillé pour la détermination de la surface spécifique théorique maximale d'un TiO₂ nanocristallin.

	Forme des cristallites	densité (anatase) (g/cm ³)	d ^a (nm)	d ^b (cm)	surface ^c (cm ²)	volume ^d (cm ³)	poids ^e (g)	Nb de sphères ^f par g	surface ^g par g (cm ²)	surface ^h par g (m ²)
TiO ₂ UV 100	sphère	3,9	9	0,0000009	2,5434E-12	3,8151E-19	1,4879E-18	6,72093E+17	1709401	171
TiO ₂ UV 550°C	sphère	3,9	18	0,0000018	1,0174E-11	3,0521E-18	1,1903E-17	8,40116E+16	854700	85
CN/TiO ₂ UV 100	sphère	3,9	15	0,0000015	7,065E-12	1,7663E-18	6,8884E-18	1,45172E+17	1025641	103
CN-C/TiO ₂ UV 100	sphère	3,9	14	0,0000014	6,1544E-12	1,436E-18	5,6005E-18	1,78555E+17	1098901	110
CN-B/TiO ₂ UV 100	sphère	3,9	15	0,0000015	7,065E-12	1,7663E-18	6,8884E-18	1,45172E+17	1025641	103
CN-S/TiO ₂ UV 100	sphère	3,9	15	0,0000015	7,065E-12	1,7663E-18	6,8884E-18	1,45172E+17	1025641	103

a : diamètre moyen des cristallites (nm) déterminée par DRX

b : diamètre moyen des cristallites (cm) = d (nm) × 10⁻⁷

c : surface d'une sphère / cristallite (cm²) = $4\pi \left(\frac{d}{2} (\text{cm}) \right)^2$

d : volume d'une sphère (cm³) = $4\pi \left(\frac{d}{2} (\text{cm}) \right)^3$

e : poids des sphères par gramme (g) = densité (g/cm³) × volume d'une sphère (cm³)

f : nombre de sphère par gramme = $\frac{1}{\text{poids (g)}}$

g : surface des sphères par g (cm²) = nombre de sphères par gramme × surface d'une sphère (cm²)

h : surface des sphères par gramme (m²) = surface par g (cm²)/10⁴

A.2.2 Détermination des vitesses moyennes théoriques de production de CH₄

Les valeurs théoriques des vitesses moyennes de production de CH₄ attendues d'une combinaison linéaire des propriétés catalytiques des NPs Au et Pt sont calculées comme suit (Tableau A.2.2):

Cas des photocatalyseurs issus de la méthode imprégnation-réduction :

Tableau A.2.2 : Teneur en Au et en Pt(wt.%), et vitesses moyenne de production de CH₄ (μmol/h/cata.) expérimentales et théoriques des photocatalyseurs issus de la méthode imprégnation-réduction.

	% Au	% Pt	VCH ₄ (μmol/h/gcata.)	V*CH ₄ théorique (μmol/h/gcata.)
Au1/TiO₂	0,97	0	0,8	0,8
Au0,95Pt0,05/TiO₂	0,66	0,05	0,6	1,2
Au0,8Pt0,2/TiO₂	0,64	0,18	2,9	2,2
Au0,5Pt0,5/TiO₂	0,47	0,34	7,8	3,4
Au0,2Pt 0,8/TiO₂	0,15	0,66	15,2	5,9
Au0,05P0,95 /TiO₂	0,05	0,78	13,8	6,7
Pt1/TiO₂	0	0,73	7,1	7,1

$$\begin{aligned}
 V^*CH_4 \text{ théorique } (\mu\text{mol/h/gcata.}) &= \\
 & \frac{\% Au \times VCH_4 (\mu\text{mol/h/gcata.}) \text{ de Au } 1/TiO_2 + \% Pt \times VCH_4 (\mu\text{mol/h/gcata.}) \text{ du Pt } 1/TiO_2}{\% Au + \% Pt} \\
 &= \frac{\% Au \times 0,8 + \% Pt \times 7,1}{\% Au + \% Pt}
 \end{aligned}$$

Cas des photocatalyseurs issus de la méthode réduction par NaBH₄ dans DMF :

Tableau A.2.3 : Teneur en Au et en Pt(wt.%), et vitesses moyenne de production de CH₄ (μmol/h/cata.) expérimentales et théoriques des photocatalyseurs issus de la méthode réduction par NaBH₄ dans DMF.

