

**PHOTOCATALYSEURS HÉTÉROGÈNES À BASE DE NITRURE
DE TITANE PLASMONIQUE POUR LE PHOTOCIVAGE DE
L'EAU**

par

Diane Rawach

Mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2020

Le 08 juillet 2020

*le jury a accepté le mémoire de Madame Diane Rawach
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jérôme Claverie
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Philippe Dauphin-Ducharme
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Pierre D. Harvey
Président rapporteur
Département de chimie

À ma famille...

SOMMAIRE

La demande énergétique mondiale est en croissance rapide tandis que la disponibilité des ressources énergétiques fossiles est en déclin imminent. De plus, à l'échelle mondiale, les sources fossiles ainsi que les procédés industriels représentent 80% des émissions de gaz à effet de serre (GES) nocifs autant pour l'environnement que pour les êtres vivants.¹ Les GES engendrent un potentiel de réchauffement planétaire qui pourra causer la fonte des glaciers, une augmentation des précipitations et inondations, une augmentation des feux de forêt, etc. De plus, les incidences sur la santé humaine des GES aggravant la pollution de l'air incluent une augmentation du risque des problèmes respiratoires, des maladies transmises par l'eau, la nourriture et les décès.¹ Or, la mise au point d'alternatives écologiques aux combustibles fossiles pourra aider à la préservation de l'environnement ainsi qu'un avenir durable, ce qui fait la question de nombreuses recherches mondialement. Les ressources renouvelables telles que le soleil, le vent et l'eau se retrouvent au cœur de ces recherches qui ont mené au développement d'applications potentielles telles que les cellules photovoltaïques, le photoclivage de l'eau et les piles à combustible, pour le remplacement des sources fossiles par des ressources renouvelables.

La photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet d'obtenir une source énergétique alternative aux combustibles fossiles puisqu'elle a le mérite d'être écologique. Le photoclivage de l'eau permet la production d'hydrogène, une source énergétique prometteuse, grâce à sa densité énergétique élevée, sa propriété non polluante et l'avantage d'être préparé à partir de différents moyens : l'électrolyse de l'eau, la gazéification et pyrolyse de la biomasse, etc. La production d'une source énergétique à partir de sources renouvelables, soit l'eau et le soleil, permet la formation d'un combustible sans production de déchets. Cependant, cette méthode n'est pas encore viable d'un point de vue industriel puisqu'elle démontre quelques défis, soient une efficacité photocatalytique basse (surtout dans la région visible du spectre solaire) ainsi qu'un problème de stockage.

De nombreux photocatalyseurs ont été mis au point au courant des dernières quatre décennies pour une application de photoclivage de l'eau ou la photodépollution des eaux usées.

Les photocatalyseurs à ce jour, sont généralement actifs dans la région des UV (représentant 4% du rayonnement solaire) et ainsi n'ont pas une efficacité assez élevée pour permettre leur utilisation à une échelle industrielle. Alors, plusieurs techniques et matériaux ont été utilisés et testés pour l'amélioration de l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs et ainsi augmenter la production d'hydrogène ou diminuer le temps nécessaire pour la dépollution des eaux usées. Les méthodes utilisées incluent l'utilisation de nanoparticules métalliques plasmoniques, comme cocatalyseurs, tels que l' Au, l' Ag et le Pt qui ont un rôle semblable aux antennes permettant l'accumulation de la concentration des photons du rayonnement solaire surtout dans la région du visible (45% du rayonnement solaire) grâce à leur effet plasmonique. Ainsi, la jonction semi-conductrice/métallique permet aux photocatalyseurs de profiter pleinement du rayonnement solaire et l'obtention d'une activité photocatalytique plus élevée.

Les inconvénients que présente l'utilisation des métaux nobles comme co-catalyseur incluent leur coût, leur abondance ainsi que leur stabilité chimique et thermique. Le but de ce travail consiste alors à obtenir un photocatalyseur ayant l'efficacité photocatalytique la plus élevée (en profitant d'une grande partie du spectre solaire) tout en utilisant des matériaux à la fois écologique et économique ainsi que permettre son utilisation à une échelle industrielle. Notre stratégie consiste donc à la mise au point d'un photocatalyseur plus économique à base de dioxyde de titane sur lequel des nanoparticules plasmoniques de nitrure de titane (TiN) sont adsorbées.

Nous avons modifié la morphologie du dioxyde de titane commercial, soit du P25 (sous forme de nanoparticules qui font approximativement 25 nm), pour obtenir une morphologie de nanocintures sur lequel des nanoparticules de nitrure de titane (20 nm) ont été adsorbées. Pour le présent travail, nous avons analysé les propriétés physiques et électrochimiques ainsi que l'efficacité photocatalytique du photocatalyseur. Une caractérisation du photocatalyseur après la photocatalyse hétérogène a permis de démontrer une transformation des nanoparticules de nitrure de titane (TiN) à l'oxynitrure de titane (TiON) sous forme cristalline Magnéli. Les résultats issus de ces analyses sont présentés sous forme d'article qui a été soumis au *Journal of ACS Applied Materials & Interfaces (ACS AMI)*.

Le premier chapitre de ce mémoire consiste d'une présentation des notions théoriques importantes dans le domaine de la photocatalyse hétérogène incluant la théorie des bandes, le mécanisme général et les défis que présente le photoclivage de l'eau, les configurations possibles, l'effet de résonance plasmonique de surface (LSPR), etc. Le second chapitre est présenté sous forme d'article portant sur la mise au point d'un photocatalyseur à base de nitrure de titane plasmonique pour le photoclivage de l'eau. Cette publication présente les propriétés physiques et électrochimiques du photocatalyseur, les résultats de l'efficacité photocatalytique pour les applications du photoclivage de l'eau ou de la photodépollution des eaux usées.

Mots clés : Énergie solaire, Hydrogène, Photocatalyse hétérogène, Dioxyde de titane, Nitrure de titane

REMERCIEMENTS

J'aimerais commencer par remercier mon directeur de recherche, Jérôme Claverie, pour sa patience, ses nombreux conseils qui ont éveillés en moi le sens de l'initiative ainsi que les connaissances qu'il a su me transmettre, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie les membres du jury, les professeurs Pierre D. Harvey, Philippe Dauphin Ducharme et Jérôme Claverie d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon mémoire.

Je remercie également toute l'équipe pédagogique du département de chimie pour leur aide administrative ou technique durant ma maîtrise.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis et collègues de laboratoire (Barbara, Vincent, Kevin, Souryvanh, Louis, Peikui, Peipei, Adam, Régis et tous ceux que je n'ai pas nommés) qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Les encouragements mutuels et nos débats infinis ont embelli cette expérience et ont donné naissance à de belles amitiés.

J'aimerais également souligner l'apport financier du Ministère de l'Enseignement supérieur et de l'Innovation du Québec qui m'ont permis de réaliser ces travaux de maîtrise.

Je ne pourrais conclure sans remercier mes parents – Zafer et Rana, ma sœur – Dina, ma tante – Djamila, et finalement mon mari – Hassan, pour leur soutien moral et leur écoute malgré la distance qui nous sépare. Leur amour inconditionnel et leur encouragement constant m'assurent des bases solides me permettant de toujours persévérer et de me surpasser.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	III
REMERCIEMENTS	VI
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES ÉQUATIONS	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉ ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	5
1.1.1. Photocatalyse homogène versus photocatalyse hétérogène	5
1.1.2. Généralités sur les semi-conducteurs	6
1.1.3. Le mécanisme général et la thermodynamique du photoclivage de l'eau	9
1.1.4. Interface solide/liquide.....	12
1.2. Les principales limitations de la photocatalyse hétérogène et critères du photocatalyseur.....	15
1.2.1. Positionnement des bandes	15
1.2.2. Énergie de bande interdite.....	17
1.2.3. Recombinaison.....	19
1.3. Matériaux et configurations possibles.....	19
1.3.1. Matériaux utilisés dans la littérature	19
1.3.2. Configurations possibles	20
1.3.2.1. Configuration nanoparticulaire	20
1.3.2.2. Configuration photoelectrochimique – PEC.....	22
1.4. Généralités sur le dioxyde de titane – TiO ₂	23
1.4.1. Formes cristallines	24
1.4.2. Limitations du dioxyde de titane.....	28
1.5. Modifications chimiques et électroniques des photocatalyseurs.....	29
1.5.1. Jonctions entre semi-conducteurs	29
1.5.2. Jonctions semi-conducteur/métal.....	31

1.5.3.	Agents sacrificiels	33
1.5.4.	Le plasmon localisé – Effet LSPR	35
1.5.5.	Les principaux mécanismes de LSPR	37
1.6.	Objectifs, hypothèse et stratégie employée	40
1.6.1.	Morphologie du TiO ₂	40
1.6.2.	Le nitrure de titane et ses propriétés	42
1.6.3.	Les sous-oxydes de titane et leurs propriétés	46
1.6.4.	Méthode hydrothermale pour la synthèse de nanoceintures de TiO ₂	48
1.6.5.	Méthodes de caractérisation physique et mesure de la performance	50
1.6.5.1.	Mesure du photocourant – CLA	51
1.6.5.2.	La spectroscopie d'impédance électrochimique	52
1.6.5.3.	L'analyse de Mott-Schottky.....	54
1.6.5.4.	La photodégradation de polluants organiques	55
Chapitre 2. TRANSFORMATION DES NANOPARTICULES DE NITRURE DE TITANE EN OXYNITRURE DE TITANE AYANT LA PHASE MAGNÉLI MENANT À UNE ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE SOUS ILLUMINATION VISIBLE		58
2.1.	Avant-propos et mise en contexte	59
2.2.	Résumé	60
2.3.	Introduction	60
2.4.	Résultats et Discussion.....	62
2.5.	Méthodes expérimentales	70
2.6.	Conclusion.....	73
2.7.	Reconnaissance	73
2.8.	Références	73
2.9.	Informations supplémentaires	77
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		89
BIBLIOGRAPHIE.....		92
ANNEXE A		105
ANNEXE B		107

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

CB	Bande de conduction
C_G	Capacitance de la couche Gouy-Chapman
C_H	Capacitance de la couche Helmholtz
C_{SC}	Capacitance de la zone de déplétion
DRX	Diffraction de rayons X
ΔG°	Énergie libre de Gibbs
E_g	Énergie de bande interdite
E_F	Énergie de Fermi
GES	Gaz à effet de serre
H ₂	Hydrogène
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée
HER	Réaction de l'évolution de l'hydrogène
HRTEM	Microscope électronique à transmission de haute résolution
LUMO	Orbitale moléculaire occupée la plus basse
LSPR	Resonance plasmonique localisée de surface
MEB	Microscope électronique à balayage
NPs	Nanoparticules
O ₂	Oxygène
OER	Réaction de l'évolution de l'oxygène
PEC	Photoélectrochimique
<i>Rédox</i>	Réactions d'oxydoréductions
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SC	Semi-conducteur

TEM	Microscope électronique à transmission
TiO ₂	Dioxyde de titane
TiON	Oxynitride de titane
TiN	Nitride de titane
UV	Ultraviolet
VB	Bande de valence

LISTE DES ÉQUATIONS

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($E^{\circ}\text{red} = 0 \text{ V vs NHE à pH}=0$)	[1.1]11
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ($E^{\circ}\text{oxy} = 1.23\text{V vs NHE à pH}=0$)	[1.2].....11
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ($\Delta G^{\circ} = +237\text{kJ/mol}$)	[1.3].....11
$\text{CdS} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}$	[1.4].....17
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+$	[1.5]34
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{H}^+$	[1.6].....34
$\text{HCOOH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	[1.7].....34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	[1.8].....34
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	[1.9]35
$3\text{TiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	[1.10]49
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$	[1.11].....49
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \rightarrow 3\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[1.12].....49
$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$	[1.13]54
$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right)$	[1.14].....54
$3\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	[B.1].....109
$\text{Ti} + 5\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ti}_3\text{O}_5$	[B.2]109
$3\text{TiO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}_2$	[B.3]109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Les propriétés des métaux nobles fréquemment sélectionnés comme co-catalyseur pour le photoclivage de l'eau	33
Tableau B.1. Résumé des différentes caractéristiques des formes cristallines du Ti_3O_5	108

LISTE DES FIGURES

Figure 1. La consommation énergétique mondiale jusqu'en 2015 selon la source d'énergie et les prévisions jusqu'en 2040.	1
Figure 2. Production de l'hydrogène à partir d'un procédé photocatalytique tirée de la référence Yuan et al. (2016) ¹²	3
Figure 3. La classification des matériaux solides a) conducteur b) semi-conducteur c) isolant selon la structure de leur bande électronique. Figure adaptée de la référence Sellapan (2013) ²⁰	6
Figure 4. Représentation schématique illustrant la différence entre les 3 types de semiconducteurs : a) intrinsèque b) type n et c) type p. Figure adaptée de la référence U.I. Gaya (2014) ²²	8
Figure 5. Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène. Figure adaptée des références Jafari et al. (2016) ²⁷ et Ma et al. (2013) ²⁸	9
Figure 6. L'interface solide/liquide avant et après équilibre. Figure adaptée de Gadgil et al. (2016) ³⁸	13
Figure 7. Double couche électrique à l'interface solide/liquide. Figure tirée de la référence Beranek et al. (2011) ⁴³	14
Figure 8. Positionnement des bandes d'un semi-conducteur efficace pour le photoclivage de l'eau. Figure adaptée de Lau et al. (2013) ⁴⁵	15
Figure 9. Positionnement des bandes de différents photocatalyseurs par rapport aux niveaux de <i>rédox</i> de l'eau. Figure tirée de la référence Yu et al. (2016) ⁴⁶	16
Figure 10. Spectre du rayonnement solaire. Figure adaptée de la référence Majka et al. (2012) ⁴⁸	17

Figure 11. Configuration nanoparticulaire des photocatalyseurs utilisés pour la photocatalyse hétérogène de l'eau. Figure adaptée de la référence Chen et al. (2017) ⁵⁷	20
Figure 12. La distinction entre les deux systèmes catalytiques pour la configuration nanoparticulaire a) excitation en une étape et b) excitation en deux étapes. Figure tirée de la référence Hisatomi et al. (2014) ⁵⁸	21
Figure 13. Configuration PEC des photocatalyseurs utilisés pour la photocatalyse de l'eau. Figure tirée de la référence Liao et al. (2012) ⁴	23
Figure 14. Les structures cristallines du TiO ₂ soit a) anatase b) rutile. Figure tirée de la référence Haggerty et al. (2017) ⁶⁷	24
Figure 15. Représentations des types de bandes d'énergie interdites: a) bande d'énergie interdite directe b) bande d'énergie interdite indirecte. Figure tirée de Seo et al (1999) ⁶⁹	25
Figure 16. Représentation des recombinaisons possibles des charges pour a) une bande d'énergie interdite directe et b) une bande d'énergie interdite indirecte. Figure tirée de Seo et al (1999) ⁶⁹	26
Figure 17. Spectre de DRX des structures cristallines du TiO ₂ : a) l'anatase et b) le rutile. Figure tirée de Suryanarayanan et al. (2005) ⁷²	28
Figure 18. a) Schéma illustrant la formation d'une hétérojonction entre deux différents semiconducteurs. i) l'étape de la formation des charges photo-générées après absorption lumineuse et ii) la migration électronique des charges à travers la barrière de Schottky. b) Schéma illustrant l'accumulation des charges au sein des deux semiconducteurs. Figure adaptée de Alberio et al. 2016 ⁷³	30

