

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

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

**THÈSE** présentée par :  
**EL MAROUAZI Hamza**

Soutenue le : **13 Décembre 2021**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Chimie physique

**Élaboration, caractérisation et  
évaluation photocatalytique de  
matériaux de type TiO<sub>2</sub> dopé – graphène**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme. KELLER Valérie** Directrice de Recherche, CNRS, (ICPEES Strasbourg)

**Mme. JANOWSKA Izabela** Chargée de Recherche HDR, CNRS, (ICPEES Strasbourg)

**RAPPORTEURS :**

**M. BEUGER Christian** Maître de recherche, Mines Paris, (Centre PERSEE Sophia Antipolis)

**M. PENICAUD Alain** Directeur de Recherche, CNRS, (CRPP Bordeaux)

**Examinatrice :**

**Mme. GUILLARD Chantal** Directrice de Recherche, CNRS, (IRCELyon)



*“La recherche,  
c'est repousser les  
limites de la  
connaissance.”*

*Anonyme*





# Remerciements

Le chemin jusqu'à la rédaction de ce travail de recherche fut long et m'a procuré une grande satisfaction. Il s'agit d'un parcours semé d'embûches, de moments difficiles et d'autres inoubliables qui resteront gravés dans ma mémoire tout au long de ma vie. C'est un parcours dans lequel j'ai côtoyé beaucoup de personnes qui m'ont aidé à aller jusqu'au bout de mes objectifs, à surmonter mes moments difficiles et à célébrer mes réussites. Il est venu l'occasion de les remercier sincèrement pour leur soutien scientifique, mais aussi pour leur soutien moral et matériel.

Je voudrais tout d'abord remercier mes deux directrices de thèses Valérie KELLER et Izabela JANOWSKA, avec qui j'ai eu la chance de travailler, qui m'ont dirigé et renseigné au cours de ma thèse. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur disponibilité, leur patience et leur soutien permanent.

J'adresse aussi mes remerciements à Alain PENICAUD, Christian BEAUGER et Chantal GUILLARD, les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie Guy SCHLATTER, directeur de l'ICPEES, de m'avoir accueilli au sein de l'Institut. Je remercie également l'ensemble du personnel de l'ICPEES et plus particulièrement, Silviya MARKOVA, Julien BERTRAND et Sylviane BRONNER pour leurs conseils et orientations administratives depuis mon arrivé à l'Institut. Un grand merci s'adresse aussi à Vasiliki PAPAETHIMIOU pour les analyses et nos discussions enrichissantes concernant la XPS, à Thierry DINTZER et Thierry ROMERO pour les images MEB et pour leurs sens de l'écoute et de la discussion. Je tiens à remercier aussi Anne BOOS pour les analyses ICP-AES. Je remercie chaleureusement Fabrice VIGNERON, Alain RACH, Sécou SALL, Anne-Clémence, Christophe SUTTER et Christophe MELART pour leurs expertises, leurs soutiens techniques et leurs sens de l'écoute.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à Dris IHIAWAKRIM et Walid BAAZIZ de l'IPCMS (UMR 7504, CNRS-Unistra) pour les images TEM pour leur expertise scientifique, leur sympathie et les bons moments passés ensemble. Je tiens à remercier aussi Frédéric Antoni de ICube (UMR 7357, CNRS-Unistra) pour le partage de l'équipement Raman.

Pour mes séjours à Lyon, mes remerciements s'adressent à Catherine PINEL (directrice de IRCELYon) pour m'avoir accueilli au sein de l'institut IRCELYon et plus particulièrement, à Chantal GUILLARD et Nadine ESSAYEM pour leur collaboration, accueil au sein de leurs équipes et leurs soutiens tout au long de mes séjours à l'IRCELYon. Je souhaite aussi remercier Frederic DAPPOZZE pour sa disponibilité et son expertise technique. Je remercie également la doctorante Insaf ABDOULI pour ses contributions au projet PHOTHER et son accueil au sein de l'Institut.

Je souhaite aussi remercier mes collègues de l'équipe, Thomas COTTINEAU, Valérie CAPS et Nicolas KELLER pour leur sympathie et pour nos échanges enrichissants. Plus particulièrement, un

grand merci à notre groupe BCF (*Best Collègues Forever*) et aux anciens collègues de l'équipe Photocat, avec qui j'ai eu la chance de passer mes trois ans de thèse dans un climat chaleureux, plein de bons moments, multi-culturel, et qui m'ont apporté un soutien précieux, plus particulièrement, lors la rédaction de ce mémoire de thèse : A toi Maria, JP, Urelle, Magda, Calogera, Teja, Javier, Patricia, Xi, Leila, Marvin, Marie, Edward, Benham, Steven, Justine, Nina, Caroline, Thomas, Loic, Clément, Florian, et Pablo, j'aimerais vous dire toutes et à tous : σας ευχαριστώ... Merci...Dziękuję Ci...धन्यवाद...متشكرم... Gracias...谢谢...شكرا.

J'aimerais aussi remercier mes collègues du R5N2 de l'ICPEES pour leur sympathie, leur accueil et les échanges scientifiques : Cuong, Klaus, Housseinou, Jean-Mario, Ahmed, Anurag, Franck, Kamel, Jagadeesh, Malli, Camila, Rachid, Lai...

Je tiens à remercier ma famille qui tient une place immense dans mon cœur. A toi ma chère « Talia », j'aimerais te dire que tu es une mère exceptionnelle et adorable, une femme forte et une vraie école de la vie, tu étais toujours là pour moi et pour le bien de toute ta famille. Je voudrais te dire aujourd'hui MERCI POUR TOUT. A toi mon cher père Abdellatif, j'aimerais te remercier infiniment, tu étais toujours là pour m'aider, m'encourager et me conseiller, grâce à toi j'ai aimé la Science et j'ai découvert le pouvoir du Savoir. Mes chers frères Ismail, Mehdi et mes adorables Soso et Zineb vous êtes les meilleurs BBF. J'aimerais remercier chaleureusement mon cher Mohamed D. et sa famille pour son aide et son soutien, depuis mon jeune âge. Je souhaite aussi exprimer mes sincères remerciements à mon cher ami Mohamed A. et à sa famille pour l'accueil chaleureux et le soutien permanent qu'ils m'ont apporté dès mon arrivé à Strasbourg. Je ne peux pas clore ses lignes sans remercier ma chère K.T. pour tout le soutien permanent et les encouragements qu'elle m'a apporté et pour les souvenirs inoubliables que nous avons partagés.

Pour finir, je tiens à remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

**Le 01/11/2021 à Strasbourg**

**Hamza EL MAROUAZI**

# Abréviations

**ACS:** American Chemical Society.

**AES :** *Atomic emission spectroscopy*/ Spectroscopie d'émission atomique.

**AIE :** Agence Internationale de l'Energie.

**ANR :** Agence National de la Recherche.

**ATG :** Analyse thermogravimétrique.

**B :** Bronsted.

**BC :** Bande de conduction.

**BDDT :** Brunauer–Deming–Deming–Teller.

**BET :** Brunauer-Emmett-Teller.

**BSA :** *Bovine serum albumin*/Albumine de sérum bovin.

**CCNUCC :** Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques.

**CE :** Commission Européenne.

**COV :** Composé organique volatil.

**CR :** Rouge Congo.

**CSP :** *Concentrated Solar Powe* /Centrale solaire thermique à concentration.

**CVD :** *Chemical vapor deposition*/Dépôt chimique en phase vapeur.

**DRS :** *Diffuse reflectance spectroscopy*/Spectroscopie à réflexion diffuse.

**DRX :** Diffraction des rayons X.

**DHA :** Dihydroxyacétone.

**EnR:** Energies renouvelables.

**EG :** *Expandable Graphite*/Graphite expansé.

**FWHM:** *Full width at half maximum*/Largeur à mi-hauteur.

**FTIR :** *Fourier transform infrared spectroscopy*/Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**FLG** : *Few layer graphene*.

**GES** : Gaz à Effet de Serre.

**GWES** : *Global Wind Energy Council/Conseil mondial de l'énergie éolienne*.

**GO** : *Graphene oxide/Oxyde de graphène*.

**GC** : *Gas chromatography/Chromatographie en phase gazeuse*.

**HMF** : Hydroxyméthylfurfural.

**HPLC** : *High performance liquid chromatography/Chromatographie en phase liquide à haute performance*.

**IRENA** : *International Renewable Energy Agency/Agence internationale pour les énergies renouvelables*.

**ICP** : *Inductively coupled plasma/Plasma à couplage inductif*.

**IQY** : *Internal quantum yield/Rendement quantique interne*.

**JCPDS** : Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

**L**: Lewis.

**LA** : Lactic acid/Acide lactique.

**MLG** : *Multilayer graphene/Graphène multicouches*.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**MET** : Microscopie électronique en transmission.

**MB** : *Methylene blue/Bleu de méthylène*.

**NIR** : Near infrared/Proche infrarouge.

**NPs** : Nanoparticules.

**PA** : Pyruvaldéhyde.

**Py** : Pyridine.

**PL** : Photoluminescence.

**PR** : Photo-reformage.

**PBL** : *Planbureau voor de Leefomgeving/Agence néerlandaise d'évaluation environnementale*.

**PPE** : Programmation Pluriannuelle de l'Energie.

**PVD**: *Physical vapor deposition*/ Dépôt physique en phase vapeur.

**QY** : *Quantum yield*/Rendement quantique.

**RID** : *Refractive index detector*/Détecteur d'indice de réfraction.

**RGO** : *Reduced graphene oxide*/Oxyde de graphène réduit.

**SER** : Syndicat des Energies Renouvelables.

**SC** : Semi-conducteur.

**SG** : Sol-Gel.

**SLG** : *Single layer graphene*/Graphène monocouche.

**TCD** : *Thermal conductivity detector*/Détecteur de conductivité thermique.

**THF** : *Tetrahydrofuran*/tétrahydrofurane.

**TRMC** : *Time resolved microwave conductivity* /Conductivité micro-ondes résolue en temps.

**TTIP** : *Titanium tetraisopropoxide*/Tétraisopropoxyde de titane.

**TBO** : *Titanium butoxide*/Tétrabutoxyde de titane.

**TEO** : *Titanium ethylhexoxide*/ Ethylhexoxyde de titane.

**TDB** : *Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)*/Diisopropoxytitan bis (acétylacétonate).

**UE**: Union European.

**UV**: Ultra-Violet.

**UPS**: *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*/Spectroscopie photo-électronique UV.

**VIS**: Visible.

**WCED** : *World Commission on Environment and Development*/Commission mondiale sur l'environnement et le développement.

**WBA** : *World Bioenergy Association*/Association mondiale des bioénergies.

**WGC** : *World Geothermal Congress*/Congrès international de la géothermie.

**XPS** : *X-ray photoelectron spectroscopy*/Spectroscopie photo-électronique X.



# Table de matière

<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>19</b>
I. Transition énergétique et rôle des énergies renouvelables.....	21
II. L'hydrogène : énergie de future.....	24
II.1 Stratégie européenne sur l'hydrogène.....	24
II.2 Méthodes de production de l'hydrogène.....	25
III. La photocatalyse hétérogène et la production d'hydrogène.....	27
III.1 Principe de la photocatalyse.....	28
III.2 Paramètres influençant la réaction photocatalytique .....	29
III.3 Production d'hydrogène par craquage de l'eau (water splitting).....	30
III.4 Production d'hydrogène par photo-reformage des alcools .....	33
III.5 Couplage photocatalytique et catalyse thermique : Thermo-photocatalyse.....	36
IV. TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> dopé pour la production d'hydrogène.....	41
IV.1 Structure cristalline de TiO <sub>2</sub> .....	41
IV.2 Applications de TiO <sub>2</sub> en photocatalyse.....	42
IV.3 Méthodes de synthèse de TiO <sub>2</sub> .....	44
IV.4 Dopage de TiO <sub>2</sub> .....	47
V. Le Graphène/graphène multicouche.....	50
V.1 Définitions et propriétés.....	50
V.2 Méthodes de préparation du graphène .....	51
V.3 Applications du graphène.....	54
VI. Les composites TiO <sub>2</sub> /Graphène : un matériau prometteur dans la photocatalyse....	55
VI.1 Processus et mécanismes photocatalytiques des composites TiO <sub>2</sub> /Graphène .....	56
VI.2 Méthodes de préparations des composites TiO <sub>2</sub> /graphène .....	58
VII. Références .....	63
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux .....</b>	<b>85</b>
I. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TiO <sub>2</sub> .....	87
I.1 Les nanoparticules de TiO <sub>2</sub> synthétisées par voie sol-gel : TiO <sub>2</sub> SG.....	87
I.1.1 Synthèse.....	87
I.1.2 Caractérisation des NPs de TiO <sub>2</sub> SG .....	87
I.1.2.1 Caractérisations structurales.....	87
I.1.2.2 Propriétés de surface .....	89
I.1.2.3 Propriétés optiques .....	91

I.2	Les nanoparticules de TiO <sub>2</sub> dopé au tantale par voie sol-gel.....	92
I.2.1	Synthèse.....	92
I.2.2	Caractérisation des NPs de TiO <sub>2</sub> : Ta .....	93
I.2.2.1	Caractérisations structurales.....	93
I.2.2.2	Propriétés de surface .....	96
I.2.2.3	Propriétés optiques .....	98
II.	Dépôt de NPs de Pt par voie d'imprégnation.....	99
II.1	Mode opératoire .....	99
II.2	Caractérisation des NPs de TiO <sub>2</sub> SG-Pt et TiO <sub>2</sub> : Ta-Pt .....	100
II.2.1	Caractérisations structurales et morphologiques .....	101
II.2.2	Propriétés de surface.....	103
II.2.3	Propriétés optiques .....	105
III.	Synthèse du graphène multifeuillets FLG (Few Layer Graphene).....	106
III.1	Mode opératoire .....	107
III.2	Caractérisation du FLG et discussion .....	108
III.2.1	Rendements de synthèse .....	108
III.2.2	Analyse structurales .....	110
III.2.3	Analyse de surface .....	111
III.2.4	Analyses texturales et morphologiques.....	112
IV.	Les nanocomposites FLG/TiO <sub>2</sub> : synthèses et caractérisations.....	113
IV.1	Mode opératoire .....	114
IV.2	Caractérisation des nanocomposites FLG/TiO <sub>2</sub> .....	115
IV.2.1	Identification et quantification du FLG (FLG').....	115
IV.2.2	Analyse de surface .....	117
IV.2.3	Caractérisation texturales et morphologiques .....	120
IV.2.4	Caractérisation structurales .....	122
V.	Caractérisation des NPs de TiO <sub>2</sub> SG-Pt et 1%FLG/TiO <sub>2</sub> -Pt.....	125
V.1	Caractérisation morphologiques .....	125
V.2	Caractérisations structurales .....	126
V.3	Propriétés de surface .....	127
V.4	Propriétés optiques.....	129
VI.	Caractérisation des propriétés acides des matériaux .....	130
VI.1	La conversion hydrothermale de la DHA .....	130
VI.1.1	Mode opératoire .....	131
VI.1.2	Adsorption-désorption de la Pyridine suivie par analyse FTIR.....	132
VI.1.3	Résultats et discussions.....	133



VII.	Résumé.....	138
VIII.	Références .....	140
<b>Chapitre III: Reformage photocatalytique et conversion du glucose par couplage des procédés hydrothermal et photocatalytique .....</b>		<b>145</b>
<b>Partie I: Evolution des performances des matériaux par reformage photocatalytique</b>		<b>147</b>
I.	Montage et conditions expérimentales des tests photocatalytiques .....	149
I.1	Pilote des tests photocatalytiques.....	149
I.1.1	La réaction photocatalytique .....	149
I.1.2	L'analyse des produits de la réaction .....	150
I.1.3	Traitement des données .....	151
I.2	Photo-reformage du méthanol : mode opératoire .....	153
II.	Production d'hydrogène par photo-reformage de méthanol.....	153
II.1	Composites FLG et FLG' / TiO <sub>2</sub> .....	153
II.1.1	Composites FLG/TiO <sub>2</sub> .....	154
II.1.2	Composites FLG'/TiO <sub>2</sub> .....	156
II.1.3	Les mesures de mobilités électroniques par TRMC .....	157
I.1.1.1	Définition .....	157
I.1.1.2	Principe.....	157
I.1.1.3	Mesures .....	159
II.1.4	Discussion.....	162
II.2	Matériaux TiO <sub>2</sub> :Ta .....	163
II.3	Dépôt de NPs de Pt : FLG/TiO <sub>2</sub> (1%Pt) et TiO <sub>2</sub> :Ta (1% Pt) .....	165
III.	Production d'hydrogène par photo-reformage du glycérol .....	168
<b>Partie II : Le procédé hydrothermal assisté par photocatalyse pour la conversion du glucose. ....</b>		<b>170</b>
IV.	Introduction .....	171
V.	Mode opératoire .....	172
V.1	La conversion du glucose par voie hydrothermale .....	172
V.2	La conversion de glucose par voie photocatalytique .....	172
V.3	La conversion du glucose par voie hydrothermale assistée par la photocatalyse (couplage) .....	173
V.4	Analyses des produits .....	173
VI.	Résultats et discussion.....	174
VI.1	La conversion du glucose sous air .....	174
VI.1.1	Par voie photocatalytique.....	174
VI.1.2	Par voie hydrothermale .....	177
VI.1.3	Par voie hydrothermale assistée par photocatalyse (couplage).....	179

VI.1.4	Discussion .....	182
VI.2	La conversion de glucose sous argon.....	185
VI.2.1	Par voie photocatalytique.....	185
VI.2.2	Par voie hydrothermale .....	187
VI.2.3	Par voie hydrothermale assistée par photocatalyse (couplage).....	189
VI.2.4	Discussion générale .....	193
VII.	Résumé.....	194
VIII.	Références .....	196
	<b>Conclusions générales .....</b>	<b>200</b>
	<b>Perspectives.....</b>	<b>203</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>204</b>

# **Introduction générale**



L'utilisation des énergies fossiles est depuis de nombreuses années sur la sellette. L'empreinte carbone relative aux moyens de production d'énergie est scrutée et l'émergence de nouvelles solutions plus durables pousse à trouver une alternative aux technologies fossiles polluantes et en déplétion progressive. Cet élan est soutenu par l'apparition sur le marché de nouvelles sources d'énergies d'origines naturelles. Parmi celles-ci, se trouvent des solutions exploitant le vent avec les éoliennes, l'eau avec les barrages hydroélectriques et l'énergie marémotrice, ou encore le soleil avec les cellules photovoltaïques. Un autre enjeu du XXI<sup>e</sup> siècle se dégage, celui de remplacer le carburant de l'automobile par de nouveaux carburants bio-sourcés. A ce sujet, la transformation de sources cellulósiques issues de la biomasse ainsi que la production de H<sub>2</sub> par craquage de l'eau sont les deux technologies porteuses d'avenir pour le carburant de demain. L'utilisation de procédés catalytiques est une solution très étudiée pour répondre à cette problématique. Ceux-ci devront permettre de faciliter la production de bio-carburants en générant des procédés à bas coûts énergétiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet financé par l'Agence National de la Recherche (ANR) intitulé PHOTHER-2017, afin de relever le défi « une énergie propre, sûre et efficace ». Ce projet est un partenariat entre deux laboratoires de recherche académique en France : l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé à Strasbourg (ICPEES-UMR 7515) et l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement à Lyon (IRCELYon-UMR 5256). L'objectif du projet PHOTHER est de développer de nouvelles méthodes de transformation de la biomasse en bio-carburants en s'appuyant sur un procédé innovant : l'assistance du procédé hydrothermal par la photocatalyse. L'objectif à terme est de diminuer l'apport énergétique, en pression et en température, de la réaction hydrothermale de transformation de la matière cellulósique avec l'aide d'une activation lumineuse complémentaire, tout en orientant sélectivement vers certains produits de réaction. Cette approche passe aussi par le développement/l'optimisation d'un matériau photocatalytique adéquat. Ce matériau devrait permettre de limiter non seulement la consommation en énergie, mais également les produits parasites/non souhaités obtenus dans les conditions hydrothermales. La partie du projet incombant à l'ICPEES repose sur son expertise dans le domaine des procédés et des matériaux photocatalytiques.

Les recherches effectuées dans ce travail de thèse se portent principalement sur l'élaboration de photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> (non dopé et dopé) développant une interface optimisée avec le graphène multicouches (FLG : *Few Layer Graphene*). L'interface FLG/TiO<sub>2</sub> devrait permettre de réduire la probabilité de recombinaison des charges photo-générées par TiO<sub>2</sub> en améliorant leur durée de vie, et ainsi d'augmenter son activité photocatalytique. Dans

un second temps, une synergie dans le mécanisme réactionnel catalytique est espérée. Les feuillets de graphène, avec certains types de groupements oxygénés sur les bords, pourraient alors agir comme co-adsorbants vis-à-vis des espèces chimiques et ainsi améliorer l'activité du catalyseur.

Cette thèse se divise en trois chapitres :

**Le chapitre I**, présente une revue bibliographique qui met la lumière sur le cadre général du projet de thèse, en décrivant les principes scientifiques de la photocatalyse et les propriétés des matériaux étudiés, en passant par une synthèse des travaux effectués dans le domaine.

**Le chapitre II**, consiste à présenter le travail expérimental de synthèses et de caractérisations détaillées des matériaux FLG/TiO<sub>2</sub>, et TiO<sub>2</sub> dopé au tantale élaborés. Une partie du chapitre est également dédiée à l'étude des propriétés acides des photocatalyseurs synthétisés, réalisée dans le cadre de deux séjours à l'IRCELYon.

**Le Chapitre III**, consiste à présenter les différents résultats catalytiques obtenus avec les matériaux synthétisés et caractérisés dans le chapitre II, leurs explications et interprétations. Ce chapitre est divisé en deux parties :

**La partie I** s'intéresse à l'exposition des résultats de production de H<sub>2</sub> par photo-reformage du méthanol.

**La partie II** présente des résultats issus de la collaboration entre l'ICPEES et l'IRCELYon en ce qui concerne les propriétés catalytiques d'une partie des matériaux synthétisés à l'ICPEES vis-à-vis de la transformation du glucose, évalués par voie hydrothermale, photocatalytique et par couplage des deux procédés.

Les résultats marquant durant ce travail de thèse et les suites à donner à ce projet sont présentés dans la dernière partie, **Conclusions générales et perspectives**.

# Chapitre I : Etude bibliographique

**C**e chapitre met en lumière certaines problématiques actuelles de l'environnement et le rôle principal des énergies renouvelables dans l'avenir énergétique de notre planète. Il présentera le rôle de l'hydrogène considéré comme étant le vecteur d'énergie le plus prometteur, ainsi que ses principales voies de production et son utilisation la plus efficace. Ensuite, nous discuterons du rôle de la photocatalyse comme procédé de chimie verte pour la production d'hydrogène. Nous aborderons le rôle de  $\text{TiO}_2$  comme étant l'un des matériaux les plus utilisés en photocatalyse, pour aborder la production d'hydrogène, soit à partir du craquage de l'eau ou à partir du photo-reformage de molécules organiques comme le méthanol. Dans cette partie, nous discuterons aussi du rôle que peut jouer le graphène dans l'amélioration de l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  et nous résumerons l'ensemble des méthodes et résultats scientifiques de différents travaux publiés dans le domaine.





## I. Transition énergétique et rôle des énergies renouvelables

Depuis la révolution industrielle, la consommation énergétique de l'humanité ne cesse d'augmenter au fil des années à travers l'exploitation des ressources fossiles (pétrole, charbon, et gaz) (figure I.1). À titre indicatif, la consommation mondiale d'énergie primaire est passée de 270,5 EJ à 580 EJ entre 1978 et 2018 [1].

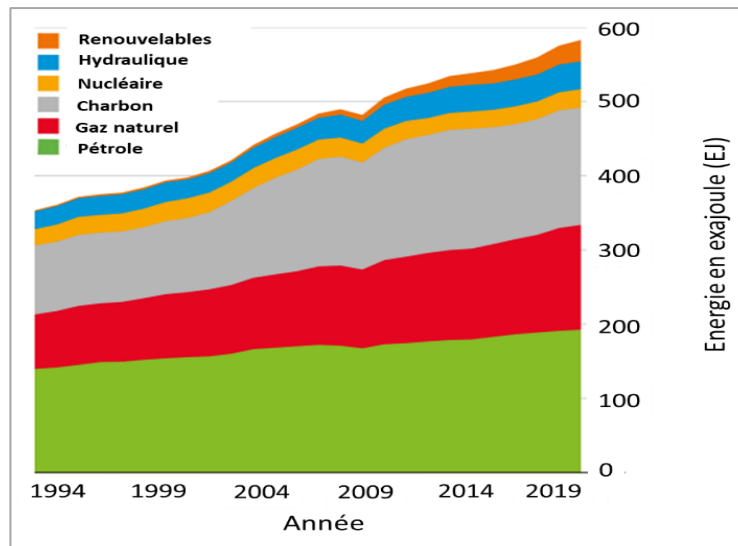


Figure I.1: Consommation énergétique mondiale selon BP statistical review [1]

La surexploitation des ressources fossiles a eu des répercussions négatives sur notre planète principalement par le réchauffement climatique où l'émission de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et du méthane  $\text{CH}_4$  y sont les causes principales [2]. Plus récemment, l'agence néerlandaise pour l'évaluation de l'environnement (*PBL : Planbureau voor de Leefomgeving*), dans son rapport publié en Décembre 2020, a indiqué qu'en 2019 les émissions des gaz à effet de serres (GES) ont augmenté de 1,1% atteignant 57,4  $\text{GtCO}_2\text{eq}$  où l'émission de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  est estimée à 38  $\text{GtCO}_2$  et 9,8  $\text{GtCO}_2$  respectivement [3]. Cette situation de plus en plus inquiétante a poussé les chercheurs et les dirigeants à proposer des solutions urgentes pour minimiser les risques et diminuer l'émission des GES. Ainsi, une politique sérieuse de transition énergétique et de développement durable a été mise en vigueur en 1987 à travers la Commission des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (WCED) [4] passant par la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) en 1992 lors du Sommet de la Terre Rio en Brésil et 1997 à Kyoto [5][6]. L'objectif principal de ses sommets est de réduire considérablement les effets néfastes du réchauffement climatique.

Selon l'agence internationale pour les énergies renouvelables (IRENA), la transition énergétique est une voie vers la transformation du secteur énergétique mondial de l'énergie

fossile en énergie décarbonée d'ici la seconde moitié de XXI<sup>ème</sup> siècle. Cette transformation s'inscrit dans le cadre du développement durable, qui vise une compatibilité entre croissance économique, amélioration de la qualité de vie des êtres humains, accès très limité aux ressources naturels disponibles pour certaines populations et une responsabilité envers les ressources naturelles. Cette stratégie est basée principalement sur l'utilisation des énergies renouvelables EnR comme catalyseurs de cette transition énergétique [7]. Actuellement, il existe cinq sources d'énergie renouvelable : l'énergie solaire [8], hydraulique [9], éolienne [10], la biomasse [11] et la géothermie [12]. Quant au solaire, la terre reçoit annuellement 3 400 000 EJ de l'énergie solaire, ce qui représente entre 7000 et 8000 fois la consommation annuelle des énergies fossiles dans le monde [13]. En 2019, la production solaire PV (photovoltaïque) et CSP (*concentrated solar power*: centrale solaire thermique à concentration) dans le monde est estimée à 711,32 TWh soit 2,8% de la production mondiale d'électricité [14] et d'ici 2050, l'agence internationale de l'énergie (AIE) prévoit que la part du PV et CSP dans la production d'électricité dans le monde pourrait atteindre, respectivement, 16% et 11% [15]. En France, la production d'électricité d'origine photovoltaïque est de 11,6 TWh en 2019, ce qui représente 2,2 % dans la part des énergies renouvelables estimées à 20,2% de la production globale d'électricité française [16]. L'énergie hydraulique, constitue l'une des EnR les plus utilisées depuis longtemps. En 2019, *the International Hydropower Association* estime que 60% de toute l'électricité renouvelable mondiale est produite par l'hydroélectricité soit, 16% de la production totale d'électricité, toutes sources confondues, ainsi la capacité mondiale installée de l'hydroélectricité a atteint 1308 GW dans la même année [17]. Selon l'agence internationale pour les énergies renouvelables (IRENA), la capacité hydroélectrique mondiale actuelle devra augmenter d'environ 60% d'ici 2050 pour atteindre 2150 GW afin de limiter l'augmentation de la température mondiale bien en dessous de 2°C [18]. La production française d'hydroélectricité en 2019 est estimée à 55,5 TWh soit 10,3% de la part des EnR national [16]. L'utilisation de l'énergie éolienne compte aussi parmi les trois grands producteurs de l'électricité renouvelable avec le solaire et l'hydraulique. Au cours des 20 dernières années, l'installation mondiale des éoliennes a connu une forte accélération. En 2019, *the Global Wind Energy Council* (GWEC) estime que la capacité totale d'énergie éolienne dans le monde dépasse désormais 651 GW, soit une augmentation de 10% par rapport à 2018 [19]. En France, 34,1 TWh d'énergie produite en 2019 provient d'éoliennes, ce qui constitue 6,3% de la production d'électricité renouvelable et par la suite la deuxième source EnR en France après l'hydroélectricité et avant le PV [16]. L'énergie produite par la biomasse ou la bioénergie permettra aussi de répondre et de participer aux enjeux du développement durable et de la transition énergétique. *The World Bioenergy Association* (WBA) a publié dans son rapport 2020 [20], que la consommation mondiale de la

bioénergie est estimée à 11% en 2018. Dans la même année, l'offre intérieure de biomasse était de 55,6 EJ dans le monde. 85% de l'approvisionnement intérieur provenait de sources de biomasse solides, notamment des copeaux de bois, des granulés de bois et des sources de biomasse traditionnelles. Les biocarburants liquides ont représenté 7%, les secteurs des déchets municipaux et industriels 5% suivis du biogaz à 3%. La part de bioénergies en France est estimée à 1,4% des EnR avec une production annuelle de 7,7 TWh en 2019 [16]. De par sa fiabilité, sa durabilité, ses ressources abondantes et son impact mineur sur l'environnement, la géothermie est considérée comme l'une des futures ressources pour répondre à la demande énergétique croissante du monde [21]. En fin 2019, la puissance thermique installée pour une utilisation directe est estimée à 107 727 MWt, soit une augmentation de 52,0% par rapport aux données du *World Geothermal Congresses (WGC)* en 2015. De plus, l'énergie thermique utilisée est de 1 020 887 TJ/an (soit 283 580 GWh / an), soit une augmentation de 72,3% par rapport à 2015 [22]. La France, quant à elle, a engagé une politique volontariste pour soutenir le développement de la filière: simplification du cadre réglementaire pour la géothermie de minime importance, aides à l'investissement, soutien à la production d'électricité renouvelable, fonds de garantie géothermie et soutien à la recherche et à l'innovation [23]. Le Syndicat des Énergies Renouvelables (SER) indique que 18,5 MW de puissance géothermique sont installées sur le territoire, ce qui évite l'émission de plus de 315 000 tonnes de CO<sub>2</sub> par an en France. Ainsi, la part de la géothermie dans la production primaire d'énergie renouvelable française s'élève à 1,7%. Cependant, et malgré ces points positifs de la filière, le SER souligne que le développement de la filière géothermie est insuffisant pour atteindre les objectifs du programme énergétique pluriannuel de l'État (PPE) en 2023 [24].

Les EnR n'échappent pas à la règle de l'impact sur l'environnement mais ses avantages par rapport aux énergies fossiles sont indéniables. Les EnR permettent une utilisation responsable et avec moins de pollution des ressources naturelles vitales comme l'eau, ainsi que la préservation de l'équilibre de la faune et surtout moins d'émission des GES. En plus, leur contribution dans le développement de l'économie et de la participation à la création de la richesse des pays est importante (figure I.2).

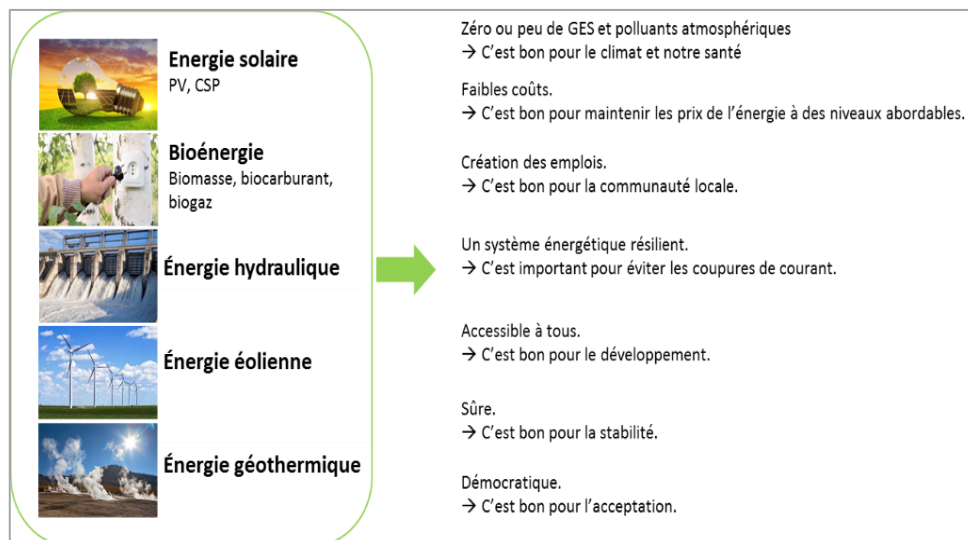


Figure I.2: Les intérêts des énergies renouvelables.

## II. L'hydrogène : énergie de future

### II.1 Stratégie européenne sur l'hydrogène

« Coradia iLint » est le nom du train à hydrogène, construit par Alstom, qui a commencé à transporter des voyageurs en Allemagne en septembre 2018. Une première mondiale qui a attiré à nouveau tous les regards vers ce gaz, présenté comme l'énergie du futur [25]. L'intérêt pour l'hydrogène comme énergie du futur tient au fait qu'il s'agit d'une énergie propre [26], de l'élément le plus abondant de l'univers, du combustible le plus léger qui présente une densité massique d'énergie (122 kJ/g) 2,75 fois supérieur à celui des hydrocarbures [27], et contrairement à l'électricité, il peut être facilement stocké. **L'hydrogène gazeux est désormais considéré comme le carburant le plus prometteur du futur** [28].

Pour transformer le système énergétique européen et le rendre plus intégré afin de parvenir à l'objectif de neutralité climatique à l'horizon 2050, la commission européenne (CE) a publié en juillet 2020 sa stratégie européenne pour l'intégration du système énergétique et sa stratégie pour l'hydrogène [29][30]. Pour soutenir la réalisation de cette stratégie (figure I.3), la commission européenne a lancé l'alliance européenne pour un hydrogène propre [31] avec des acteurs du secteur, de la société civile, des ministres nationaux et régionaux et la banque européenne d'investissement.

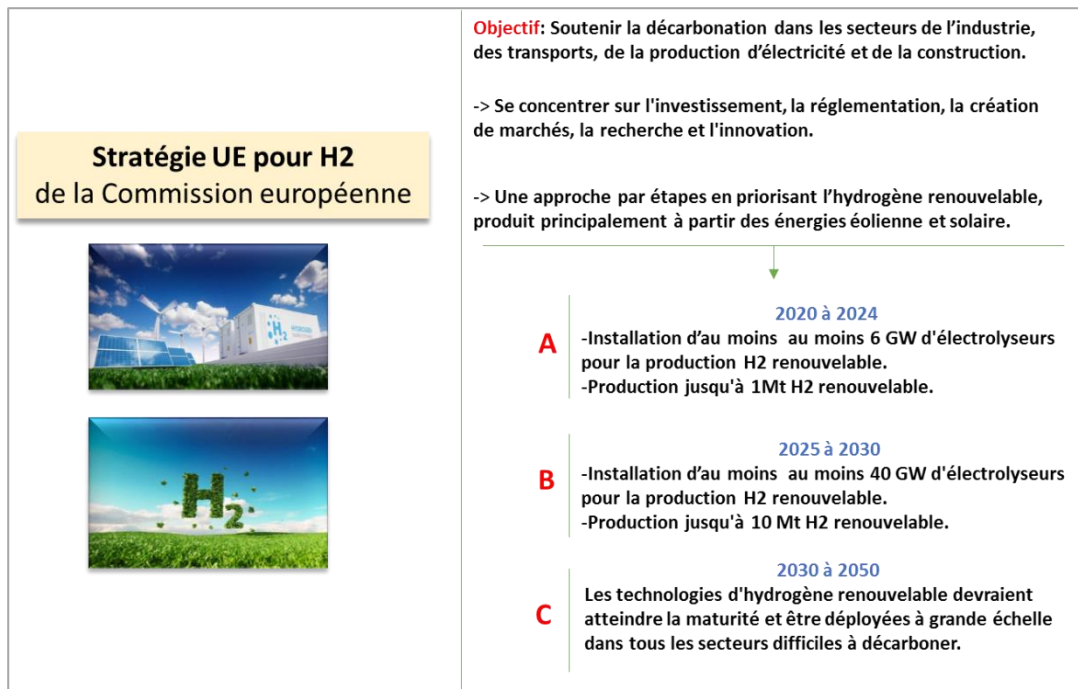


Figure I.3: La stratégie hydrogène de UE

## II.2 Méthodes de production de l'hydrogène

Il existe plusieurs méthodes de production d'hydrogène et en fonction de la source utilisée, nous pouvons distinguer deux grandes catégories : les technologies conventionnelles basées sur les ressources fossiles et les technologies renouvelables (figure I.4) [32].

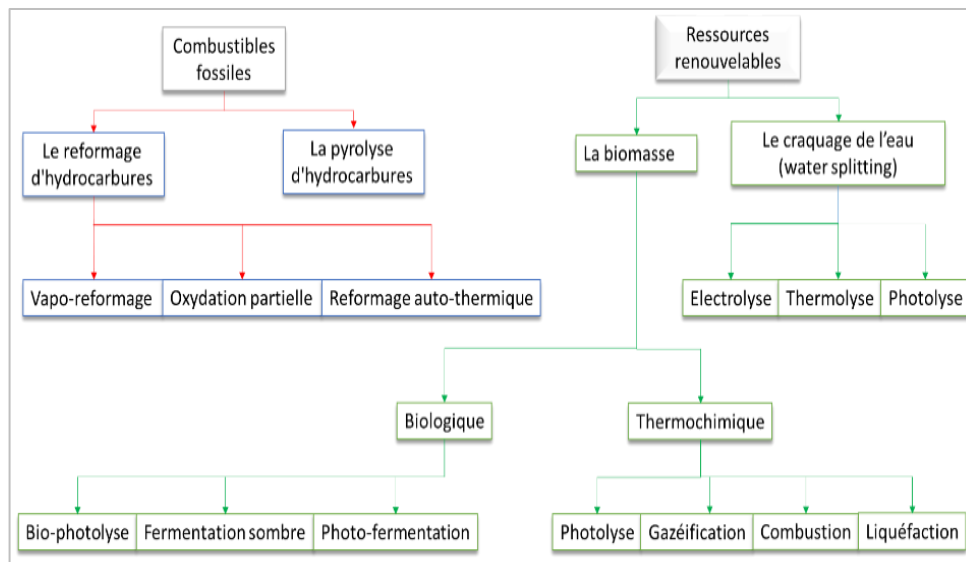


Figure I.4: Les méthodes de production d'hydrogène [32]

La production d'hydrogène a quadruplé de 1975 à 2018, atteignant 115 Mt /an. De nos jours, plus de 95% de l'hydrogène est obtenu à partir de combustibles fossiles, libérant ainsi environ 830 Mt de dioxyde de carbone par an [33]. La faible variation du coût de production

d'hydrogène reste la raison principale de la prédominance des combustibles. En effet, ces derniers, sont toujours maintenus à des prix qui restent accessibles. Le **tableau I.1** décrit brièvement les principaux procédés conventionnels de production d'hydrogène.

Tableau I.1: Procédé de production d'hydrogène par voie conventionnelle.

<b>Le vapo-reformage</b>
<p>Un procédé de production de gaz de synthèse (hydrogène et monoxyde de carbone) par réaction d'hydrocarbures avec la vapeur d'eau.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2) H_2</math>      (<math>\eta=70-85\%</math>)      [34][35][36][37]</li> </ul>
<b>L'oxydation partielle</b>
<p>Un processus dans lequel le combustible d'alimentation, tel que le méthane ou un combustible hydrocarboné approprié, réagit de manière exothermique en présence d'une petite quantité d'air.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow nCO + m/2 H_2</math>      (<math>\eta=60-75\%</math>)      [34][38] [39] [40]</li> </ul>
<b>Le reformage autothermique</b>
<p>C'est la combinaison de la réaction du vapo-reformage et de la réaction d'oxydation partielle résultant en une enthalpie de réaction nette de zéro.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>C_mH_n + \frac{1}{2} m H_2O + \frac{1}{4} m O_2 \rightarrow mCO + \frac{1}{2} m + \frac{1}{2} nH_2</math>      (<math>\eta=60-75\%</math>)      [34][41] [42] [43]</li> </ul>

Quant aux méthodes renouvelables, de nombreux procédés ont été développés pour la production d'hydrogène mais ils ne sont pas encore concurrentiels par rapport aux énergies fossiles du point de vue du rendement, du coût de production et de la simplicité de mise en œuvre. L'utilisation la plus classique est celle de l'électrolyse de l'eau (water splitting) basée sur l'utilisation de l'électricité produite par des méthodes renouvelables (solaire [44], hydraulique [45], éolienne [46], géothermique [47], etc). D'autres méthodes qui ne nécessitent pas forcément l'utilisation d'électricité renouvelable sont déjà largement étudiées à échelle du laboratoire, comme la photocatalyse de l'eau et le photo-reformage d'alcools (**paragraphes III.3 et III.4**), mais ces technologies ne sont pas encore suffisamment matures pour être transférées à plus grande échelle. D'autre part, l'utilisation de la biomasse (bois, les déchets solides municipaux, les plantes aquatiques, etc) dans la production d'hydrogène, a connu une forte attention récemment [48]. La production d'hydrogène par biomasse offre de nombreux

avantages comme : l'indépendance vis-à-vis des importations de pétrole, le produit net reste dans le pays, la stabilité des niveaux de prix, ainsi que l'amélioration du bilan de dioxyde de carbone d'environ 30% [49]. Le **tableau I.2** présente quelques sources de biomasse utilisées pour la production d'hydrogène [48][50].

Tableau I.2 : Liste de certains matériaux de biomasse utilisés pour la production d'hydrogène

Nature de biomasse	Processus de conversion principal	Réf
Coquilles de noix	Gazéification à la vapeur	[51]
Écorce d'olive	Pyrolyse	[52]
Déchets de thé	Pyrolyse	[53]
Paille de récolte	Pyrolyse	[54]
Déchets solides municipaux	Extraction à l'eau supercritique	[55]
Déchets de papier	Fermentation microbienne	[56]

### III. La photocatalyse hétérogène et la production d'hydrogène

La première mention de la photocatalyse remonte à 1911, lorsque le chimiste allemand Alexander Eibner a intégré le concept dans ses recherches sur l'illumination de l'oxyde de zinc (ZnO) sur le blanchiment du pigment bleu de Prusse [57]. Par la suite, les principes de base de la photocatalyse hétérogène ont été établis par l'équipe de Goodeve et Kitchener en 1938 en étudiant le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dans la dégradation des colorants [58]. A partir de 1970, l'intérêt de la photocatalyse a augmenté significativement grâce aux travaux de Fujishima et Honda qui ont développé une application très prometteuse et intéressante, celle de la photolyse de l'eau [59]. La **figure I.5** [60], résume brièvement les différentes avancées de la photocatalyse entre 1910 et 2010.

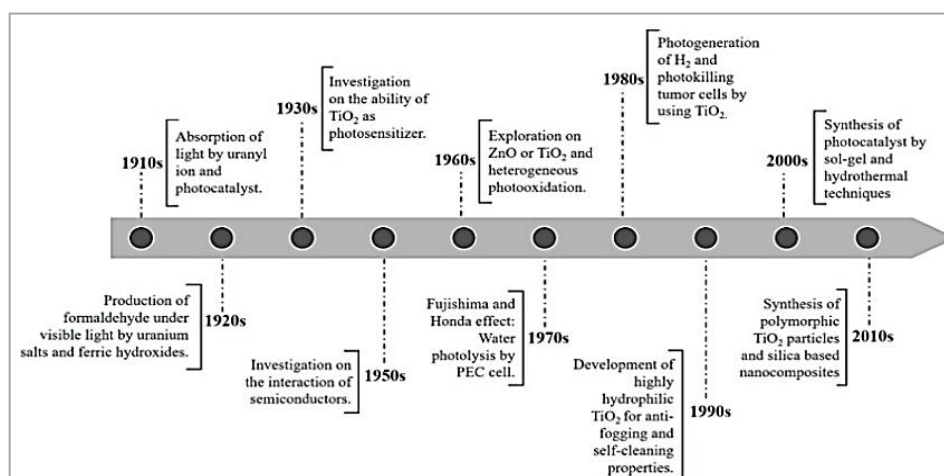


Figure I.5: Chronologie historique de la photocatalyse entre 1910 et 2010 [60]

### III.1 Principe de la photocatalyse

La catalyse est un processus dans lequel la vitesse et/ou le résultat de la réaction chimique est influencé par la présence d'une substance appelé catalyseur. Ce dernier ne doit pas être consommé pendant la réaction. Selon la nature du catalyseur, on distingue deux types de catalyse [61]:

- ❖ **Catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase.
- ❖ **Catalyse hétérogène** : le catalyseur (principalement solide) se trouve dans une phase différente de celle des réactifs (gaz ou liquide). Ainsi, la réaction a lieu sur la surface du catalyseur. La réaction suit trois processus commençant par l'adsorption (physique ou chimique) des réactifs sur la surface du catalyseur, la réaction chimique et la désorption des produits de la surface du catalyseur.

Quant à la photocatalyse, c'est un type de catalyse hétérogène où la lumière est la source d'énergie d'activation de la réaction chimique et non plus la chaleur. Son principe est basé sur l'utilisation d'un semi-conducteur (SC) capable d'absorber des photons ayant une énergie ( $h\nu$ ) supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite ( $E_g$ ). Cette absorption mène à la création d'un exciton qui peut se dissocier en une charge positive (trou) et en une charge négative (électron) dans le volume ou en surface du SC. Si ces charges parviennent à la surface du photocatalyseur avant de se recombiner, elles peuvent être utilisées pour réaliser des réactions de réduction et d'oxydation, ceci à température ambiante (figure I.6). Le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), et nous l'aborderons en détails dans le [paragraphe IV](#).

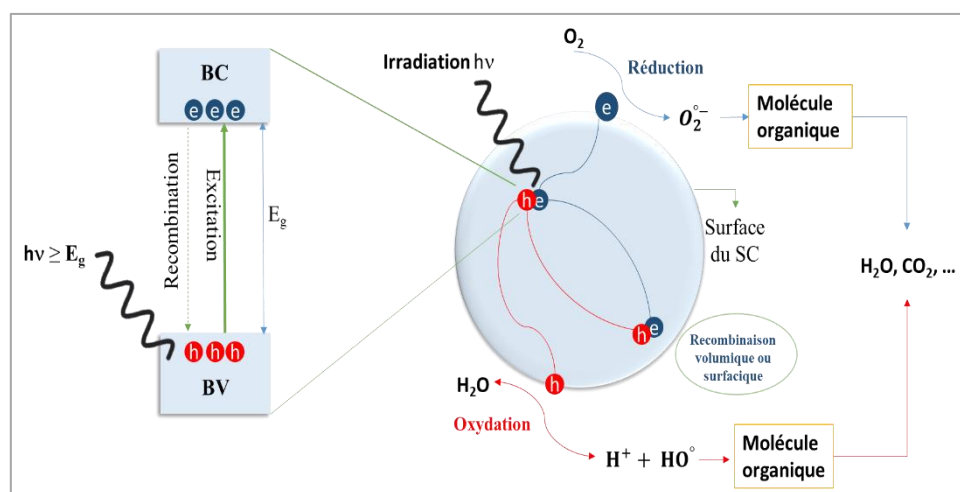


Figure I.6: Principe de la photocatalyse



## III.2 Paramètres influençant la réaction photocatalytique

L'efficacité de la réaction photocatalytique dépend de nombreux paramètres. Dans ce contexte, on peut citer les caractéristiques du photocatalyseur lui-même, sa concentration [62], l'état de surface du catalyseur (charge, espèces adsorbées, défaut, composition) [63], les conditions du milieu réactionnel (température, pression, pH, solvant, ...) [64] [65], le type, la concentration et l'adsorption des réactifs [66], la concentration d'oxygène [67], la source lumineuse (longueur d'onde, intensité, distance) [68]. La **figure I.7** représente les cinq principaux paramètres physiques influençant la cinétique d'une réaction photocatalytique [69].

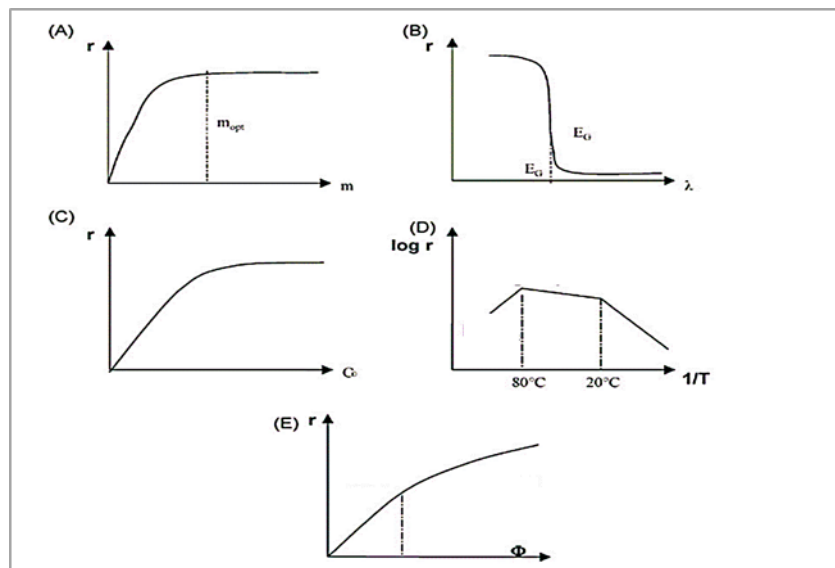


Figure I.7: Influence des différents paramètres physiques sur la cinétique de la photocatalyse : vitesse de réaction,  $r$  ; (A) masse de catalyseur; (B) longueur d'onde; (C) concentration initiale du réactif; (D) température  $T$ ; (E) flux des photons, [69].

### ❖ L'effet de la masse du catalyseur :

La vitesse de réaction photocatalytique ( $r$ ) est proportionnelle à la masse du photocatalyseur pour atteindre une masse optimale ( $m_{opt}$ ) puis, la vitesse de réaction ne varie plus avec la masse (plateau). La première région est régie par le nombre total de sites actifs sur la surface du photocatalyseur. Tandis que  $m_{opt}$  et par la suite l'apparition du plateau, signifie une absorption totale des photons et un effet d'écrantage du photocatalyseur pour des masses supérieures.

### ❖ L'effet de la longueur d'onde :

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de la longueur d'onde utilisée. Cette dernière doit correspondre au moins à l'énergie de la bande interdite du SC pour l'activation du

photocatalyseur. Cependant, des énergies beaucoup plus élevées risquent d'augmenter les réactions parasites de la photochimie et perturber le mécanisme réactionnel. Pour le  $\text{TiO}_2$ , des longueurs d'onde comprises entre 300 et 390 nm sont recommandées.

❖ **L'effet de concentration initiale du réactif :**

La vitesse de réaction est fonction de la concentration initiale en réactif ( $C_0$ ) et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [70]. A faible concentration, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif. Quand tous les sites actifs du photocatalyseur sont saturés, la vitesse ne dépend plus de la concentration.

❖ **L'effet de la température :**

L'adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur étant un phénomène spontané et exothermique, les basses températures favorisent l'adsorption, y compris celle des produits finals qui peuvent devenir des inhibiteurs. Au contraire, les températures élevées sont néfastes pour l'adsorption des réactifs et la vitesse de réaction diminue. Par contre, l'augmentation de la température favorise plutôt la désorption des produits. De plus, l'augmentation de la température est néfaste en photocatalyse car elle conduit à une probabilité de recombinaison des charges plus importante. Ainsi, une température comprise entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  est considérée comme un optimum [71].

❖ **L'effet du flux de photons :**

Les photons sont la source d'énergie nécessaire pour l'activation d'une réaction photocatalytique. A faible flux photonique (relation linéaire entre flux et vitesse), les paires électron-trou générés participent plus efficacement à la réaction chimique en comparaison du phénomène de recombinaison. A un flux photonique plus important, le phénomène de recombinaison des excitons prédomine. En effet, la vitesse de génération des excitons devient alors très importante, ce qui augmente le taux de recombinaison paraboliquement [71]. Un flux photonique important et l'augmentation du taux de recombinaison (phénomène exothermique) participent aussi à l'augmentation de la température du milieu réactionnel.

### **III.3 Production d'hydrogène par craquage de l'eau (water splitting)**

La photocatalyse trouve ses applications dans plusieurs domaines, principalement dans l'environnement comme la dépollution de l'eau [72][73] et de l'air [74][75], et dans la réalisation de surfaces autonettoyantes [76][77]. L'une des applications les plus attractives est

celle de la production d'hydrogène à partir de l'eau. Dans ce contexte, deux approches sont disponibles : **la voie photo catalytique** [78] [79] où le semi-conducteur est généralement en suspension dans d'eau et la **voie photo-électrochimique** où une électrode photosensible est immergée dans l'eau [80] [81] (figure I.8) [82].

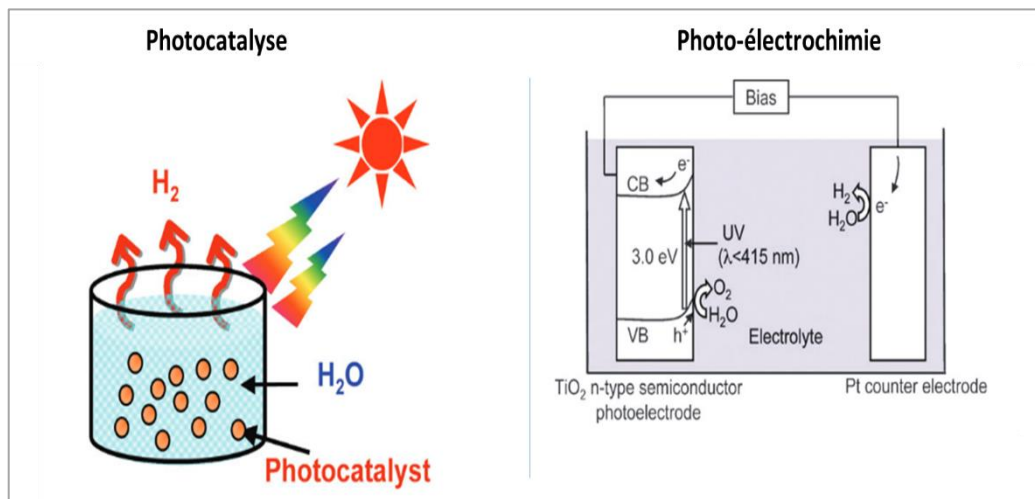
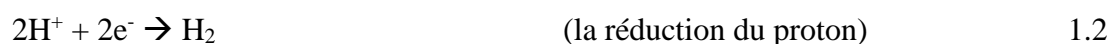
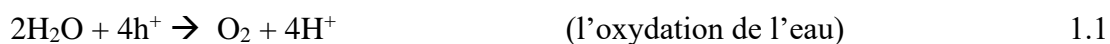


Figure I.8: Production d'hydrogène à partir de l'eau par photocatalyse et photo-électrochimie [82].

Par définition, le craquage de l'eau, communément appelé « water-splitting » dans le domaine scientifique, est un processus dans lequel l'eau est dissocié en hydrogène et oxygène par une source d'énergie externe (l'énergie solaire) [83].

Le craquage de l'eau se déroule selon les deux réactions électrochimiques suivantes :



La production de l'hydrogène par la dissociation de l'eau est une réaction endothermique avec une variation d'énergie libre de Gibbs positive ( $\Delta G > 0$  ;  $\Delta G^0 = +237,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ou 2,46 eV par molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ ) [84]. La réaction du craquage de l'eau est à deux électrons soit 1,23 eV par électron. L'utilisation de la lumière solaire nécessite la présence de semi-conducteurs capables d'absorber théoriquement des photons d'une énergie supérieure à 1,23 eV ( $< 1000 \text{ nm}$ ) et de convertir cette énergie en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  [85]. Ainsi, un matériau semi-conducteur utilisé pour le craquage de l'eau sous lumière visible doit satisfaire plusieurs conditions comme [86]:

- ❖ Energie de la bande interdite inférieure à 3 eV ( $> 400 \text{ nm}$ ) et des potentiels redox de la BV et BC adaptés pour les réactions d'oxydation et de réduction, respectivement.

- ❖ Capacité de séparation des électrons et trous photo-excités.
- ❖ Minimisation des pertes d'énergie liées au transport des charges et aux recombinaisons.
- ❖ Stabilité chimique envers la photo-corrosion en milieu aqueux.
- ❖ Propriétés cinétiques appropriées de transfert des électrons de la surface du SC vers l'eau.
- ❖ Faible coût de production.
- ❖ Des propriétés structurales et morphologiques optimisées.

La structure électronique du semi-conducteur est un point crucial pour le craquage de l'eau par photocatalyse. La **figure I.9** représente l'énergie de la bande interdite de différents semi-conducteurs couramment étudiés en photocatalyse, avec la position de leurs bande de valence et de conduction [87].

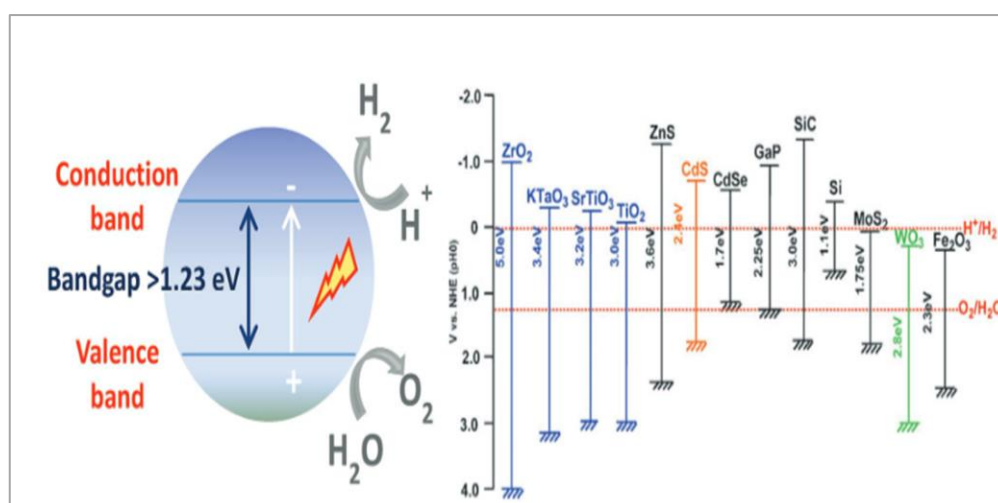


Figure I.9: La largeur de bande interdite de différents photocatalyseurs avec la position de leurs bandes de valence et de conduction par rapport au potentiel de l'eau [87].

Concrètement, en plus d'une énergie de bande interdite adéquate, la bande de valence doit se situer à un potentiel électrochimique plus positif que celui du couple  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs. NHE) pour l'oxydation de l'eau, tandis que pour réduire les  $H^+$  en  $H_2$ , la bande de conduction doit se situer à un potentiel électrochimique plus négatif que celui du couple  $H^+/H_2$  (0V vs. NHE).

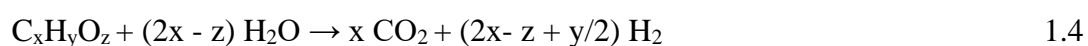
Plusieurs photocatalyseurs sont utilisés dans le craquage de l'eau et principalement des oxydes métalliques de transition contenant des cations métalliques de configuration  $d^0$  et  $d^{10}$ . Les groupes IVB ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ), VB ( $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ) et VIB ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ ) représentent les oxydes métalliques  $d^0$  [88] [89]. Tandis que les groupes IIIA ( $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ), IVA ( $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) et VA ( $Sb^{5+}$ ) représentent les oxydes métalliques  $d^{10}$  [90] [91]. Des matériaux comme les nitrures [92], sulfures [93], carbures [94] et phosphures métalliques [95] sont rapportés comme étant de bons

photocatalyseurs pour la production d'hydrogène à partir de l'eau. La **figure I.9** permet aussi de sélectionner des photocatalyseurs qui peuvent être utilisés dans le craquage de l'eau comme TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, KTiO<sub>3</sub> et CdS. Ces derniers présentent des BV et BC capables de réduire théoriquement l'hydrogène et d'oxyder l'eau. En réalité, ces candidats ont une large bande d'énergie interdite et nécessitent d'être activés par les rayons UV qui ne représente que 3 % - 4 % du spectre solaire. Cette limitation est le cœur de nombreux travaux essayant d'élargir l'absorption vers le domaine du visible et par la suite d'obtenir une meilleure exploitation du spectre solaire pour la production d'hydrogène.

### III.4 Production d'hydrogène par photo-reformage des alcools

Une des méthodes les plus étudiées pour la production d'hydrogène par photocatalyse est celle du photo-reformage (PR) des alcools. Contrairement à la voie thermo-chimique, le reformage des alcools par voie photocatalytique est une approche très intéressante pour produire H<sub>2</sub> avec l'utilisation des conditions de pression et température ambiantes et l'énergie solaire [96]. De plus, le photo-reformage (PR) des alcools est thermodynamiquement plus favorable par rapport au craquage de l'eau [97]. L'idée principale du photo-reformage (PR) réside dans la valorisation de la biomasse pour produire des composés organiques comme les alcools ou des glucides- source d'hydrogène par la suite. Dans ce contexte, plusieurs molécules « plateforme » ont été étudiées dans le photo-reformage (PR) comme l'éthanol [98], le glycérol [99], le glucose [100], le méthanol [101] etc.

Les réactions du photo-reformage (PR) des alcools sont des réactions par étapes successives, où le mélange alcool et eau aboutit à la production du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> selon des ratios stœchiométriques différents, selon l'alcool utilisé (réaction 1.4).



Le processus de production de H<sub>2</sub> par PR est neutre en carbone, vu que le CO<sub>2</sub> produit lors des réactions de PR provient de la biomasse renouvelable au lieu des combustibles fossiles et est recyclé en biomasse via la photosynthèse [102]. En plus, le PR des alcools peut être considéré comme une combinaison du craquage de l'eau par photocatalyse (water splitting) et de la photo oxydation des composés organiques. La **figure I.10** illustre les points de différences entre ces différents procédés [103].

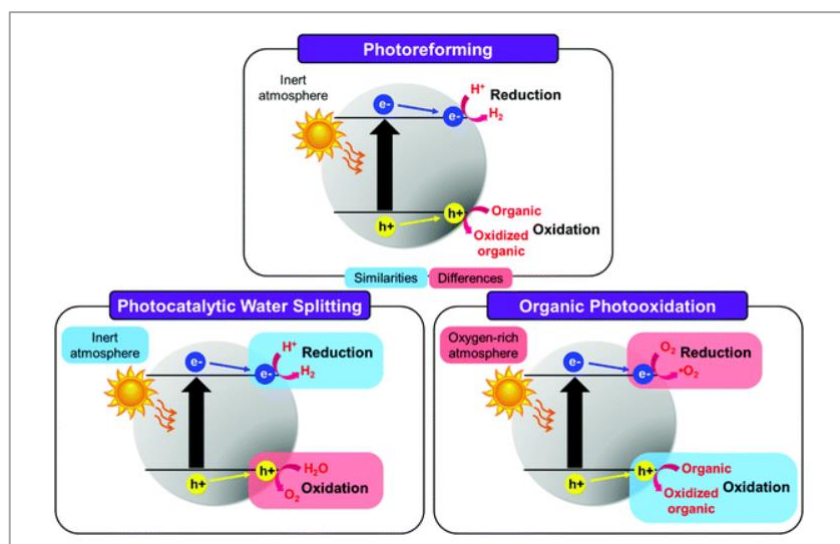
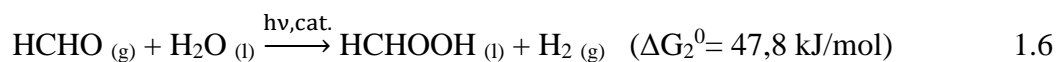
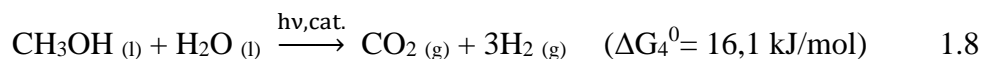


Figure I.10: Les points communs et différentes entre le PR, le craquage de l'eau et le photo-oxydations des composés organiques [103].

**Le méthanol (CH<sub>3</sub>OH) est une molécule modèle** dans le photo-reformage des alcools [104] [105]. Ce choix est basé principalement sur sa simplicité moléculaire (pas de liaison C-C), un ratio H/C élevé, une grande disponibilité et facilité de stockage et de transport [102]. Le mécanisme du PR du méthanol en solution aqueuse est généralement décrit en trois étapes [106] [107] :



La première étape du mécanisme correspond à la déshydrogénation du méthanol qui produit du formaldéhyde et de l'hydrogène (réaction 1.5). Par la suite, le formaldéhyde, adsorbé sur la surface du photocatalyseur, réagit avec de l'eau pour former de l'acide formique (réaction 1.6). Ce dernier finit par se dissocier en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub> (réaction 1.7). Ainsi la réaction globale du PR du méthanol en milieu aqueux est donnée par (réaction 1.8) :



Un autre intérêt pour ce système réside dans le rôle que joue le méthanol (ou les composés organiques généralement) étant un agent sacrificiel (consommateur de trous) [108] [109] [110]. En effet, le méthanol permettra de consommer les trous occupant la BV du photocatalyseur et par la suite de conduire à une diminution significative de la probabilité de recombinaison des charges photogénérées.

D'autre part, Wua et al. [111] ont montré qu'à faibles concentrations en méthanol, le taux de production d'hydrogène est proportionnel à la concentration de méthanol, tandis qu'à des concentrations plus élevées, il s'approche d'une valeur constante (figure I.11.(a)). En plus, un système méthanol-eau à pH=7 montre un meilleur taux de production d'hydrogène, comparé à un milieu acide ou basique (figure I.11.(b)). Des résultats similaires ont été reportée par López et al. [112] et Bamwenda et al. [113].

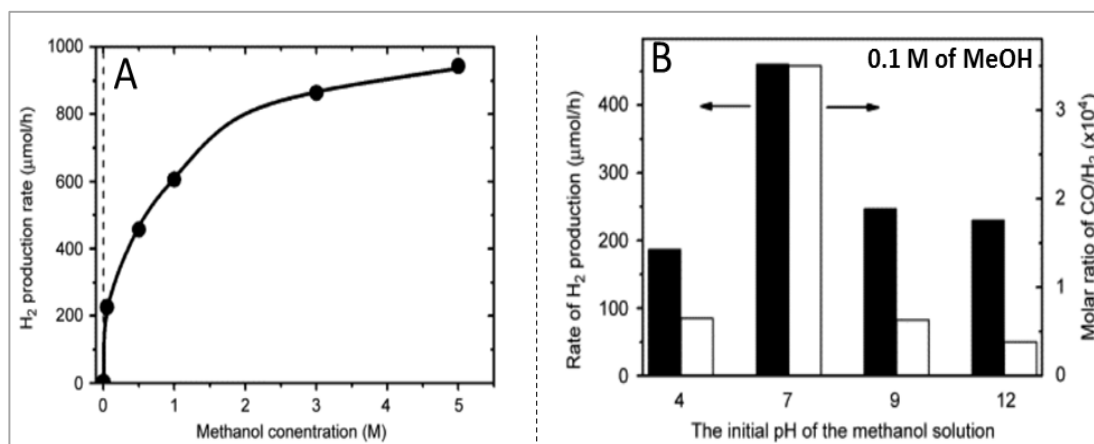


Figure I.11: Taux de production de H<sub>2</sub> en fonction de : (a) la concentration du méthanol et (b) pH. Conditions : catalyseur 0,43% Au/TiO<sub>2</sub> à 0,3 g, solution aqueuse de 200 ml, irradiation par une lampe 300 W Xe / 4h, [111]

En ce qui concerne le choix de l'alcool pour le photo-reformage, Bahruji et al. [114] ont montré que la réactivité d'un alcool est principalement déterminée par la disponibilité des α-hydrogènes et la facilité de dissociation de la liaison α C – C. D'autre part, différents produits ont été détectés, selon l'alcool utilisé (figure I.12).

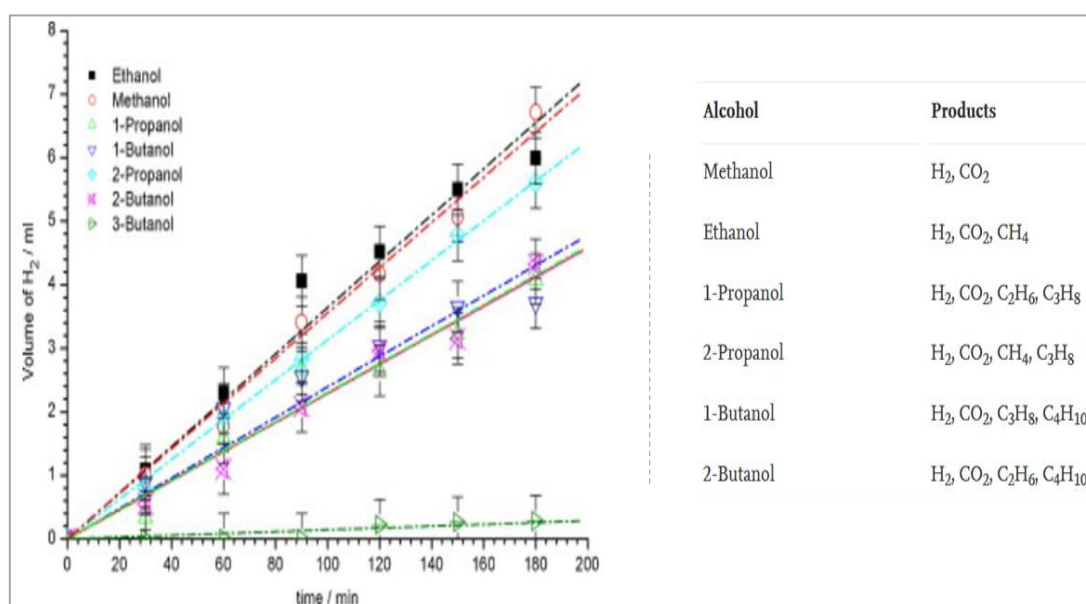


Figure I.12: La production d'H<sub>2</sub> en fonction de différents alcools et leurs produits correspondant. Conditions : catalyseur 0,5 % Pd/TiO<sub>2</sub> à 0,2 g, 100 ml H<sub>2</sub>O et 100 μl alcool, irradiation par une lampe 400 W Xe / 4h, [114]



### III.5 Couplage photocatalytique et catalyse thermique : Thermo-photocatalyse

La catalyse est un champ de recherche et d'applications très large et multidisciplinaire. Ses applications couvrent plusieurs domaines, de la raffinerie pétrolière aux industries pharmaceutiques, des combustibles fossiles à la biomasse, et presque 90 % de tous les produits issus de l'industrie chimique doivent au moins passer une étape catalytique pour leurs fabrications [115]. La photocatalyse, quant à elle, est un procédé très intéressant et apporte plusieurs solutions principalement pour la cause environnementale, ce qui lui donne une place privilégiée dans les procédés catalytiques verts.

La thermo-photocatalyse est une nouvelle approche multi-catalytique, basée sur l'**effet synergétique de la photocatalyse et la catalyse thermique classique** dans des applications de l'environnement et de l'énergie [116] [117] [118]. Depuis peu, un intérêt se porte vers le développement d'un système catalytique mixte rassemblant les aspects positifs de la photocatalyse et de la catalyse thermique classique. Ces derniers permettent une synergie et des activités assez importantes à la fois sous activation solaire et thermique (figure I.13) [116].

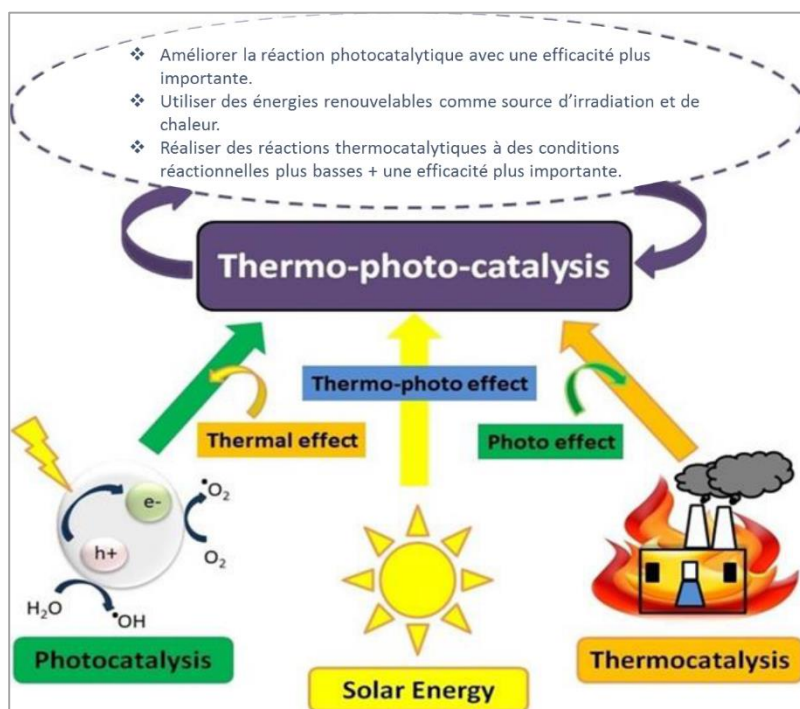


Figure I.13: La thermo-photocatalyse pour l'environnement et l'énergie [116]

Le développement d'un système thermo-photocatalytique nécessite d'abord la synthèse d'un catalyseur efficace. Par exemple, Nikitenko et al. ont montré qu'avec le catalyseur  $Ti/TiO_2$ , la décomposition du méthanol peut avoir lieu entre 35 °C et 60 °C sous l'effet photo-thermique, tandis que sa décomposition est connue entre 200°C et 300°C sans catalyseur [119]. De plus,



Ren et al. ont montré que sous irradiation du photocatalyseur Ru@FL-LDHs, l'augmentation de la température de 50 °C à 350 °C (en 60 min) a accéléré la réduction de CO<sub>2</sub> [120]. Cependant, d'autres auteurs rapportent que la plupart des catalyseurs utilisés en catalyse thermique sont faiblement photo-actifs, tandis que la plupart des photo-catalyseurs ne sont efficaces que sous UV ou sous une partie du rayonnement visible [116] [121] [122].

