

Des matériaux à base de TiO_2 pour la production d'hydrogène à partir de l'eau

Alexandra C. Iacoban
*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
alexandra.iacoban@infim.ro*

Stefan Neatu
*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
stefan.neatu@infim.ro*

Florentina Neatu
*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
florentina.neatu@infim.ro*

Hussein Badr
*Department of Material Science and
Engineering,
Drexel University,
Philadelphia, PA, U.S.A
hob28@drexel.edu*

Michel Barsoum
*Department of Material Science and
Engineering,
Drexel University,
Philadelphia, PA, U.S.A
barsoumw@drexel.edu*

Mihaela Florea
*Catalytic Materials and Catalysis Group
National Institute of Material Physics,
Atomistilor 405A, Magurele, Ilfov, Romania
mihaela.florea@infim.ro*

Résumé - L'utilisation de la photocatalyse pour la production d'hydrogène à partir de l'eau, comme source d'énergie durable et respectueuse de l'environnement, est considérée comme une approche très viable et avantageuse pour faire face à la crise énergétique actuelle. Des matériaux photocatalytiques peu coûteux et largement accessibles, tels que les matériaux semi-conducteurs et les oxydes métalliques à base de TiO_2 , ont été étudiés dans le cadre de cette approche, bien que des problèmes doivent encore être résolus.

Mot-clés — photocatalysé, TiO_2 modifié, production d'hydrogène

I. INTRODUCTION

La photocatalyse représente la réaction induite par la lumière et facilitée par un photocatalyseur, qui accélère la vitesse de la réaction [1]. À la suite du processus d'irradiation, l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se produit, ce qui entraîne la création d'un trou dans la bande de valence, formant ainsi des paires électron-trou qui conduisent à l'initiation de réactions de surface. Les porteurs de charge photogénérés peuvent être piégés, se recombiner ou migrer vers la surface pour entraîner la transformation redox souhaitée des espèces réactives adsorbées [2]. Les produits ainsi formés seront ensuite désorbés de la surface. Ce processus est considéré comme une méthode très prometteuse d'exploitation et de stockage de l'énergie solaire, facilitée par l'utilisation de matériaux semi-conducteurs [3]. De nombreux matériaux semi-conducteurs, notamment $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , BiVO_4 , Ta_3N_5 , SrTiO_3 , TiO_2 et CdS , ont été étudiés ces dernières années.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés pour la production d'hydrogène à partir de l'eau photocatalytique. Ce matériau présente de nombreux avantages, tels que sa stabilité, son faible coût par rapport à d'autres matériaux semi-conducteurs, son caractère non polluant, sa grande disponibilité, son activité chimique, sa résistance à la corrosion et sa constante diélectrique élevée, ainsi qu'une activité photocatalytique élevée. La principale limitation du TiO_2 est sa bande interdite d'environ 3,0 eV qui ne permet d'utiliser que 5 % du spectre solaire, ce qui explique sa faible activité photocatalytique sous la lumière visible, ainsi que la recombinaison des électrons et des trous photogénérés qui doit être surmontée [4], [5]. L'amélioration des performances des matériaux peut être obtenue par l'introduction d'une petite quantité de co-catalyseurs, qui facilitent la séparation efficace des porteurs de charge en établissant une interface avec le photocatalyseur [6]. Il peut

également servir de site actif pour la réaction de surface. L'utilisation de métaux nobles, tels que Pt, Pd, Ag, Au, présente des activités photocatalytiques prometteuses, mais aussi des coûts élevés [7], [8]. Par conséquent, une multitude d'alternatives aux métaux nobles ont été étudiées afin d'identifier des photocatalyseurs abordables, et des nombreuses études sur les matériaux à base de métaux de transition, tels que les oxydes, les hydroxydes, les sulfures et d'autres composés apparentés [9]–[11].

Ainsi, les nouveaux matériaux obtenus en faisant réagir le TiC dans le TMAOH, à proximité des conditions ambiantes, répondent aux exigences d'un photocatalyseur efficace, telles qu'une séparation efficace des charges, un transfert de charge rapide et, surtout, une stabilité à long terme dans les environnements aqueux [12]. C'est comme ça que on a réussi à préparer de TiO_2 nanofilaments 1D à partir de précurseurs bon marché, non toxiques, abondants sur terre, à l'aide d'une méthode de synthèse simple, peu coûteuse, en un seul pot et évolutive, ouvre une nouvelle voie [13].