Figure 19. Schéma d'un semi-conducteur avec l'ajout d'un cocatalyseur métallique. Figure adaptée de Chen et al. (2011) ⁷⁴	31
Figure 20. Schéma illustratif des bandes électroniques de l'hétérojonction d'un semi-conducteur (par exemple : TiO ₂ de type n) et métal (par exemple : Au): a) avant contact et b) après contact. Figure adaptée de la référence Wang et al. (2016) ⁸¹	32
Figure 21. Ajout d'un agent sacrificiel. Figure tirée de la référence Beranek et al (2011) ⁴³	34
Figure 22. Effet de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). Figure tirée de la référence Scarabelli (2018) ⁹³	36
Figure 23. Le mécanisme de transfert direct d'électron. Figure tirée de la référence Ye et al. (2017) ⁹⁴	38
Figure 24. Le mécanisme du champ électromagnétique local. Figure tirée de la référence Ye et al. (2017) ⁹⁴	39
Figure 25. Structure du photocatalyseur plasmonique à base de nanoceintures de TiO ₂ sur lequel est adsorbé des NPs de TiN décoré de façon homogène.....	40
Figure 26. Des exemples de différentes morphologies de TiO ₂ synthétisés incluant: a) les nanofils ⁹⁷ b) les nanotubes ⁹⁸ c) les nanoceintures d) les nanofeuilles ⁹⁹ e) les nanoparticules ¹⁰⁰ f) les nanofleurs. Les figures sont tirées des références indiquées.	41
Figure 27. a) Structure cristalline du nitrure de titane (TiN _x) de type NaCl. Figure adaptée de la référence Montes de Oca-Valero (2002) ¹⁰⁸ et b) Spectre DRX du nitrure de titane. Figure tirée de la référence Reinholdt et al. (2004). ¹⁰⁹	43
Figure 28. Les spectres d'absorption indiquant l'effet LSPR du nitrure de titane (TiN – courbe rouge), du carbone (C – courbe noire) et de l'or (Au – courbe bleue). La courbe grise représente l'irradiation solaire. Figure tirée de la référence Ishii et al. (2016) ¹⁰⁴	44

Figure 29. Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition de Ti pure et le TiO ₂ . Figure tirée de la référence de Murray et al. (1987). ¹¹⁷	47
Figure 30. Structure détaillée (gauche) et image (droite) d'un autoclave en acier inoxydable revêtu de Teflon généralement utilisé pour la synthèse hydrothermale. Figure tirée de la référence Ahmad et al. (2016). ¹²²	48
Figure 31. Illustration schématique de la formation des nanoceintures de TiO ₂ . Figure tirée de la référence Zhang et al. (2017) ¹⁰²	50
Figure 32. Exemple de la mesure du photocourant (CLA). Figure tirée de la référence Mandati et al. (2017) ¹²⁴	52
Figure 33. Exemple de a) diagramme de Bode et b) diagramme de Nyquist. Bode and Nyquist Plot [Figure]. Repérée à https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/bode-and-nyquist-plot/	53
Figure 34. Exemple de circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte. Figure adaptée de la référence Vanmaekelbergh et al. (1992) ¹²⁸	54
Figure 35. Exemple d'un graphique résultant d'une analyse de Mott-Schottky (MS). Figure tirée de la référence Gelderman et al. (2007) ¹²⁹	55
Figure 36. Exemple des graphiques a) C/C_0 en fonction du temps et b) $\ln C/C_0$ en fonction du temps résultant des analyses de photodégradation de polluant à l'aide de différents photocatalyseurs sous illumination. Figure tirée de la référence Li et al. (2014). ¹³⁰ .	56

INTRODUCTION

Le déclin des ressources non renouvelables telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel et leur dégagement de gaz à effet de serre (GES) sont deux défis graves auxquels nous faisons face de nos jours. Le *U.S. Energy Information Administration (EIA)* présente la consommation énergétique mondiale jusqu'en 2015 ainsi que leurs prévisions jusqu'en 2040 selon la source énergétique tel qu'observé à la [figure 1](#). À partir de cette figure, il est possible d'observer que les activités humaines reposent surtout sur les combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Alors, la disponibilité de ces ressources est en diminution très rapide et la santé des humains ainsi que l'environnement sont à risque dû à la pollution causée par les GES produits à partir des sources énergétiques pétrolières. De plus, selon les prévisions estimées à la figure 1, l'utilisation de sources énergétiques renouvelables augmentera de façon significative durant les prochaines années.

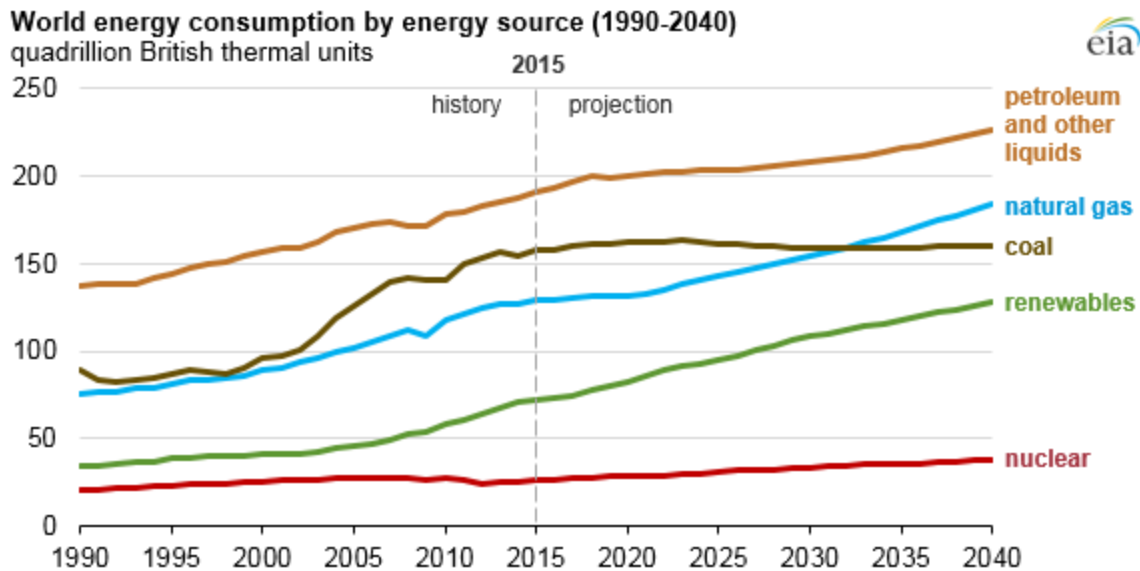


Figure 1. La consommation énergétique mondiale jusqu'en 2015 selon la source d'énergie et les prévisions jusqu'en 2040.

EIA. EIA projects 28% increase in world energy use by 2040. [Graphique]. Repéré à

Il est donc primordial de diminuer la dépendance humaine aux ressources non renouvelables pour ainsi diminuer le réchauffement climatique dû à la pollution. Ainsi, le développement d'une source énergétique renouvelable, écologique et abordable a fait l'objet de plusieurs recherches au cours des dernières décennies.²

L'énergie éolienne, hydraulique, et solaire sont quelques exemples de sources alternatives qui peuvent remplacer l'utilisation des énergies fossiles puisqu'elles sont des alternatives écologiques et renouvelables. Cependant, ces méthodes font face à des limitations majeures telles que les coûts élevés et le stockage difficile. L'hydrogène est de plus en plus considéré comme un substitut idéal aux sources fossiles pour sa densité énergétique élevée, sa propriété non polluante et non toxique et son avantage d'être préparé à partir de nombreuses sources renouvelables.^{3,4} L'eau est l'unique produit formé suite à l'utilisation de l'hydrogène comme combustible d'où provient sa propriété écologique. Ainsi, des applications potentielles de l'hydrogène incluent l'alimentation des piles à combustible, les voitures écologiques, le transport aérien, le raffinage du pétrole, la production d'engrais, la transformation alimentaire, etc. Il existe différentes méthodes de préparations de l'hydrogène incluant le photoclivage de l'eau, l'électrolyse de l'eau, la gazéification et pyrolyse de la biomasse, etc.⁵⁻⁷ L'hydrogène est considéré comme une alternative écologique seulement si elle est préparée à partir d'une source renouvelable telle que l'énergie éolienne, hydraulique ou solaire.⁸⁻¹⁰ La méthode de photoclivage de l'eau répond à cette condition puisqu'elle ne dégage aucun polluant.. C'est la raison pour laquelle la méthode de photoclivage de l'eau est la méthode étudiée dans le présent projet de maîtrise.

I.1. Objectif du travail

Afin de diminuer l'utilisation des énergies fossiles tout en améliorant l'état de l'environnement et la santé générale des êtres vivants, une attention spéciale sera portée aux systèmes de photocatalyse hétérogène, une réaction de catalyse activée par une source lumineuse, qui permet la production d'un combustible à partir du photoclivage de l'eau.¹¹ Le photoclivage de l'eau est un processus chimique simple qui produit de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau avec l'utilisation de l'énergie solaire telle que présentée à la [figure 2](#) ci-dessous.¹²

Ce processus est aussi connu sous le nom de la photosynthèse artificielle puisqu'il mime le processus de la photosynthèse naturelle retrouvé chez les plantes. Ce processus nécessite l'utilisation d'un photocatalyseur pour l'absorption de la lumière solaire et ainsi permettre la production de l'hydrogène et l'oxygène à partir de l'eau en produisant uniquement un déchet écologique soit l'eau. Cependant, la production d'hydrogène à une échelle industrielle ainsi que son stockage sécuritaire demeurent ses principaux obstacles. Alors, des chercheurs tentent de contourner ces problèmes pour maintenir les activités humaines tout en protégeant la santé des humains et l'environnement.¹³

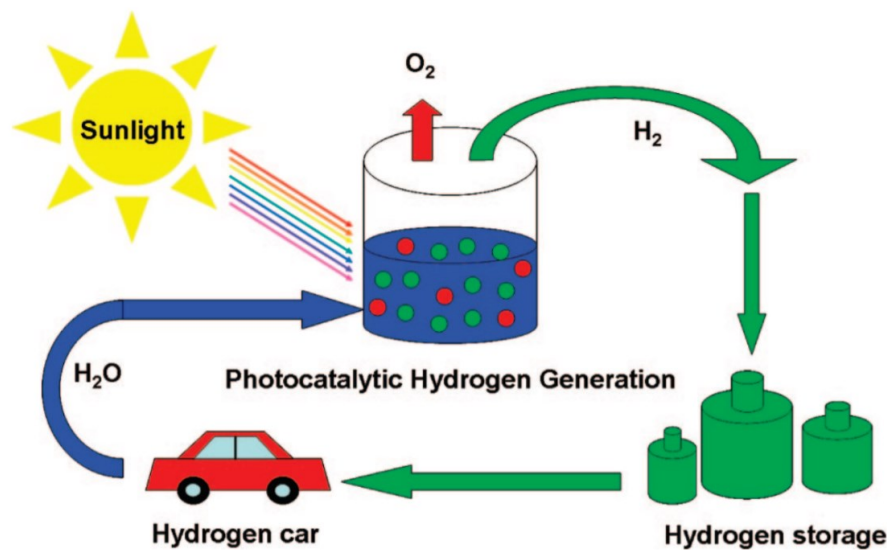


Figure 2. Production de l'hydrogène à partir d'un procédé photocatalytique tirée de la référence Yuan et al. (2016)¹²

D'un point de vue industriel, le photoclivage de l'eau est l'un des systèmes les plus simples qui dispose de matière à faible coût pour la production de l'hydrogène par rapport aux autres méthodes mentionnées précédemment. Cependant, l'efficacité (déterminée par la mesure de la performance du photocatalyseur) de ce processus est encore trop basse pour une application pratique à l'échelle industrielle et l'augmentation de son efficacité est le sujet de recherche de plusieurs chercheurs dans le monde scientifique.¹⁴ L'étape principale de la recherche et du développement d'une application pratique du photoclivage de l'eau est la mise au point d'un photocatalyseur ayant une efficacité élevée. Cependant, la majo-

rité des photocatalyseurs recherchés et développés à ce jour ont des énergies de bande interdite trop élevées ce qui les rend actifs surtout dans la région UV du spectre solaire, représentant seulement 4% du spectre total, et ne permet pas de profiter pleinement de l'énergie solaire.¹⁵ Alors, le développement de photocatalyseurs actifs dans le visible et le proche infrarouge étant capable d'effectuer le photoclivage de l'eau thermodynamiquement est le but ultime de cette recherche. De plus, leur utilisation pour d'autres applications, telles que la dépollution des eaux usées ainsi que la purification de l'air, a été explorée.

CHAPITRE 1. GÉNÉRALITÉ ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

1.1.1. Photocatalyse homogène versus photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une réaction de catalyse, où le catalyseur est activé par la lumière, nommé photocatalyseur. Celui-ci a comme responsabilité d'accélérer la photoréaction (c.-à-d. dans le cadre de ce projet la réaction du photoclivage de l'eau), sans être ni consommé ni modifié.¹⁶ Il existe deux catégories de photocatalyse: la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène a lieu lorsque le catalyseur est de la même phase que les réactifs, généralement retrouvé sous forme de liquide.¹⁷ Les catalyseurs homogènes sont généralement des complexes métalliques solubles, des ions métalliques, des complexes organométalliques, etc. À la différence, la photocatalyse hétérogène a lieu lorsque le catalyseur est d'une phase différente que les réactifs, généralement retrouvé sous forme solide et les réactifs sous forme liquide. Les catalyseurs hétérogènes sont généralement des semi-conducteurs et très souvent des oxydes métalliques.¹⁸

Les catalyseurs hétérogènes présentent des avantages tels qu'une séparation des réactifs facile puisqu'ils se retrouvent dans deux phases distinctes tandis que cette séparation est compliquée pour les catalyseurs homogènes. Ainsi, le recyclage des catalyseurs hétérogènes est simple et pas dispendieux que le recyclage des catalyseurs homogènes. Le recyclage des catalyseurs homogènes, quant à lui nécessite souvent l'utilisation de méthodes telles que la distillation à températures élevées pour séparer les catalyseurs des réactifs, ce qui engendre leur dégradation durant ce processus.¹⁷ Alors, le photoclivage de l'eau peut être un processus de photocatalyse hétérogène ou homogène dépendamment du type de photocatalyseur utilisé. Cependant, la photocatalyse hétérogène ainsi que les photocatalyseurs hétérogènes seront plutôt des sujets d'intérêt pour ce projet. La nature des photocatalyseurs hétérogènes utilisés peut varier grandement selon les différents types de matériaux solides existants, un sujet qui sera abordé en détails à la prochaine section.