Afin de palier toutes ces limitations, Nair et al. [116] ont reporté les quatre stratégies générales les plus courantes en ce qui concerne la synthèse des catalyseurs :

- 1) Synthèse de photocatalyseurs à bande interdite réduite capable d'absorber les IR proches (NIR) (généralement des hétérostructures d'un matériau A avec le TiO<sub>2</sub>) [123] [124] [125]. La **figure I.14.(a)** montre schématiquement un photocatalyseur BiWO<sub>6</sub>-TiO<sub>2</sub> capable d'absorber efficacement les rayons NIR. Cette haute absorption est attribuée aux lacunes d'oxygène au sein de la structure BiWO<sub>6</sub> [124].
- 2) Préparation de nanocomposites constitués de photocatalyseurs UV ou visible avec différents métaux qui permettent le passage des rayons NIR en UV ou en visible par le processus de conversion ascendante de photons « up-conversion » [126] [127]. La **figure I.14.(b)** montre schématiquement le processus de conversion des rayons NIR en UV dans les nanoparticules core/shell de YF<sup>3+</sup>, YB<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>. L'idée derrière l'utilisation de ce genre de nanocomposites est de convertir les rayons NIR en UV, ceux-là vont alors pouvoir exciter le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> et générer des électrons-trous capables d'initier des réactions de réduction et d'oxydation [127].
- 3) Une autre stratégie consiste à utiliser l'effet plasmonique de certains matériaux, particulièrement les métaux, pour préparer des photocatalyseurs visible/ NIR [128] [129]. Par définition, l'effet plasmonique consiste en une vibration du nuage électronique des nanoparticules, comme Ag, Au, Pt, lorsqu'elles sont soumises à un champ électromagnétique. Les trois principaux phénomènes physiques se produisant dans de tels matériaux sont la génération d'électrons dits chauds, l'exaltation du champ proche et la conversion photo-thermique (relaxation électronique) [117]. La **figure I.14.(c)** présente le mécanisme de thermo et thermo-photocatalyse pour le reformage à sec du méthane CH<sub>4</sub> avec Pt-Au/SiO<sub>2</sub> [128].
- 4) La quatrième stratégie vise en une manipulation combinée de la lumière et de la chaleur par le biais des défauts intentionnellement créés [130] [131]. La **figure I.14.(d)** schématise la densité d'états électroniques avant et après le traitement thermique sous vide du système CeO<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après un traitement thermique sous vide, plus de défauts ont été générés, localisés principalement à l'interface CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En conséquence, une

réduction remarquable de la bande interdite de 3,2 eV à 2,5 eV s'est produite. De plus, les électrons photo-générés seront piégés dans le  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  tandis que les trous seront localisés dans la bande de valence de  $\text{CeO}_2$ , réduisant considérablement le phénomène de recombinaison des charges et permettant par la suite leur participation plus efficace dans le mécanisme de dégradation de la molécule de méthylorange [131].

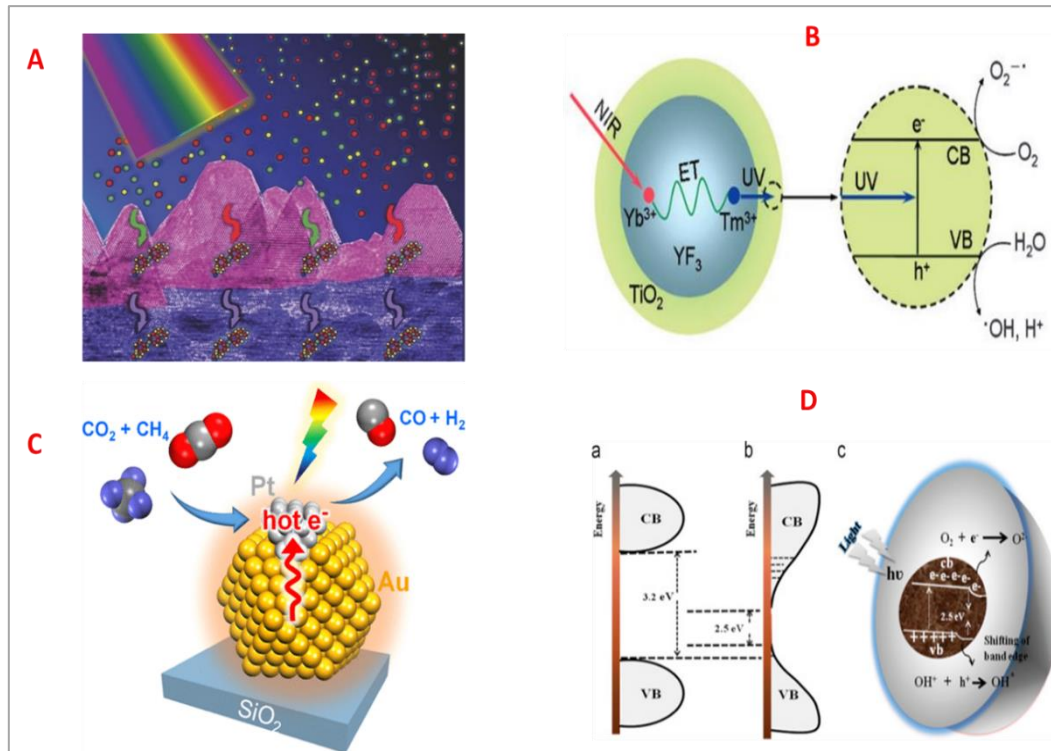




Figure I.14: (A) Représentation schématique de la dégradation du méthylorange par l'hétérostructure  $\text{BiWO}_6\text{-TiO}_2$  [124]. (B) les photocatalyseurs ( $\text{YF}_3^+$ ,  $\text{YB}_3^+$ ,  $\text{Tm}_3^+$ )/ $\text{TiO}_2$  proche IR et leurs mécanisme de conversion [127]. (C) L'effet plasmonique et reformage à sec du méthane par le photocatalyseur  $\text{Pt-Au/SiO}_2$  [128]. (D) Densité d'états avant (a) et après (b) traitement thermique sous vide et diagramme de bande de  $\text{CeO}_2$  montrant l'effet d'interface  $\text{CeO}_2 / \text{Ce}_2\text{O}_3$  [131].




En plus de la synthèse d'un catalyseur efficace et performant, d'autres paramètres influent directement sur l'efficacité de la thermo-photocatalyse. On cite par exemple :

- Une réaction en phase liquide (catalyseur dispersé) ou gaz (catalyseur sur un support)
- Le design du réacteur qui détermine la qualité d'absorption de la lumière et de la chaleur par le catalyseur et une bonne interaction entre ce dernier et les réactifs.
- Le choix du réacteur dépend aussi de la source d'énergie utilisée. Ainsi, un réacteur en quartz/verre peut être utilisé pour des lampes puissantes tandis qu'il faut ajouter un thermostat pour des réacteurs utilisant des concentrateurs d'énergies solaires.

Les applications principales de la thermo-photocatalyse sont l'environnement et l'énergie. Le **tableau I.3** résume les différentes applications de la thermo-photocatalyse ainsi que les matériaux les plus connus pour chaque type d'application.

Tableau I.3: Les applications principales de la thermo-photocatalyse

	Application	Avantages	Matériaux	Temp	Réf
Environnement	Traitement de l'air. 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité pour la dégradation des composés organiques volatils (COV).</li> <li>• Réduction de la température par rapport au procédé thermo-chimique seul pour des conversions du même ordre de grandeurs.</li> </ul>	CeO <sub>x</sub> , CeO <sub>x</sub> -TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub> , MnO <sub>6</sub>	T <sub>local</sub> 220 °C - 250 °C	[132] [133] [134] [135] [136] [137] [138] [139] [140]
	Traitement de l'eau et désinfection. 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité dans l'élimination des microorganismes comme <i>Escherichia coli</i> et <i>Staphylococcus aureus</i> sous UV-VIS-IR.</li> </ul>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MnCO <sub>3</sub> , Er <sup>3+</sup> - BiVO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> , Er <sup>3+</sup> -BiVO <sub>4</sub> Er-W/TiO <sub>2</sub> , Matériaux liés aux réactions de Fenton.	50 °C - 80 °C	[141] [142] [143] [144] [145] [146]

Energie	<p>La production du H<sub>2</sub></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution de la température dans le craquage de l'eau par rapport au procédé thermochimique.</li> <li>• Une production d'H<sub>2</sub> plus importante dans tout le spectre solaire, comparée aux irradiations UV-Vis seuls.</li> </ul>	<p>TiO<sub>2</sub>, Métal/TiO<sub>2</sub></p>	<p>Dépend de chaque expérience</p> <p>55 °C, 140 °C, 600 °C</p>	<p>[147] [148] [149] [150]</p>
	<p>La conversion du CO<sub>2</sub>/CO</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une conversion plus élevée de la lumière en énergie chimique.</li> <li>• Une conversion plus élevée de CO, comparée au procédé d'oxydation thermocatalytique pour des températures similaires.</li> </ul>	<p>Les matériaux à base de BiOI, MnO<sub>2</sub>, Au-Ru/TiO<sub>2</sub>.</p>	<p>Dépend de chaque expérience</p> <p>20 °C, 80 °C, ~150 °C</p>	<p>[151] [152] [153] [154] [155] [156]</p>
	<p>Synthèse chimique.</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Une sélectivité plus importante comparée aux réactions thermochimiques.</li> <li>• Eviter les conditions de températures extrêmes des réactions industrielles comme les procédés de Haber-Bosch et Fischer-Tropsch.</li> </ul>	<p>MOFs, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, les composites à base d'oxyde de graphène.</p>	<p>50 °C - 75 °C</p>	<p>[157] [158] [159] [160]</p>

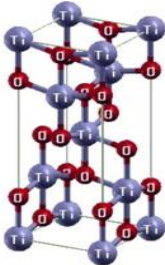
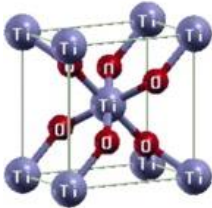
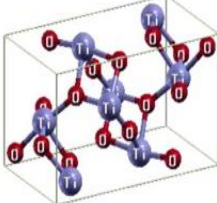
## IV. TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> dopé pour la production d'hydrogène

Brillance, indice de réfraction élevé et multifonctionnalité, l'oxyde de titane est parmi les matériaux les plus produits dans le monde. Approximativement, 4 Mt de ce pigment blanc est consommée annuellement dans le monde. Il représente 70% de la production mondiale des pigments et figure dans le top cinq des nanoparticules (NPs) utilisées dans les produits de consommation [161][162][163]. En photocatalyse, le TiO<sub>2</sub> est le matériau référence dans le domaine. Il existe sous différentes structures cristallographiques et ses méthodes de préparation sont diverses et multiples.

### IV.1 Structure cristalline de TiO<sub>2</sub>

Le titane (Ti) est le neuvième élément le plus abondant de la croûte terrestre (0,57% massique) et c'est le deuxième métal de transition le plus abondant après le fer (Fe) [164]. Le composé à base de Ti le plus important est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Ce dernier existe sous forme de trois polymorphes cristallins : l'anatase, le rutile (les plus répandus en photocatalyse) et la brookite, avec différents propriétés physiques (tableau I.4).

Tableau I.4: Les propriétés importantes des trois phases cristallines de TiO<sub>2</sub> l'anatase, le rutile et la brookite.

Propriété	Anatase	Rutile	Brookite	Réf
<b>Structure cristalline</b>	Tétraogonale 	Tétraogonale 	Orthorhombique 	[165]
<b>Paramètres de maille</b> (Z : nombre de motifs par maille)	a=b=0,3785 nm c=0,9514 nm V=0, 1363 nm <sup>3</sup> . Z=4 (12 atomes)	a=b=0,4594 nm c=0,2959 nm V=0,0642 nm <sup>3</sup> Z=2 (6 atomes)	a= 0,9184 nm b=0,5447 nm c=0,5145 nm V=0,2573 nm <sup>3</sup> Z=8 (24 atomes)	[166] [167] [168] [169]
<b>Groupe d'espace</b>	I 41/amd	4/mmm	Pbca	[170]
<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	3,895	4,24	4,120	[171]
<b>Taille des NPs (nm)</b>	< 11	> 35	11-35	[172]

<b>Energie de la bande interdite (eV)</b>	~ 3,20	~ 3,00	~ 3,30	[173]
<b>Indice de réfraction à 2 eV</b>	2,53	2,71	2,64	[174]

La phase rutile est connue par sa stabilité thermodynamique à température ambiante tandis que l'anatase et la brookite sont des phases métastables à toute température et elles se transforment en rutile quand elles sont chauffées [175]. De plus, la stabilité thermodynamique est aussi liée à la taille des NPs de TiO<sub>2</sub>. Zeng et Banfield [172] ont noté que la phase la plus stable thermodynamiquement est l'anatase quand la taille des NPs est inférieure à 11 nm. A des tailles supérieures à 35 nm, c'est plutôt le rutile qui est stable tandis que la brookite est plus stable entre 11 nm et 35 nm. Concernant la structure cristalline de TiO<sub>2</sub>, elle est composée d'octaèdres de TiO<sub>6</sub> où chaque ion Ti<sup>4+</sup> est entouré de 6 ions O<sup>2-</sup> et chaque ion O<sup>2-</sup> est entouré de 3 ions Ti<sup>4+</sup>. Dans chaque polymorphe, TiO<sub>6</sub> est légèrement distordu. La maille élémentaire de l'anatase et du rutile est formée respectivement par 4 et 2 motifs de TiO<sub>2</sub>. Quant à la brookite, sa maille élémentaire est formée par 8 motifs de TiO<sub>2</sub>. La transition de phase anatase en rutile est autour de 600°C sous air et elle est irréversible vu le caractère reconstructif de la transformation [175] [176]. La brookite se transforme en rutile autour de 800 °C [175]. Il est à noter que les conditions de synthèses influent directement sur la température de transition anatase-rutile.

Le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur à large bande interdite indirecte ([tableau I.4](#)). Cette caractéristique donne lieu à des transitions électroniques correspondant aux rayons UV, ce qui explique sa large utilisation dans la fabrication des écrans solaires [177]. De plus, son indice de réfraction élevé fait de lui un pigment blanc de choix pour les industries de peinture, alimentaire, pharmaceutique...etc.

## IV.2 Applications de TiO<sub>2</sub> en photocatalyse

Les propriétés physiques et chimiques ainsi que l'abondance de la matière première et la maîtrise du processus industriel de fabrication de TiO<sub>2</sub> lui permettent d'être utilisé sur une large gamme d'applications comme : l'agriculture [178], les équipements médicaux [179], la construction [180], la cosmétique [161], les cellules solaires [181], l'industrie des papiers [182], les capteurs de gaz [183]...etc. L'une des applications les plus intéressantes de TiO<sub>2</sub> est la photocatalyse, spécialement en production d'hydrogène et la destruction de nombreux

polluants. Le **tableau I.5** regroupe différents photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> utilisés dans ce contexte [184].

Tableau I.5: Le dioxyde de titane dans la production d'hydrogène et la photo-dégradation des polluants.

Production d' hydrogène	Photocatalyseur	Source de lumière	Agent sacrificiel	Production H <sub>2</sub>
	Au/TiO <sub>2</sub> Pt/TiO <sub>2</sub>	15W Tubes fluorescents	25% vol. méthanol	1118 μmol.h <sup>-1</sup> 2125 μmol.h <sup>-1</sup>
	TiO <sub>2</sub>	300 W lampe Xe	10% vol. méthanol	3200 μmol.h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>
	Cu/TiO <sub>2</sub>	300 W lampe Xe	20% vol. méthanol	1023,8 μmol.h <sup>-1</sup>
	TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /Au	300 W lampe à arc Xe	35% vol. méthanol	269,63 μmol.h <sup>-1</sup>
	M/TiO <sub>2</sub> /rGO M = Au ou Pt	300 W lampe Xe	20% vol. méthanol	670 μmol.h <sup>-1</sup>
	MoSe <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	300W lampe à arc Xe	10% vol. méthanol	4,9 μmol.h <sup>-1</sup>
	BCN-TiO <sub>2</sub>	300W lampe Xe avec un filtre UV	20% vol. triéthanolamine	68,54 μmol.h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>
	TiO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	300 W lampe Xe	20% vol. méthanol	10,1 mmol.h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>
	ZnS@g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	300 W lampe Xe	10% vol. triéthanolamine	422 μmol.h <sup>-1</sup> . g <sup>-1</sup>
Photo-dégradation des polluants	Photocatalyseur	Source de lumière	Polluant organique	Efficacité (%)
	TiO <sub>2</sub> @rGO	11 W lampe Mg (180 min)	2,4,6 trichlorophénol	90
	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO	500 W lampe halogène (90 min)	Bleu de méthylène	76
	Nanotubes GO/TiO <sub>2</sub>	8 W lampe UV (240 min)	Acide perfluorooctanoïque	97
	N-TiO <sub>2</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> @GO	250 W Lampe à incandescence halogène (20 min)	Acid Blue 25	98
	Ag et rGO /TiO <sub>2</sub>	500 W lampe Xe (80 min)	Tétrabromobisphénol A	99,6



Graphene:N/ TiO <sub>2</sub>	300 W lampe Mg (60 min)	Bisphénol A	100
Hydrogel 3D polyaniline/ TiO <sub>2</sub> /rGO	500 W lampe Mg (40 min)	Bisphénol A	100

### IV.3 Méthodes de synthèse de TiO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanostructures de TiO<sub>2</sub>. Dans la littérature, on distingue deux principales voies de synthèses : en phase liquide ou en phase gaz.

**1- Voie liquide :** C'est la voie la plus répandue pour préparer le TiO<sub>2</sub> en poudre et en grande quantité en se basant, généralement, sur les équipements de synthèse classiques de la chimie.

- **Méthode sol-gel :** C'est parmi les méthodes de synthèses de la chimie douce les plus utilisées et maîtrisées, vu ses avantages comme la pureté des produits obtenus, l'homogénéité, la flexibilité, la simplicité, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration [185]. Elle est composée de différentes étapes: l'hydrolyse et la polycondensation, la gélation, le vieillissement, le séchage, la densification, et la cristallisation [186] (Figure I.15) [187]. Les précurseurs de TiO<sub>2</sub> sont soit inorganiques, souvent des sels (les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou les acétates) ou organiques, souvent des alkoxydes de formule Ti(OR)<sub>4</sub> où R est un groupe organique [188]. Les plus répandus sont l'isopropoxyde de titane [TTIP; R=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], le butoxyde de titane (R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), et le tert-butylate de titane [R =C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] [189].

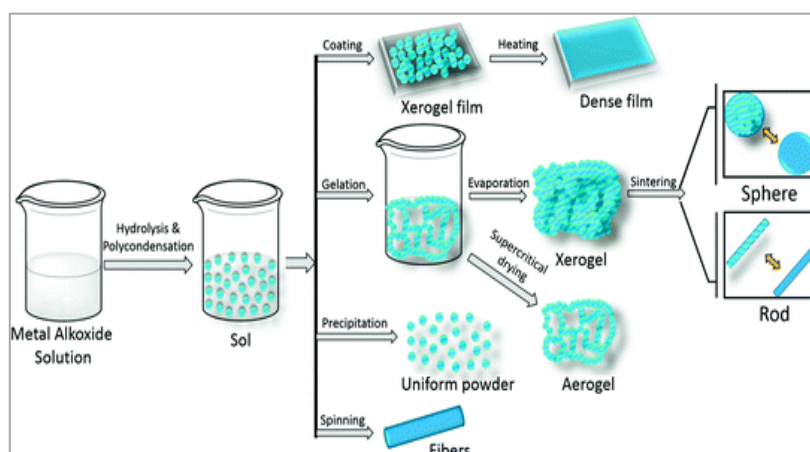


Figure I.15: Schéma de synthèse d'oxydes métalliques par voie sol-gel [187]



Les paramètres influençant les réactions sol-gel (hydrolyse et condensation) sont la nature du précurseur, le solvant, la concentration des réactifs, la température et le pH. Le rapport  $[H_2O]/[Métal]$  et le pH sont les plus importants.

Le pH affecte directement la structure cristalline et la morphologie de  $TiO_2$  nanostructuré [190]. Imanieh et al. [191] ont remarqué qu'un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. L'augmentation du ratio  $[H_2O]/[TTIP]$  de 2 à 7 et l'ajustement du pH à 12 permet la formation de bâtonnets de  $TiO_2$ . Aussi, Zhang et al. [192] ont observé différentes morphologies en fonction du pH de la solution (figure I.16.(a)). Lim et al. [193] ont conclu qu'en présence de  $NH_4OH$  ou  $HCL$  comme catalyseurs, le  $TiO_2$  présente des morphologies différentes (figure I.16.(b)). De plus, un milieu acide favorise significativement la transition de phase anatase-rutile. Il en découle que le pH affecte aussi l'activité photocatalytique de  $TiO_2$ . Ibrahim et Sreekantan [194] ont montré qu'une synthèse sol-gel de nanoparticules de  $TiO_2$  à  $pH=9$ , en anatase avec des tailles moyennes de cristallites de 8,4 nm, était la plus efficace pour la dégradation de bleu de méthylène (90% vs 79% à  $pH=3$ ).

Le choix du précurseur de  $TiO_2$  est aussi à prendre en considération, vu son influence sur la phase cristalline et la morphologie du photocatalyseur. Kinoshita et al. [195] ont étudié quatre structures de précurseur de titane différentes : isopropoxyde (TIP), tétrabutoxyde (TBO), éthylhexoxyde (TEO) et diisopropoxyde bis (acétylacétonate) (TDB). Les auteurs ont remarqué qu'à  $700^\circ C$ , la fraction de rutile par rapport à l'anatase est importante dans TEO et TDB et ces derniers favorisent la transformation en rutile à basse température, comparés à TIP et TBD. De plus, différentes morphologies ont été remarquées en fonction de chaque précurseur (figure I.16.(C)). En effet, des morphologies sous forme d'aiguilles ont été formés à travers des précurseurs ayant un taux d'hydrolyse élevé (TIP et TBO). Tandis que des morphologies mixtes, d'aiguilles et de blocs, et sphériques sont formées par des précurseurs ayant un taux d'hydrolyse faible (TEO et TDB).

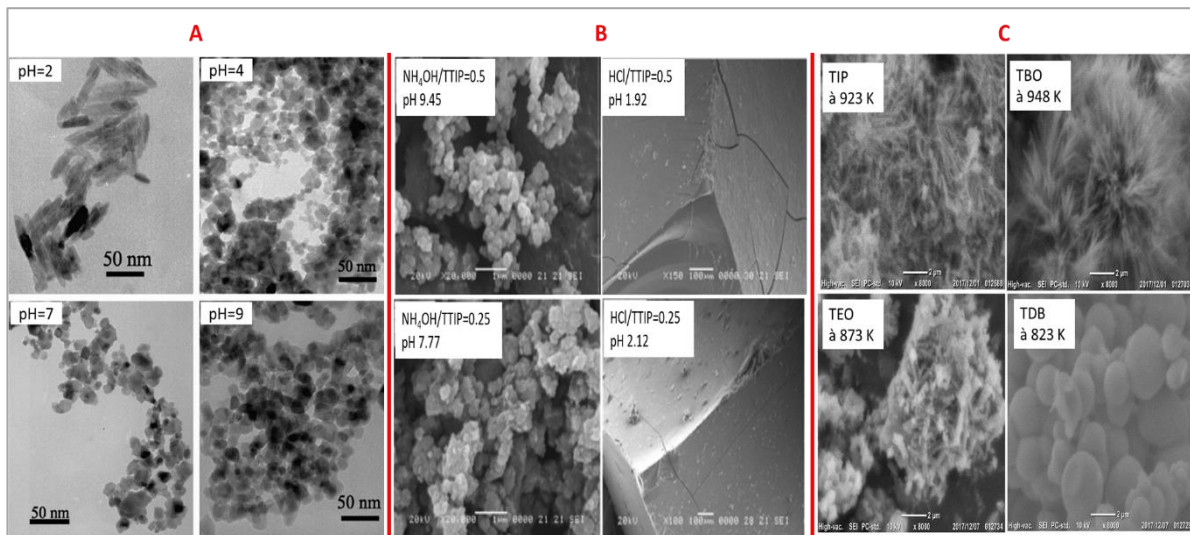


Figure I.16 : (A) Images MET de TiO<sub>2</sub> préparé avec différents pH et calciné à 600 °C [192] (B) Images MEB de TiO<sub>2</sub> en utilisant NH<sub>4</sub>OH et HCl comme catalyseur [193] (C) Images MET de TiO<sub>2</sub> à partir de précurseurs différents calcinés sous argon [195].

- Méthodes solvothermales/hydrothermales:** ces méthodes sont aussi largement utilisées parmi les techniques efficaces pour synthétiser des nanomatériaux avec différentes morphologies [196] et sont considérées comme une alternative à la calcination pour favoriser la cristallisation à basse température [197]. Les réactifs sont placés dans un autoclave à des températures et pressions contrôlées. La synthèse est dite hydrothermale si la réaction est en milieu aqueux et elle est se produit généralement au-dessus de la température d'ébullition de l'eau. Tandis qu'en présence d'un solvant organique la synthèse est dite solvothermale et elle est réalisée souvent à haute température [198][199] [200]. Dans la littérature, différentes morphologies de TiO<sub>2</sub> ont été reportées en ajustant les conditions expérimentales : (0D) nanoparticules [201] [202], (1D) nanotubes [203] [204], (2D) nanofeuillets [205] [206] et (3D) structures poreuses [207] [208].

D'autres synthèses en voie liquide sont utilisées, comme la méthode électrochimique [209] [210] et la méthode de microémulsion [211] [212].

**2- Voie gazeuse :** Cette voie est recommandée pour la synthèse de couches minces de très haute qualité. Cependant, elle est généralement couteuse, vu l'utilisation des équipements spécifiques pour la synthèse. Dans ce contexte, différentes morphologies et structures de TiO<sub>2</sub> ont été obtenues par des méthodes comme : le dépôt chimique en phase gazeuse (CVD : *chemical vapor deposition*) [213], le dépôt physique en phase vapeur (PVD : *physical vapor deposition*) [214], la pyrolyse laser, la pulvérisation [215], l'épithaxie par jets moléculaires [216], et implantation ionique [217].

## IV.4 Dopage de TiO<sub>2</sub>

Comme déjà mentionné, l'effet Honda-Fujishima a permis la découverte du fort pouvoir d'oxydation et de réduction de TiO<sub>2</sub> photo-excité pour cliver la molécule d'eau. Depuis, ce matériau a attiré l'attention de la communauté scientifique pour ses applications prometteuses pour l'environnement. La photocatalyse est l'une des applications les plus connues de TiO<sub>2</sub>, vu la forte réactivité de surface de TiO<sub>2</sub> qui permet son utilisation directe pour la dégradation de plusieurs polluants et surtout pour la production d'hydrogène. Cependant, son activation et par la suite son efficacité, sont liées principalement à ses propriétés optiques et électroniques. Dans ce contexte, la plupart des chercheurs ont recours à différentes méthodes d'amélioration des propriétés électroniques et par la suite optiques et cristallographiques du TiO<sub>2</sub>. La réduction de l'énergie de bande interdite de TiO<sub>2</sub> afin d'élargir son absorption vers une partie plus large du spectre solaire, menée de front avec une séparation efficace des charges photogénérées restent les effets les plus recherchés en photocatalyse.

En général pour ce faire, les méthodes de modification de TiO<sub>2</sub> se divisent en deux catégories :

Le dopage interne, principalement pour réduire la bande d'énergie interdite (le dopage métallique (ex : Ta, Nb, Ni [218][219][220]), le dopage non-métallique (ex : N, S, C [221] [222] [223])).

La modification de la surface de TiO<sub>2</sub> pour améliorer l'absorption des rayons visibles et surtout améliorer la séparation des charges photogénérées (synthèse de composites de TiO<sub>2</sub> avec d'autres semi-conducteurs (ex : CdS, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> [224][225][226] ), dépôt de métaux nobles comme Pt, Au [227] [228] ou de semi-métaux comme le graphène [229], ou encore greffage de colorants comme l'alizarine, l'éosine [230] [231]).

❖ **Dopage cationique** : Le dopage cationique consiste à remplacer des ions Ti<sup>4+</sup> par d'autres cations, typiquement des ions métalliques. Ce type de dopage introduit des niveaux donneurs d'énergies proches de la bande de conduction de TiO<sub>2</sub>, construite par les orbitales 3d des ions Ti<sup>4+</sup> [232]. Les métaux de transition sont les plus utilisés dans le dopage cationique de TiO<sub>2</sub>. En effet, il a été montré que les cations d'orbitales 5d (cas du Ta) avec des niveaux d'énergie similaires à l'énergie des orbitales 3d du titane et de rayon de Ta<sup>5+</sup> (0,64 Å) proche de celui de Ti<sup>4+</sup> (0,605 Å) [233] peuvent substituer le Ti dans le réseau cristallin, permettant d'hybrider leurs orbitales d avec la bande de conduction et de réduire ainsi légèrement l'énergie de la bande interdite de TiO<sub>2</sub> pour des applications en photocatalyse solaire [218] [234]. De

plus, certains travaux ont montré l'intérêt d'utiliser le Ta pour transformer le glucose en énergie [235].

Štengl et al. [236] ont observé que le dopage par  $Ta^{5+}$  influençait la morphologie des nanoparticules de  $TiO_2$  permettant une stabilité thermique de la phase anatase même au-delà de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (figure I.17). Cependant, les auteurs ont remarqué que le tantale n'a pas d'effet significatif, ni sur l'énergie de la bande interdite, ni sur l'activité photocatalytique des échantillons envers la dégradation de l'acide salicylique. Ce résultat a été expliqué par la faible taille des cristallites et la présence de domaines amorphes.

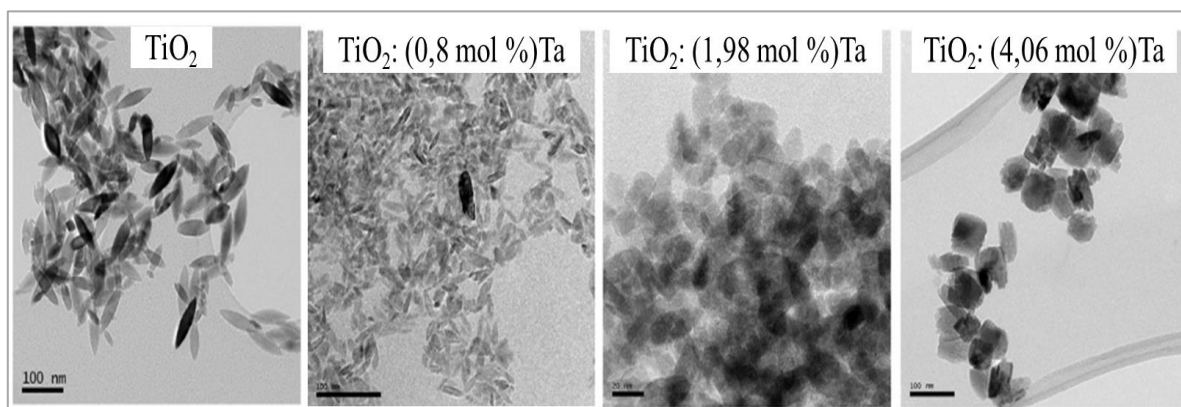


Figure I.17: Images TEM de  $TiO_2$  (anatase) dopé au Ta avec différentes concentrations [236]

Des résultats similaires sur l'effet du dopage cationique du tantale dans le  $TiO_2$ , indique que l'effet sur l'énergie de la bande interdite est très faible [237]. Contrairement à l'effet négligeable du Ta sur l'activité photocatalytique citée précédemment, Znad et al. [238] ont remarqué une amélioration de 40 % de la décoloration photocatalytique du colorant orange II par un échantillon dopé au tantale, comparé au  $TiO_2$  non dopé.

Cette variation de l'activité photocatalytique, liée au dopage au Ta, est dépendante des conditions de synthèse et surtout de l'application traitée. Ces résultats ne sont pas caractéristiques du dopage cationique de manière générale, vu que d'autres ions métalliques de transition ont aussi été étudiés comme Cr, Fe, Cu, Nb [239] [240] [241] [242].

❖ **Dopage anionique** : Le dopage anionique consiste à remplacer les ions  $O^{2-}$  par d'autres anions, typiquement des non-métaux. Ce type de dopage est une approche intéressante pour la synthèse des photocatalyseurs actifs sous rayons visibles [243]. Il permet de remplacer des anions  $O^{2-}$  qui construisent la bande de valence (orbitales 2p) par des anions non-métalliques [232]. Adriana [244] a cité trois mécanismes différents de l'effet du dopage anionique par des non-métaux : la réduction de la bande interdite, l'apparition de nouveaux états d'énergie au-dessus de la BV de  $TiO_2$  et le rôle d'un « bloqueur » de la ré-oxydation par l'insertion des

anions dans les sites vacants d'oxygène ( $O_v$ ). Dans ce contexte, plusieurs dopants ont été étudiés comme N, C, B, S, P.

Asahi et al. [245] ont conclu qu'un dopage avec N ( $TiO_{2-x}N_x$ ) permettait une amélioration de l'absorption sous lumière visible ( $< 500$  nm) aussi bien qu'une activité photocatalytique vis-à-vis de la décomposition du l'acétaldéhyde gazeux, supérieure à celle de  $TiO_2$  non dopé. Ce résultat est expliqué par l'effet du dopage substitutionnel de N dans les sites d'oxygène. Wu et al [246] ont confirmé les mêmes résultats cités précédemment et ont établi un modèle, grâce à la photoluminescence PL, pour décrire l'activité électronique de  $TiO_2$  dopé par N ou d'autres non-métaux sous rayons visibles. Les auteurs décrivent un processus en trois étapes : **(i)** génération d'électrons depuis le niveau d'impureté  $N^-$  vers la BC sous rayons visibles, **(ii)** piégeage des électrons photo-excités dans les niveaux d'énergie, états  $O_v$ , en dessous de la BC, et **(iii)** recombinaison des électrons photo-induits dans les états d'énergie de  $O_v$  avec les trous dans le niveau d'impureté N pour donner naissance au signal PL.

Treschev et al [247] ont étudié l'effet du dopage au C sur les propriétés et l'activité photocatalytique de  $TiO_2$ . Les auteurs ont conclu que le C assiste la transformation directe de la phase amorphe de  $TiO_2$  en rutile, créant une interface entre la phase anatase et le rutile. Cette dernière permettrait de réduire l'énergie de la bande interdite et d'améliorer l'absorption des rayons visibles, améliorant ainsi l'activité photocatalytique de décoloration du bleu de méthylène et l'élimination du monoxyde d'azote sous UV et Visible. D'autres auteurs ont reporté des conclusions similaires, vis-à-vis de la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol sous rayons visibles ( $> 400$  nm) [248].

D'autres dopages anioniques par le S, B et le P ont été étudiés. Pour le S, il a été montré que l'activité photocatalytique des échantillons est fortement dépendante de la distribution du S au sein de la matrice et de la taille des particules [249]. Un dopage au B permet une activité sous lumière visible et montre une efficacité accrue pour la réaction de photo-oxydation du phénol [250]. Quant au P, il a été montré que les catalyseurs (titanium phosphaté) à faible teneur en phosphore par rapport au Ti (1 mol % soit 1,4 wt% de  $PO_4$ ) sont plus actifs que le  $TiO_2$  pur pour la dégradation du phénol. Tandis que pour les échantillons à forte teneur en phosphore, l'activité photocatalytique a diminué par rapport au  $TiO_2$  pur [251].

## V. Le Graphène/graphène multicouche

### V.1 Définitions et propriétés

Le graphène est un nanofeuillet carboné avec une épaisseur d'un seul atome [252]. C'est un nanomatériau cristallin bidimensionnel (2D), composé d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , liés entre eux de façon covalente et disposés en une structure de type « nid d'abeilles ». L'empilement de nombreuses feuilles tenus par des forces de van der Waals constitue le graphite [253] (figure I.18.(a)).

L'isolement du graphène de manière surprenante en 2004 par une simple expérience de table basée sur le clivage mécanique de graphite par A.Geim et K.Novoselov de l'Université de Manchester a été récompensé par le prix Nobel de physique en 2010 (figure I.18.(b)) [254] [255].

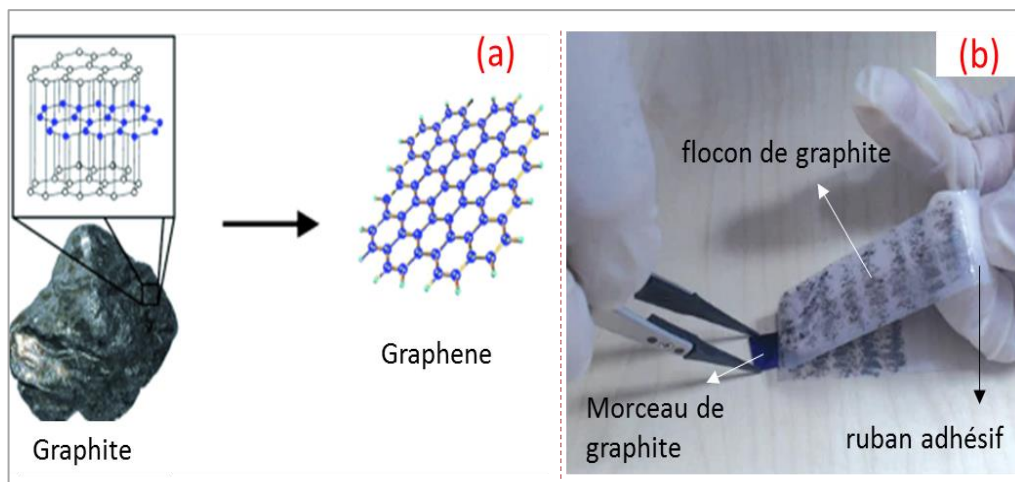


Figure I.18 : (a) Du graphite au graphène. (b) Méthode du ruban adhésif utilisé par Geim et Novoselov [255].

Tandis que le graphène se définit comme une seule couche d'atomes de carbone, il existe d'autres matériaux bidimensionnels de la famille du graphène, parmi lesquels le MLG (*Multilayer Graphene*), qui est constitué de plusieurs dizaines de couches de graphène empilées et le plus proche du graphène, FLG (*Few Layer Graphene*), qui est constitué de 3 à une dizaine de couches de graphène [256]. Il est important de noter que le terme français graphène multicouches correspond au « *few layer graphene* ».

Grâce à ses caractéristiques structurales uniques, le graphène possède des propriétés diverses très intéressantes (surface spécifique, mécanique, électrique, optique). Il attire toujours un fort intérêt afin de développer des applications très variées et encore originales. Une monocouche de graphène de très haute qualité affiche un module de Young de 1 TPa et



une contrainte intrinsèque de 130 GPa [257]. Le caractère bidimensionnel (2D) confère au graphène une mobilité électronique de  $200\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et une densité électronique au voisinage de  $2\cdot 10^{11}\text{ cm}^{-1}$  [258]. Les propriétés les plus intéressants d'un feuillet de graphène sont résumées dans le **tableau I.6** [259].

Tableau I.6: Les propriétés principales d'un feuillet de graphène

Propriétés	Valeurs
Module de Young	$\sim 1\text{ TPa}$
Résistance mécanique	$\sim 130\text{ MPa}$
Conductivité thermique	$5\cdot 10^3\text{ W/m}\cdot\text{K}$
Conductivité électrique	$6\cdot 10^3\text{ S/cm}$
Mobilité des charges	$\sim 2\cdot 10^5\text{ cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Surface spécifique (théorique)	$2600\text{ m}^2/\text{g}$
Perméabilité aux gaz	Imperméable
Transmittance visible	$97,7\%$

## V.2 Méthodes de préparation du graphène

Il existe deux principales catégories de méthodes pour préparer du graphène/FLG, qui sont les techniques dites « Bottom-Up » et les techniques dites « Top-Down ».

Dans les processus « **Bottom-Up** », le graphène peut être préparé par : dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [260], arc électrique [261], croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [262], et par réduction de CO [263]. Les méthodes les plus répandues, la CVD et la croissance épitaxiale, permettent de préparer des feuillets de graphène avec une large taille latérale et très peu de défauts structuraux, mais en faibles quantités [259]. Dans les processus « **Top-Down** », les nanofeuillets de graphène peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou d'oxyde de graphite. Ce processus permet de produire une large quantité des feuillets de graphène et du graphène multicouches qui est souhaitable pour la fabrication de nanocomposites [259]. Cependant, ces méthodes donnent lieu à la formation de plus de défauts, ce qui peut être nuisible pour des applications spécifiques.

La **figure I.19** schématise les deux processus « **Bottom-Up** », et « **Top-Down** » pour la production des feuillets de graphène /graphène multicouches.

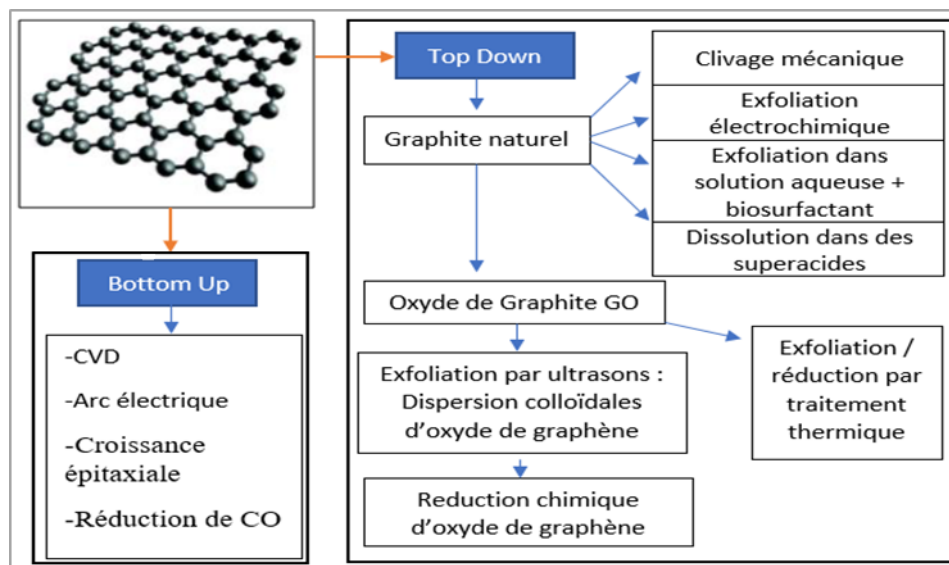


Figure I.19: Les processus « Bottom up » et « Top-Down » pour la préparation du graphène

Les recherches sont d'autant plus intenses que le graphène, lorsqu'il est oxydé (GO : graphène oxydé), devient un matériau facilement fonctionnalisable. Cependant, bien que la présence de groupements oxygénés de type hydroxyle, carbonyle, carboxylique, époxy [264], améliore l'affinité du graphène pour l'adsorption de molécules, le greffage pour la création de composites ou sa dispersion dans des solvants [265], le graphène oxydé est souvent considéré comme isolant [266] avec une résistance mécanique beaucoup plus faible que le graphène (module de Young entre 380-470 GPa [267]), vu le nombre important de défauts cristallographiques dans sa structure. En revanche, des techniques consistent à réduire le graphène oxydé (rGO), ce qui permet de récupérer en partie les propriétés du graphène. La **figure I.20** illustre schématiquement la différence entre le graphène, le graphène oxydé GO et réduit rGO [268].

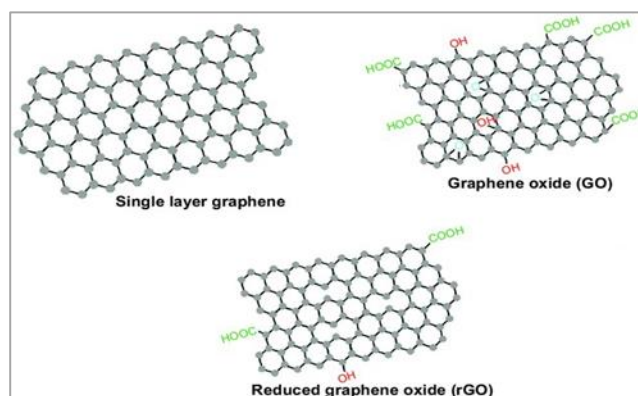


Figure I.20: Les structures simplifiées de graphène, graphène oxydé GO et réduit rGO [268]



Récemment, d'autres méthodes « Top-Down » de préparations de graphène dans l'eau ont été développées. Elles consistent à l'exfoliation et la dispersion assistées de graphène par des bio-surfactants [269]. Encore, Pénicaud et al. [270] ont proposé une méthode intéressante pour la préparation de graphène monocouche SLG (*single layer graphene*) dans l'eau sans recours à des surfactants. Le SLG décrit par les auteurs, a été obtenu par un transfert du graphène depuis le solvant organique THF (tétrahydrofurane) vers l'eau dégazée.

Dans le contexte des méthodes assistés par bio-surfactants, Janowska et al. [271] ont réussi à développer une méthode d'exfoliation du graphite dans l'eau en présence d'un système naturel avec un rapport hydrophile-lipophile élevé, en combinant l'agitation magnétique et les ultrasons. L'exfoliation, par exemple, de graphite expansé (EG) en présence de la protéine BSA (Albumine de Sérum Bovin) agissant comme un bio-surfactant, a pour objectif la préparation de graphène multicouches (FLG) avec un très grand rendement, sous forme d'une suspension colloïdale stable très concentrée avec des défauts de structures beaucoup plus faibles que pour le rGO. Le principe de cette approche est basé sur cinq composants : le Graphite Expansé, le BSA, l'eau distillée, les ultrasons et l'agitation magnétique. D'un côté, la source de graphène est le graphite expansé (**figure I.21.(a)**). Ce dernier est un matériau très léger et hydrophobe, tandis que le rôle du BSA est de vaincre les forces de Van der Waals entre les feuillets, et en tant que bio-surfactant, de permettre d'obtenir une suspension stable de graphène après l'exfoliation du EG dans l'eau. D'un autre côté, la combinaison des ultrasons et de l'agitation magnétique permet d'homogénéiser l'énergie des ondes ultrasoniques dans la solution et de créer un vortex qui permettra au EG de ne pas rester en surface de la solution, vu son poids très léger et son hydrophobicité, et par la suite l'obtention d'une meilleure exfoliation de EG (**figure I.21.(b-e)**).

Cette méthode d'exfoliation du graphite expansé dans l'eau en présence d'un bio-surfactant est une technique simple, efficace et de caractère « vert », comparée à d'autres méthodes citées précédemment, spécialement celles nécessitant le passage par l'oxydation du graphite, comme la méthode d'Hummer et la méthode de Brodie [272].

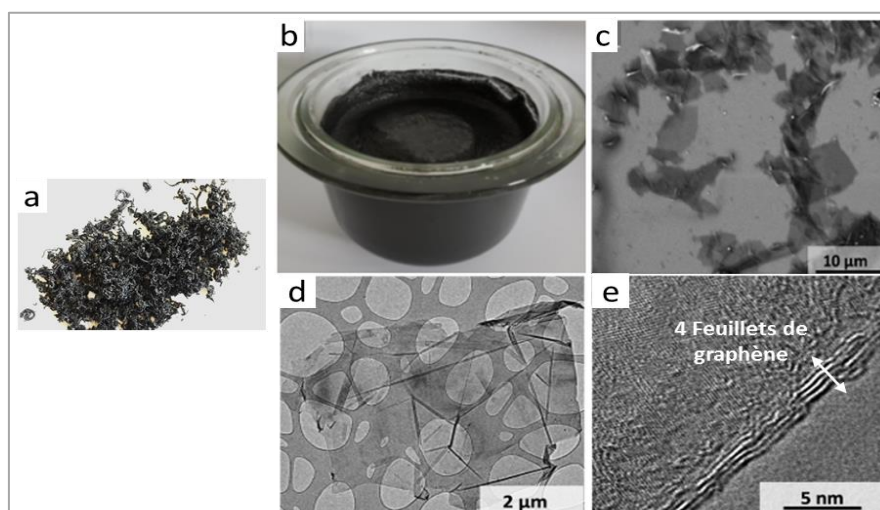


Figure I.21: (a) Graphite expansé (EG) (image optique). (b) Solution final de FLG-BSA dans l'eau après ultrasonication de EG (image optique). (c) Images MEB de la partie surnageant de la solution aqueuse FLG-BSA. (d) image par MET du FLG-BSA (e) nombre de feuillets de graphène dans FLG-BSA [271].

### V.3 Applications du graphène

L'intérêt scientifique pour le graphène a considérablement augmenté depuis son premier isolement en 2004 et continue à susciter un engouement. A titre indicatif, entre 2004 et 2020, le nombre de publications scientifiques annuelles sur le graphène est passé de 441 à 27838 (donnés obtenues auprès de [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) le 03 Mai 2021). Les applications du graphène sont multiples et couvrent plusieurs domaines (l'automobile, l'aéronautique, l'optoélectronique, l'énergie, le développement durable, les technologies portables, etc.), certaines sont en début de développement, d'autres sont déjà sur le marché (figure I.22) [273]. Par exemple, le graphène a été utilisé pour fabriquer des transistors flexibles et ultra-fins [274], des écrans tactiles [275], des super-condensateurs [276], et aussi plus récemment dans les matériaux de construction des avions [277]. Le développement durable, fait partie des applications du graphène que les scientifiques et entreprises tentent d'intégrer dans plusieurs domaines. Le projet « *Graphene Flagship* » peut être mentionné comme l'une des plus grandes initiatives de recherche scientifique de l'Union Européenne. Elle indique que le graphène pourrait jouer un rôle clé dans la révolution verte. Par exemple, le graphène pourrait être utilisé pour la décontamination vis-à-vis de polluants [278] [279], la production d'hydrogène [280] [229], les équipements de détection et les biocapteurs [281] [282], le captage de CO<sub>2</sub> [283] [284], et les cellule solaires [285] [286].



Figure I.22: Les applications du graphène dans différents domaines [273].

## VI. Les composites $\text{TiO}_2$ /Graphène : un matériau prometteur dans la photocatalyse

D'après ce qui a été discuté précédemment, la photocatalyse est une technique de la chimie verte, simple, et à bas coût qui montre son efficacité dans des applications environnementales. Elle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs comme matériaux photo-actifs et initiateurs des réactions d'oxydation et de réduction. Le  $\text{TiO}_2$ , est largement utilisé en photocatalyse dans des applications comme l'élimination de certains polluants, la production d'hydrogène et la réduction du  $\text{CO}_2$ . Son choix est lié à sa non-toxicité, son faible coût, sa haute stabilité chimique [287], sa grande réactivité pour l'élimination des polluants et son potentiel d'oxyder et/ou de réduire de nombreuses espèces chimiques [288]. Cependant, la large bande interdite (3,0-3,2 eV) de  $\text{TiO}_2$  limitant l'absorption aux UV (4-5% lumière solaire), et le taux élevé de recombinaison des électrons-trous photogénérés sont des obstacles à une meilleure efficacité photocatalytique [289] [290] [291]. Par ailleurs, des propriétés intéressantes du graphène comme sa large surface spécifique, et sa grande conductivité électrique en font un matériau de choix pour plusieurs applications. En particulier, les nanomatériaux de graphène associés au  $\text{TiO}_2$  mettent en lumière de nouvelles perspectives dans le domaine de la photocatalyse et les rendent très attractifs parmi les solutions de la nouvelle génération de photocatalyseurs [292].

## VI.1 Processus et mécanismes photocatalytiques des composites TiO<sub>2</sub>/Graphène

❖ **Augmenter l'adsorption des réactifs** : l'adsorption est la première étape de tout processus photocatalytique et sa réussite est primordiale dans la suite du mécanisme réactionnel. Zhang et al. [293] ont montré que l'amélioration de l'adsorption des réactifs par l'oxyde de graphène réduit (reduced Graphene Oxide : rGO) a permis d'avoir une activité photocatalytique plus importante dans le cas de composites TiO<sub>2</sub>/rGO. Des résultats similaires ont été confirmés par Yu et al. [294] et Nguyen-Phan et al. [295]. En effet, le graphène est connu pour sa grande capacité d'adsorption liée à sa grande surface spécifique (théoriquement 2600 m<sup>2</sup>/g [296]) et sa structure nanométrique unique. L'adsorptivité du graphène est basée sur les interactions  $\pi$ - $\pi$  avec les réactifs [297]. En plus, l'existence de certains groupements oxygénés (comme -COO) sur les bords du graphène (cas du graphène oxydé GO ou rGO) induit une interaction de surface forte avec les réactifs (figure I.23) [298]. Ce faisant, les réactifs resteront proches des sites actifs de TiO<sub>2</sub> et auront ainsi un impact positif sur le mécanisme réactionnel.

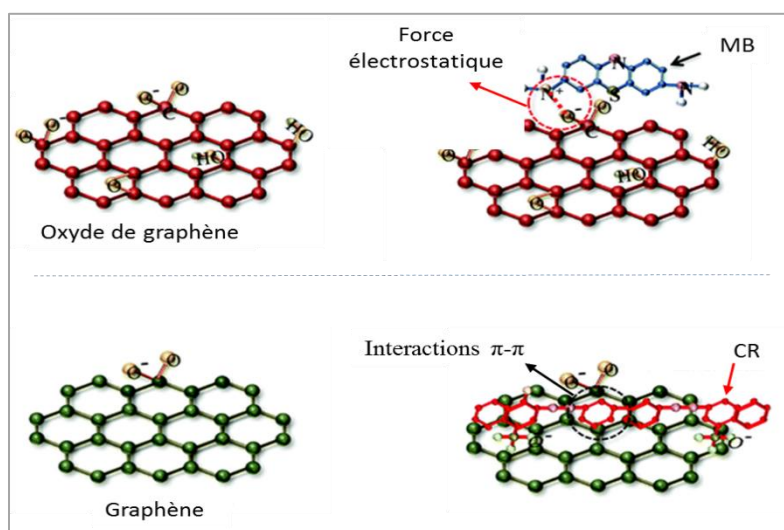


Figure I.23 : Interactions schématiques entre l'oxyde ou le graphène avec les molécules de bleu de méthylène (MB) et de rouge congo (CR) [298].

❖ **Déplacement de la plage d'absorption de la lumière vers le visible** : l'absorption de la lumière est le deuxième paramètre influençant le rendement photocatalytique d'un système. Liu et al. [299] ont reporté que l'activité photocatalytique du composite TiO<sub>2</sub>/(3%) graphène envers la dégradation du bleu de méthylène a été beaucoup améliorée sous lumière visible (> 430 nm), comparée à celle de TiO<sub>2</sub>. Ce résultat a été expliqué par une réduction de l'énergie de la bande interdite (de 3,12 eV pour TiO<sub>2</sub> à 2,78 eV pour TiO<sub>2</sub>/(3%) graphène), et éventuellement par l'apparition d'une nouvelle liaison Ti-O-C comme cité par Zhang et al [300]. Le même effet a été remarqué et discuté avec d'autres rapports [301] [302] (figure I.24) [303].

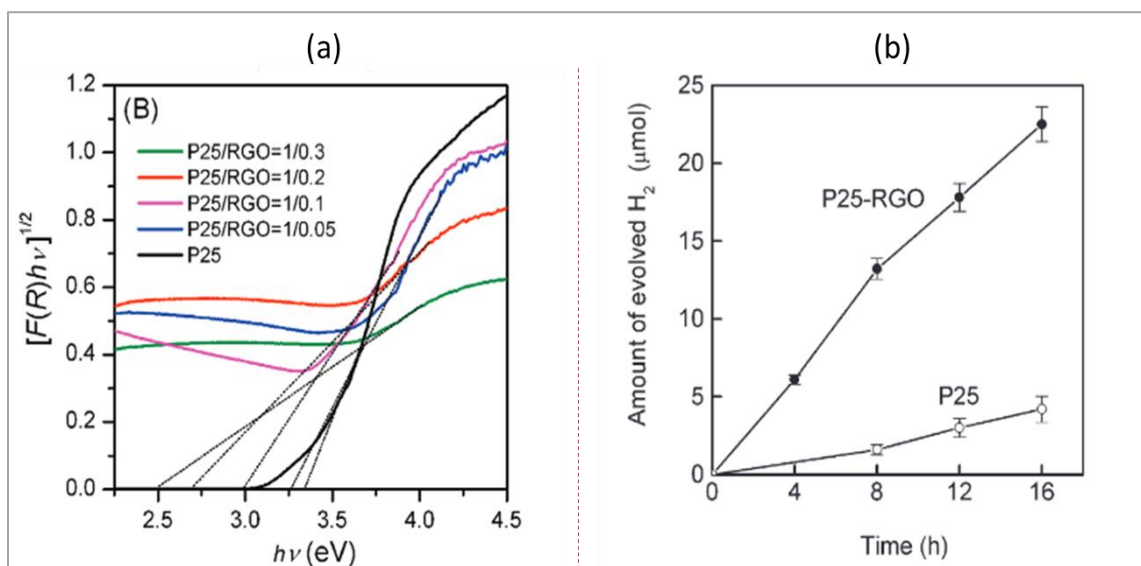
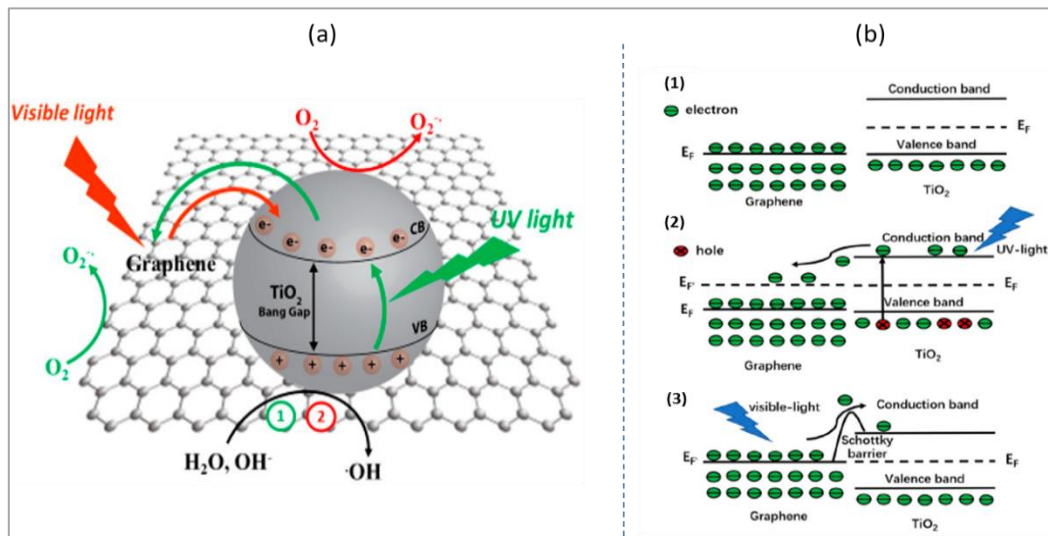


Figure I.24: (a) Détermination de l'énergie de bande interdite des composites P25/RGO par la fonction Kubelka-Munk. (b) Comparaison de l'activité photocatalytique entre P25/RGO=1/0,2 et P25 pour la production d'hydrogène à partir de l'eau pur (catalyseur : 100mg , V(eau)=100ml) [303].

❖ **Amélioration de la séparation et du transport des charges** : Après une adsorption améliorée des réactifs et l'élargissement du spectre d'absorption vers le visible, la génération des paires électrons-trous, nécessaires à la réaction photocatalytique, leur séparation et leur transport vers les réactifs cibles, constituent la clé d'une réaction photocatalytique efficace. Dans ce contexte, le graphène a la capacité de séparer les charges photogénérées lorsqu'il est combiné de manière optimale au TiO<sub>2</sub>. Pour expliquer le mécanisme sous-jacent, Long et al. [304] ont indiqué que le transfert d'électrons et d'énergie dans les composites TiO<sub>2</sub>/graphène peut se dérouler dans les deux sens, en fonction de l'énergie de l'électron excité. Giovanetti et al. [292] ont proposé deux processus sous excitation UV et sous visible (figure I.25.(a)). L'excitation par des rayons UV du système TiO<sub>2</sub>/graphène permet d'exciter des électrons depuis la BV vers la BC de TiO<sub>2</sub> puis de les injecter dans le graphène. Ce processus a été expliqué par les auteurs Tan et al. [305] par la formation d'une hétérojonction (barrière de Schottky) à l'interface TiO<sub>2</sub>-graphène, où la séparation de charges a lieu (figure I.25.(b)) [306]. En effet, la tendance des électrons à passer d'un niveau de Fermi haut à un autre plus bas pour ajuster les niveaux de Fermi du TiO<sub>2</sub> et du graphène, en plus d'un travail de sortie du graphène de (4,42 eV par rapport au niveau du vide) et d'une énergie de BC (TiO<sub>2</sub>) = - 4,20 eV, conduisant au piégeage des électrons par le graphène, améliorerait ainsi considérablement la durée de vie des porteurs de charges. Quant à l'excitation visible, le graphène absorbe ces rayons, excitant ainsi les charges situées à des niveaux d'énergie élevés dans le graphène, puis les délocalise dans la BC de TiO<sub>2</sub>. Ce phénomène est accompagné d'une relaxation énergétique



des interactions électrons-phonons. L'injection d'électrons du graphène dans  $\text{TiO}_2$  se produit sur une échelle de temps ultra-rapide ( $\sim 200$  fs [307] ) en raison d'un fort couplage donneur-accepteur dans le système  $\text{TiO}_2/\text{graphène}$  [304] [308].



## VI.2 Méthodes de préparations des composites $\text{TiO}_2/\text{graphène}$

Il existe plusieurs méthodes de préparation des composites  $\text{TiO}_2/\text{graphène}$ , qui se distinguent par leurs degrés de simplicité (temps de préparation, répétabilité, manipulation des produits chimiques à risque, ...), leurs coûts (nature des équipements, disponibilité et accès, ...), la qualité finale du composite (morphologie, interface  $\text{TiO}_2$ -graphène, amélioration des propriétés discutées dans le paragraphe précédent, ...) et mises en forme souhaitables (composites en poudre, en feuillets, ...). Dans ce contexte, les composites  $\text{TiO}_2/\text{graphène}$  peuvent être préparés par deux voies de synthèse : soit par mélange de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  avec des feuillets du graphène (ex-situ) soit par mélange du graphène oxydé avec le précurseur de titane, suivi par une étape de réduction (in-situ). Généralement, les méthodes les plus utilisées sont :

**La synthèse hydrothermale** (figure I.26) [309], consiste à préparer des composites  $\text{TiO}_2$ /graphène à partir d'une solution aqueuse dans un autoclave à hautes température (au-dessus de la température d'ébullition de l'eau) et pression. Généralement, elle commence par une dissolution d'oxyde de graphène GO puis par le mélange, soit avec des précurseurs de titane ou avec des NPs de  $\text{TiO}_2$  déjà synthétisées. Le mélange est par la suite mis dans un autoclave à des température et pression contrôlées pour réduire le GO (au moins partiellement) et contrôler la qualité et la composition du produit final.

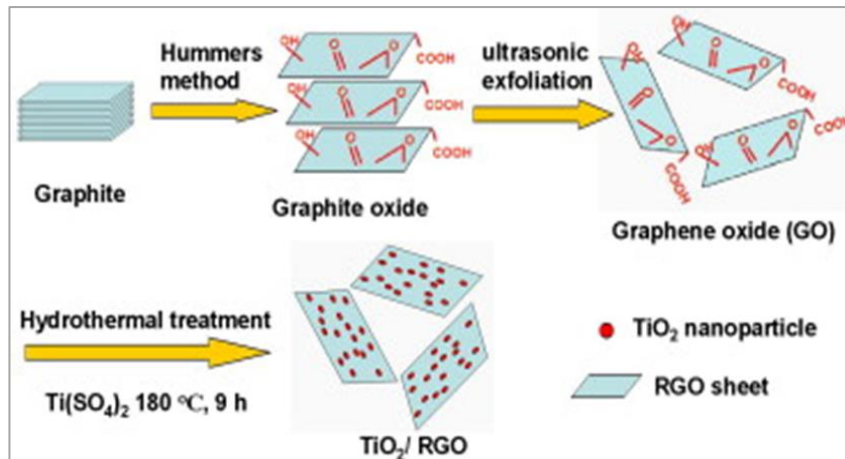


Figure I.26: L'illustration schématique de la réduction de GO et de la croissance in situ de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur des feuillets de rGO via un procédé hydrothermal [309].

**La synthèse solvothermale** (figure I.27) [310], est similaire à la synthèse hydrothermale, mais elle est basée sur l'utilisation d'une solution non-aqueuse, ce qui permet d'atteindre des températures beaucoup plus importantes que pour la synthèse hydrothermale.

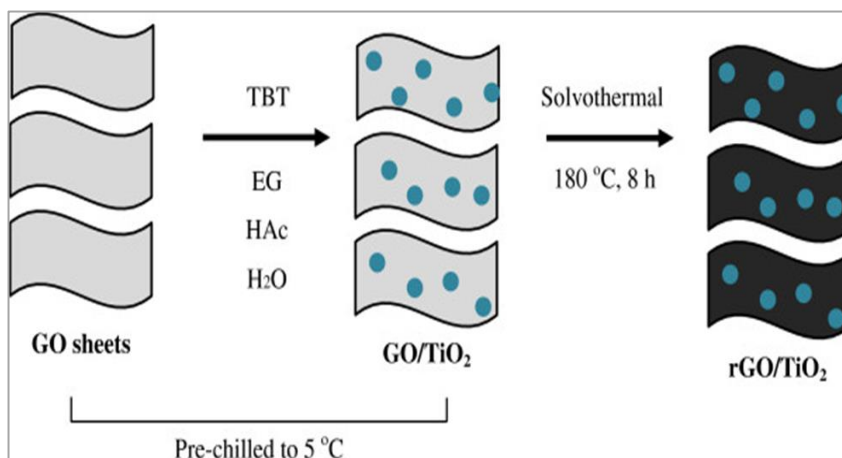


Figure I.27: La méthode solvothermale pour la préparation des composites rGO-TiO<sub>2</sub> [310]

**La méthode sol-gel** (figure I.28) [311], l'une des techniques les plus répandues, vu l'utilisation de conditions de température et pression douces ou proches de l'ambiante, aussi bien que pour sa simplicité et son coût modéré. Elle consiste en une préparation d'un sol à partir d'un précurseur de  $\text{TiO}_2$ , suivie d'une étape de condensation en présence du graphène. Le produit final est calciné à une température contrôlée pour la cristallisation de  $\text{TiO}_2$ .

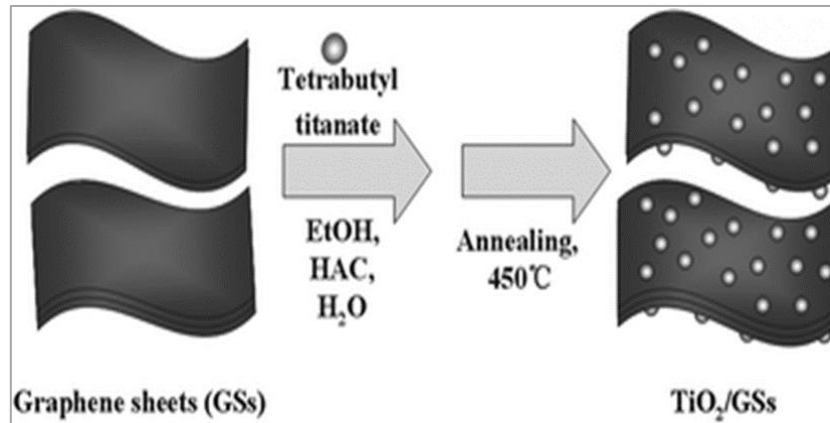


Figure I.28: Préparation de composites  $\text{TiO}_2$ /graphène via la méthode sol-gel [311]

**Le mélange mécanique** (figure I.29) [312], est une méthode très simple et rapide consistant à mélanger des NPs de  $\text{TiO}_2$  avec du graphène ou GO dans un solvant adéquat (généralement l'éthanol) sous agitation magnétique et/ou sonication, suivie d'un éventuel traitement thermique afin d'augmenter le contact entre les deux composés et favoriser la création d'une bonne interface. La réduction de GO, peut, quant à elle, être réalisée sous irradiation UV.

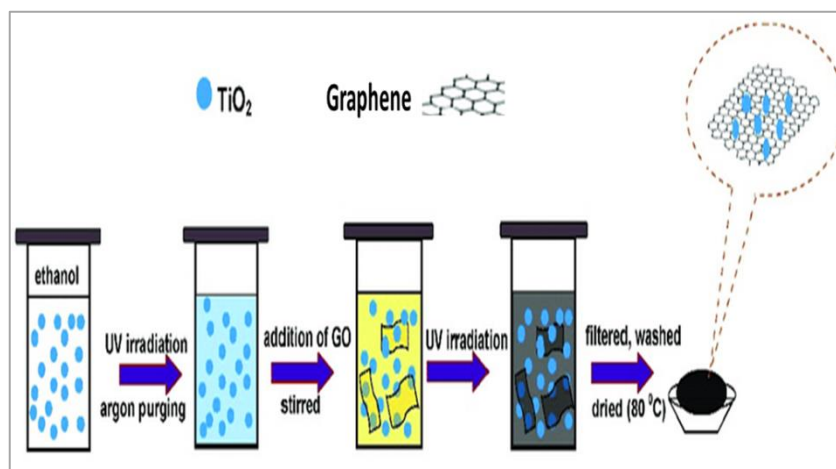


Figure I.29: La méthode du mélange mécanique pour la préparation des composites  $\text{TiO}_2$ /graphène [312]



Le **tableau I.7** regroupe différentes méthodes de synthèse des composites TiO<sub>2</sub>/graphène et leurs applications en photocatalyse.

Tableau I.7: Méthodes de synthèse des composites TiO<sub>2</sub>/graphène et les applications en photocatalyse

Méthode	Photocatalyseur	Activité photocatalytique			Ref
		Application	Irradiation	Rendement	
Hydrothermale	P25-GR (1 wt%)	Dégradation du bleu de méthylène	UV : 100 W Hg Vis : 500W Xe (>400nm)	UV : 85% Vis : 65% éliminé après 1h.	[298]
	TiO <sub>2</sub> /2.0 wt% GS	Production H <sub>2</sub>	UV-Vis : 500W Xe	5.4 μmol h <sup>-1</sup> (4h d'irradiation)	[311]
	TiO <sub>2</sub> -dx-RGO (~ 15% wt%)	Dégradation de la rhodamine B	UV : 300 W	~ tout a été éliminer après 40 min.	[312]
Solvothermale	TiPC0010 (10 mg de graphène)	Décomposition du butane	UV : 400 W Hg Vis : 500W Xe	k(UV)= 0,03689 h <sup>-1</sup> . k(Vis)= 0,1317 h <sup>-1</sup>	[313]
	TGCN (52,69 wt% de TiO <sub>2</sub> )	Dégradation du bleu de méthylène	UV : 100 W Hg Vis : 500W Xe (>400nm)	UV : comparable à P25 (~98% éliminé après 12 min). Vis : 71% après 1h.	[314]
Sol-gel	1wt% FLG/TiO <sub>2</sub>	Production H <sub>2</sub>	Lampe solaire 150 W Hg (7,8% of UV)	22,5 μmol. h <sup>-1</sup> (3h d'irradiation)	[229] Ce travail
	GTiO <sub>2</sub> S	Dégradation du NO <sub>2</sub>	Lampe solaire 300W (280–780 nm)	Conversion : ~75% après 1h.	[315]
	T/G-10 (10 wt%)	Dégradation du bleu de méthylène	UV : 365 nm/24 W	93% : Elimination après 4h.	[316]

	TiO <sub>2</sub> /5wt%GSs	Production H <sub>2</sub>	Lampe solaire 500W Xe	5,4 μmol h <sup>-1</sup> (2h d'irradiation)	[309]
<b>CVD</b>	(a) TiO <sub>2</sub> -Pr (b) TiO <sub>2</sub> -Me	Dégradation du bleu de méthylène (a) et de l'estradiol (b)	UV : 300 W	Après 8 min :  ~ tout le bleu de méthylène a été éliminé et ~10 % a resté de l'estradiol.	[317]
<b>Mélange mécanique</b>	TiO <sub>2</sub> -rGO (0,5 wt%)	Décomposition de l'acide acétique (suivie de CO <sub>2</sub> )	Vis : lampe Xe (>450 nm)	Vitesse de (CO <sub>2</sub> ) ~1,8 μmol.h <sup>-1</sup>	[318]
	GR-TiO <sub>2</sub> (0,3 wt%)	Dégradation du rhodamine B	Lampe solaire	k= 0,108 min ; 94% : Eliminé après 1h.	[319]

A l'issue des différentes méthodes disponibles pour préparer les composites TiO<sub>2</sub>/graphène, différentes morphologies pourront être obtenues (figure I.30) [322] [323] [324].

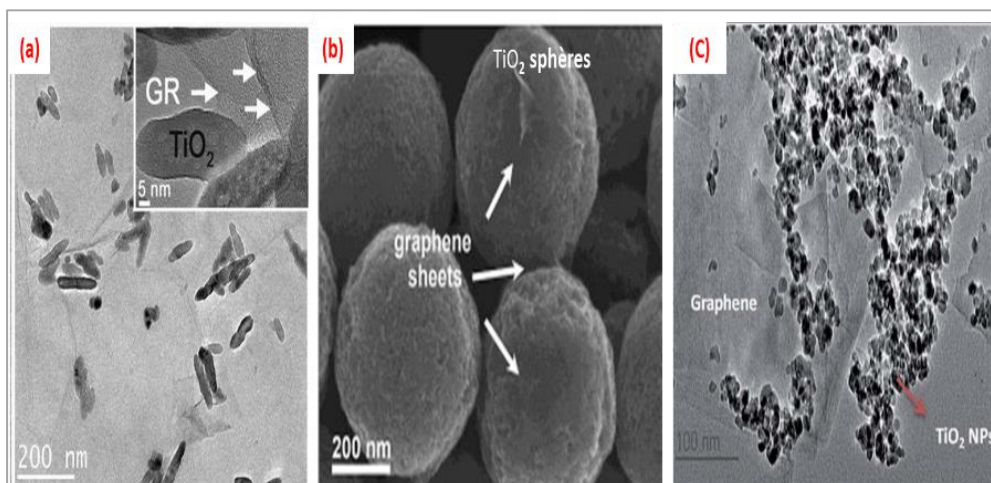


Figure I.30: Différentes morphologies des composites TiO<sub>2</sub>/graphène : (a) image MET des nano-bâtonnets de TiO<sub>2</sub> sur le graphène [322] (b) image MEB de TiO<sub>2</sub> sphérique avec des feuillets du graphène [323] (c) images MET de la dispersion des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur le graphène [324]

## VII. Références

- [1] T. Kober, H.-W. Schiffer, M. Densing, et E. Panos, « Global energy perspectives to 2060 – WEC’s World Energy Scenarios 2019 », *Energy Strategy Rev.*, vol. 31, p. 100523, 2020, doi: 10.1016/j.esr.2020.100523.
- [2] M. Li et Q. Wang, « Will technology advances alleviate climate change? Dual effects of technology change on aggregate carbon dioxide emissions », *Energy Sustain. Dev.*, vol. 41, p. 61-68, 2017, doi: 10.1016/j.esd.2017.08.004.
- [3] « Trends in global CO<sub>2</sub> and total greenhouse gas emissions: 2020 Report », p. 85.
- [4] World Commission on Environment and Development, « Our Common Future », 1987.
- [5] « Qu’est-ce que la CCNUCC, la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques ? | CCNUCC ». <https://unfccc.int/fr/processus-et-reunions/la-convention/qu-est-ce-que-la-ccnucc-la-convention-cadre-des-nations-unies-sur-les-changements-climatiques> (consulté le mars 26, 2021).
- [6] Nations Unies, « Protocole de kyoto a la convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques », 1998.
- [7] B. Lin et J. Zhu, « The role of renewable energy technological innovation on climate change: Empirical evidence from China », *Sci. Total Environ.*, vol. 659, p. 1505-1512, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.449.
- [8] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, et K.-H. Kim, « Solar energy: Potential and future prospects », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, p. 894-900, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.094.
- [9] C. S. Kaunda, C. Z. Kimambo, et T. K. Nielsen, « Hydropower in the Context of Sustainable Energy Supply: A Review of Technologies and Challenges », *ISRN Renew. Energy*, vol. 2012, p. 1-15, 2012, doi: 10.5402/2012/730631.
- [10] F. Blaabjerg et K. Ma, « Wind Energy Systems », *Proc. IEEE*, vol. 105, n° 11, p. 2116-2131, 2017, doi: 10.1109/JPROC.2017.2695485.
- [11] M. Ahmad, Éd., « Biomass Energy Systems », in *Operation and Control of Renewable Energy Systems*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017, p. 179-206. doi: 10.1002/9781119281733.ch8.
- [12] L. Rybach, « Geothermal energy: sustainability and the environment », *Geothermics*, vol. 32, n° 4, p. 463-470, 2003, doi: 10.1016/S0375-6505(03)00057-9.
- [13] P. Breeze, « Chapter 13 - Solar Power », in *Power Generation Technologies (Third Edition)*, P. Breeze, Éd. Newnes, 2019, p. 293-321. doi: 10.1016/B978-0-08-102631-1.00013-4.
- [14] « Solar power generation », *Our World in Data*. <https://ourworldindata.org/grapher/solar-energy-consumption> (consulté le mars 27, 2021).
- [15] « Solar - Fuels & Technologies », *IEA*. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar> (consulté le mars 27, 2021).
- [16] « Le solaire photovoltaïque en chiffres », *EDF France*, juill. 20, 2015. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-solaire-photovoltaïque-en-chiffres> (consulté le mars 27, 2021).
- [17] « Facts about Hydropower ». <https://www.hydropower.org/discover/facts-about-hydropower> (consulté le mars 27, 2021).