II. LA SYNTHÈSE DE PHOTOCATALYSEURS

La préparation des échantillons de matériaux a consisté à immerger le précurseur, TiC, dans une solution aqueuse de TMAOH (hydroxyde de tetraméthylamonium) à 25 % en poids dans une bouteille en polyéthylène à différentes températures (50, 80 et 95°C), pendant 5 jours, sous agitation magnétique continue [13]. Une fois la réaction terminée, la suspension résultante a été centrifugée afin de recueillir les poudres obtenues et lavée avec de l'éthanol à plusieurs reprises jusqu'à ce que le pH soit de 7. Après une dernière étape de centrifugation, l'éthanol a été décanté et de l'eau déionisée MilliQ a été ajoutée au sédiment lavé, agitée puis centrifugée à 3500 tours/minute pendant 30 minutes, afin d'obtenir une suspension colloïdale noire stable. Cette suspension a été filtrée via une filtration assistée sous vide et les films filtrés résultants ont été séchés dans une chambre à vide à température ambiante (RT) pendant une nuit avant toute autre caractérisation et avant d'être testés dans la photocatalyse. Les matériaux obtenus sont des nanofilaments 1D à base de TiO_2 , les NF. Le schéma du processus de préparation de matériaux à base de TiO_2 est présenté dans la Figure 1. Les échantillons préparés dans cette étude ont été nommés avec TCO et la température de traitement en TMAOH.

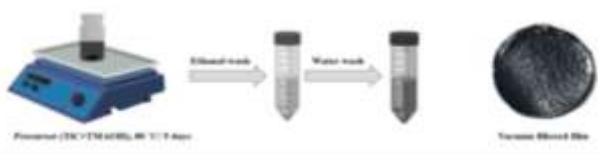


Figure 1. Le schéma du processus de préparation de NF 1D

III. LA DISSOCIATION DE L'EAU PHOTOCATALYTIQUE

La procédure pour réaliser un test photocatalytique typique était la suivante : le photocatalyseur (25 mg) a été immergé dans un mélange d'eau et de méthanol ($H_2O/MeOH$ dans un rapport volumétrique de 4:1) dans un réacteur cylindrique en quartz d'un volume de 55 ml. Le réacteur était équipé de deux vannes de gaz et d'un manomètre. La suspension a été purgée sous N_2 pendant 20 minutes afin d'éliminer les gaz absorbés. Le réacteur a été pressurisé à 2 atmosphères et exposé à la lumière UV-Vis dans la gamme de 250-650 nm pendant une durée d'au moins 5 heures à température ambiante tout en étant continuellement agité à 700 rotations par minute (rpm). Les lampes UV-Vis étaient un illuminateur haute puissance Asahi Spectra MAX-303, avec une conception de blocage thermique contenant une source de lumière au xénon (Xe) de 300 W et un module de miroir UV-Vis, équipé d'un guide de lumière en quartz d'un mètre de long et d'une lentille collimatrice ($\times 1.0$ (STD) Type RLQL80-1) qui a assuré que, pour la plupart, l'irradiation était une irradiation uniforme de 2 soleils ($200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) à une distance de travail de 4 cm. Le dispositif expérimental comprend la connexion d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) au réacteur photocatalytique. Le GC était équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour identifier les composés organiques gazeux et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour quantifier les gaz. Le schéma de l'installation photocatalytique est présenté à la Figure 2.



Figure 2. L'installation photocatalytique

Le tableau 1 présente les résultats photocatalytiques pour la production d'hydrogène et les rendements quantiques apparents (AQY) pour les quatre photocatalyseurs étudiés. L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de titane (TCO) dérivés du carbure de titane (TiC) s'est avérée être influencée de manière significative par les températures de réaction employées lors de la synthèse des nanofilaments (NF). Notamment, le matériau TCO a présenté le taux de génération d'hydrogène (H_2) le plus élevé lorsqu'il a été synthétisé à une température de 95°C. Dans cet échantillon particulier, le rendement quantique apparent a été déterminé à

5,3 %. En outre, le rendement quantique apparent maximal a été observé pour le TCO préparé à une température de 80°C. La valeur obtenue est environ dix fois supérieure à celle obtenue avec le TiO_2 -P25. Notamment, les valeurs de tout TCO sont systématiquement plus élevées que le AQY pour le P25.

Tableau 1. Taux de production d'hydrogène en fonction du catalyseur sous irradiation solaire.