1.1.2. Généralités sur les semi-conducteurs

Les matériaux solides sont classifiés selon leurs différentes propriétés électriques et à l'aide de leurs bandes électroniques. Il existe trois groupes de matériaux solides que sont les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants (figure 3).¹⁹

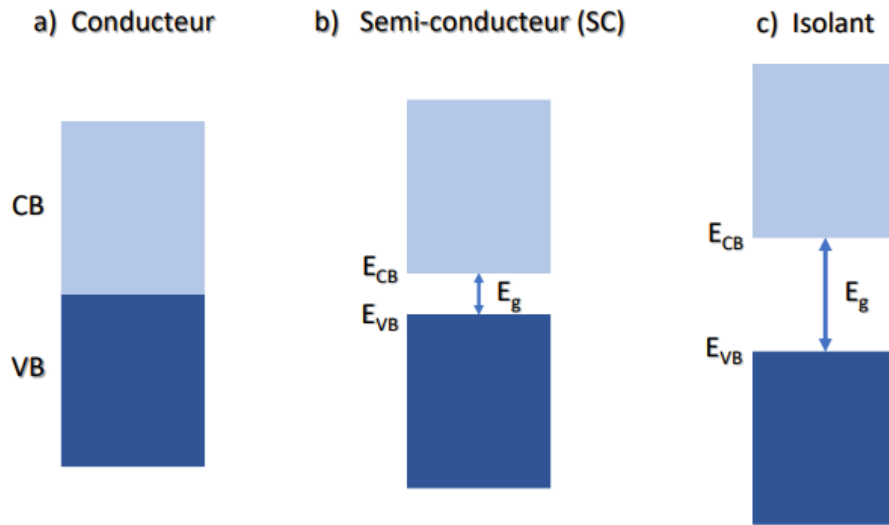


Figure 3. La classification des matériaux solides a) conducteur b) semi-conducteur c) isolant selon la structure de leur bande électronique. Figure adaptée de la référence Sellapan (2013)²⁰

La théorie des bandes permet une représentation de la localisation des électrons au sein de la matière. Un matériau est constitué de deux bandes continues d'énergie, dont la bande de valence (VB), la bande occupée de plus basse énergie, ainsi que la bande de conduction (CB), la bande libre de plus haute énergie. Il est important de noter que le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence est représenté par E_{VB} et le niveau d'énergie le plus bas de la bande de conduction est représenté par E_{CB} . Une propriété importante des matériaux solides est la bande interdite (E_g), définie comme étant l'espace séparant la VB et la CB tel que $E_g = E_{CB} - E_{VB}$. Ainsi, la présence, la grandeur de la bande interdite ou encore son absence permet de distinguer entre les trois catégories des matériaux solides, soit les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

Il existe pour les conducteurs un chevauchement des bandes énergétiques, donc une absence de E_g , ce qui signifie que la CB est partiellement occupée. Ceci implique une présence d'un faible champ électrique qui permettra le passage des électrons de la VB à la CB sans un apport énergétique important tel qu'observé dans plusieurs métaux comme le cuivre, l'argent et l'or (figure 1.3.a). D'autre part, l'écart énergétique des isolants est très élevé et le transfert d'électrons de la VB vers la CB n'est pas possible (figure 1.3.c). Cependant, les semi-conducteurs, tels que le silicium et le germanium, ont une bande d'énergie interdite plus restreinte, permettant le transfert de quelques électrons de la VB vers la CB en fournissant un apport énergétique égal ou supérieur à l'énergie de bande interdite. Il est important de noter que les semi-conducteurs peuvent aussi être des photoconducteurs, tout dépendamment de la grandeur de la bande d'énergie interdite.

Les métaux et les isolants ne sont pas utilisés comme photocatalyseurs pour une application en photocatalyse hétérogène puisque les métaux ne respectent pas le positionnement des bandes nécessaires pour les réactions du photoclivage (un concept qui sera expliqué en détail à la [section 1.2.1.](#)) de l'eau et les isolants, d'autre part, ont des bandes d'énergies interdites très élevées, nécessitant donc un apport énergétique trop important pour effectuer ces réactions. Alors, la majorité des photocatalyseurs utilisés pour le photoclivage de l'eau sont à base de semi-conducteurs puisque l'apport énergétique qu'ils nécessitent se retrouve dans le rayonnement solaire tout en respectant le positionnement des bandes nécessaires pour les réactions du photoclivage. De plus, quelques propriétés importantes pour le choix de semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse incluent : une grande surface active, une bande interdite adéquate pour les réactions de photoclivage de l'eau et une possibilité de recyclage. Ces propriétés sont nécessaires pour la mise au point d'un système photocatalytique efficace.²¹ Les semi-conducteurs, surtout les oxydes métalliques, seront d'intérêts pour ce projet.

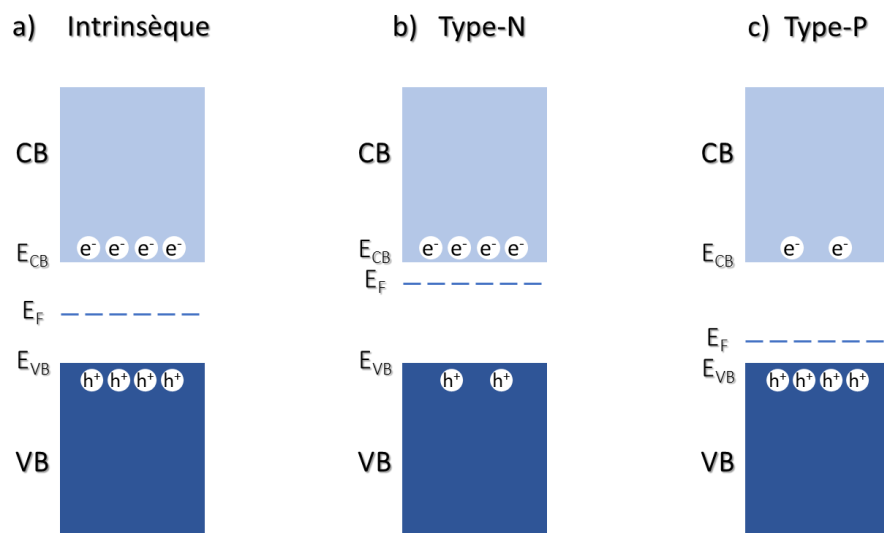


Figure 4. Représentation schématique illustrant la différence entre les 3 types de semi-conducteurs : a) intrinsèque b) type n et c) type p. Figure adaptée de la référence U.I. Gaya (2014)²²

Puisque la conductivité des semi-conducteurs intrinsèque (figure 4a) est très basse par rapport aux métaux, il est possible de les doper avec des impuretés (aussi appelés des dopants) qui permettent d'augmenter leur conductivité et ainsi leur utilité. Il existe deux types de dopants soit les dopants p, soit les dopants n, formant les semi-conducteurs de type p et de type n respectivement, tel qu'observé à la [figure 4](#). Les impuretés de type p créent des lacunes d'électrons d'où vient leur nom d'accepteurs d'électrons. Alors, la densité de trous est plus élevée que la densité d'électrons pour les semi-conducteurs de type p (figure 4b). Contrairement aux dopants de types p, les impuretés de type n fournissent des électrons et sont connues comme étant des donneurs d'électrons. Donc, les semi-conducteurs de type n présentent une densité d'électrons plus élevée que la densité de trous (figure 4c). De plus, les types de semi-conducteurs peuvent être différenciés par le positionnement de leur énergie de Fermi, qui sera expliquée en détail à la section 1.1.4. En photocatalyse, des semi-conducteurs de type p ou de type n peuvent être utilisés et en conséquence formeront des photocathodes et des photoanodes, respectivement. Cette variété permet la mise au point de différents photocatalyseurs efficaces pour le photoclivage de l'eau. Des exemples connus de semi-conducteurs de type n et de type p utilisés en photocatalyse incluent le TiO_2 et le GaP respectivement.²³ Les propriétés semi-conductrices de type n du TiO_2 sont dues aux

lacunes d'oxygène ainsi que les atomes de titanes interstitiels du TiO_2 qui agissent comme des dopants de type donneurs d'électrons. Alors, en prenant compte de ces dopants naturels, le TiO_2 est mieux représenté par la formule chimique TiO_{2-x} .^{24,25} Contrairement au TiO_2 , le GaP est dopé avec du zinc pour obtenir un semi-conducteur de type p.^{23,26}

1.1.3. Le mécanisme général et la thermodynamique du photoclivage de l'eau

Le principe général du photoclivage de l'eau se compose de trois étapes principales :

1. Absorption d'un photon (création d'un exciton)
2. Diffusion de l'exciton
 - a. Séparation de l'exciton
 - b. Migration de l'exciton à la surface du SC
3. Réactions d'oxydoréduction (*rédox*) à la surface des photocatalyseurs

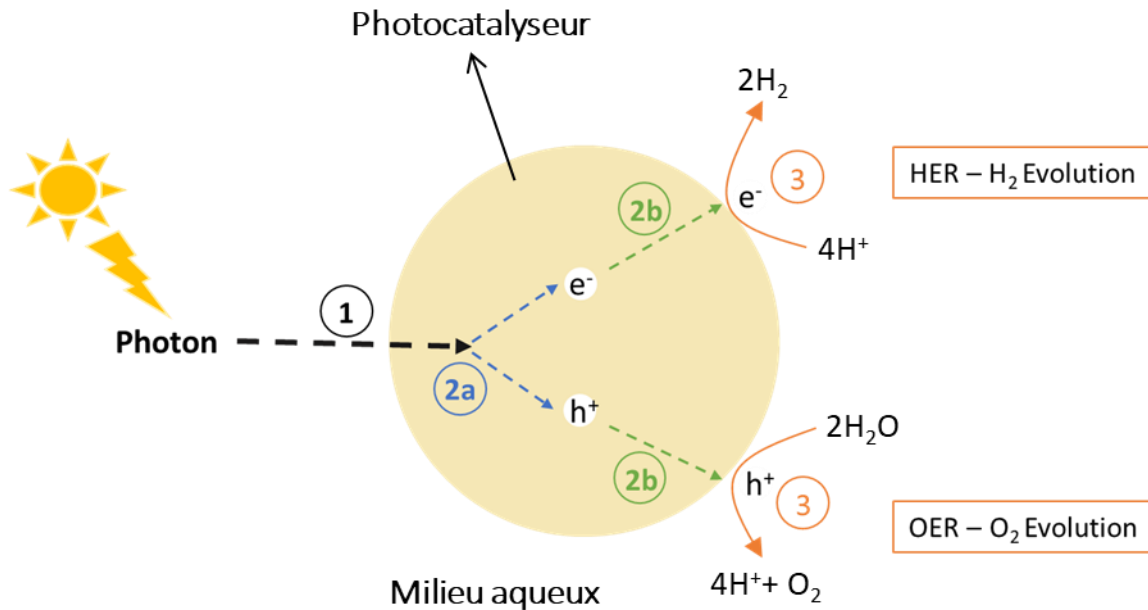


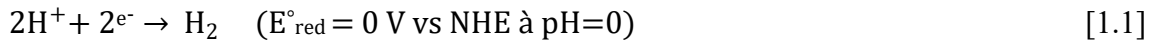
Figure 5. Mécanisme général de la photocatalyse hétérogène. Figure adaptée des références Jafari et al. (2016)²⁷ et Ma et al. (2013)²⁸

La [figure 5](#) présente les trois étapes du mécanisme général de la photocatalyse hétérogène.^{27,29-31} La première étape du photoclivage de l'eau consiste à l'irradiation d'un photocatalyseur avec une source lumineuse qui initie l'absorption d'un photon dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur, qui peut être de type intrinsèque ou de type p ou n tel qu'observé à la [figure 4](#). L'absorption du photon par le semi-conducteur permet l'excitation d'un électron dans la bande de valence et la création d'un exciton (étape 1), qui par définition signifie une paire d'électron (e^-) et trou (h^+), où le trou se définit comme étant une lacune électronique. La création de l'exciton se fait à l'échelle de femtosecondes.³² L'électron excité de la bande de valence est promu à la bande de conduction tandis que le trou se retrouve dans la bande de valence ce qui implique une séparation de la paire électron-trou (étape 2a). Malgré la présence d'une attraction Coulombique entre l'électron et le trou, leur séparation est possible puisqu'à l'interface semi-conducteur/électrolyte, une couche électrique est formée ce qui cause une courbure des bandes (sera expliquée en détail à la [section 1.1.4.](#)). Cette courbure des bandes crée un champ électrique intrinsèque permettant ainsi une séparation des paires électrons-trous et réduit leur taux de recombinaison.³³ Une fois l'exciton séparé, la diffusion des charges s'opère à la surface du photocatalyseur (étape 2b) où se déroulent les réactions *rédox* (étape 3).³⁴ Les électrons sont piégés à la surface en 30 ps, tandis que le piégeage des trous est plus lent et se fait en 250 ns.³² Cependant, la migration des charges est souvent en compétition avec la recombinaison de l'exciton due à l'attraction Coulombique ressentie par la paire électron-trou.³⁵ Selon l'étude menée par Leytnar et Hupp, 60% des paires électrons-trous piégés se recombinent en moins de 25 ns tandis que 40% des électrons ont des temps de vie d'environ 1 μ s.³⁶ ([voir section 1.2.3.](#))

La dernière étape consiste en des réactions *rédox* qui ont lieu à la surface des photocatalyseurs telles que présentées ci-dessous (étape 3). Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique où se déroule un transfert d'électrons. Cette réaction est composée de deux demi-réactions, soit l'oxydation et la réduction, qui se déroulent simultanément. Par définition, la réduction est le gain d'un ou plusieurs électrons par un atome ou une molécule. D'autre part, l'oxydation est la perte d'un ou plusieurs électrons par un atome ou une molécule.

Le photoclivage de l'eau consiste en une réaction d'oxydoréduction composée de la réduction et de l'oxydation de l'eau. L'équation 1.1 représente la réduction de l'eau (*en anglais Hydrogen Evolution Reaction – HER*) ayant un potentiel standard de réduction de $E^{\circ}_{\text{red}} = 0\text{V}$. Lors de la réaction de réduction de l'eau, il faut deux électrons pour générer une molécule de H_2 .

Réduction de l'eau : HER



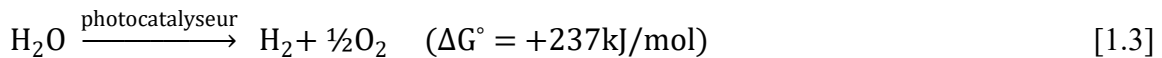
Oxydation de l'eau : OER



L'équation 1.2 représente l'oxydation de l'eau (*en anglais Oxygen Evolution Reaction – OER*) ayant un potentiel standard d'oxydation $E^{\circ}_{\text{oxy}} = 1.23 \text{ V}$. Lors de la réaction d'oxydation de l'eau, chaque atome d'oxygène est oxydé d'un état d'oxydation -2 à un état d'oxydation de 0 dans la molécule de dioxygène. Il faut donc 4 électrons pour réaliser cette oxydation.

La réaction globale du photoclivage de l'eau est représentée ci-dessous par l'équation 1.3.

Réaction globale du photoclivage de l'eau :



La réaction du photoclivage de l'eau est une réaction endergonique, ce qui signifie qu'elle nécessite un apport énergétique important pour se réaliser.³⁷ L'apport énergétique nécessaire pour démarrer cette réaction provient des photons émis par l'énergie solaire et l'absorption de ces photons par le photocatalyseur permet la séparation des molécules d'eau pour la formation d'un combustible sous forme de dihydrogène (H_2).³⁸ Il est important de noter que les potentiels électrochimiques des réactions rédox dépendent du pH de la solution de réaction. Les potentiels des réactions rédox sont donnés par rapport à l'électrode de référence normale à hydrogène (ENH) (*en anglais the normal hydrogen electrode –NHE*), à un pH de 0.