	Au (wt.%)	Pt (wt.%)	VCH ₄ (μmol/h/gcata.)	V*CH ₄ théorique (μmol/h/gcata.)
Au35/TiO₂	33,4	0	0,1	0,1
Au34Pt1/TiO₂	34	1	1,5	0,19
Au30Pt5/TiO₂	30	2,7	2,8	0,36
Au17,5Pt17,5/TiO₂	17,5	2,4	4,7	0,49
Au3,5Pt3,5/TiO₂	2,8	0,4	0,7	0,50
Au5Pt30/TiO₂	5	1,3	1,9	0,76
Pt15/TiO₂	0	15,8	3,3	3,3

$$\begin{aligned}
 V^*CH_4 \text{ théorique } (\mu\text{mol/h/g}) &= \\
 & \frac{\% Au \times VCH_4 (\mu\text{mol/h/g}) \text{ de Au } 35/TiO_2 + \% Pt \times VCH_4 (\mu\text{mol/h/g}) \text{ de Pt } 15/TiO_2}{\% Au + \% Pt} \\
 &= \frac{\% Au \times 0,1 + \% Pt \times 3,3}{\% Au + \% Pt}
 \end{aligned}$$

A.2.3 Calcul de la fréquence de turnover (h⁻¹)

Le turnover, c'est-à-dire la vitesse de production de méthane, VCH₄, normalisée par la surface métallique, exprimée en μmol_{CH₄}/h/μmol_{métal surface}, est déterminé en utilisant le calcul détaillé dans le tableau A.2.4 suivant :

ANNEXES

Tableau A.2.4 : Calcul détaillé du turnover de l'échantillon optimal Au_{0,2}Pt_{0,8}/TiO₂.

	Au%	Pt%	M (Métal) total %	(a) V _{CH₄} en μmol _{CH₄} /h/g _{cata.}	(b) V _{CH₄} en μmol _{CH₄} /h/g _M	(c) V _{CH₄} en μmol _{CH₄} /h/mol _M	d	(d) V _{CH₄} en μmol _{CH₄} /h/mol _{M surface}	Turnover frequency h ⁻¹ (i.e., μmol _{CH₄} /h/μmol _{M surface})
Au _{0.2} Pt _{0.8} / TiO ₂	0,15	0,66	0,81	15,2	1876,5	367802,5	0,34	1081771,9	1,08

$$(a) : V_{CH_4} (\mu\text{mol}_{CH_4}/h/g_{\text{m\u00e9tal}}) = \frac{V_{CH_4} (\mu\text{mol } CH_4 / h/g \text{ catalyseur})}{\text{masse total en m\u00e9tal} / 100}$$

$$(b) : V_{CH_4} (\mu\text{mol}_{CH_4}/h/mol_{\text{m\u00e9tal}}) = \frac{V_{CH_4} (\mu\text{mol } CH_4 / h/g \text{ m\u00e9tal})}{\text{Masse molaire du m\u00e9tal}}$$

avec masse molaire du m\u00e9tal (196,97 g/mol pour l'Au et 195,08 g/mol pour le Pt)

$$(c) : V_{CH_4} (\mu\text{mol}_{CH_4}/h/mol_{\text{m\u00e9tal surface}}) = \frac{V_{CH_4} (\mu\text{mol } CH_4 / h/mol \text{ m\u00e9tal})}{d}$$

avec

d = dispersion = nombre d'atomes \u00e0 la surface de la particule / nombre total d'atomes dans la particule. Elle est calcul\u00e9e \u00e0 partir du mod\u00e8le g\u00e9om\u00e9trique de R. van Hardeveld et F. Hartog⁵, sur la base du diam\u00e8tre moyen des NPs m\u00e9talliques d\u00e9termin\u00e9 par MET. Une dispersion de 0,34 est calcul\u00e9e pour des NPs (d'or ou de platine, indiff\u00e9remment) de 4 nm.