- [18] « Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050 », */publications/2020/Apr/Global-Renewables-Outlook-2020*. [/publications/2020/Apr/Global-Renewables-Outlook-2020](https://publications/2020/Apr/Global-Renewables-Outlook-2020) (consulté le mars 27, 2021).
- [19] « Global Wind Report 2019 », *Global Wind Energy Council*, mars 19, 2019. <https://gwec.net/global-wind-report-2019/> (consulté le mars 28, 2021).
- [20] World Bioenergy Association, « Global bioenergy statistics 2020 », 2020. Consulté le: mars 28, 2021. [En ligne]. Disponible sur: [www.worldbioenergy.org](http://www.worldbioenergy.org)
- [21] W. Kai, B. Yuan, G. Ji, et X. Wu, « A comprehensive review of geothermal energy extraction and utilization in oilfields », *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 168, p. 465-477, 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2018.05.012.
- [22] J. Lund et A. Toth, « Direct utilization of geothermal energy 2020 worldwide review », *Geothermics*, vol. 90, p. 101915, 2020, doi: 10.1016/j.geothermics.2020.101915.
- [23] Ministère de la Transition écologique, « Géothermie », *Ministère de la Transition écologique*. <https://www.ecologie.gouv.fr/geothermie> (consulté le mars 29, 2021).
- [24] Syndicat des énergies renouvelables, « Géothermie », *Syndicat des énergies renouvelables*. <https://www.syndicat-energies-renouvelables.fr/les-energies-renouvelables/geothermie/> (consulté le mars 29, 2021).
- [25] H. Gazzane, « L'hydrogène est-il vraiment l'énergie du futur? », *LE FIGARO*. <https://www.lefigaro.fr/conjoncture/2017/12/14/20002-20171214ARTFIG00160-l-hydrogene-est-il-vraiment-l-energie-du-futur.php> (consulté le mars 29, 2021).
- [26] S. E. Hosseini et M. Abdul Wahid, « Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, p. 850-866, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
- [27] I. Karapinar Kapdan et F. Kargi « Bio-hydrogen production from waste materials », *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 38, n° 5, p. 569-582, 2006, doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.09.015.
- [28] I. P. Jain, « Hydrogen the fuel for 21<sup>st</sup> century », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 17, p. 7368-7378, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.093.
- [29] « Présentation de la stratégie de l'UE pour l'intégration du système énergétique et pour l'hydrogène », *Horizon 2020*. <https://www.horizon2020.gouv.fr/cid153323/presentation-de-la-strategie-de-l-ue-pour-l-integration-du-systeme-energetique-et-pour-l-hydrogene.html> (consulté le mars 30, 2021).
- [30] European Commission, « A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe », 2020. [https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen\\_strategy.pdf](https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/hydrogen_strategy.pdf) (consulté le mars 30, 2021).
- [31] « European Clean Hydrogen Alliance », *European Clean Hydrogen Alliance*. <https://www.ech2a.eu> (consulté le mars 30, 2021).
- [32] P. Nikolaidis et A. Poullikkas, « A comparative overview of hydrogen production processes », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, p. 597-611, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [33] G. Franchi, M. Capocelli, M. De Falco, V. Piemonte, et D. Barba, « Hydrogen Production via Steam Reforming: A Critical Analysis of MR and RMM Technologies », *Membranes*, vol. 10, n° 1, 2020, doi: 10.3390/membranes10010010.
- [34] O. Bičáková et P. Straka, « Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 16, p. 11563-11578, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.047.

- [35] J. Sehested, « Four challenges for nickel steam-reforming catalysts », *Catal. Today*, vol. 111, n° 1, p. 103-110, 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.002.
- [36] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali et S. Adhikari « Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review », *Energy Fuels*, vol. 19, n° 5, p. 2098–2106, 2005, doi: 10.1021/ef0500538.
- [37] P. Tahay, Y. Khani, M. Jabari, F. Bahadoran, et N. Safari, « Highly porous monolith/TiO<sub>2</sub> supported Cu, Cu-Ni, Ru, and Pt catalysts in methanol steam reforming process for H<sub>2</sub> generation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 554, p. 44-53, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.022.
- [38] J. G. Speight, « 6 - Gasification processes for syngas and hydrogen production », *Gasification for Synthetic Fuel Production*, R. Luque et J. G. Speight, Éd. Woodhead Publishing, 2015, p. 119-146. doi: 10.1016/B978-0-85709-802-3.00006-0.
- [39] P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham, et A. T. Ashcroft, « Partial oxidation of methane to synthesis gas », *Catal. Lett.*, vol. 6, n° 2, p. 181-186, 1990, doi: 10.1007/BF00774718.
- [40] S. A. Al-Sayari, « Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas », *Open Catal. J.*, vol. 6, n° 1, 2013, DOI: 10.2174/1876214X20130729001.
- [41] T. A. Semelsberger, « FUELS – HYDROGEN STORAGE | Chemical Carriers », *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2009, p. 504-518. doi: 10.1016/B978-044452745-5.00331-2.
- [42] G. Voitic et al., « Chapter 10 - Hydrogen Production », *Fuel Cells and Hydrogen*, V. Hacker et S. Mitsushima, Éd. Elsevier, 2018, p. 215-242. doi: 10.1016/B978-0-12-811459-9.00010-4.
- [43] J. J. Lamb *et al.*, « Chapter | three - Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion », in *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*, J. J. Lamb et B. G. Pollet, Éd. Academic Press, 2020, p. 21-53. doi: 10.1016/B978-0-08-102629-8.00003-7.
- [44] A. Steinfeld, « Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, n° 6, p. 611-619, 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00177-X.
- [45] E. P. Da Silva, A. J. Marin Neto, P. F. P. Ferreira, J. C. Camargo, F. R. Apolinário, et C. S. Pinto, « Analysis of hydrogen production from combined photovoltaics, wind energy and secondary hydroelectricity supply in Brazil », *Sol. Energy*, vol. 78, n° 5, p. 670-677, 2005, doi: 10.1016/j.solener.2004.10.011.
- [46] A. Mostafaiepour *et al.*, « Evaluating the wind energy potential for hydrogen production: A case study », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 15, p. 6200-6210, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.038.
- [47] J. Sigurvinsson, C. Mansilla, P. Lovera, et F. Werkoff, « Can high temperature steam electrolysis function with geothermal heat? », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n° 9, p. 1174-1182, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.026.
- [48] H. Balat et E. Kırtay, « Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 14, p. 7416-7426, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.
- [49] A. Demirbas, « Biohydrogen Generation from Organic Waste », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 30, n° 5, p. 475-482, 2008, doi: 10.1080/15567030600828909.
- [50] M. Balat, « Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass via Pyrolysis and Gasification Processes and Effects of Catalyst on Hydrogen Yield », *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.*, vol. 30, n° 6, p. 552-564, 2008, doi: 10.1080/15567030600817191.

- [51] A. Demirbaş, « Thermochemical Conversion of Hazelnut Shell to Gaseous Products for Production of Hydrogen », *Energy Sources*, vol. 27, n° 4, p. 339-347, 2005, doi: 10.1080/00908310490441728.
- [52] A. Demirbaş, « Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield », *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, n° 7, p. 897-909, 2002, doi: 10.1016/S0196-8904(01)00080-2.
- [53] N. Ayas et T. Esen, « Hydrogen production from tea waste », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 19, p. 8067-8072, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.156.
- [54] Q. M. K. Waheed et P. T. Williams, « Hydrogen Production from High Temperature Pyrolysis/Steam Reforming of Waste Biomass: Rice Husk, Sugar Cane Bagasse, and Wheat Straw », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 11, p. 6695-6704, 2013, doi: 10.1021/ef401145w.
- [55] A. A. Gado, A. Muthukumar, M. Muthuchamy, et T. M. Thompson, « Supercritical Water Gasification (SCWG) Technology for Municipal Solid Waste (MSW) Treatment », in *Bioprocess Engineering for Bioremediation: Valorization and Management Techniques*, M. Jerold, S. Arockiasamy, et V. Sivasubramanian, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 177-199. doi: 10.1007/698\_2020\_582.
- [56] I. Valdez-Vazquez, R. Sparling, D. Risbey, N. Rinderknecht-Seijas, et H. M. Poggi-Varaldo, « Hydrogen generation via anaerobic fermentation of paper mill wastes », *Bioresour. Technol.*, vol. 96, n° 17, p. 1907-1913, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2005.01.036.
- [57] J. M. Coronado, « A Historical Introduction to Photocatalysis », in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, et R. Portela, Éd. London: Springer, 2013, p. 1-4. doi: 10.1007/978-1-4471-5061-9\_1.
- [58] C. F. Goodeve et J. A. Kitchener, « Photosensitisation by titanium dioxide », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 34, n° 0, p. 570-579, 1938, doi: 10.1039/TF9383400570.
- [59] A. Fujishima et K. Honda, « Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode », *Nature*, vol. 238, n° 5358, Art. n° 5358, 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [60] P. T. Lum, K. Y. Foo, N. A. Zakaria, et P. Palaniandy, « Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 241, p. 122405, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122405.
- [61] V. J. Inglezakis et S. G. Pouloupoulos, « 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis », in *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, V. J. Inglezakis et S. G. Pouloupoulos, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2006, p. 31-56. doi: 10.1016/B978-044452783-7/50002-1.
- [62] X. Zhu, S. R. Castleberry, M. A. Nanny, et E. C. Butler, « Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 10, p. 3784-3791, 2005, doi: 10.1021/es0485715.
- [63] F. Azeez *et al.*, « The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25673-5.
- [64] I. Kazeminezhad et A. Sadollahkhani, « Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 5, p. 4206-4215, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4284-0.

- [65] K. Kočí, L. Obalová, D. Plachá, et Z. Lacný, « Effect of Temperature, Pressure and Volume of Reacting Phase on Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Suspended Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> », *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 73, n° 8, p. 1192-1204, 2008, doi: 10.1135/cccc20081192.
- [66] H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas, et J. Y. Bottero, « Adsorption properties of TiO<sub>2</sub> related to the photocatalytic degradation of organic contaminants in water », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 85, n° 1, p. 179-186, 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03900-F.
- [67] M. Sansotera *et al.*, « The effect of oxygen in the photocatalytic oxidation pathways of perfluorooctanoic acid », *J. Fluor. Chem.*, vol. 179, p. 159-168, 2015, doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.06.019.
- [68] A. Enesca et L. Isac, « The Influence of Light Irradiation on the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants », *Materials*, vol. 13, n° 11, 2020, doi: 10.3390/ma13112494.
- [69] J.-M. Herrmann, « Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 3, p. 461-468, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012.
- [70] N. G. Asenjo, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, P. Álvarez, et R. Menéndez, « Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon », *Carbon*, vol. 55, p. 62-69, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.12.010.
- [71] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [72] D. Friedmann, C. Mendive, et D. Bahnemann, « TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 3, p. 398-406, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014.
- [73] R. V. Prihod'ko et N. M. Soboleva, « Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment », *J. Chem.*, vol. 2013, p. e168701, 2013, doi: 10.1155/2013/168701.
- [74] Y. Paz, « Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, n° 3, p. 448-460, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.011.
- [75] S. Escobedo et H. de Lasa, « Photocatalysis for Air Treatment Processes: Current Technologies and Future Applications for the Removal of Organic Pollutants and Viruses », *Catalysts*, vol. 10, n° 9, Art. n° 9, 2020, doi: 10.3390/catal10090966.
- [76] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, et S. C. Pillai, « Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176-177, p. 396-428, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [77] F. Xu *et al.*, « Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based self-cleaning coatings for painted surface without interlayer », *Prog. Org. Coat.*, vol. 113, p. 15-24, 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.005.
- [78] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, et K. Sumathy, « A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, n° 3, p. 401-425, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.01.009.
- [79] K. Maeda, « Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, n° 4, p. 237-268, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.

- [80] B. Zhou *et al.*, « Gallium nitride nanowire as a linker of molybdenum sulfides and silicon for photoelectrocatalytic water splitting », *Nat. Commun.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06140-1.
- [81] J. Gong, Y. Lai, et C. Lin, « Electrochemically multi-anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 16, p. 4776-4782, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.055.
- [82] A. Kudo et Y. Miseki, « Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 1, p. 253-278, 2008, doi: 10.1039/B800489G.
- [83] J. Winarta, A. Yung, et B. Mu, « 10 - Hydrogen and methane storage in nanoporous materials », in *Nanoporous Materials for Molecule Separation and Conversion*, J. Liu et F. Ding, Éd. Elsevier, 2020, p. 327-350. doi: 10.1016/B978-0-12-818487-5.00010-8.
- [84] R. Chakraborty, M. Pradhan, et K. Debnath, « 15 - Band-gap engineering using metal-semiconductor interfaces for photocatalysis and supercapacitor application: a nanoparticle reinforced ceramic composite perspective », in *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*, K. L. Goh, A. M.k., R. T. De Silva, et S. Thomas, Éd. Woodhead Publishing, 2020, p. 391-451. doi: 10.1016/B978-0-08-102665-6.00015-7.
- [85] W. S. Khan, R. Asmatulu, M. Ceylan, et A. Jabbarnia, « Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes », *Fibers Polym.*, vol. 14, n° 8, p. 1235-1247, 2013, doi: 10.1007/s12221-013-1235-8.
- [86] R. M. Navarro, R. Guil, et J. L. G. Fierro, « 2 - Introduction to hydrogen production », in *Compendium of Hydrogen Energy*, V. Subramani, A. Basile, et T. N. Veziroğlu, Éd. Oxford: Woodhead Publishing, 2015, p. 21-61. doi: 10.1016/B978-1-78242-361-4.00002-9.
- [87] S. Y. Tee *et al.*, « Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting », *Adv. Sci.*, vol. 4, n° 5, p. 1600337, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201600337>.
- [88] H. Kato, K. Asakura, et A. Kudo, « Highly Efficient Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Lanthanum-Doped NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 10, p. 3082-3089, 2003, doi: 10.1021/ja027751g.
- [89] Y. Ham *et al.*, « Flux-mediated doping of SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts for efficient overall water splitting », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 8, p. 3027-3033, févr. 2016, doi: 10.1039/C5TA04843E.
- [90] K. Ikarashi, J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, et Y. Inoue, « Photocatalysis for Water Decomposition by RuO<sub>2</sub>-Dispersed ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with d10 Configuration », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 35, p. 9048-9053, 2002, doi: 10.1021/jp020539e.
- [91] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, et Y. Inoue, « New Photocatalyst Group for Water Decomposition of RuO<sub>2</sub>-Loaded p-Block Metal (In, Sn, and Sb) Oxides with d10 Configuration », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 26, p. 6061-6063, 2001, doi: 10.1021/jp010794j.
- [92] N. Han, P. Liu, J. Jiang, L. Ai, Z. Shao, et S. Liu, « Recent advances in nanostructured metal nitrides for water splitting », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 41, p. 19912-19933, 2018, doi: 10.1039/C8TA06529B.
- [93] S. Chandrasekaran *et al.*, « Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, n° 15, p. 4178-4280, 2019, doi: 10.1039/C8CS00664D.
- [94] Y. Yu, J. Zhou, et Z. Sun, « Novel 2D Transition-Metal Carbides: Ultrahigh Performance Electrocatalysts for Overall Water Splitting and Oxygen Reduction », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n° 47, p. 2000570, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000570>.



- [95] H. Zhang, A. W. Maijenburg, X. Li, S. L. Schweizer, et R. B. Wehrspohn, « Bifunctional Heterostructured Transition Metal Phosphides for Efficient Electrochemical Water Splitting », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, n° 34, p. 2003261, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202003261>.
- [96] I. Rossetti, « Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates », *ISRN Chem. Eng.*, vol. 2012, p. e964936, 2012, doi: 10.5402/2012/964936.
- [97] X. Fu *et al.*, « Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 22, p. 6484-6491, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.068.
- [98] S. Murcia-López, M. González-Castaño, C. Flox, J. R. Morante, et T. Andreu, « On the role of Cu, Ag and Pt in active titania for gas-phase ethanol photo-reforming », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 73, p. 30-34, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.06.009.
- [99] P. Panagiotopoulou, E. E. Karamerou, et D. I. Kondarides, « Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> suspensions », *Catal. Today*, vol. 209, p. 91-98, 2013, doi: 10.1016/j.cattod.2012.09.029.
- [100] M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, G. Nasillo, et L. Palmisano, « Photocatalytic Solar Light H<sub>2</sub> Production by Aqueous Glucose Reforming », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, n° 41, p. 4522-4532, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/ejic.201800663>.
- [101] Y.-H. Chung *et al.*, « Photocatalytic hydrogen production by photo-reforming of methanol with one-pot synthesized Pt-containing TiO<sub>2</sub> photocatalysts », *Catal. Today*, vol. 356, p. 95-100, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.042.
- [102] D. Li, X. Li, et J. Gong, « Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 19, p. 11529-11653, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00099.
- [103] C. Ying Toe *et al.*, « Advancing photoreforming of organics: highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions », *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, n° 3, p. 1140-1175, 2021, doi: 10.1039/D0EE03116J.
- [104] A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, et M. Bowker, « The photocatalytic reforming of methanol », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 146, n° 1, p. 211-221, 1999, doi: 10.1016/S1381-1169(99)00085-0.
- [105] Z. Li, A. Ivanenko, X. Meng, et Z. Zhang, « Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors », *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, p. 120822, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.120822.
- [106] T. Miwa *et al.*, « Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 13, p. 6554-6560, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.128.
- [107] T. Kawai et T. Sakata, « Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 15, p. 694-695, 1980, doi: 10.1039/C39800000694.
- [108] M. J. Rivero, O. Iglesias, P. Ribao, et I. Ortiz, « Kinetic performance of TiO<sub>2</sub>/Pt/reduced graphene oxide composites in the photocatalytic hydrogen production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n° 1, p. 101-109, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.115.
- [109] F. Guzman, S. S. C. Chuang, et C. Yang, « Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 1, p. 61-65, 2013, doi: 10.1021/ie301177s.

- [110] X. Chen, S. Shen, L. Guo, et S. S. Mao, « Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 11, p. 6503-6570, 2010, doi: 10.1021/cr1001645.
- [111] G. Wu *et al.*, « H<sub>2</sub> production with ultra-low CO selectivity via photocatalytic reforming of methanol on Au/TiO<sub>2</sub> catalyst », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 4, p. 1243-1251, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.12.020.
- [112] C. R. López, E. P. Melián, J. A. Ortega Méndez, D. E. Santiago, J. M. Doña Rodríguez, et O. González Díaz, « Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H<sub>2</sub> production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 312, p. 45-54, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.07.005.
- [113] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, et M. Haruta, « Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 89, n° 2, p. 177-189, 1995, doi: 10.1016/1010-6030(95)04039-I.
- [114] H. Bahruji *et al.*, « Sustainable H<sub>2</sub> gas production by photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 216, n° 2, p. 115-118, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.06.022.
- [115] J. G. de Vries et S. D. Jackson, « Homogeneous and heterogeneous catalysis in industry », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 10, p. 2009-2009, 2012, doi: 10.1039/C2CY90039D.
- [116] V. Nair, M. J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, R. Luque, et J. C. Colmenares, « Thermo-Photocatalysis: Environmental and Energy Applications », *ChemSusChem*, vol. 12, n° 10, p. 2098-2116, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201900175>.
- [117] L. Zhu, M. Gao, C. K. N. Peh, et G. W. Ho, « Solar-driven photothermal nanostructured materials designs and prerequisites for evaporation and catalysis applications », *Mater. Horiz.*, vol. 5, n° 3, p. 323-343, 2018, doi: 10.1039/C7MH01064H.
- [118] S. Tang, J. Sun, H. Hong, et Q. Liu, « Solar fuel from photo-thermal catalytic reactions with spectrum-selectivity: a review », *Front. Energy*, vol. 11, n° 4, p. 437-451, 2017, doi: 10.1007/s11708-017-0509-z.
- [119] S. I. Nikitenko, T. Chave, C. Cau, H.-P. Brau, et V. Flaud, « Photothermal Hydrogen Production Using Noble-Metal-Free Ti@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles under Visible-NIR Light Irradiation », *ACS Catal.*, vol. 5, n° 8, p. 4790-4795, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01401.
- [120] J. Ren *et al.*, « Targeting Activation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Ru-Loaded Ultrathin Layered Double Hydroxides to Achieve Efficient Photothermal CO<sub>2</sub> Methanation in Flow-Type System », *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, n° 5, p. 1601657, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201601657>.
- [121] W. Shang et T. Deng, « Solar steam generation: Steam by thermal concentration », *Nat. Energy*, vol. 1, n° 9, Art. n° 9, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.133.
- [122] Y. Yang, Y. Li, M. Mao, M. Zeng, et X. Zhao, « UV-Visible-Infrared Light Driven Thermocatalysis for Environmental Purification on Ramsdellite MnO<sub>2</sub> Hollow Spheres Considerably Promoted by a Novel Photoactivation », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 3, p. 2350-2357, 2017, doi: 10.1021/acscami.6b12819.
- [123] W. G *et al.*, « Cu<sub>2</sub>(OH)PO<sub>4</sub>, a near-infrared-activated photocatalyst », *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 52, n° 18, 2013, doi: 10.1002/anie.201301306.
- [124] J. Tian, Y. Sang, G. Yu, H. Jiang, X. Mu, et H. Liu, « A Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Based Hybrid Photocatalyst with Broad Spectrum Photocatalytic Properties under UV, Visible, and Near-Infrared Irradiation », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 36, p. 5075-5080, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201302014>.

- [125] N. Wei *et al.*, « Ag<sub>2</sub>O nanoparticle/TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures with remarkable photo-response and photocatalytic properties under UV, visible and near-infrared irradiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, p. 83-90, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.040.
- [126] C. Li, F. Wang, J. Zhu, et J. C. Yu, « NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm/CdS composite as a novel near-infrared-driven photocatalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, n° 3, p. 433-439, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.017.
- [127] Q. W. Z. D, Z. D, W. L, et Z. K, « Near-infrared photocatalysis based on YF<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles », *Chem. Commun. Camb. Engl.*, vol. 46, n° 13, 2010, doi: 10.1039/b924052g.
- [128] H. Song *et al.*, « Light-Enhanced Carbon Dioxide Activation and Conversion by Effective Plasmonic Coupling Effect of Pt and Au Nanoparticles », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 1, p. 408-416, 2018, doi: 10.1021/acsami.7b13043.
- [129] X. Zhang, X. Ke, et J. Yao, « Recent development of plasmon-mediated photocatalysts and their potential in selectivity regulation », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 5, p. 1941-1966, 2018, doi: 10.1039/C7TA10375A.
- [130] M. J. Muñoz-Batista, A. M. Eslava-Castillo, A. Kubacka, et M. Fernández-García, « Thermo-photo degradation of 2-propanol using a composite ceria-titania catalyst: Physico-chemical interpretation from a kinetic model », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 225, p. 298-306, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.073.
- [131] R. Verma, S. K. Samdarshi, S. Bojja, S. Paul, et B. Choudhury, « A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, p. 414-422, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.027.
- [132] J. Hou, Y. Li, M. Mao, Y. Yue, G. N. Greaves, et X. Zhao, « Full solar spectrum light driven thermocatalysis with extremely high efficiency on nanostructured Ce ion substituted OMS-2 catalyst for VOCs purification », *Nanoscale*, vol. 7, n° 6, p. 2633-2640, 2015, doi: 10.1039/C4NR06410K.
- [133] M. Mao, Y. Li, J. Hou, M. Zeng, et X. Zhao, « Extremely efficient full solar spectrum light driven thermocatalytic activity for the oxidation of VOCs on OMS-2 nanorod catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174-175, p. 496-503, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.044.
- [134] L. Lan *et al.*, « Defects lead to a massive enhancement in the UV-Vis-IR driven thermocatalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mesoporous nanorods », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 16, p. 7194-7205, 2018, doi: 10.1039/C8TA01362D.
- [135] J. Fang, Z. Chen, Q. Zheng, et D. Li, « Photocatalytic decomposition of benzene enhanced by the heating effect of light: improving solar energy utilization with photothermocatalytic synergy », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 15, p. 3303-3311, 2017, doi: 10.1039/C7CY00532F.
- [136] H. Liu *et al.*, « Highly efficient UV-Vis-infrared catalytic purification of benzene on CeMn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, caused by its high thermocatalytic activity and strong absorption in the full solar spectrum region », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 25, p. 9890-9899, 2016, doi: 10.1039/C6TA03181A.
- [137] D. Jiang, W. Wang, E. Gao, L. Zhang, et S. Sun, « Bismuth-Induced Integration of Solar Energy Conversion with Synergistic Low-Temperature Catalysis in Ce<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> Nanorods », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 46, p. 24242-24249, 2013, doi: 10.1021/jp4092943.
- [138] D. Jiang, W. Wang, L. Zhang, R. Qiu, S. Sun, et Y. Zheng, « A strategy for improving deactivation of catalytic combustion at low temperature via synergistic photocatalysis », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, p. 399-407, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.10.040.

- [139] S. Fang, Y. Li, Y. Yang, J. Chen, H. Liu, et X. Zhao, « Mg-doped OMS-2 nanorods: a highly efficient catalyst for purification of volatile organic compounds with full solar spectrum irradiation », *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, n° 9, p. 1798-1807, 2017, doi: 10.1039/C7EN00567A.
- [140] Y. Li *et al.*, « Coupling Oxygen Ion Conduction to Photocatalysis in Mesoporous Nanorod-like Ceria Significantly Improves Photocatalytic Efficiency », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 29, p. 14050-14057, 2011, doi: 10.1021/jp202720g.
- [141] G. Wang *et al.*, « Valence state heterojunction  $Mn_3O_4/MnCO_3$ : Photo and thermal synergistic catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, p. 6-12, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.06.010.
- [142] S. Obregón et G. Colón, « A ternary  $Er^{3+}$ - $BiVO_4/TiO_2$  complex heterostructure with excellent photocatalytic performance », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 14, p. 6920-6926, 2014, doi: 10.1039/C3RA46603E.
- [143] J. Reszczyńska *et al.*, « Visible light activity of rare earth metal doped ( $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  or  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ ) titania photocatalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, p. 40-49, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.010.
- [144] A. Kubacka, M. J. Muñoz-Batista, M. Ferrer, et M. Fernández-García, « Er-W codoping of  $TiO_2$ -anatase: Structural and electronic characterization and disinfection capability under UV-vis, and near-IR excitation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 228, p. 113-129, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.064.
- [145] M. Castro-Alfárez, M. I. Polo-López, J. Marugán, et P. Fernández-Ibáñez, « Mechanistic modeling of UV and mild-heat synergistic effect on solar water disinfection », *Chem. Eng. J.*, vol. 316, p. 111-120, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.01.026.
- [146] M. Kg, J. Tm, C. Rm, G. Jb, et E.-M. M, « Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process », *J. Appl. Microbiol.*, vol. 84, n° 6, 1998, doi: 10.1046/j.1365-2672.1998.00455.x.
- [147] Y. Zhang *et al.*, « A novel photo-thermochemical cycle of water-splitting for hydrogen production based on  $TiO_2-x/TiO_2$  », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 4, p. 2215-2221, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.067.
- [148] X. Liu *et al.*, « Photothermal effect of infrared light to enhance solar catalytic hydrogen generation », *Catal. Commun.*, vol. 102, p. 13-16, 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.08.014.
- [149] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, et M. Demuth, « A Titanium Disilicide Derived Semiconducting Catalyst for Water Splitting under Solar Radiation—Reversible Storage of Oxygen and Hydrogen », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, n° 41, p. 7770-7774, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200701626>.
- [150] S. Docao, A. R. Koirala, M. G. Kim, I. C. Hwang, M. K. Song, et K. B. Yoon, « Solar photochemical-thermal water splitting at 140 °C with Cu-loaded  $TiO_2$  », *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, n° 2, p. 628-640, 2017, doi: 10.1039/C6EE02974D.
- [151] L. Ye *et al.*, « Synthesis of olive-green few-layered  $BiOI$  for efficient photoreduction of  $CO_2$  into solar fuels under visible/near-infrared light », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, p. 732-739, 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.10.022.
- [152] Y. Bai, P. Yang, P. Wang, H. Xie, H. Dang, et L. Ye, « Semimetal bismuth mediated UV-vis-IR driven photo-thermocatalysis of  $Bi_4O_5I_2$  for carbon dioxide to chemical energy », *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 23, p. 51-60, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2017.11.007.
- [153] L. Zhang *et al.*, « Direct Coupling of Thermo- and Photocatalysis for Conversion of  $CO_2-H_2O$  into Fuels », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 23, p. 4709-4714, 2017, doi: 10.1002/cssc.201701472.

- [154] X. Zhang *et al.*, « Product selectivity in plasmonic photocatalysis for carbon dioxide hydrogenation », *Nat. Commun.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, 2017, doi: 10.1038/ncomms14542.
- [155] E. Antolini, « Palladium in fuel cell catalysis », *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, n° 9, p. 915-931, 2009, doi: 10.1039/B820837A.
- [156] Y. Yang *et al.*, « UV–vis-infrared light-driven photothermocatalytic abatement of CO on Cu doped ramsdellite MnO<sub>2</sub> nanosheets enhanced by a photoactivation effect », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, p. 751-760, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.017.
- [157] J. Zhang *et al.*, « Synergistic effect of photocatalysis and thermocatalysis for selective oxidation of aromatic alcohols to aromatic aldehydes using Zn<sub>3</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>@ZnO composite », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 218, p. 420-429, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.06.078.
- [158] Y. Zhang, H. Guo, W. Weng, et M.-L. Fu, « The surface plasmon resonance, thermal, support and size effect induced photocatalytic activity enhancement of Au/reduced graphene oxide for selective oxidation of benzylic alcohols », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 46, p. 31389-31398, 2017, doi: 10.1039/C7CP05378A.
- [159] Q. Yang, Q. Xu, S.-H. Yu, et H.-L. Jiang, « Pd Nanocubes@ZIF-8: Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal–Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 11, p. 3685-3689, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201510655>.
- [160] F. Wang *et al.*, « Photothermal-enhanced catalysis in core–shell plasmonic hierarchical Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> microsphere@zeolitic imidazole framework-8 », *Chem. Sci.*, vol. 7, n° 12, p. 6887-6893, 2016, doi: 10.1039/C6SC03239G.
- [161] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, et J. Zhao, « Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data », *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 10, p. 15, 2013, doi: 10.1186/1743-8977-10-15.
- [162] S. Rk, S. V, P. Ak, S. S, S. S, et D. A, « ROS-mediated genotoxicity induced by titanium dioxide nanoparticles in human epidermal cells », *Toxicol. Vitro Int. J. Publ. Assoc. BIBRA*, vol. 25, n° 1, 2011, doi: 10.1016/j.tiv.2010.11.008.
- [163] B. R, S. K, G. Y, S. B, E. G. F, et C. V, « Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc », *Lancet Oncol.*, vol. 7, n° 4, 2006, doi: 10.1016/s1470-2045(06)70651-9.
- [164] S. Lyu, X. Wei, J. Chen, C. Wang, X. Wang, et D. Pan, « Titanium as a Beneficial Element for Crop Production », *Front. Plant Sci.*, vol. 8, 2017, doi: 10.3389/fpls.2017.00597.
- [165] M. Mohamad, B. Ul Haq, R. Ahmed, A. Shaari, N. Ali, et R. Hussain, « A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 31, p. 405-414, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.027.
- [166] C. J. Howard, T. M. Sabine, et F. Dickson, « Structural and thermal parameters for rutile and anatase », *Acta Crystallogr. B*, vol. 47, n° 4, Art. n° 4, 1991, doi: 10.1107/S010876819100335X.
- [167] M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, et A. P. Litvinchuk, « Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory », *Vib. Spectrosc.*, vol. 64, p. 148-152, 2013, doi: 10.1016/j.vibspec.2012.08.003.
- [168] S. V. Borisov, S. A. Magarill, et N. V. Pervukhina, « Crystallographic Analysis of TiO<sub>2</sub> Polymorphism (Brookite, Anatase, Rutile) », *J. Struct. Chem.*, vol. 60, n° 11, p. 1783-1789, 2019, doi: 10.1134/S0022476619110118.
- [169] W. H. Baur, « Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO<sub>2</sub> », *Acta Crystallogr.*, vol. 14, n° 3, Art. n° 3, 1961, doi: 10.1107/S0365110X61000747.

- [170] Y. Hu, H.-L. Tsai, et C.-L. Huang, « Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 5, p. 691–696, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00194-2.
- [171] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, et J. P. Jolivet, « Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol–gel method », *Thin Solid Films*, vol. 403–404, p. 312–319, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01509-7.
- [172] H. Zhang et J. F. Banfield, « Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub> », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 15, p. 3481–3487, 2000, doi: 10.1021/jp000499j.
- [173] M. Landmann, E. Rauls, et W. G. Schmidt, « The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub> », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, n° 19, p. 195503, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/19/195503.
- [174] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, et S. Jobic, « Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive Index and Density on the Basis of First Principles Calculations for the Refractive Indices of Various TiO<sub>2</sub> Phases », *Inorg. Chem.*, vol. 43, n° 7, p. 2246–2251, 2004, doi: 10.1021/ic035383r.
- [175] L. E. Oi, M.-Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. A. Hamid, et J. C. Juan, « Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 110, p. 108741–108754, 2016, doi: 10.1039/C6RA22894A.
- [176] D. A. H. Hanaor et C. C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 4, p. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [177] N. Serpone, D. Dondi, et A. Albini, « Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 360, n° 3, p. 794–802, 2007, doi: 10.1016/j.ica.2005.12.057.
- [178] V. Rodríguez-González, C. Terashima, et A. Fujishima, « Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 40, p. 49–67, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.001.
- [179] L. Visai *et al.*, « Titanium Oxide Antibacterial Surfaces in Biomedical Devices », *Int. J. Artif. Organs*, vol. 34, n° 9, p. 929–946, 2011, doi: 10.5301/ijao.5000050.
- [180] S. Guo, Z. Wu, et W. Zhao, « TiO<sub>2</sub>-based building materials: Above and beyond traditional applications », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 54, n° 7, p. 1137–1142, 2009, doi: 10.1007/s11434-009-0063-0.
- [181] W. Ke *et al.*, « Perovskite Solar Cell with an Efficient TiO<sub>2</sub> Compact Film », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 18, p. 15959–15965, 2014, doi: 10.1021/am503728d.
- [182] W. Zhang, Z. Zhu, et C. Y. Cheng, « A literature review of titanium metallurgical processes », *Hydrometallurgy*, vol. 108, n° 3, p. 177–188, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
- [183] J. W. Fergus, « Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors », *J. Mater. Sci.*, vol. 38, n° 21, p. 4259–4270, 2003, doi: 10.1023/A:1026318712367.
- [184] B. Bakbolat *et al.*, « Recent Developments of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis in the Hydrogen Evolution and Photodegradation: A Review », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 9, Art. n° 9, 2020, doi: 10.3390/nano10091790.
- [185] H.-J. Jeon, S.-C. Yi, et S.-G. Oh, « Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO<sub>2</sub> thin films by sol–gel method », *Biomaterials*, vol. 24, n° 27, p. 4921–4928, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00415-0.

- [186] I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile, et B. Ș. Vasile, « Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering », in *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, A. M. Grumezescu, Éd. William Andrew Publishing, 2016, p. 271-295. doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2.
- [187] S. G. Ullattil et P. Periyat, « Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide », in *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, S. C. Pillai et S. Hehir, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 271-283. doi: 10.1007/978-3-319-50144-4\_9.
- [188] M. Guglielmi et G. Carturan, « Precursors for sol-gel preparations », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, n° 1, p. 16-30, 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90004-X.
- [189] M. Cargnello, T. R. Gordon, et C. B. Murray, « Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 19, p. 9319-9345, 2014, doi: 10.1021/cr500170p.
- [190] M. Tsega et F. B. Dejene, « Influence of acidic pH on the formulation of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property », *Heliyon*, vol. 3, n° 2, p. e00246, 2017, doi: 10.1016/j.heliyon.2017.e00246.
- [191] M. H. Imanieh, Y. Vahidshad, P. Nourpour, S. Shakesi, et K. Shabani, « Different morphologies of TiO<sub>2</sub> nanostructures in acidic and basic sol-gel method », *Nano*, vol. 05, n° 05, p. 279-285, 2010, doi: 10.1142/S1793292010002189.
- [192] W. Zhang, S. Chen, S. Yu, et Y. Yin, « Experimental and theoretical investigation of the pH effect on the titania phase transformation during the sol-gel process », *J. Cryst. Growth*, vol. 308, n° 1, p. 122-129, 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.07.053.
- [193] C. S. Lim, J. H. Ryu, D.-H. Kim, S.-Y. Cho, et W.-C. Oh, « Reaction morphology and the effect of pH on the preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a sol-gel », *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 11, n° 6, p. 736-741, déc. 2010.
- [194] S. A. Ibrahim et S. Sreekantan, « Effect of pH on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol-Gel Method », *Adv. Mater. Res.*, vol. 173, p. 184-189, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.173.184.
- [195] M. Kinoshita, T. Kamizato, et Y. Shimoyama, « Effect of precursor structure on mixed-crystal phase titanium oxide synthesized by sol-gel reaction in supercritical carbon dioxide », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 138, p. 193-199, 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2018.04.017.
- [196] B. G. Rao, D. Mukherjee, et B. M. Reddy, « Chapter 1 - Novel approaches for preparation of nanoparticles », in *Nanostructures for Novel Therapy*, D. Ficai et A. M. Grumezescu, Éd. Elsevier, 2017, p. 1-36. doi: 10.1016/B978-0-323-46142-9.00001-3.
- [197] S. Mathur et M. Driess, « 12.02 - From Metal-Organic Precursors to Functional Ceramics and Related Nanoscale Materials », in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, D. M. P. Mingos et R. H. Crabtree, Éd. Oxford: Elsevier, 2007, p. 35-70. doi: 10.1016/B0-08-045047-4/00167-9.
- [198] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, et C. J. O'Connor, « Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 9, p. 3893-3946, 2004, doi: 10.1021/cr030027b.
- [199] M. Wu *et al.*, « Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 5, p. 1974-1980, 2002, doi: 10.1021/cm0102739.

- [200] S. Feng et L. Guanhua, « Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses », in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, R. Xu, W. Pang, et Q. Huo, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2011, p. 63-95. doi: 10.1016/B978-0-444-53599-3.10004-6.
- [201] V. M. Ramakrishnan, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, et D. Velauthapillai, « Size controlled synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by modified solvothermal method towards effective photocatalytic and photovoltaic applications », *Mater. Res. Bull.*, vol. 97, p. 351-360, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.09.017.
- [202] M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. A. Navío, et G. Colón, « Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO<sub>2</sub> nanoparticles », *Catal. Today*, vol. 129, n° 1, p. 50-58, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2007.06.053.
- [203] M. Zulfiqar, S. Chowdhury, et A. A. Omar, « Hydrothermal synthesis of multiwalled TiO<sub>2</sub> nanotubes and its photocatalytic activities for Orange II removal », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 9, p. 1412-1422, 2018, doi: 10.1080/01496395.2018.1444050.
- [204] V. Madurai Ramakrishnan, M. N., B. P., S. Pitchaiya, D. Velauthapillai, et A. Pugazhendhi, « Transformation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to nanotubes by simple solvothermal route and its performance as dye-sensitized solar cell (DSSC) photoanode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 31, p. 15441-15452, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.021.
- [205] Q. Xiang, K. Lv, et J. Yu, « Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, n° 3, p. 557-564, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.020.
- [206] S. Mv *et al.*, « Study of TiO<sub>2</sub> anatase nano and microstructures with dominant {001} facets for NO oxidation », *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, n° 9, 2012, doi: 10.1007/s11356-012-0747-x.
- [207] J. Yu, Y. Su, B. Cheng, et M. Zhou, « Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 258, n° 1, p. 104-112, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2006.05.036.
- [208] J. Yu, G. Wang, B. Cheng, et M. Zhou, « Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO<sub>2</sub> powders », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, n° 3, p. 171-180, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.022.
- [209] I. Paramasivam, J. M. Macak, T. Selvam, et P. Schmuki, « Electrochemical synthesis of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubular structures using an ionic liquid (BMIM-BF<sub>4</sub>) », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 643-648, 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.031.
- [210] D. Kowalski *et al.*, « Electrochemical synthesis of 1D core-shell Si/TiO<sub>2</sub> nanotubes for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 361, p. 243-248, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.07.003.
- [211] G. L. Li et G. H. Wang, « Synthesis of nanometer-sized TiO<sub>2</sub> particles by a microemulsion method », *Nanostructured Mater.*, vol. 11, n° 5, p. 663-668, 1999, doi: 10.1016/S0965-9773(99)00354-2.
- [212] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, et D. O. Shah, « Synthesis, Characterization, and Properties of Microemulsion-Mediated Nanophase TiO<sub>2</sub> Particles », *Langmuir*, vol. 11, n° 9, p. 3307-3311, 1995, doi: 10.1021/la00009a007.
- [213] Y. Chimupala *et al.*, « Synthesis and characterization of mixed phase anatase TiO<sub>2</sub> and sodium-doped TiO<sub>2</sub>(B) thin films by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 89, p. 48507-48515, 2014, doi: 10.1039/C4RA07570F.



- [214] C. Giolli *et al.*, « Characterization of TiO<sub>2</sub> coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 1, p. 13-22, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.043.
- [215] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G. A. Niklasson, et C. G. Granqvist, « Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films », *Thin Solid Films*, vol. 365, n° 1, p. 119-125, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)01109-8.
- [216] C. K. Ong et S. J. Wang, « In situ RHEED monitor of the growth of epitaxial anatase TiO<sub>2</sub> thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 185, n° 1, p. 47-51, 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00589-X.
- [217] R. Fromknecht, I. Khubeis, S. Massing, et O. Meyer, « Ion implantation in TiO<sub>2</sub>: damage production and recovery, lattice site location and electrical conductivity », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 147, n° 1, p. 191-201, 1999, doi: 10.1016/S0168-583X(98)00551-5.
- [218] A. Sengele, D. Robert, N. Keller, V. Keller, A. Herissan, et C. Colbeau-Justin, « Ta-doped TiO<sub>2</sub> as photocatalyst for UV-A activated elimination of chemical warfare agent simulant », *J. Catal.*, vol. 334, p. 129-141, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.11.004.
- [219] M. V. Nogueira *et al.*, « Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Used to Reduction of CO<sub>2</sub> to Methanol », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, p. e7326240, 2018, doi: 10.1155/2018/7326240.
- [220] S. D. Sharma *et al.*, « Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO<sub>2</sub> film as active photocatalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 314, n° 1, p. 40-46, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.07.029.
- [221] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul, et S. Seraphin, « Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO<sub>2</sub> prepared from different nitrogen dopants », *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, n° 1, p. 253-261, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.036.
- [222] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, et M. Matsumura, « Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 265, n° 1, p. 115-121, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.01.007.
- [223] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, et Z. Wu, « Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 27, p. 13285-13292, 2011, doi: 10.1021/jp111916q.
- [224] J. C. Tristão, F. Magalhães, P. Corio, et M. T. C. Sansiviero, « Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO<sub>2</sub> semiconductor composite », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 181, n° 2, p. 152-157, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.11.018.
- [225] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, et S. Ito, « Patterned TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Type Photocatalyst. 2. Efficient Dehydrogenation of Methanol », *Langmuir*, vol. 17, n° 23, p. 7442-7445, 2001, doi: 10.1021/la010307r.
- [226] Y. Tae Kwon, K. Yong Song, W. In Lee, G. Jin Choi, et Y. Rag Do, « Photocatalytic Behavior of WO<sub>3</sub>-Loaded TiO<sub>2</sub> in an Oxidation Reaction », *J. Catal.*, vol. 191, n° 1, p. 192-199, 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2776.
- [227] C.-H. Li, Y.-H. Hsieh, W.-T. Chiu, C.-C. Liu, et C.-L. Kao, « Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, n° 1, p. 148-151, 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.013.
- [228] K. Sornalingam, A. McDonagh, J. L. Zhou, M. A. H. Jahir, et M. B. Ahmed, « Photocatalysis of estrone in water and wastewater: Comparison between Au-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and TiO<sub>2</sub>, and

- degradation by-products », *Sci. Total Environ.*, vol. 610-611, p. 521-530, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.097.
- [229] H. El Marouazi, P. Jiménez-Calvo, E. Breniaux, C. Colbeau-Justin, I. Janowska, et V. Keller, « Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 10, p. 3633-3646, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06808.
- [230] M. Zhang, C. Chen, W. Ma, et J. Zhao, « Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols in a Coupled Photocatalytic System of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> and TEMPO », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, n° 50, p. 9730-9733, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200803630>.
- [231] Y. Zhang, Z. Wang, et X. Lang, « Merging visible light photocatalysis of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> with TEMPO: the selective aerobic oxidation of alcohols », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 21, p. 4955-4963, 2017, doi: 10.1039/C7CY01510K.
- [232] A. Khlyustova, N. Sirotkin, T. Kusova, A. Kraev, V. Titov, et A. Agafonov, « Doped TiO<sub>2</sub>: the effect of doping elements on photocatalytic activity », *Mater. Adv.*, vol. 1, n° 5, p. 1193-1201, 2020, doi: 10.1039/D0MA00171F.
- [233] J. Liu, L. Wang, X. Yin, Q. Yu, et D. Xu, « Effect of ionic radius on colossal permittivity properties of (A, Ta) co-doped TiO<sub>2</sub> (A= alkaline-earth ions) ceramics », *Ceram. Int.*, vol. 46, n° 8, Part B, p. 12059-12066, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.247.
- [234] C. Marchal, M. Behr, F. Vigneron, V. Caps, et V. Keller, « Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by solid grinding for artificial solar-light water splitting », *New J. Chem.*, vol. 40, n° 5, p. 4428-4435, 2016, doi: 10.1039/C5NJ03053F.
- [235] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, et S. Yoshikawa, « Nanocrystalline mesoporous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based photocatalysts prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 235, n° 1, p. 1-11, 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.03.021.
- [236] V. Štengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, et P. Bezdička, « Niobium and tantalum doped titania particles », *J. Mater. Res.*, vol. 25, n° 10, p. 2015-2024, 2010, doi: 10.1557/JMR.2010.0252.
- [237] M. A. Alim *et al.*, « Photocatalytic properties of Ta-doped TiO<sub>2</sub> », *Ionics*, vol. 23, n° 12, p. 3517-3531, 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2162-2.
- [238] H. Znad, M. H. Ang, et M. O. Tade, « Ta/TiO<sub>2</sub> -and Nb/TiO<sub>2</sub> -Mixed Oxides as Efficient Solar Photocatalysts: Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, p. e548158, 2012, doi: 10.1155/2012/548158.
- [239] F. Ichihara *et al.*, « Photogenerated Charge Carriers Dynamics on La- and/or Cr-Doped SrTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Studied by Transient Absorption Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 2, p. 1292-1302, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b09324.
- [240] L. Tian *et al.*, « Visible light enhanced Fe-I-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of gaseous benzene », *Atmospheric Pollut. Res.*, vol. 11, n° 1, p. 179-185, 2020, doi: 10.1016/j.apr.2019.10.005.
- [241] M. H. Razali, A. F. M. Noor, et M. Yusoff, « Physicochemical Properties of a Highly Efficient Cu-Ion-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Photocatalyst for the Degradation of Methyl Orange Under Sunlight », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, n° 2, p. 965-972, 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.16944.
- [242] C. M. Whang, J. G. Kim, et H. J. Hwang, « Photocatalytic Properties of the Transition Metal Doped TiO<sub>2</sub> Powder Prepared by Sol-Gel Process », *Key Eng. Mater.*, vol. 280-283, p. 647-650, 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.647.

- [243] P. S. Basavarajappa, S. B. Patil, N. Ganganagappa, K. R. Reddy, A. V. Raghu, et Ch. V. Reddy, « Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, n° 13, p. 7764-7778, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
- [244] Z. Adriana, « Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review », *Recent Pat. Eng.*, vol. 2, n° 3, p. 157-164, 2008.
- [245] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et Y. Taga, « Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides », *Science*, vol. 293, n° 5528, p. 269-271, 2001, doi: 10.1126/science.1061051.
- [246] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, et S. Guo, « Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride », *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, n° 1, p. 57-63, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.079.
- [247] S. Y. Treschev, P.-W. Chou, Y.-H. Tseng, J.-B. Wang, E. V. Perevedentseva, et C.-L. Cheng, « Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 79, n° 1, p. 8-16, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.046.
- [248] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, et W. F. Maier, « Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 32, n° 4, p. 215-227, 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00141-2.
- [249] K. Takeshita, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, K. Nishijima, et T. Ohno, « Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO<sub>2</sub> », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 177, n° 2, p. 269-275, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.06.006.
- [250] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, et J. Hupka, « Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under UV and visible light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, n° 1, p. 92-100, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.09.005.
- [251] L. Kőrösi et I. Dékány, « Preparation and investigation of structural and photocatalytic properties of phosphate modified titanium dioxide », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 280, n° 1, p. 146-154, 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.01.052.
- [252] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [253] H. Bares, « Fonctionnalisation chimique du graphène, : vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire », phdthesis, Université de Bordeaux, 2015. Consulté le: mai 03, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01325244>
- [254] E. Gerstner, « Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov », *Nat. Phys.*, vol. 6, n° 11, Art. n° 11, 2010, doi: 10.1038/nphys1836.
- [255] R. Van Noorden, « Production: Beyond sticky tape », *Nature*, vol. 483, n° 7389, Art. n° 7389, 2012, doi: 10.1038/483S32a.
- [256] A. Bianco *et al.*, « All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials », *Carbon*, vol. 65, p. 1-6, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- [257] Y. Zhu *et al.*, « Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 35, p. 3906-3924, 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- [258] K. I. Bolotin *et al.*, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9, p. 351-355, 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.

- [259] M. E. Achaby, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », phdthesis, Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat ; Faculté des sciences de Rabat, 2012. Consulté le: mai 03, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00818644>
- [260] A. Reina *et al.*, « Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 30-35, 2009, doi: 10.1021/nl801827v.
- [261] N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, et S. Xu, « Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method », *Carbon*, vol. 48, n° 1, p. 255-259, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.013.
- [262] E. Rollings *et al.*, « Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, n° 9, p. 2172-2177, 2006, doi: 10.1016/j.jpcs.2006.05.010.
- [263] C.-D. Kim, B.-K. Min, et W.-S. Jung, « Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide », *Carbon*, vol. 47, n° 6, p. 1610-1612, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.02.025.
- [264] M. Inagaki et F. Kang, « Chapter 3 - Engineering and Applications of Carbon Materials », in *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals (Second Edition)*, M. Inagaki et F. Kang, Éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, p. 219-525. doi: 10.1016/B978-0-12-800858-4.00003-6.
- [265] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, et J. M. D. Tascón, « Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents », *Langmuir*, vol. 24, n° 19, p. 10560-10564, 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [266] I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner, et R. S. Ruoff, « Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 12, p. 4283-4287, 2008, doi: 10.1021/nl8019938.
- [267] L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, et F. Liu, « Mechanical properties of graphene oxides », *Nanoscale*, vol. 4, n° 19, p. 5910-5916, 2012, doi: 10.1039/C2NR31164J.
- [268] R. Szostak, A. Morais, S. A. Carminati, S. V. Costa, P. E. Marchezi, et A. F. Nogueira, « Chapter 10 - Application of Graphene and Graphene Derivatives/Oxide Nanomaterials for Solar Cells », in *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, M. Lira-Cantu, Éd. Elsevier, 2018, p. 395-437. doi: 10.1016/B978-0-12-811165-9.00010-7.
- [269] J. I. Paredes et S. Villar-Rodil, « Biomolecule-assisted exfoliation and dispersion of graphene and other two-dimensional materials: a review of recent progress and applications », *Nanoscale*, vol. 8, n° 34, p. 15389-15413, 2016, doi: 10.1039/C6NR02039A.
- [270] G. Bepete *et al.*, « Surfactant-free single-layer graphene in water », *Nature Chem*, vol. 9, n° 4, p. 347-352, 2017, doi: 10.1038/nchem.2669.
- [271] H. Ba *et al.*, « Colloid Approach to the Sustainable Top-Down Synthesis of Layered Materials », *ACS Omega*, vol. 2, n° 12, p. 8610-8617, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01311.
- [272] C. Botas *et al.*, « Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods », *Carbon*, vol. 65, p. 156-164, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.009.
- [273] N. A. A. Ghany, S. A. Elsherif, et H. T. Handal, « Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art », *Surf. Interfaces*, vol. 9, p. 93-106, 2017, doi: 10.1016/j.surfin.2017.08.004.

- [274] C. Mattevi *et al.*, « Solution-processable organic dielectrics for graphene electronics », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 34, p. 344017, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/34/344017.
- [275] « Nanotechnology: Graphene touch », *Nature*, vol. 465, n° 7301, Art. n° 7301, 2010, doi: 10.1038/465988e.
- [276] M. F. El-Kady et R. B. Kaner, « Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage », *Nat. Commun.*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, 2013, doi: 10.1038/ncomms2446.
- [277] T. Monetta, A. Acquesta, et F. Bellucci, « Graphene/Epoxy Coating as Multifunctional Material for Aircraft Structures », *Aerospace*, vol. 2, n° 3, Art. n° 3, 2015, doi: 10.3390/aerospace2030423.
- [278] W. Zhao, Y. Tang, J. Xi, et J. Kong, « Functionalized graphene sheets with poly(ionic liquid)s and high adsorption capacity of anionic dyes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, p. 276-284, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.069.
- [279] P. Raizada, A. Sudhaik, et P. Singh, « Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review », *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, n° 3, p. 509-525, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.007.
- [280] S. Zhang *et al.*, « Photocatalytic wastewater purification with simultaneous hydrogen production using MoS<sub>2</sub> QD-decorated hierarchical assembly of ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> on reduced graphene oxide photocatalyst », *Water Res.*, vol. 121, p. 11-19, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.05.013.
- [281] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, et J. H. Lee, « Recent advances in graphene-based biosensors », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, n° 12, p. 4637-4648, 2011, doi: 10.1016/j.bios.2011.05.039.
- [282] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, et M. M.-C. Cheng, « Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 157, n° 1, p. 310-313, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.03.035.
- [283] A. M. Varghese, K. S. K. Reddy, S. Singh, et G. N. Karanikolos, « Performance enhancement of CO<sub>2</sub> capture adsorbents by UV treatment: The case of self-supported graphene oxide foam », *Chem. Eng. J.*, vol. 386, p. 124022, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124022.
- [284] S. Yang, L. Zhan, X. Xu, Y. Wang, L. Ling, et X. Feng, « Graphene-Based Porous Silica Sheets Impregnated with Polyethyleneimine for Superior CO<sub>2</sub> Capture », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 15, p. 2130-2134, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201204427>.
- [285] K. Ihm *et al.*, « Number of graphene layers as a modulator of the open-circuit voltage of graphene-based solar cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 3, p. 032113, 2010, doi: 10.1063/1.3464319.
- [286] M. Dutta, S. Sarkar, T. Ghosh, et D. Basak, « ZnO/Graphene Quantum Dot Solid-State Solar Cell », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20127-20131, 2012, doi: 10.1021/jp302992k.
- [287] A. Meng, L. Zhang, B. Cheng, et J. Yu, « Dual Cocatalysts in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis », *Adv. Mater.*, vol. 31, n° 30, p. 1807660, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>.
- [288] M. Anpo et M. Takeuchi, « The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation », *J. Catal.*, vol. 216, n° 1, p. 505-516, 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00104-5.
- [289] R. Rienzie, S. Ramanayaka, et N. M. Adassooriya, « 12 - Nanotechnology applications for the removal of environmental contaminants from pharmaceuticals and personal care products », in *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*, M. N. V. Prasad, M. Vithanage, et A. Kapley, Éd. Butterworth-Heinemann, 2019, p. 279-296. doi: 10.1016/B978-0-12-816189-0.00012-3.

- [290] X. Zhao, Z. Cai, T. Wang, S. E. O'Reilly, W. Liu, et D. Zhao, « A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 187, p. 134-143, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.010.
- [291] Z. Cai, X. Zhao, T. Wang, W. Liu, et D. Zhao, « Reusable Platinum-Deposited Anatase/Hexa-Titanate Nanotubes: Roles of Reduced and Oxidized Platinum on Enhanced Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n° 1, p. 547-555, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01931.
- [292] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, et C. A. D'Amato, « Recent Advances in Graphene Based TiO<sub>2</sub> Nanocomposites (GTiO<sub>2</sub>Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes », *Catalysts*, vol. 7, n° 10, Art. n° 10, 2017, doi: 10.3390/catal7100305.
- [293] Y. Zhang, H. M. Yang, et S.-J. Park, « Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> coatings on reduced graphene oxide for enhancing the visible light photocatalytic activity », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, n° 2, p. 163-169, 2018, doi: 10.1016/j.cap.2017.12.001.
- [294] J. Yu, J. Jin, B. Cheng, et M. Jaroniec, « A noble metal-free reduced graphene oxide–CdS nanorod composite for the enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to solar fuel », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 10, p. 3407-3416, 2014, doi: 10.1039/C3TA14493C.
- [295] T.-D. Nguyen-Phan *et al.*, « The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites », *Chem. Eng. J.*, vol. 170, n° 1, p. 226-232, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.060.
- [296] F. Guo, M. Creighton, Y. Chen, R. Hurt, et I. Külaots, « Porous Structures in Stacked, Crumpled and Pillared Graphene-Based 3D Materials », *Carbon*, vol. 66, p. 476-484, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.09.024.
- [297] Y. Li *et al.*, « Removal of Cr(VI) by 3D TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, p. 412-423, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.053.
- [298] C. Feng *et al.*, « Graphene/waste-newspaper cellulose composite aerogels with selective adsorption of organic dyes: preparation, characterization, and adsorption mechanism », *New J. Chem.*, vol. 44, n° 6, p. 2256-2267, 2020, doi: 10.1039/C9NJ05346H.
- [299] S. Liu, H. Sun, S. Liu, et S. Wang, « Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts », *Chem. Eng. J.*, vol. 214, p. 298-303, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.10.058.
- [300] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, et J. Li, « P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst », *ACS Nano*, vol. 4, n° 1, p. 380-386, 2010, doi: 10.1021/nn901221k.
- [301] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, et C. Li, « Preparation of graphene–TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity », *New J. Chem.*, vol. 35, n° 2, p. 353-359, 2011, doi: 10.1039/C0NJ00623H.
- [302] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, et Y.-J. Xu, « TiO<sub>2</sub>–Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO<sub>2</sub>–Graphene Truly Different from Other TiO<sub>2</sub>–Carbon Composite Materials? », *ACS Nano*, vol. 4, n° 12, p. 7303-7314, 2010, doi: 10.1021/nn1024219.
- [303] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, et Y. Wang, « Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 21, p. 10694-10701, 2011, doi: 10.1021/jp2008804.

- [304] R. Long, N. J. English, et O. V. Prezhdo, « Photo-induced Charge Separation across the Graphene–TiO<sub>2</sub> Interface Is Faster than Energy Losses: A Time-Domain ab Initio Analysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 34, p. 14238-14248, 2012, doi: 10.1021/ja3063953.
- [305] L.-L. Tan, S.-P. Chai, et A. R. Mohamed, « Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO<sub>2</sub> Photocatalysts », *ChemSusChem*, vol. 5, n° 10, p. 1868-1882, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201200480>.
- [306] B. Tang, H. Chen, H. Peng, Z. Wang, et W. Huang, « Graphene Modified TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 2, 2018, doi: 10.3390/nano8020105.
- [307] K. K. Manga, Y. Zhou, Y. Yan, et K. P. Loh, « Multilayer Hybrid Films Consisting of Alternating Graphene and Titania Nanosheets with Ultrafast Electron Transfer and Photoconversion Properties », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 22, p. 3638-3643, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200900891>.
- [308] N.-Q. Ou *et al.*, « Facet-Dependent Interfacial Charge Transfer in TiO<sub>2</sub>/Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots Heterojunctions for Visible-Light Driven Photocatalysis », *Catalysts*, vol. 9, n° 4, Art. n° 4, 2019, doi: 10.3390/catal9040345.
- [309] D. Liang *et al.*, « One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity », *J. Alloys Compd.*, vol. 582, p. 236-240, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.062.
- [310] T. Li, O. Wj, C. Sp, et M. Ar, « Reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, n° 1, p. 465-465, 2013, doi: 10.1186/1556-276x-8-465.
- [311] X.-Y. Zhang, H.-P. Li, X.-L. Cui, et Y. Lin, « Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 14, p. 2801-2806, 2010, doi: 10.1039/B917240H.
- [312] S. Ghasemi, A. Esfandiari, S. Rahman Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, A. Irajizad, et M. R. Gholami, « Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 462-463, p. 82-90, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.04.029.
- [313] X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, et Z. Jiang, « A green and facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 1, p. 811-815, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.053.
- [314] M. Shi *et al.*, « Preparation of graphene–TiO<sub>2</sub> composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 405, p. 30-37, 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.04.031.
- [315] V. Štengl, D. Popelková, et P. Vláčil, « TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 51, p. 25209-25218, 2011, doi: 10.1021/jp207515z.
- [316] Z. Zhang *et al.*, « One-pot, solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene composite nanosheets », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 386, n° 1, p. 198-204, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.07.068.
- [317] A. Giampiccolo *et al.*, « Sol gel graphene/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the photocatalytic-assisted sensing and abatement of NO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, p. 183-194, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.032.

- [318]H. Atout *et al.*, « Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods », *Mater. Res. Bull.*, vol. 95, p. 578-587, 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.029.
- [319]M. A. Fitri *et al.*, « Fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst by direct chemical vapor deposition and its anti-fouling property », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, p. 42-48, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.053.
- [320]A. W. Morawski *et al.*, « Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visible light-active TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide photocatalysts », *Catal. Today*, vol. 280, p. 108-113, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.055.
- [321]V. R. Posa, V. Annaram, J. R. Koduru, P. Bobbala, M. V, et A. R. Somala, « Preparation of graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation », *J. Exp. Nanosci.*, vol. 11, n° 9, p. 722-736, 2016, doi: 10.1080/17458080.2016.1144937.
- [322]M. Xing, X. Li, et J. Zhang, « Synergistic effect on the visible light activity of Ti<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanorods/boron doped graphene composite », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, 2014, doi: 10.1038/srep05493.
- [323]C. Xu, J. Zhu, R. Yuan, et X. Fu, « More effective use of graphene in photocatalysis by conformal attachment of small sheets to TiO<sub>2</sub> spheres », *Carbon*, vol. 96, p. 394-402, 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.09.088.
- [324]A. Dey *et al.*, « A graphene titanium dioxide nanocomposite (GTNC): one pot green synthesis and its application in a solid rocket propellant », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 78, p. 63777-63785, 2015, doi: 10.1039/C5RA09295G.



# Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux

Ce deuxième chapitre met l'accent sur la synthèse de quatre familles principales de matériaux : Les NPs de  $\text{TiO}_2$ , les matériaux  $\text{TiO}_2$  dopés au tantale, les nanocomposites FLG/ $\text{TiO}_2$  et les photocatalyseurs platinisés. L'étude des propriétés morphologiques, structurales, surfaciques et optiques de ces échantillons a été effectuée par microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), par diffraction des rayons X (DRX), par analyse Raman, par détermination des isothermes d'adsorption-désorption (théorie BET), et par spectroscopie photo-électronique X (XPS) et spectroscopie de réflectance diffuse (DRS-UV visible) (les conditions d'analyses de ces méthodes de caractérisations sont présentées sur [l'annexe II.1, p. 204](#)). Ensuite, une étude des propriétés d'acidité de surface des matériaux (acidité de Lewis et/ou Bronsted, densité des sites acides) a été réalisée au cours d'un séjour de deux mois au sein de IRCELyon. Cette étude est basée sur deux approches : la conversion hydrothermale d'une molécule modèle de la classe des sucres, DHA (dihydroxyacétone), et l'adsorption-désorption de la Pyridine suivie par analyse FTIR.



## I. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>

### I.1 Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> synthétisées par voie sol-gel : TiO<sub>2</sub> SG

#### I.1.1 Synthèse

La synthèse des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> via la méthode sol-gel est basée sur un protocole déjà publié [1]. Le choix de cette méthode de chimie douce est principalement lié à sa simplicité, sa maîtrise, son rendement de synthèse assez élevé et son coût modéré. Le protocole est le suivant : dans un bécher de 200 mL, 20 mL d'isopropoxyde de titane (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, TIP, Sigma Aldrich, ≥ 97%) sont mélangés avec 72,42 mL d'éthanol absolu (EtOH, Carlo ERBA Reagent, ≥ 99,9%) sous agitation magnétique (350 rpm) à température ambiante pendant 30 min. Après l'obtention d'une solution translucide (T1), un mélange composé de 71,86 mL d'acide acétique (Prolabo, 99,5%) et 1 mL d'eau distillée (T2) est ajouté goutte à goutte dans (T1). Finalement, le ratio molaire TIP/Acide acétique/EtOH/Eau est 1/18,6/18,36/0,82. La solution finale est laissée sous agitation magnétique (350 rpm) pendant 1 h à température ambiante puis pendant 24 h en repos à l'abri de la lumière pour la gélification (T3). Le gel ainsi obtenu est séché à 100 °C pendant 24 h (T4), puis cristallisé à 450 °C (5°C/min) pendant 3 h sous un flux d'air de 100 mL/min (T5). **Le produit final est nommé TiO<sub>2</sub> SG (figure II.1).**

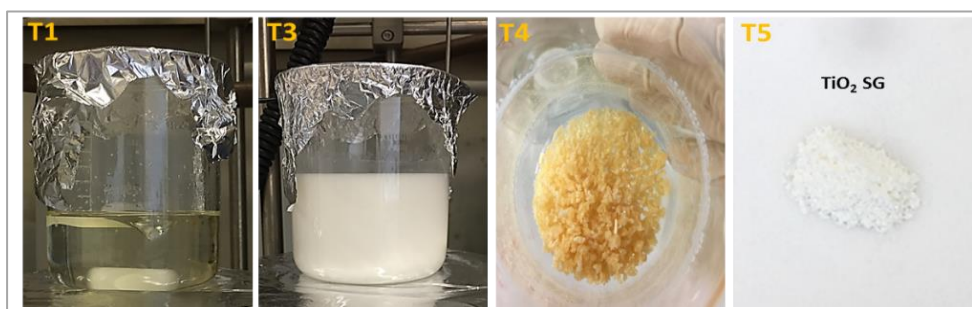


Figure II.1: Synthèse des NPs de TiO<sub>2</sub> par voie sol-gel : TiO<sub>2</sub> SG.

#### I.1.2 Caractérisation des NPs de TiO<sub>2</sub> SG

##### I.1.2.1 Caractérisations structurales

Les diffractogrammes de TiO<sub>2</sub> SG et des matériaux TiO<sub>2</sub> commerciaux de référence (Evonik UV100 et Degussa P25) sont présentés dans la **figure II.2**. Par comparaison avec P25,

où les deux phases, anatase et rutile existent en proportion d'environ 75%/25%, la calcination à 450 °C permet d'obtenir un TiO<sub>2</sub> SG cristallisé exclusivement en phase anatase (JCPDS 21-1276) avec un pic principal à 25,4° correspondant au plan de diffraction (101). La taille moyenne des cristallites d'anatase selon l'axe (101), calculée par la relation de Debye-Scherrer, pour TiO<sub>2</sub> SG UV100 et P25 est respectivement de 11 ± 1 nm, 9 ± 1 nm et 17 ± 1 nm. La phase anatase a aussi été clairement identifiée et confirmée par la spectroscopie Raman (figure II.2.(encart)). En effet, la phase anatase est caractérisée par six modes de vibration actifs représentés par les symétries 1A<sub>1g</sub>, 2B<sub>1g</sub>, 3E<sub>g</sub> [2]. Le mode de vibration le plus intense à 145 cm<sup>-1</sup> indique la formation de nanocristaux de structure anatase, mais aussi le fait qu'un ordre à grand distance est en quelque sorte formé [3].

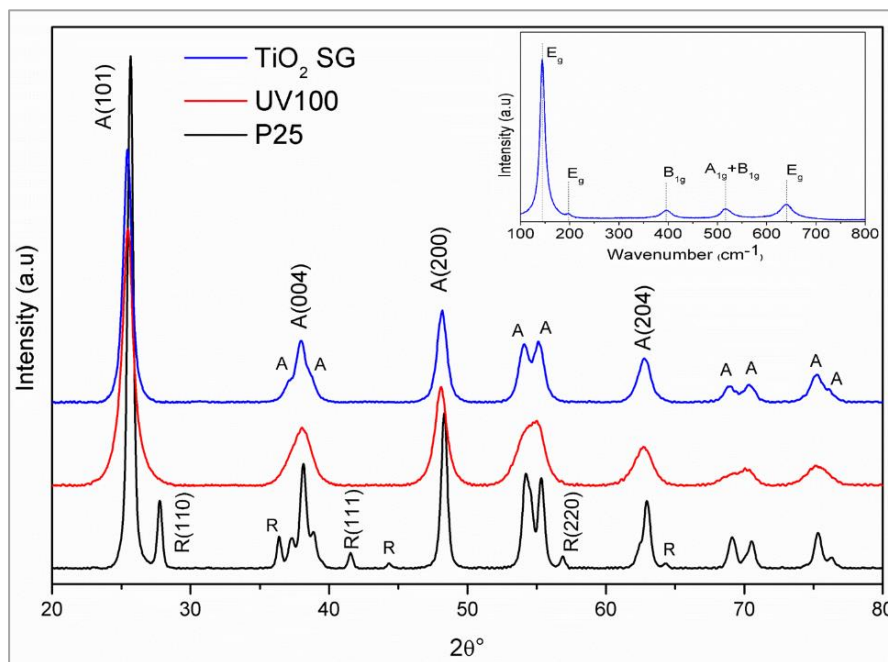


Figure II.2: Spectres de diffraction des rayons X de TiO<sub>2</sub> SG, UV100 et P25 et (encart) spectroscopie Raman de TiO<sub>2</sub> SG

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> SG calcinées à 450 °C sous air sont regroupées sur la figure II.3. Les nanoparticules présentent une morphologie plutôt sphérique avec une distance interplanaire de 0,35 nm, confirmant la présence de la phase anatase, en cohérence avec l'analyse DRX. De plus, la dispersion des NPs de TiO<sub>2</sub> SG, relativement étroite, est centrée sur une taille moyenne de 11 ± 1 nm, proche de celle déduite du pic de diffraction (101) en DRX. Les images MET peuvent aussi fournir une idée du type de porosité des matériaux [4]. Ainsi, il est clair que TiO<sub>2</sub> SG est mésoporeux (flèches sur figures II.3) confirmant les analyses BET, présentées par la suite.

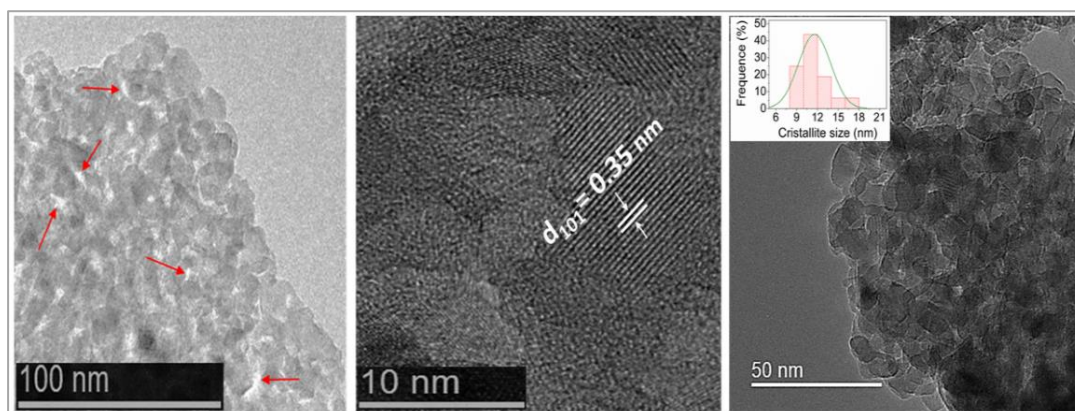


Figure II.3 : Images MET des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> SG

### I.1.2.2 Propriétés de surface

La **figure II.4** présente les courbes typiques des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et la distribution des tailles de pores (**figure II.4.(encart)**) de TiO<sub>2</sub> SG, comparées avec UV100 et P25. Selon la classification BDDT (Brunauer–Deming–Deming–Telle) [5], le TiO<sub>2</sub> SG présente une isotherme de type IV avec une hystérésis (effet de la condensation capillaire dans les pores) de type H2 dans une plage de pression relative de 0,4 à 0,7, indiquant la présence d'une structure mésoporeuse avec des pores, très probablement, en « bouteille d'encre » à ouverture resserrée et des corps de section non régulière mais plus large [6] [7]. La distribution des tailles des pores indique que le TiO<sub>2</sub> SG présente une distribution relativement étroite allant de 3 nm à 4 nm. Par comparaison avec UV100 et P25, ces derniers présentent le même type d'isothermes de type IV que le TiO<sub>2</sub> SG, cependant, leurs isothermes montrent une hystérésis de type H3, caractéristiques de capillaires ouverts formés par des lames parallèles [6][7], et une augmentation d'adsorption proche de  $p/p_0=1$  impliquant la présence d'une large distribution allant des mesopores (2-50 nm) aux macropores (> 50 nm) [8]. La surface spécifique BET des NPs de TiO<sub>2</sub> SG est estimée à  $103 \pm 5$  m<sup>2</sup>/g, ce qui est trois fois plus (moins) important que P25 (UV100), et qui confirme aussi la variation de la taille de cristallites de ces échantillons, observée par DRX. Certes, la surface spécifique est un paramètre très important en photocatalyse mais ce n'est pas le seul paramètre qui détermine l'efficacité finale d'un matériau donné.

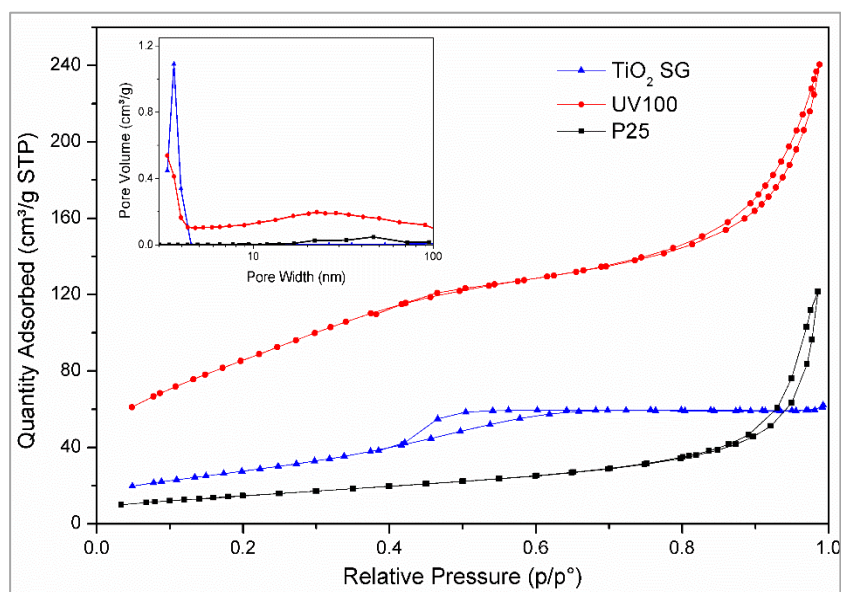


Figure II.4: Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> pour TiO<sub>2</sub> SG, UV100 et P25.  
(Encart) distribution des pores respectifs.