1.1.4. Interface solide/liquide

Pour effectuer le photoclivage de l'eau, le photocatalyseur, sous forme solide, doit être en contact avec l'eau. Le contact du semi-conducteur avec l'électrolyte crée une interface solide liquide telle que présentée à la [figure 6](#). Initialement, ces deux phases ne sont pas à l'équilibre puisqu'elles possèdent différents potentiels électrochimiques. Le potentiel électrochimique de l'électrolyte se traduit par son potentiel *rédox* tandis que le potentiel électrochimique du semi-conducteur se traduit par son niveau de Fermi. Par définition, d'un point de vue statistique, l'énergie de Fermi est le niveau d'énergie pour lequel la probabilité de retrouver un électron est $\frac{1}{2}$; alors que d'un point de vue thermodynamique, le niveau de Fermi est le potentiel électrochimique d'un électron dans un solide.³⁹ Le niveau de Fermi se situe à mi-chemin entre la VB et CB pour un semi-conducteur intrinsèque. À 0K, le niveau de Fermi est défini comme le plus haut niveau d'énergie que les électrons peuvent occuper. Alors à 0K, les niveaux d'énergie au-dessus de E_F sont vides, mais ceux en dessous de E_F sont remplis.⁴⁰ Cependant, le niveau de dopage d'un semi-conducteur change la distribution des électrons ce qui affecte le niveau de Fermi. Pour un semi-conducteur de type p utilisé comme photocathode où a lieu la réduction de l'eau, le niveau de Fermi se situe juste au-dessus de la VB et donc plus bas que le potentiel *rédox* de l'électrolyte (c.-à-d. solution aqueuse). Tandis que, pour un semi-conducteur de type n utilisé comme photoanode où a lieu l'oxydation de l'eau, le niveau de Fermi se situe juste en dessous de la CB et par conséquent plus élevé que le potentiel *rédox* de l'électrolyte (exemple donné à la [figure 6](#)).^{41,42}

Afin que l'interface solide-liquide puisse atteindre l'équilibre thermodynamique et ainsi permettre un transfert de charges, il est alors nécessaire que le niveau de Fermi du semi-conducteur soit égal au potentiel électrochimique de l'eau.⁴³

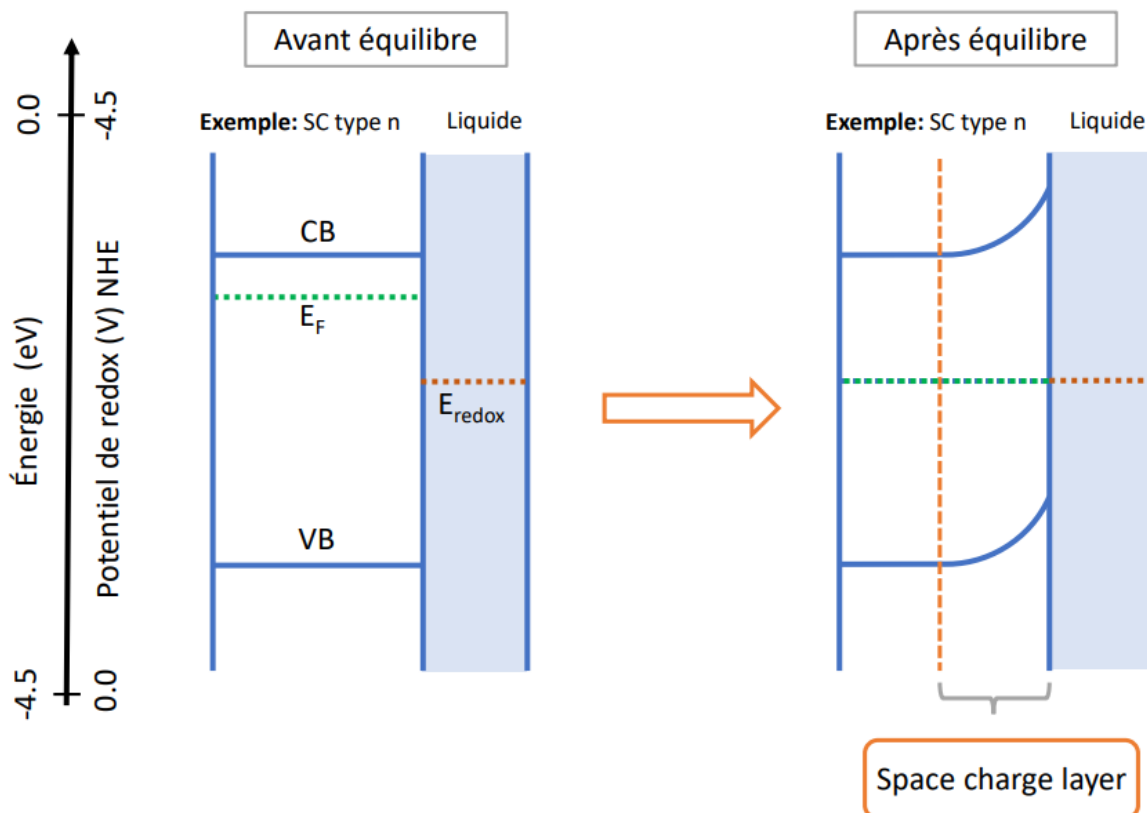


Figure 6. L'interface solide/liquide avant et après équilibre. Figure adaptée de Gadgil et al. (2016)³⁸

Puisque le niveau de Fermi pour un semi-conducteur de type n est plus élevé que le niveau de rédox de l'eau (c.-à-d. l'électrolyte), l'équilibre est acquis par un transfert électronique des électrons excités dans la CB du semi-conducteur à travers l'interface vers l'électrolyte. Il y a donc une accumulation de charges négatives dans l'électrolyte ainsi qu'une accumulation de charges positives dans le semi-conducteur. À la suite de chaque transfert électronique, une barrière énergétique est formée et elle est représentée par une courbure des bandes vers le haut pour un SC de type n (vers le bas pour un SC de type p). Plus la barrière énergétique est grande, plus le transfert d'électrons est difficile. Alors, les électrons sont confinés dans le semi-conducteur tandis que les charges positives sont plutôt confinées dans l'électrolyte. L'accumulation des électrons dans le semi-conducteur crée une zone appelée zone d'espace de charge ou plus couramment zone de déplétion. Cette couche est modélisée comme une capacitance, C_{SC} , par un circuit électrique équivalent qui décrit le

système et empêche le transfert des électrons du semi-conducteur à l'électrolyte. Cependant, du côté de l'électrolyte se forme une double couche composée de deux parties soit la couche Helmholtz et la couche Gouy-Chapman telle que présentée par la figure 7. La double couche, comme la zone de déplétion, peut être modélisée comme une capacitance avec un élément représentant la couche Helmholtz, C_H , et un élément représentant la couche Gouy-Chapman, C_G .

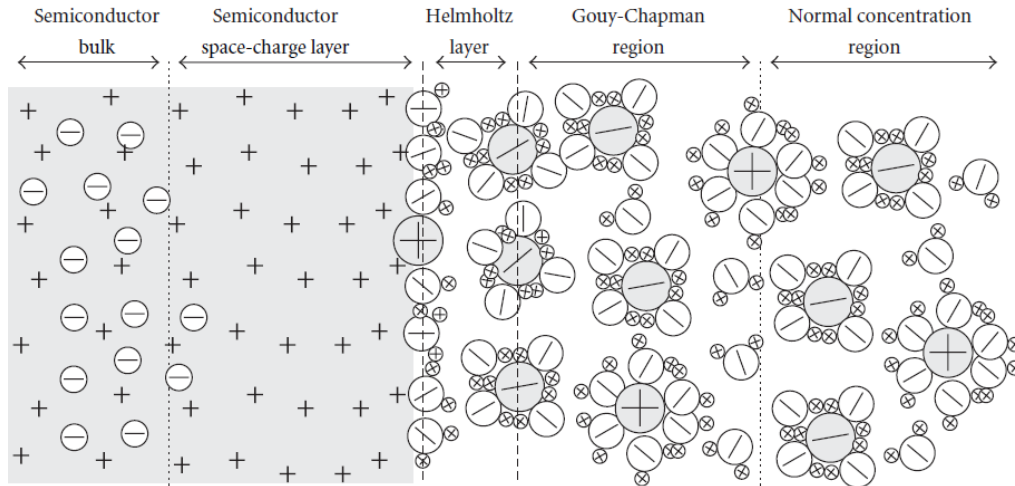


Figure 7. Double couche électrique à l'interface solide/liquide. Figure tirée de la référence Beranek et al. (2011)⁴³

De plus, le niveau de Fermi varie selon le potentiel électrochimique appliqué. Ce concept est important pour la compréhension du positionnement des bandes électroniques des photocatalyseurs. Par exemple, l'application de potentiels électrochimiques négatifs va augmenter le niveau de Fermi et vice-versa. Le niveau de Fermi n'est pas le seul niveau d'énergie affecté par le changement de potentiel appliqué. En effet, l'application d'un potentiel au semi-conducteur se traduit par un déplacement des niveaux d'énergie du semi-conducteur par une quantité égale au potentiel (mais du sens opposé). Il existe donc un potentiel appliqué, dit potentiel de bande plate, E_{FB} , auquel le niveau de Fermi du semi-conducteur est égal au niveau de E_{redox} . L'énergie de la CB d'un semi-conducteur dopé peut être assumée comme étant égale au potentiel de bande plate puisque la différence entre la CB et E_{FB} est petite (par exemple pour le TiO_2 la différence est de 0.24 eV)⁴³. Connaissant la valeur de la CB et la E_g , il est possible de trouver la valeur de la VB, ce qui permet de connaître

le positionnement des bandes du semi-conducteur (voir [section 1.2.1.](#)). La mesure du potentiel de bande plate se fait à l'aide de l'analyse de Mott-Schottky, un concept qui sera expliqué en détail à la [section 1.6.6.](#)

1.2. Les principales limitations de la photocatalyse hétérogène et critères du photocatalyseur

Malgré tous les avantages mentionnés précédemment sur la photocatalyse hétérogène, ce processus possède des limitations dont les principales sont le positionnement des bandes et l'énergie de bande interdite du photocatalyseur, la recombinaison des charges ainsi que la cinétique aux interfaces.⁴⁴

1.2.1. Positionnement des bandes

Le positionnement des bandes de valence et de conduction joue un rôle primordial dans le processus de la photocatalyse de l'eau. Pour que le photoclivage de l'eau ait lieu, le maximum de la VB doit avoir une énergie plus positive (plus basse en énergie) que le potentiel électrochimique de l'oxydation de l'eau ($E_V < E_{O_2/H_2O}$) et le minimum de la CB doit avoir une énergie plus négative (plus haute en énergie) que le potentiel électrochimique de la réduction de l'eau ($E_C > E_{H_2O/H_2}$) comme présenté à la [figure 8](#) ci-dessous.^{15, 45}

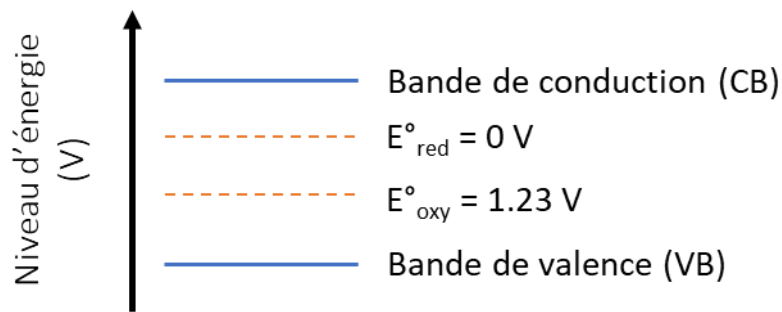


Figure 8. Positionnement des bandes d'un semi-conducteur efficace pour le photoclivage de l'eau. Figure adaptée de Lau et al. (2013)⁴⁵

Le positionnement des VB et des CB de différents photocatalyseurs relativement aux niveaux *rédox* de l'eau est illustré par la [figure 9](#). Il est possible d'observer que pas tous les photocatalyseurs respectent cette condition et ne sont pas tous éligibles pour le photoclivage de l'eau. Par exemple, le maximum de la VB pour les semi-conducteurs Fe_2O_3 , MoS_2 ,

et WO_3 est en dessous du potentiel électrochimique d'oxydation de l'eau. Cependant, le minimum de la CB est en dessous du potentiel électrochimique de la réduction de l'eau. Alors, ces semi-conducteurs seraient seulement capables de faire l'oxydation de l'eau (c.-à-d. la réaction de OER) pour la formation d' O_2 . D'autre part, le minimum de la CB des semi-conducteurs Si, GaP, et CdSe est au-dessus du potentiel électrochimique de la réduction de l'eau, mais le maximum de la VB est au-dessus du potentiel électrochimique de l'oxydation de l'eau. Ceci signifie que les semi-conducteurs seraient capables de faire seulement la réduction de l'eau (c.-à-d. la réaction de HER). Pour pouvoir effectuer la réaction globale du photoclivage de l'eau (c.-à-d. l'évolution stœchiométrique de H_2 et O_2) le semi-conducteur doit être capable de faire les deux demi-réactions de *rédox*. Ainsi, les autres semi-conducteurs, tels que CdS, SiC, ZnS, TiO_2 , ZrO_2 , etc. respectent cette condition.

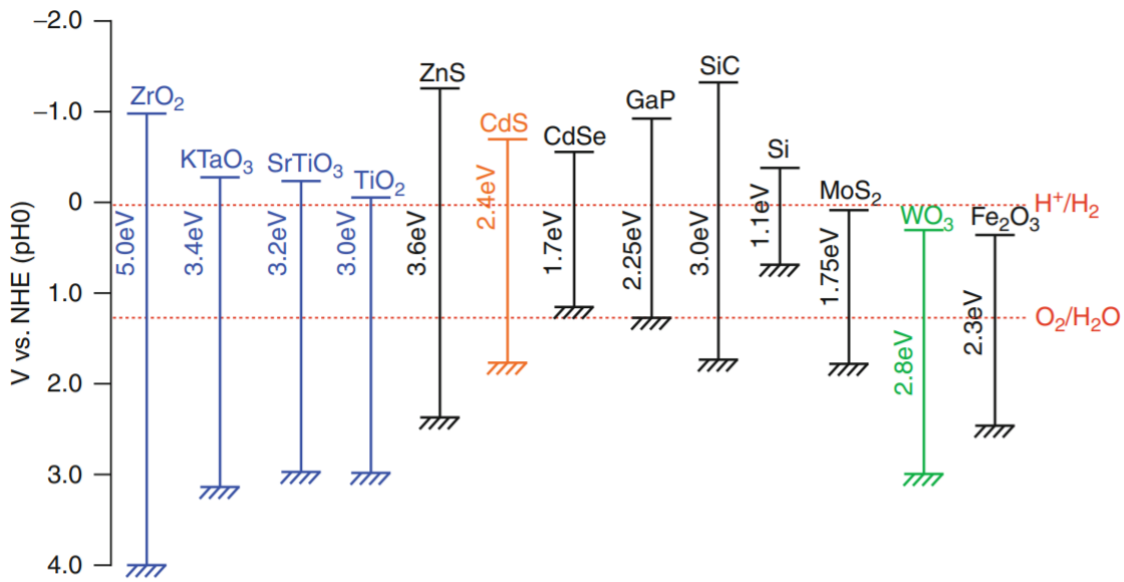


Figure 9. Positionnement des bandes de différents photocatalyseurs par rapport aux niveaux de *rédox* de l'eau. Figure tirée de la référence Yu et al. (2016)⁴⁶

Parmi les semi-conducteurs mentionnés ci-haut, certains ne sont pas des choix de photocatalyseurs adéquats puisqu'ils ont des énergies de bande interdite trop élevées tels que le ZrO_2 et le ZnS. De plus, malgré le fait que CdS représente un positionnement de bandes adéquat pour les réactions *rédox* ainsi qu'une énergie de bande interdite appropriée pour le

photoclivage de l'eau, ce photocatalyseur présente une instabilité chimique puisqu'il est facilement oxydable par les trous photo-générés.