$$(d) : \text{turnover } (\mu\text{mol}_{CH_4}/h/\mu\text{mol}_{\text{m\u00e9tal surface}}) = V_{CH_4} (\mu\text{mol}_{CH_4}/h/mol_{\text{m\u00e9tal surface}}) / 10^6$$

Références

- (1) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- (2) Tahiri Alaoui, O.; Herissan, A.; Le Quoc, C.; Zekri, M. el M.; Sorgues, S.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C. Elaboration, Charge-Carrier Lifetimes and Activity of Pd-TiO₂ Photocatalysts Obtained by Gamma Radiolysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2012**, *242*, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.030>.
- (3) Bardestani, R.; Patience, G. S.; Kaliaguine, S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Specific Surface Area and Pore Size Distribution Measurements—BET, BJH, and DFT. *Can. J. Chem. Eng.* **2019**, *97* (11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>.
- (4) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (5) Van Hardeveld, R.; Hartog, F. The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals. *Surf. Sci.* **1969**, *15* (2), 189–230. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90148-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90148-4).

ANNEXES

Synthèse de nanocomposites à base de nitrure de carbone graphitique, de dioxyde de titane et de nitrure de bore pour la photo-production de H₂ et la photoréduction de CO₂

Résumé

Inspirée de la photosynthèse naturelle, la photocatalyse hétérogène est une technologie respectueuse de l'environnement qui consiste à convertir le CO₂ en composés valorisables, et à produire de l'H₂ décarboné à l'aide de l'énergie solaire abondante et renouvelable. Dans ce cadre, ce projet s'est focalisé sur le développement de systèmes photocatalytiques à base de TiO₂, de g-C₃N₄ et de BN poreux. Le rendement photocatalytique de ces systèmes vis-à-vis de la photo-production d'H₂ sous lumière solaire à partir de l'eau et de la photoréduction de CO₂ par l'eau en phase gazeuse sous lumière solaire et visible a été amélioré : (1) en dopant le g-C₃N₄ et le BN par des éléments non métalliques pour une meilleure absorption de la lumière visible, (2) en créant des hétérojonctions g-C₃N₄ dopés/TiO₂, g-C₃N₄ dopés/BN et BN/TiO₂ pour une meilleure séparation des charges photogénérées et (3) en décorant les systèmes ainsi obtenus par des métaux. Une étude particulière de l'effet de la taille, de la teneur, de la composition et de la structure de nanoparticules d'alliage (Au-Pt) sur les performances photocatalytiques sous illumination visible a aussi été investiguée.

Mots clés: CO₂, photoréduction, hydrogène, dopage, hétérojonctions, Au, Pt.

Résumé en anglais

Inspired by natural photosynthesis, heterogeneous photocatalysis is an environmentally friendly technology that consists of converting CO₂ into valuable compounds and producing carbon-free H₂ using abundant and renewable solar energy. In this context, this project focused on the development of photocatalytic systems based on TiO₂, g-C₃N₄ and porous BN. The photocatalytic efficiency of these systems with respect to the photo-production of H₂ from water under sunlight and the photoreduction of CO₂ by water in the gaseous phase under sunlight and visible light was improved: (1) by doping g-C₃N₄ and BN with non-metallic elements for better visible light absorption, (2) by creating doped g-C₃N₄/TiO₂, doped g-C₃N₄/BN and BN/TiO₂ heterojunctions for better photogenerated charge separation (3) by decorating the nanomaterials with metals. A particular study of the effect of size, content, composition, and structure of nanoparticles alloy (Au-Pt) on photocatalytic performance under visible illumination was also investigated.

Keywords: CO₂, photoreduction, hydrogen, doping, heterojunctions, Au, Pt.