La **figure II.5** présente l'analyse XPS de TiO<sub>2</sub> SG, calibré par rapport au C1s de contamination à 284,8 eV. Les pics photo-électroniques de Ti, O sont clairement identifiés sur le spectre général de TiO<sub>2</sub> SG (**figure II.5.(a)**). Les spectres à haute résolution de Ti, O sont présentés sur les **figures II.5 (b-c)**, respectivement. La forme de Ti2p exclut la présence de traces de Ti<sup>2+</sup> et Ti<sup>0</sup> [9]. De plus, la déconvolution du pic de Ti2p permet d'identifier deux contributions à 458,4 eV et 464,1 eV correspondent, respectivement, aux niveaux d'énergies de cœur Ti2p<sub>3/2</sub> et Ti2p<sub>1/2</sub> des cations Ti<sup>4+</sup> et non pas de Ti<sup>3+</sup> (aucun pic n'a été identifié dans la région 455-457 eV [10]). De plus, l'énergie de couplage spin-orbite de 5,7 eV entre Ti2p<sub>3/2</sub> et Ti2p<sub>1/2</sub> indique une forte liaison entre les atomes de Ti et O dans TiO<sub>2</sub> SG [11]. Pareillement, la déconvolution de O1s montre deux contributions à 529,6 eV et 531,4 eV. Le premier pic correspond au niveau de cœur O1s des anions O<sup>2-</sup> dans TiO<sub>2</sub> SG et est associé à la liaison chimique Ti-O [12]. Le second pic correspond aux groupements hydroxyles de surface (Ti-OH). De plus, la différence d'énergie de liaison entre Ti2p<sub>3/2</sub> et O1s de 71,2 eV, proche de 71,5 eV, peut être attribuée à TiO<sub>2</sub> et, elle est assez faible par rapport aux différences de 73,4 eV et 75 eV qui pourraient être associées à Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO, respectivement [11]. Ainsi, le TiO<sub>2</sub> SG est stoechiométrique en surface sans la présence d'aucun autre sous-oxyde (TiO<sub>x</sub>) détectable. Ce résultat est confirmé par l'analyse chimique élémentaire (ICP-AES) où le Ti représente 52 ± 1 % en masse dans le TiO<sub>2</sub> SG et appuie ainsi les diffractogrammes des rayons X.

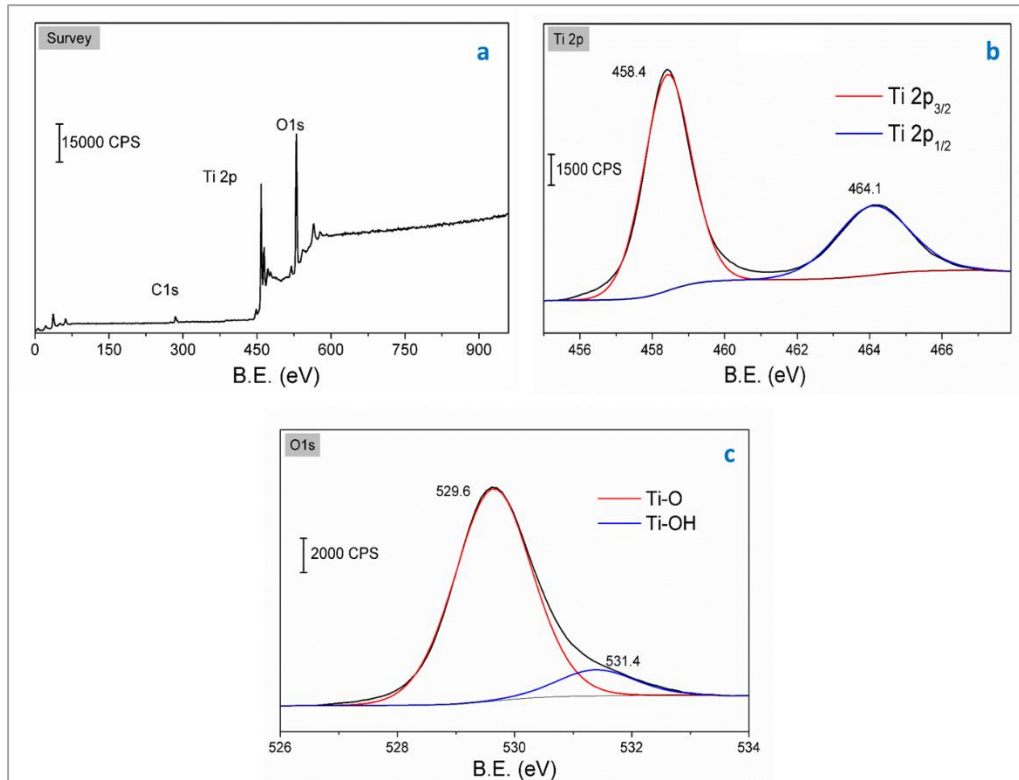


Figure II.5 : Spectres XPS de TiO<sub>2</sub> SG, (a) spectre général, (b) Ti2p, (c) O1s et (d) C1s.

### I.1.2.3 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des échantillons TiO<sub>2</sub> SG, comparés à UV100 et P25 sont présentés dans la [figure II.6.\(a\)](#). Le TiO<sub>2</sub> SG présente une absorption similaire à celle de UV100 et P25 à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans le domaine UV principalement, ce qui explique la couleur blanche (pâle pour TiO<sub>2</sub> SG) des échantillons. Cette absorption correspond à l'excitation des électrons de la bande de valence (orbitales 2p de O<sup>2-</sup>) vers les états non occupés de la bande de conduction (orbitales 3d de Ti<sup>4+</sup>) de TiO<sub>2</sub>. Cette limite d'absorption dans le domaine des UV est connue pour le TiO<sub>2</sub> stœchiométrique et confirmée par le calcul de la bande interdite ( $E_g$ ) à partir de la fonction de Kubelka-Munk de ces échantillons ([figure II.6.\(a\).\(encart\)](#)). Ainsi, l'énergie de la bande interdite de TiO<sub>2</sub> SG, UV100 et P25 est de 3,00 eV, 3,30 eV et 3,25 eV, respectivement. Néanmoins, l'absorbance observée dans le domaine du début du visible pour le TiO<sub>2</sub> SG, la plus faible énergie de bande interdite comparée à UV100 et P25, ainsi que la couleur pâle de l'échantillon peuvent être expliquées, principalement, par la présence de lacunes d'oxygène au sein de la structure de TiO<sub>2</sub> [13] et/ou par l'adsorption de résidus organiques présents et/ou restants à la surface de TiO<sub>2</sub>. Ces observations sont probablement dues à la température « modérée » du traitement thermique de



450°C. L'hypothèse de la présence de lacunes d'oxygène est confirmée par analyse UPS, montrant l'existence d'une densité d'états proche du niveau de Fermi ( $E_F$ ) (figure II.6.(b)).

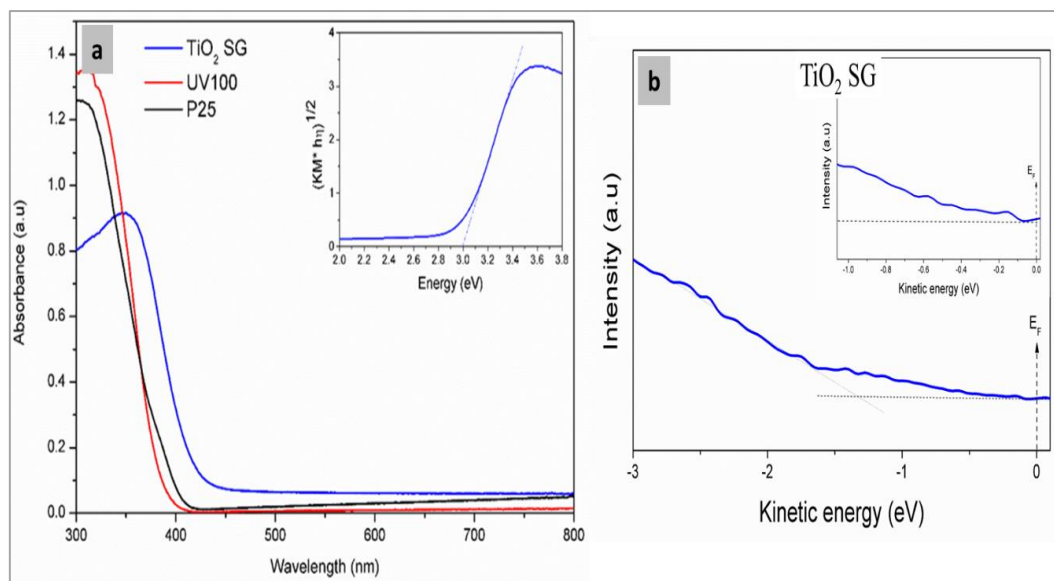


Figure II.6: (a) Spectre d'absorption UV-Vis des NPs de TiO<sub>2</sub> SG, UV100 et P25. (Encart) exemple de calcul de l'énergie de la bande interdite de TiO<sub>2</sub> SG à partir de la fonction Kubelka-Munk. (b) Spectres UPS de TiO<sub>2</sub> SG. (Encart) Densité d'états proche du niveau de Fermi ( $E_F$ )

## I.2 Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dopé au tantale par voie sol-gel

### I.2.1 Synthèse

Le dopage cationique avec le tantale a pour but d'améliorer les propriétés de TiO<sub>2</sub> SG en substituant des cations Ti<sup>4+</sup> par des cations Ta<sup>5+</sup>, insérant des niveaux intermédiaires dans la bande interdite, ce qui peut conduire à une augmentation d'absorption des photons du visible. Néanmoins, une teneur optimale en dopant est nécessaire pour éviter les effets néfastes d'introduction de centres de recombinaisons de charges. La synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé Ta, avec différents taux de dopage, est basée sur le procédé sol-gel décrit précédemment (ratio molaire TIP/Acide acétique/EtOH/Eau est 1/18,6/18,36/0,82, Chapitre II, paragraphe I.1.1) en introduisant le chlorure de tantale (TaCl<sub>5</sub>, Sigma-Aldrich, 99,8%) comme précurseur lors de la synthèse sol-gel. Ainsi, en variant la masse de TaCl<sub>5</sub> (X g), cinq échantillons ont été préparés avec un rapport massique théorique Ta/TiO<sub>2</sub> de : 0,5%, 1%, 4%, 8% et 15% (figure II.7). Les échantillons préparés seront notés TiO<sub>2</sub>:Ta (x%), où x est la valeur massique théorique en Ta.



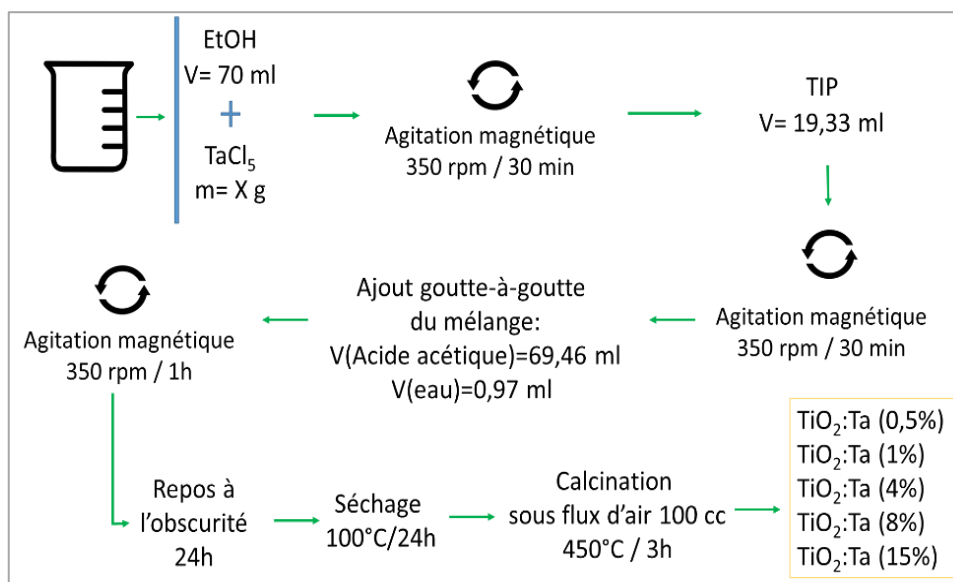


Figure II.7: Schéma de synthèse par voie sol-gel du  $\text{TiO}_2$  dopé au tantale ( $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ )

## I.2.2 Caractérisation des NPs de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$

L'analyse chimique élémentaire (ICP-AES) permet de quantifier la teneur moyenne des éléments chimiques réellement présents dans le volume des nanoparticules. Le **tableau II.1** présente les différentes valeurs du Ta (% massique) dans les échantillons  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  après l'étape de calcination. Les valeurs de Ta mesurées sont proches des valeurs ciblées théoriquement, indiquant ainsi que cette méthode de dopage par voie sol-gel est efficace pour contrôler la quantité de dopant au sein de la matrice de  $\text{TiO}_2$  en toute simplicité et à faible coût.

Tableau II.1: Concentration du Ta dans les nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ , par analyse ICP-AES.

Ta/ $\text{TiO}_2$ (wt %)	$\text{TiO}_2:\text{Ta}(0,5\%)$	$\text{TiO}_2:\text{Ta}(1\%)$	$\text{TiO}_2:\text{Ta}(4\%)$	$\text{TiO}_2:\text{Ta}(8\%)$	$\text{TiO}_2:\text{Ta}(15\%)$
Théorique (wt %)	0,50	1,00	4,00	8,00	15,00
ICP-AES (wt %)	$0,53 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,10$	$6,60 \pm 0,20$	$12,50 \pm 0,40$

### I.2.2.1 Caractérisations structurales

La **figure II.8** présente les différents spectres de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  dopé au tantale et non dopé. Tous les catalyseurs sont cristallisés en phase anatase (JCPDS 21-1276) avec un pic principal autour de  $25,4^\circ$  correspondant au plan de diffraction (101). Aucune autre phase d'oxyde de tantale n'a été détectée sur les diffractogrammes. Est-ce lié à la température de calcination modérée de  $450^\circ\text{C}$  ? Pour répondre à cette question, l'échantillon le plus chargé en dopant,  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  (15%), est calciné à  $800^\circ\text{C}$  sous un flux d'air, pour cristalliser d'éventuelles

phases amorphes d'oxydes de tantale, et analysé par DRX (figure II.8). Aucune phase d'oxyde de tantale n'a été observée, sachant qu'en théorie la cristallisation de l'oxyde de tantale  $Ti_2O_5$  est perceptible à partir de 700 –750 °C [14]. De plus, cet échantillon présente toujours exclusivement la phase anatase, même si à 800 °C le rutile devrait être présent [15]. Ces résultats suggèrent fortement un dopage de type substitutionnel du tantale dans la maille de  $TiO_2$  retardant ainsi la transition de phase anatase-rutile, comme déjà reporté dans la littérature [16] [17]. En effet, la transition anatase-rutile comprend non seulement une simple réorientation des ions et de la géométrie, mais consiste aussi à briser et à former des liaisons Ti-O [18] [19]. Ainsi, l'effet de retard de cette transition de phase peut être attribué à la substitution des sites  $Ti^{4+}$  par  $Ta^{5+}$ , créant ainsi des liaisons Ta-O plus fortes et par la suite plus résistantes vis-à-vis de la température de transition anatase-rutile.

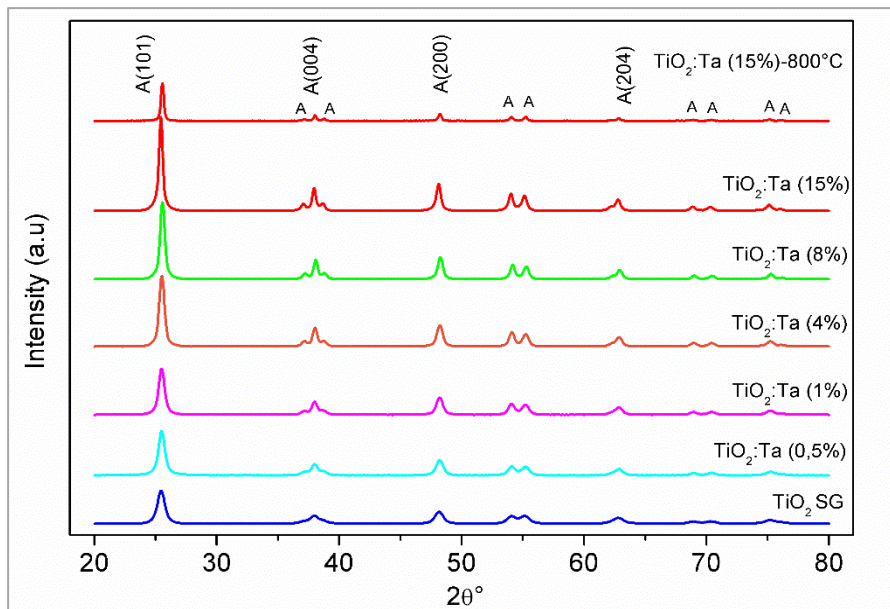


Figure II.8: Diffractogrammes des nanocomposites  $TiO_2$  dopé au tantale ( $TiO_2:Ta$ ).

Le tableau II.2 résume les différentes caractéristiques structurales des échantillons dopés au tantale et non dopé. En augmentant la teneur de dopage au tantale, on note une amélioration de la cristallinité des échantillons, déduite de la diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction. Ceux-ci deviennent de plus en plus fins et aigus sur les diffractogrammes. Par conséquent, la taille des cristallites augmente en passant de 11 nm ( $TiO_2$  SG) à 22 nm ( $TiO_2:Ta$  (15%)). Un léger décalage des pics vers des angles de diffraction plus grands est observé jusqu'à 8% Ta, indiquant une distorsion du réseau dans la structure cristalline de l'anatase, comme confirmée par la variation des paramètres de maille, a et c, sur la figure II.9.(a). Ces résultats peuvent être expliqués par la différence (même légère) des rayons cationiques de  $Ti^{4+}$  (0,605 Å) et  $Ta^{5+}$  (0,640 Å) et par les contraintes internes dans la structure cristalline qui en découle.

Tableau II.2: Paramètres structuraux et texturaux déduits des diffractogrammes DRX et des isothermes BET des nanocomposites TiO<sub>2</sub> dopés au Ta (TiO<sub>2</sub>:Ta).

	2θ ° (101)	FWHM° (101)	a (Å)	c (Å)	c/a	D <sub>101</sub> (nm)	Contrainte ε x 10 <sup>-3</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> SG	25,45	0,721	3,776	9,267	2,454	11 ± 1	3,07	103 ± 5	0,08
TiO <sub>2</sub> : Ta (0,5%)	25,49	0,623	3,774	9,179	2,432	13 ± 1	2,65	92 ± 5	0,14
TiO <sub>2</sub> : Ta (1%)	25,49	0,579	3,774	9,179	2,432	14 ± 1	2,46	95 ± 5	0,17
TiO <sub>2</sub> : Ta (4%)	25,51	0,523	3,771	9,230	2,448	16 ± 1	2,23	77 ± 5	0,27
TiO <sub>2</sub> : Ta (8%)	25,56	0,460	3,767	9,163	2,432	18 ± 1	1,96	73 ± 5	0,25
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	25,43	0,365	3,776	9,266	2,454	22 ± 1	1,55	100 ± 5	0,20

Il est à noter que, pour un système cristallin tétragonal, les paramètres de maille, a et c, sont déduits de la formule ci-dessous [20] en se basant sur les plans (hkl) de (101) et (200) :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}l\right)^2}}$$

Les micro-contraintes (ε) causées par le dopage ont été estimées à partir de la formule suivante [21]:

$$\varepsilon = \frac{\text{FWHM}^\circ \times \cos \theta}{4}$$

La taille des cristallites et les micro-contraintes varient inversement avec le même rapport (figure II.9.(b)). Cette remarque permet de suggérer que le dopage au tantale augmente la taille des cristallites en diminuant les imperfections du réseau et par la suite, favorisent une amélioration de la qualité cristalline de l'anatase, comme confirmée par les diffractogrammes DRX.

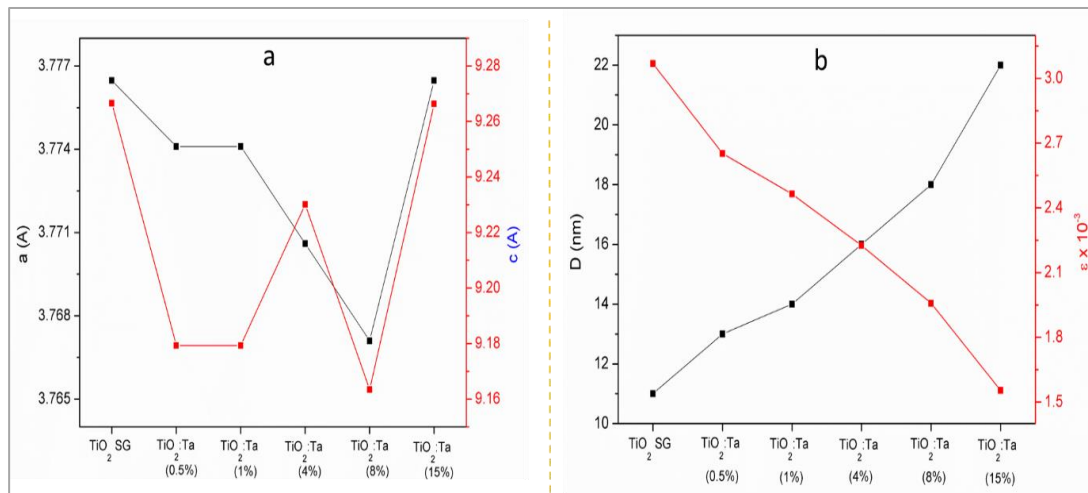


Figure II.9: (a) Paramètres de maille a et c, et (b) taille des cristallites et micro-contraintes des nanocomposites de TiO<sub>2</sub>:Ta.

### I.2.2.2 Propriétés de surface

La **figure II.10** présente les isothermes adsorption-désorption de  $N_2$  et la distribution des tailles de pores (**figure II.10.(encart)**) des échantillons  $TiO_2$  dopé au tantale. Tous les échantillons présentent une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H2 dans une plage de pression relative variable entre 0,4 et 1, indiquant la présence d'une structure mésoporeuse. La distribution des pores de tous les échantillons est monomodale, avec une variation claire de la taille des pores en fonction du dopage au Ta. Le plateau d'adsorption, lié au remplissage des pores (saturation), augmente avec le dopage au tantale jusqu'à Ta (4%) puis diminue. La quantité de  $N_2$  adsorbée passe d'environ  $60 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $TiO_2$  SG) à  $160 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $TiO_2:\text{Ta}$  (4%)) puis, elle diminue à  $120 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $TiO_2:\text{Ta}$  (15%)). De même, la courbe de désorption est décalée vers la droite jusqu'à 4%Ta, puis vers la gauche au-delà de 8% Ta. Cette remarque est en bonne adéquation avec le volume poreux total des échantillons qui suit la même tendance (**tableau II.2**). De plus, la surface spécifique diminue avec le dopage au tantale jusqu'à 8% puis, elle augmente à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  pour 15% Ta. Cette variation remarquable des résultats BET en fonction du dopage au tantale peut être expliquée par le mécanisme suivant : en dessous de 8% Ta, au fur et à mesure que le dopage augmente, les pores deviennent de plus en plus larges et plus volumineux par la suite. Au-delà de 8 %, c'est le phénomène inverse qui intervient. En revanche, on peut noter que la taille moyenne des cristallites ne cesse d'augmenter avec la teneur en Ta. Cet effet de la variation du volume poreux est aussi accentué par la variation de la tailles des nanoparticules.

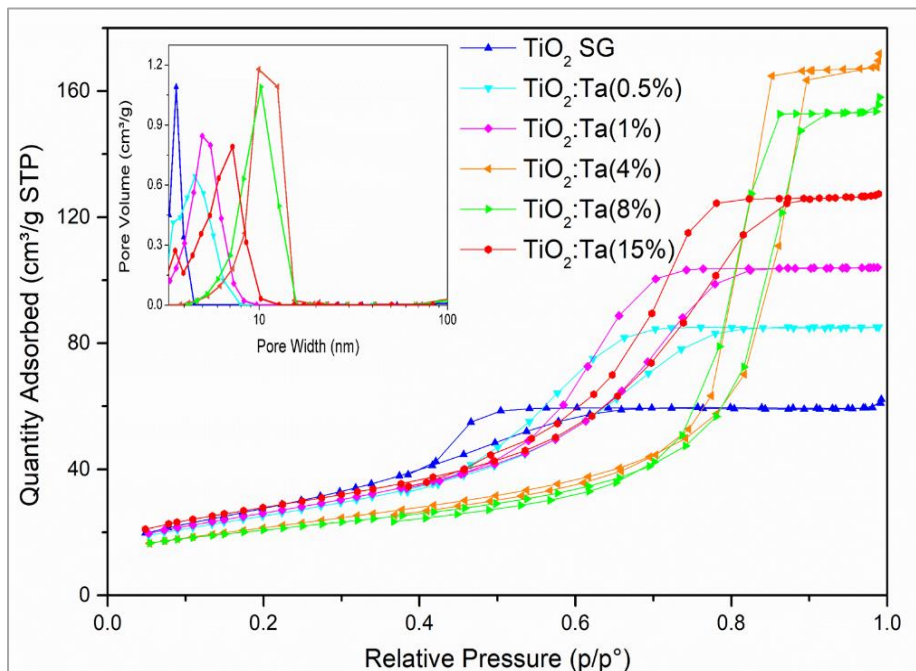


Figure II.10: Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  par  $TiO_2$  dopé ou non dopé au Ta.

(Encart) distribution respective des pores.

Néanmoins, l'augmentation de la surface spécifique, au-delà d'une teneur en Ta de 8%, accompagnée d'une diminution continue du volume poreux n'est pas habituelle. Il faut cependant noter que la méthode utilisée pour ces mesures ne permet pas d'avoir accès à la microporosité des échantillons.

Pour confirmer le dopage au tantale, l'analyse XPS a été réalisée pour étudier les changements chimiques de surface induits. Tous les résultats ont été préalablement calibrés par rapport au C 1s à 284,8 eV. La **figure II.11.(a)** présente les spectres généraux des échantillons TiO<sub>2</sub> dopés ou non au tantale. En plus des pics de Ti, O, C composant les spectres de TiO<sub>2</sub> SG, les spectres des échantillons dopés montrent clairement la présence de nouveaux pics attribués au Ta. Les spectres XPS à haute résolution du Ti des échantillons de TiO<sub>2</sub> dopés et non au tantale sont présentés sur la **figure II.11.(b)**. L'analyse montre les deux composantes caractéristiques, Ti 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>1/2</sub>, de l'état d'oxydation Ti<sup>4+</sup> à des énergies de liaison de 458,4 eV et 464,1 eV, respectivement pour le TiO<sub>2</sub> SG. Ces énergies varient plus ou moins pour les échantillons dopés. Le même constat est fait sur les spectres de O 1s (**figure II.11.(c)**). La **figure II.11.(d)** montre les caractéristiques des pics Ta 4f des échantillons dopés au tantale.

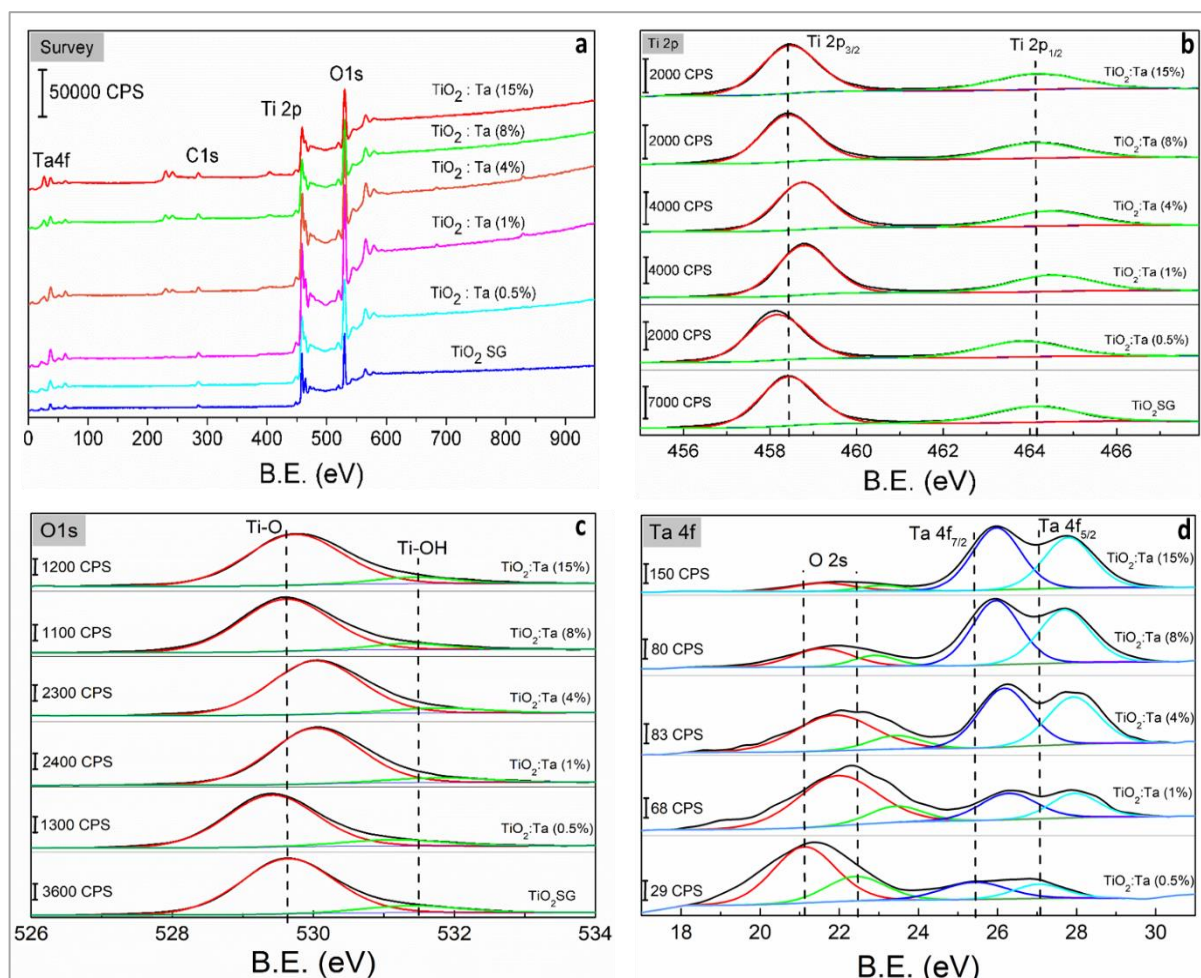


Figure II.11 : Analyses XPS de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta, (a) spectres généraux (b) Ti2p (c) O1s et (d) Ta 4f



Les spectres ont été décomposés en quatre pics, avec des contributions attribuées à Ta<sup>5+</sup> à 27-27,8 eV (4f<sub>5/2</sub>) et 25,5-26 eV (4f<sub>7/2</sub>), proches des valeurs de la littérature [22], et deux autres contributions liées à O 2s entre 19-24 eV [23]. Dans certains échantillons, un léger décalage des énergies de liaison a été constaté, il est très probablement lié au changement d'environnement chimique dans la matrice de TiO<sub>2</sub> dû au dopage au tantale.

Pour les contributions Ta<sup>5+</sup> (4f<sub>5/2</sub>, 4f<sub>7/2</sub>), elles augmentent normalement avec le taux de dopage au tantale, accompagné d'une augmentation du rapport Ta/Ti (tableau II.3). Cette tendance, en plus de l'absence d'une phase oxyde de tantale (DRX, figure II.8) confirme l'hypothèse d'un dopage par substitution du Ti<sup>4+</sup> par Ta<sup>5+</sup>.

Tableau II.3: Concentration atomique surfacique de Ti, O, et Ta de TiO<sub>2</sub> SG et des nanocomposites TiO<sub>2</sub>:Ta, par XPS

	TiO <sub>2</sub> SG	TiO <sub>2</sub> :Ta(0,5%)	TiO <sub>2</sub> :Ta(1%)	TiO <sub>2</sub> :Ta(4%)	TiO <sub>2</sub> :Ta(8%)	TiO <sub>2</sub> :Ta(15%)
O 1s (at%)	70,4	69,2	68,6	69,0	69,5	69,6
Ti 2p (at%)	29,6	30,0	30,2	29,3	27,5	25,5
Ta 4f (at%)	-	0,8	1,2	1,7	3,0	4,9
Ta/Ti (at%)	-	2,5	4,0	6,0	11,0	20,0
Ta/TiO <sub>2</sub> (wt%)	-	2,0	2,5	3,5	6,5	12,0

Il est à noter qu'à l'exception des deux teneurs en Ta les plus faibles (0,5% et 1%), les rapports atomiques de surface déterminés par XPS correspondent bien aux rapports massiques des échantillons, ce qui suggère, au-delà d'une teneur de 4% en Ta, une répartition homogène du Ta dans la globalité des échantillons.

### I.2.2.3 Propriétés optiques

Les spectres d'absorption de TiO<sub>2</sub> dopé ou non au tantale, ainsi que leur énergie de bande interdite respective, sont présentés sur la figure II.12. Il a été reporté qu'un dopage au tantale conduit à une diminution de l'énergie de la bande interdite de TiO<sub>2</sub> (décalage vers le rouge : *red shift*) [24] [25]. Cependant, dans cette étude, le dopage au Ta entre 4% et 8% augmente l'énergie de la bande interdite (décalage vers le bleu : *blue shift*). Cet effet est en général expliqué par la faible taille des cristallites, inférieures à 10 nm (*size-quantization effect*) [26]. Cependant, nos échantillons ont une taille de cristallites supérieure à 11 nm, qui a même tendance à augmenter avec le dopage, ce qui peut écarter cette hypothèse. L'élargissement de

l'énergie de la bande interdite peut s'expliquer par l'effet Burstein-Moss [27], dans lequel les états les plus bas de la bande de conduction sont bloqués, et les transitions ne peuvent avoir lieu qu'à des niveaux d'énergie plus élevés dans la bande conductrice, dues à l'augmentation de la densité électronique liée au tantale. I. Ben Jemaa et al. ont également observé le même phénomène avec le  $\text{TiO}_2$  dopé au Nb [28].

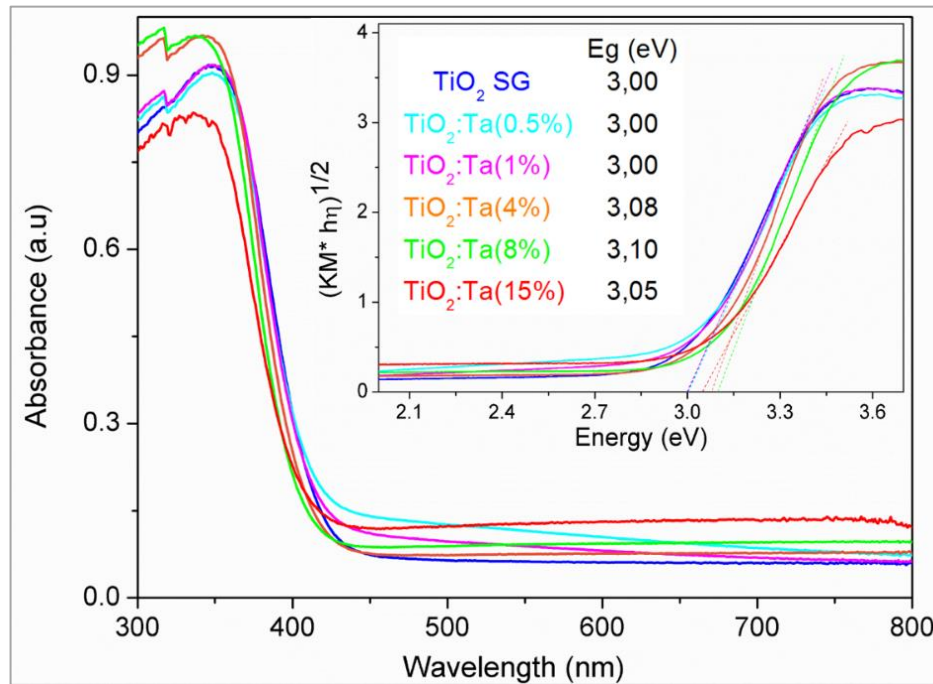


Figure II.12: Spectres d'absorption UV-Vis de  $\text{TiO}_2$  SG et des nanocomposites  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ .  
(Encart) Energie de la bande interdite des échantillons à partir de la fonction Kubelka-Munk

## II. Dépôt de NPs de Pt par imprégnation en voie humide

Notre objectif dans ce travail est de développer des photocatalyseurs efficaces sans recours à des dépôts de co-catalyseurs métalliques nobles. Cependant, une étude systémique avec certains photocatalyseurs Métal/ $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  a également été entreprise afin de comparer l'efficacité de ces matériaux modifiés par rapport aux résultats de la littérature. Cette approche devrait permettre d'améliorer leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis du photo-reformage du méthanol, mais aussi pour la transformation de la biomasse sous gaz inerte (**Chapitre III-partie II**).

### II.1 Mode opératoire

Le dépôt de nanoparticules de platine (Pt) est basé sur une méthode optimisée au sein du laboratoire, nommée : ImpRed. Elle est composée d'une étape d'imprégnation où le substrat

pulvérulent ( $\text{TiO}_2$  dopé ou non) est mélangé avec le précurseur métallique en solution, suivie d'une étape de réduction et de lavage. Pour un ratio théorique de 1% massique de Pt par rapport au  $\text{TiO}_2$ , le mode opératoire est le suivant : dans un ballon de 250 mL, on prépare un mélange de 100 mL d'eau distillée, 210  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (0,30 M) et 1g de  $\text{TiO}_2$ , pour viser des concentrations finales de  $5 \times 10^{-4}$  M pour le Pt et de 10 g/L pour  $\text{TiO}_2$ . Le tout est mélangé sous agitation magnétique pendant 45 min (700 rpm) à température ambiante. Ensuite, 2,54 mL d'une solution fraîchement préparée de réducteur chimique  $\text{NaBH}_4$  (0,1 M) sont introduits avec un ratio molaire  $\text{NaBH}_4/\text{Pt}$  de 5. Une coloration grise apparaît, témoin d'une réduction quasi-immédiate. Le tout est laissé sous agitation magnétique pendant 1 h (500 rpm) à température ambiante. Après cette étape de réduction, le mélange est filtré puis lavé avec 1 litre d'eau distillée. Un filtrat clair et transparent est obtenu, signe visuel d'un bon rendement de dépôt de Pt sur le substrat. Après un séchage dans l'étuve pendant 24h à 100 °C, une poudre grise est récupérée (figure II.13). Les échantillons ainsi préparés sont nommés X-Pt (X est le nom de l'échantillon référence sans platine).

Au total, sept échantillons ont été préparés, à savoir :  $\text{TiO}_2$  SG-Pt,  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  (0,5% -15%)-Pt et 1% FLG/ $\text{TiO}_2$ -Pt (présentés dans le paragraphe V de ce chapitre II)



Figure II.13: Evolution visuelle de la couleur d'un échantillon de  $\text{TiO}_2$  SG avant et après dépôt de 1% massique de NPs de Pt.

## II.2 Caractérisation des NPs de $\text{TiO}_2$ SG-Pt et $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ -Pt

Les différents échantillons préparés sont analysés par ICP-AES, afin de calculer le rendement de dépôt du platine. Les résultats sont présentés dans le tableau II.4.

Les rendements de dépôt de platine sur les échantillons synthétisés sont élevés et très proches avec un rendement moyen de  $93 \pm 4\%$ . Ce résultat implique que cette méthode d'imprégnation pour déposer les NPs de Pt, en plus de sa rapidité et simplicité, est très efficace.



Dans tout ce qui suit, la nomination des échantillons de Pt proposée précédemment se réfère à la valeur nominale de 1% massique de Pt.

Tableau II.4 : Analyses ICP-AES du Pt, Ti et Ta pour les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et pour la série de TiO<sub>2</sub>:Ta-Pt.

Echantillon	Rendement de dépôt (%)	Ti (wt %)	Ta (wt %)	D <sub>101</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Energie de la bande interdite (eV)
TiO <sub>2</sub> SG - Pt	92 ± 2	69 ± 2	-	12 ± 1	116 ± 5	0,15	3,00
TiO <sub>2</sub> :Ta (0,5%)-Pt	92 ± 5	67 ± 3	0,60 ± 0,04	13 ± 1	76 ± 5	0,12	3,00
TiO <sub>2</sub> :Ta (1%)-Pt	94 ± 6	60 ± 3	1,06 ± 0,06	14 ± 1	89 ± 5	0,17	2,96
TiO <sub>2</sub> :Ta (4%)-Pt	87 ± 3	60 ± 2	3,80 ± 0,10	15 ± 1	71 ± 5	0,26	2,95
TiO <sub>2</sub> :Ta (8%)-Pt	93 ± 3	59 ± 2	7,40 ± 0,20	18 ± 1	85 ± 5	0,22	3,02
TiO <sub>2</sub> :Ta (15%)-Pt	100 ± 2	58 ± 2	14,10 ± 0,40	23 ± 1	67 ± 5	0,15	3,06

### II.2.1 Caractérisations structurales et morphologiques

La **figure II.14**, représente les images de microscopie électronique en transmission (MET) de TiO<sub>2</sub> SG-Pt et TiO<sub>2</sub>:Ta (1-8%)-Pt. Sur ces images, on peut facilement remarquer le dépôt des NPs de Pt (en apparaissant plus sombre) sur la surface des supports. Les NPs de Pt sont généralement bien dispersées sur l'ensemble du support, avec l'apparition néanmoins de certains agrégats. La taille moyenne des NPs de Pt est de 5 nm pour TiO<sub>2</sub> SG-Pt, légèrement supérieure par rapport aux échantillons avec 1 et 8% de Ta (4 ± 1nm) (statistiques réalisées sur 15-20 NPs de Pt).

La **figure II.15** présente les diffractogrammes des échantillons de TiO<sub>2</sub> platinisés. Tous les spectres DRX des composites présentent des pics de diffraction attribués à la structure anatase de TiO<sub>2</sub> avec un pic principal autour de 25,4° correspondant au plan de diffraction (101). Par comparaison avec les spectres de diffraction des matériaux TiO<sub>2</sub>:Ta non platinisés, le dépôt des NPs de Pt ne modifie pas la structure cristalline des supports de TiO<sub>2</sub>. Ce résultat est attendu, car le dépôt de Pt a eu lieu à la surface des supports, à basse température (un seul traitement

thermique à 100°C pour l'étape de séchage), ce qui n'a pas influencé la structure cristalline de TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub>:Ta.

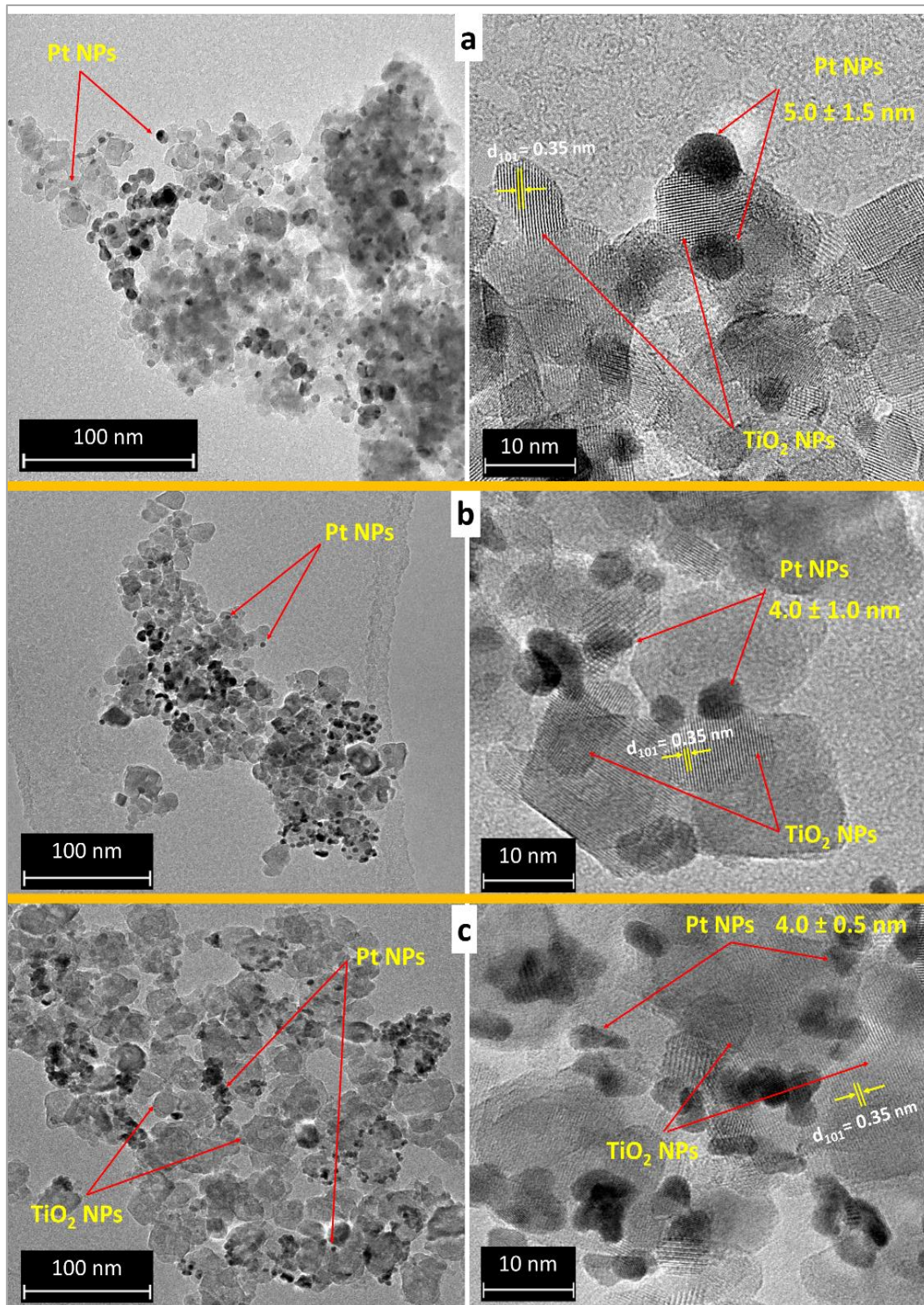


Figure II.14 : Images MET de (a) TiO<sub>2</sub> SG-Pt (b) TiO<sub>2</sub>:Ta 1%-Pt et (c) TiO<sub>2</sub>:Ta (8%)-Pt.

De plus, aucun pic de diffraction attribué au Pt n'a été observé, et la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> n'a quasiment pas changé avec le dépôt du platine (tableau II.4). La faible teneur en platine (< 1%) est aussi responsable de l'absence des pics de diffraction du Pt. Un changement

de la couleur des échantillons, en passant du blanc-pale au gris, est observée, confirmant le dépôt des NPs de Pt en surface.

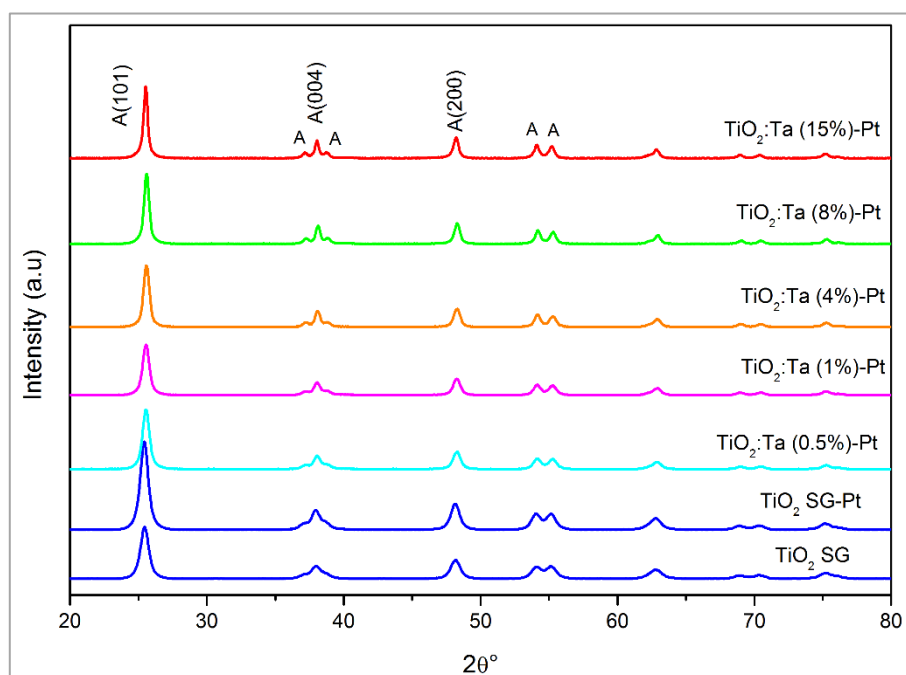


Figure II.15 : Diffractogrammes de TiO<sub>2</sub> SG-Pt, TiO<sub>2</sub> : Ta-Pt, comparé à TiO<sub>2</sub> SG.

## II.2.2 Propriétés de surface

La variation de la surface spécifique et la distribution des pores par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> pour les échantillons platinés sont présentés sur la [figure II.16](#) et dans le [tableau II.4](#). Tous les échantillons platinés présentent le même type d'isotherme que les échantillons non platinés ([chapitre II, paragraphe I.2.2.2](#)). Il s'agit d'une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H2 dans une plage de pression relative variable entre 0,4 et 1. Cependant, la surface spécifique et le volume microporeux des échantillons platinisés ont généralement diminué par rapport à leurs supports respectifs, en faveur d'une augmentation du volume mésoporeux. Ceci peut être expliqué par un blocage partiel des plus petits pores après le dépôt des NPs de Pt.

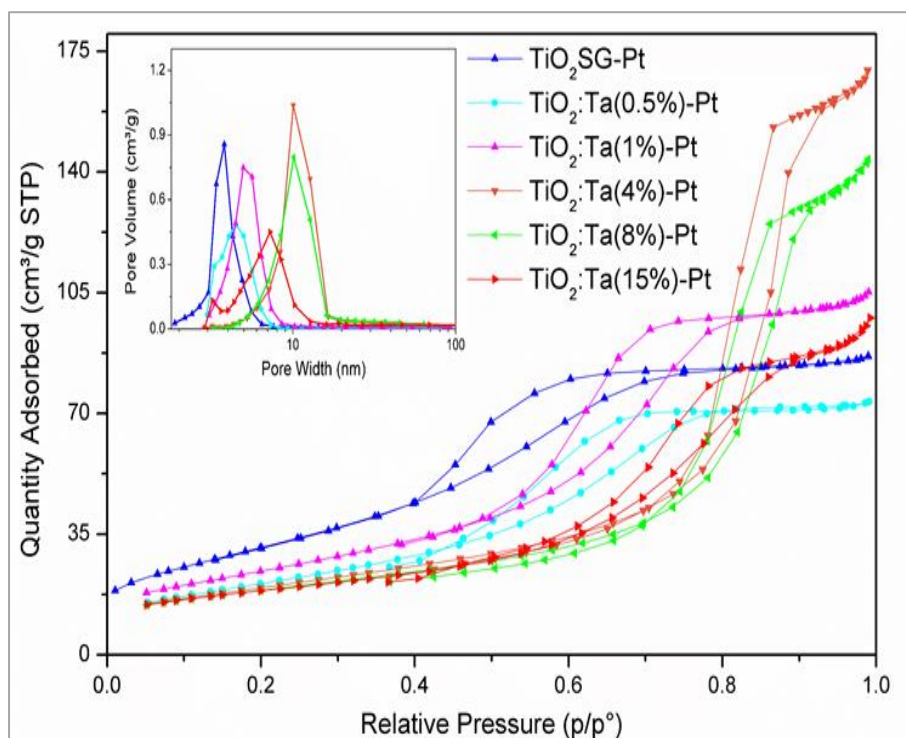


Figure II.16 : Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  pour les échantillons platinisés de  $TiO_2$  dopé ou non dopé au Ta. (Encart) distribution des pores respectives.

Les analyses XPS des matériaux platinisés sont présentées sur la [figure II.17](#). A partir des spectres à haute résolution de  $Ti2p$ ,  $O1s$  et  $Ta4f$  ([figure II.17.\(a-c\)](#)), nous observons que tous les échantillons platinisés présentent les mêmes pics caractéristiques que pour  $TiO_2$  SG et  $TiO_2:Ta$ . Cependant, pour certains échantillons platinisés, un décalage vers les hautes énergies de liaison a été remarqué, dû très probablement à une interaction entre les NPs de Pt et le  $TiO_2$  ou à des effets de charges de surface. La [figure II.17. \(d\)](#) présente les spectres XPS du  $Pt4f$  de tous les échantillons platinisés. Dans tous les spectres, deux doublets de pics ont été observés. Le premier doublet correspond aux nanoparticules de platine à l'état métallique  $Pt^{0}_{7/2}$  et  $Pt^{0}_{5/2}$ , à environ 70,3 eV et 73,5 eV respectivement, proche des valeurs de la littérature [29]. Le second doublet correspond à l'état d'oxydation  $Pt^{2+}$ , relatif à  $PtO$  ou  $Pt(OH)_2$  [30]. Ce résultat suggère que, même si la majorité des NPs de Pt déposées se trouvent à l'état métallique, une autre partie des NPs de Pt peut être oxydée superficiellement, dû très souvent à la forte interaction entre les groupements hydroxyles de surface des matériaux supports et les NPs de Pt.



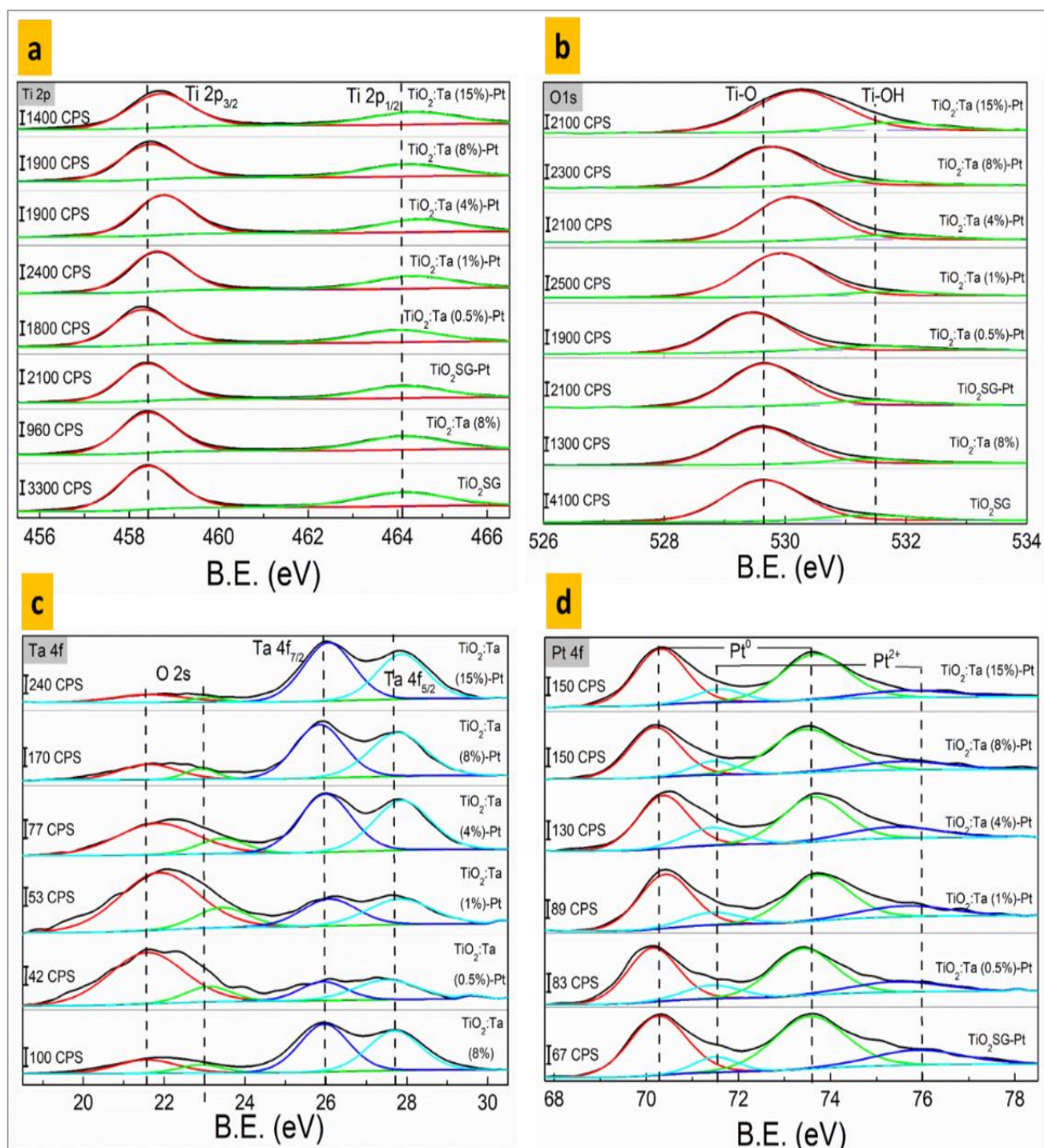


Figure II.17 : Analyses XPS des échantillons platinisés comparés à TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub> :Ta (8%) (a) Ti2p, (b) O1s, (c) Ta4f, (d) Pt4f

### II.2.3 Propriétés optiques

La figure II.18 présente les spectres d'absorption UV-Vis pour tous les échantillons platinisés. Tous les spectres montrent une absorption principale  $< 400$  nm, liée à l'absorption intrinsèque de TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub> dopé au tantale. De plus, et contrairement aux échantillons non platinisés, ces spectres présentent une absorption étendue vers le domaine du visible (400-800 nm) confirmée, par la couleur grise des échantillons. Cette absorption dans le visible est une

propriété optique des matériaux à la surface desquels des NPs de Pt sont déposées [31]. La soustraction des spectres d'absorption des échantillons platinisés de ceux de leurs supports, permet de distinguer clairement la part correspondant à l'absorption des NPs de Pt dans les échantillons étudiés (figure II.18. (encart)). Les deux pics d'absorption à environ 450 nm et 500 nm peuvent être attribués au transfert d'électrons de la particule métallique de Pt au support de TiO<sub>2</sub> SG ou au TiO<sub>2</sub>:Ta, mais ils peuvent aussi être associés à des clusters de Pt [32]. Par conséquent, les valeurs des énergies des bandes interdites des échantillons platinisés par rapport à leurs supports respectifs ont légèrement diminué, dues à l'absorption des matériaux dans le visible.

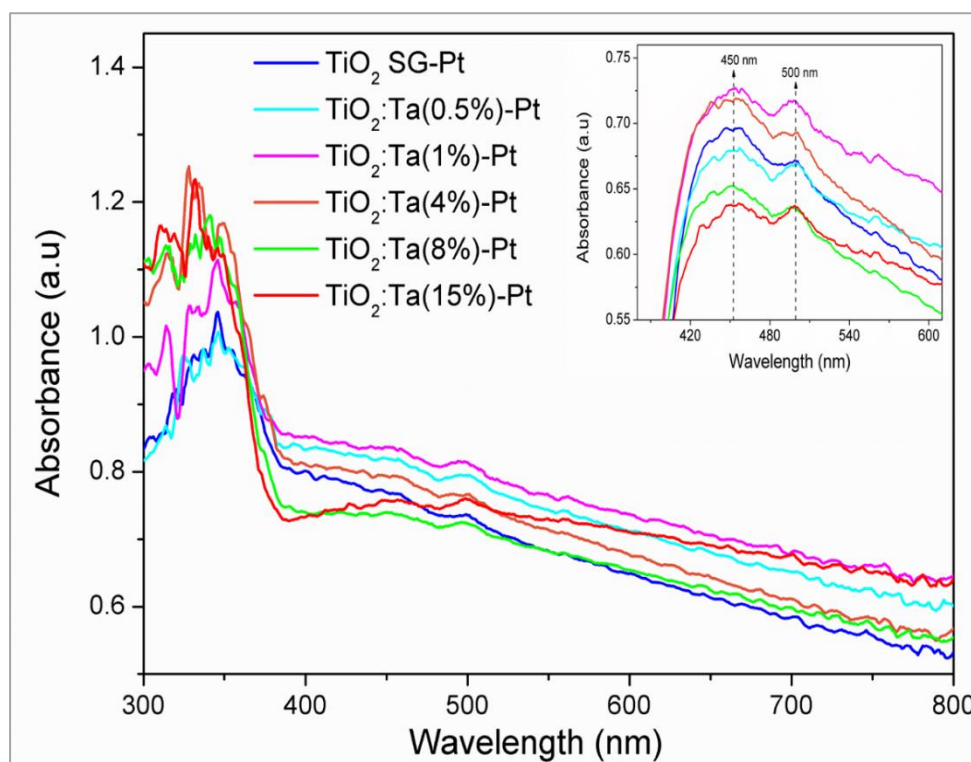


Figure II.18 : Spectre d'absorption UV-Vis des échantillons platinisés à base de TiO<sub>2</sub>.  
(Encart) Spectre d'absorption relatif au NPs de platine

### III. Synthèse du graphène multifeuillets FLG (Few Layer Graphene)

Comme déjà mentionné dans le chapitre I, l'élaboration du graphène utilisé dans la synthèse de nos nanocomposites TiO<sub>2</sub>/graphène est basée sur une méthode simple, rapide et non toxique mise en œuvre en milieu aqueux. Cette partie sera consacrée à l'élaboration et à la caractérisation détaillée du graphène utilisé dans cette thèse. Son contenu est la première partie d'une publication intitulée « *Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol* » publié dans le journal ACS Sustainable Chemistry &

Engineering en 2019 [33]. Il est à noter que les termes « graphène » et « FLG », utilisés dans cette partie ou après, se réfèrent au graphène multifeuillets (*Few Layer Graphene : FLG*).

### III.1 Mode opératoire

Le graphène multifeuillets (FLG) a été préparé sous forme de suspension colloïdale et stable dans l'eau distillée selon le procédé suivant : un mélange de graphite expansé EG (Carbon Lorraine) et d'un bio-surfactant, l'albumine de sérum bovin BSA (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ), a été préparé dans un volume d'eau distillée selon un ratio EG (mg) : BSA (mg) : Eau (mL). Le mélange est ensuite traité par des ultrasons générés par l'instrument Branson Digital Sonifier 450 d'une fréquence de 50/60 Hz, programmé à une puissance de 20 %, équivalente à 80 W et sous agitation magnétique continue pendant 2 h à température ambiante. Après, le mélange est laissé à décanter pendant 2 h, la partie surnageante (FLG) est récupérée puis séchée à 100 °C pendant 24 h. Enfin, la poudre de FLG est récupérée pour l'utiliser ultérieurement dans la préparation des nanocomposites TiO<sub>2</sub>/FLG (figure II.19).

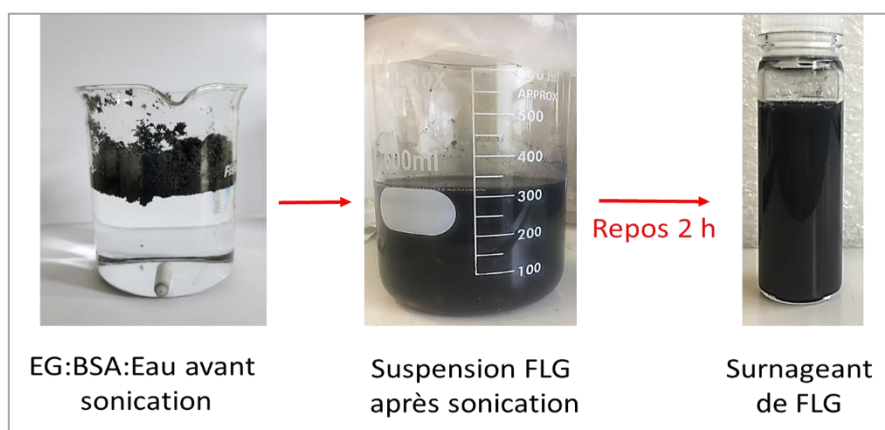


Figure II.19: Etape de préparation du FLG à partir d'un mélange EG : BSA : Eau (10 :1 :5)

Quatre suspensions différentes de FLG ont été préparées, FLG0.5 (a et b) et FLG1(c et d) afin de sélectionner le meilleur ratio EG: BSA: Eau, en terme de rendement de formation en FLG, puis pour être utilisées ultérieurement dans la préparation des nanocomposites TiO<sub>2</sub>/FLG. Pour étudier l'effet de la taille des feuillets, une autre suspension de FLG' a été préparée avec une sonication de 40 % (160W) pendant 5 h (tableau II.5).

Tableau II.5 : Paramètres de synthèse des différentes suspensions de FLG

	FLG0.5-a	FLG0.5-b	FLG1-c	FLG1-d	FLG'
EG : BSA : Eau	10 : 0.5 : 5	10 : 0.5 : 10	10 : 1 : 5	10 : 1 : 10	10 : 1 : 5
Temps de sonication (h) Puissance (%)	2/20				5/40
Temps de repos (h)	2 et 4				2

## III.2 Caractérisation du FLG et discussion

### III.2.1 Rendements de synthèse et détermination de la teneur en FLG

Les quatre différentes suspensions colloïdales de graphène multifeuillets (FLG) ont été étudiées, après séchage du solvant, par analyse thermogravimétrique afin de calculer la teneur réelle en FLG et d'en déduire le rendement d'exfoliation (méthode expliquée en [Annexe II.2, p.207](#)) en FLG. Les résultats sont regroupés dans le [tableau II.6](#).

Tableau II.6: Rendement d'exfoliation de EG en FLG pour les différentes ratios EG : BSA : Eau

Suspension de FLG	Ratio (EG : BSA : Eau)	Temps de repos (h)	Rendement d'exfoliation (%)
FLG0.5-a	(10 : 0.5 : 5)	2	66
		4	40
FLG0.5-b	(10 : 0.5 : 10)	2	45
		4	35
<b>FLG1-c</b>	<b>(10 : 1 : 5)</b>	<b>2</b>	<b>88</b>
		4	82
FLG1-d	(10 : 1 : 10)	2	60
		4	40
FLG <sup>**,*</sup>	<b>(10 : 1 : 5)</b>	2	90
		4	81

\*\* même préparation que pour FLG sauf 5 h de temps de sonication à 40 % (160 W) de puissance.

A partir du tableau ci-dessus, on peut tirer les remarques suivantes :

- Parmi toutes les solutions de FLG préparées, FLG1-c affiche le rendement le plus élevé, de 85% en moyenne.
- Pour toutes les suspensions de FLG, le rendement d'exfoliation en graphène a diminué significativement, en passant de 10% à 5% en BSA. Cette baisse en rendement est plus



importante dans les deux suspensions à 2 mg/mL en EG (FLG0.5-a et FLG1-c) et est moins importante dans les suspensions à 1 mg/mL en EG (FLG0.5-b et FLG1-d). Dans le premier cas, le rendement est passé de 82% à 40%, soit une baisse d'environ 50%. Cependant, dans le deuxième cas le rendement n'a baissé que d'environ 12,5% en passant de 40% à 35%.

- En fonction du temps de repos de 2 ou 4 h, toutes les suspensions montrent une diminution du rendement en augmentant le temps de repos. Cette diminution de rendement est plus significative pour les suspensions FLG0.5 (a et b) et FLG1-d, à environ -32 % en moyenne. Cependant, le rendement d'exfoliation pour la suspension FLG1-c n'a baissé que de 7% environ.

- Une sonication plus longue de 5 h (FLG') permet d'avoir un rendement plus élevé, comparé au temps de sonication de 2 h.

Ces observations permettent d'affirmer que le rôle du BSA est très important, en tant que bio-surfactant, dans la préparation de la suspension de FLG, car il permet d'exfolier et de garder les feuillets de graphène en suspension dans l'eau en évitant leurs empilements et décantations. Ainsi, **la suspension de FLG avec un ratio initial de (10 :1 :5) est considérée comme optimale pour la suite de l'étude. Désormais, FLG et FLG' seront deux solutions de même ratio 10 :1 :5, mais variant par leur temps et puissance de sonication : FLG (2 h, 20%) et FLG' (5 h, 40%).**

Le profil ATG de dégradation thermique du FLG ainsi préparé est présenté sur la **figure II.20**. FLG se décompose en deux étapes principales : une première perte de masse à 250 °C, qui peut être attribuée à l'oxydation/décomposition de la BSA, suivie d'une seconde perte majeure à 550 °C, due à l'oxydation du carbone. Cependant, la décomposition totale de BSA, tout seul, n'a pas lieu avant 530 °C. Les courbes ATG sont décalées vers des températures plus basses pour FLG' par rapport à FLG. La température correspondant à 50 % de perte de masse est décalée de 40 °C. **Ce décalage confirme la plus grande quantité de défauts dans l'échantillon FLG'**, causée par le temps et la puissance de sonication plus grands que dans le cas de FLG.

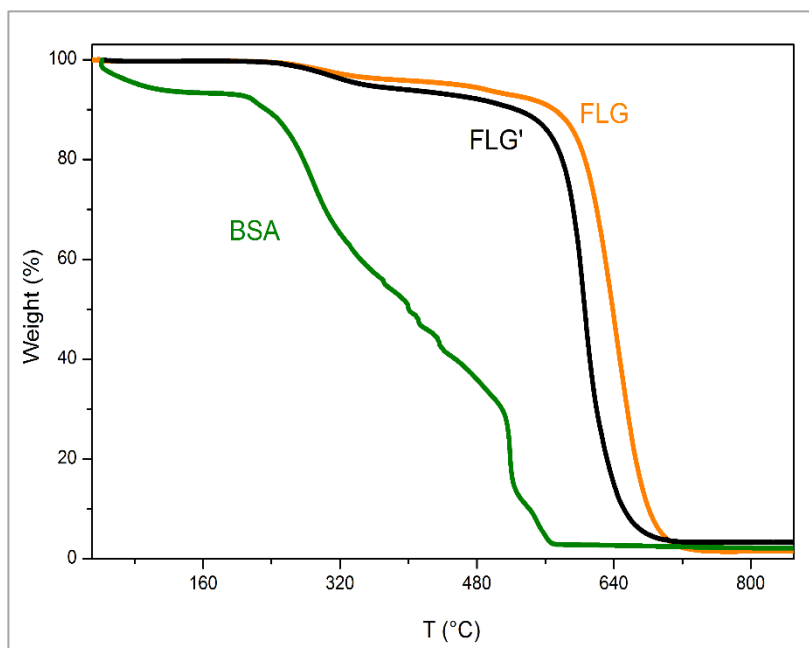


Figure II.20: Thermogrammes ATG des FLG, FLG' (en poudre) et BSA.

### III.2.2 Analyses structurales

Les analyses structurales DRX et Raman de FLG en poudre sont présentées sur la [figure II.21](#) (le spectre Raman de EG est présenté en [Annexe II.3.\(a\), p.208](#)).

Les diffractogrammes montrent que les deux matériaux préparés, FLG et FLG', ont la même structure cristalline. Le pic principal, étroit à  $2\theta = 26,61^\circ$  est relatif au plan de diffraction (002) avec une distance interplanaire de 0,34 nm, en bon accord avec la littérature [34].

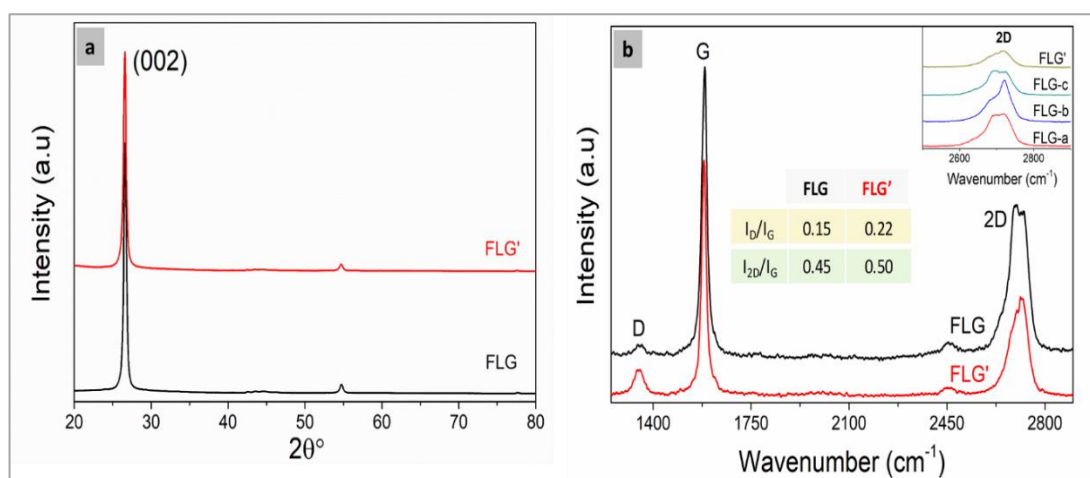


Figure II.21: (a) Diffractogrammes des poudres FLG et FLG'. (b) Les spectres Raman des poudres de FLG et FLG'. (b-encart) La bande 2D dans différents flocons de FLG

L'analyse Raman ([figure 21.\(b\)](#)) permet d'étudier plus précisément les différences entre FLG et FLG', d'en estimer le nombre de feuillets approximatif et d'appréhender les éventuels défauts structuraux. Les spectres montrent les vibrations typiques D (signature du désordre et des défauts dans le graphène), G (mode vibrationnel dans le plan impliquant les atomes de carbone hybridés  $sp^2$  (C=C) qui constituent la feuille de graphène) et 2D (bande de 2<sup>ème</sup> ordre de la bande D, observée pour tous les carbones  $sp^2$ , qui est très utile pour prévoir le nombre de feuillets du graphène) à environ  $1348\text{ cm}^{-1}$ ,  $1584\text{ cm}^{-1}$  et  $2705\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Une quantité relativement faible de défauts dans FLG est reflétée dans les spectres Raman par le rapport des intensités de pics correspondant aux défauts et au C graphitique  $sp^2$ , c'est-à-dire,  $I_D/I_G = 0,15$ , qui augmente par conséquent dans FLG' à  $I_D/I_G = 0,22$  [35] [36]. Le rapport relativement élevé de  $I_{2D}/I_G$  suggère également un nombre relativement faible de feuillets dans les flocons de FLG. De même, un nombre de feuilles faible et variable est confirmé par la forme et la position du pic 2D. Selon la synthèse développée précédemment, **le FLG (ou FLG') devrait contenir en moyenne 5 à 7 feuillets. Néanmoins, la présence d'un nombre supérieur, jusqu'à 10, ainsi que d'un nombre inférieur, de 2 à 4 feuillets, peut se produire.** Dans les spectres présentés, [figure II.21.\(b\)](#) et [figure II.21.\(b-encart\)](#), le pic 2D dans FLG-b correspond aux flocons plus épais contenant plus de 5 feuillets, tandis que les pics 2D de FLG dans FLG-a et FLG-c indiquent clairement un nombre inférieur à 5 feuillets. En général, un pic 2D est formé de quatre sous-pics. Dans les matériaux graphitiques plus épais (et dans le graphite), les deux sous-pics, aux nombres d'onde plus élevés, sont beaucoup plus prononcés que les deux autres aux nombres d'onde inférieurs, donnant une forme globale caractéristique du pic 2D, comme c'est le cas pour FLG-b ([figure II.21](#)) [37]. Au contraire, le pic 2D du graphène monocouche apparaîtrait comme un pic mince à des nombres d'onde inférieurs. Dans les échantillons FLG avec un nombre de feuillets jusqu'à 5 (FLG-a et FLG-c), les pics 2D ont par conséquent une position et une forme intermédiaires, c'est-à-dire qu'ils commencent à se déplacer vers des nombres d'ondes inférieurs étant également plus symétriques par rapport au pic correspondant à des flocons plus épais, en raison des sous-pics à faible nombre d'ondes plus intenses.