La réaction représentée par l'équation 1.4 est la photocorrosion du CdS qui n'est pas seulement due à la présence de trous, mais aussi à la formation de molécule de O₂ en solution.^{29,47} Alors, parmi les photocatalyseurs présentés à la figure 9, les deux semi-conducteurs prometteurs sont le SiC et le TiO₂. Durant cette étude, le choix s'est arrêté au TiO₂ grâce à ses propriétés avantageuses surtout sa stabilité chimique, son abondance élevée, et son coût faible. Des détails sur le TiO₂ et ses propriétés sont présentés à la [section 1.4](#). Les avantages du TiO₂ sont des atouts pour la mise au point d'un photocatalyseur pour une application à l'échelle industrielle.

1.2.2. Énergie de bande interdite

L'énergie de bande interdite fait partie des principales limitations du photoclivage de l'eau puisque ce processus ne peut être effectué si le photocatalyseur ne possède pas d'énergie de bande interdite adéquate.

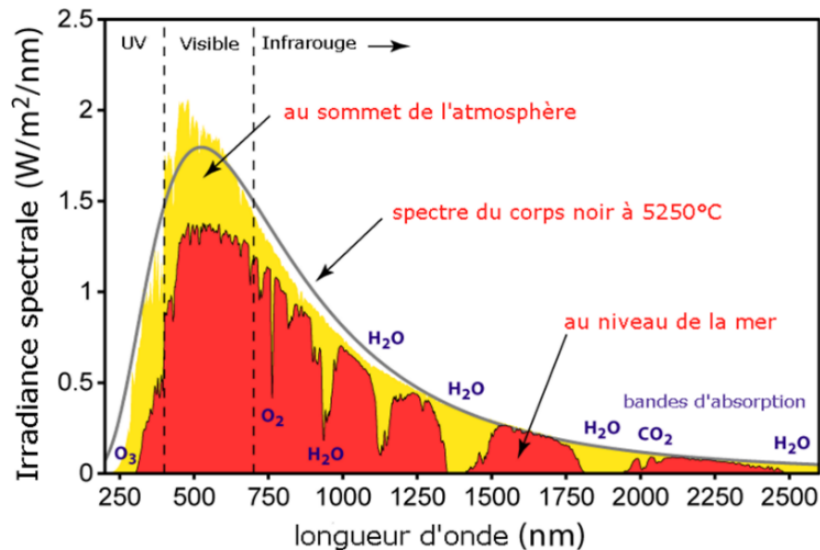


Figure 10. Spectre du rayonnement solaire. Figure adaptée de la référence Majka et al. (2012)⁴⁸

La thermodynamique stipule que pour effectuer le photoclivage de l'eau, il faut appliquer une énergie de +237kJ/mol, ce qui équivaut à une bande d'énergie interdite d'au moins 1.23eV que peut avoir un photocatalyseur. Le principe de photoclivage repose sur l'utilisation de l'énergie solaire dont le spectre est composé de 45% de rayonnement visible, 51% de rayonnement infrarouge et 4% de rayonnement UV tel qu'illustré à la [figure 10](#). Alors, pour profiter pleinement du rayonnement solaire, les photocatalyseurs mis au point devraient être actifs dans la région du visible et de l'infrarouge. Toutefois, la majorité des photocatalyseurs à base d'oxydes métalliques utilisés dans le domaine du photoclivage de l'eau possèdent des énergies de bande interdites élevées (c.-à-d. > 3.2 eV), et leur activation est possible uniquement dans la région des ultraviolets (UV). Il est important de noter que le rayonnement UV est composé de trois types de rayons : UVA, UVB et UVC. Les rayons UV sont classés à l'aide de leur longueur d'ondes en ordre décroissant selon l'ordre suivant : UVA (320-400nm) > UVB (290-320nm) > UVC (290-200nm).⁴⁹ En conséquence, l'utilisation des photocatalyseurs à base d'oxydes métalliques ne permettra pas l'obtention d'une efficacité élevée pour le photoclivage de l'eau puisque les rayonnements UV ne représentent qu'une très petite partie du spectre solaire (4%). Ainsi, l'utilisation de photocatalyseurs ayant des énergies de bande interdites peu élevées (1-3eV) est cruciale pour l'absorption du rayonnement visible et infrarouge.

Parmi les semi-conducteurs présentés à la [figure 9](#) qui respectent la première condition (le positionnement des bandes), les semi-conducteurs ZnS et ZrO₂ ont une bande d'énergie interdite trop élevée, 5.0eV et 3.6eV respectivement, ce qui correspond à une longueur d'onde de 248 nm et 344 nm et donc absorbe dans la région de UVC et UVA respectivement.

Pour obtenir un processus de photoclivage de l'eau efficace pour la production d'hydrogène, le photocatalyseur doit répondre aux limitations mentionnées ci-haut, soit une énergie de bande interdite adéquate ainsi que le positionnement des bandes. De plus, il est important que le photocatalyseur soit économique, non toxique, stable chimiquement et abondant. Un exemple de photocatalyseur généralement utilisé dans le domaine de la photocatalyse hétérogène est le dioxyde de titane (TiO₂) qui sera discuté en détail à la [section 1.4](#).

1.2.3. Recombinaison

La réaction du photoclivage de l'eau est très complexe dû à la présence de plusieurs processus se déroulant de façon simultanée. Une des principales limitations de la photocatalyse hétérogène est la recombinaison de la paire électron-trou qui peut avoir lieu à la suite de l'absorption des photons par le photocatalyseur. La recombinaison des charges peut se produire en volume (*en anglais – bulk*) ou à la surface du semi-conducteur après piégeage d'un des porteurs de charge sur un défaut de surface, tout en dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou émission lumineuse, dénommée une émission non radiative et une émission radiative respectivement.⁵⁰ La vitesse de recombinaison dépend de plusieurs facteurs dont la puissance de la source lumineuse, la quantité de sites de recombinaison et la distance que les charges ont à parcourir pour se rendre à la surface. Selon une étude réalisée par Serpone et al. en 1995, 90% des charges photo-générées subissent une recombinaison en 10ns.⁵¹ Plusieurs moyens ont été tentés pour diminuer les recombinaisons des charges pour ainsi augmenter l'efficacité du processus de photoclivage. Quelques exemples inclus l'utilisation d'agents sacrificiels, l'ajout de métaux nobles, optimisation de la taille des particules, formation de différentes morphologies du semi-conducteur et augmenter la cristallinité.⁵² Ces méthodes et leur importance pour la diminution de la recombinaison seront expliquées dans les sections subséquentes (sections [1.4.](#) et [1.5.](#)).

1.3. Matériaux et configurations possibles

1.3.1. Matériaux utilisés dans la littérature

Les recherches pour des photocatalyseurs ayant une efficacité élevée tout en respectant les conditions du photoclivage de l'eau n'ont pas cessé depuis que ce dernier a été démontré par Fujishima et Honda durant les années soixante-dix.⁵³ Depuis, plusieurs matériaux ont été rapportés dans la littérature pour la photocatalyse hétérogène dont les oxydes métalliques tels que le TiO₂, le ZnO le CeO₂, etc. Parmi les différents photocatalyseurs qui ont été mis au point depuis quelques décennies se distinguent deux catégories de configuration : soit la configuration nanoparticulaire ([section 1.3.2.1.](#)) soit la configuration PEC ([section 1.3.2.2.](#)).

1.3.2. Configurations possibles

Les photocatalyseurs se retrouvent sous différentes formes dont les deux principales configurations utilisées pour la photocatalyse hétérogène de l'eau sont : la configuration nanoparticulaire et la configuration photoélectrochimique (PEC).

1.3.2.1. Configuration nanoparticulaire

La configuration nanoparticulaire d'un photocatalyseur est une forme simple et celle qui démontre un potentiel intéressant pour son application industrielle (scale-up).^{54,55} La configuration nanoparticulaire consiste de simplement dispersé le semi-conducteur sous forme de nanoparticules dans une solution aqueuse telle qu'illustrée à la [figure 11](#).⁵⁶ Cette méthode est donc connue dans le domaine scientifique comme la photocatalyse hétérogène de l'eau puisqu'il y a la présence de deux phases différentes, soit liquide (l'eau) et solide (photocatalyseur). Tel que mentionné à la [section 1.1.1.](#), ce processus donne lieu à de nombreux avantages tels qu'une séparation des réactifs faisable ainsi qu'un recyclage du photocatalyseur possible et économique. Cependant, cette configuration présente un désavantage important soit la libération de O_2 et de H_2 dans le même environnement, ce qui peut présenter un risque d'explosion.

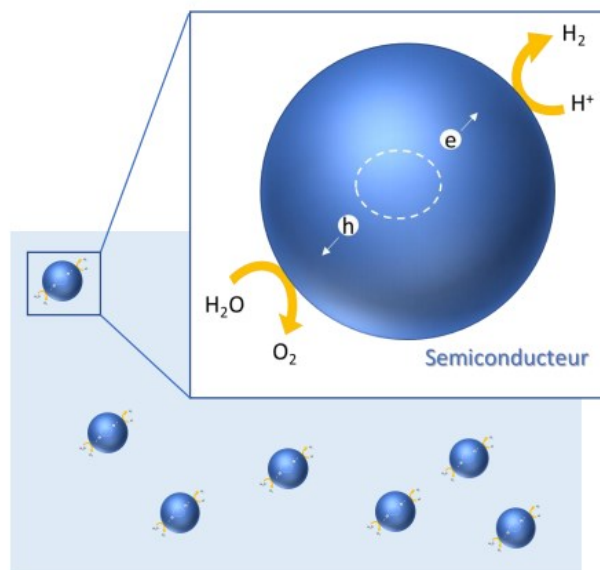


Figure 11. Configuration nanoparticulaire des photocatalyseurs utilisés pour la photocatalyse hétérogène de l'eau. Figure adaptée de la référence Chen et al. (2017)⁵⁷

La configuration nanoparticulaire distingue deux différents systèmes catalytiques soit : l'excitation en une étape (*en anglais – one-step excitation*) et l'excitation en deux étapes (*en anglais – two-step excitation*) aussi connues sous le nom de Z-scheme ([figure 12](#)).

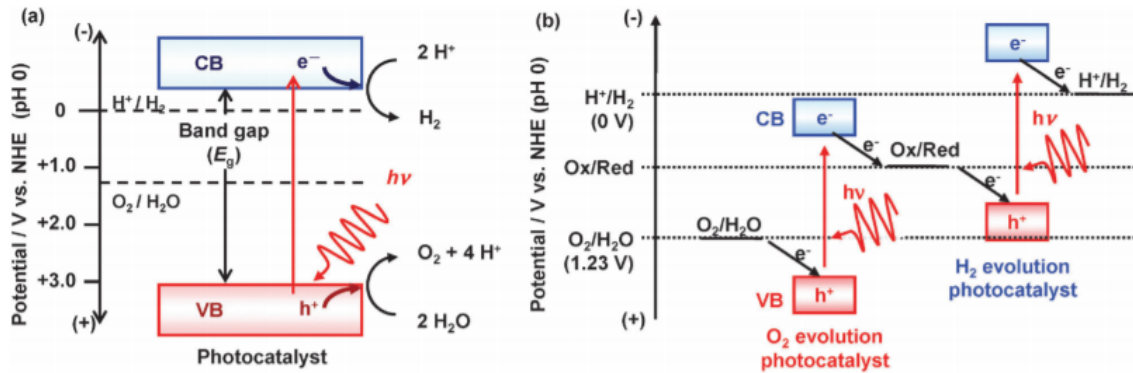


Figure 12. La distinction entre les deux systèmes catalytiques pour la configuration nanoparticulaire a) excitation en une étape et b) excitation en deux étapes. Figure tirée de la référence Hisatomi et al. (2014) ⁵⁸

Dans le cas d'un système catalytique d'excitation en une étape, un seul semi-conducteur est utilisé et pour lequel le positionnement de ses bandes respecte les potentiels *rédox* des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau. Lorsqu'on utilise deux semi-conducteurs différents, reliés en série, où chaque semi-conducteur respecte le potentiel *rédox* d'une des demi-réactions, on parle du système catalytique d'excitation en deux étapes. Ce système est aussi connu sous le nom de configuration Z³⁸, qui ne sera pas abordé dans le cadre de ce projet.