Photocatalyseur	H_2 prod ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	AQY (%)
TCO 50°C	598	11.7
TCO 80°C	631	5.3
TCO 95°C	1,014	2.9
TiO_2 P25	180	1.02

AQY- rendement quantique apparent

Les diffractogrammes XRD de poudre de l'échantillon de TCO à 50° C, avant et après avoir été irradié pendant 330 h, sont présentés dans la Figure 3. La signature XRD de notre structure NFs est la présence de trois pics, un à $\approx 26^\circ$, un à 48° , et un troisième à $\approx 62^\circ$, ainsi que l'absence totale de pics caractéristiques de la lépidocrocite, plus particulièrement le pic (103) proéminent à 29° . Autrement dit, lorsque seuls 3 pics, correspondant aux plans 110, 200 et 002 de la lépidocrocite, sont observés, nous avons affaire à sa version 1D. Le diagramme XRD du TCO à 50°C contenait de petites quantités de précurseur TiC n'ayant pas réagi, qui s'est avéré être photocatalytiquement inactif, et les AQY rapportés sont dus à la présence de NFs. D'après les diffractogrammes présentés à la Figure 3, il n'y a pas eu d'autres changements apparents après l'exposition à la lumière, en dehors d'un élargissement possible du pic à 25° et de la perte d'intensité des pics (001) autour de $7,5^\circ$. Notamment, la diffractogramme XRD du TCO à 50° C après 6 mois dans le mélange $H_2O/MeOH$ est dépourvu de la plupart des pics, à l'exception de trois petits pics appartenant au précurseur TiC. Il est à noter que l'augmentation de l'intensité des pics des précurseurs après la photocatalyse n'implique pas leur formation ; il s'agit simplement d'un reflet de la perte de l'ordre des 1DL. Une conclusion similaire peut être tirée pour les échantillons TCO à 80°C et TCO à 95°C. Sur la base des résultats XRD, il est raisonnable de conclure que la structure des NFs a été maintenue pendant la photocatalyse. Néanmoins, leur auto-assemblage initial, dans lequel des feuilles 2D ont été formées à partir de NFs 1D, semble avoir été perturbé, ce qui a conduit à des NFs partiellement démêlés.

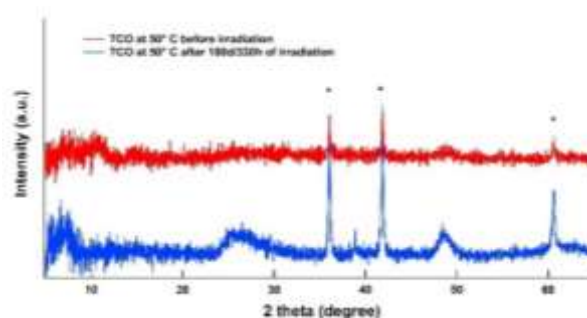


Figure 3. XRD de poudre des échantillons de TCO avant et après photocatalyse dans des mélanges $H_2O/MeOH$ pendant les temps indiqués sur le graphique. Le premier chiffre correspond à la durée totale en jours, et le second à la durée d'illumination en heures. Les pics indiqués par des astérisques appartiennent aux précurseurs non réagis, TiC.

Une coupe transversale typique au microscope électronique à balayage (SEM) d'un film dérivé du TCO est présente dans la Figure 4 et montre clairement la nature 2D des FF. Cette micrographie est particulièrement révélatrice dans la mesure où elle montre à la fois des particules de TiC non digérées (en bas à droite) et des paillettes.



Figure 4. Micrographie MEB transversale typique d'un FF du TCO, avec image en médaillon d'une suspension colloïdale typique.

IV. LA STABILITE PHOTOCATALYTIQUE

L'un des aspects remarquables de cette étude est la stabilité des matériaux NF à base de TiO_2 (TCO) lorsqu'ils sont exposés à l'irradiation et lorsqu'ils sont stockés dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ est présenté à la Figure 5. En plus de leur stabilité à long terme, les AQY sont restés très constants, ce qui indique qu'ils ne présentent pas de déclin au fil du temps, contrairement au comportement observé dans la majorité des photocatalyseurs à base de TiO_2 . La raison la plus simple de ce comportement atypique est que, avec le temps, la surface effective de notre catalyseur augmente. En d'autres termes, les paillettes bidimensionnelles présentent une meilleure dispersion et/ou les nanofibres individuelles se séparent les unes des autres, ce qui entraîne une augmentation de la surface effective et/ou un plus grand nombre de sites photocatalytiquement actifs.