### III.2.3 Analyses de surface

FLG et FLG' ont ensuite été analysés par spectroscopie photo-électronique des rayons X (XPS) pour évaluer les états chimiques de surface des divers éléments et la présence de groupes fonctionnels en surface.

La **figure II.22** présente les deux spectres haute résolution du C1s de FLG et FLG'. Il est clair que les deux spectres présentent les espèces caractéristiques de surface des feuillets de graphène (groupements oxygénés et défauts structuraux), alors que leur quantité est relativement faible par rapport au C sp<sup>2</sup> [38] [39] [40].

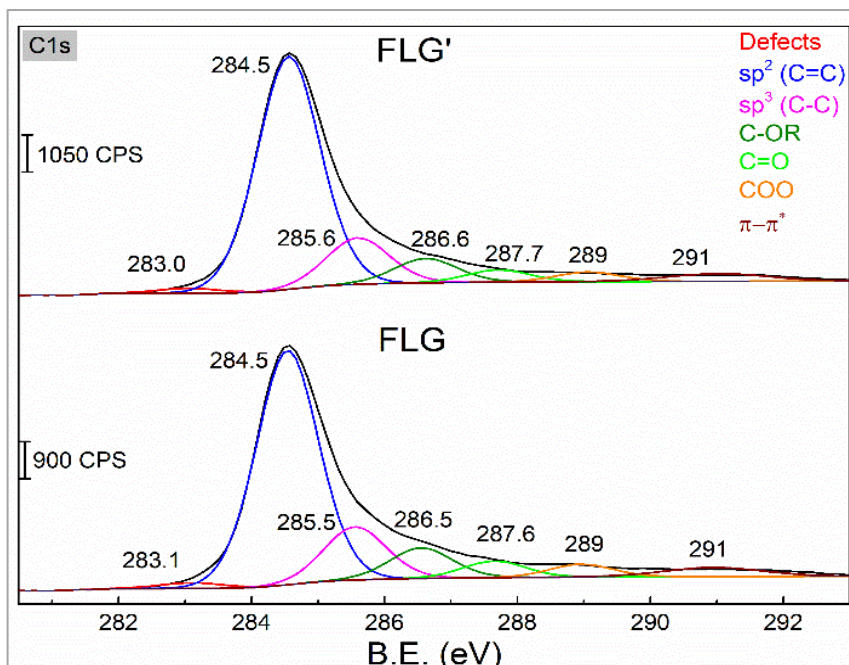


Figure II.22: Spectres C1s de FLG et FLG'

### III.2.4 Analyses texturales et morphologiques

Les images par microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) représentatives sont présentées sur la **figure II.23**. En comparant entre FLG et FLG' (**figure II.23.(a)**), on note que la taille des feuillets est beaucoup plus petite pour FLG' que pour FLG, ce qui est relié à l'effet du temps de sonication prolongé. De plus, selon les micrographes MEB et MET (**figure II.23.(a-d)**), la taille moyenne des feuillets de FLG atteint plusieurs micromètres. La **figure II.23.(e)** confirme la structure du graphène multifeuillets (*Few Layer Graphene*) de FLG, constituée par 6 couches de feuillets de graphène mono-atomiques avec une distance interplanaire de 0,34 nm, en bon accord avec les diffractogrammes DRX.



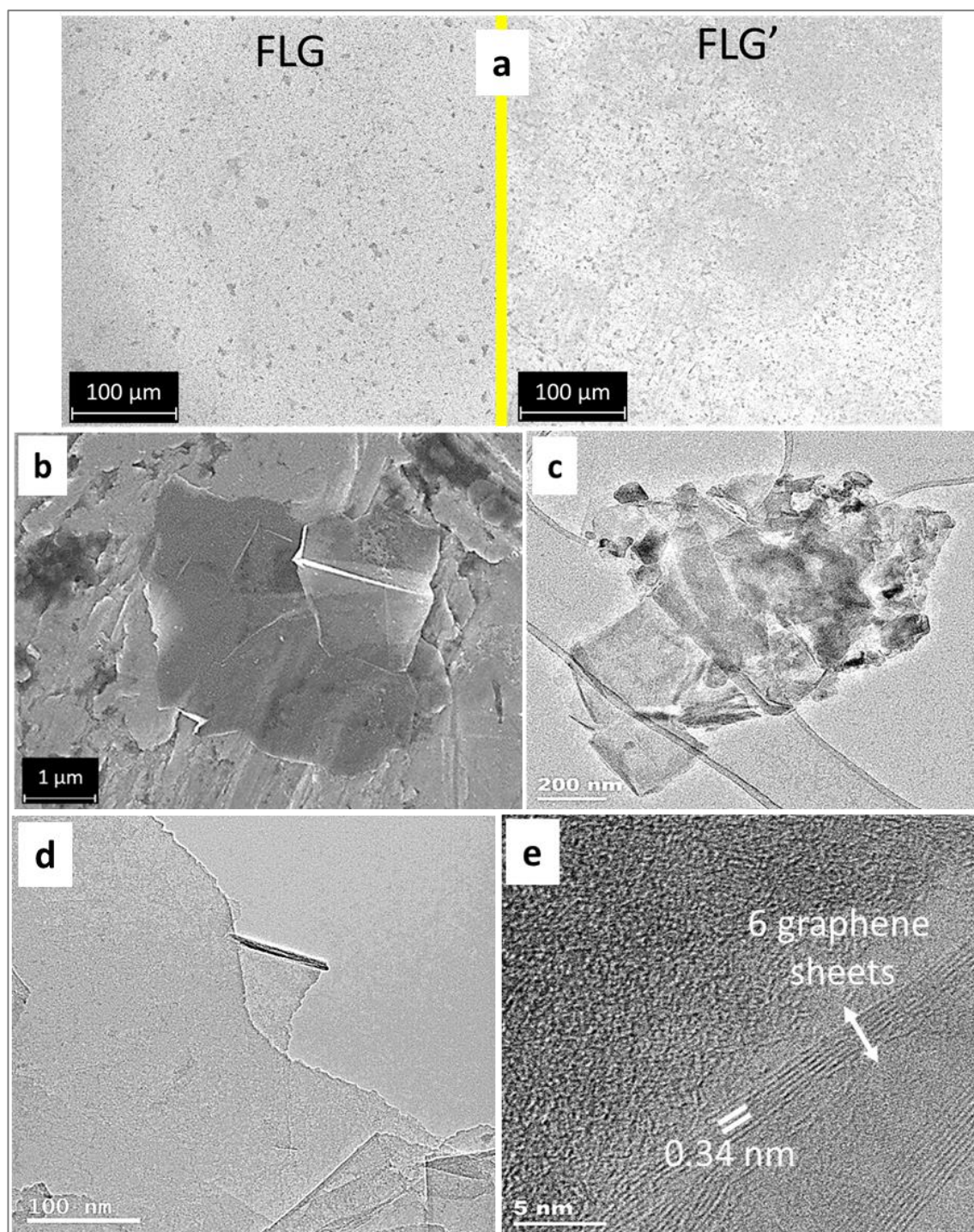


Figure II.23: (a) Images MEB de FLG et FLG' (effet de sonication), (b) Images MEB et (c-e) MET de FLG

#### IV. Les nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub> : synthèses et caractérisations

Comme déjà mentionné dans le [chapitre I](#) relatif à la littérature, les nanocomposites TiO<sub>2</sub>/graphène sont généralement synthétisés à partir du graphène oxydé (GO). Cette méthode est plus compliquée et très chronophage. Ainsi, notre but dans ce travail, est d'exploiter la préparation simple, propre et économique du FLG par exfoliation de graphite expansé en

présence de bio-surfactant, présentée précédemment, dans la préparation des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>, en se basant sur la voie sol-gel.

#### IV.1 Mode opératoire

La synthèse des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub> passe par deux étapes. Premièrement, après la préparation d'une suspension colloïdale de FLG (10 :1 :5, 2h-40%) et le séchage de la partie surnageant à 100°C/24h, la poudre de FLG est récupérée puis dispersée dans l'éthanol et soniquée pendant 40 min dans un bain à ultrasons (Fisherbrand, 280 W). Après une étape de décantation de 3h, la phase stable est récupérée (T1) (figure II.24).

Dans la deuxième étape, et en se basant sur la préparation sol-gel présentée dans le [paragraphe I.1.1 de ce chapitre](#), le précurseur de titane (Ti (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, TIP) est ajouté à la partie surnageant de FLG (T1), à différentes concentrations. Ensuite, le mélange est agité pendant 30 min (350 rpm), puis un mélange acide acétique/eau est ajouté, goutte à goutte. Le mélange final est laissé sous agitation magnétique (350 rpm) pendant 1 h à température ambiante, puis 24 h en repos à l'abri de la lumière pour la gélification.

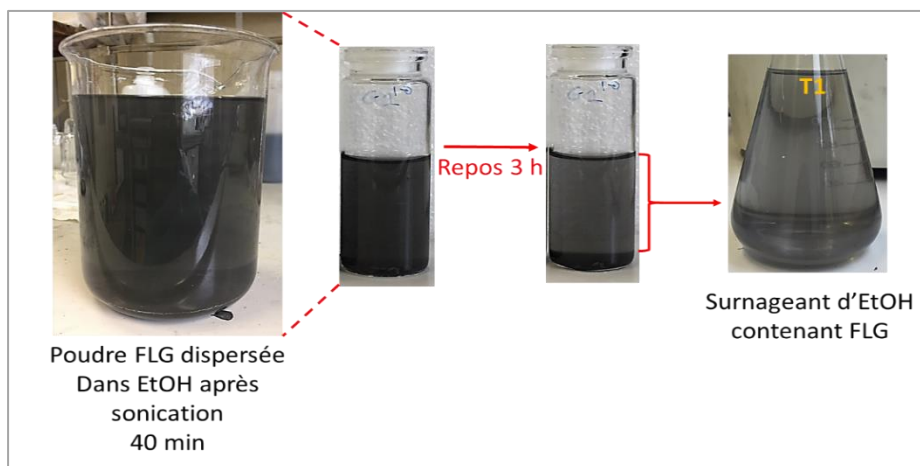


Figure II.24 : Dispersion et récupération de la partie stable de FLG en poudre dans l'éthanol

Le gel ainsi obtenu est séché à 100 °C pendant 24 h puis cristallisé à 450 °C (5°C/min) pendant 3 h sous un flux d'air de 100 mL/min. Le produit final est nommé **xFLG/TiO<sub>2</sub>** où x est le pourcentage de FLG (déduit de l'analyse thermogravimétrique ATG) dans le composite. Le même procédé est utilisé pour préparer les nanocomposites avec FLG' et les matériaux résultants sont désignés par **xFLG'/TiO<sub>2</sub>**. **Les nanocomposites FLG (FLG')/TiO<sub>2</sub> ont une quantité de graphène variant entre 0,5% et 11% massique.** Au total, neuf nanocomposites ont été synthétisés : cinq avec FLG (0,5% FLG/TiO<sub>2</sub>, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, 1,5% FLG/TiO<sub>2</sub>, 4,5%

FLG/TiO<sub>2</sub> et 11% FLG/TiO<sub>2</sub>) et quatre avec FLG' (0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub>, 2% FLG'/TiO<sub>2</sub>, 2,5% FLG'/TiO<sub>2</sub>, 3,5% FLG'/TiO<sub>2</sub>) (figure II.25).

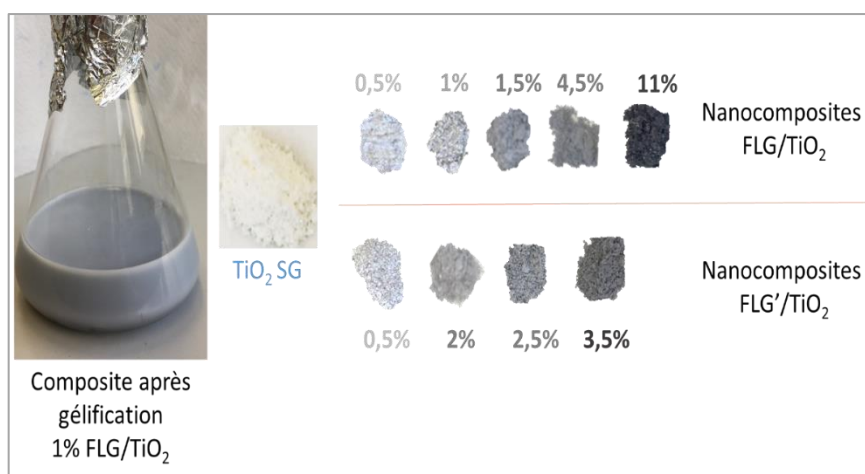


Figure II.25: Les deux séries de nanocomposites FLG (FLG')/TiO<sub>2</sub>

## IV.2 Caractérisation des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>

Comme détaillé dans le mode opératoire, la synthèse des nanocomposites est réalisée par la méthode sol-gel, suivie d'une étape de calcination à 450 °C sous air. L'effet des défauts dans FLG sur l'interface avec TiO<sub>2</sub>, et par la suite son effet sur la production d'hydrogène par photocatalyse ([Chapitre III](#)), ainsi que l'effet de l'exfoliation de l'EG a également été analysée, en préparant quatre nanocomposites contenant FLG'. En effet, il a été rapporté qu'une exfoliation assistée par les ultrasons pendant une durée plus longue dans l'eau (FLG' : 5h/160W), conduit à une augmentation des défauts, qui sont majoritairement liés à l'augmentation de la quantité de bords du FLG via la fragmentation des feuillets [41]. Dans tout ce qui suit, nous présenterons les caractérisations des nanocomposites préparés avec FLG, comparées uniquement à celles de l'échantillon 0,5%FLG'/TiO<sub>2</sub>. D'autres caractérisations supplémentaires de la série de nanocomposites FLG' sont détaillées dans les [Annexes, p. 199](#).

### IV.2.1 Identification et quantification du FLG (FLG')

La quantité réelle de FLG dans les nanocomposites est déduite de l'analyse thermogravimétrique ATG ([figure II.26](#)) des échantillons en poudre. Tous les thermogrammes se décomposent en trois parties. Une première perte de masse jusqu'à 200 °C, liée à la désorption de l'eau et des adsorbats de surface. Une seconde perte de masse plus faible, entre 200°C et 450°C approximativement, est attribuée à la déshydroxylation de TiO<sub>2</sub>. Enfin, la troisième perte de masse à partir de 550°C est liée à la dégradation (oxydation) du carbone (en



se basant sur l'ATG de FLG en encart et discuté en [paragraphe III.2.1 de ce chapitre](#)). Cette dernière a été utilisée pour estimer la quantité réelle du FLG dans les nanocomposites (% massique).

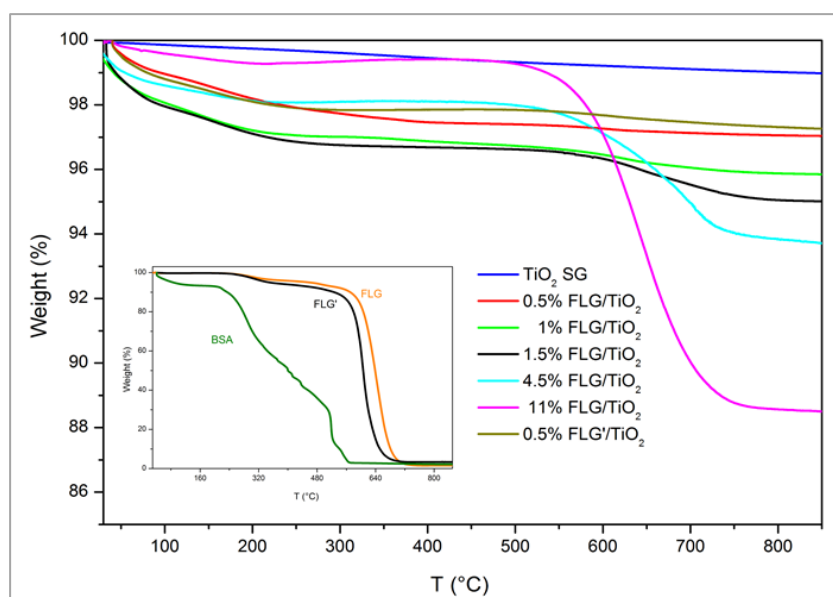


Figure II.26: Les courbes ATG des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>, comparées au TiO<sub>2</sub> SG.  
(Encart) ATG du FLG et BSA.

En comparant les analyses ATG de FLG calciné à 450°C (encart) et de BSA, on peut supposer que dans nos conditions de calcination des nanocomposites (450°C sous air pendant 3h), la quantité de BSA résiduelle dans les nanocomposites est extrêmement faible. En effet, les 40 % de BSA restant à 450 °C dans la courbe ATG représentent bien moins de 1 % total dans le composite avec la charge de FLG la plus élevée (11%), alors que sa quantité réelle est encore plus faible, compte tenu du fait que la durée du traitement de calcination à 450 °C est beaucoup plus longue que la durée de l'analyse ATG à cette même température.

La [figure II.27](#) présente l'analyse Raman de TiO<sub>2</sub> SG, comparée à des nanocomposites contenant FLG. De plus, le spectre Raman de 1% FLG/TiO<sub>2</sub> est présenté en [Annexe II.3.\(b\), p. 208](#). Les spectres correspondent bien aux vibrations typiques des matériaux graphène à base de TiO<sub>2</sub>-anatase [36]. Les nanocomposites présentent les six modes vibrationnels correspondant à la phase anatase de TiO<sub>2</sub>, à savoir A<sub>1g</sub>, B<sub>1g3</sub> et E<sub>g</sub>. En plus, les pics caractéristiques du FLG (D, G, et 2D) sont aussi détectés aux grands nombres d'onde.



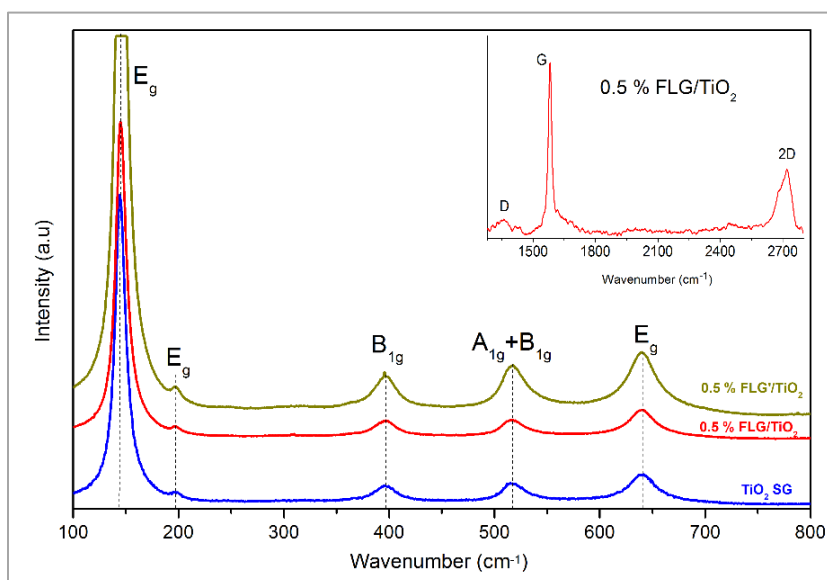


Figure II.27: Spectres Raman de TiO<sub>2</sub> SG, 0,5% FLG(TiO<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>. (Encart) spectres Raman de FLG pour le composite 0,5% FLG (TiO<sub>2</sub>)/TiO<sub>2</sub>

#### IV.2.2 Analyses de surface

Pour avoir plus de détails sur les états de surface et les éventuelles interactions entre le FLG et TiO<sub>2</sub>, l'analyse XPS des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>, comparés à FLG et TiO<sub>2</sub> SG est présentée sur la [figure II.28](#). D'autres spectres XPS relatifs à la famille FLG' sont présentés en [Annexe II.4, p.208](#). Par comparaison à FLG, le spectre du C1s change d'une manière significative dans les composites à faible teneur en FLG, avec des pics plus larges et non symétriques ([figure II.28.\(a\)](#)). Cet élargissement additionnel du pic de C1s reflète l'évolution du nombre de défauts dans FLG (la contribution attribuée au sous-pic lié aux défauts est plus grande) et est attribué à l'effet de la calcination à 450°C. De même, la contribution des pics correspondant aux groupements oxygénés est modifiée. Comme on peut voir sur les images MET ([figure 30.\(e\)](#)), les bords de FLG sont affectés par le processus de calcination. Il a été cité dans la littérature qu'un traitement thermique sous oxygène à cette température permet d'augmenter la densité de défauts sur les bords du FLG [40]. L'effet de la calcination dépend du ratio FLG/TiO<sub>2</sub> et, parce qu'il est plus significatif à faible teneur en FLG, il diminue dans les nanocomposites à plus forte teneur en FLG, devenant négligeable à 11% FLG/TiO<sub>2</sub> et FLG (FLG 450°C) ([Annexe II.5, p.209](#)). De plus, la largeur à mi-hauteur (FWHM) est presque doublée dans les composites à faible teneur en FLG et elle diminue quasi-systématiquement en augmentant la teneur en FLG dans les échantillons (1,27 eV pour FLG et FLG 450°C et 2,54 eV, 2,53 eV, 2,95 eV, 2,18 eV, 2,14 eV pour 0,5%, 1%, 1,5%, 4,5% et 11% FLG/TiO<sub>2</sub> respectivement). FLG et FLG-450°C ont le même FWHM, mais certainement que FLG-450°C

ne contient pas de résidus de BSA, comme l'a confirmé l'analyse ATG, alors que selon la microscopie MET, ses bords sont légèrement affectés par la calcination. Aussi, on peut voir clairement l'apparition d'un nouveau pic dans les composites qui peut être attribué aux liaisons C-O-Ti (**figure II.28.(a)**) [42] [43], **mettant en évidence la forte interaction entre le TiO<sub>2</sub> et la surface de FLG grâce aux espèces –COO sur sa surface.**

Dans les spectres Ti 2p de 1% FLG/TiO<sub>2</sub> (**figure II.28.(b)**), deux pics typiques de Ti 2p à 458,4 eV et 464,0 eV, attribués aux contributions Ti2p<sub>3/2</sub> et Ti2p<sub>1/2</sub>, respectivement, et caractéristiques de l'état d'oxydation Ti<sup>4+</sup> sont observés. Aucun décalage significatif n'a été noté, comparé à TiO<sub>2</sub> SG, indiquant que la présence de FLG n'affecte pas l'environnement chimique de Ti<sup>4+</sup>. Concernant le signal de O1s, le matériau composite montre seulement les contributions caractéristiques de O<sup>2-</sup> de TiO<sub>2</sub> à 529,7 eV et des groupements hydroxyles de surface –OH à 531,6 eV, comme également observé sur TiO<sub>2</sub> SG, ce qui signifie que l'ajout de 1% de FLG n'a pas modifié les principales espèces oxygénées de surface d'une manière détectable.

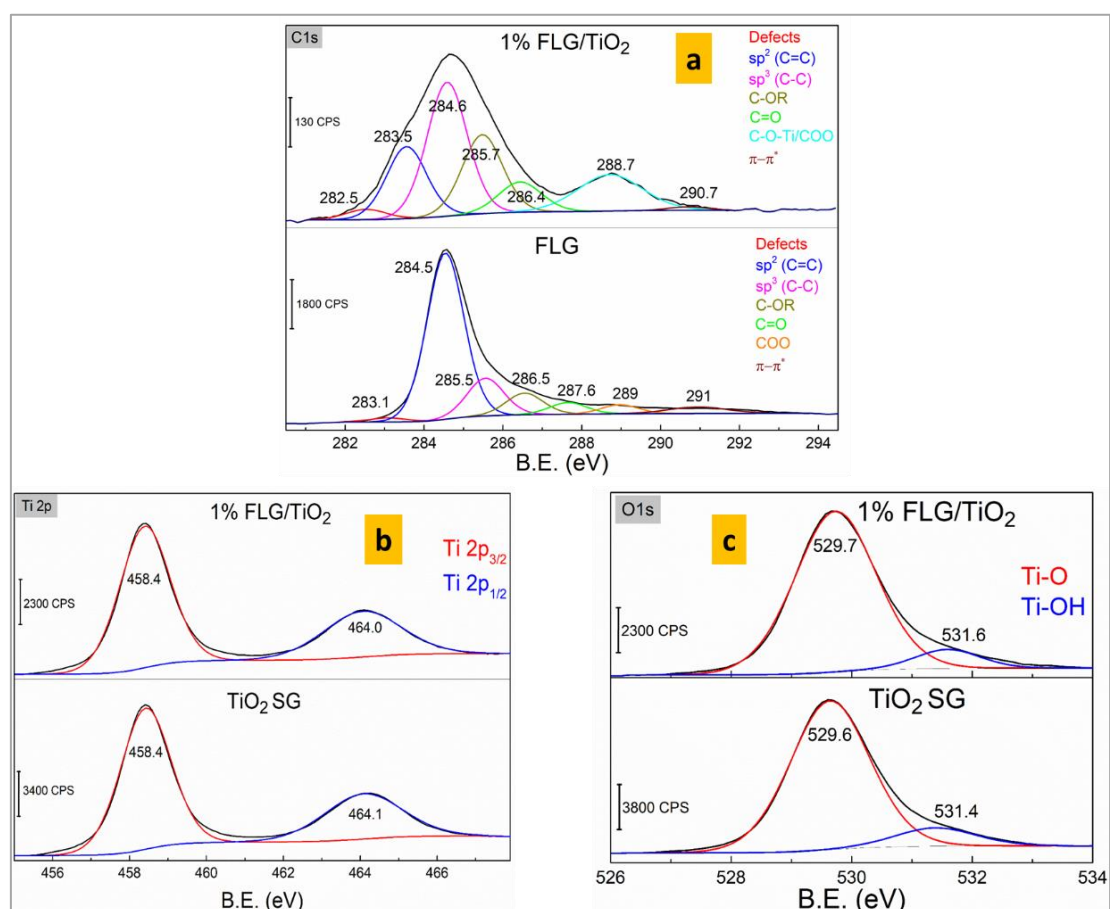


Figure II.28: Spectres XPS du (a) C1s pour FLG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> (calibration par rapport au Ti à 458,401 eV). Le décalage vers les BE plus bas est lié à la formation de dipôle interfaciale. (b) Ti2p et (c) O1s pour TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>.

Les courbes d'adsorption-désorption de  $N_2$  pour la famille de composites à base de FLG sont présentées sur la [figure II.29](#) et les résultats respectifs sont regroupés sur le [tableau II.7](#). Tandis que le  $TiO_2$  SG présente une courbe d'adsorption-désorption de type IV typique des solides mésoporeux avec une taille de pores uniforme, les familles de composites contenant FLG (FLG') présentent une isotherme de type II caractéristique des matériaux macroporeux. De plus, la surface spécifique augmente avec la teneur en FLG jusqu'à  $136 \text{ m}^2/\text{g}$  pour 1% FLG/ $TiO_2$ , puis diminue à plus forte teneur en FLG pour atteindre  $88 \text{ m}^2/\text{g}$  à 11% FLG/ $TiO_2$ . La surface spécifique de la famille des composites à base de FLG' est nettement plus grande que celle de FLG, [Annexe II.6, p. 209](#) et [Annexe II.7, p. 210](#). L'amélioration de la surface spécifique est probablement associée à une augmentation de la taille et du volume des pores jusqu'à 1% FLG et, elle peut être attribuée aussi aux quantités de défauts importants dans FLG diminuant l'empilement de ces feuillets. De la même manière, une diminution importante de la surface spécifique résulte de la diminution de la taille des pores et de leur volume, diminuant clairement le volume poreux totale à 11% FLG, probablement dû à l'empilement des feuillets de graphène conduisant à une plus faible surface spécifique, inférieure à celle du  $TiO_2$  SG ( $103 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

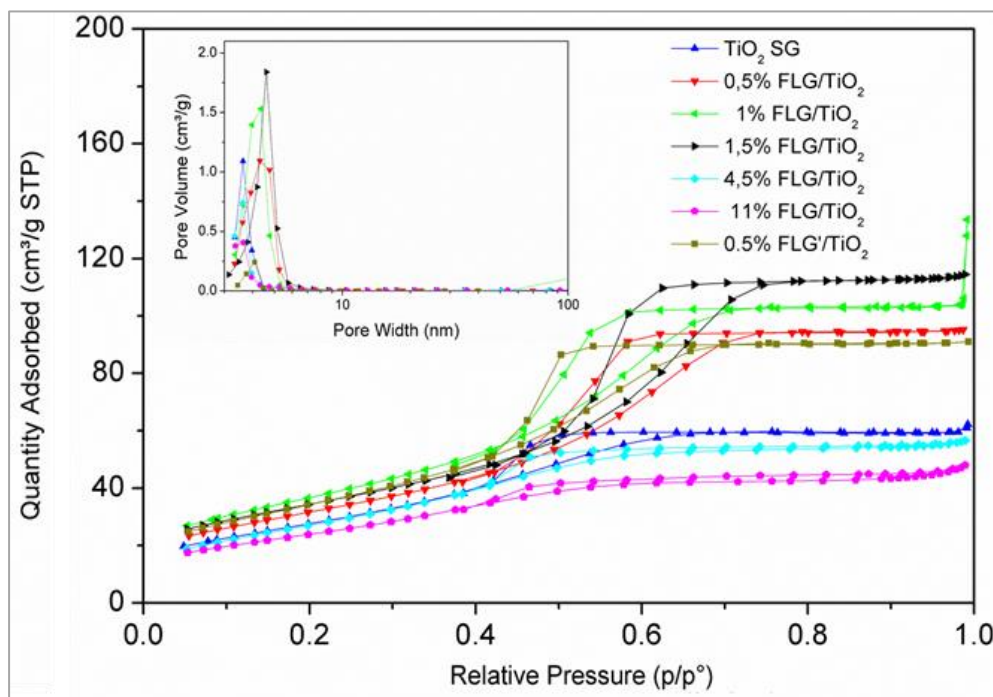


Figure II.29: Les courbes d'adsorption-désorption  $N_2$ . (Encart) distribution des pores pour la famille de composites FLG et 0,5%FLG'/ $TiO_2$

### IV.2.3 Caractérisation texturale et morphologiques

Les images de microscopies électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) des échantillons 1%FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5%FLG'/TiO<sub>2</sub> sont présentées sur la [figure II.30](#).

**Les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont bien dispersées sur les feuillets de FLG et couvrent d'une manière homogène leurs surfaces.** Néanmoins, une agglomération locale de NPs de TiO<sub>2</sub> peut être observée ([figure II.30.\(a-d\)](#)). De plus, une dispersion très élevée et une distribution homogène des NPs de TiO<sub>2</sub> à la surface du FLG ont encore été observées pour une teneur en FLG beaucoup plus élevée (11%) ([figure II.30.\(c\)](#)). La [figure II.30.\(b\)](#) confirme la structure multicouches de FLG au sein des composites avec 6 feuillets de graphène, comme il a été remarqué dans le [paragraphe III.2.4](#) de ce chapitre. Le micrographe confirme aussi la structure anatase des NPs de TiO<sub>2</sub> ( $d_{(101)} = 0,35$  nm) avec une taille moyenne de cristallites d'environ 10 nm, en bon accord avec les résultats DRX de TiO<sub>2</sub> SG discutés dans le [paragraphe I.1.2.1](#) de ce chapitre. De plus, une bonne adhérence des NPs de TiO<sub>2</sub> à la surface et sur les bords du FLG est observée. Les observations en microscopie confirment également l'existence d'une densité de défauts plus importante dans les flocons de FLG, sous forme de bords irréguliers (*jagged edges*) qui sont un effet du traitement de calcination, comme le montre la [figure II.30.\(e\)](#). De tels aspects de bords, partie active pour la stabilisation des NPs de TiO<sub>2</sub>, sont également présents ponctuellement à la surface des feuillets supérieurs de FLG. Une forme beaucoup plus irrégulière de bords peut être observée localement dans l'échantillon à 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> ([Annexe II.8.\(a\), p. 211](#)). D'autres images supplémentaires MET sont présentés en [Annexe II.8.\(b-d\), p. 211](#).

Les images MEB représentatives des composites, présentées dans la [figure II.31](#), illustrent les feuillets de FLG enveloppés dans des agglomérats de TiO<sub>2</sub>. On peut noter que les feuillets de FLG sont bien recouverts par les NPs de TiO<sub>2</sub>.

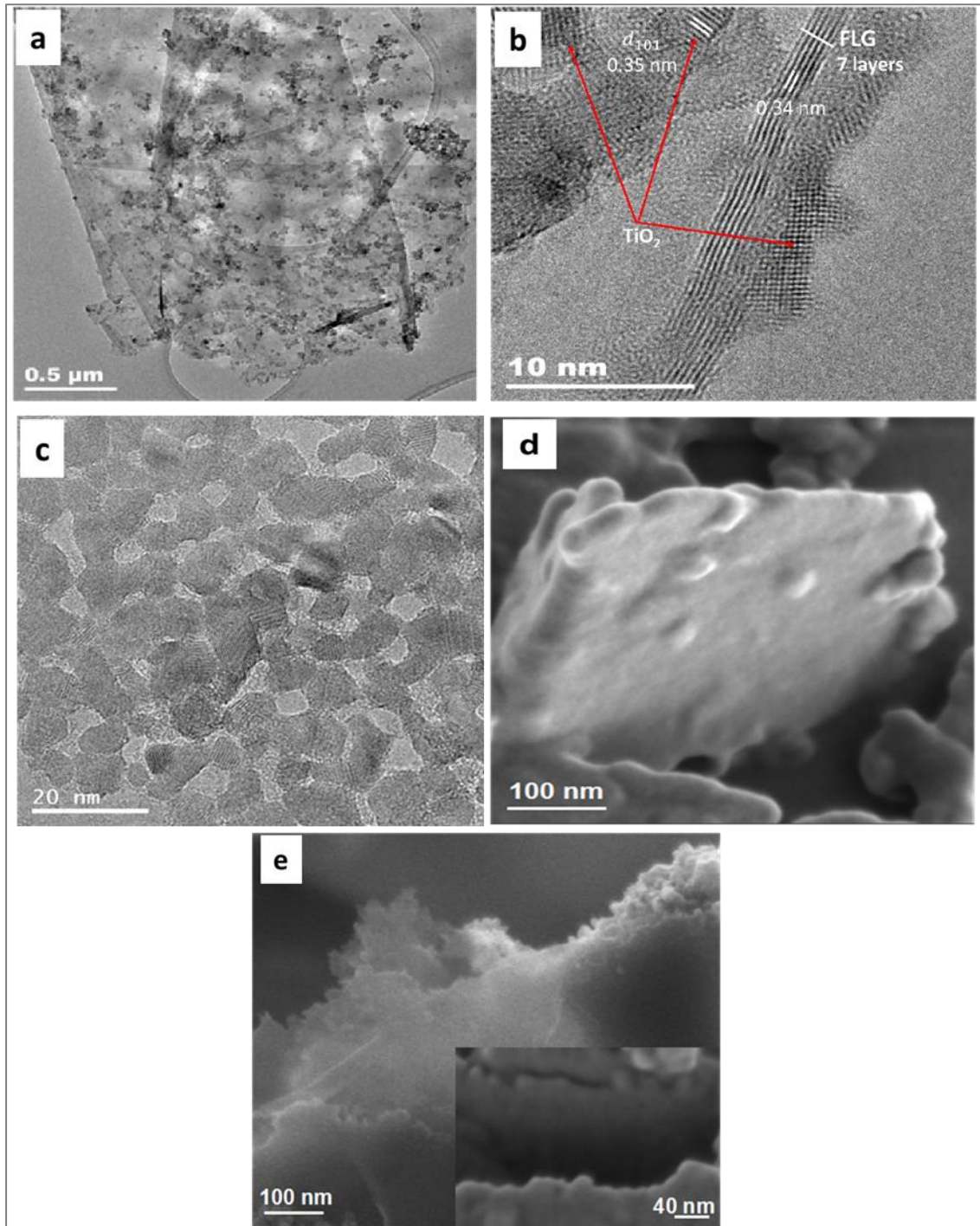


Figure II.30: Images MET et MEB des composites 1%-11%FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5%FLG'/TiO<sub>2</sub>. (a-d) La distribution homogène des NPs de TiO<sub>2</sub> sur le FLG. (b) Bonne interface TiO<sub>2</sub>/FLG. (e) Les défauts de bords des feuillets de FLG sous l'effet de la calcination.



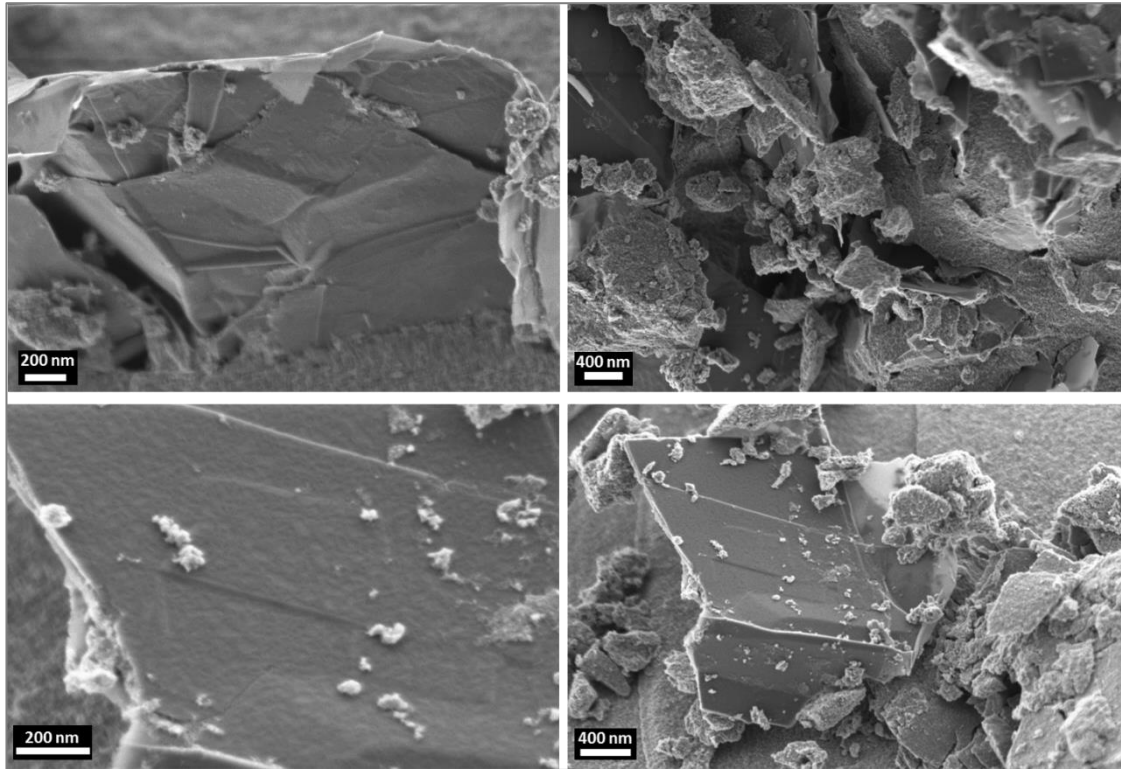


Figure II.31: Images MEB de l'échantillon 1%FLG/TiO<sub>2</sub>

#### IV.2.4 Caractérisations structurales

L'analyse DRX des composites FLG/TiO<sub>2</sub> (et FLG'/TiO<sub>2</sub>) est présentée sur la [figure II.32](#) (et [Annexe II.9, p. 211](#)). Les diffractogrammes des composites présentent un pic principal à environ 25,4°, attribué au plan de diffraction (101), typique de la phase anatase (JCPDS 21-1276). D'après la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> (environ 11 nm, [tableau II.7](#)), aucun impact notable de la teneur en FLG ou FLG' n'est observé. Pour des faibles teneurs en FLG (FLG'), la présence de FLG ne peut pas être confirmée par diffraction DRX. Néanmoins, au-dessus de 1,5 % de FLG, un pic de diffraction supplémentaire à environ 26,6°, lié aux plans de diffraction (002) de FLG peut être distingué du pic principal des composites.

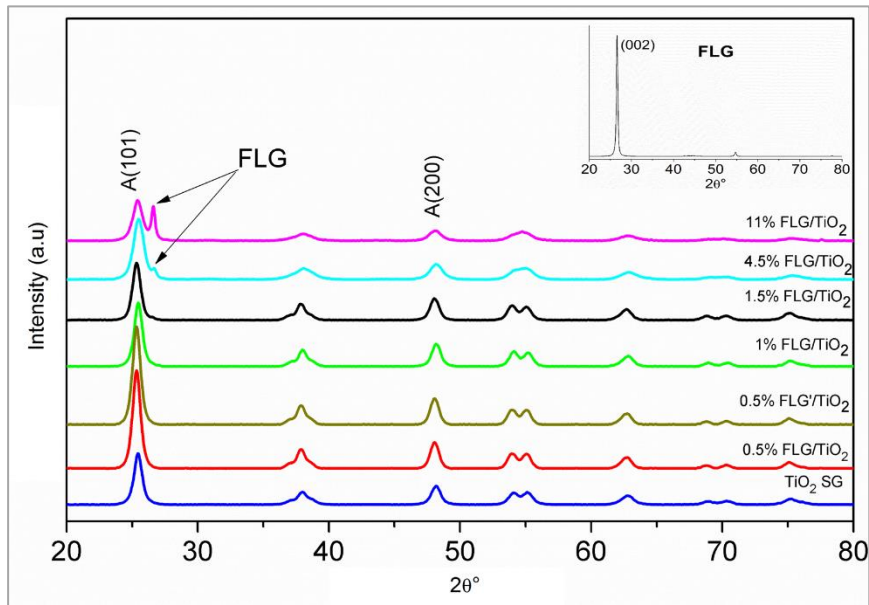


Figure II.32: Diffractogrammes des composites FLG/TiO<sub>2</sub>, comparés à ceux de TiO<sub>2</sub> SG et (encart) FLG.

#### IV.2.5. Caractérisations optiques

Quant aux spectres d'absorption UV-vis ([figure II.33](#)), on peut distinguer clairement les contributions d'absorption de TiO<sub>2</sub> SG et FLG. En plus de l'absorption de TiO<sub>2</sub> SG à partir de 395 nm, les composites FLG/TiO<sub>2</sub> ont une absorbance plus large dans le visible, qui augmente en augmentant la teneur en FLG, ce qui est notable avec la variation de couleurs des échantillons et accompagné de la diminution de l'énergie de la bande interdite à partir de 4,5% FLG ([tableau II.7](#)). Le même constat a été observé pour la famille de composites FLG' ([Annexe II.7, p. 210 et Annexe II.10, p. 212](#)). Cette absorption dans le visible peut être attribuée à la présence de feuillets de graphène dans les composites [44].

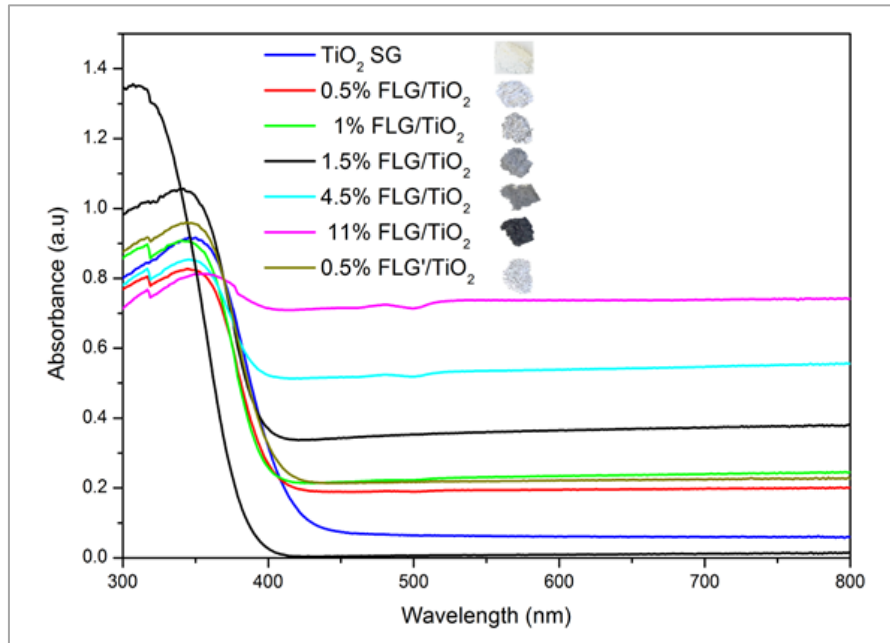


Figure II.33: Spectres d'absorption UV-Vis des nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>

Tableau II.7 : Récapitulatif des valeurs de la taille des cristallites, de la surface spécifique, du volume poreux, et de l'énergie de la bande interdite des composites à base de FLG (0,5% FLG')/TiO<sub>2</sub>

Echantillon	Plan (hkl)	2θ °	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Energie de la bande interdite (eV)
TiO <sub>2</sub> SG	(101)	25.5	11±1	103±5	0.08	3.0
0.5% FLG/TiO <sub>2</sub>		25.4	11±1	117±5	0.16	3.0
1% FLG/TiO <sub>2</sub>		25.5	11±1	136±6	0.22	3.0
1.5% FLG/TiO <sub>2</sub>		25.4	11±1	125±5	0.19	3.0
4.5% FLG/TiO <sub>2</sub>		25.5	10±1	102±5	0.06	2.9
11% FLG/TiO <sub>2</sub>		25.5	12±1	88±4	0.04	2.7
0.5% FLG'/TiO <sub>2</sub>		25.5	11±1	128±5	0.16	3.0



## V. Caractérisation des échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt

Une autre étude comparative a été réalisée après le dépôt, par voie d'imprégnation, de NPs de Pt sur le TiO<sub>2</sub> SG et sur le composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub> avec le même protocole de synthèse que celui présenté précédemment ([Chapitre II, paragraphe II.1](#)).

Les différents échantillons préparés sont analysés par ICP-AES, afin de calculer le rendement de dépôt du platine. Les résultats sont présentés dans [le tableau II.8](#).

Tableau II.8 : Analyse ICP-AES pour les échantillons TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> avec et sans Pt.

Echantillon	Rendement de dépôt (%)	Ti (wt %)	D <sub>101</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Energie de la bande interdite (eV)
TiO <sub>2</sub> SG	-	52 ± 1	11 ± 1	103 ± 5	0,08	3,00
TiO <sub>2</sub> SG -Pt	92 ± 2	69 ± 2	12 ± 1	116 ± 5	0,15	3,00
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	-	57 ± 2	11 ± 1	136 ± 6	0,22	3,00
1% FLG/TiO <sub>2</sub> -Pt	90 ± 1	66 ± 3	12 ± 1	104 ± 5	0,17	2,95

Les rendements de dépôt de Pt sur les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt sont très proches, avec un rendement moyen de 91 ± 1,5%. Ce résultat confirme à nouveau que le dépôt de NPs de Pt la méthode d'imprégnation par voie humide est très efficace. Dans tout ce qui suit, la nomination des échantillons de Pt proposée précédemment se réfère à la **valeur nominale du 1% massique de Pt**.

### V.1 Caractérisations morphologiques

La [figure II.34](#) représente les images de microscopie électronique en transmission (MET) des échantillons TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, avec et sans Pt. Les NPs de Pt présentent une forme plutôt sphérique dans les deux échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt ([figure II.34. \(b\)](#)) et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt ([figure II.34.\(d\)](#)) avec une taille moyenne de 5,0 ± 1,5 nm et 3,3 ± 0,5 nm, respectivement (statistique sur 15-20 NPs de Pt). Le dépôt surfacique des NPs de Pt est bien mis en évidence sur les [figures II.34.\(b-d\)](#), que se soit à la surface des NPs de TiO<sub>2</sub> ou sur les bords des feuillets de FLG, avec une bonne dispersion et avec néanmoins la formation d'agrégats dans certaines zones. Ces remarques confirment l'efficacité de la méthode ImpRed pour déposer les NPs métalliques.

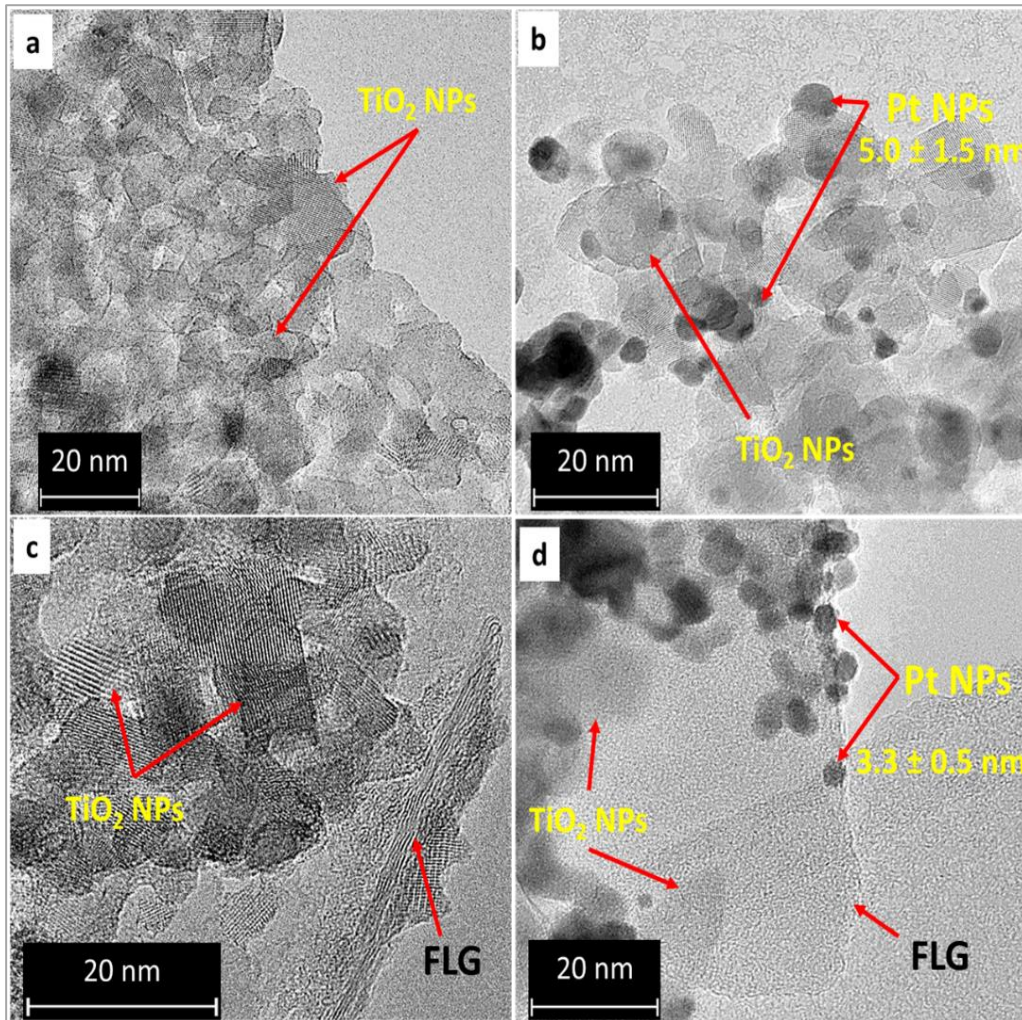


Figure II.34 : (a-c) Images MET de TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> sans et (b-d) avec Pt.

## V.2 Caractérisations structurales

La **figure II.35** présente les diffractogrammes des échantillons de TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> avec et sans dépôt de Pt. Tous les spectres DRX des composites présentent des pics de diffraction attribués à la structure anatase de TiO<sub>2</sub> avec un pic principal autour de 25,4° correspondant au plan de diffraction (101). La structure cristalline des échantillons n'a pas été changée après le dépôt des NPs de Pt. Ceci peut être dû, comme déjà mentionné précédemment, à la température modérée du dépôt des NPs de Pt (un seul traitement thermique à 100°C pour l'étape de séchage), ce qui n'a pas influencé la structure cristalline de TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>.

De plus, aucun pic de diffraction attribué au Pt n'a été observé et la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> n'a quasiment pas changé avec le dépôt du platine (**tableau II.8**). Un changement de la couleur des échantillons est observé, en passant du blanc-pale au gris pour TiO<sub>2</sub> SG, et au gris vers gris foncé pour 1%FLG/TiO<sub>2</sub>, confirmant le dépôt des NPs de Pt en surface. Certainement

que la faible teneur en NPs de Pt (< 1%) et leur petite taille de cristallites sont responsables de l'absence des pics de diffraction du Pt.

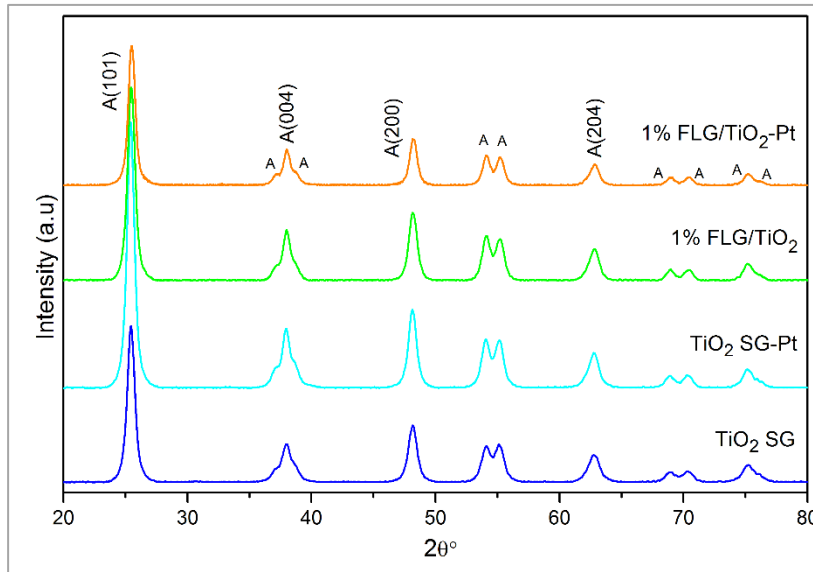


Figure II.35 : Diffractogrammes de TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> avec et sans dépôt de Pt.

### V.3 Propriétés de surface

La variation de la surface spécifique et la distribution des pores par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> pour les échantillons avec ou sans dépôt de Pt sont présentées sur la [figure II.36](#) et dans le [tableau II.8](#).

Tous les échantillons présentent une isotherme de type IV avec une hystérésis de type H2 dans une plage de pression relative variable entre 0,4 et 0,8. Cependant, par rapport aux échantillons non platinisés, la surface spécifique et le volume poreux des échantillons avec un dépôt de Pt ont augmenté pour TiO<sub>2</sub> SG-Pt et diminué pour 1%FLG/TiO<sub>2</sub>, respectivement. On suppose que l'augmentation de ces paramètres peut être liée à un nombre faible de pores, et que le dépôt des NPs en surface de TiO<sub>2</sub> SG crée alors une certaine rugosité en surface, augmentant ainsi la surface spécifique et conduisant, éventuellement, à une quantité et un volume poreux plus importants. D'autre part, la diminution de ces paramètres pour 1%FLG/TiO<sub>2</sub> peut aussi être expliquée par un blocage partiel de la porosité des NPs de TiO<sub>2</sub> et/ou par la réduction de la surface exposée de FLG après le dépôt des NPs de Pt. Ce constat peut aussi être confirmé par la quantité de N<sub>2</sub> adsorbée avant et après platinisation pour les deux échantillons étudiés (plateau après une pression relative de 0,7). La quantité de N<sub>2</sub> adsorbée a augmenté après dépôt

de NPs de Pt pour TiO<sub>2</sub> SG (de 60 à 83 cm<sup>3</sup>/g), tandis qu'elle a diminué pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub> après platinisation (103 à 90 cm<sup>3</sup>/g).

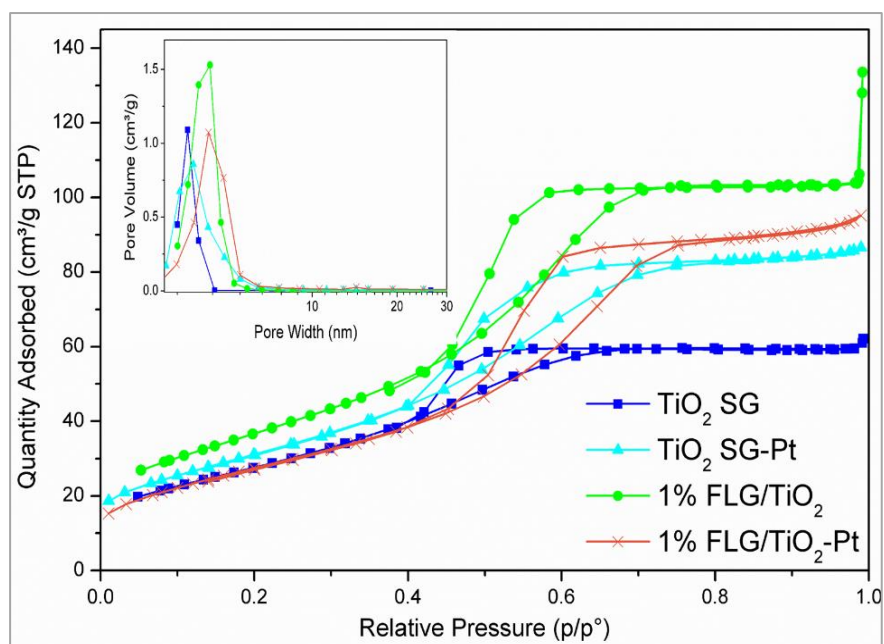


Figure II.36 : Isothermes d'adsorption–désorption de N<sub>2</sub> pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> SG et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> avec et sans dépôt de Pt. (Encart) distribution respective des pores.

Les analyses XPS des matériaux platinisés, comparées à celles de leurs références sont présentées sur la [figure II.37](#). Tous les spectres à haute résolution de Ti2p, O1s, C1s et Pt4f des échantillons platinisés présentent les mêmes pics caractéristiques qu'avant dépôt des NPs de Pt. Le même constat est fait que celui mentionné précédemment pour les échantillons dopés au tantale, avant et après dépôt des NPs de Pt ([Chapitre II, paragraphe II.2.2](#)). On peut également noter la diminution de FWHM du C1s avant et après dépôt de NPs sur l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> (2,53 eV vs 2,10 eV, respectivement) ([figure II.37.\(c\)](#)). Cela pourrait confirmer une interaction des NPs de Pt avec les carbones défectueux sur les feuillets de FLG, mais aussi certain degré de réduction des groupements oxygénés pendant la déposition des NPs de Pt avec NaBH<sub>4</sub>.



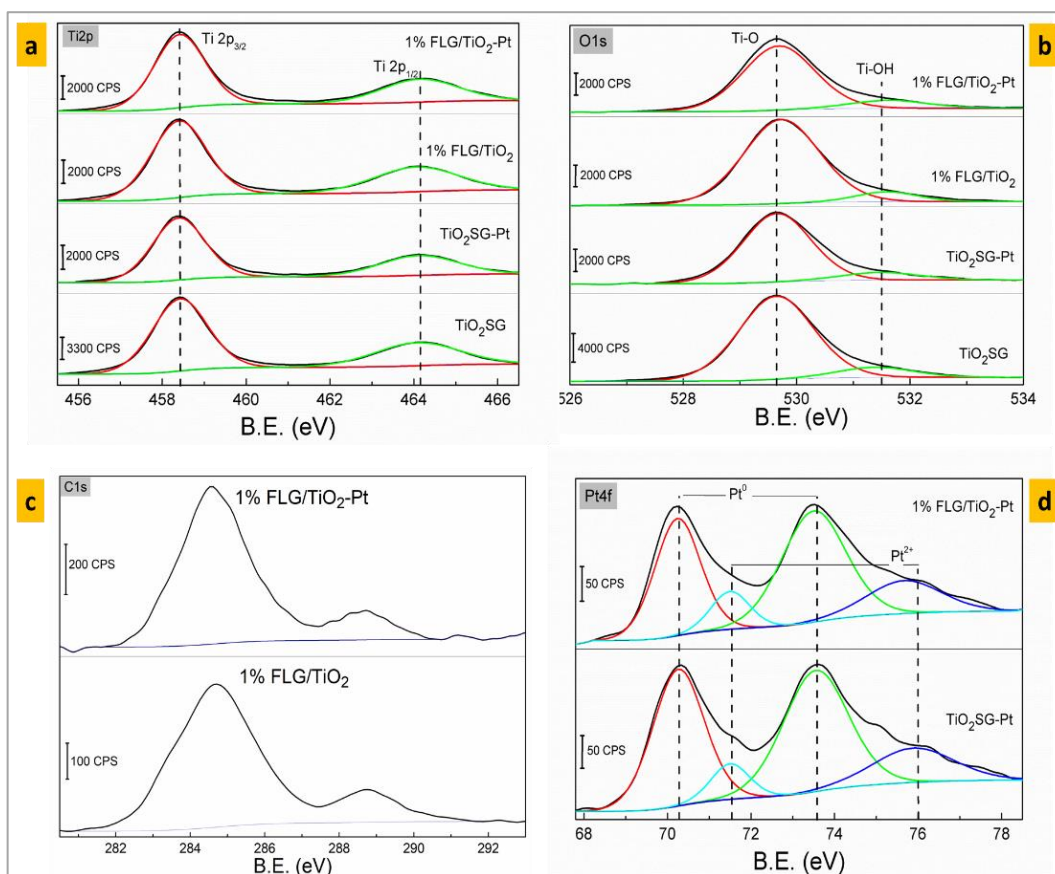


Figure II.37 : Analyses XPS TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> avant et après dépôt des NPs de Pt (a) Ti2p, (b) O1s, (c) C1s, (d) Pt4f. (La déconvolution détaillée de C1s est en cours de résolution).

## V.4 Propriétés optiques

La figure II.38 présente les spectres d'absorption UV-Vis pour TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> avant et après dépôt des NPs de Pt. Tous les spectres montrent une absorption principale < 400 nm, liée à l'absorption intrinsèque des NPs de TiO<sub>2</sub>. De plus, et contrairement aux échantillons non platinisés, TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt présentent une absorption étendue dans le domaine visible (400-800 nm) confirmée par la couleur grise des échantillons et due aux NPs de Pt déposées. D'autre part, le dépôt des NPs de Pt semble ne pas avoir affecté l'énergie de la bande interdite des échantillons.

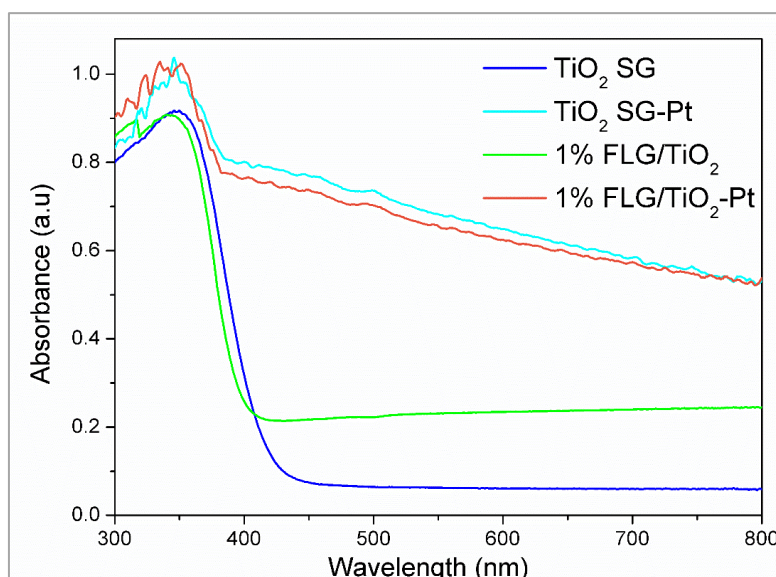


Figure II.38 : Spectre d'absorption UV-Vis des échantillons TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, avec et sans dépôt de Pt.

## VI. Caractérisation des propriétés acides des matériaux

L'étude des propriétés acides de surface des catalyseurs est très importante dans le contexte de la transformation hydrothermale de la biomasse. De ce fait, les propriétés acides des matériaux synthétisés dans ce travail, sélectionnés par rapport à leurs activités photocatalytiques, sont évaluées par adsorption-désorption de la pyridine en phase gaz par FTIR. Simultanément, l'impact de l'acidité sur les propriétés hydrothermales des matériaux sélectionnés sera évalué par la réaction modèle de conversion de **dihydroxyacétone (DHA)**. Cette partie du travail a été effectuée lors de deux séjours (Oct-Dec 2020) au sein du laboratoire IRCELYON.

### VI.1 La conversion hydrothermale de la DHA

La dihydroxyacétone (DHA) est une molécule organique de la classe des sucres de formule brute C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> [45][46][47]. Il s'agit d'une molécule modèle dans la transformation hydrothermale du glucose et par la suite de la cellulose. Elle procède usuellement en milieu aqueux à basse température (T < 100°C), contrairement au glucose (T > 150°C) [48] et à la cellulose (T > 170°C) [49], permettant l'établissement d'une corrélation entre la conversion, la sélectivité et l'acidité (Lewis/Bronsted).

Il est largement admis que la réaction de DHA se déroule en deux étapes (**figure II.39**) [50]: la DHA est premièrement convertie, par déshydratation, en **pyruvaldéhyde (PA : C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)**, une

étape catalysée par les acidités de Lewis et Bronsted [50][51][52]. Par la suite, les réactions successives de conversion du pyruvaldéhyde en **acide lactique (LA : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)** par réhydratation, sont largement plus performantes en catalyse par intervention de l'acidité de Lewis que par celle de Bronsted [50][53].

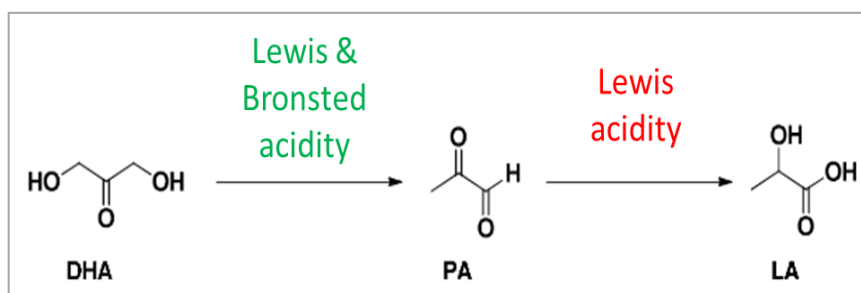


Figure II.39: Mécanisme réactionnel de la conversion du DHA en LA via PA.

### VI.1.1 Mode opératoire

Une suspension de catalyseur et d'eau distillé à une concentration de 10 g/L a été introduite dans un ballon bi-cols de 25 mL, équipé d'un condenseur d'eau, d'un capteur de température et d'un septum en caoutchouc (figure II.40). La suspension est laissée sous agitation magnétique à 500 tr/min dans un bain d'huile en réglant la température à 90 °C. Une fois la température stabilisée à 90 °C (après 1 h environ), et à l'instant  $t = 0$ , la DHA (1,3-dihydroacétone dimère, Sigma Aldrich, 97%) a été introduite à une concentration de 0,1 mol/L. A l'aide d'une seringue, des prélèvements de 0,2 mL ont été effectués (à  $t=0$ , 15, 30, 60, 180, 210, 300 et 400 min) pour analyser et quantifier le substrat (DHA) et les produits de la réaction par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC Shimadzu Prominence system).

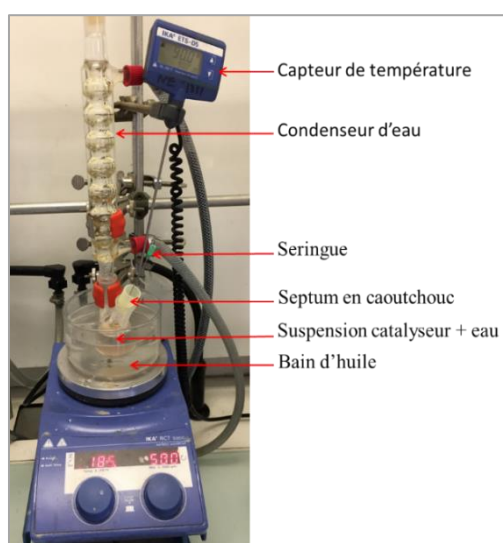


Figure II.40 : Dispositif réactionnel pour de la conversion de DHA.

Le taux de conversion de DHA, le rendement en produits (%C), leurs sélectivités et la balance carbone sont calculés comme suit :

$$\text{Conv} = \text{Conversion (\%)} = 100 \times \frac{\text{quantité de DHA consommée}}{\text{quantité initiale de DHA}}$$

$$\text{R} = \text{Rendement (\%C)} = 100 \times \frac{n_{\text{produit}}}{n_{\text{DHA initial}}} \times \frac{\text{nombre de C dans le produit}}{3}$$

$$\text{S} = \text{Sélectivité (\%)} = \frac{\text{R}}{\text{Conv}}$$

$$C_{\text{balance (\%)}} = 100 - \text{Conversion (\%)} + \text{Rendement}_{\text{produits (\%)}}$$

### VI.1.2 Adsorption-désorption de la pyridine suivie par analyse FTIR

L'identification du type d'acidité (Lewis ou Bronsted) à la surface des catalyseurs a été effectuée par adsorption-désorption d'une molécule basique, suivie par analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Dans ce type de mesure, la pyridine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) est la base la plus utilisée (figure II.41.(a)). En effet, le doublet d'électrons libres présent sur l'atome d'azote interagit avec les sites acides du catalyseur en formant l'ion pyridinium ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ ) sur les sites acides de Bronsted par protonation, et/ou une coordination avec les sites acides de Lewis [54]. Ainsi, en fonction des pics IR détectés, on peut distinguer la nature des sites acides sur la surface du catalyseur et en déduire quantitativement leurs densités. L'analyse commence par la préparation de l'échantillon sous forme d'une pastille autosupportée d'un diamètre de 15 mm (figure II.41.(b)). La pastille est placée dans une cellule IR équipée de fenêtres en  $\text{CaF}_2$  (figure II.41.(c)), puis prétraitée sous vide à 150 °C pendant 1 h avec une rampe de 5 °C/min afin d'éliminer l'eau physisorbée et de nettoyer la surface du catalyseur (figure II.41.(d)). Ensuite, la pyridine a été adsorbée à sa pression de vapeur saturante pendant 10 min, puis désorbée à température ambiante pendant 30 min et finalement à 150 °C pendant 30 min avec une rampe de 5 °C/min (figure II.41.(e)). L'analyse FTIR a été effectuée en mode absorbance à l'aide du spectromètre Bruker Vector 22 avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .



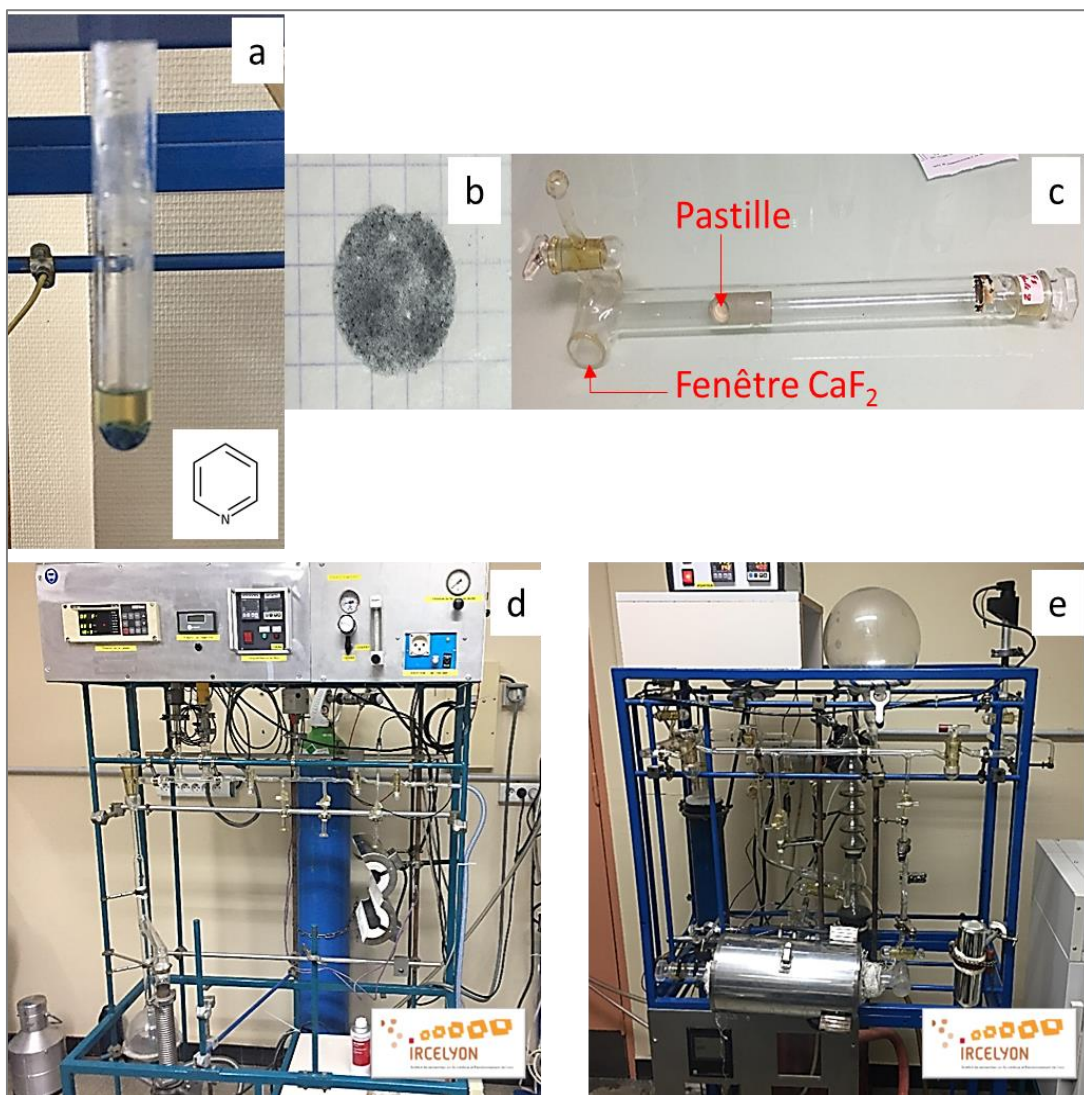


Figure II.41 : (a) Pyridine (liquide doré) et sa représentation chimique. (b) Pastille auto-supportée. (c) Cellule d'analyse. (d) Pilote de prétraitement. (e) Pilote d'adsorption et de désorption.

### VI.1.3 Résultats et discussion

La **figure II.42** représente l'évolution de conversion de la DHA en fonction du temps pour  $\text{TiO}_2$  SG, 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ :Ta (0,5% - 4% et 15 %). La présence de FLG ne semble pas avoir d'effet direct sur la conversion finale de DHA. Cette dernière baisse d'environ 12 % en passant du  $\text{TiO}_2$  SG à l'échantillon 1% FLG/ $\text{TiO}_2$ . Cependant, la vitesse de conversion initiale augmente en présence de FLG de +25 % (**tableau II.9**). De l'autre côté, le dopage au tantale semble avoir un effet notable sur la conversion de la DHA. En effet, au fur et à mesure que le taux de dopage au tantale augmente, la conversion de DHA et sa vitesse initiale augmentent. Ainsi, après 400 min de réaction, la conversion et la vitesse ont augmenté, respectivement, de +53 % et +300 % en passant de 0,5% à 15% en tantale (**tableau II.9**). Cette amélioration de la

vitesse et de la conversion de DHA peut indiquer une amélioration des propriétés acides de surface de ces catalyseurs.