La simplicité de la configuration nanoparticulaire ainsi que sa grande surface active permettent une mise au point facile et économique de nouveaux photocatalyseurs. Cependant, cette configuration présente un taux de recombinaison très élevé dû au confinement des charges photo-générées dans une même région au niveau nanométrique. De plus, la configuration nanoparticulaire ne permet pas la séparation de l'oxygène et de l'hydrogène, formés après le photoclivage de l'eau.³⁴

1.3.2.2. Configuration photoelectrochimique – PEC

La cellule PhotoElectroChimique (PEC) a été démontrée pour la première fois par les chercheurs Fujishima et Honda en 1972 pour le photoclivage de l'eau⁵³ telle qu'illustrée à la [figure 13](#) ci-dessous. La cellule PEC utilisée dans leur recherche est un montage électrochimique standard à deux électrodes, constitué d'une électrode de travail (c.-à-d. photoanode) à base de TiO_2 et d'une contre-électrode (c.-à-d. photocathode) à base de platine. En revanche, il est aussi possible de retrouver des cellules de PEC ayant un montage électrochimique à trois électrodes dont la troisième est une électrode de référence (par exemple une électrode d'Ag/AgCl). Dans les systèmes photoélectrochimiques à deux ou trois électrodes, la photoanode est généralement formée d'un photocatalyseur qui absorbe les photons solaires et sur lequel a lieu la réaction de réduction de l'eau (c.-à-d. la réaction de HER). Des exemples de photocatalyseurs adéquats pour la réaction de HER incluent le Si, Gap et CdSe, tel qu'observé à la [figure 9](#). D'autre part, la réaction d'oxydation (c.-à-d. la réaction de OER) a lieu sur la photocathode généralement formée de Pt mais qui peut aussi être préparée à base de Fe_2O , MoS_2 et WO_3 ([figure 9](#)). Alors, cette configuration donne lieu à deux surfaces catalytiques pour les réactions de rédox de l'eau. De plus, pour le fonctionnement d'une cellule PEC, la préparation du photocatalyseur sur un substrat conducteur ainsi que l'application d'un léger biais est nécessaire pour le photoclivage de l'eau. Le biais additionnel est essentiel pour combler les pertes en énergie subies par le transfert des charges dans le système, soit le transfert des électrons excités de l'électrode de travail à la contre-électrode ainsi que le transfert des trous photo-générés à travers la zone de déplétion.⁵⁹

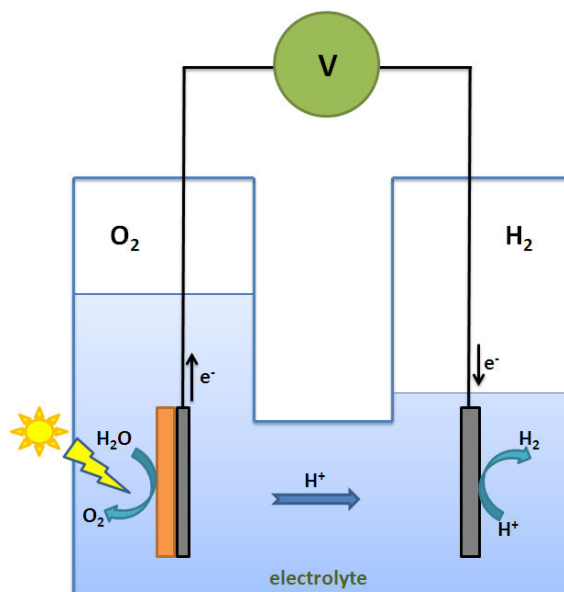


Figure 13. Configuration PEC des photocatalyseurs utilisés pour la photocatalyse de l'eau. Figure tirée de la référence Liao et al. (2012)⁴

Cette configuration présente de nombreux avantages dont permettre un faible taux de recombinaison des charges photo-générées parce qu'elle permet une séparation de celles-ci ainsi qu'une séparation adéquate du H₂ et du O₂ formés durant le photoclivage de l'eau. La séparation adéquate des excitons diminue la probabilité de leur recombinaison ce qui permet d'obtenir des meilleures efficacités photocatalytique et une plus grande quantité d'hydrogène pourrait être produite. Aussi, plus la surface active du photocatalyseur est grande plus qu'il y a de sites actifs pour les réactions de HER et OER.⁶⁰ Cependant, pour un même photocatalyseur, la configuration PEC présente une surface active plus faible que la configuration nanoparticulaire puisque seulement les atomes en surface de l'électrode peuvent agir comme sites actifs, tandis que la configuration nanoparticulaire permet à tous les NPs d'être libres en solution et d'agir comme sites actifs. De plus, le circuit électrique créé dans la cellule peut apporter une certaine résistance électrique qui n'est pas très significative.

1.4. Généralités sur le dioxyde de titane – TiO₂

Utilisé dans une variété de domaines tels que la cosmétique, la peinture, le verre, la catalyse chimique, etc. le dioxyde de titane (TiO₂) est de plus en plus recherché pour différentes

applications grâce à ses propriétés polyvalentes.⁶¹ Quelques exemples d'applications incluent les cellules solaires, la dépollution des eaux usées, la détection de gaz, la catalyse, etc.^{62,63} Sa stabilité chimique, sa toxicité faible, son abondance élevée, son coût faible ainsi qu'un positionnement des bandes adéquat (c.-à-d. $E_c > E_{H_2O/H_2}$ et $E_v < E_{O_2/H_2O}$) font de lui un semi-conducteur très prometteur pour le photoclivage de l'eau.³⁸

1.4.1. Formes cristallines

Le TiO_2 est un oxyde métallique qui se retrouve à l'état naturel sous différentes formes cristallines dont principalement l'anatase, le rutile et le brookite.⁶⁴ Parmi ces polymorphes, le rutile est le polymorphe le plus retrouvé dans la nature.⁶⁵ La [figure 14](#) montre les deux formes cristallines du TiO_2 les plus étudiées en photocatalyse soit l'anatase et le rutile qui ont toutes les deux une structure cristalline tétragonale. L'anatase possède une énergie de bande interdite de $\sim 3,2$ eV correspondant à une longueur d'onde de 384 nm tandis que le rutile a une énergie de bande interdite de $\sim 3,0$ eV correspondant à une longueur d'onde de 410nm.⁶⁶

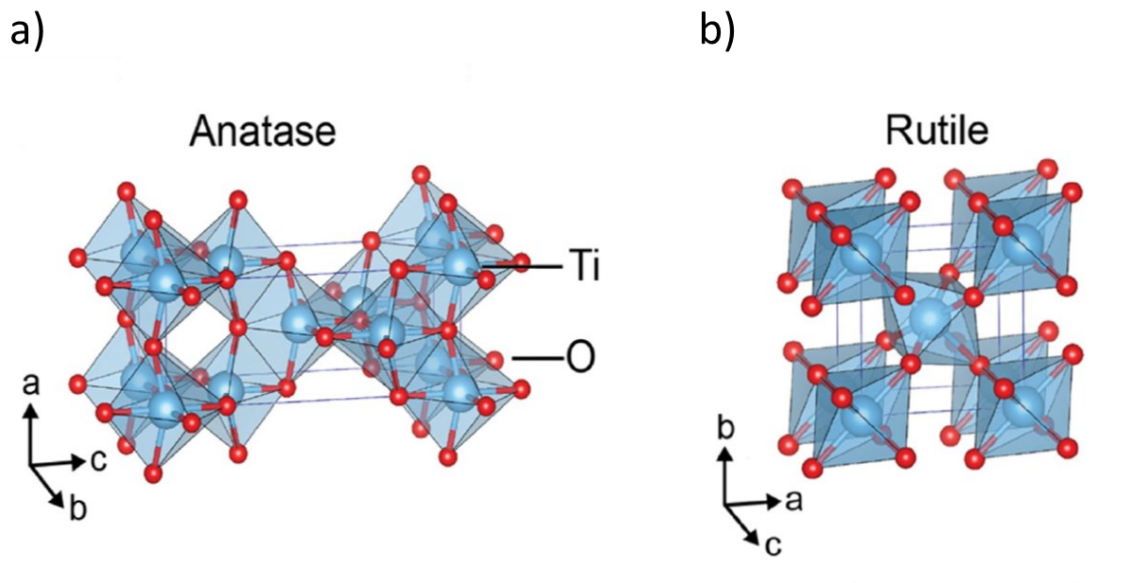


Figure 14. Les structures cristallines du TiO_2 soit a) anatase b) rutile. Figure tirée de la référence Haggerty et al. (2017)⁶⁷

Malgré l'énergie de bande interdite plus élevée de l'anatase, cette forme cristalline démontre une efficacité photocatalytique plus élevée que le rutile.⁶⁸ Cette différence d'efficacité est due au type de bande d'énergie interdite que ces formes cristallines possèdent. Il existe deux types de bandes d'énergie interdite : soit i) directe, soit ii) indirecte présentés à la [figure 15](#).

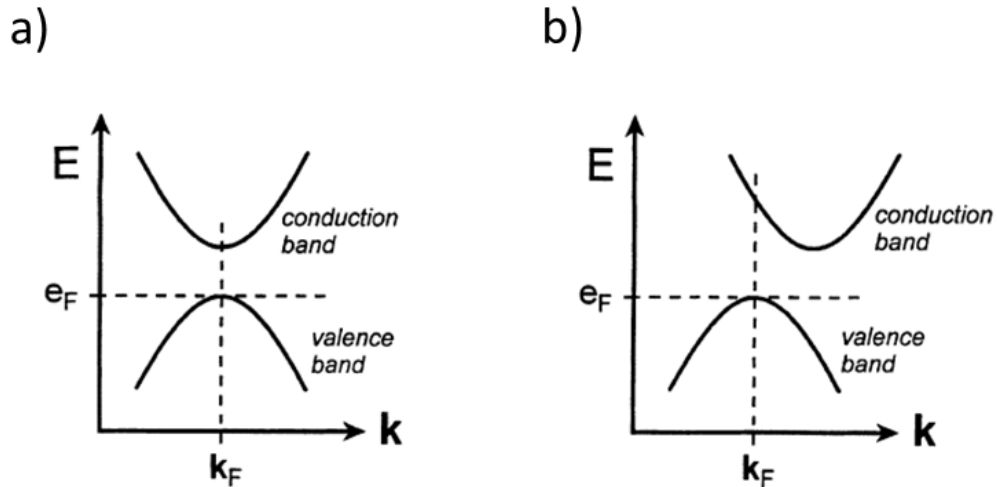


Figure 15. Représentations des types de bandes d'énergie interdites: a) bande d'énergie interdite directe b) bande d'énergie interdite indirecte. Figure tirée de Seo et al (1999)⁶⁹

Le niveau d'énergie maximale de la VB ainsi que le niveau d'énergie minimale de la CB sont caractérisés par un quasi-moment (*en anglais : crystal momentum*), qui est la quantité de mouvement (\vec{p}) associée au vecteur d'onde \vec{k} des électrons dans le réseau réciproque d'un réseau cristallin. La surface de Fermi représente les énergies d'électrons permises dans un matériau solide et possède un vecteur d'onde soit le k_F . Une bande d'énergie interdite est dite directe lorsque le maximum de la VB et le minimum de la CB sont directement alignés et ont donc la même k_F , telle que présentée à la [figure 16a](#). Tandis que lorsque le maximum de la VB et le minimum de la CB ne sont pas alignés et n'ont donc pas la même k_F , la bande d'énergie interdite est dite indirecte ([figure 16b](#)).

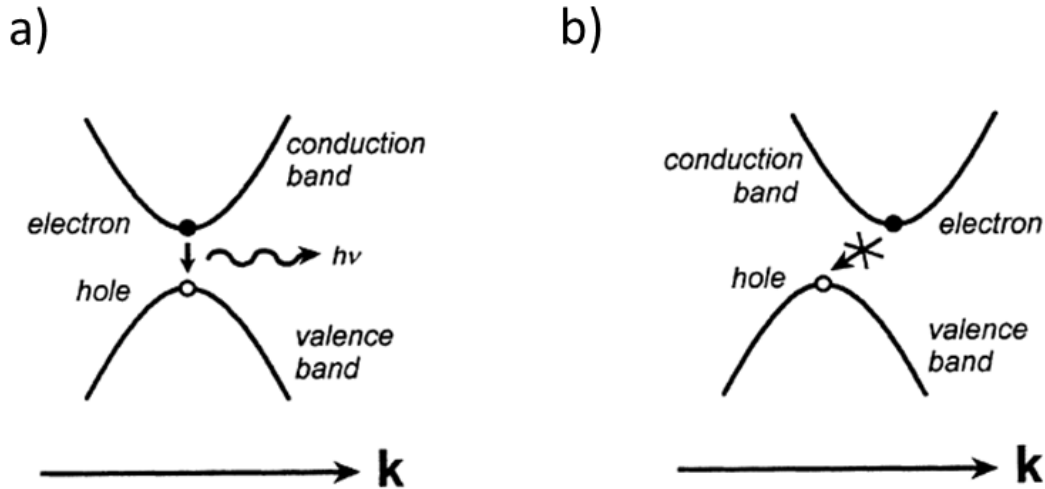


Figure 16. Représentation des recombinaisons possibles des charges pour a) une bande d'énergie interdite directe et b) une bande d'énergie interdite indirecte. Figure tirée de Seo et al (1999)⁶⁹

À la suite de l'illumination d'un semi-conducteur ayant une bande d'énergie interdite, un photon ayant l'énergie $\geq E_g$ est absorbé et un électron est promu de la VB à la CB d'où une paire d'électrons-trous est formée. Cette étape consiste de l'interaction uniquement d'un électron et d'un photon où la quantité de mouvement de l'électron est conservée ($\Delta k = 0$). Donc, la paire d'électrons-trous peut subir des recombinaisons radiatives sous forme d'émission d'un photon. Tandis que la promotion d'un électron de la VB à la CB d'un semi-conducteur ayant une bande d'énergie interdite indirecte nécessite une énergie plus élevée que E_g . Cependant, cette transition est possible à l'aide d'une certaine quantité de mouvement qui est obtenue du réseau cristallin sous forme de phonon (oscillation collective des atomes dans une matière condensée). Les phonons, comparativement aux photons ont des énergies basses, mais de grandes quantités de mouvement. Donc, cette étape consiste d'une interaction entre un électron, un photon et un phonon où la quantité de mouvement de l'électron n'est pas conservée ($\Delta k \neq 0$). Durant l'étape de la recombinaison, l'électron passe à travers des états intermédiaires et transfère sa quantité de mouvement au réseau cristallin. Ceci est qualifié de recombinaison non radiative qui se présente sous forme de chaleur. Une recombinaison radiative (c.-à-d. émission d'un photon) des charges sera subie par un semi-conducteur ayant une bande d'énergie interdite directe. Cependant, la recombinaison des charges d'un semi-conducteur ayant une bande d'énergie interdite indirecte

n'est pas permise. Ainsi, les matériaux ayant une bande d'énergie interdite directe ont une très grande probabilité de recombinaisons radiatives ce qui n'est pas le cas pour les bandes d'énergie interdite indirecte. Or, le type d'énergie de bande interdite est très important selon l'application nécessaire.

L'explication ci-haut permet de comprendre l'efficacité photocatalytique plus élevée de l'anatase comparativement au rutile. Les recombinaisons radiatives non permises de l'anatase permettent aux porteurs de charges d'avoir des temps de vie plus longs et en conséquence il y a une augmentation des réactions de surface ce qui confirme une hausse de l'efficacité photocatalytique. Le temps de vie des charges photo générées de l'anatase sont 10 fois plus lents (10ns) que ceux générés dans le rutile (1ns).⁷⁰ De plus, la surface active importante de l'anatase augmente davantage les sites actifs (c.-à-d. les défauts en surface) permettant une meilleure séparation des charges et de la sorte un rendement photocatalytique supérieur.