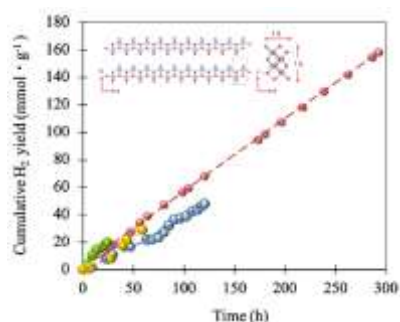


Figure 5. Dépendance temporelle du rendement cumulé en H_2 dans les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ pour les échantillons TCO : TCO à 50°C (points rouges), TCO à 80°C (points bleus) et TCO à 95°C (points verts).

V. CONCLUSIONS

En conclusion, les photocatalyseurs à base de TiO_2 obtenus à partir du précurseur TiC à différentes températures présentent des performances

photocatalytiques remarquables, avec un AQY=11,7% et une stabilité dans le mélange eau-méthanol de plus de 4300h, dont 300h sous irradiation et agitation.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le Ministère de la Recherche, de l'Innovation et de la Numérisation, CNCS - UEFISCDI pour leur soutien financier à travers le projet no. PN-III-PCE-2021-1461 et le Programme NUCLEU 2023-2026 (contrat PC3-PN23080303).

REFERENCES

- [1] C. Rakshit, A. and Suresh, *Photocatalysis: principles and applications*. CRC Press, 2016.
- [2] M. Humayun, C. Wang, and W. Luo, "Recent Progress in the Synthesis and Applications of Composite Photocatalysts: A Critical Review," *Small Methods*, vol. 6, no. 2, p. 2101395, Feb. 2022, doi: 10.1002/smt.202101395.
- [3] M. M. Nair, A. C. Iacoban, F. Neațu, M. Florea, and Ș. Neațu, "A comparative overview of MXenes and metal oxides as cocatalysts in clean energy production through photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 11, no. 24, pp. 12559–12592, 2023, doi: 10.1039/D2TA08983A.
- [4] A. J. Haider, R. H. AL- Anbari, G. R. Kadhim, and C. T. Salame, "Exploring potential Environmental applications of TiO_2 Nanoparticles," *Energy Procedia*, vol. 119, pp. 332–345, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>.
- [5] D. Jing *et al.*, "Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: from fundamental study to pilot demonstration," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 7087–7097, 2010.
- [6] G. Zhao and X. Xu, "Cocatalysts from types, preparation to applications in the field of photocatalysis," *Nanoscale*, vol. 13, no. 24, pp. 10649–10667, 2021, doi: 10.1039/D1NR02464G.
- [7] W.-D. Wei, X.-Y. Liu, S.-C. Cui, and J.-G. Liu, "Loading of Co_3O_4 onto Pt-modified nitrogen-doped TiO_2 nanocomposites promotes photocatalytic hydrogen production," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 41, pp. 25650–25656, 2017.
- [8] S. Bai *et al.*, "Boosting Photocatalytic Water Splitting: Interfacial Charge Polarization in Atomically Controlled Core–Shell Cocatalysts," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 49, pp. 14810–14814, Dec. 2015, doi: 10.1002/anie.201508024.
- [9] G. Ge *et al.*, "Ultrathin FeOOH nanosheets as an efficient cocatalyst for photocatalytic water oxidation," *J. Mater. Chem. A* vol. 7, no. 15, pp. 9222–9229, 2019, doi: 10.1039/C9TA01740B.
- [10] Z. Sun, H. Zheng, J. Li, and P. Du, "Extraordinarily efficient photocatalytic hydrogen evolution in water using semiconductor nanorods integrated with crystalline Ni_2P cocatalysts," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 9, pp. 2668–2676, 2015, doi: 10.1039/C5EE01310K.
- [11] Z. Li *et al.*, "Two-dimensional transition metal carbides as supports for tuning the chemistry of catalytic nanoparticles," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 5258, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07502-5.
- [12] H. O. Badr *et al.*, "Photo-stable, 1D-nanofilaments TiO_2 -based lepidocrocite for photocatalytic hydrogen production in water-methanol mixtures," *Matter*, vol. 6, no. 9, pp. 2853–2869, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.05.026>.
- [13] H. O. Badr *et al.*, "Bottom-up, scalable synthesis of anatase nanofilament-based two-dimensional titanium carbo-oxide flakes," *Mater. Today*, vol. 54, pp. 8–17, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.10.033>.