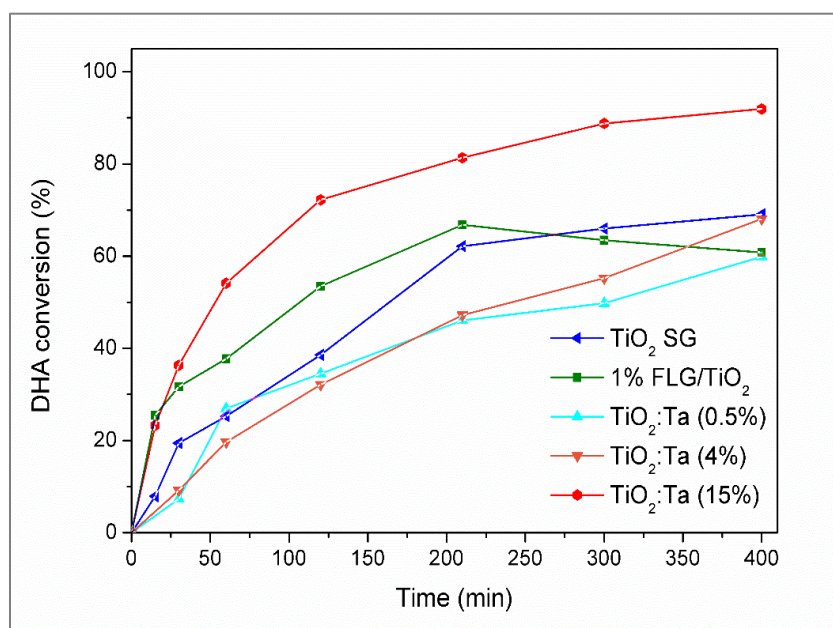


Figure II.42 : Conversion de la DHA en fonction du temps pour les différents catalyseurs.

Les rendements des produits de la conversion de DHA en fonction du temps pour les différents catalyseurs sont présentés dans la [figure II.43](#) et les différents résultats sont regroupés sur le [tableau II.9](#). Différents points sont notés :

- Les produits majoritaires sont le pyruvaldéhyde (PA) et l'acide lactique (LA).
- Par rapport au TiO<sub>2</sub> SG, l'ajout de FLG permet d'améliorer la sélectivité, le rendement et la vitesse de production d'acide lactique de presque +40%, +23% et +43%, respectivement.
- En augmentant la teneur en tantale, les catalyseurs dopés deviennent très sélectifs envers le PA et ils le produisent rapidement avec un rendement plus important. Concrètement, en passant de TiO<sub>2</sub> SG à TiO<sub>2</sub>:Ta (15%), la sélectivité, le rendement et la vitesse de production du PA ont augmenté de +100%, +161% et +275%, respectivement. Au contraire, LA perd en sélectivité et en rendement avec l'augmentation de la teneur en tantale.

Ces résultats confirment et impliquent directement le rôle de l'acidité de surface des catalyseurs sur la conversion de DHA. Ainsi, l'amélioration de la sélectivité et le rendement de PA suggèrent (mécanisme réactionnel, [figure II.39](#)) une augmentation des sites acides de Bronsted avec le dopage au tantale. Tandis que l'amélioration de la production de LA pour les échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et le TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5%) est supposée être liée à une augmentation des sites acides de Lewis.

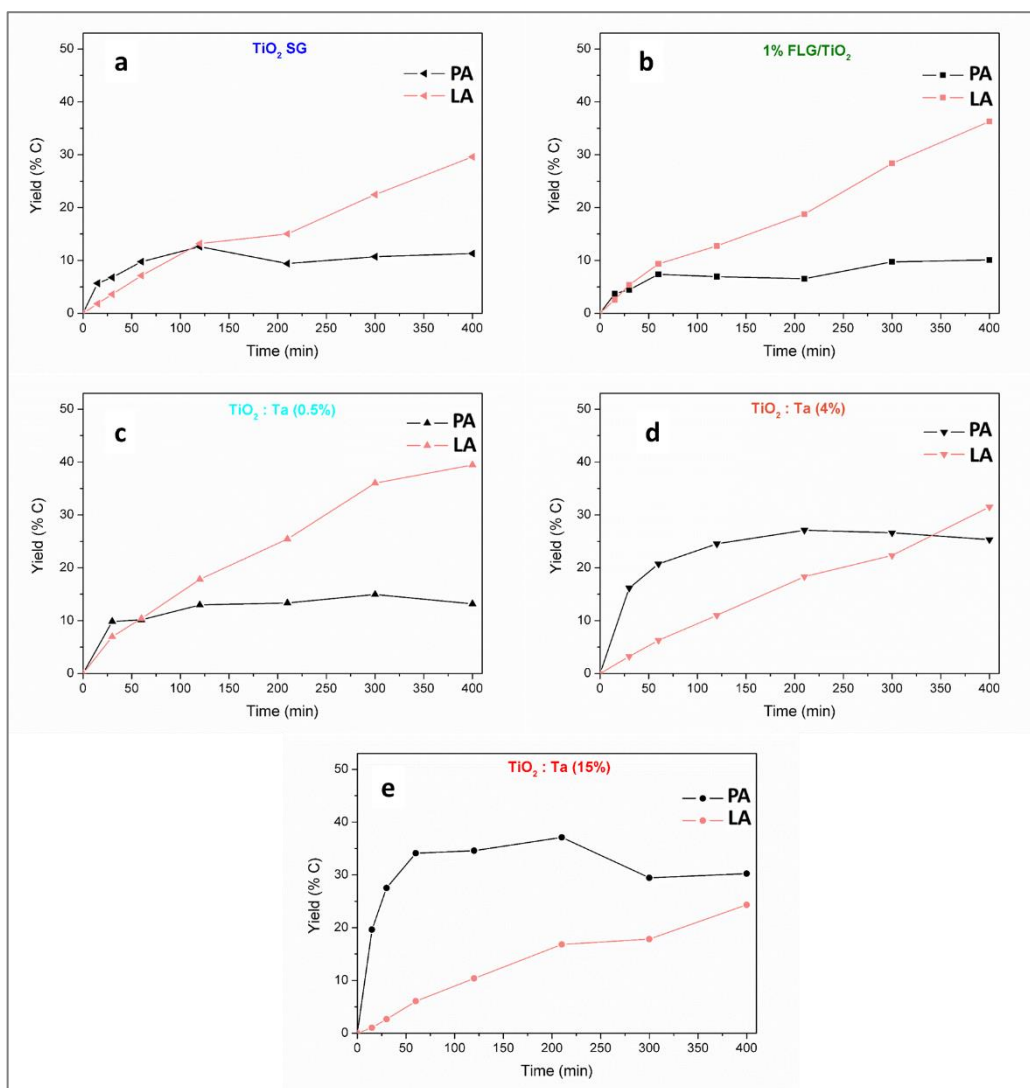


Figure II.43 : Les rendements de production de PA et LA en fonction du temps pour les différents catalyseurs.

Pour vérifier ces hypothèses, une analyse par adsorption-désorption de la pyridine en phase gaz, suivie par FTIR a été effectuée et les résultats sont présentés sur la [figure II.44](#). Les spectres des différents catalyseurs présentent les mêmes pics d'adsorption de la pyridine. Les pics à  $1445\text{ cm}^{-1}$  et  $1606\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de la liaison de coordination entre la pyridine et les sites acides de Lewis (cations de  $\text{Ti}^{4+}$ ) [55], tandis que le pic situé à  $1492\text{ cm}^{-1}$  est généralement lié à l'adsorption de la pyridine sur les sites acides de Lewis et Bronsted [56]. Les spectres présentent aussi un pic d'absorption IR à  $1575\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'interaction de la pyridine avec la surface des catalyseurs par la liaison hydrogène (Py-H) [57]. Cependant, le pic lié aux ions pyridinium sur les sites acides de Bronsted, situé à  $1545\text{ cm}^{-1}$ , est absent sur tous les spectres, impliquant que tous les catalyseurs n'ont que des sites acides de Lewis. Il faut noter que le  $\text{TiO}_2$  non modifié est connu pour ne pas avoir de sites acides de Bronsted [58]. Ce résultat permet d'éliminer l'hypothèse de l'augmentation de l'acidité de Bronsted et son effet direct sur l'amélioration du rendement de la PA, ouvrant la voie à d'autres possibilités.

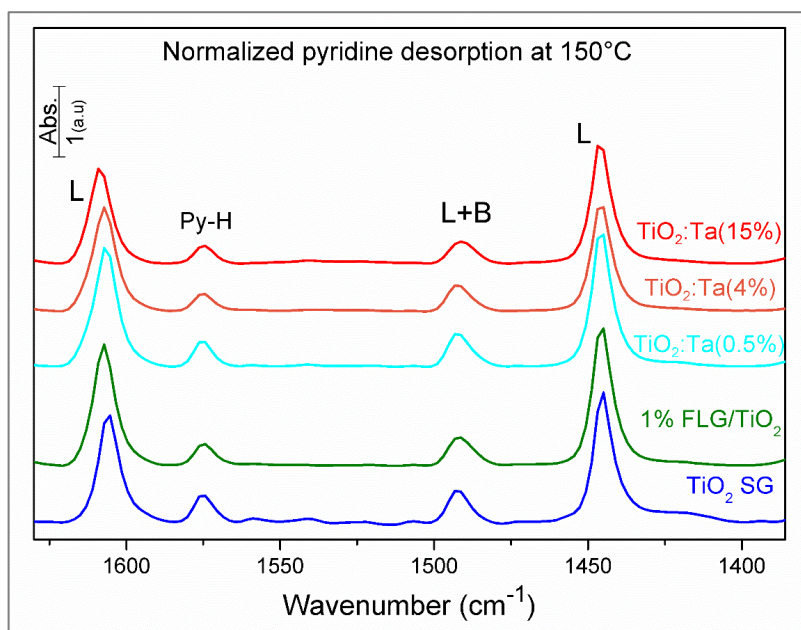


Figure II.44 : Spectres d'absorbance FTIR de désorption de la pyridine (Py) sur différents catalyseurs.

La surface du pic situé à  $1445\text{ cm}^{-1}$  est directement liée à la densité des sites acides de Lewis par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_L$ . A propos de ce dernier, Barreau et al. [54] ont indiqué que la valeur de  $1,73\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$  pouvait être utilisée comme coefficient d'extinction molaire moyen pour quantifier la densité des sites acides de Lewis. Leur proposition est basée sur les travaux de Tamura et al. qui ont vérifié que  $\epsilon_L$ , pour les oxydes métalliques, ne dépend pas significativement de la nature des oxydes [59]. Ainsi, la densité des sites acides de Lewis est calculée par l'équation ci-dessous [60], et les résultats sont présentés sur le [tableau II.9](#).

$$D_L = \frac{IA_L \times S}{\epsilon_L \times m}$$

Où  $D_L$  est la densité des sites acides de Lewis ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $IA_L$  est la surface intégrée du pic à  $1445\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $S$  est la surface de la pastille ( $\text{cm}^2$ ),  $\epsilon_L$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ) et  $m$  est la masse de la pastille (g).

A partir des valeurs de  $D_L$ , l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> présente la plus grande densité de sites acides de Lewis ( $360\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), suivi de TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5%) ( $283\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Ces deux échantillons sont les plus sélectifs envers LA ([tableau II.9](#)). Quant au TiO<sub>2</sub> SG, il a une densité de sites acides de Lewis de  $272\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , proche des valeurs reportées dans la bibliographie [61] [62]. De plus, en augmentant le dopage au tantale,  $D_L$  diminue, ce qui est en bon accord avec les sélectivités et les rendements en PA et LA obtenus. Ainsi, on peut proposer que la



diminution de la densité des sites acides de Lewis est le paramètre principal favorisant la production de PA par rapport au LA, en impactant les étapes de réhydratation et de réarrangement moléculaire pour la conversion de PA au LA (figure II.39). De plus, le fait que TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5%) soit plus sélectif que l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> envers la formation de LA, même si D<sub>L</sub> est plus importante pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, peut être expliqué par une bonne dispersion des sites acides de Lewis à la surface de TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5%), facilement accessibles et surtout beaucoup plus forts.

Il est à noter aussi que la balance C, après 400 min, est proche de 100 % pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5% et 4%), tandis qu'elle est en dessous de 75 % pour TiO<sub>2</sub> SG et TiO: Ta (15%). Ce résultat indique la formation de produits solides ou gazeux, non détectés par HPLC.

On peut conclure que **les faibles teneurs en Ta (< 0,5 wt%) sont recommandées pour améliorer les propriétés d'acidités de surface des catalyseurs en augmentant la densité des sites acides de Lewis.** Ces derniers favorisent la production de LA, qui est très recherché industriellement. De plus, **FLG permet d'améliorer la conversion de DHA et la sélectivité en LA, ce qui en fait un matériau de choix pour améliorer les propriétés acides de TiO<sub>2</sub>.**

Tableau II.9 : Valeurs déduites de la conversion de DHA en PA et LA.

(V<sub>i</sub> est la vitesse initiale de conversion ou de production)

	Dihydroxyacetone (DHA)		Pyruvaldehyde (PA)			Lactic acid (LA)			C <sub>balance</sub> (%)	D <sub>L</sub> (μmole.g <sup>-1</sup> )
	V <sub>i</sub> (mmole.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Conversion (%)	V <sub>i</sub> (mmole.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Selectivity (%)	Yield (%)	V <sub>i</sub> (mmole.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	Selectivity (%)	Yield (%)		
TiO <sub>2</sub> SG	2.0	69	1.6	16.5	11.5	0.7	43.0	30.0	75	272
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	2.5	61	1.0	16.5	10.0	1.0	60.0	36.5	91	359
TiO <sub>2</sub> : Ta (0.5%)	1.5	60	2.6	22.0	13.0	1.7	66.0	40.0	97	283
TiO <sub>2</sub> : Ta (4%)	2.0	68	3.6	37.0	25.5	0.6	46.5	31.5	93	257
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	6.0	92	6.0	33.0	30.0	0.6	26.5	24.5	64	213

## VII. Résumé

Le graphène, principalement FLG : Few Layer Graphene, est préparé dans un premier temps sous forme d'une dispersion colloïdale et stable dans l'eau, par exfoliation de graphite expansé à l'aide d'un bio-surfactant sous ultrasonication-agitation. En variant la durée et la puissance d'ultrasonication, deux préparations de FLG ont été réalisées : FLG (80W-2h) et FLG' (160W-5h). Dans une seconde étape, la préparation des composites graphène/TiO<sub>2</sub> est basée sur un procédé sol-gel, en présence des feuillettes de FLG préalablement obtenus dans la première étape. Différents échantillons ont été préparés en variant la teneur massique en graphène dans les composites. Pour les composites FLG/TiO<sub>2</sub> et FLG'/TiO<sub>2</sub>, les teneurs massiques en FLG (0,5% -1% -1,5% -4,5% et 11%) et FLG' (0,5% -2% - 2,5% - 3,5%) ont été réalisées, respectivement. Des observations au MET et MEB ont permis de confirmer la présence de FLG décorés avec des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, tout en formant une interface de qualité. Les caractérisations par DRX ont montré que tous les échantillons présentent TiO<sub>2</sub> sous forme anatase avec une taille moyenne de cristallites variant entre 9-11 nm selon la direction (101). La surface spécifique de TiO<sub>2</sub> préparé par voie sol gel sans graphène (TiO<sub>2</sub> SG) est de 103 m<sup>2</sup>/g et elle augmente avec la teneur en graphène, jusqu'à atteindre un optimum, puis diminue. Ce dernier est de 1% pour FLG/TiO<sub>2</sub> et 2,5% pour FLG'/TiO<sub>2</sub> avec une surface spécifique correspondante de 136 m<sup>2</sup>/g et 134 m<sup>2</sup>/g, respectivement.

D'autre part, dans une tentative d'augmenter l'acidité de surface de TiO<sub>2</sub>, théoriquement favorable à la transformation du glucose, une série de 5 échantillons de TiO<sub>2</sub>, dopés au tantale, a été préparée par voie sol-gel, avec des teneurs en tantale variant de 0,5 à 15% massique. Les différentes caractérisations révèlent que tous les matériaux dopés au tantale sont bien cristallisés dans la phase anatase de TiO<sub>2</sub>, avec une taille moyenne de cristallites qui augmente avec la teneur en tantale (de 11 nm à 22 nm pour TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub>:Ta(15%), respectivement) et avec une surface spécifique correspondante de 70 et 100 m<sup>2</sup>/g. Le dopage avec le tantale n'a pas impacté significativement la valeur de la bande interdite du TiO<sub>2</sub>.

Ensuite, l'étude de l'acidité des composites 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et des matériaux TiO<sub>2</sub>:Ta, à travers la réaction de conversion de la DHA (dihydroxyacétone) et de l'adsorption de la pyridine a été effectuée. De la réaction de conversion de la DHA en pyruvaldéhyde puis en acide lactique, nous avons noté que la modification de TiO<sub>2</sub> par le graphène n'influe pas la conversion de DHA (stable autour de 60%). Par contre, le matériau 1% FLG/TiO<sub>2</sub> est sélectif pour la production de l'acide lactique (1,4 fois plus importante en comparant avec la référence TiO<sub>2</sub> SG). En ce qui concerne les catalyseurs dopés au tantale, au fur et à mesure que la teneur en tantale augmente, la conversion de DHA est plus importante et la sélectivité et le rendement

en pyruvaldehyde augmentent, contrairement à ceux de l'acide lactique. La conversion de DHA en pyruvaldehyde dépend principalement des sites acides de Bronsted ou Lewis, tandis que la production de l'acide lactique dépend de la présence uniquement des sites de Lewis. Ainsi, l'augmentation de la sélectivité et du rendement en pyruvaldehyde suppose, initialement, une abondance des sites acides de Bronsted par rapport à ceux de Lewis à la surface des matériaux dopés au tantale. Pour vérifier cette hypothèse, ces résultats ont été approfondis, lors d'un second séjour à IRCELyon entre Oct-Dec/2020, par l'étude de l'adsorption-désorption de la molécule de pyridine en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier afin de distinguer le type d'acidité (Lewis ou Bronsted ou les deux) présent à la surface des échantillons. Contrairement à nos attentes, la spectroscopie infrarouge n'a révélé que des vibrations liées aux sites acides de Lewis et aucune signature attribuée à des sites acides de Bronsted n'a été visible. Ainsi, l'augmentation de la sélectivité et du rendement en pyruvaldehyde avec l'augmentation de la teneur en tantale serait due à une diminution du nombre de sites acide de Lewis, de leur distribution et surtout de leur force d'interaction en surface.



## VIII. Références

- [1] N. A. Kouamé, D. Robert, V. Keller, N. Keller, C. Pham, et P. Nguyen, « Preliminary study of the use of  $\beta$ -SiC foam as a photocatalytic support for water treatment », *Catalysis Today*, vol. 161, n° 1, p. 3-7, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.10.045.
- [2] E. J. Ekoi, A. Gowen, R. Dorrepaal, et D. P. Dowling, « Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties », *Results in Physics*, vol. 12, p. 1574-1585, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.01.054.
- [3] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, et Q. Chen, « Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, n° 8, p. 912-916, 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/8/305.
- [4] P. Kubiak *et al.*, « TiO<sub>2</sub> Anatase Nanoparticle Networks: Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance », *Small*, vol. 7, n° 12, p. 1690-1696, 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201001943>.
- [5] K. S. W. Sing, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.
- [6] A. R. Liu, S. M. Wang, Y. R. Zhao, et Z. Zheng, « Low-temperature preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalyst with a very large specific surface area », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 99, n° 1, p. 131-134, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.10.003.
- [7] K. Chen, T. Zhang, X. Chen, Y. He, et X. Liang, « Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China », *Petroleum Exploration and Development*, vol. 45, n° 3, p. 412-421, 2018, doi: 10.1016/S1876-3804(18)30046-6.
- [8] J. Yu et J. Ran, « Facile preparation and enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of Cu(OH)<sub>2</sub> cluster modified TiO<sub>2</sub> », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 1364-1371, 2011, doi: 10.1039/C0EE00729C.
- [9] R. Zanoni *et al.*, « XPS analysis of sol-gel processed doped and undoped TiO<sub>2</sub> films for sensors », *Surface and Interface Analysis*, vol. 22, n° 1-12, p. 376-379, 1994, doi: <https://doi.org/10.1002/sia.740220182>.
- [10] I. Tamiolakis *et al.*, « Mesoporous implantable Pt/SrTiO<sub>3</sub>:C,N nanocuboids delivering enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity via plasmon-induced interfacial electron transfer », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 236, p. 338-347, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.036.
- [11] N. Kitchamsetti *et al.*, « An Investigation on the Effect of Li-Ion Cycling on the Vertically Aligned Brookite TiO<sub>2</sub> Nanostructure », *ChemistrySelect*, vol. 4, n° 21, p. 6620-6626, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/slct.201900395>.
- [12] R. S. Devan *et al.*, « Promising field electron emission performance of vertically aligned one dimensional (1D) brookite ( $\beta$ ) TiO<sub>2</sub> nanorods », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 101, p. 98722-98729, 2016, doi: 10.1039/C6RA20747B.
- [13] P. A. Osorio-Vargas *et al.*, « Low-frequency ultrasound induces oxygen vacancies formation and visible light absorption in TiO<sub>2</sub> P-25 nanoparticles », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 19, n° 3, p. 383-386, 2012, doi: 10.1016/j.ultsonch.2011.11.013.
- [14] S. Bertaux, P. Reynders, et J.-M. Heintz, « Sintering of nanocrystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub> films compared to that of TiO<sub>2</sub> films », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, n° 6, p. 923-932, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.019.
- [15] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D. E. McCormack, et S. C. Pillai, « New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO<sub>2</sub> photocatalysts », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 97, p. 95232-95238, 2016, doi: 10.1039/C6RA19759K.

- [16] K. V. Baiju, P. Shajesh, W. Wunderlich, P. Mukundan, S. R. Kumar, et K. G. K. Warriar, « Effect of tantalum addition on anatase phase stability and photoactivity of aqueous sol–gel derived mesoporous titania », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 276, n° 1, p. 41-46, 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2007.06.017.
- [17] V. Štengl, V. Houšková, S. Bakardjieva, N. Murafa, et P. Bezdička, « Niobium and tantalum doped titania particles », *Journal of Materials Research*, vol. 25, n° 10, p. 2015-2024, 2010, doi: 10.1557/JMR.2010.0252.
- [18] N. H. Vu, H. V. Le, T. M. Cao, V. V. Pham, H. M. Le, et D. Nguyen-Manh, « Anatase–rutile phase transformation of titanium dioxide bulk material: a DFT + U approach », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, n° 40, p. 405501, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/40/405501.
- [19] R. L. Penn et J. F. Banfield, « Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania », *American Mineralogist*, vol. 84, n° 5-6, p. 871-876, 1999, doi: 10.2138/am-1999-5-622.
- [20] C. Tannous, « Crystal structure, x-ray diffraction and oblique geometry », *Eur. J. Phys.*, vol. 41, n° 1, p. 015501, 2019, doi: 10.1088/1361-6404/ab4d65.
- [21] L. Mentar *et al.*, « Effect of nitrate concentration on the electrochemical growth and properties of ZnO nanostructures », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 26, n° 2, p. 1217-1224, 2015, doi: 10.1007/s10854-014-2528-4.
- [22] T. Yoshimoto *et al.*, « Thermally stable amorphous tantalum yttrium oxide with low IR absorption for magnetophotonic devices », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-14184-4.
- [23] Y. Lu, J. C. Le Breton, P. Turban, B. Lépine, P. Schieffer, et G. Jézéquel, « Band structure of the epitaxial FeMgO/GaAs(001) tunnel junction studied by x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 15, p. 152106, 2006, doi: 10.1063/1.2361273.
- [24] H. Znad, M. H. Ang, et M. O. Tade, « Ta/TiO<sub>2</sub> -and Nb/ TiO<sub>2</sub> -Mixed Oxides as Efficient Solar Photocatalysts: Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, p. e548158, 2012, doi: 10.1155/2012/548158.
- [25] R. Ranjan, A. Prakash, A. Singh, A. Singh, A. Garg, et R. K. Gupta, « Effect of tantalum doping in a TiO<sub>2</sub> compact layer on the performance of planar spiro-OMeTAD free perovskite solar cells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 3, p. 1037-1047, 2018, doi: 10.1039/C7TA09193A.
- [26] J. Lin, J. C. Yu, D. Lo, et S. K. Lam, « Photocatalytic Activity of Rutile Ti<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solutions », *Journal of Catalysis*, vol. 183, n° 2, p. 368-372, 1999, doi: 10.1006/jcat.1999.2409.
- [27] T. S. Moss, « The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide », *Proc. Phys. Soc. B*, vol. 67, n° 10, p. 775-782, 1954, doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.
- [28] I. Ben Jemaa *et al.*, « Structural, optical and electrical investigations on Nb doped TiO<sub>2</sub> radio-frequency sputtered thin films from a powder target », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, n° 12, p. 13242-13248, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5471-8.
- [29] X. Wang *et al.*, « Monodisperse Pt nanoparticles anchored on N-doped black TiO<sub>2</sub> as high performance bifunctional electrocatalyst », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, p. 669-675, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.152.
- [30] X. Liu, X. Wu, et K. Scott, « Study of niobium and tantalum doped titania-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation and oxygen reduction reactions », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, n° 11, p. 3891-3898, 2014, doi: 10.1039/C4CY00393D.
- [31] S. Kim, S.-J. Hwang, et W. Choi, « Visible light active platinum-ion-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. », *The journal of physical chemistry. B*, 2005, doi: 10.1021/JP055278Y.
- [32] J. A. Cubillos-Lobo, J. J. Murcia-Mesa, J. R. Guarín-Romero, H. A. Rojas-Sarmiento, M. del C. Hidalgo-López, et J. A. Navío-Santos, « Study of the visible light activity of Pt and Au-TiO<sub>2</sub>

photocatalysts in organic pollutants degradation », *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, n° 83, Art. n° 83, 2017, doi: 10.17533/udea.redin.n83a03.

[33] H. El Marouazi, P. Jiménez-Calvo, E. Breniaux, C. Colbeau-Justin, I. Janowska, et V. Keller, « Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 9, n° 10, p. 3633-3646, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06808.

[34] O. Hod, « Graphite and Hexagonal Boron-Nitride have the Same Interlayer Distance. Why? », *J Chem Theory Comput*, vol. 8, n° 4, p. 1360-1369, 2012, doi: 10.1021/ct200880m.

[35] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, et Z. Shen, « Raman spectroscopy and imaging of graphene », *Nano Res.*, vol. 1, n° 4, p. 273-291, 2008, doi: 10.1007/s12274-008-8036-1.

[36] S. Bykkam, K. V. Rao, R. N. kumar, C. S. Chakra, et T. Dayakar, « Few-layered graphene decked with TiO<sub>2</sub> nano particles by ultrasonic assisted synthesis and its dye-sensitized solar cell application », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5388-2.

[37] A. C. Ferrari *et al.*, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 18, p. 187401, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.

[38] R. I. R. Blyth *et al.*, « XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries », *Applied Surface Science*, vol. 167, n° 1, p. 99-106, 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00525-0.

[39] A. A. Pirzado *et al.*, « Activation of few layer graphene by  $\mu$ W-assisted oxidation in water via formation of nanoballs - Support for platinum nanoparticles », *J Colloid Interface Sci*, vol. 451, p. 221-230, 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.03.063.

[40] I. Janowska, M. Lafjah, V. Papaefthymiou, S. Pronkin, et C. Ulhaq-Bouillet, « Edges fractal approach in graphene – Defects density gain », *Carbon*, vol. 123, p. 395-401, 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.077.

[41] H. Ba *et al.*, « Colloid Approach to the Sustainable Top-Down Synthesis of Layered Materials », *ACS Omega*, vol. 2, n° 12, p. 8610-8617, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b01311.

[42] S. C. Panchangam, C. S. Yellatur, J.-S. Yang, S. S. Loka, A. Y. C. Lin, et V. Vemula, « Facile fabrication of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites (TGNCs) for the efficient photocatalytic oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n° 5, p. 6359-6369, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.10.003.

[43] D. He, Y. Li, J. Wang, Y. Yang, et Q. An, « Tunable Nanostructure of TiO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite for High Photocatalysis », *Applied Microscopy*, vol. 46, n° 1, p. 37-44, 2016, doi: 10.9729/AM.2016.46.1.37.

[44] L.-W. Zhang, H.-B. Fu, et Y.-F. Zhu, « Efficient TiO<sub>2</sub> Photocatalysts from Surface Hybridization of TiO<sub>2</sub> Particles with Graphite-like Carbon », *Advanced Functional Materials*, vol. 18, n° 15, p. 2180-2189, 2008, doi: 10.1002/adfm.200701478.

[45] X. Wang, F. Liang, C. Huang, Y. Li, et B. Chen, « Highly active tin(IV) phosphate phase transfer catalysts for the production of lactic acid from triose sugars », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 9, p. 4410-4421, 2015, doi: 10.1039/C5CY00647C.

[46] R. M. West *et al.*, « Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars », *Journal of Catalysis*, vol. 269, n° 1, p. 122-130, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2009.10.023.

[47] E. Pighin, V. K. Díez, et J. I. Di Cosimo, « Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts », *Applied Catalysis A: General*, vol. 517, p. 151-160, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2016.03.007.

[48] R. L. De Souza, H. Yu, F. Rataboul, et N. Essayem, « 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System », *Challenges*, vol. 3, n° 2, Art. n° 2, 2012, doi: 10.3390/challe3020212.

- [49] V. Jollet *et al.*, « Non-catalyzed and Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose », *Green Chem.*, vol. 11, n° 12, p. 2052–2060, 2009, doi: 10.1039/B915758A.
- [50] E. Jolimaitre, D. Delcroix, N. Essayem, C. Pinel, et M. Besson, « Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 5, p. 1349–1356, 2018, doi: 10.1039/C7CY02385E.
- [51] C. B. Rasrendra, B. A. Fachri, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito, et H. J. Heeres, « Catalytic Conversion of Dihydroxyacetone to Lactic Acid Using Metal Salts in Water », *ChemSusChem*, vol. 4, n° 6, p. 768–777, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000457.
- [52] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, R. M. West, et C. H. Christensen, « Zeolite-Catalyzed Isomerization of Triose Sugars », *ChemSusChem*, vol. 2, n° 7, p. 625–627, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900099.
- [53] Y. Koito, K. Nakajima, M. Kitano, et M. Hara, « Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water », *Chem. Lett.*, vol. 42, n° 8, p. 873–875, 2013, doi: 10.1246/cl.130319.
- [54] M. Barreau, X. Courtois, et F. Can, « FT-IR spectroscopy study of HNCO adsorption and hydrolysis over oxide-based samples dedicated to deNO<sub>x</sub> processes », *Applied Catalysis A: General*, vol. 552, p. 147–153, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2017.12.019.
- [55] R. Méndez-Román et N. Cardona-Martínez, « Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene », *Catalysis Today*, vol. 40, n° 4, p. 353–365, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00064-9.
- [56] C.-C. Chang, H. J. Cho, Z. Wang, X. Wang, et W. Fan, « Fluoride-free synthesis of a Sn-BEA catalyst by dry gel conversion », *Green Chem.*, vol. 17, n° 5, p. 2943–2951, 2015, doi: 10.1039/C4GC02457E.
- [57] I. Abdouli, M. Eternot, F. Dappozze, C. Guillard, et N. Essayem, « Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO<sub>2</sub>: Superficial properties-activities relationships », *Catalysis Today*, vol. 367, p. 268–277, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.040.
- [58] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, et M. Hara, « Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 388–389, p. 100–105, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.09.012.
- [59] M. Tamura, K. Shimizu, et A. Satsuma, « Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides », *Applied Catalysis A: General*, vol. 433–434, p. 135–145, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.05.008.
- [60] D. Li, P. Bui, H. Y. Zhao, S. T. Oyama, T. Dou, et Z. H. Shen, « Rake mechanism for the deoxygenation of ethanol over a supported Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalyst », *Journal of Catalysis*, vol. 290, p. 1–12, 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.02.001.
- [61] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, et M. Hara, « Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 31, p. 16028–16033, 2013, doi: 10.1021/jp404523r.
- [62] T. Komanoya, A. Suzuki, K. Nakajima, M. Kitano, K. Kamata, et M. Hara, « A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO<sub>2</sub> with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid », *ChemCatChem*, vol. 8, n° 6, p. 1094–1099, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501197.



# Chapitre III: Reformage photocatalytique et conversion du glucose par couplage des procédés hydrothermal et photocatalytique

Ce troisième chapitre présente les résultats expérimentaux relatifs aux performances photocatalytiques des matériaux synthétisés dans le chapitre II. Le chapitre est divisé en deux parties : **La première partie** traite des résultats des tests de reformage photocatalytique du méthanol avec les nanocomposites FLG/TiO<sub>2</sub>, (résultats publiés sous forme d'un article : H. El Marouazi, P. Jiménez-Calvo, E. Breniaux, C. Colbeau-Justin, I. Janowska and Valerie Keller, « *Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol* », ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 10, 3633–3646. DOI : 10.1021/acssuschemeng.0c06808), ainsi qu'avec les matériaux TiO<sub>2</sub>:Ta. Ces résultats sont complétés par une étude préliminaire du photo-reformage du glycérol.

**La seconde partie** est le fruit d'une collaboration avec l'IRCELYon pour l'étude de la conversion du glucose par voies hydrothermale, photocatalytique et par couplage des deux procédés, avec certains des matériaux synthétisés dans le **chapitre II**.





**Partie I: Évolution des performances des  
matériaux par reformage  
photocatalytique**



## I. Montage et conditions expérimentales des tests photocatalytiques

### I.1 Pilote de tests photocatalytiques.

Le dispositif de test utilisé dans ce travail permet de réaliser les trois tâches principales d'un test photocatalytique (en phase liquide), à savoir : la réaction photocatalytique, l'analyse des produits gazeux et le traitement des données, **figure III.1**.

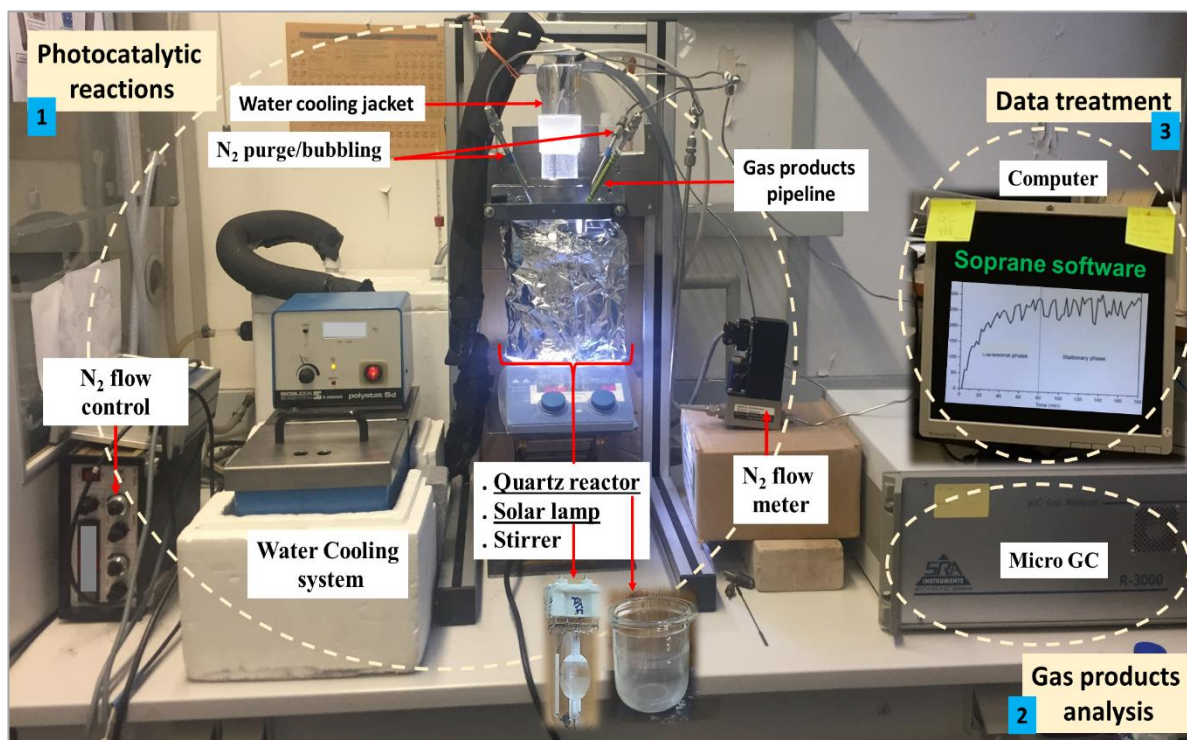


Figure III.1 : Dispositif expérimental mis en œuvre pour les tests photocatalytiques.

#### I.1.1 La réaction photocatalytique

Les conditions expérimentales permettant de mettre en œuvre la réaction photocatalytique sont les suivantes :

- Réacteur en quartz ( $V= 1L$ ) contenant une suspension de photocatalyseur dans une phase aqueuse de réactifs sous agitation magnétique continue pour l'homogénéisation.
- Un système de refroidissement du mélange réactionnel à travers un circuit de circulation continue d'eau qui permet de garder une température stable durant le test photocatalytique et de minimiser l'échauffement dû à la lampe.
- Un circuit d'azote gazeux (Alphagaz 2, SMARTOP) pour préalablement purger le milieu réactionnel et pour amener les produits gazeux vers le système analytique.

- Une lampe 150W ceramic-metal-halide Hg (Spalite, StrassElec SARL), source de lumière solaire artificielle, plongée à l'intérieur du tube en quartz à double parois. Ce dernier est immergé dans le milieu réactionnel. L'irradiance de la lampe est de  $31,9 \text{ mW.cm}^{-2}$  et son spectre d'émission correspondant est donné dans la [figure III.2](#). Ces caractéristiques sont mesurées à l'aide d'un radiomètre (ILT900-R, International Light Technologies) et vérifiées toutes les 50 h de fonctionnement.

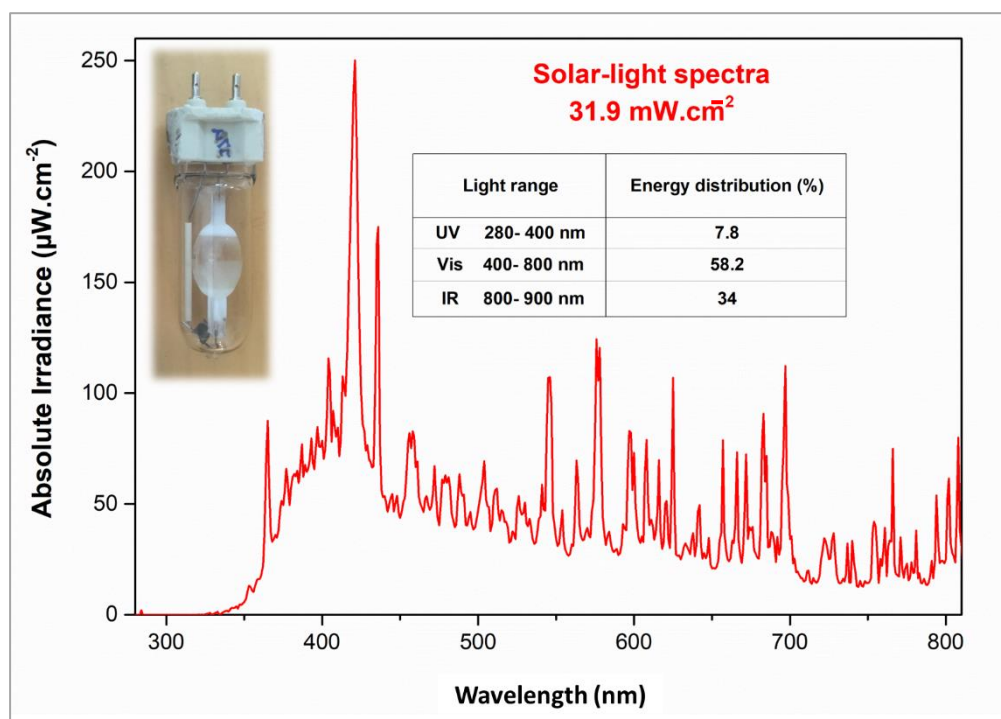


Figure III.2 : Spectre d'émission et distribution spectrale de la lampe 150W ceramic-metal-halide Hg.

### I.1.2 L'analyse des produits de la réaction

Les produits gazeux de la réaction photocatalytique sont prélevés par injection automatique de  $10 \mu\text{l}$  vers une micro-chromatographie en phase gaz (micro-GC, R-3000, SRA instrument) pilotée par le logiciel Soprane 2.7.6. Cet instrument est composé de trois modules indépendants (A, B et C). A et B sont composés d'une colonne Molsieve (Molecular sieve /tamis moléculaire) d'une longueur de 10 m, et d'un détecteur de conductivité thermique, TCD. Le module A est alimenté par l'argon (Ar, Alphagaz 2, SMARTOP) comme gaz vecteur, permettant de suivre la production d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), tandis que l'hélium (He, Alphagaz 2, SMARTOP) est le gaz qui alimente le module B, permettant de suivre l'évolution de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Quant au dernier module C, également alimenté par He, il est composé d'une colonne PlotQ (Porous layer open

tubular/tubulaire ouverte à couche poreuse) d'une longueur de 8 m, et d'un détecteur TCD. Ce module permet de suivre l'évolution de CO<sub>2</sub> ou d'autres produits carbonés légers.

### I.1.3 Traitement des données

La supervision et le traitement des analyses chromatographiques sont assurés par le logiciel Soprane. Il est à noter que la calibration des produits gazeux est une étape très importante avant d'entamer une série d'analyses. Cette étape permet de quantifier les produits issus de la réaction photocatalytique. En effet, chaque produit, en fonction de son temps de rétention, est détecté sous forme d'un pic d'une certaine aire. Ce dernier est intégré pour quantifier le produit analysé (en ppm) en fonction de sa calibration préalablement effectuée.

En ce qui concerne le **taux de production de H<sub>2</sub> (μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)**, il est déterminé à l'état stationnaire (plateau). En effet, la courbe d'évolution de la production de H<sub>2</sub> en fonction du temps est composée de deux phases (**figure III.3**) :

- **Une phase transitoire**, où le milieu réactionnel est progressivement saturé par H<sub>2</sub>, suivi de la diffusion liquide/gaz et du remplissage du ciel du réacteur (l'espace vide supérieur au-dessus du mélange réactionnel) puis de son transfert vers la micro-GC.
- **Une phase stationnaire**, caractérisée par un plateau indiquant une vitesse de production constante, ce qui intervient après une durée de 80 min en moyenne pour les échantillons analysés.

Le taux de production de H<sub>2</sub> (r<sub>H<sub>2</sub></sub>) est déterminé par la relation suivante :

$$r_{H_2} (\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{C_{H_2} * D_{V(N_2)}}{V_{m(N_2)} * m_{\text{cata}}}$$

où : **C<sub>H<sub>2</sub></sub>** est la concentration de H<sub>2</sub> en phase gaz en ppm.

**D<sub>V(N<sub>2</sub>)</sub>** est le débit volumique de N<sub>2</sub> (100 mL.min<sup>-1</sup>).

**V<sub>m(N<sub>2</sub>)</sub>** est le volume molaire de N<sub>2</sub> (24,5 L.mol<sup>-1</sup> à 25 °C).

**m<sub>cata</sub>** représente la masse du photocatalyseur (g) mise en suspension.

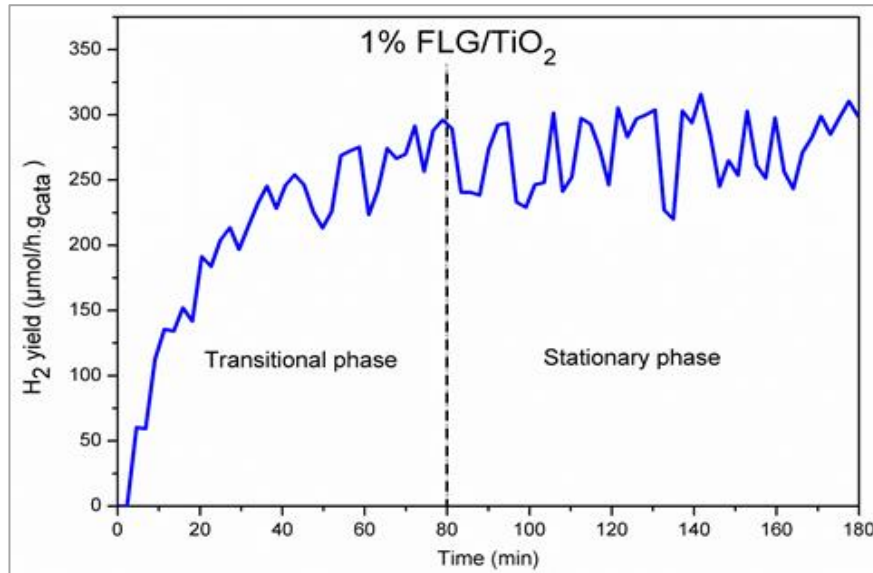


Figure III.3 : Exemple de courbe typique de l'évolution de H<sub>2</sub> en fonction du temps pour l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> à une concentration de 0,1g/L. Pour calculer le taux de production d'H<sub>2</sub>, les courbes ont été lissées et la valeur moyenne entre 80 min et 180 min a été considérée.

D'autre part, l'efficacité d'une réaction photocatalytique est généralement liée à son rendement quantique. Par définition, le rendement quantique est le pourcentage avec lequel les molécules subissent un événement donné par photon absorbé et par unité de temps [1]. En photocatalyse hétérogène, il est très difficile de calculer la quantité de photons réellement absorbés par le photocatalyseur à cause des phénomènes de diffusion et de réflexion de la lumière incidente. De ce fait, la plupart des résultats sont calculés en se basant sur le nombre de photons émis par la source lumineuse. Ainsi, dans le cas des photons absorbés par le photocatalyseur, on parle de rendement quantique interne (IQY % : *internal quantum yield*) tandis que le rendement quantique global (QY % : *global quantum yield*) est calculé par rapport au nombre de photons émis par la source lumineuse. Ce dernier sera appliqué dans ce travail.

Ainsi, **le rendement quantique** a été déterminé par l'équation ci-dessous pour la réaction du photo-reformage du méthanol :

$$QY(\%) = 2 * \frac{r_{H_2}}{q_p} * 100$$

où :  $r_{H_2}$  est la vitesse de production de H<sub>2</sub> (µmol.h<sup>-1</sup>),  $q_p$  est le flux de photons émis par la lampe et est égal à 0,43 mol.h<sup>-1</sup>. Ce dernier a été calculé en se basant sur les mesures d'irradiance de la lampe, déterminée par un radiomètre. Le coefficient 2 est le nombre d'électrons nécessaires pour produire une molécule de H<sub>2</sub> (2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>).

## I.2 Photo-reformage du méthanol : mode opératoire

Pour évaluer l'activité photocatalytique des composites synthétisés, des tests de photo-reformage du méthanol en dihydrogène sont effectués. Le choix de ce type de réaction est basé sur le fait que le photo-reformage (PR) des alcools est thermodynamiquement favorable par rapport au craquage de l'eau (voir [Chapitre I, paragraphes III.3 et III.4](#)). Ce choix s'explique aussi par le fait que l'idée principale dans ce travail est de synthétiser des photocatalyseurs efficaces, sans recours à des dépôts de co-catalyseurs métalliques (métaux nobles, en général). Dans cette optique, le MeOH s'avère être une molécule modèle pertinente.

Les réactions de photo-reformage du MeOH pour la production de H<sub>2</sub> sont effectuées comme suit : le catalyseur est mis en suspension en concentration connue (0,1 ou 0,2 g.L<sup>-1</sup>) dans une solution aqueuse de MeOH (CARLO ERBA, > 99,99%) de 900 mL à 17,3 mol.L<sup>-1</sup> soit 70 vol%. Il a été rapporté qu'une concentration de 70 vol% de méthanol permettait d'avoir une production plus importante de H<sub>2</sub>, tout en gardant un compromis entre faible et forte concentration en méthanol [2] [3]. Le réacteur est par la suite scellé, placé sous agitation magnétique à 700 rpm et purgé pendant 1 h avec de l'azote afin de chasser l'oxygène résiduel contenu dans le réacteur. Cette étape est très importante avant de démarrer l'irradiation, car une présence conséquente d'oxygène dans le milieu réactionnel risquerait d'impacter les résultats photocatalytiques de la production de H<sub>2</sub> sachant que, la réaction inverse entre H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> est thermodynamiquement favorable. Après l'étape de la purge, la température et le débit d'azote sont réglés à 25°C et 100 mL.min<sup>-1</sup> respectivement puis, la lampe est allumée pour 3 h de test.

## II. Production d'hydrogène par photo-reformage de méthanol

### II.1 Composites FLG et FLG'/TiO<sub>2</sub>

**Remarque** : cette partie est le complément du travail discuté précédemment ([Chapitre II, paragraphe III](#)) et publié sous forme d'un article H. El Marouazi, P. Jiménez-Calvo, E. Breniaux, C. Colbeau-Justin, I. Janowska and Valerie Keller, « Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol », *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 10, 3633–3646. DOI : 10.1021/acssuschemeng.0c06808) [4].

Comme déjà mentionné précédemment ([Chapitre II, paragraphe II](#)), les résultats présentés ci-après correspondent à la série de composites FLG/TiO<sub>2</sub> et sont comparés avec ceux résultant des matériaux 0,5%FLG'/TiO<sub>2</sub>, P25, et UV100.



### II.1.1 Composites FLG/TiO<sub>2</sub>

La **figure III.4.(a)** présente la production de H<sub>2</sub> après 3 h de test pour deux concentrations différentes en photocatalyseur (0,1 et 0,2 g.L<sup>-1</sup>) et la courbe de production de H<sub>2</sub> en fonction du temps pour l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> (à 0,1 g.L<sup>-1</sup>) est présentée sur **la figure III.3**. D'après ces résultats, il est clair que la concentration initiale du photocatalyseur a un impact direct sur le taux de production de H<sub>2</sub>. **La plus faible concentration (0,1 g.L<sup>-1</sup>) permet d'avoir une production plus élevée.** En effet, la diminution de l'activité de production de H<sub>2</sub> lors du doublement de la concentration en photocatalyseur (0,2 g.L<sup>-1</sup>) dans la suspension peut être due à des phénomènes d'écrantage de la lumière et/ou de diffusion se produisant au niveau intra- et inter-particulaire [5]. Compte tenu de l'activité des échantillons de TiO<sub>2</sub> de référence, TiO<sub>2</sub> P25 présente la meilleure vitesse de production de H<sub>2</sub>, deux fois plus importante que celle observée avec le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> SG. Ceci pourrait être expliqué principalement par la mixité des deux phases rutile/anatase (en hétérojonction) dans P25 qui favoriserait la séparation des charges photogénérées [6]. La modification de TiO<sub>2</sub> SG par la réalisation d'une hétérojonction avec FLG entraîne une augmentation de l'activité de tous les composites par rapport au TiO<sub>2</sub> SG et aux TiO<sub>2</sub> commerciaux. Le composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub> présente les performances les plus élevées parmi tous les composites à base de FLG (265 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>), avec un taux de production de H<sub>2</sub> presque quatre fois supérieur à celui obtenu avec TiO<sub>2</sub> SG (77 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) et deux fois supérieur par rapport à la meilleure référence TiO<sub>2</sub> P25 (150 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>). En regardant QY (à 0,1 g/L de concentration de photocatalyseur, **figure III.4.(b)**), les valeurs correspondantes suivent la même tendance atteignant la valeur de 0,011 % pour l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, ce qui est presque 2 et 3 fois plus élevé que le QY observé pour TiO<sub>2</sub> P25 et UV 100, respectivement. Par rapport au TiO<sub>2</sub> SG, on peut constater l'impact bénéfique de l'association avec FLG dans tous les composites. De même, un effet de la calcination sur FLG peut être observé pour FLG-450 °C en augmentant la production de H<sub>2</sub> de 16 à 71 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> (**Annexes III.1, p.212**).

En ce qui concerne l'influence de la teneur en FLG, variant entre 0,5 et 11% massique, on note une variation en « dents de scie » avec deux maxima, le premier pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et le second pour 4,5% FLG/TiO<sub>2</sub>. Ainsi, 1% FLG est une teneur optimale pour cette série de matériaux. Cette absence de tendance linéaire (les tests ont été effectués deux fois avec des matériaux fraîchement préparés) peut s'expliquer par le fait que plusieurs facteurs affectent l'activité des composites (le même phénomène sera observé pour la série de composites avec FLG'). Une charge en FLG plus élevée peut entraîner une meilleure absorption de la lumière visible, induire une meilleure séparation des charges, mais par contre conduire à une diffusion

de la lumière et à un écrantage plus élevé (chaque feuille supplémentaire de FLG réduit la transparence de 2,3 % [7]). Par ailleurs, non seulement la quantité de FLG, mais aussi son degré de dispersion jouent un rôle important. Étant donné que le FLG utilisé dans ce travail est un type de graphène à faibles défauts (grandes feuilles microscopiques avec un réseau bien cristallisé), une faible quantité de FLG dans les composites peut être suffisante pour assurer un meilleur transport de charges avec une dispersion de FLG plus élevée et par conséquent aussi une dispersion plus élevée de  $\text{TiO}_2$  sur les feuillets de FLG. Ceci est en bon accord avec les mesures de surface spécifique et de porosité présentées précédemment (**Chapitre II, tableau II.7**). La quantité de FLG doit cependant être suffisante et optimale pour former une interface améliorée entre les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  et les feuillets de FLG, grâce aux sites défectueux les plus actifs sur ces derniers. Conformément aux meilleures performances, 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  possède aussi la surface spécifique la plus élevée parmi tous les composites. Les spectres de DRX du catalyseur 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  récupéré après le test photocatalytique et le test de recyclage, sont présentés dans les **annexes III.2 et III.3, p.213**, respectivement, et confirment la stabilité structurale et d'activité photocatalytique de cet échantillon.

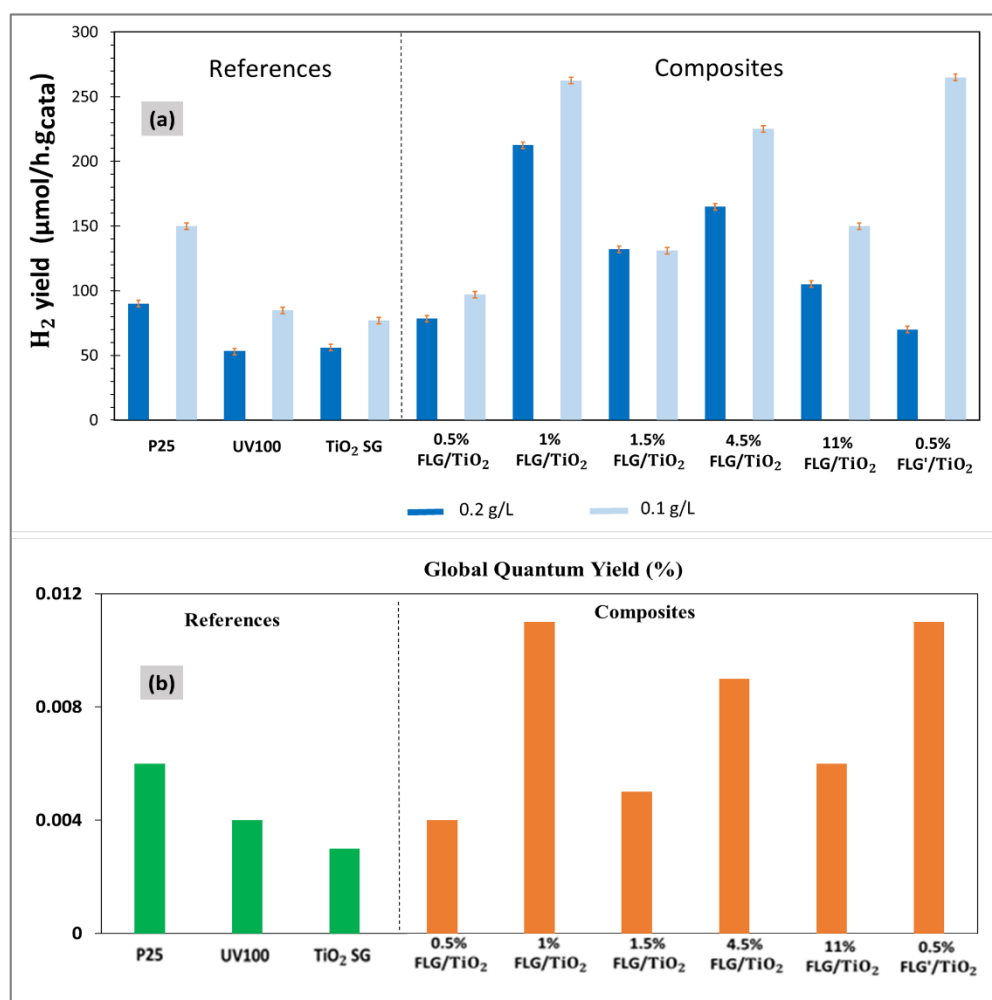


Figure III.4 : Série FLG/ $\text{TiO}_2$  (a) Taux de production de  $\text{H}_2$  à une concentration de photocatalyseur de 0,2 et 0,1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . (b) Rendement quantique global à 0,1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## II.1.2 Composites FLG'/TiO<sub>2</sub>

Concernant les composites contenant du FLG', on observe la même tendance pour le taux de production d'hydrogène que celle relevée avec les composites constitués de FLG, [figure III.5](#). Tous les composites sont plus actifs que la référence TiO<sub>2</sub> SG et l'activité n'augmente pas de manière linéaire avec la teneur en FLG'. De plus, deux échantillons ont une activité plus importante et la meilleure est atteinte pour une charge en FLG' de seulement 0,5%. Le deuxième composite le plus actif de la série FLG' est celui à 2,5% de FLG'. De ces observations nous pouvons supposer que la quantité plus importante de défauts de bords dans FLG' permet d'obtenir la même activité à une teneur en graphène plus faible, comparée aux composites FLG/TiO<sub>2</sub> ([Chapitre III, partie I, paragraphe II.1.1](#)). FLG' permet ainsi de stabiliser et de former une bonne interface avec une quantité de NPs de TiO<sub>2</sub> plus importante. De plus, il existe d'autres facteurs très impactant concernant les défauts et les groupements oxygénés, tels que les groupements hydroxyles, carbonyles ou carboxyliques qui sont introduits, en plus, sur les feuillets de FLG par le traitement de calcination des composites. Leur introduction dépend fortement du rapport TiO<sub>2</sub>/FLG où, selon les analyses XPS ([Chapitre II, paragraphe IV.2.2 et annexes II-4, p.208](#)), ils sont importants à faibles teneurs en FLG et moins significatifs à des teneurs plus élevées. De tels défauts aident non seulement à atteindre une bonne dispersion et une meilleure interface avec les NPs de TiO<sub>2</sub>, mais peuvent également améliorer l'adsorption du réactif MeOH. En effet, l'adsorption significative de MeOH entre deux groupements hydroxyles voisins et une adsorption considérable de MeOH sur des groupements moins actifs sur du graphite fonctionnalisé ont été récemment rapportées [5]. Outre le rôle des sites de fixation et de chimisorption des NPs, les défauts/groupements fonctionnels sur le graphène sont recherchés pour améliorer l'activité photocatalytique sous irradiation, mais leur quantité doit être optimale pour assurer une séparation électron/trou efficace [8].

Afin de vérifier la génération des porteurs de charges et d'étudier les phénomènes de transport dans les composites, une analyse TRMC a été réalisée et une discussion détaillée sera présentée dans la [partie I, paragraphe II.1.3](#) ci-après.

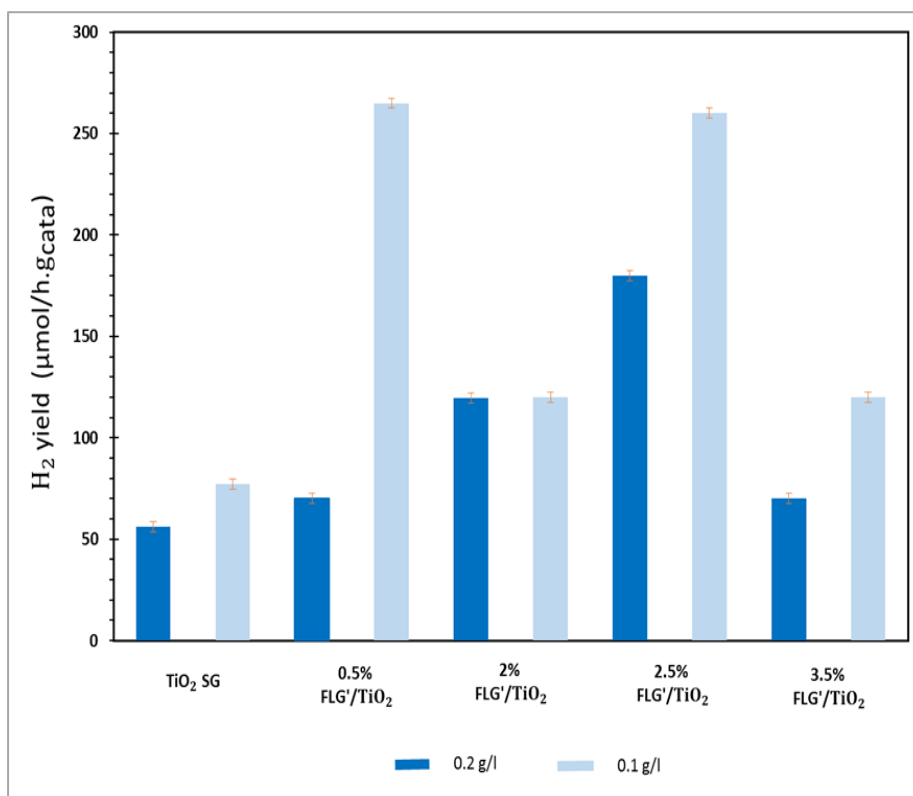


Figure III.5: Taux de production de H<sub>2</sub> à une concentration de photocatalyseur de 0,2 et 0,1 g.L<sup>-1</sup> pour la série FLG'/TiO<sub>2</sub>

## II.1.3 Les mesures de mobilités électroniques par TRMC

### I.1.1.1 Définition

La technique TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*/conductivité micro-ondes résolue en temps) est une méthode de mesure physique « sans-contact » qui consiste à suivre en temps réel la dynamique des électrons libres photo-générés par une excitation lumineuse (laser), permettant alors d'étudier de manière globale la dynamique des porteurs de charges dans un matériau donné. Cette dernière, est un paramètre très important dans l'efficacité d'une réaction photocatalytique.

### I.1.1.2 Principe

La TRMC est basée sur la mesure de la variation de la puissance micro-onde réfléchiée par un échantillon donné et induite par un pulse laser. Concrètement, après une excitation laser, des paires électrons-trous sont générées dans le semi-conducteur, donnant lieu à des transitions inter-bandes au sein du matériau étudié (exp : TiO<sub>2</sub>). Ceci crée alors un changement transitoire de la conductivité électrique du matériau, elle passe d'une valeur  $\sigma$  à  $\sigma + \Delta\sigma(t)$ . Ce changement

de conductivité donne lieu à une variation de la puissance micro-onde réfléchie  $\Delta P_r(t)$ . Ainsi, la variation relative de la puissance réfléchie par rapport à la puissance incidente  $P_{in}$  est exprimée par l'équation suivante [9] [10] [11] :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_{in}} = \frac{P(\sigma + \Delta\sigma(t)) - P(\sigma)}{P_{in}}$$

Pour de faibles perturbations de conductivité ( $\Delta\sigma$  est faible), le signal TRMC résultant est proportionnel à la conductivité électrique induite  $\Delta\sigma(t)$  :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_r(t)}{P_{in}} &= A \cdot \Delta\sigma(t) = A \cdot e \cdot \sum \Delta n_i(t) \cdot \mu_i \\ &= A \cdot e \cdot (\Delta n(t) \cdot \mu_n + \Delta h(t) \cdot \mu_h) \end{aligned}$$

Où :

- **A** est le facteur de sensibilité, il est indépendant du temps, mais dépend de la fréquence de la micro-onde.
- **$\Delta n(t)$**  et  **$\Delta h(t)$**  sont le nombre d'électrons et de trous en excès, respectivement.
- **$\mu_n$**  et  **$\mu_h$**  sont la mobilité des électrons et trous, respectivement.
- **e** représente la charge de l'électron ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C).

Dans le cas où la conductivité électrique est principalement électronique (cas de  $TiO_2$  de type n), on peut déduire que la puissance relative micro-onde réfléchie après une photo-excitation à l'instant t est directement proportionnelle au nombre d'électrons excédentaires au même instant, soit donc :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_{in}} \approx A \cdot e \cdot \Delta n(t) \cdot \mu_n$$

La puissance relative micro-onde réfléchie est convertie, par un détecteur, en tension électrique relative  $\frac{\Delta V(t)}{V_i}$  amplifiée. La variation de la tension électrique entre l'échantillon excité et au repos ( $\Delta v(t)$ ) représente le signal TRMC noté ( $I_{TRMC}$ ). Pour de faibles perturbations du système :

$$I_{TRMC}(t) = \Delta v(t) = C \cdot V_i \cdot \frac{\Delta P_r(t)}{P_{in}} \approx C \cdot V_i \cdot A \cdot e \cdot \Delta n(t) \cdot \mu_n$$

C, est le coefficient de proportionnalité et il tient compte du gain d'amplification du détecteur.

### I.1.1.3 Mesures

Comme déjà mentionné précédemment, l'association de FLG avec des NPs de TiO<sub>2</sub> constitue une approche intéressante en la création de jonctions FLG/TiO<sub>2</sub> permettant de limiter la recombinaison des électrons-trous photo-générés, améliorant ainsi leur durée de vie et favorisant, par la suite, des réactions d'oxydation/réduction plus performantes et efficaces. De ce fait, la technique TRMC est extrêmement intéressante dans la compréhension et l'interprétation des résultats relatifs aux phénomènes de transport/recombinaison des charges photogénérées.

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay en collaboration avec le Pr. Christophe Colbeau-Justin. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn de bande  $k_{\alpha}$  à 30 GHz. La source de lumière pulsée est un laser OPO (EKSPLA, NT342B) ajustable de 225 à 2000 nm. Il délivre des pulses de 8 ns avec une fréquence de 10 Hz. La densité d'énergie reçue par l'échantillon est respectivement de 1,3 et 2,2 mJ.cm<sup>-2</sup> à 360 et 450 nm. Les principales mesures fournies par la TRMC sont :

- Évolution de l'intensité du signal TRMC en fonction de temps ( $I_{TRMC} = f(t)$ ).
- La valeur maximale du signal ( $I_{max}$ ), qui indique le nombre de charges électroniques libres, générées par le pulse.
- Le processus de décroissance du signal durant l'excitation laser (10 ns) et les phénomènes de recombinaison et/ou de piégeage par la diminution des électrons libres ( $I(t)$ ).
- Le rapport  $I_{40ns}/I_{max}$  qui aide à définir les informations sur la cinétique de la mobilité des électrons libres.

La figure III.6 représente les signaux TRMC de FLG, FLG', TiO<sub>2</sub> SG, P25, 0,5/1% FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> sous excitation laser à 360 et 450 nm. **Pour les échantillons sans graphène**, on distingue clairement deux régions typiques pour la dynamique des électrons libres, la première avec une décroissance rapide et la seconde avec une décroissance beaucoup plus lente. Comme il est généralement admis, on estime que la deuxième région commence à 40 ns après  $I_{max}$ . Selon leurs caractéristiques structurales, les feuillets de FLG conduisent à une génération plus efficace de porteurs de charge à 450 nm, tandis que pour TiO<sub>2</sub> SG cela se produit à 360 nm. A partir de ces résultats, il faut mentionner que seuls FLG et FLG' permettent une génération de porteurs de charges sous lumière visible à 450 nm. Contrairement au FLG, la génération de porteurs de charges dans FLG' à 360 nm est importante mais d'une durée assez

courte, ce qui est peut-être liée à un nombre élevé de défauts jouant le rôle de pièges pour les charges électroniques. Pour la même raison, une décroissance importante du signal pour FLG' sous irradiation à 450 nm est relevée. De même, la décroissance rapide de la première région est claire pour les échantillons de TiO<sub>2</sub> bruts, caractérisés par  $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}} = 0,7$  à 450 nm pour FLG,  $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}} = 0,55$  et  $0,78$  à 360 nm pour TiO<sub>2</sub> SG et P25, respectivement. **Pour les composites FLG/TiO<sub>2</sub>**, il est à noter qu'à 360 nm la génération de porteurs de charges n'est pas clairement observable pour le composite 0,5% FLG/TiO<sub>2</sub>. Les composites 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> génèrent, quant à eux, des porteurs de charges avec une durée de vie plus longue après l'excitation laser (**Figure III-6-(b)**). L'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, révèle une légère augmentation du signal dans la deuxième région ( $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}} = 0,5$  and  $I_{0,9\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}} = 1$ ) à 360 nm. Un signal relativement plus stable par rapport aux échantillons bruts est également détecté pour 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> ( $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}} = 0,67$  et  $I_{0,9\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}} = 0,72$ ) à 360 nm. D'une manière générale, on peut noter que les composites avec FLG présentent un signal TRMC moins intense, ce qui signifie que moins de porteurs électroniques sont produits ou qu'ils se sont recombinés trop rapidement par comparaison au TiO<sub>2</sub> SG (à 360 nm) ou FLG (à 450 nm). Ces phénomènes peuvent être expliqués, respectivement, par l'absorption de photons (UV) par TiO<sub>2</sub> et (visible) par FLG, suivie du phénomène d'injection des électrons depuis TiO<sub>2</sub> vers FLG et piégeage des électrons. Dans les deux cas, on peut supposer que le piégeage se produit à l'interface entre TiO<sub>2</sub> et FLG. En revanche, le signal TRMC du composite 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> à 360 nm est relativement élevé et stable, semblant indiquer une bonne interface entre FLG' et TiO<sub>2</sub>. On peut supposer que les défauts abondants provoquant le piégeage des électrons photogénérés sur les feuillets de FLG' dans les composites sont « inactifs », car ils sont impliqués dans la formation d'interfaces FLG'/TiO<sub>2</sub>, ce qui conduit à une délocalisation rapide des électrons photogénérés sur les feuillets de graphène et par conséquent, à une diminution de leur recombinaison. De plus, il est important de souligner que le signal TRMC correspondant au composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub> présente une contribution prononcée à 0,5  $\mu\text{s}$  correspondant à l'apparition d'une augmentation de la densité des charges libres, qui peut être attribuée à l'injection des électrons soit de TiO<sub>2</sub> vers FLG (à 360 nm), soit de FLG vers TiO<sub>2</sub> (à 450 nm). Comme l'activité photocatalytique de l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> présentait le taux de production de H<sub>2</sub> le plus élevé, on peut supposer que, même s'il y a une perte de mobilité des électrons libres photogénérés par rapport aux matériaux bruts, ces derniers sont captés plus rapidement à travers l'interface TiO<sub>2</sub>/FLG grâce à la présence des feuillets conducteurs de FLG. Ces derniers formeraient, de manière optimisée, une très bonne interface avec les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à une teneur de 1wt% de FLG, conduisant ainsi à une meilleure séparation des charges et à une amélioration de la durée de vie des porteurs de charges. Par conséquent, nous pouvons supposer



que l'amélioration du taux de production de  $H_2$  est, en partie, le résultat d'une utilisation efficace des trous pour l'oxydation du méthanol et des électrons délocalisés sur les feuillets de graphène pour la réduction de  $H^+$  en  $H_2$ . De plus, lors de l'activation avec la lumière solaire (UV + visible), on peut supposer une photogénération d'électrons supplémentaires induite par la présence de FLG.

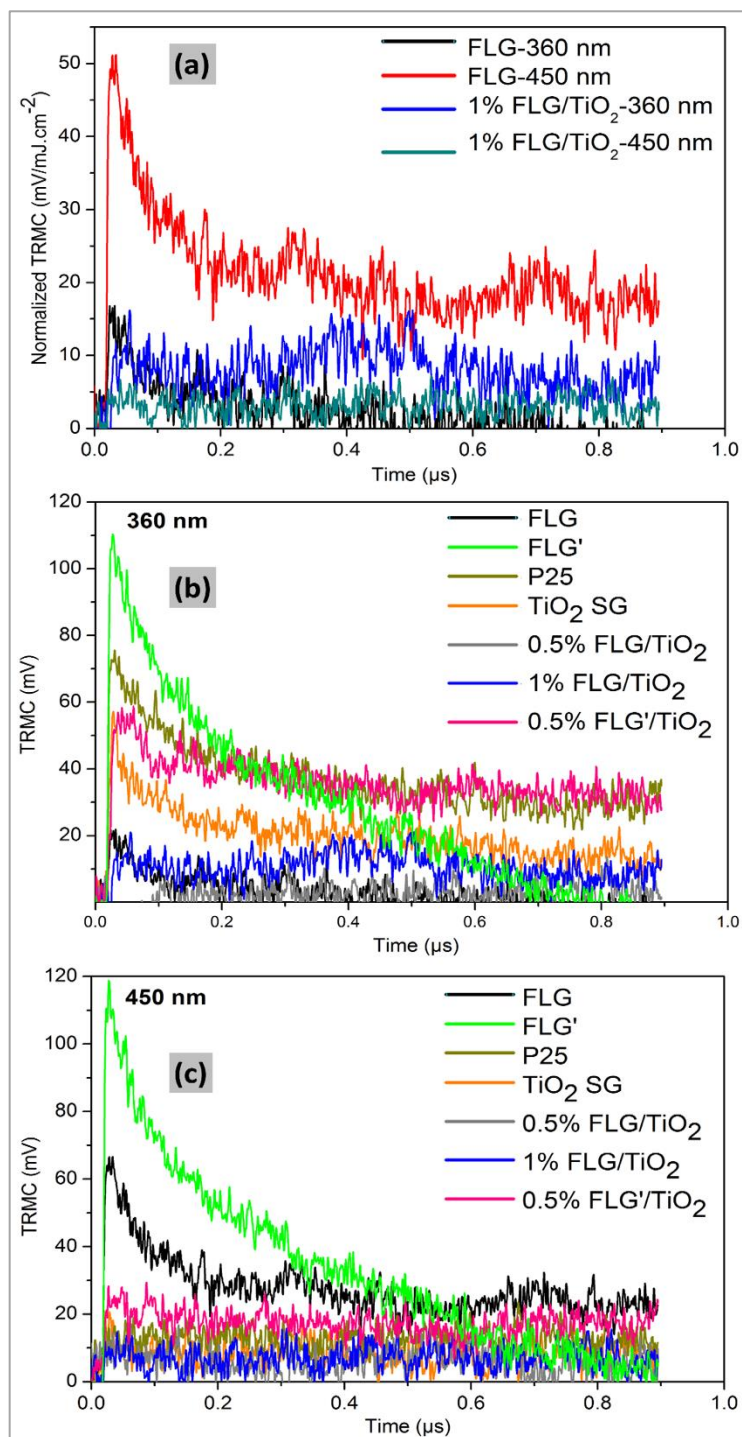


Figure III.6: Signal TRMC de FLG, TiO<sub>2</sub> SG et des composites 0,5/1% FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> : (a) normalisé à la densité d'énergie à différentes longueurs d'onde (b) à une excitation laser de 360 nm et (c) de 450 nm.

## II.1.4 Discussion

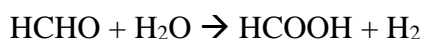
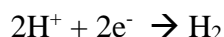
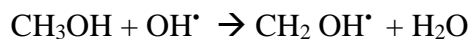
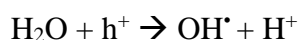
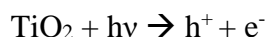
Il convient de souligner que par rapport à la littérature, **les performances de 1 et 0,5% FLG (et FLG' respectivement) /TiO<sub>2</sub> vis-à-vis du photo-reformage du méthanol sont très élevées compte tenu des faibles pourcentages de FLG.** Par exemple dans la littérature, un ajout de rGO à TiO<sub>2</sub> a montré, pour le meilleur échantillon (% et méthode de réduction de rGO optimisés), une amélioration significative de l'activité mais à 20 % de rGO [12]. Concernant la faible teneur en rGO, le composite 1% rGO-TiO<sub>2</sub> a en effet révélé une excellente activité pour produire H<sub>2</sub> à partir de l'eau, mais TiO<sub>2</sub> est présent dans ce catalyseur sous forme de feuillets; l'interface avec rGO et la surface de TiO<sub>2</sub> est alors plus élevée que celle obtenue avec des NPs [13].