Il est possible d'effectuer une transformation irréversible de l'anatase au rutile en exposant l'anatase à des températures de ~ 600 °C dans l'air ambiant. La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de caractérisation typique pour les différentes formes cristallines du TiO_2 . Les pics caractéristiques de l'anatase et du rutile sont représentés dans le spectre de DRX illustré à la [figure 17](#). Le plan principal de l'anatase est le (101) tandis que pour le rutile c'est le (110).^{71,72}

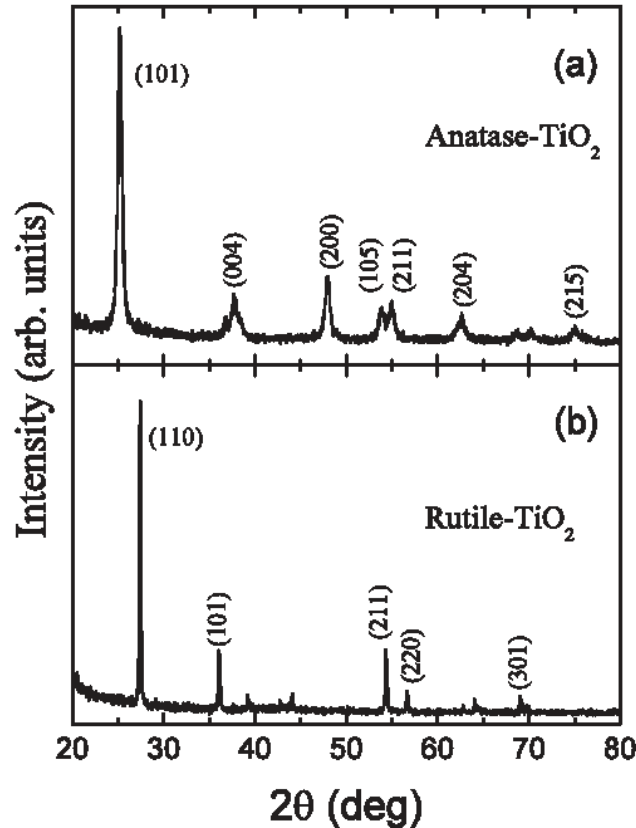


Figure 17. Spectre de DRX des structures cristallines du TiO₂ : a) l'anatase et b) le rutile. Figure tirée de Suryanarayanan et al. (2005) ⁷²

1.4.2. Limitations du dioxyde de titane

En raison de sa grande bande d'énergie interdite ($>3,2$ eV), l'utilisation du TiO₂ pour la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique est limitée puisque ce semi-conducteur n'est actif que dans la région des UV, représentant seulement 4% du rayonnement solaire. Le rayonnement solaire est principalement composé d'une région visible et d'une région infrarouge qui représente $>96\%$ du spectre tel qu'illustré à [figure 10](#) à la [section 1.2.2.](#) Aussi, le TiO₂ possède un taux de recombinaison élevé des paires électrons-trous, limitant ainsi le processus photocatalytique global. Malgré la démonstration, par Fujishima et Honda, de l'utilisation du TiO₂ comme photocatalyseur pour le photoclivage de l'eau, ce dernier n'est pas efficace. Or, le développement de nouveaux photocatalyseurs à base de TiO₂ pour son activation dans la région du visible et infrarouge est indispensable grâce à ses nombreuses propriétés très avantageuses.

1.5. Modifications chimiques et électroniques des photocatalyseurs

Des modifications chimiques et électroniques ont été mises au point pour augmenter l'efficacité des photocatalyseurs ayant des propriétés prometteuses. Il existe plusieurs méthodes dont la formation d'hétérojonction SC/SC, SC/métal ou l'ajout d'agents sacrificiels. Ce sont des méthodes qui ont permis à l'avancement du domaine du photoclivage de l'eau bien que le développement du photocatalyseur ayant une efficacité assez élevée pour la production d'hydrogène de façon industrielle n'a toujours pas été réalisé.

1.5.1. Jonctions entre semi-conducteurs

Une jonction peut être développée lorsque deux semi-conducteurs, ayant des énergies de bande interdites ainsi que des niveaux d'énergie qui se chevauchent, rentre en contact. Des exemples de jonctions entre semi-conducteurs inclues les jonctions p-n, les jonctions n-n et les jonctions p-p. L'excitation d'un des semi-conducteurs conduit à la génération des paires chargées qui peuvent se déplacer à travers l'interface pour se rendre au deuxième semi-conducteur. À l'interface de ce contact se crée ainsi une barrière énergétique.

Un exemple classique de photocatalyseur commercial ayant une jonction de type n-n qui est très utilisé dans le monde de la photocatalyse hétérogène est le TiO₂ Degussa P25. Le P25 est le mélange de deux formes cristallines du TiO₂, ainsi composé de 80% d'anatase et 20% de rutile. À ce jour, c'est le seul photocatalyseur uniquement à base de TiO₂ ayant la plus haute efficacité photocatalytique pour l'application du photoclivage de l'eau.

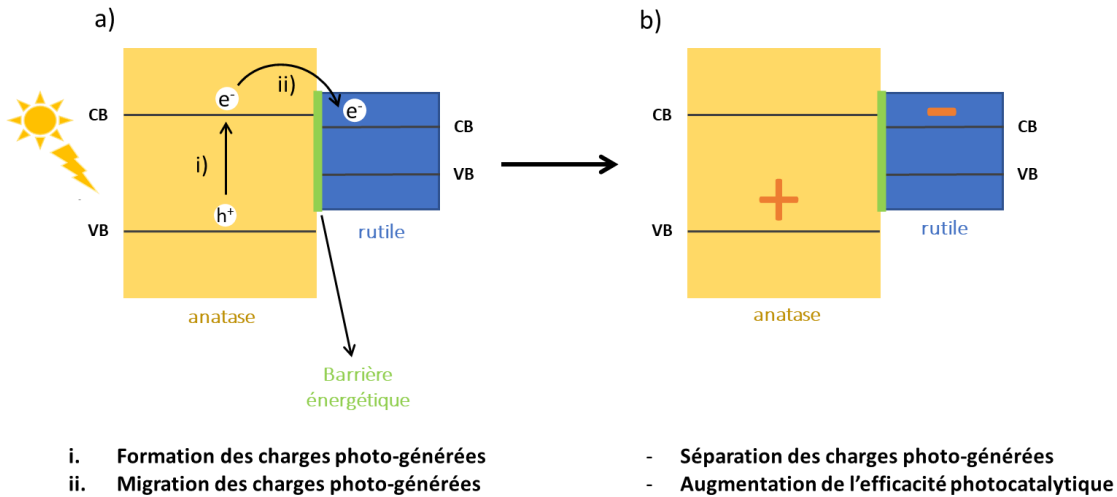


Figure 18. a) Schéma illustrant la formation d'une hétérojonction entre deux différents semiconducteurs. i) l'étape de la formation des charges photo-générées après absorption lumineuse et ii) la migration électronique des charges à travers la barrière de Schottky. b) Schéma illustrant l'accumulation des charges au sein des deux semiconducteurs. Figure adaptée de Albero et al. 2016⁷³

Le P25 est un exemple d'une jonction n-n, illustrée à la [figure 18](#), puisqu'il est formé à partir de deux formes cristallines du TiO₂, l'anatase et le rutile, deux semi-conducteurs de type n. Une représentation schématique des deux premières étapes du mécanisme de la photocatalyse hétérogène est observée à la figure 18a). L'étape i est représentée par la formation d'un exciton photo-généré à la suite d'une absorption lumineuse des électrons de la VB de l'anatase. L'électron excité est ensuite promu à la CB de l'anatase. L'étape ii est représentée par la migration de cet électron vers la CB du rutile, qui possède un niveau d'énergie inférieur à celui de l'anatase. Une hétérojonction SC/SC permet donc une meilleure séparation des charges photo-générées et diminue drastiquement la probabilité que la paire électron-trou se recombine. Ainsi, il est possible d'observer une augmentation de l'efficacité photocatalytique, ce qui rend le P25 un photocatalyseur d'intérêt pour le processus du photoclivage de l'eau.

1.5.2. Jonctions semi-conducteur/métal

Lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact avec une nanoparticule métallique, souvent nommée cocatalyseur, (tel qu'illustré à la [figure 19](#)), une jonction à l'interface est créée. Cette catégorie de jonction, nommée barrière de Schottky, est hautement recherchée pour de nombreuses raisons dont l'augmentation de l'activité des semi-conducteurs et la diminution des recombinaisons des paires électrons-trous. La barrière de Schottky, désigné par ϕ_B , est quantifiée par la différence des énergies de la CB du semi-conducteur et celle du métal.

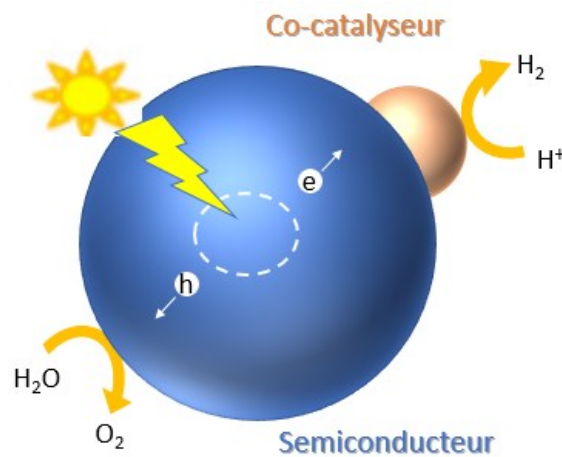


Figure 19. Schéma d'un semi-conducteur avec l'ajout d'un cocatalyseur métallique. Figure adaptée de Chen et al. (2011)⁷⁴

Les cocatalyseurs les plus recherchés sont de natures métalliques et les plus souvent utilisés sont les métaux nobles tels que l'or^{75,76}, le platine^{77,78} ou l'argent.^{79,80} L'ajout d'un cocatalyseur, de nature métallique, sous forme de nanoparticules, est une méthode souvent utilisée pour la création d'un site actif et ainsi diminue l'énergie d'activation nécessaire pour la formation de l'hydrogène. La création d'un site actif permet la migration des électrons excités, dans la bande de CB du SC à se rendre vers la CB des nanoparticules métalliques, où ils sont piégés. De la sorte, il y a une diminution du taux de recombinaison des charges photo-générées.

Un schéma illustrant les bandes électroniques d'un semi-conducteur et d'un co-catalyseur avant contact ([figure 20a](#)) et après contact ([figure 20b](#)). Avant le contact, il est possible d'observer le positionnement des bandes électroniques du semi-conducteur et le métal. Généralement, le niveau de Fermi des métaux est plus bas que celui des semi-conducteurs. Une fois qu'ils rentrent en contact, une barrière énergétique, soit la barrière de Schottky, se crée à l'interface de cette jonction. Puisque les métaux nobles ont généralement des fonctions de travail élevées, ceci indique que leur niveau de Fermi est en dessous de la bande de conduction du semi-conducteur ce qui entraîne donc une migration des électrons du semi-conducteur au métal, avec accumulation de charges positives dans le semi-conducteur et négatives sur le métal (représenté par une courbure des bandes vers le haut) créant ainsi un champ électrique interne ([figure 20b](#)). Une fois le photocatalyseur irradié, le champ électrique interne diminue le taux de recombinaison des charges photo-générées et en conséquence augmente son efficacité photocatalytique.

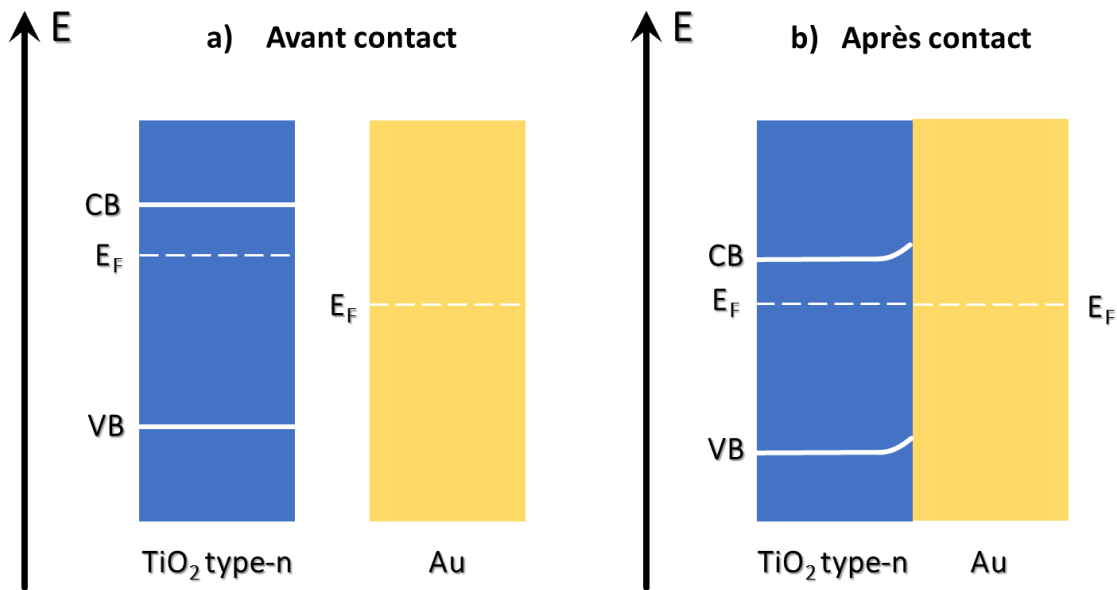


Figure 20. Schéma illustratif des bandes électroniques de l'hétérojonction d'un semi-conducteur (par exemple : TiO₂ de type n) et métal (par exemple : Au): a) avant contact et b) après contact. Figure adaptée de la référence Wang et al. (2016)⁸¹

L'Au, le Pt et l'Ag sont des métaux qui sont particulièrement d'intérêt pour le rôle de co-catalyseur parce qu'ils possèdent des propriétés très intéressantes (tel qu'indiqué dans le [tableau 1](#)) ainsi que des énergies de CB plus basses que les semi-conducteurs, de la sorte

permettant le piégeage des électrons excités. Ces métaux ne possèdent pas la même énergie de Fermi lorsqu'ils sont en contact avec le TiO₂. Cependant, ils agissent comme des pièges à électrons permettant ainsi une meilleure séparation des charges photo-générées.⁸²

Tableau 1. Les propriétés des métaux nobles fréquemment sélectionnés comme co-catalyseur pour le photoclivage de l'eau

Métaux nobles	Propriétés
Or – Au ⁷⁶	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilité chimique • Pic d'absorption dans la région du visible
Platine – Pt ⁸³	<ul style="list-style-type: none"> • Assiste à la formation de H₂ et sa désorption du SC • Transfert rapide d'électrons entre le SC et le Pt
Argent – Ag ⁸⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Pic d'absorption dans la région du visible et proche infra-rouge

De plus, les nanoparticules d'Au et d'Ag présentent des propriétés plasmoniques dans la région du visible et le proche infrarouge permettant en conséquence une activation du photocatalyseur dans cette région tandis que l'effet de la résonance plasmonique de surface (LSPR) des nanoparticules de Pt et de Pd se retrouvent dans la région de l'UV.⁸⁵ Le phénomène des propriétés plasmoniques sera expliqué en détail à la [section 1.5.4](#). Ce décalage de l'activation vers le rouge est essentiel pour permettre aux photocatalyseurs de profiter pleinement de l'énergie solaire et en conséquence permet d'obtenir une haute conversion d'énergie solaire en énergie chimique.

1.5.3. Agents sacrificiels

Malgré l'ajout de cocatalyseurs permettant la diminution du taux de recombinaison des charges photo-générées en piégeant les électrons, la recombinaison est toujours présente et en conséquence continue à affecter l'efficacité des photocatalyseurs. Alors, plusieurs recherches ont été effectuées pour résoudre cette difficulté. Il a été découvert que l'ajout d'agents sacrificiels à la solution est une solution viable puisque ces derniers agissent comme des pièges à trous.