Tenant compte ici du fait que la bande interdite des composites étudiés et l'absorption dans le domaine visible ne sont modifiées de manière notable qu'à une teneur plus élevée en FLG (**Chapitre II, tableau II.7**), l'impact du FLG sur l'activité, lié à l'amélioration des propriétés d'absorption, n'est pas évident. Il est clair, cependant, que le FLG, en plus de sa synthèse d'une simplicité remarquable, permet d'avoir de grands avantages en termes de propriétés de transport des électrons en raison du réseau de carbone étendu et bien cristallisé, ce qui peut en partie expliquer les sauts d'activité obtenus.

En ce qui concerne la réaction de photo-reformage, et comme déjà discuté précédemment (**Chapitre I, paragraphe III.3**), il est généralement admis que le photo-reformage d'alcools sur des matériaux à base de TiO<sub>2</sub> soit assistée par l'oxydation progressive de l'eau par les trous photo-induits pour produire des radicaux qui, par abstraction d'un hydrogène alpha (*α-hydrogen*), peuvent conduire à la formation des radicaux  $\cdot\text{RCH}_2\text{-OH}$ , qui peuvent ensuite être oxydés en aldéhyde, acide carboxylique et finalement CO<sub>2</sub> [14]. Les atomes d'hydrogène en position alpha du carbone pourraient être facilement abstraits et transformés en H<sub>2</sub>. Cependant, il est également admis que les étapes d'oxydation peuvent se dérouler par une autre voie impliquant les radicaux OH $\cdot$  [15].

En présence d'un co-catalyseur, il est aussi largement admis que les étapes d'oxydation successives ont lieu par les trous photogénérés dans le VB du semi-conducteur, tandis que l'évolution de H<sub>2</sub> se déroule, principalement, sur le co-catalyseur [16]. Certains auteurs ont également suggéré une participation du co-catalyseur à la déshydrogénation/décarbonylation de l'agent sacrificiel [17] ou agissant comme centre de recombinaison des atomes d'hydrogène [18]. Par conséquent, sans co-catalyseur métallique (dans notre cas), on peut suspecter l'oxydation progressive (équation ci-après) du méthanol à la surface du TiO<sub>2</sub> par les trous

photogénérés, libérant des protons et formant du HCOH et éventuellement du HCOOH (la présence de ces intermédiaires n'a cependant pas été vérifiée) [16] [19].



## II.2 Matériaux TiO<sub>2</sub>:Ta

**Remarque** : *A cause d'une maintenance importante de la micro-GC due à des problèmes techniques, une nouvelle méthode d'analyse a été utilisée, et de nouvelles calibrations des gaz ont été effectués. Désormais, tous les résultats qui seront présentés par la suite ont été analysés dans ces nouvelles conditions.*

L'effet du dopage cationique par le tantale sur l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> a également été étudié en photo-reformage du méthanol. En se basant sur les résultats de la partie précédente, une concentration en photocatalyseur de **0,1 g.L<sup>-1</sup>** a été adoptée, tandis que les autres conditions de test de photo-reformage du méthanol présentées précédemment sont maintenues (**Chapitre III, partie I, paragraphe I.2**).

La **figure III.7** présente les taux de production de H<sub>2</sub> pour la série de composites TiO<sub>2</sub>:Ta, comparés à ceux obtenus avec TiO<sub>2</sub> SG. Il est clair que les composites dopés au tantale présentent, généralement, une meilleure activité photocatalytique, comparée au TiO<sub>2</sub> SG non dopé. Le taux de production de H<sub>2</sub> augmente linéairement avec le taux de dopage au tantale jusqu'à atteindre un maximum à 8%Ta, puis il diminue tout en restant supérieur à TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub>:Ta (0,5%). Concrètement, une activité trois fois supérieure à TiO<sub>2</sub> SG (36 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) a été atteinte par un dopage de 8% Ta (105 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>).

Généralement, l'activité photocatalytique est liée à plusieurs facteurs et propriétés, qui sont dépendants des différents phénomènes mis en jeu, à savoir :

(i) Les étapes de transfert et d'adsorption des réactifs, (ii) les étapes d'activation photonique comprenant l'absorption de photons, la génération des porteurs de charges, leur transfert à la surface du catalyseur et (iii) les réactions d'oxydo-réduction de surface et d'évacuation des produits de réaction.

Généralement, la variation de l'énergie de la bande interdite de  $\text{TiO}_2$ , en terme de modification du domaine d'absorption du semi-conducteur, peut être corrélée aux performances d'un système photocatalytique sous irradiation solaire (UV + visible). Cependant, cette propriété n'a pas toujours un effet apparent sur le comportement d'un matériau donné. Ce postulat est basé sur les résultats des propriétés optiques des matériaux  $\text{TiO}_2\text{:Ta}$  discutés précédemment ([Chapitre II, paragraphe I.2](#)), où il avait été montré que le dopage au tantale a légèrement augmenté l'énergie de la bande interdite. Elle est passée de 3,00 eV à 3,10 eV pour  $\text{TiO}_2$  SG et  $\text{TiO}_2\text{:Ta}$  (8%), respectivement. Donc, même à une énergie de bande interdite légèrement plus élevée conduisant à une absorption de photons moindre dans notre gamme de longueur d'ondes « solaire », le composite à 8% Ta présente l'activité photocatalytique la plus importante. Ceci pourrait être expliqué par la variation des positions de BV et/ou BC du semi-conducteur (conséquence d'une augmentation de la bande interdite) vis-à-vis des potentiels, respectifs, d'oxydation et de réduction des réactifs (MeOH et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

L'amélioration de l'activité photocatalytique des échantillons dopés par rapport à  $\text{TiO}_2$  SG, peut être aussi expliquée par le type du dopant et la nature du dopage. En effet, comme confirmé précédemment ([Chapitre II, paragraphe I.2](#)), il s'agit d'un dopage cationique pentavalent (ions  $\text{Ta}^{5+}$ ) substitutionnel (remplacement de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{Ta}^{5+}$ ). Ainsi, des sites donneurs d'électrons vont être créés au sein du réseau de  $\text{TiO}_2$ , augmentant la densité électronique et favorisant une réaction et une activité photocatalytique plus efficace. De plus, le dopage avec  $\text{Ta}^{5+}$  favorise l'augmentation des lacunes de Ti en surface, ces derniers sont des sites actifs résultant en une surface de photocatalyseur plus réactive vis-à-vis des adsorbats (MeOH et  $\text{H}_2\text{O}$ ) [20].

D'autre part, les phénomènes de transport de charges, du volume vers la surface du photocatalyseur, puis vers les adsorbats, est un paramètre crucial dans l'efficacité d'une réaction photocatalytique. Ainsi, le comportement observé dans cette étude pourrait aussi être expliqué par une amélioration du transport des électrons en augmentant la teneur en Ta, avec un optimal pour une teneur de 8% en Ta. En effet, il est généralement admis qu'un dopage aux cations métalliques conduise à une augmentation de la conductivité électronique et limite ainsi les

phénomènes de recombinaison des charges [21]. Notons également que l'évolution de la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> peut affecter l'activité photocatalytique. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites peut conduire à la formation de grains de plus en plus grands et ainsi minimiser l'apparition de joints de grains. Ces derniers ont un rôle néfaste sur les phénomènes de transport des charges photogénérées dans le volume de TiO<sub>2</sub>. Donc, l'amélioration de l'activité photocatalytique des échantillons dopés en tantale pourrait être liée, en partie aussi, à la taille des cristallites et à l'arrangement des particules.

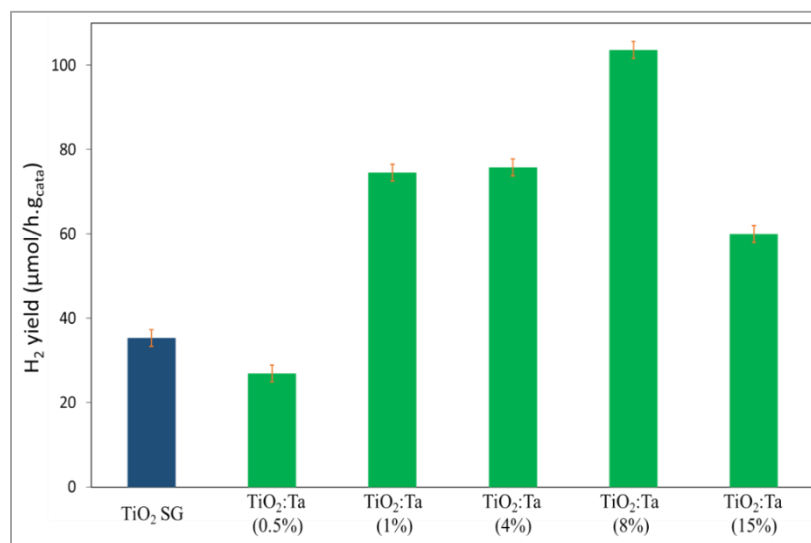


Figure III.7 : Taux de production de H<sub>2</sub> à une concentration de photocatalyseur de 0,1 g.L<sup>-1</sup>

### II.3 Dépôt de NPs de Pt : FLG/TiO<sub>2</sub> (1%Pt) et TiO<sub>2</sub>:Ta (1% Pt)

Les activités photocatalytiques de la série de composites TiO<sub>2</sub>:Ta et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> avec un dépôt de 1 wt% de Pt ont été étudiées par photo-reformage du méthanol dans les mêmes conditions opératoires que précédemment présentées ([Chapitre III, partie I, paragraphe I.2](#)). Le taux de production de H<sub>2</sub> relatif à ces échantillons est présenté sur la [figure III.8](#).

Dans un premier temps et comme attendu, le dépôt des NPs de Pt à la surface des catalyseurs étudiés a amélioré d'une manière remarquable le taux de production de H<sub>2</sub> par rapport aux mêmes échantillons non platinisés ([Chapitre III, partie I, paragraphes II.1.1 et II.2](#)). L'effet des métaux nobles sur l'activité photocatalytique est très bien connu, et le mécanisme expliquant cette amélioration d'activité est décrit dans plusieurs articles [22] [23] [24]. Cet effet bénéfique peut généralement provenir de trois effets :

- (i) **Un effet de piège à électrons** : les métaux ont souvent un niveau de Fermi ( $E_F$ ) plus bas que celui de  $TiO_2$  et des travaux de sortie différent (*work function*) [25] [26]. Après un contact métal/semi-conducteur, les électrons auront tendance à migrer de la bande de conduction de  $TiO_2$  vers les NPs de Pt jusqu'à alignement et équilibre des niveaux de Fermi des deux matériaux, résultant ainsi, en la formation d'une barrière d'énergie de Schottky. Cette dernière freine le retour des électrons photogénérés vers le semi-conducteur et par la suite garantit une séparation électron-trou efficace, ce qui peut améliorer significativement l'activité photocatalytique du matériau, **figure III.9**.
- (ii) **Un effet co-catalytique** , où les co-catalyseurs métalliques servent à la fois de réservoir à électrons et sont aussi une source de sites métalliques actifs pour les réactions de réduction de  $H^+$  [27], **figure III.9**.
- (iii) **Les éventuels effets plasmoniques** de surface, qui sont néanmoins plus prononcés avec des métaux comme Au, Cu et Ag. Néanmoins, les NPs de Pt pourraient conduire à une activité améliorée dans la gamme spectrale des UVs, due à des propriétés plasmoniques de surface associées.

D'autre part, l'échantillon le plus actif est 1% FLG/ $TiO_2$ -Pt ( $8480 \mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ ). Par rapport à  $TiO_2$  SG-Pt, l'ajout de FLG a amélioré le taux de production de  $H_2$  de presque 20%. Ce résultat pourrait être expliqué par une synergie entre FLG, les NPs de Pt et de  $TiO_2$ . En effet, la présence de graphène au sein de ce composite ternaire, permettrait d'augmenter les sites d'adsorption des réactifs ( $MeOH$ ,  $H_2O$ ) en interaction avec les NPs de  $TiO_2$ , augmentant ainsi leur probabilité d'oxydation par les trous photogénérés présents dans la BV de  $TiO_2$ . A cela, s'ajoute la présence des NPs de Pt qui joueraient le rôle de trappes à électrons et de co-catalyseur de réduction des protons  $H^+$ . De plus, et comme montré précédemment (**Chapitre III, partie I, paragraphe II.1.1**), la présence de graphène, en contact intime avec  $TiO_2$ , peut aussi améliorer la durée de vie des charges photogénérées et leur transport, due aux excellentes propriétés de conductivité électronique des feuillets de graphène.

En ce qui concerne la série  $TiO_2$ :Ta-Pt, le taux de production de  $H_2$  ne présente pas la même tendance d'activité photocatalytique que celle relevée pour les échantillons non platinisés. Le taux de production de  $H_2$  a diminué d'une manière remarquable à partir de  $TiO_2$ :Ta (4%)-Pt (environ -50%). De façon intéressante, l'échantillon  $TiO_2$ :Ta (8%)-Pt est le moins actif ( $2150 \mu mol.h^{-1}.g^{-1}$ ).

Pour expliquer ces résultats, et en nous référant aux spectres XPS de la famille TiO<sub>2</sub>:Ta-Pt, nous pouvons noter un point important : la contribution liée à Pt<sup>2+</sup> augmente à partir de 4% Ta (Chapitre II, figure II.17.(d)). Ainsi, nous pouvons supposer qu'au cours de la réaction photocatalytique, les électrons photogénérés ne participent pas uniquement à la réduction des protons H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub> à la surface des NPs métalliques de Pt mais, qu'une partie d'entre eux participent aussi à la réduction de Pt<sup>2+</sup> en Pt<sup>0</sup>. Donc, à partir de 4% Ta, on peut supposer que la contribution du Pt métallique serait beaucoup plus importante, créant ainsi des clusters de Pt<sup>0</sup>. Les clusters de Pt<sup>0</sup> peuvent aussi se comporter comme centres de recombinaison des électrons/trous photogénérés [28]. Ces résultats suggèrent que pour un dépôt de 1wt% de NPs de Pt, un dopage de 1wt% en tantale est optimum dans la matrice de TiO<sub>2</sub>.

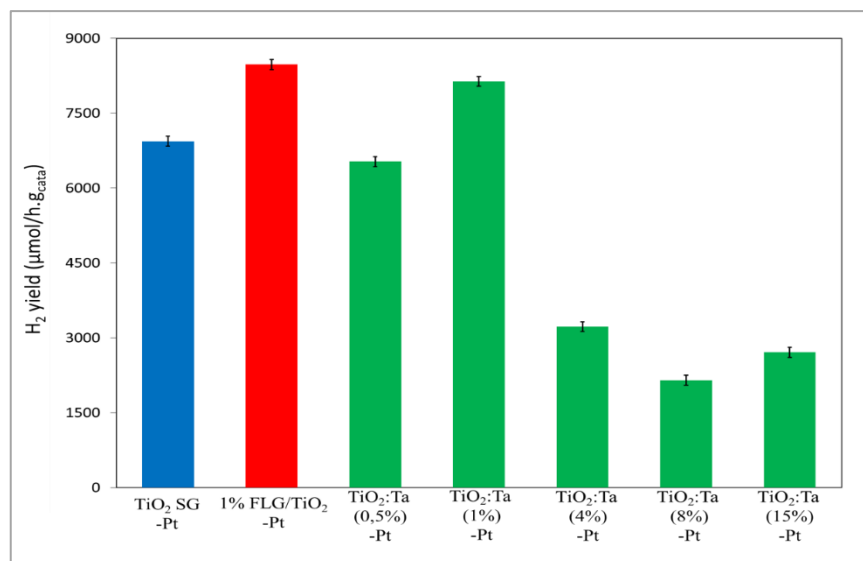


Figure III.8 : Taux de production de H<sub>2</sub> à une concentration de photocatalyseur de 0,1 g.L<sup>-1</sup> et pour un dépôt de Pt de 1wt%

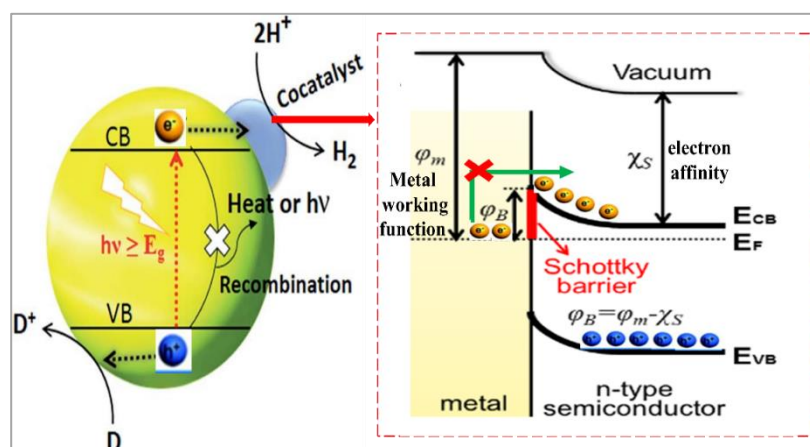
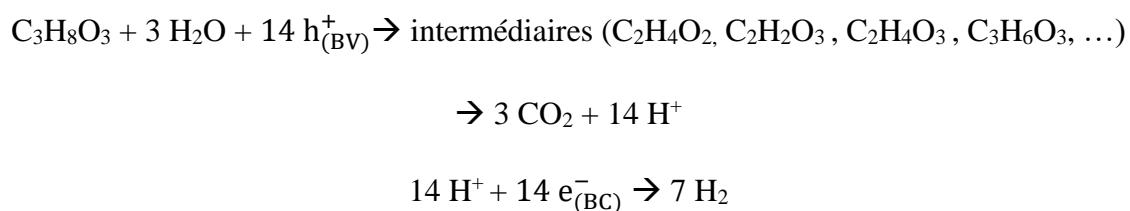


Figure III.9 : Schéma illustrant l'effet de trappe à électrons et l'effet co-catalytique ([26] [27] modifiés)



### III. Production d'hydrogène par photo-reformage du glycérol

La production de H<sub>2</sub> par photo-reformage de substances issues de la transformation de la biomasse est un procédé intéressant en ce qui concerne la valorisation des déchets industriels, principalement ceux de l'industrie des bio-carburants. Dans ce contexte, plusieurs auteurs ont mentionné que le glycérol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), sous-produit de la transformation des biocarburants, est une substance organique qui présente plusieurs avantages en ce qui concerne sa valorisation en H<sub>2</sub> par photo-reformage, comme : son rendement stœchiométrique élevé par rapport à H<sub>2</sub> (équation ci-dessous [29][30][31]), sa solubilité dans l'eau, son faible coût et son abondance due à sa surproduction, ainsi que la diminution de son coût de stockage croissant [32] [33] [29] [34] [35].



Dans cette partie, nous présenterons une étude préliminaire sur l'effet de la concentration du glycérol et sur l'effet du catalyseur sur le photo-reformage du glycérol en H<sub>2</sub>. Pour cela, trois catalyseurs ont été choisis : UV100, TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> (photocatalyseur le plus performant pour le photo-reformage de MeOH) avec une concentration de 0,1 g.L<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse de glycérol (Sigma Aldrich, ≥ 99,5%) d'une concentration de 2, 7 et 20 vol%. Les autres conditions opératoires du test photocatalytique sont les mêmes que celles mentionnées précédemment pour la réaction de photo-reformage de MeOH (**Chapitre III, partie I, paragraphe I.2**).

La **figure III.10** présente le taux de production de H<sub>2</sub> en fonction de la concentration en glycérol pour les trois photocatalyseurs. Les résultats montrent que pour UV100 et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>, la production de H<sub>2</sub> augmente avec la concentration en glycérol, jusqu'à 7 vol%, puis diminue au-delà. Cependant, la production de H<sub>2</sub> baisse au-delà de 2 vol% pour TiO<sub>2</sub> SG. Par ailleurs, l'effet de la concentration initiale des alcools sur la production de H<sub>2</sub> par photocatalyse a été expliqué, dans certaines études, principalement par le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle indique que le taux de production de H<sub>2</sub> par photocatalyse est contrôlé par la saturation des sites actifs à la surface du photocatalyseur par les molécules de glycérol adsorbées, chose qui rend la production de H<sub>2</sub> stable après une certaine concentration de glycérol [36] [37] [38] [39] [40]. Dans notre cas, ce modèle ne permet pas d'expliquer nos résultats expérimentaux. En effet, nos résultats présentent plutôt une concentration optimale en glycérol. Néanmoins, nos résultats sont en bon accord avec d'autres

études de la bibliographie, où une concentration entre 5 et 7 vol% a été révélée comme optimale [34] [33] [35]. Ainsi, ces premiers résultats peuvent être expliqués par le raisonnement suivant, basé sur des observations similaires de la bibliographie [41] [42] [43]: la concentration du catalyseur et l'intensité lumineuse sont constantes en variant la concentration initiale du glycérol, donc le nombre de sites actifs et les charges photogénérées le sont aussi. Ainsi, la diminution de H<sub>2</sub> après un optimum de concentration en glycérol peut être attribuée au blocage de l'adsorption des ions H<sup>+</sup> sur les sites actifs de la surface du catalyseur en raison de l'excès de molécules de glycérol, alors que le nombre de trous photogénérés est constant. De plus, cette perte d'activité pourrait aussi être expliquée par l'action du glycérol en tant qu'agent neutralisant des ions et radicaux générés lors de l'irradiation, ceci étant d'autant plus important que sa concentration dépasse un optimum. D'autre part, la faible concentration optimale de glycérol pour le TiO<sub>2</sub> SG (2 vol%) par rapport à UV100 et 1%FLG/TiO<sub>2</sub> (7 vol%) est très probablement liée à son plus petit volume poreux et à sa surface spécifique plus faible, respectivement, de 0,08 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 103 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> contre 0,22 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 136 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,25 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 316 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour UV100. Dans ce dernier cas, l'effet de la concentration en glycérol est le plus marqué.

Une observation supplémentaire (figure III.10) réside dans la variation de l'activité photocatalytique entre les trois échantillons, en fonction de la concentration en glycérol. Notons que l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> ne présente pas les mêmes tendances que celles relevées pour le photo-reformage du MeOH (Chapitre III, partie I, paragraphe II.1.1). Les ordres suivants sont établis : à 2 vol% (UV100 > TiO<sub>2</sub> SG > 1% FLG/TiO<sub>2</sub>), à 7 vol% (UV100 > 1%FLG/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> SG) et à 20 vol% (1% FLG/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> SG > UV100), à 1 μmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> près.

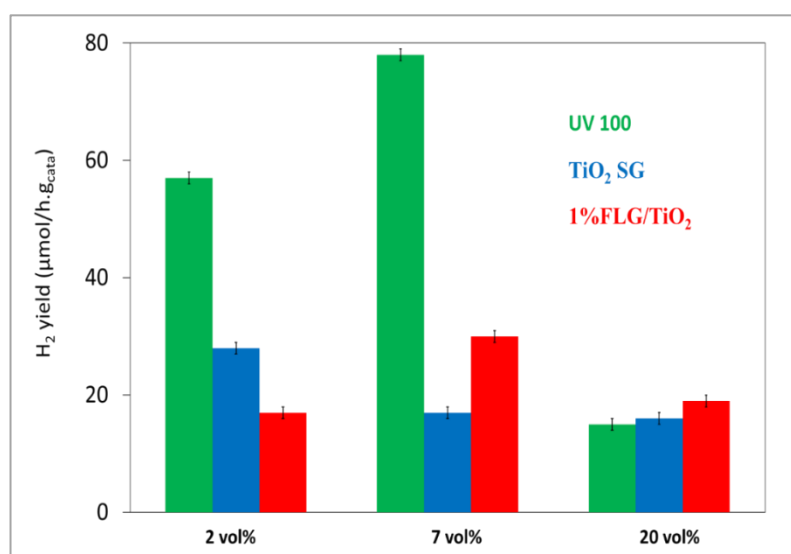


Figure III.10 : La production de H<sub>2</sub> par photo-reformage du glycérol pour différents matériaux en fonction de sa concentration initiale dans la solution.

**Partie II : Le procédé hydrothermal  
assisté par photocatalyse pour la  
conversion du glucose.**

## IV. Introduction

La production d'une énergie propre, issue des sources renouvelables utilisant un procédé efficace et à bas coût, est un défi majeur pour la diminution de la dépendance, voire même le remplacement des produits pétroliers.

Dans ce contexte, la valorisation de la biomasse en une énergie propre est au cœur de plusieurs programmes de recherches et de développement. En effet, la biomasse non comestible, comme la cellulose et la lignocellulose, est l'une des plus importantes sources renouvelables de carbone présente en large quantité dans la nature. Cependant, la demande énergétique élevée ( $> 400\text{ °C}$ ) des procédés conventionnels (biochimique, thermochimique) de la transformation de la biomasse a poussé une orientation vers le procédé hydrothermal comme une alternative durable et moins énergivore ( $< 400\text{ °C}$ ) [44] [45]. Mais, malgré l'association du procédé hydrothermal et de la catalyse hétérogène, ce procédé nécessite encore souvent une température supérieure à  $160\text{ °C}$  [46] [47].

D'autre part, il a déjà été relevé que l'action photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation dans le proche UV ou solaire est capable de convertir la biomasse à température ambiante et à pression atmosphérique, et plus particulièrement la cellulose et le glucose, en hydrogène, méthane et/ou autres molécules organiques intéressantes (ex : saccharose, glycéraldéhyde) [48] [49] [50] [51] [52]. Cependant, le taux de conversion en photocatalyse reste bien inférieur à celui obtenu par procédé hydrothermal.

**Ainsi, un procédé hydrothermal assisté par photocatalyse apparaît très intéressant afin de minimiser la température nécessaire au procédé hydrothermal tout en gardant une conversion et une sélectivité importantes.**

Le travail de cette partie a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre notre Institut ICPEES et l'institut IRCELYon dans le cadre du projet ANR PHOTHER. Ainsi, après l'élaboration, la caractérisation et les résultats photocatalytiques des matériaux FLG/ $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  dopé au tantale, élaborés à l'ICPEES (**chapitre II et le chapitre III-partie I**), certains de ces matériaux ont été sélectionnés afin d'étudier leurs performances vis-à-vis de la conversion du glucose par le procédé couplé hydrothermal-photocatalyse.

## V. Mode opératoire

Les matériaux sélectionnés pour la conversion du glucose ( $C_6H_{12}O_6$ , Merck) sont ceux qui se sont avérés les plus performants en ce qui concerne la production de  $H_2$  par photo-reformage du méthanol. Les autres échantillons n'ont pas été testés par manque de temps, dû en partie à la complexité de mise en place du réacteur couplant les procédés hydrothermal/photocatalyse, et à l'optimisation des conditions expérimentales des tests, ralenties en raison des conditions sanitaires. Néanmoins, les matériaux suivants ont pu être évalués :  $TiO_2$  SG (avec et sans Pt), 1%FLG/ $TiO_2$  (avec et sans Pt) et  $TiO_2:Ta$  (15%) en se basant sur les protocoles présentés dans la référence [53].

### V.1 La conversion du glucose par voie hydrothermale

La conversion catalytique du glucose par voie hydrothermale a été réalisée dans un autoclave (figure III.11.(a)), en chauffant un mélange réactionnel aqueux à 120 °C à une pression de 5 bar (air ou argon) pendant 4 h. Dans une réaction typique, une solution aqueuse de 50 mL, contenant 0,5 g.L<sup>-1</sup> de glucose et une suspension de catalyseur à 0,5 g.L<sup>-1</sup>, a été introduite dans l'autoclave sous agitation magnétique à 500 tr/min. Afin d'éviter toute conversion incontrôlée de glucose avec la montée en température, 48 mL d'eau distillée ont été introduits dans l'autoclave à température ambiante. Puis, les éventuelles fuites ont été vérifiées sous air ou argon à 5 bar. Une fois la température stabilisée à 120 °C, la solution aqueuse de 2 mL de glucose a été ajoutée dans l'autoclave. Cette étape détermine le temps initial de la réaction  $t=0$ . L'erreur relative de ces mesures est de  $\pm 20\%$ .

### V.2 La conversion du glucose par voie photocatalytique

La conversion photocatalytique du glucose a été réalisée à température ambiante dans le même autoclave que celui utilisé pour la voie hydrothermale, en gardant les mêmes conditions de mélange réactionnel que celles présentées précédemment. L'autoclave utilisé dans cette étude dispose d'une fenêtre en verre permettant la réalisation des tests de conversion sous irradiation (figure III.11.(a)). Les éventuelles fuites ont été vérifiées par injection d'air ou argon à 5 bar. Afin de favoriser l'adsorption du glucose sur le catalyseur, le mélange a été agité pendant 1 h en absence d'irradiation. Après, une lampe de type PLL (18 W, 365 nm, 6,2 mW.cm<sup>-2</sup>, (figure III.11.(b)) a été allumée pour une durée de test de 4h. Le moment où la lampe est allumée est considéré comme le temps initial de la réaction  $t=0$ . L'erreur relative de ces mesures est de  $\pm 20\%$ .

### V.3 La conversion du glucose par voie hydrothermale assistée par la photocatalyse (couplage)

Le couplage des procédés hydrothermal et photocatalytique pour la conversion du glucose a été réalisé en gardant les mêmes conditions opératoires que celles présentées précédemment pour les deux voies hydrothermale et photocatalytique (figure III.11.(a)). Les différents paramètres expérimentaux sont présentés sur la figure III.11.(c).

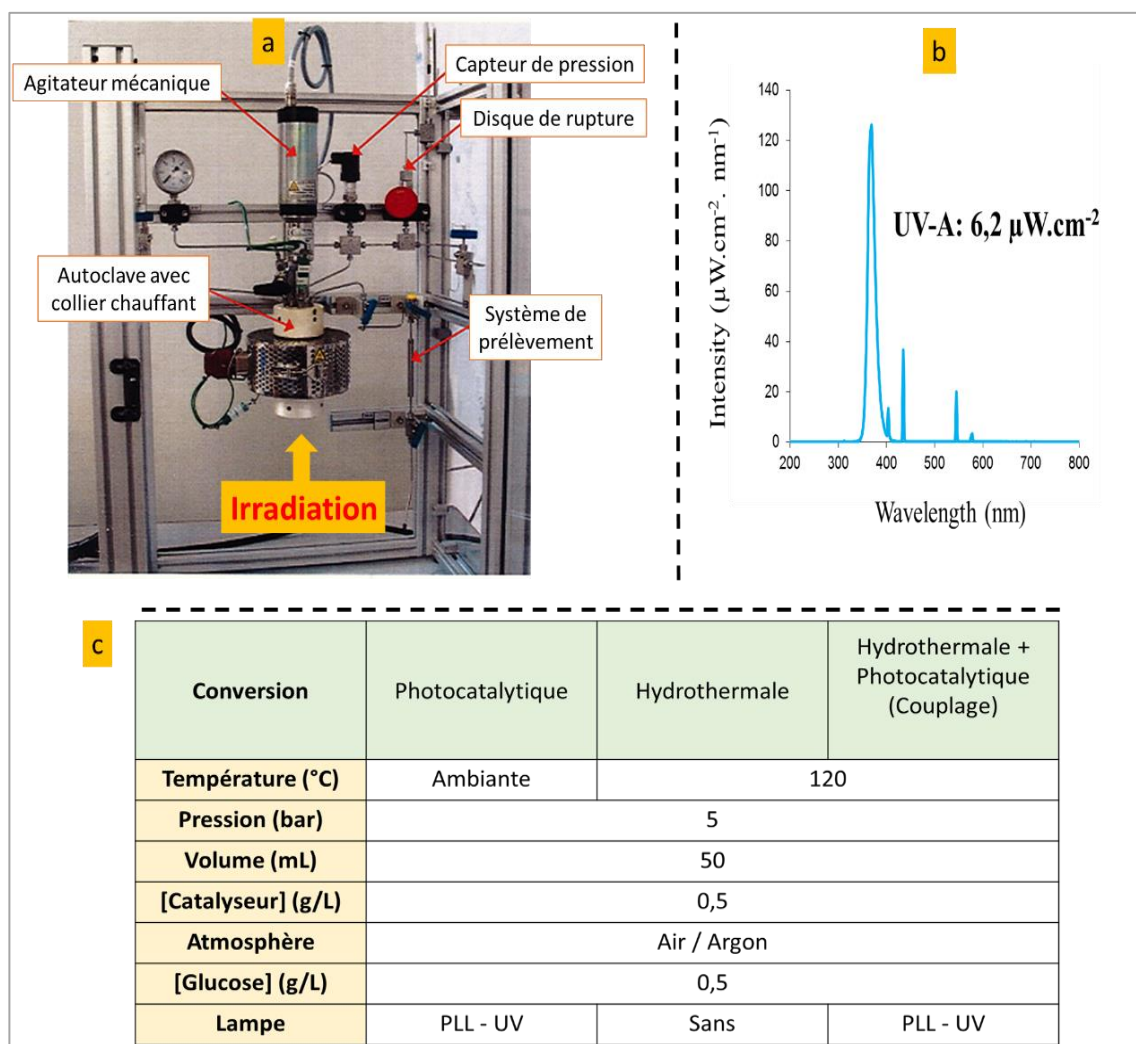


Figure III.11 : (a) Pilote réactionnel permettant le travail en mode hydrothermal et/ou photocatalytique. (b) Spectre d'émission de la lampe PLL, (c) Paramètres expérimentaux de conversion du glucose par voie photocatalytique, hydrothermale et par couplage.

### V.4 Analyses des produits

L'analyse quantitative de la phase liquide (glucose et produits) au cours de la réaction a été effectuée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC Shimadzu Prominence system). Cette dernière est équipée d'une colonne COREGEL 107H pour la

séparation des produits, d'un détecteur à indice de réfraction (RID) pour la détection des aldéhydes, des monosaccharides et des acétones, et d'un détecteur à barrette de diodes (PDA) pour la détection des acides carboxyliques et des composés furaniques.

Le taux de conversion du glucose (%), le rendement et la sélectivité des produits (%C) ainsi que la balance en carbone sont calculés comme suit:

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \frac{\text{quantité de glucose consommée}}{\text{quantité initiale de glucose}}$$

$$\text{Rendement (\%C)} = 100 \times \frac{n_{\text{produit}}}{n_{\text{glucose initial}}} \times \frac{\text{nombre de C dans le produit}}{6}$$

$$\text{Sélectivité}_{/\text{glucose}} (\%) = 100 \times \frac{\text{Rendement}}{\text{Conversion}}$$

$$C_{\text{balance}} (\%) = 100 - \text{Conversion} (\%) + \text{Rendement}_{\text{produits}} (\%)$$

## VI. Résultats et discussion

### VI.1 La conversion du glucose sous air

#### VI.1.1 Par voie photocatalytique

La **figure III.12** présente la conversion du glucose par voie photocatalytique sous air et l'évolution des produits pour les trois échantillons TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%). Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi que la balance en C sont présentés sur le **tableau III.1**.

En ce qui concerne la conversion du glucose, deux points sont à noter :

- Les échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) présentent une conversion similaire et plus importante que celle de la référence TiO<sub>2</sub> SG (31% vs 21%, respectivement).



- Les échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> SG ont un comportement analogue, contrairement à celui noté avec TiO<sub>2</sub>:Ta (15%). Ce dernier échantillon montre une vitesse de conversion initiale de 7 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>, en moyenne, et elle est presque 9 fois supérieure à celle des échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> SG (0,75 et 0,80 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement). De plus, TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) atteint plus rapidement une conversion quasi-stable après 30 min d'irradiation. Au contraire, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> SG ont, quant à eux, une conversion qui augmente lentement avec le temps.

D'autre part, les produits issus de la conversion du glucose sont presque les mêmes pour tous les échantillons, avec néanmoins un rendement total qui double après 4h de test en présence de FLG ou de Ta (13%) par rapport à TiO<sub>2</sub> SG (5%), **figure III.12 et tableau III.1**. Les produits majoritaires sont : l'érythrose, l'arabinose, l'acide gluconique, le fructose et l'acide formique. L'échantillon non modifié, TiO<sub>2</sub> SG, a un rendement et une sélectivité similaires pour l'arabinose et l'érythrose (rendement de 2%/sélectivité de 27%). En modifiant TiO<sub>2</sub> par FLG ou par le Ta, l'arabinose et l'érythrose restent les produits majoritaires, mais leurs rendements et sélectivités sont améliorés : 1%FLG/TiO<sub>2</sub> produit d'avantage d'arabinose (rendement 6%/sélectivité 19 %), tandis que TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) est plus sélectif envers l'érythrose (rendement 8%/sélectivité 27%). De plus, une faible production de fructose, inférieure à 1%, a été observée en présence de FLG ou de Ta, due à l'isomérisation du glucose [54]. Pour tous les échantillons après 4h d'irradiation, la balance en carbone est similaire (83% en moyenne). Les 17% restants sont attribués à des produits non détectés par HPLC ou à des produits en phase gaz ou solide.

Tableau III.1 : Les valeurs de conversion du glucose, rendement et sélectivité des produits majoritaires obtenus par voie photocatalytique sous air après 4h de test.

Photocatalyse (Air)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)				C <sub>balance</sub> (%)
			Arabinose	Acide gluconique	Erythrose	Fructose	
TiO <sub>2</sub> SG	21	0.75	2/10	1/5	2/9	0	84
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	31	0.80	6/19	2/6	3/9	0.5/2	82
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	31	7.00	2/8	1/4	8/27	0.5/1	82

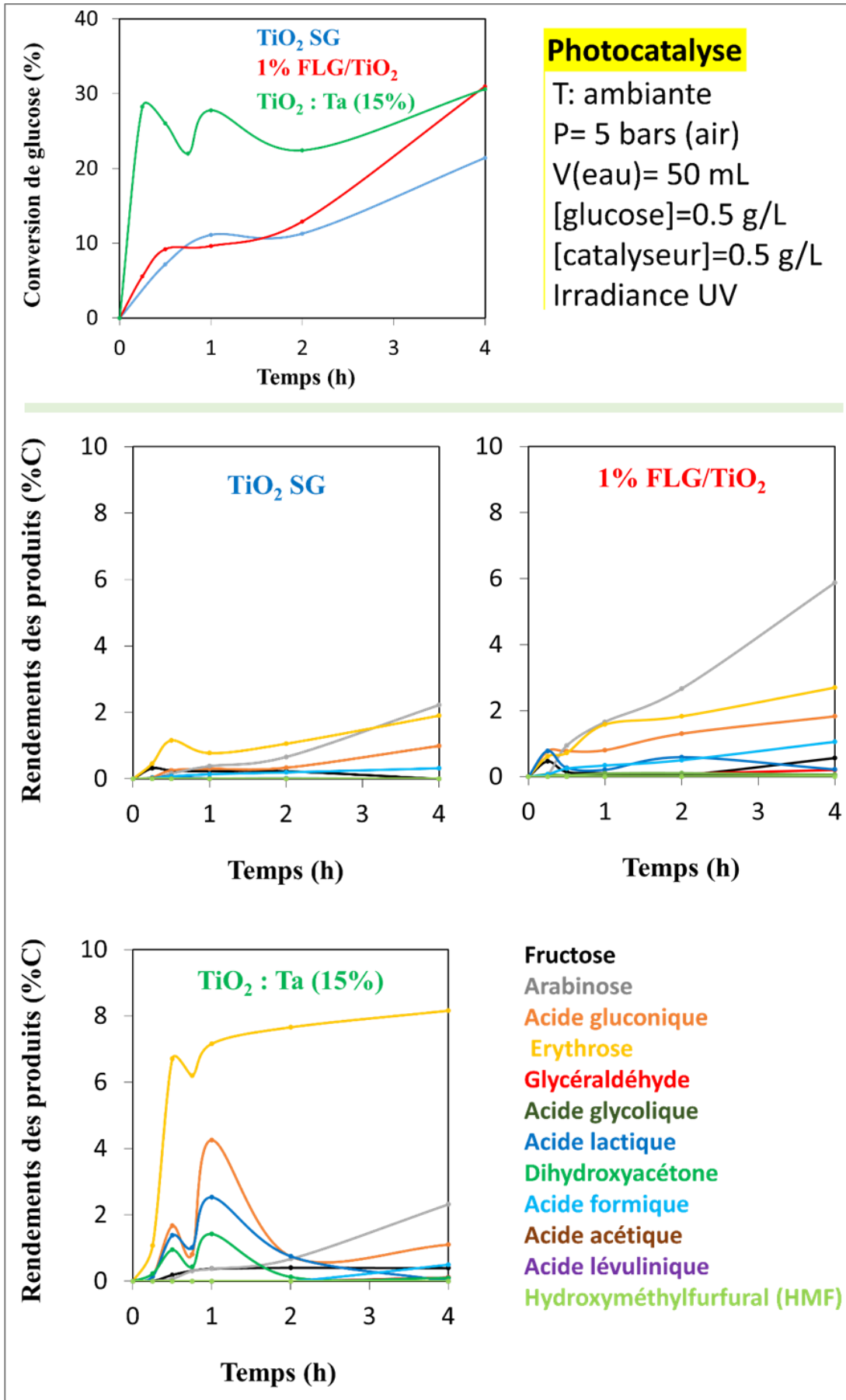


Figure III.12 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) par voie photocatalytique sous air.

### VI.1.2 Par voie hydrothermale

La **figure III.13** présente la conversion du glucose par voie hydrothermale sous air et l'évolution des produits pour les trois échantillons  $\text{TiO}_2$  SG, 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ :Ta (15%). Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi que la balance en C sont résumés sur le **tableau III.2**.

Après 4h de test, 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  est l'échantillon qui convertit le plus le glucose (39 %), suivi de  $\text{TiO}_2$ :Ta (15%) et  $\text{TiO}_2$  SG à 27 % et 23%, respectivement. Ce taux de conversion par voie hydrothermale est très proche de celui obtenu par voie photocatalytique, que ce soit en terme de valeurs ou d'ordre de formation des produits. Ce premier constat implique que **le procédé photocatalytique pourrait être compétitif, au moins, dans la conversion du glucose dans des conditions opératoires ambiantes**. La même remarque a également été notée par Abdouli et al. [53].

Quant à la vitesse initiale de conversion, elle ne suit pas forcément le même ordre que celui mis en évidence pour la conversion. En effet,  $\text{TiO}_2$ :Ta (15%) atteint plus rapidement sa conversion maximale au bout de 30 min ( $7 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ), puis, elle diminue lentement avec la durée du test (même constat par voie photocatalytique et dans la conversion de DHA reportée dans le **chapitre II-paragraphe II.4**). De plus, l'échantillon 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  montre une vitesse initiale de conversion de  $2 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , soit 10 fois supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$  SG.

D'autre part, la distribution des produits est assez similaire pour les différents échantillons avec, néanmoins, une différence en produits majoritaires. Par comparaison à la voie photocatalytique, le total des rendements est 3 à 4 fois supérieur par voie hydrothermale ( $\geq 30$  %) avec une amélioration remarquable de la sélectivité. Pour le classement des produits majoritaires, l'acide gluconique est un produit primaire pour tous les échantillons. Les autres produits comme le fructose, l'acide acétique, l'érythrose, l'acide formique et le HMF, sont des produits secondaires ou tertiaires en fonction de chaque échantillon. Ce résultat est différent de l'ordre de production obtenu par voie photocatalytique, où l'érythrose est un produit primaire ( $\text{TiO}_2$ :Ta (15%) ) ou secondaire ( $\text{TiO}_2$  SG, 1% FLG/ $\text{TiO}_2$ ), et l'acide gluconique est un produit tertiaire pour tous les échantillons.

L'ajout du FLG dans  $\text{TiO}_2$  a amélioré la conversion du glucose et augmenté le rendement des produits avec des sélectivités quasi-similaires pour les trois premiers produits (acide gluconique, acide formique et fructose). Tandis que la présence du tantale au sein de  $\text{TiO}_2$  a

diminué le rendement et la sélectivité de presque 50 % pour l'acide gluconique et le fructose, tout en favorisant l'érythrose comme produit secondaire au lieu du fructose.

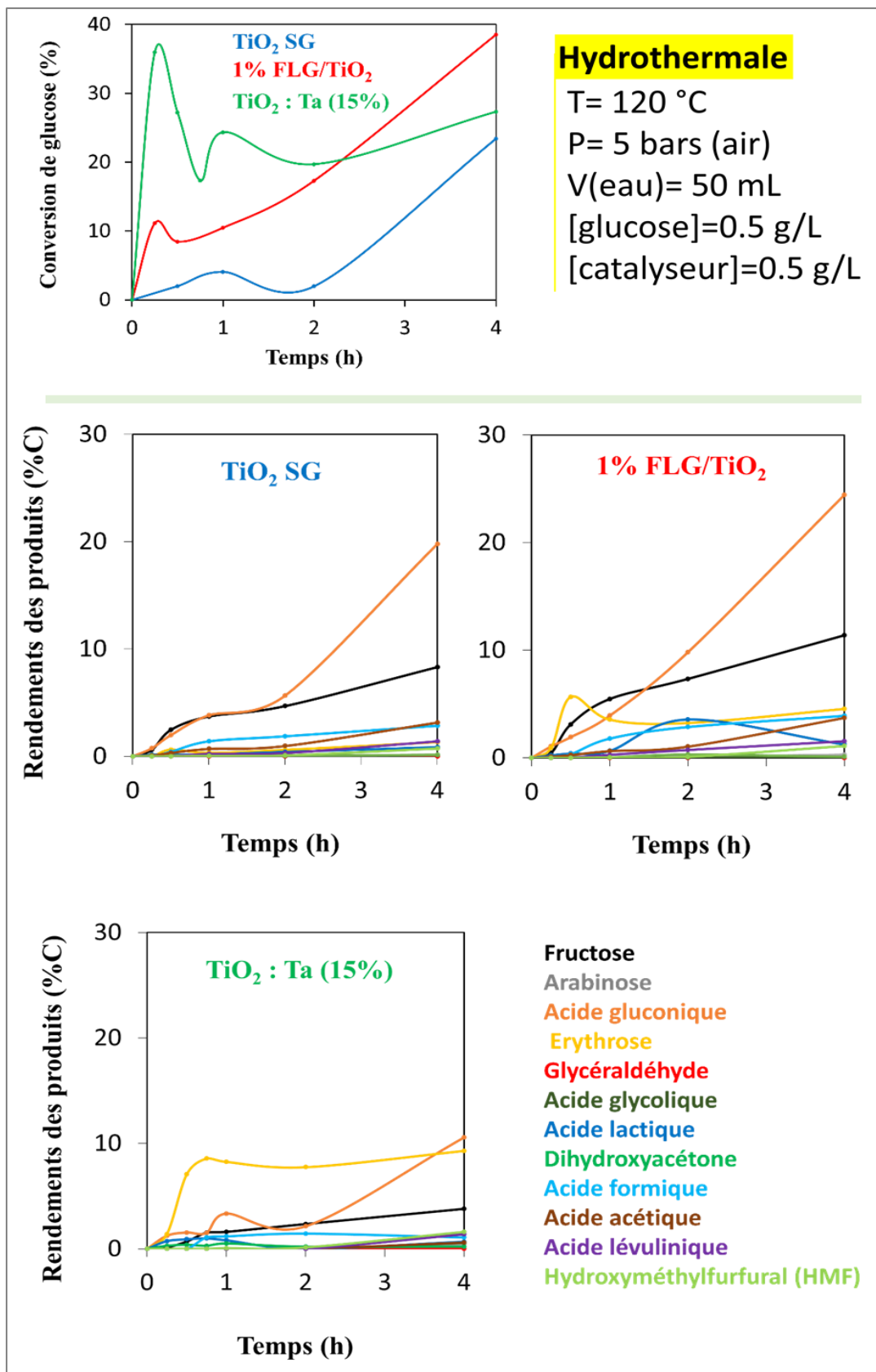


Figure III.13 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) par voie hydrothermale sous air.

Tableau III.2 : Les valeurs de conversion du glucose, les rendements et sélectivités des produits majoritaires obtenus par voie hydrothermale sous air après 4h de test.

Hydrothermale (Air)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)				C <sub>balance</sub> (%)
			Acide acétique ou Erythrose	Acide gluconique	Acide formique ou HMF	Fructose	
TiO <sub>2</sub> SG	23	0.20	Acide acétique 3/13	20/85	Acide formique 3/12	8/36	100
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	39	2.00	Erythrose 5/12	24/63	Acide formique 4/10	11/30	100
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	27	8.00	Erythrose 9/34	11/39	HMF 2/6	4/14	100

### VI.1.3 Par voie hydrothermale assistée par photocatalyse (couplage)

La figure III.14 présente la conversion du glucose par voie hydrothermale assistée par photocatalyse (couplage) sous air et l'évolution des produits pour les trois échantillons TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> : Ta (15%). Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi que la balance en C sont présentés sur le tableau III.3.

Après 4h de test, et par rapport aux procédés hydrothermal et photocatalytique séparément, le couplage des deux procédés a clairement amélioré la conversion du glucose de +167%, +135% et +100% pour tous les échantillons TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%), respectivement. La conversion la plus importante a été atteinte pour l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub> (73%). Cette dernière est presque 1,5 fois supérieure à celle de TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%), qui présentent une conversion similaire. Pareillement que pour les deux procédés de conversion indépendamment, le couplage permet aussi de garder le même ordre de formation des produits pour les trois échantillons (1% FLG/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) > TiO<sub>2</sub> SG).

Par rapport aux configurations hydrothermale et photocatalytique, le couplage a réduit considérablement, de presque -50%, la vitesse initiale de conversion du glucose pour TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) (4 mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>), tandis qu'elle est quasiment stable pour les échantillons avec et sans FLG. Ainsi, les vitesses initiales pour tous les échantillons sont plus proches avec une forme d'évolution de la conversion presque similaire.

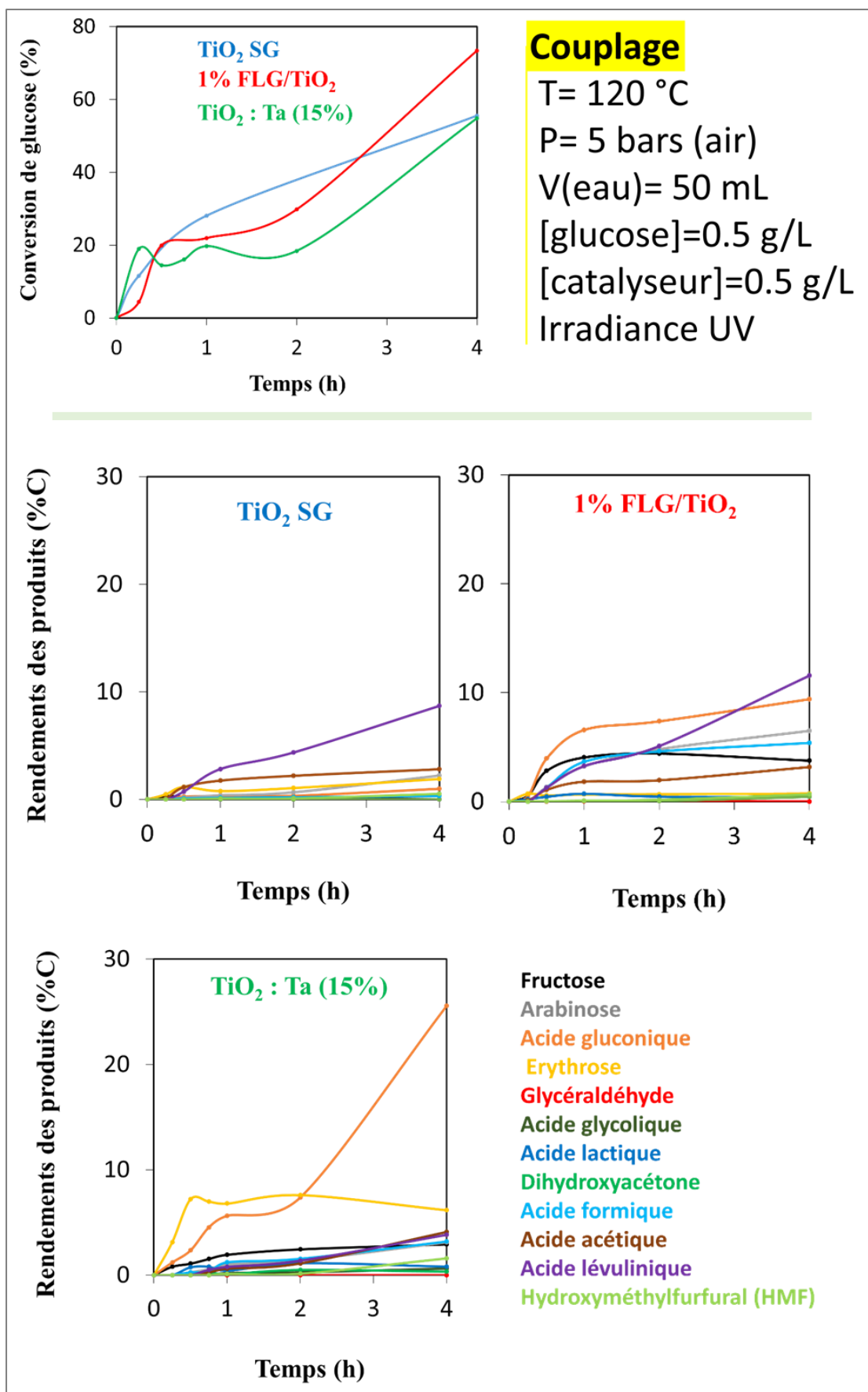


Figure III.14 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) en couplage de procédés sous air.

Tableau III.3 : Les valeurs de conversion du glucose, les rendements et sélectivités des produits majoritaires obtenus par couplage sous air après 4h de test.

Couplage (Air)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)				C <sub>balance</sub> (%)
			Arabinose ou Erythrose	Acide gluconique	Acide formique ou Acide acétique	Acide lévulinique	
TiO <sub>2</sub> SG	56	1.45	Arabinose 7/13	9/16	Acide formique 6/10	9/16	83
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	73	2.45	Arabinose 7/9	9/13	Acide formique 5/7	12/16	69
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	55	4.00	Erythrose 6/11	26/47	Acide acétique 4/7	4/7	97

En ce qui concerne les rendements de la conversion du glucose, tous les échantillons ont un rendement total en produits supérieur à 40%, similaire au procédé hydrothermal et largement supérieur au procédé photocatalytique (<13%). Différents produits ont été détectés, pour lesquels l'ordre de production, le rendement et la sélectivité dépendent de chaque échantillon. Majoritairement, on trouve des produits déjà détectés par voies hydrothermale et photocatalytique comme l'arabinose, l'érythrose, l'acide gluconique, l'acide formique et l'acide acétique. **Par contre, l'acide lévulinique est apparu pour la première fois, tandis que le fructose n'a pas été produit.**

Concrètement, pour TiO<sub>2</sub> SG, l'acide gluconique et l'acide lévulinique sont des produits primaires avec un rendement et une sélectivité similaires (9%/16 %), suivis de l'arabinose et de l'acide formique comme produits secondaires. En modifiant le TiO<sub>2</sub> par FLG, le classement des produits, leurs rendements et sélectivités sont maintenus, avec une amélioration +33% de la production de l'acide lévulinique. Pour TiO<sub>2</sub>:Ta (15%), l'acide gluconique est le produit primaire, et il est 4 fois supérieur en terme de rendement et sélectivité comparé aux produits secondaires comme l'érythrose, l'acide acétique et l'acide lévulinique.



## VI.1.4 Discussion

### Conversion du glucose par voie photocatalytique

A la lumière des résultats présentés ci-dessus, la conversion du glucose par voie photocatalytique semble suivre un mécanisme réactionnel beaucoup plus simple que par voies hydrothermale et par couplage. En effet, la production de l'acide gluconique, de l'érythrose et de l'arabinose, avec une très faible production de fructose a été reportée comme étant les produits majoritaires dans la configuration photocatalytique [51] [53] [55], suggérant le mécanisme réactionnel suivant (figure III.15) [56]:

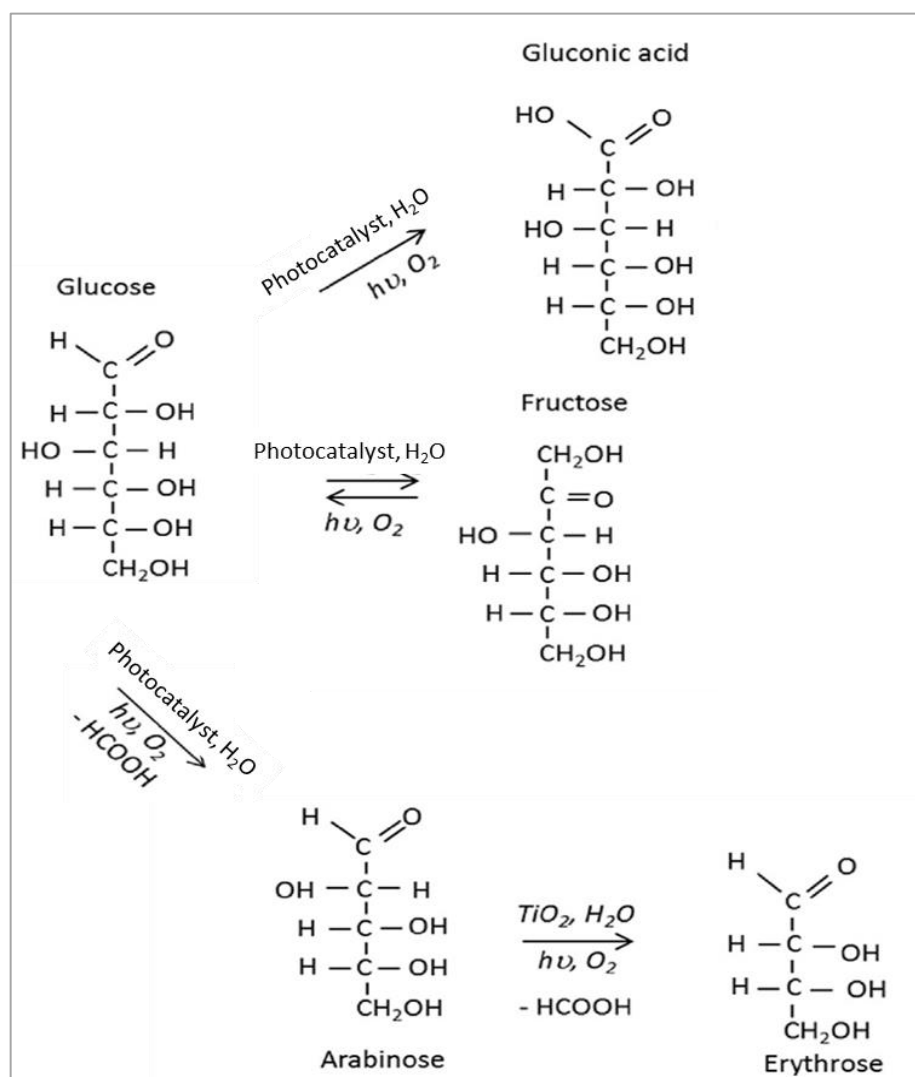


Figure III-15: Mécanisme réactionnel supposé pour la conversion du glucose par voie photocatalytique sous air ([56] modifié)

En effet, l'évolution des produits issus de la voie photocatalytique montre une production d'arabinose et d'érythrose apparaissant beaucoup plus tôt que celle de l'acide gluconique. Ceci suppose que l'oxydation photocatalytique de glucose privilégie la rupture de la liaison C1-C2 produisant l'arabinose puis, via ce dernier, l'érythrose. Le même constat a été mentionné par

Chong et al [51]. Cette voie semble être plutôt propre à TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> car, une augmentation très rapide de la production d'érythrose pour TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) a été remarquée dès le début du test photocatalytique, supposant que le glucose ait été transformé directement en érythrose sans passer par la formation de l'arabinose.

### **Conversion du glucose par voie hydrothermale**

En ce qui concerne la transformation du glucose par voie hydrothermale, la distribution des produits est plus diversifiée que celle observée par voie photocatalytique, supposant un mécanisme réactionnel différent avec un effet direct de la température sur les produits de conversion du glucose. L'augmentation de la sélectivité et du rendement en acide gluconique nous amènent à supposer que la voie hydrothermale favorise la production d'acide gluconique pour tous les échantillons, et plus particulièrement pour TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>. Le dopage au tantale favorise une production initiale plus importante de l'érythrose.

D'une manière intéressante, la production plus importante de fructose avec l'ordre suivant 1% FLG/TiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> SG > TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) est un point important. En effet, il a été rapporté que la production de fructose à partir de l'isomérisation du glucose est une réaction gouvernée par des sites acides de Lewis [57] alors que les sites acides de Bronsted ont un effet néfaste sur ce processus d'isomérisation [58]. L'ordre obtenu précédemment pour les trois échantillons confirme nos résultats ainsi que l'ordre de la densité des sites acides de Lewis déterminé précédemment (**Chapitre II, paragraphe IV.3**) avec 360, 272 et 213 (μmol. g<sup>-1</sup>) représentant la densité des sites acides de Lewis pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> SG et TiO<sub>2</sub>:Ta(15%), respectivement. Le résultat confirme aussi l'absence remarquée des sites acides de Bronsted. Ainsi, dans la configuration hydrothermale, les propriétés acides des trois échantillons (à travers des ions de Ti insaturés et de Ta<sup>5+</sup> de surface) sont beaucoup plus prononcées, surtout pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub>.

D'après la discussion précédente, un mécanisme réactionnel est proposé sur la **figure III.16**, basé sur des travaux similaires de Abdouli et al. [53]. Les auteurs ont souligné que des sites basiques de Lewis (O<sup>2-</sup>) pourraient aussi avoir un rôle dans le mécanisme réactionnel de conversion du glucose par voie hydrothermale sous air. Cependant, cette propriété n'a pas été vérifiée dans les travaux de cette thèse.

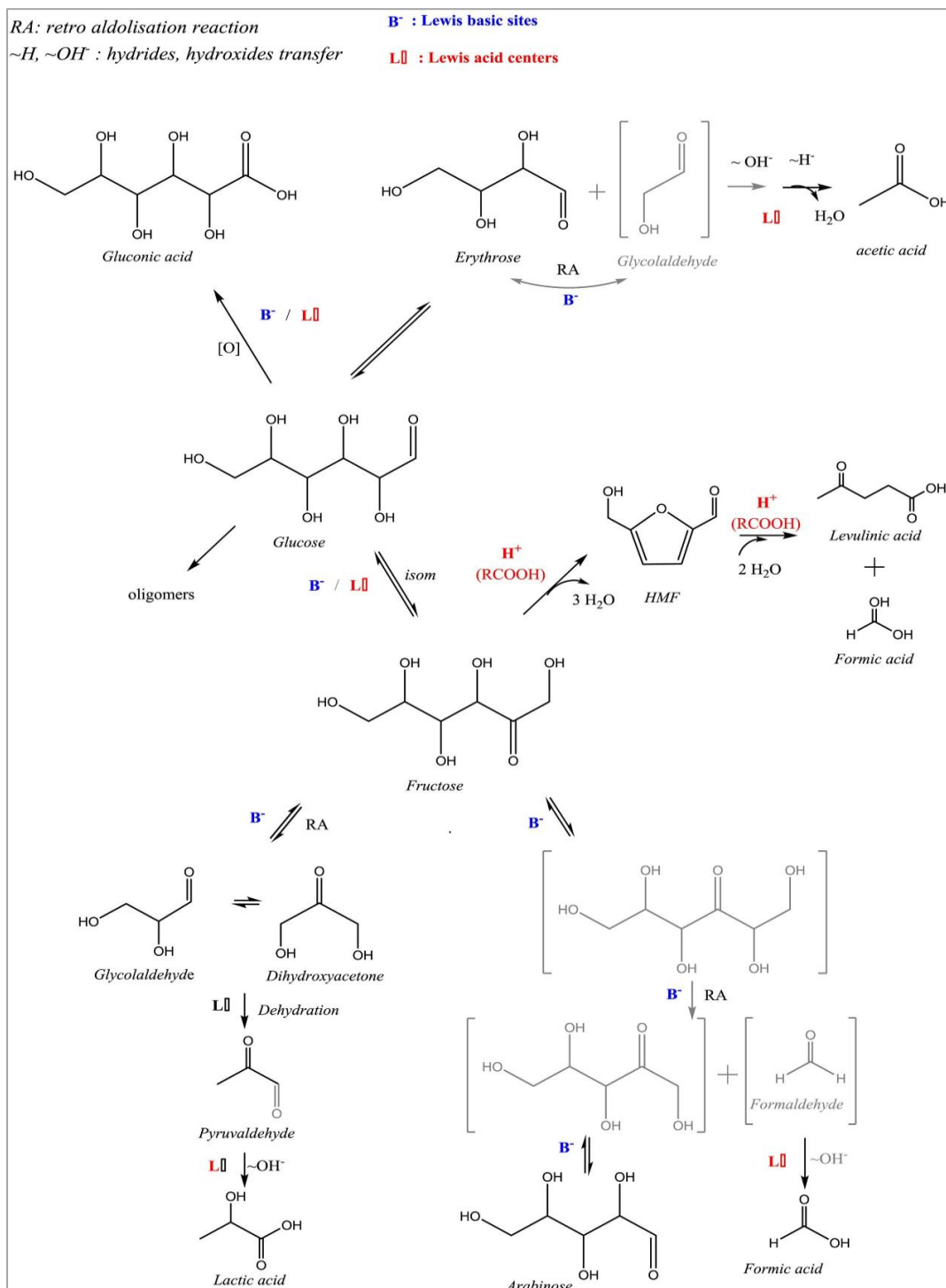


Figure III.16 : Mécanisme réactionnel supposé de la conversion du glucose par voie hydrothermale sous air ([53] modifié)

### Conversion du glucose par couplage de procédés hydrothermal/photocatalytique

Quant au procédé hydrothermal assisté par photocatalyse sous air (couplage), l'apparition étonnante de l'acide lévulinique dans les trois échantillons n'était pas attendu. En effet, il a été rapporté que la production de l'acide lévulinique s'effectue via la réhydratation du HMF, catalysée par l'acidité de Bronsted [59].

Cependant, à partir de l'analyse FTIR d'adsorption de pyridine (**Chapitre II, paragraphe IV.3**), il avait été montré que nos échantillons ne présentaient pas d'acidité de Bronsted. L'apparition de l'acide lévulinique est très probablement liée à une catalyse homogène par des produits acides carboxyliques ayant une acidité de Bronsted plus efficace (acide gluconique, acide formique) [53]. De plus, l'arabinose est apparu à nouveau dans cette voie de couplage suggérant ainsi un mécanisme réactionnel combinant celui des voies photocatalytique et hydrothermale.

## VI.2 La conversion de glucose sous argon

Dans les mêmes conditions opératoires que celles présentées précédemment, la conversion du glucose par les voies photocatalytique, hydrothermale et par couplage a été étudiée **sous gaz inerte (argon)**. Dans ce cas, un dépôt métallique de platine s'est avéré nécessaire pour atteindre des conversions et productions plus significatives, principalement pour les voies photocatalytique et hydrothermale. Ainsi, les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt sont étudiés selon les trois voies de conversion du glucose, tandis que les échantillons sans dépôt de platine, TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>:Ta (8%) et TiO<sub>2</sub>:Ta (15%), ont été testés uniquement en couplage. Vu que les échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta (8%) ont été les plus performants dans le photo-reformage du méthanol, **un composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%)** a été synthétisé et testé uniquement en couplage sous argon. On rappelle que la teneur en platine est de 1% massique.

### VI.2.1 Par voie photocatalytique

La **figure III.17** présente la conversion du glucose observée par voie photocatalytique sous argon et l'évolution des produits de réaction pour les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt. Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi que la balance en C sont présentés dans le **tableau III.4**.

L'échantillon TiO<sub>2</sub> SG-Pt présente une conversion plus importante que l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt (42% vs 32% respectivement), avec des vitesses initiales similaires (environ 5 mmol/h.g) donnant lieu à une conversion quasi-stable après 1h de réaction.

Le rendement total des produits est inférieur à 10% pour les deux échantillons après 4h de test photocatalytique, avec une distribution des produits de conversion qui semble être inchangée en modifiant le TiO<sub>2</sub> par FLG. Les produits majoritaires sont l'érythrose, l'arabinose,

l'acide gluconique, l'acide formique et lactique, néanmoins une sélectivité plus importante pour l'érythrose (18%) a été notée.

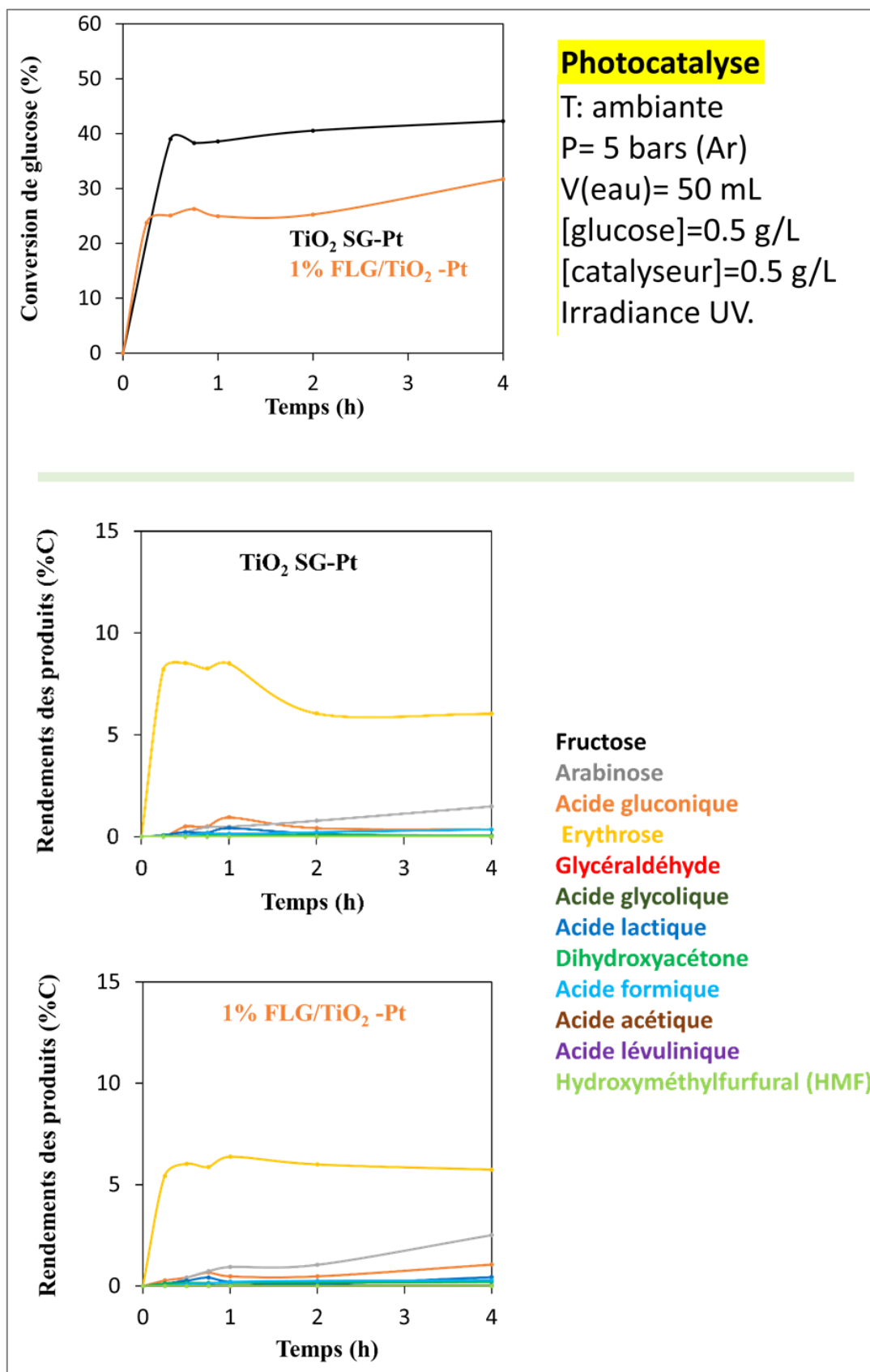


Figure III.17 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt par voie photocatalytique sous argon.

Tableau III.4 : Les valeurs de conversion du glucose et les rendements et sélectivités des produits majoritaires obtenus par voie photocatalytique sous argon après 4h de test.

Photocatalyse (Ar)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)				C <sub>balance</sub> (%)
			Arabinose	Acide gluconique	Erythrose	Acide formique ou Acide lactique	
TiO <sub>2</sub> SG-Pt	42	5.00	1.5/4	0.5/1	6/14	Acide formique 0.5/1	66
1% FLG/TiO <sub>2</sub> -Pt	32	5.40	2.5/8	1/3	6/18	Acide lactique 0.5/1	79

### VI.2.2 Par voie hydrothermale

La [figure III.18](#) présente la conversion du glucose réalisée en configuration hydrothermale sous argon et l'évolution des produits de réaction pour les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt. Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi la balance en C sont présentés sur le [tableau III.5](#).

De la même manière que par voie photocatalytique, les vitesses de conversion sont similaires pour les deux échantillons platinisés (7 mmol/h.g), donnant lieu à une conversion stable 1h après le début de la réaction hydrothermale. La conversion du glucose par voie hydrothermale sous argon est plus élevée pour TiO<sub>2</sub> SG-Pt par rapport à 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt (42% vs 37%, respectivement). Ces dernières valeurs sont quasiment identiques à celles obtenues par voie photocatalytique sous argon. Ce résultat est intéressant, puisqu'il confirme la même remarque que celle évoquée sous air, à savoir que les conversions du glucose, pour un échantillon donné, sont quasiment stables en passant de la voie photocatalytique à la voie hydrothermale ([tableaux III.1 et III.2](#)).

Quant au rendement total des produits, il est quasiment similaire pour les deux échantillons et il ne dépasse pas les 30 % de rendement. La distribution des produits majoritaires est stable pour les deux échantillons (acide formique, acide gluconique, érythrose et fructose). Comparée à la voie photocatalytique, la sélectivité envers l'acide gluconique est améliorée significativement atteignant une valeur de 30 %. De la même manière, une production de fructose avec une sélectivité de l'ordre de 20% ont été relevées pour les deux échantillons.

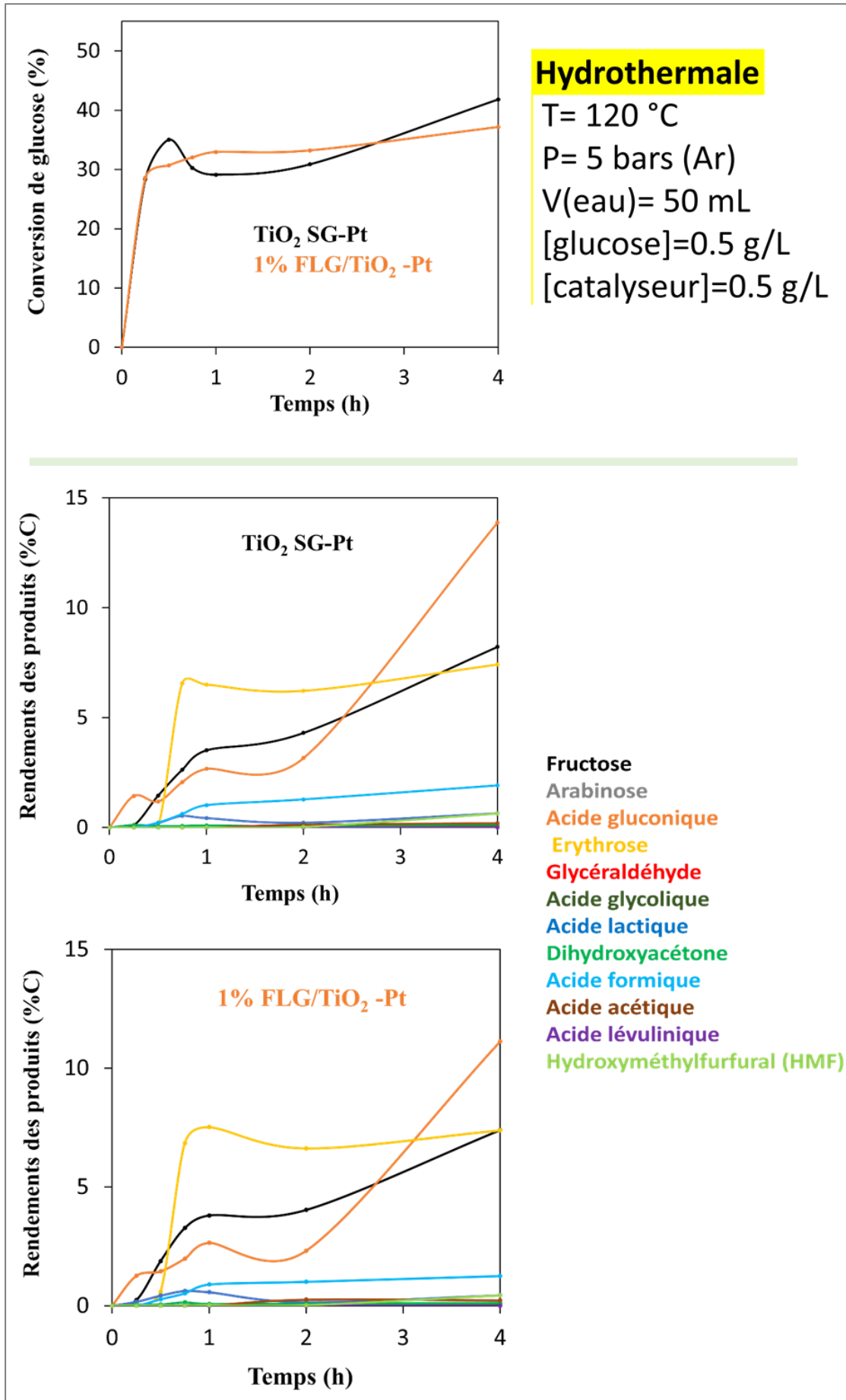


Figure III.18 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub> -Pt par voie hydrothermale sous argon.



Tableau III.5 : Les valeurs de conversion du glucose et les rendements et sélectivités des produits majoritaires obtenus par voie hydrothermale sous argon après 4h de test.

Hydrothermale (Ar)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)				C <sub>balance</sub> (%)
			Acide formique	Acide gluconique	Erythrose	Fructose	
TiO <sub>2</sub> SG-Pt	42	7.00	2/5	14/33	7.5/18	8/20	91
1% FLG/TiO <sub>2</sub> -Pt	37	7.00	1/3	11/30	7.5/20	7.5/20	91

### VI.2.3 Par voie hydrothermale assistée par photocatalyse (couplage)

La **figure III.19** présente la conversion du glucose par couplage des procédés hydrothermal/photocatalytique sous argon ainsi que l'évolution des produits pour les échantillons non platinisés, TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> : Ta (8%), TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%), et avec un dépôt de NPs de Pt, à savoir TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt. Les différentes valeurs de la conversion du glucose, le rendement et la sélectivité des produits majoritaires, ainsi que la balance en C sont présentés sur le **tableau III.6**.

Il est clair que **la configuration par couplage a amélioré la conversion du glucose pour tous les échantillons**, comparée aux voies hydrothermale et photocatalytique séparément. Ce constat est plus clair pour les échantillons platinisés car il est évident que pour les échantillons sans dépôt de NPs de Pt, ces catalyseurs ont une activité beaucoup plus faible sous gaz inerte. Concrètement, une amélioration de 26% et 38% a été notée pour les échantillons TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt avec le procédé couplé, atteignant un taux de conversion similaire de 52% en moyenne. De plus, par couplage, la présence de platine a clairement amélioré le taux et la vitesse initiaux de conversion du glucose, en comparant les échantillons sans dépôt de NPs de Pt. En effet, le taux et la vitesse initiaux de conversion du glucose sont augmentés pour TiO<sub>2</sub> SG, respectivement, d'un facteur 2,5 et 4, avant et après dépôt de NPs. Cette amélioration est de 50% plus faible dans le cas de l'échantillon 1% FLG/TiO<sub>2</sub>.

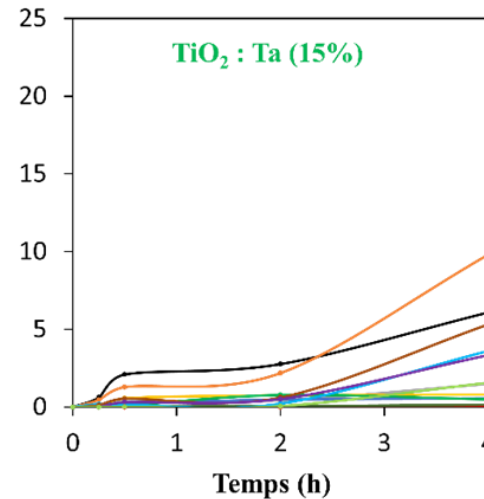
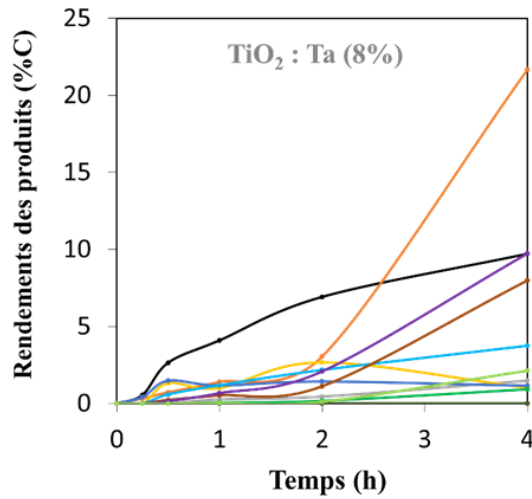
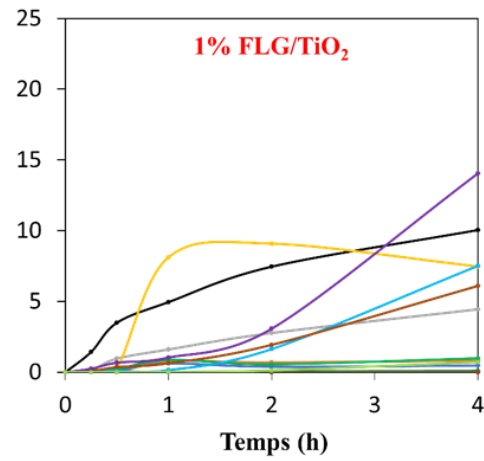
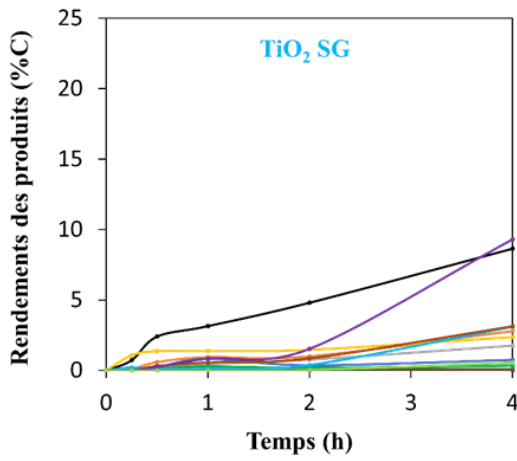
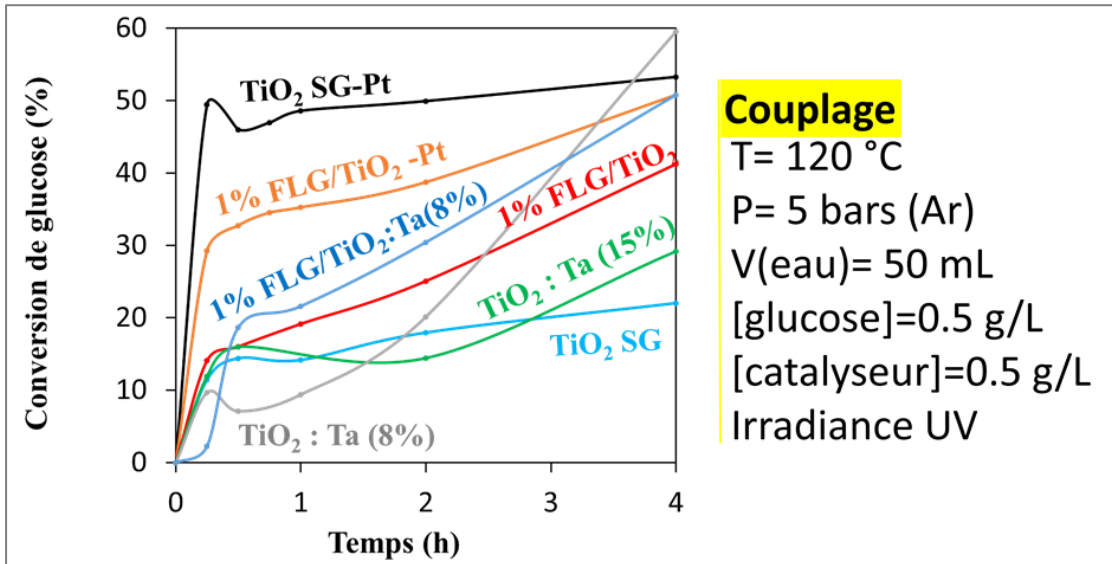
D'autre part, le matériau TiO<sub>2</sub>:Ta (8%) montre le taux de conversion le plus important parmi tous les échantillons (60 %). D'une manière intéressante, on remarque que le dopage de TiO<sub>2</sub> au Ta et/ou sa modification avec FLG semblent n'avoir un effet significatif que sur la

conversion du glucose obtenu après 4h de test, tandis que la vitesse initiale de conversion est presque stable à  $2,7 \pm 0,6 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ .

Les produits issus de la conversion du glucose, obtenus par voie de couplage sont presque les mêmes pour tous les échantillons, avec une différence dans les ordres des produits majoritaires (l'acide gluconique, le fructose, l'acide acétique, l'érythrose, l'acide formique et l'acide lévulinique). De plus, les échantillons  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  (8%), 1% FLG/ $\text{TiO}_2$  et 1% FLG/ $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  (8%) possèdent les rendements totaux des produits après 4h de test les plus importants, à savoir 60 %, 53% et 51%, respectivement. Cependant, les autres échantillons ont quasiment un rendement total stable de 33,5%, en moyenne.

Il est à noter également que le procédé couplé favorise la production de l'acide lévulinique comme produit primaire ou secondaire, à l'exception du photocatalyseur 1% FLG/ $\text{TiO}_2:\text{Ta}$  (8%) pour lequel l'acide lévulinique apparaît comme produit quaternaire. La modification de  $\text{TiO}_2$  par 1% FLG améliore de +55% la production de l'acide lévulinique, tandis que la sélectivité diminue de -20%. De plus, la présence de FLG améliore la production de l'érythrose, que ce soit avec ou sans dépôt de NPs de Pt.

Pour le dopage de  $\text{TiO}_2$  au tantale (8% ou 15%), l'ordre des produits, en terme du rendement de production après 4h de test, a changé par rapport à celui obtenu avec  $\text{TiO}_2$  SG, tout en étant le même pour une teneur de 8% et 15% en tantale. **D'une manière générale, le dopage au tantale a amélioré le rendement de formation des produits, tout en diminuant la sélectivité de ces derniers.** Ce constat trouve une exception pour l'acide gluconique ; ce produit primaire pour les échantillons dopés au tantale, a un rendement 7 et 3 fois supérieur par rapport à celui observé avec  $\text{TiO}_2$  SG, avec une amélioration de la sélectivité par un facteur 2,5 en moyenne pour  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ (8%) et  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ (15%), respectivement. Ces remarques sont, généralement, aussi notées pour l'échantillon 1% FLG/ $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ (8%), sauf que l'acide acétique est toujours un produit tertiaire au lieu de l'érythrose.



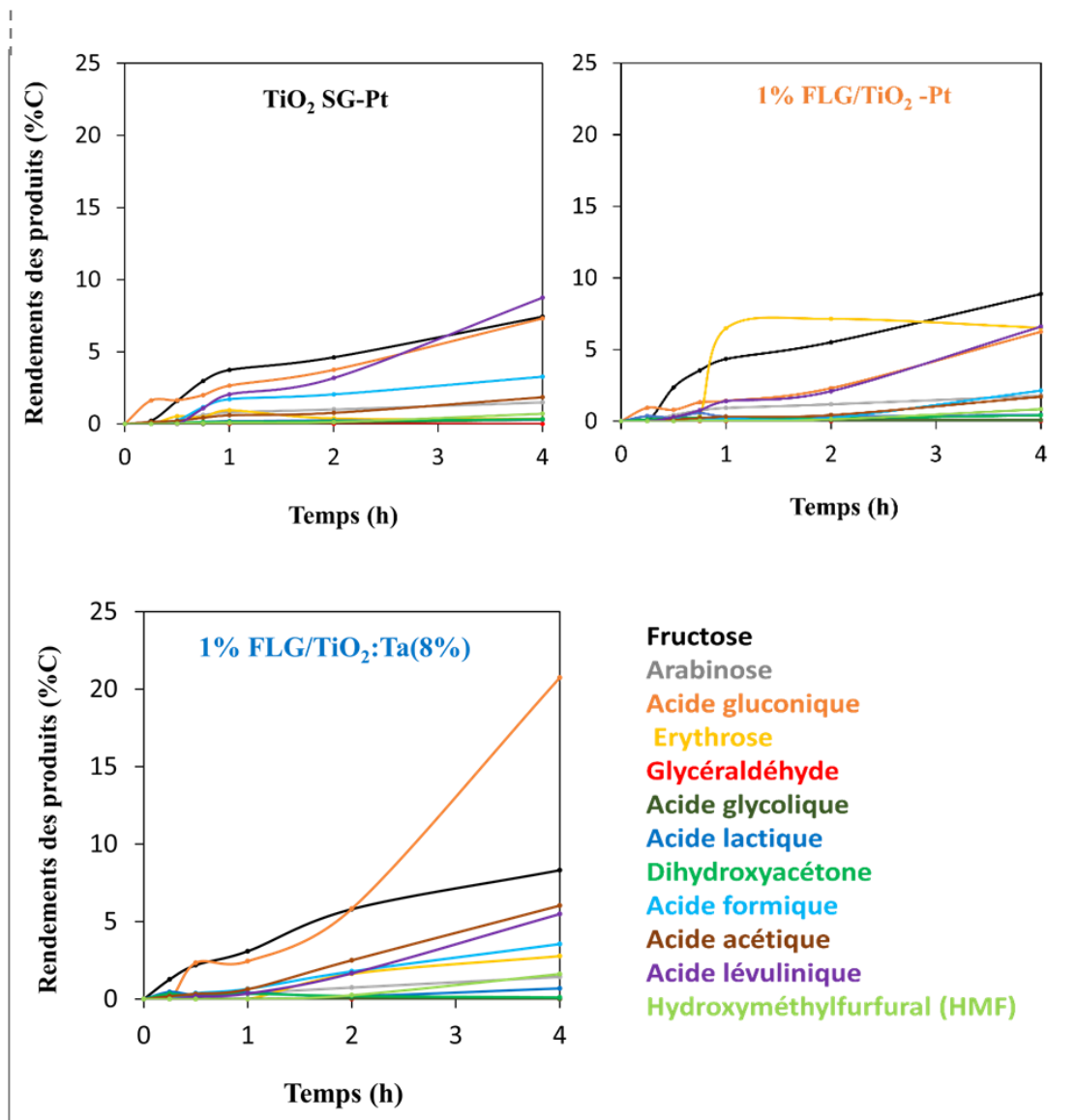


Figure III.19 : Conversion du glucose et rendement des produits en fonction du temps par couplage sous argon.

Tableau III.6 : Les valeurs de conversion du glucose et les rendements et sélectivités des produits majoritaires obtenus par couplage sous argon après 4h de test.

Couplage (Ar)	Conversion (%)	Vitesse initiale de conversion (mmol/h.g)	Rendement (%) / Sélectivité (%)					C <sub>balance</sub> (%)
			Acide gluconique	Fructose	Acide acétique ou Erythrose	Acide formique	Acide lévulinique	
TiO <sub>2</sub> SG	22	2.5	3/14	8.5/39	Acide acétique ou Erythrose 3/14	3/14	9/42	100
1% FLG/TiO <sub>2</sub>	41	3.0	Plus faible ou ordre > à 4	10/24	Erythrose 7.5/18	7.5/18	14/34	100
1% FLG/TiO <sub>2</sub> :Ta(8%)	51	3.6	21/41	8.5/16	Acide acétique 6.0/12	3.5/7	5.5/11	100
TiO <sub>2</sub> : Ta (8%)	60	2.0	21.5/36	10/16	Acide acétique 8/13	4/6	10/16	100
TiO <sub>2</sub> : Ta (15%)	29	2.5	10/34	6/21	Acide acétique 5.5/18	3.5/12	Plus faible ou ordre > à 4	100
TiO <sub>2</sub> SG-Pt	53	10.5	7/14	7.5/14	Plus faible ou ordre > à 4	3.5/6	9/16	79
1% FLG/TiO <sub>2</sub> -Pt	51	6.5	6/12	9/17	Erythrose 6.5/13	Plus faible ou ordre > à 4	6.5/13	85

## VI.2.4 Discussion générale

### Conversion du glucose sous argon

Les conversions du glucose par voie hydrothermale, photocatalytique et couplage sous argon pour les échantillons non platinisés, TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> : Ta (8%), TiO<sub>2</sub>:Ta (15%) et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%), et avec un dépôt de NPs de Pt, TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt ont permis de tirer les remarques générales suivantes :

Pour les échantillons platinisés, la modification de TiO<sub>2</sub> par FLG n'a amélioré ni le taux de conversion du glucose, ni l'obtention des produits de réaction, que ce soit sous voie photocatalytique, hydrothermale ou par couplage. Cependant, une amélioration générale de la sélectivité envers les produits a été noté en présence de FLG.

Ce résultat est différent de celui relevé avec les échantillons sans dépôt de NPs de Pt (TiO<sub>2</sub> SG et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>) testés par couplage, pour lesquels le FLG a un effet bénéfique sur la conversion et sur le rendement en produits. Le dopage au Ta améliore le taux de conversion et le rendement des produits à une teneur de 8% en Ta, pour obtenir une diminution au-delà. Quant à la modification de TiO<sub>2</sub> par FLG pour un dopage de 8% en Ta, cet échantillon présente les mêmes tendances que celles observées sans FLG. **Ceci indique que l'effet du tantale est le plus prépondérant dans le composite dopé (1% FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%)).**

Quant à la comparaison des échantillons avec et sans dépôt de Pt en couplage, la présence de platine est bénéfique, en ce qui concerne le taux de conversion et la vitesse initiale de conversion. Cependant, la sélectivité en acide lévulinique a clairement diminué en présence de Pt pour les deux échantillons.

Les produits issus des différentes voies réactionnelles sont quasi similaires aux résultats obtenus sous air, suggérant que les mécanismes proposés sous air ([figures III.15 et III.16](#)) peuvent également être considérés en présence d'argon.

A partir des résultats et discussions présentés précédemment ([Chapitre III, partie II, paragraphes V.1 et V.2](#)), on peut avancer **que l'atmosphère réactionnel a un impact direct sur le taux de conversion du glucose**. Ceci était attendu, puisque la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel favorise la conversion du glucose.

D'autre part, le dépôt des NPs de Pt améliore clairement le taux et la vitesse initiales de conversion du glucose (air vs argon). Cependant, pour chaque configuration de test, ni l'atmosphère réactionnelle, ni la présence de Pt ne semble affecter, d'une manière appréciable, le type des produits obtenus, suggérant que **la sélectivité des produits est principalement liée**

**aux propriétés intrinsèques de TiO<sub>2</sub>.** Dans la même logique, on note que sous air ou argon, avec ou sans dépôt de NPs de Pt, la conversion du glucose reste stable en modifiant la source d'activation de la réaction catalytique, c'est-à-dire la lumière en configuration photocatalytique, et la température en configuration hydrothermale. Ce résultat confirme encore une fois que le procédé photocatalytique pourrait être une voie compétitive au procédé hydrothermal, quelle que soit l'atmosphère réactionnelle.

Dans tous les tests réalisés, on note que **la voie hydrothermale favorise clairement la production de fructose tandis que le couplage augmente la production de l'acide lévulinique.** On peut également souligner que, par couplage, l'atmosphère réactionnelle joue un rôle important dans la production de fructose. Cet effet est plus clair pour les échantillons non platinisés (TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>:Ta (15%)). Pour ces derniers, sous argon, le couplage favorise une production et sélectivité en fructose importantes, contrairement aux réactions effectuées sous air.

## VII. Résumé

En résumé, ce chapitre a été consacré aux analyses des résultats catalytiques des différents échantillons synthétisés et discutés dans le **chapitre II**. Les échantillons discutés dans ce chapitre concernent la famille de composites comprenant FLG et FLG', la série de TiO<sub>2</sub> dopé au tantale, et les échantillons platinisés.

Pour évaluer les performances photocatalytiques de nos échantillons et pour identifier la teneur optimale en FLG, la réaction de photo-reformage du méthanol a été considérée comme réaction modèle. Ce test photocatalytique est mis en œuvre dans un réacteur photocatalytique antérieurement développé au laboratoire, mais optimisé durant cette thèse. La réaction consiste à mettre en suspension une quantité connue d'un matériau photocatalytique sous forme pulvérulente dans un réacteur photocatalytique contenant 70 vol% de MeOH et 30 vol% d'eau distillé. Après avoir purgé le mélange réactionnel sous gaz inerte, il est irradié par une source de lumière simulant le spectre solaire afin de suivre la cinétique d'évolution de la production de H<sub>2</sub>. Les vitesses de production massique moyenne des différents échantillons ont ainsi été comparées. **Les tests photocatalytiques ont montré que la teneur en graphène influe énormément sur la production de H<sub>2</sub>. De manière générale, tous les composites FLG/TiO<sub>2</sub> présentent de meilleures performances que les échantillons de référence (TiO<sub>2</sub> SG, UV100 commercial (Sachtleben) et TiO<sub>2</sub> P25 commercial (Evonik)).** Les échantillons les plus actifs sont 1%FLG/TiO<sub>2</sub> et 0,5%FLG'/TiO<sub>2</sub>. D'autre part, deux concentrations de

catalyseurs ont été testées, 0,1g/L et 0,2g/L. Les résultats montrent que tous les tests menés avec 0,1 g/L conduisent à des activités supérieures, comparées à une concentration photocatalytique de 0,2 g/L. **L'effet bénéfique du graphène**, à une teneur optimale, sur l'activité photocatalytique de photo-reformage du méthanol **est principalement lié à sa capacité à séparer les charges photogénérées** permettant d'améliorer par la suite leur durée de vie (diminution de la probabilité de recombinaison électron-trou). Les groupements oxygénés sur les bords/défaut de FLG augmentent aussi les sites d'adsorption des réactifs (MeOH, H<sub>2</sub>O, glycérol), les gardant à proximité des NPs de TiO<sub>2</sub> et, par la suite, améliorant leur probabilité d'oxydation et augmentant le taux de réduction de H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub>.

De plus, pour la série **des matériaux dopés au tantale**, il a été possible d'**augmenter les performances de production d'hydrogène par photo-reformage solaire du méthanol avec un dopage optimal de 8% massique en tantale**. Cette amélioration, pour un optimum de dopage au tantale, a été expliquée principalement par la combinaison de différentes propriétés physiques à savoir : **(i)** la variation des positions de BV et/ou BC du semi-conducteur vis-à-vis des potentiels, respectifs, d'oxydation et de réduction de MeOH et H<sub>2</sub>O. **(ii)** Les phénomènes de transports des charges photogénérées améliorés du volume vers la surface de TiO<sub>2</sub> dopé au tantale.

D'autre part, dans le cadre de la collaboration avec l'IRCELYon, les échantillons TiO<sub>2</sub> SG, 1% FLG/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>:Ta (8%), TiO<sub>2</sub>: Ta (15%) et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%), et avec un dépôt de NPs de Pt, TiO<sub>2</sub> SG-Pt et 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt, ont été étudiés en conversion du glucose en comparant trois procédés : hydrothermal, photocatalytique et hydrothermal assisté par photocatalyse (couplage) sous air et sous argon.

**Les résultats ont montré que le procédé hydrothermal assisté par photocatalyse (air/argon) permet d'améliorer significativement la conversion, le rendement et la sélectivité des produits.** Par contre, le taux de conversion et la vitesse initiales ne dépendent pas du procédé utilisé (photocatalyse ou hydrothermal), que ce soit sous air ou sous argon. Ces résultats sont importants, puisqu'ils confirment **qu'une synergie de la température et de la lumière est bénéfique dans la conversion du glucose** en particulier, et pourrait l'être dans la conversion de la biomasse en général.



## VIII. Références

- [1] R. Li et C. Li, « Chapter One - Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts », in *Advances in Catalysis*, vol. 60, C. Song, Éd. Academic Press, 2017, p. 1-57. doi: 10.1016/bs.acat.2017.09.001.
- [2] M. J. Rivero, O. Iglesias, P. Ribao, et I. Ortiz, « Kinetic performance of TiO<sub>2</sub>/Pt/reduced graphene oxide composites in the photocatalytic hydrogen production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 44, n° 1, p. 101-109, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.115.
- [3] C. Marchal, « Synthèse et réactivité de nanocomposites Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> pour la production d'hydrogène par procédé photocatalytique sous illumination solaire et visible », phdthesis, Université de Strasbourg, 2017. Consulté le: sept. 03, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01647626>
- [4] H. El Marouazi, P. Jiménez-Calvo, E. Breniaux, C. Colbeau-Justin, I. Janowska, et V. Keller, « Few Layer Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites for Enhanced Solar-Driven H<sub>2</sub> Production from Methanol », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 10, p. 3633-3646, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06808.
- [5] W. Dilokekunakul, N. Klomkliang, P. Phadungbut, S. Chaemchuen, et S. Supasitmongkol, « Effects of functional group concentration, type, and configuration on their saturation of methanol adsorption on functionalized graphite », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 501, p. 144121, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144121.
- [6] N. Bouanimba, N. Laid, R. Zouaghi, et T. Sehili, « A Comparative Study of the Activity of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 and Millennium PCs in the Photocatalytic Degradation of Bromothymol Blue », *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, n° 4, 2018, doi: 10.1515/ijcre-2017-0014.
- [7] K. Tsakmakidis, « Coherent absorption in graphene », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 8, p. 688-688, 2013, doi: 10.1038/nmat3732.
- [8] W. Gao *et al.*, « One-pot synthesis of Ag/r-GO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high solar absorption and enhanced anti-recombination in photocatalytic applications », *Nanoscale*, vol. 6, n° 10, p. 5498-5508, 2014, doi: 10.1039/C3NR05466G.
- [9] M. Kunst et G. Beck, « The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements », *J. Appl. Phys.*, vol. 60, n° 10, p. 3558-3566, 1986, doi: 10.1063/1.337612.
- [10] C. Colbeau-Justin et M. A. Valenzuela, « Time-resolved microwave conductivity (TRMC) a useful characterization tool for charge carrier transfer in photocatalysis: a short review », *Rev Mex Fis*, p. 10, 2013.
- [11] A. Hérisson, « Étude par Time Resolved Microwave Conductivity de photocatalyseurs pour la dépollution de l'eau », phdthesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Consulté le: oct. 18, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01244930>
- [12] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, et Y. Wang, « Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 21, p. 10694-10701, 2011, doi: 10.1021/jp2008804.
- [13] Q. Xiang, J. Yu, et M. Jaroniec, « Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene-modified titania nanosheets », *Nanoscale*, vol. 3, n° 9, p. 3670-3678, 2011, doi: 10.1039/C1NR10610D.
- [14] H. Bahruji, M. Bowker, P. R. Davies, et F. Pedrono, « New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, n° 1, p. 205-209, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.07.015.
- [15] G. L. Chiarello, D. Ferri, et E. Selli, « Effect of the CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub> », *J. Catal.*, vol. 280, n° 2, p. 168-177, 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.013.
- [16] T. Chen *et al.*, « Mechanistic Studies of Photocatalytic Reaction of Methanol for Hydrogen Production on Pt/TiO<sub>2</sub> by in situ Fourier Transform IR and Time-Resolved IR Spectroscopy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, n° 22, p. 8005-8014, 2007, doi: 10.1021/jp071022b.

- [17] M. Bowker, L. Gilbert, J. Counsell, et C. Morgan, « Dehydrogenation versus Decarbonylation of Oxygenates on Pd(110): Pure, Clean Pd Is a Poor Catalyst », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 40, p. 17142-17147, 2010, doi: 10.1021/jp104837t.
- [18] J. B. Joo, R. Dillon, I. Lee, Y. Yin, C. J. Bardeen, et F. Zaera, « Promotion of atomic hydrogen recombination as an alternative to electron trapping for the role of metals in the photocatalytic production of H<sub>2</sub> », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, n° 22, p. 7942-7947, 2014, doi: 10.1073/pnas.1405365111.
- [19] K. C. Christoforidis et P. Fornasiero, « Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply », *ChemCatChem*, vol. 9, n° 9, p. 1523-1544, 2017, doi: 10.1002/cctc.201601659.
- [20] M. A. Alim *et al.*, « Photocatalytic properties of Ta-doped TiO<sub>2</sub> », *Ionics*, vol. 23, n° 12, p. 3517-3531, 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2162-2.
- [21] M. A. Barakat et R. Kumar, « Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles », in *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles: Degradation of Pollutants in Wastewater*, M. A. Barakat et R. Kumar, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 1-29. doi: 10.1007/978-3-319-24271-2\_1.
- [22] M. Hakamizadeh, S. Afshar, A. Tadjarodi, R. Khajavian, M. R. Fadaie, et B. Bozorgi, « Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub>/activated carbon nanocomposite », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 14, p. 7262-7269, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.048.
- [23] L. M. Ahmed, I. Ivanova, F. H. Hussein, et D. W. Bahnemann, « Role of Platinum Deposited on TiO<sub>2</sub> in Photocatalytic Methanol Oxidation and Dehydrogenation Reactions », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, p. e503516, 2014, doi: 10.1155/2014/503516.
- [24] M. Sun, Y. Jiang, M. Tian, H. Yan, R. Liu, et L. Yang, « Deposition of platinum on boron-doped TiO<sub>2</sub>/Ti nanotube arrays as an efficient and stable photocatalyst for hydrogen generation from water splitting », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 20, p. 11443-11450, 2019, doi: 10.1039/C9RA00475K.
- [25] M. R. Khan, T. W. Chuan, A. Yousuf, M. N. K. Chowdhury, et C. K. Cheng, « Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 5, p. 2522-2531, 2015, doi: 10.1039/C4CY01545B.
- [26] N. Zhang, C. Han, X. Fu, et Y.-J. Xu, « Function-Oriented Engineering of Metal-Based Nanohybrids for Photoredox Catalysis: Exerting Plasmonic Effect and Beyond », *Chem*, vol. 4, n° 8, p. 1832-1861, 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2018.05.005.
- [27] J. A. Nasir, Z. ur Rehman, S. N. A. Shah, A. Khan, I. S. Butler, et C. R. A. Catlow, « Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting », *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, n° 40, p. 20752-20780, 2020, doi: 10.1039/D0TA05834C.
- [28] N.-T. Nguyen, D.-D. Zheng, S.-S. Chen, et C.-T. Chang, « Preparation and Photocatalytic Hydrogen Production of Pt-Graphene/TiO<sub>2</sub> Composites from Water Splitting », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, n° 1, p. 48-55, 2018, doi: 10.1166/jnn.2018.14556.
- [29] M. Yasuda, T. Matsumoto, et T. Yamashita, *Glycerol as a Superior Electron Source in Sacrificial H<sub>2</sub> Production over TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*. IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.85810.
- [30] M. Zhang *et al.*, « High H<sub>2</sub> Evolution from Quantum Cu(II) Nanodot-Doped Two-Dimensional Ultrathin TiO<sub>2</sub> Nanosheets with Dominant Exposed {001} Facets for Reforming Glycerol with Multiple Electron Transport Pathways », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 20, p. 10746-10756, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01030.
- [31] V. Kumaravel *et al.*, « Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts », *Catalysts*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, 2019, doi: 10.3390/catal9030276.
- [32] T. W. P. Seadira, S. J. Baloyi, C. M. Masuku, et M. S. Scurrrell, « Solar photocatalytic hydrogen production from glycerol reforming using ternary Cu/THS/Graphene », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 655, p. 012049, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/655/1/012049.

- [33] N. Skillen *et al.*, « Photocatalytic reforming of glycerol to H<sub>2</sub> in a thin film Pt-TiO<sub>2</sub> recirculating photoreactor », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 95, n° 10, p. 2619-2627, 2020, doi: 10.1002/jctb.6444.
- [34] Z. Yang *et al.*, « Improving Glycerol Photoreforming Hydrogen Production Over Ag<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> Catalysts by Enhanced Colloidal Dispersion Stability », *Front. Chem.*, vol. 8, p. 342, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00342.
- [35] G. Sadanandam, D. K. Valluri, et M. S. Scurrall, « Highly stabilized Ag<sub>2</sub>O-loaded nano TiO<sub>2</sub> for hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 2, p. 807-820, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.131.
- [36] V. Vaiano et G. Iervolino, « Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol Aqueous Solution Using Cu-Doped ZnO under Visible Light Irradiation », *Appl. Sci.*, vol. 9, n° 13, Art. n° 13, 2019, doi: 10.3390/app9132741.
- [37] Y. Li, G. Lu, et S. Li, « Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 214, n° 2, p. 179-185, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00491-4.
- [38] L.-F. Wei *et al.*, « A systematic study of photocatalytic H<sub>2</sub> production from propionic acid solution over Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst », *Int. J. Energy Res.*, vol. 36, n° 1, p. 75-86, 2012, doi: 10.1002/er.1785.
- [39] N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides, et P. Lianos, « Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, n° 1, p. 184-189, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.07.015.
- [40] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [41] Slamet, D. Tristantini, Valentina, et M. Ibadurrohman, « Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst », *Int. J. Energy Res.*, vol. 37, n° 11, p. 1372-1381, 2013, doi: 10.1002/er.2939.
- [42] T. Sreethawong, T. Puangpetch, S. Chavadej, et S. Yoshikawa, « Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> prepared by single-step sol–gel process with surfactant template », *J. Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 861-869, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.050.
- [43] W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lü, et F. Qiu, « Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano-film », *Catal. Commun.*, vol. 5, n° 9, p. 533-536, 2004, doi: 10.1016/j.catcom.2004.06.011.
- [44] Y. MATSUMURA *et al.*, « Supercritical Water Treatment of Biomass for Energy and Material Recovery », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, n° 1-3, p. 509-536, 2006, doi: 10.1080/00102200500290815.
- [45] S. Brand, R. F. Susanti, S. K. Kim, H. Lee, J. Kim, et B.-I. Sang, « Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters », *Energy*, vol. 59, p. 173-182, 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.06.049.
- [46] P. Fongarland, N. Essayem, et F. Rataboul, « Noncatalyzed Liquefaction of Celluloses in Hydrothermal Conditions: Influence of Reactant Physicochemical Characteristics and Modeling Studies », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n° 1, p. 126-134, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b03846.
- [47] V. Jollet *et al.*, « Non-catalyzed and Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution–conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose », *Green Chem.*, vol. 11, n° 12, p. 2052-2060, 2009, doi: 10.1039/B915758A.
- [48] T. Kawai et T. Sakata, « Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process », *Nature*, vol. 286, n° 5772, p. 474-476, 1980, doi: 10.1038/286474a0.
- [49] T. Shiragami, T. Tomo, H. Tsumagari, Y. Ishii, et M. Yasuda, « Hydrogen Evolution from Napiergrass by the Combination of Biological Treatment and a Pt-Loaded TiO<sub>2</sub>-Photocatalytic Reaction », *Catalysts*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, 2012, doi: 10.3390/catal2010056.

- [50] V. Vaiano *et al.*, « Simultaneous Production of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> from Photocatalytic Reforming of Glucose Aqueous Solution on Sulfated Pd-TiO<sub>2</sub> Catalysts », *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.*, vol. 70, n° 5, Art. n° 5, 2015, doi: 10.2516/ogst/2014062.
- [51] R. Chong, J. Li, Y. Ma, B. Zhang, H. Han, et C. Li, « Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts », *J. Catal.*, vol. 314, p. 101-108, 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.009.
- [52] G. Zhang *et al.*, « Simultaneous cellulose conversion and hydrogen production assisted by cellulose decomposition under UV-light photocatalysis », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 8, p. 1673-1676, 2016, doi: 10.1039/C5CC09075J.
- [53] I. Abdouli, M. Eternot, F. Dappozze, C. Guillard, et N. Essayem, « Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO<sub>2</sub>: Superficial properties-activities relationships », *Catal. Today*, vol. 367, p. 268-277, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.040.
- [54] A. A. Marianou, C. M. Michailof, A. Pineda, E. F. Iliopoulou, K. S. Triantafyllidis, et A. A. Lappas, « Glucose to Fructose Isomerization in Aqueous Media over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts », *ChemCatChem*, vol. 8, n° 6, p. 1100-1110, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501203.
- [55] L. Da Vià, C. Recchi, E. O. Gonzalez-Yañez, T. E. Davies, et J. A. Lopez-Sanchez, « Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub> », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, p. 281-288, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.035.
- [56] M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, et L. Palmisano, « Photocatalytic formation of H<sub>2</sub> and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO<sub>2</sub> suspension », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 14, p. 5934-5947, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.103.
- [57] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, et M. E. Davis, « Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, n° 47, p. 8954-8957, 2010, doi: 10.1002/anie.201004689.
- [58] X. Li, K. Peng, X. Liu, Q. Xia, et Y. Wang, « Comprehensive Understanding of the Role of Brønsted and Lewis Acid Sites in Glucose Conversion into 5-Hydroxymethylfurfural », *ChemCatChem*, vol. 9, n° 14, p. 2739-2746, 2017, doi: 10.1002/cctc.201601203.
- [59] M. Signoretto, S. Taghavi, E. Ghedini, et F. Menegazzo, « Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass », *Mol. Basel Switz.*, vol. 24, n° 15, 2019, doi: 10.3390/molecules24152760.

## Conclusions générales

Les travaux effectués durant cette thèse ont permis d'élaborer, de caractériser et d'évaluer l'activité photocatalytique (vis-à-vis de la production d' $H_2$  par photo-reformage du méthanol) de différents matériaux à base de  $TiO_2$  modifié par le graphène ou modifié par un dopage au tantale, avec ou sans dépôt de NPs d'un métal noble, comme le platine. A l'issue de cette première partie, certains matériaux ont été sélectionnés afin d'étudier leurs performances vis-à-vis de la transformation de la biomasse selon les procédés hydrothermal, photocatalytique ou par couplage, plus particulièrement du glucose.

Dans un premier temps, nous avons réussi à relever un premier défi qui consiste à synthétiser des composites graphène/ $TiO_2$  par une voie verte, simple, rapide, économique et efficace, en évitant les voies classiques de synthèse de ces composites, basées principalement sur la préparation de graphène par la méthode de Hummer. En effet, le graphène ou FLG (*Few Layer Graphene*) synthétisé dans cette thèse se présente sous forme de multicouches de graphène en suspension colloïdale aqueuse. Les NPs de  $TiO_2$  sont, quant à elles, issues d'une synthèse par voie sol-gel. Deux séries de composites, FLG/ $TiO_2$  et FLG'/ $TiO_2$ , ont été préparées, pour lesquelles les suspensions FLG et FLG' sont obtenues par la même méthode de synthèse, variant par des conditions légèrement modifiées. De ce fait, FLG' est plus riche en défauts. Ces échantillons ont été testés en production de  $H_2$  par photo-reformage du MeOH. Les résultats ont montré que le FLG/FLG' permet d'améliorer clairement l'activité photocatalytique de  $TiO_2$  (synthétisés et commerciaux (UV100 et P25)). Les meilleures performances, avec une activité 3 et 2 fois supérieure à celle obtenue avec les  $TiO_2$  de référence ( $TiO_2$  SG) et commerciaux (UV100 et P25), respectivement, ont été atteintes avec des teneurs en graphène faibles, à savoir 1% FLG/ $TiO_2$  et 0,5% FLG'/ $TiO_2$ . Cette amélioration remarquable des résultats photocatalytiques a été expliquée par une optimisation de différentes propriétés physico-chimiques des échantillons. Ainsi, les principales propriétés impactant et conduisant aux meilleures performances photocatalytiques relevées avec 1% FLG/ $TiO_2$  et 0,5% FLG'/ $TiO_2$  sont :

- L'augmentation des sites d'adsorption des réactifs à travers les défauts et les groupements oxygénés existant sur les bords des feuillets de graphène.
- L'amélioration de la surface spécifique et du volume poreux des échantillons modifiés avec FLG ou FLG'.

- La formation d'une bonne interface FLG/TiO<sub>2</sub> qui permet l'amélioration de la durée de vie des électron-trous photo-générés en raison de la migration des électrons photogénérés sur TiO<sub>2</sub> vers le graphène (grâce à la très bonne conductivité électronique de ce dernier). Par conséquent, FLG, agissant comme « puits à électrons » peut ainsi aussi développer des propriétés catalytiques de réduction des protons H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub>.

Dans la même idée, un dépôt de NPs de Pt (1wt%) a été effectué sur les échantillons 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> SG, comme références. Par rapport à TiO<sub>2</sub> SG-Pt, l'ajout de FLG a amélioré le taux de production de H<sub>2</sub> de presque 20% pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub>-Pt. Ce résultat est aussi important du point de vue économique, car cet effet synergique entre le FLG et les NPs de Pt pourrait être bénéfique, surtout pour des applications à l'échelle industrielle. Premièrement, le FLG utilisé dans ce travail est issue d'une préparation simple, non dangereuse, rapide, à faible coût et verte. Deuxièmement, la présence de FLG pourrait réduire la consommation de platine et par la suite le prix du catalyseur serait moins élevé.

Dans un second temps, une série de matériaux TiO<sub>2</sub> dopés au tantale a été synthétisée afin d'étudier l'effet des hétéroatomes de Ta dans la structure de TiO<sub>2</sub> sur l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> d'une part, et leur effet sur l'acidité de surface des catalyseurs, propriétés essentielles pour la transformation de la biomasse, d'autre part. Nous avons montré la possibilité d'augmenter les performances de production d'hydrogène par photo-reformage solaire du méthanol avec un dopage optimal de 8% massique en tantale. Cette amélioration, pour un optimum de dopage au tantale, a été expliquée principalement par la combinaison de différentes propriétés physiques à savoir :

- La faible variation possible des positions de BV et/ou BC du semi-conducteur vis-à-vis des potentiels, respectifs, d'oxydation et de réduction de MeOH et H<sub>2</sub>O.
- Les phénomènes de transport des charges photo-générées du volume vers la surface de TiO<sub>2</sub> dopé au tantale.

Par la suite, l'acidité de surface des matériaux, principalement pour 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et pour les matériaux TiO<sub>2</sub>:Ta a été étudiée en se basant sur la réaction modèle de conversion du DHA (dihydroxyacétone) et sur l'adsorption de la pyridine. Nous avons conclu que les faibles teneurs en Ta (< 0,5 wt%) sont recommandées pour améliorer les propriétés d'acidités de surface des catalyseurs, en augmentant la densité des sites acides de Lewis. Ces derniers favorisent la production de l'acide lactique (LA) qui est très recherché industriellement. De plus, FLG (principalement à une teneur de 1% massique) permet d'améliorer la conversion du DHA et la

sélectivité en LA, ce qui en fait un matériau de choix pour améliorer les propriétés acides de TiO<sub>2</sub>.

Dans un troisième temps, les échantillons ayant révélé les meilleures performances vis-à-vis de la production de H<sub>2</sub> par photo-reformage du MeOH ont été évalués pour la transformation du glucose par les procédés hydrothermal, photocatalytique et par couplage dans le même réacteur, sous air ou sous argon. Ces résultats sont l'aboutissement d'une collaboration avec le laboratoire IRCELyon. Nous avons montré que :

- La conversion finale du glucose est la même pour les procédés individuels (photocatalyse ou hydrothermal), que ce soit sous gaz oxydant (air) ou inerte (argon). Ceci permet de présenter le procédé photocatalytique comme étant une voie concurrente à la voie hydrothermale, au moins au niveau de la conversion du glucose.
- Le procédé hydrothermal assisté par photocatalyse (couplage), sous air ou sous argon, permet d'améliorer significativement la conversion, le rendement et la sélectivité des produits.
- Le procédé de couplage permet d'augmenter le rendement et la sélectivité vis-à-vis de l'acide lévulinique, ceci, principalement par la modification de TiO<sub>2</sub> par FLG à une teneur de 1% massique. Ce point est très important, car en effet, l'acide lévulinique est l'une des molécules plateformes les plus prometteuses pour les industries de la chimie et des carburants. Ainsi, l'acide lévulinique aura un faible coût s'il est produit à partir de la biomasse, puisqu'il est actuellement produit à partir d'alcool furfurylique, le rendant plus cher. Ceci laisse espérer que le procédé de couplage pourrait être une voie prometteuse pour produire des molécules très recherchées industriellement à partir de ressources renouvelables, dans le cadre d'une économie circulaire.
- La modification de TiO<sub>2</sub> par FLG, utilisée dans cette thèse, a un effet bénéfique sur la conversion finale de glucose. De plus, sans dépôt de NPs de Pt, le FLG a un impact plus significatif qu'en présence de Pt sur le rendement et la sélectivité des produits issus principalement du procédé couplé sous argon. Ce résultat confirme encore une fois que le FLG préparé dans ce travail de thèse, est un matériau de choix qui permet d'atteindre des activités photocatalytiques intéressantes pour la production de H<sub>2</sub> et pour la conversion du glucose, tout en minimisant la quantité de NPs de Pt.



## Perspectives

La suite à donner à ce travail de thèse est principalement liée au second volet de ce mémoire, à savoir le couplage du procédé hydrothermal et photocatalytique. A cet effet, quatre aspects peuvent être envisagés :

- Afin d'avoir une empreinte complète des caractéristiques acido-basiques des matériaux synthétisés, principalement (FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta), il est envisagé, en plus de la technique d'adsorption de la pyridine suivie par FTIR utilisée dans ce travail, d'utiliser la technique calorimétrique d'adsorption de NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>, pour déterminer précisément le nombre total de sites acides et basiques, respectivement, ainsi que leur force et distribution à la surface du catalyseur.
- Evaluation des performances des matériaux synthétisés, principalement (FLG/TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>:Ta), vis-à-vis de la conversion du DHA sous irradiation UV. En effet, cette réaction est la plus adéquate pour mettre en évidence les paramètres clés à l'origine de l'efficacité du procédé hydrothermal assisté par photocatalyse pour la transformation de la biomasse.
- Compléter l'évaluation de la conversion du glucose par voie hydrothermale, photocatalytique et couplage sous air des échantillons TiO<sub>2</sub>:Ta (8%) et 1%FLG/TiO<sub>2</sub>:Ta (8%).
- Afin de valider l'efficacité du procédé de couplage en termes de diminution d'énergie de transformation de la biomasse, tout en gardant des performances similaires ou supérieures à celles obtenues dans nos conditions de température et de pression, il serait extrêmement intéressant d'évaluer les performances des meilleurs échantillons par voie de couplage à une température inférieure à 120 °C pour le glucose, et par la suite pour la cellulose à des températures allant de l'ambiante jusqu'à 190 °C.

# Annexes

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux

### Annexe II.1 : Méthodes de caractérisations

- **Analyses thermogravimétriques (ATG)**

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuée sur l'appareil TGA Q5000 de TA instrument. Chaque échantillon est placé dans une nacelle en platine et chauffé de la température ambiante à 1000 °C avec une rampe de 10°C/min sous un flux d'air à 25 mL/min.

- **Spectroscopie Raman**

Les spectres Raman des échantillons, sous forme de poudre déposée sur une lame de verre, ont été obtenu à l'aide du spectromètre LabRAM ARAMIS HORIBA équipé d'un capteur CCD Synapse, un microscope Olympus BX41 et en utilisant un faisceau laser de 532 nm (Laser Quantum MPC600 PSU) au sein de l'institut ICube (UMR 7357, CNRS-Unistra).

- **Diffractions des rayon X (DRX)**

Les différents diffractogrammes des échantillons, sous forme de poudre déposée sur une lame de verre, ont été obtenu à l'aide du diffractomètre D8 Advance de Bruker. La source des rayons X est une anticathode Cu  $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) activée par un filament de tungstène à 40 kV et 40 mA. L'acquisition des diffractogrammes s'effectue de  $2\theta = 20^\circ$  à  $2\theta = 80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 1s. La taille moyenne des cristallites (D) selon un plan de diffraction (hkl) a été calculé en se basant sur l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$D = \frac{K * \lambda}{FWHM * \cos(\theta)}$$

Où dans notre cas :

**K**, est un facteur de correction égal à 0,9.

$\lambda$ , est la longueur d'onde rayons X (1,5406 Å).

**FWHM**, est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction relative au plan (hkl) exprimée en rad.

$\theta$ , est l'angle de Bragg relative au plan (hkl) exprimée en rad.

- **Surface spécifique et porosimétrie (BET)**

La surface spécifique et la porosité des échantillons, ont été déduit à partir des isothermes d'adsorption-désorption à la température de l'azote liquide N<sub>2</sub> (77K) en utilisant l'appareil Micromeritics Asap 2420. Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement dégazés à 150°C pendant toute la nuit afin de désorber toute impureté sur la surface des échantillons. La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est calculée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller dans une plage de pression relative de 0,05-0,3. La texture poreuse est calculée par la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

- **Spectroscopie UV-Visible**

Les propriétés optiques des différents échantillons, sous forme de poudre, ont été déterminées, en mode réflexion R, à l'aide de l'appareil UV-Visible Lamda Perkin Elmer 950 muni d'une sphère d'intégration Labsphère RSA ASSY 100 mm. La ligne de base à soustraire des échantillons est mesurée avec une pastille de BaSO<sub>4</sub> donnant lieu à une réflectance de 100%. L'absorbance des échantillons est calculée par son équivalence la fonction de Kubelka-Munk (F(R)) suivante :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Par la suite, l'énergie de la bande interdite des échantillons ( $E_g$ ) est estimée graphiquement par l'équation de Tauc ci-dessous, en traçant  $(F(R) * h\nu)^m$  en fonction de l'énergie  $h\nu$  en (eV). Puis, la tangente, au point d'inflexion des courbes, est extrapolée sur l'axe des abscisses au niveau de l'énergie de la bande interdite de l'échantillon.

$$(F(R) * h\nu)^m = a * (h\nu - E_g)$$

Où :

**F(R)** est la fonction de Kubelka-Munk.

**$h\nu$**  est l'énergie des photons en (eV).

**$E_g$**  est l'énergie de la bande interdite.

**m** vaut 0,5 dans le cas d'un SC à bande interdite indirect, et 2 dans le cas d'un SC à bande interdite direct.

**a** est une constante.

- **Spectroscopie photo-électronique X (XPS)**

Les analyses XPS sont réalisées via le spectromètre Thermo-VG Scientific équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique CLAM4 (MCD). La source d'irradiation utilise une double anode d'aluminium Al K $\alpha$  X-Ray (1486,6 eV) comme source incidente. Les scans haute résolution sont enregistrés en mode énergie constante à 20 eV. Le décalage dû à l'effet de charge est soustrait en utilisant le C1s de contamination à 284,6 eV dans le cas des échantillons sans graphène, et le Ti à 458,401 pour le reste des échantillons. Les rapports atomiques de surface ont été déduits des spectres XPS en utilisant un fond de type Shirley, et en tenant compte des facteurs de sensibilité expérimentaux appropriés de la section efficace de photo-ionisation normalisée des sous-couches électroniques atomiques, tel que déterminé par Scofield.

- **Microscopie électronique à balayage : MEB**

Les observations de MEB ont été réalisées par un microscope électronique à balayage JEOL 2600F. Pour les surnageants des suspensions colloïdales de FLG et FLG', les échantillons sont dilués dans l'éthanol puis, une goutte de la solution est placée sur une feuille d'aluminium prenant la forme d'un disque métallique d'un diamètre d'environ 1cm. Pour le reste des échantillons, les observations MEB ont été effectuées sur des poudres.

- **Microscopie électronique en transmission : MET**

Le MET a été effectuée à Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) à l'aide d'un microscope JEOL 2100F, équipé d'une cathode LaB6, opérant à une tension de 200 kV avec une résolution de 0,21 nm. Les échantillons, en poudre, sont dispersés aux ultrasons dans l'éthanol puis, une goutte de cette solution est placée sur une grille en cuivre, couverte par un film mince de carbone.

- **Analyse élémentaire chimique (ICP-AES)**

L'analyse élémentaire chimique des matériaux a été réalisée par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES, Varian 720ES) à la plateforme analytique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien à Strasbourg (IPHC).

## Annexe II.2 : Le rendement d'exfoliation en FLG

Le rendement d'exfoliation en FLG par rapport au EG est trouvé en prélevant un volume de 20 mL de surnageant de chaque suspension (EG:BSA:Eau) dans un pilulier de masse connu ( $m_0$ ), le sécher à 100°C pendant 24 h puis, de peser à nouveau le pilulier ( $m$ ) et par la suite analyser l'échantillon avec des courbes ATG. Ainsi, la **concentration de FLG et BSA** dans le surnageant  $C_{(FLG-BSA)}$  est calculée par la relation suivante :

$$C_{(FLG-BSA)} \text{ dans surnageant} = \frac{m-m_0}{20} \text{ (mg/mL)}$$

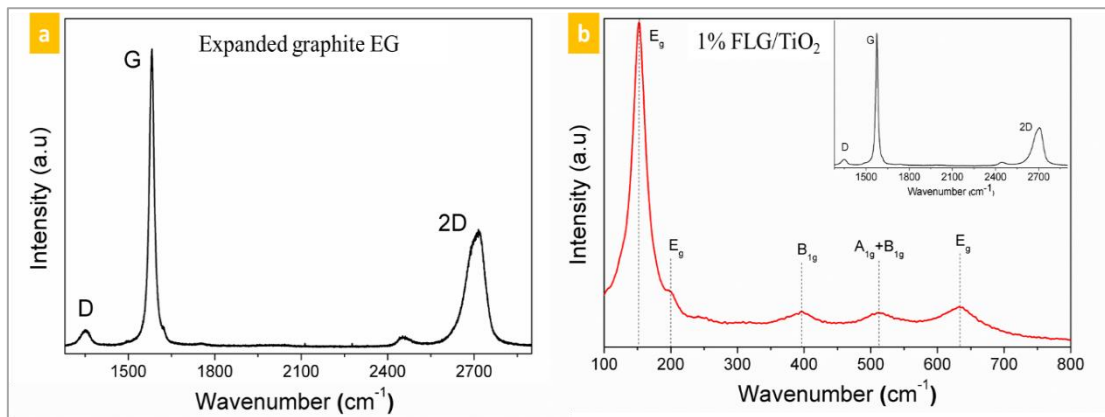
Le calcul de la **concentration de FLG** dans le surnageant,  $C_{(FLG)}$ , est basé sur l'approximation suivante : à partir des thermogrammes ATG des surnageants séchés de chaque suspension (EG:BSA:Eau), on estimait qu'à 550 °C le BSA est totalement dégradé (perte de masse de presque 100 %) et ne restait que le FLG qui commence à se dégrader. La décomposition totale de ce dernier est relative à la part (% massique) de FLG total dans le surnageant de chaque suspension (EG:BSA:Eau), et elle est notée **G%**. La relation suivante est utilisée pour calculer la concentration de FLG dans le surnageant :

$$C_{(FLG)} \text{ dans surnageant} = \frac{G\% \times C_{(FLG-BSA)}}{100} \text{ (mg/ml)}$$

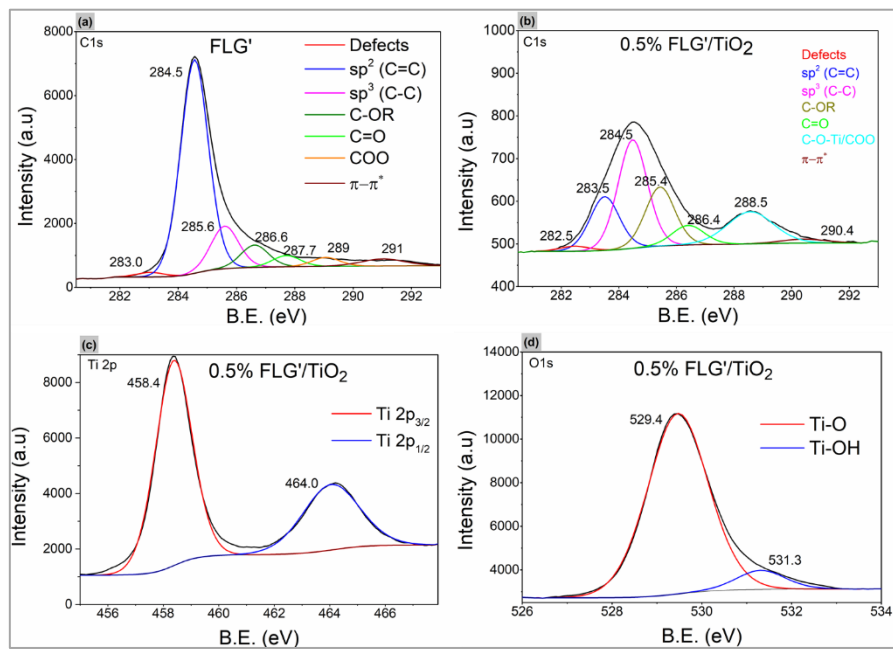
Finalement, le **rendement d'exfoliation en FLG** par rapport au EG, d'une concentration initiale  $C_{(EG_0)}$ , de chaque suspension (EG:BSA:Eau) est donné par la relation suivante :

$$\text{Rendement en FLG (\%)} = \frac{C_{(FLG)}}{C_{(EG_0)}} \times 100$$

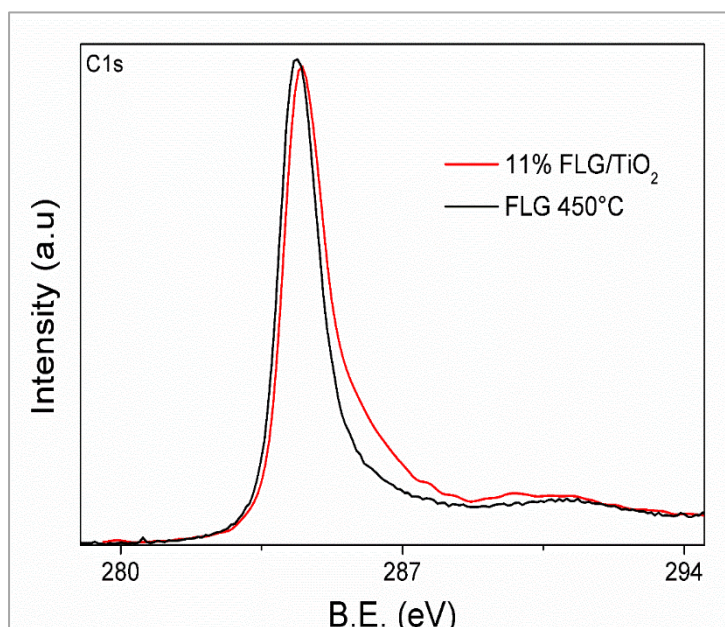
**Annexe II.3 : (a) Spectres Raman du graphite expansé (EG) et (b) 1% FLG/TiO<sub>2</sub>**



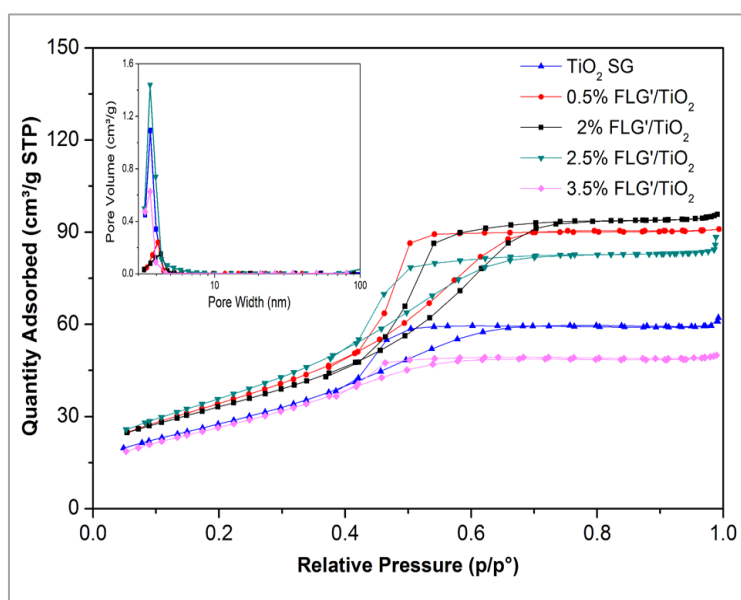
**Annexe II.4 : Spectres XPS de FLG' et du composite 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub>**



**Annexe II.5: Spectres XPS du C1s pour FLG-450°C et pour le composite 11% FLG/TiO<sub>2</sub>**



**Annexe II.6: Les courbes d'adsorption-désorption N<sub>2</sub>. (Encart) distribution des pores pour la famille de composites FLG'/TiO<sub>2</sub>**

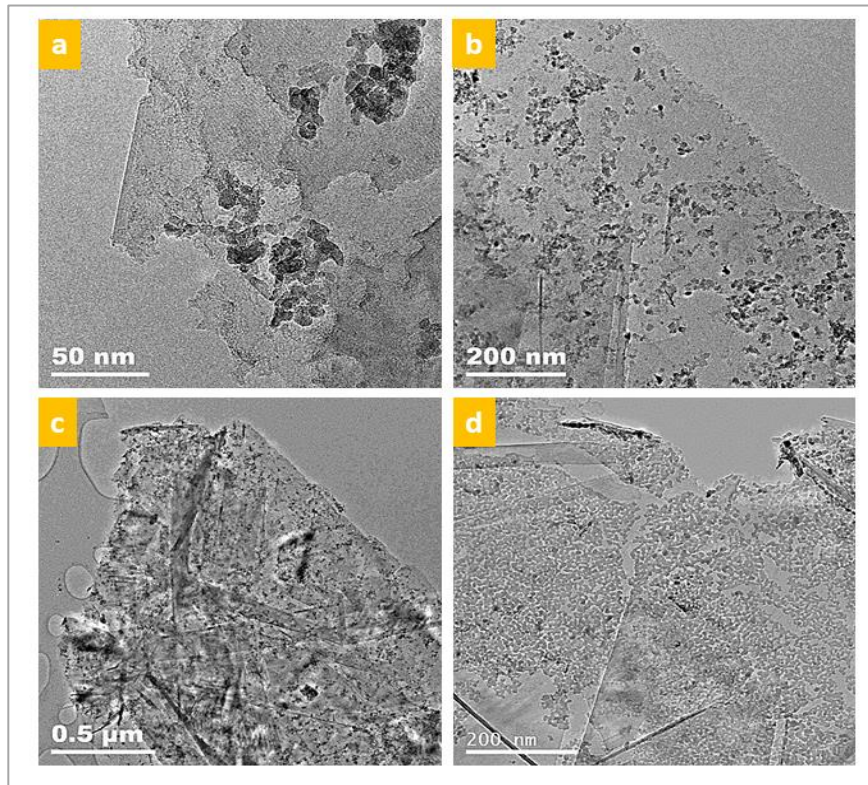




**Annexe II.7 : Récapitulatif des valeurs de la taille des cristallites, urface spécifique, volume poreux, et énergie de la bande interdite des composites FLG'/TiO<sub>2</sub>**

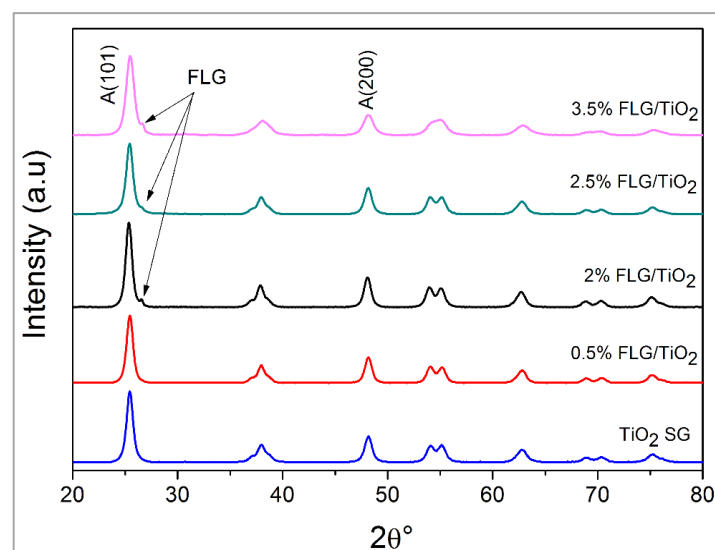
Samples	Plan (hkl)	2θ °	Cristallite size (nm)	Surface Area m <sup>2</sup> /g	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Band gap energy (eV)
TiO <sub>2</sub> SG	(101)	25.5	11± 1	103 ± 5	0.08	3.00
0.5% FLG'/TiO <sub>2</sub>		25.5	11± 1	128 ± 5	0.16	3.00
2% FLG'/TiO <sub>2</sub>		25.4	11± 1	122 ± 6	0.16	3.05
2.5% FLG'/TiO <sub>2</sub>		25.5	11± 1	134 ± 5	0.12	3.00
3.5% FLG'/TiO <sub>2</sub>		25.5	9 ± 1	100 ± 5	0.04	2.80

**Annexe II.8: Images MET de (a) 0.5% FLG'/TiO<sub>2</sub> ,(b-c) 1% FLG/TiO<sub>2</sub> et (d) 11% FLG/TiO<sub>2</sub>**

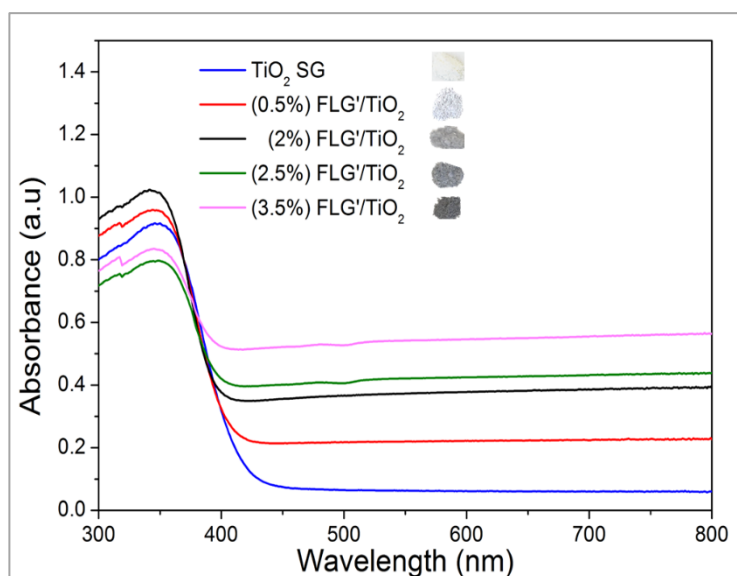


- Sur la figure (a), on peut remarquer les défauts de bords des feuillets pour FLG' dans le composite 0,5% FLG'/TiO<sub>2</sub> sous l'effet de la calcination.

**Annexe II.9: Diffractogrammes des composites FLG'/TiO<sub>2</sub>**

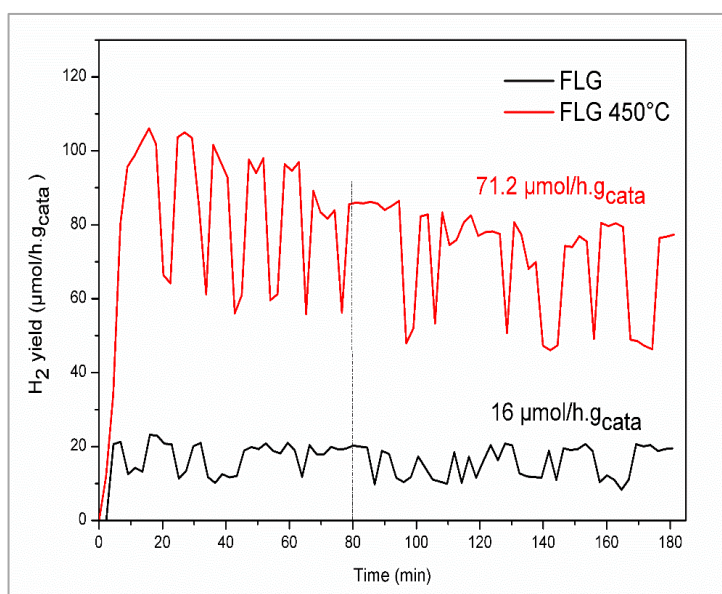


## Annexe II.10: Spectres d'absorption UV-Vis des composites FLG'/TiO<sub>2</sub>

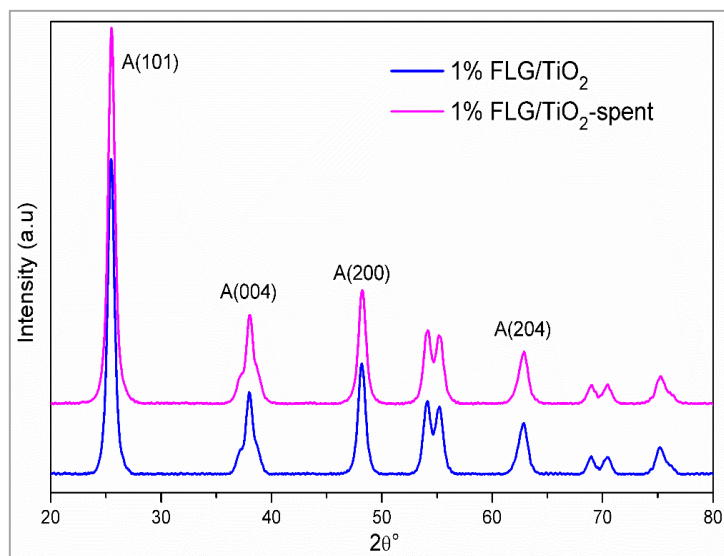


## Chapitre III: Reformage photocatalytique et conversion du glucose par couplage des procédés hydrothermal et photocatalytique

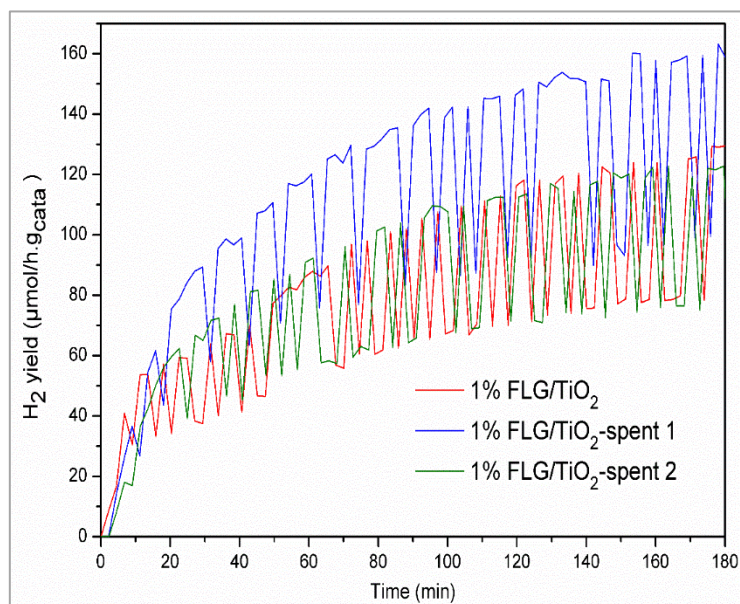
### Annexe III.1: Courbe de production de H<sub>2</sub> par photo-reformage du MeOH pour FLG et FLG-450°C (concentration de catalyseur 0,1 g.L<sup>-1</sup>)



### Annexe III.2: Spectres DRX du composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub> avant et après le test de photo-reformage du MeOH



### Annexe III.3: Test de stabilité du composite 1% FLG/TiO<sub>2</sub> par photo-reformage de MeOH après trois cycles de tests





# Hamza EL MAROUAZI

## Élaboration, caractérisation et évaluation photocatalytique de matériaux de type TiO<sub>2</sub> dopé – graphène

### Résumé

L'évolution fulgurante du niveau de la consommation énergétique a entraîné des répercussions négatives sur la qualité de vie de l'être humain et sur l'atmosphère de notre chère planète bleue, chose qui a poussé le monde à chercher des solutions urgentes de vecteur d'énergie comme H<sub>2</sub>. Dans ce cadre, cette thèse présente des travaux visant à développer des composites à base de TiO<sub>2</sub>/graphène principalement FLG (*Few Layer Graphene*), par un procédé simple et vert. L'efficacité de ces composites a été étudiée vis-à-vis de la production de H<sub>2</sub> par photoreformage du méthanol sous lumière solaire artificielle. Les meilleures activités sont fournies par les composites avec une faible teneur en FLG (FLG') : 1,0 et (0,5) wt%, qui sont 2 à 3 fois plus efficaces que les TiO<sub>2</sub> de référence et commerciaux. Leur activité remarquable est attribuée à une surface spécifique plus élevée, à une meilleure séparation des charges photogénérées, grâce au transport de charges accrue sur les feuillets de graphène qui forment une interface de qualité avec les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, mais également à des propriétés supplémentaires d'absorption de la lumière visible par FLG, à la génération de porteurs de charges et à l'amélioration des défauts/fonctionnalisation des bords des feuillets de graphène. Les meilleurs échantillons ont été étudiés pour la transformation de la biomasse en comparant trois procédés : photocatalyse, hydrothermal et leur couplage. Nous avons montré que le procédé couplé est une voie efficace pour la production de produits d'une valeur énergétique recherchée. De plus, le FLG est un matériau de choix qui permet d'atteindre des activités photocatalytiques intéressantes pour la production de H<sub>2</sub> et pour la conversion du glucose, tout en minimisant la quantité de métal noble.

**Mots-clés** : photocatalyse, hydrogène, biomasse, graphène, dioxyde de titane, hydrothermal, couplage photocatalyse/hydrothermal.

### Abstract

The evolution in energy consumption has led to negative repercussions on the quality of life of living beings and on the atmosphere of our planet, which has pushed the world to seek solutions based on H<sub>2</sub> as energy vector. In this context, this thesis presents works aiming at developing TiO<sub>2</sub> and graphene (FLG, Few Layer Graphene)-based composites, by a simple and green process. The efficiency of these composites has been studied by the production of H<sub>2</sub> by photoreforming of methanol under artificial sunlight. The best activities are provided by composites with low FLG (FLG') content: 1.0 and (0.5) wt% which are 2 to 3 times more efficient than the reference and commercial TiO<sub>2</sub>. The remarkable activity of these photocatalysts is attributed to higher specific surface area, better photogenerated charge separation due to high charge transport properties on the graphene sheets that formed a good interface with the TiO<sub>2</sub> nanoparticles, but also to additional visible light absorption properties by FLG, charge carrier generation and defect/functionalization enhancement of the graphene sheet edges. The best samples were studied in biomass transformation by comparing three processes: photocatalysis, hydrothermal and the coupled process. We have shown that the coupled process is an efficient way to produce products of high energy value. Moreover, FLG is a material of choice to achieve interesting photocatalytic activities for H<sub>2</sub> production and glucose conversion, while minimizing the amount of noble metal.

**Keywords**: photocatalysis, hydrogen, biomass, graphene, titanium dioxide, hydrothermal, photocatalysis/hydrothermal coupling.