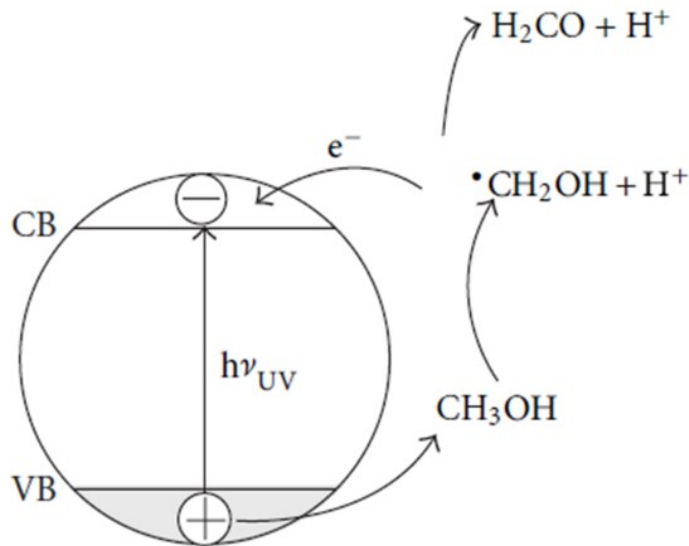
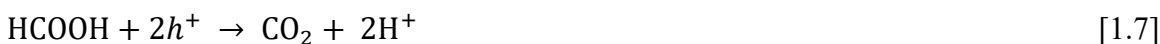
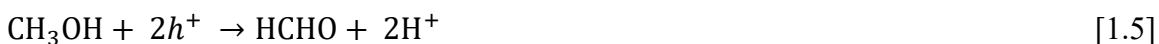


Figure 21. Ajout d'un agent sacrificiel. Figure tirée de la référence Beranek et al (2011)⁴³

L'ajout d'agents sacrificiels permet d'extraire rapidement les trous du semi-conducteur, et donc de diminuer leurs accumulations dans le semi-conducteur et des recombinaisons qui en résultent. Quelques exemples d'agents sacrificiels utilisés dans la littérature incluent le méthanol, l'éthanol, l'acide lactique, l'EDTA, etc.^{86,87} Le méthanol est parmi les agents sacrificiels les plus utilisés dans la littérature. La [figure 21](#) illustre le mécanisme qui se produit en solution après l'ajout du MeOH comme agent sacrificiel où les forces des liens C-H (413kJ/mol) sont plus faibles que les forces des liens O-H (463kJ/mol). L'oxydation du méthanol par le trou est présentée étape par étape ci-dessous et les équations 1.5 à 1.7 suivantes peuvent avoir lieu.⁸⁸



Les équations 1.6 et 1.7 sont peu probables puisqu'il y a une grande quantité d'eau dans le milieu. Parallèlement, les ions hydroniums réagissent avec les électrons excités pour la production d'hydrogène (équation 1.8).



Alors, la réaction complète de l'oxydation du méthanol dans l'eau est représentée par l'équation 1.9.



Expérimentalement, seulement 10% de la solution utilisée pour le photoclivage de l'eau est composée d'un agent sacrificiel (c.-à-d. pour une solution de 100 mL : 10 mL de MeOH est ajouté à 90 mL d'eau).

1.5.4. Le plasmon localisé – Effet LSPR

L'interaction entre la lumière et la matière est étudiée dans le domaine de la photonique à l'échelle macroscopique. D'autre part, cette même interaction à l'échelle nanométrique peut produire un comportement très différent et est couverte dans le domaine de la nanophotonique. La plasmonique, une majeure branche de la nanophotonique, est l'étude de l'interaction des ondes lumineuses avec l'interface d'un métal et d'un matériau diélectrique a permis à la mise au point d'une variété d'applications telles que la diffusion raman exaltée de surface (DRES) et les biocapteurs.⁸⁹

De plus en plus, l'utilisation de la plasmonique pour des applications dans le domaine de la photocatalyse fait le sujet de nombreuses recherches comme étant une solution prometteuse pour la mise au point de photocatalyseurs ayant une activité dans la région visible du spectre solaire et ainsi augmentant l'efficacité photocatalytique.⁹⁰ La résonance plasmonique de surface (*SPR – Surface Plasmon Resonance*) permet l'augmentation de l'efficacité photocatalytique par plusieurs façons incluant⁹¹ :

- Le transfert de l'énergie plasmonique du métal au semi-conducteur via l'excitation d'une paire électron-trou.
- L'augmentation de la diffusion de la lumière.
- Le décalage de l'absorption de la lumière vers les hautes longueurs d'onde (région du visible et proche infrarouge).

Les mécanismes possibles pour le transfert de l'énergie plasmonique du métal au semi-conducteur via l'excitation d'une paire électron-trou incluent le transfert direct d'électrons

(DET), le champ électromagnétique (LEMF) ainsi que le transfert d'énergie résonante (RET). Les détails de ces mécanismes se retrouvent à la [section 1.5.5](#). L'augmentation de la diffusion de la lumière à l'aide de nanoparticules métalliques amplifie le champ magnétique local et permet une meilleure séparation de l'exciton ce qui résulte une amélioration de l'efficacité photocatalytique. La résonance plasmonique de surface est l'interaction de nanoparticules de métaux nobles avec la lumière solaire qui produit une oscillation collective des charges libres à la surface (c.-à-d. les électrons situés dans la bande de conduction). Cette oscillation, connue sous le nom de l'effet de résonance plasmonique de surface localisée (*en anglais localized surface plasmon resonance – LSPR*), cause l'apparition de champs électriques intenses en surface présentant une augmentation de l'absorption des photons lumineux à la surface métallique ([figure 22](#)). Cependant, l'effet de LSPR a seulement lieu lorsque la fréquence des photons incidents est de la même fréquence que les électrons libres.

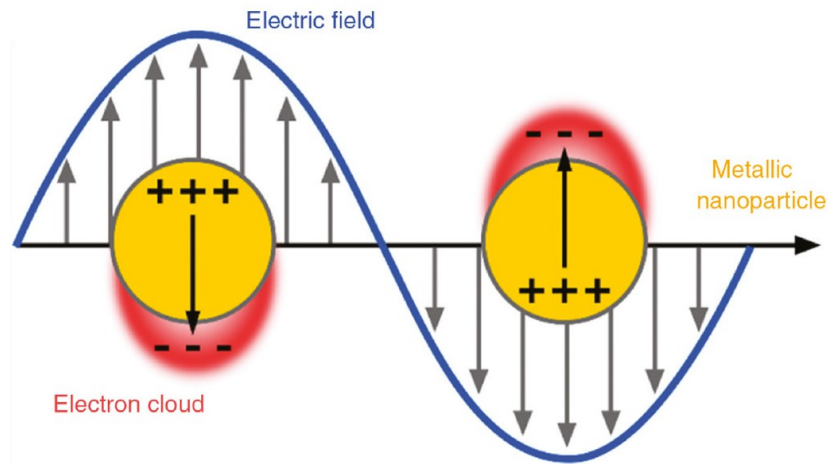


Figure 22. Effet de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR). Figure tirée de la référence Scarabelli (2018)⁹²

Cette propriété intrinsèque des métaux nobles tels que l'au, l'Ag et le Cu est affectée par la taille et la forme des nanoparticules métalliques ainsi que leur distribution, leur concentration et les propriétés optiques de l'environnement (c.-à-d. l'indice de réfraction du milieu).⁹³ Les nanoparticules plasmoniques peuvent être utilisées dans plusieurs applications

telles que la détection biologique, la photocatalyse hétérogène, la photodépollution, etc. pour leur effet LSPR. L'or est souvent le choix de nanoparticules métalliques pour les applications de photocatalyse hétérogène, bien que parmi les métaux nobles, l'argent démontre les bandes d'absorption plus fortes. Cependant, la faible stabilité chimique et l'oxydation facile des nanoparticules d'argent en font un choix médiocre. D'autre part, le coût élevé de l'or rend son utilisation quasiment irréalisable au niveau industriel et le cuivre peu cher est susceptible à l'oxydation rendant sa manipulation difficile.

Les nanoparticules plasmoniques agissent comme des antennes pour concentrer la lumière et ainsi augmenter son absorption. Ceci permet l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs plasmoniques tout en diminuant le taux de recombinaison des charges photo-générées par les trois principaux mécanismes suivants.

1.5.5. Les principaux mécanismes de LSPR

La jonction SC/métal plasmonique permet une augmentation de l'efficacité photocatalytique par le moyen de différents mécanismes incluant les principaux :

- Le transfert d'électrons direct – DET
- Le champ électromagnétique local – LEMF
- Le transfert d'énergie résonante – RET

La jonction SC/métal permet l'activation du photocatalyseur initialement limitée à la région des UV (c.-à-d. TiO_2) de s'étendre à la longueur d'onde de la résonance plasmonique de surface, qui se retrouve dans la région du visible, pour la majorité des cocatalyseurs métallique ou les métaux de transition. Cette extension est possible lorsque l'illumination des NPs métalliques avec les photons ayant la fréquence plasmonique du métal excitent ses électrons libres en surface et forment ainsi des plasmons de surface. L'extinction des plasmons de surface se fait de deux manières: soit par des processus radiatifs ou soit par des processus non radiatifs (*en anglais : non-radiative Landau damping*) tels la chaleur et la luminescence.

L'émission non radiative de Landau permet la génération d'électrons très énergétiques, aussi connus comme des électrons chauds. Ils sont nommés « chauds » lorsque leur énergie est plus grande que la barrière de Schottky. Une fois les électrons chauds formés, la majorité subit une relaxation interne très rapide (en fs) mais certains (c.-à-d. seulement ceux ayant une énergie égale ou supérieure à la barrière de Schottky) sont injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur.

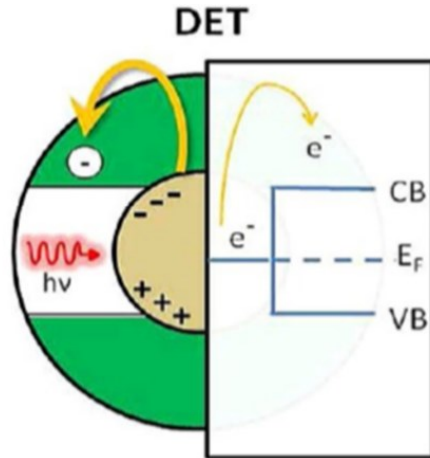


Figure 23. Le mécanisme de transfert direct d'électron. Figure tirée de la référence Ye et al. (2017)⁹⁴

Ce transfert permet l'augmentation de l'efficacité photocatalytique en diminuant le taux de recombinaison des paires électrons-trous qui a été démontré à plusieurs reprises.^{95,96} Un exemple classique de structure qui subit ce mécanisme est la structure hybride de nanoparticules Au/TiO₂. Ce mécanisme porte donc le nom de transfert direct des électrons (Direct Electron Transfer en anglais), aussi connu sous le nom d'injection d'électrons chauds observé à la [figure 23](#). À gauche de la figure se trouve un schéma du semi-conducteur et du co-catalyseur et à droite se trouvent les bandes électroniques du semi-conducteur. À partir de cette figure, il est possible de visualiser les électrons chauds du cocatalyseur ayant des énergies plus grandes que la barrière de Schottky injectés directement dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cependant, ce mécanisme est limité par l'alignement des bandes électroniques du métal et du semi-conducteur.

En parallèle au mécanisme de DET, un mécanisme secondaire nommé le champ électromagnétique local (Local ElectroMagnetic Field enhancement) a lieu ([figure 24](#)). Les charges libres des métaux nobles produisent un champ électrique local (représenté par les lignes rouges sur la figure 24) sous illumination. Ce champ électrique local peut modifier le champ existant dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur et permet une meilleure séparation des paires d'électrons et trous ainsi rendant la photocatalyse plus efficace. Néanmoins, le mécanisme précis est peu clair.

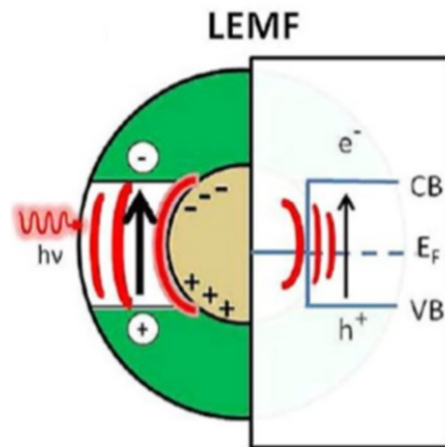


Figure 24. Le mécanisme du champ électromagnétique local. Figure tirée de la référence Ye et al. (2017)⁹⁴

Ce phénomène permet la promotion de la séparation des paires électrons-trous et par conséquent augmente l'efficacité photocatalytique du photocatalyseur. Cependant, ce phénomène a seulement lieu si les photons incidents ont des énergies plus grandes que l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs.

Le mécanisme de transfert d'énergie résonante (RET) est un mécanisme qui permet la génération d'une paire électrons-trous de manière directe par moyen de la relaxation des dipôles des plasmons de surfaces. Ce mécanisme a seulement lieu s'il y a un chevauchement du spectre d'absorption du semi-conducteur avec la bande plasmonique du métal.⁹⁴ Alors, dans le cadre de notre projet, ce mécanisme n'a pas lieu puisque l'absorption du TiO₂ se retrouve dans la région des UV tandis que la bande plasmonique des nanoparticules du TiN se retrouve dans la région du visible (~550-800nm).

1.6. Objectifs, hypothèse et stratégie employée

Les objectifs de ce projet de maîtrise portent sur la mise au point d'un photocatalyseur plasmonique ayant une structure hybride composée de nanoparticules de TiN décorées de façon homogène sur la surface de nanoceintures (*en anglais : nanobelts – NBs*) de TiO₂ illustré à la [figure 25](#). Les raisons pour le choix de ce photocatalyseurs sont toutes expliquées dans les sections suivantes :



Figure 25. Structure du photocatalyseur plasmonique à base de nanoceintures de TiO₂ sur lequel est adsorbé des NPs de TiN décoré de façon homogène.

Une caractérisation physique ainsi qu'une caractérisation de la performance sont nécessaires pour confirmer l'obtention du photocatalyseur voulu ainsi que l'analyse de son efficacité photocatalytique. La caractérisation physique inclut des analyses de diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique de balayage, la microscopie électronique en transmission (TEM), la microscopie à force atomique (AFM), etc. D'autre part, la caractérisation de la performance des photocatalyseurs inclut la production de H₂, la photodégradation de polluants organiques, ainsi que des tests électrochimiques tels la voltampérométrie cyclique (CV), la mesure du photocourant (CLA), la spectroscopie électrochimique d'impédance, des analyses de Mott-Schottky (MS), etc.

1.6.1. Morphologie du TiO₂

Pour atteindre les objectifs de ce projet, il est important de comprendre le choix du TiO₂ comme semi-conducteur pour la mise au point d'un photocatalyseur plasmonique repose sur les différentes caractéristiques présentées à la [section 1.5.4.](#), soit :

- Son positionnement approprié des bandes énergétiques vis-à-vis les réactions rédox de l'eau
- Son coût faible

- Son abondance élevée
- Sa toxicité faible
- Sa stabilité chimique

Différentes morphologies du TiO₂ comme photocatalyseur utile pour le photoclivage de l'eau ont été grandement étudiées et examinées. Quelques exemples des différentes morphologies qui ont été développées dans la littérature incluent les nanofils⁹⁷, les nanotubes⁹⁸, les nanocéintures, les nanofeuilles (nanosheets)⁹⁹, les nanoparticules¹⁰⁰, et structure d'une fleur (flower-like)¹⁰¹ qui sont représentés à la [figure 26](#).

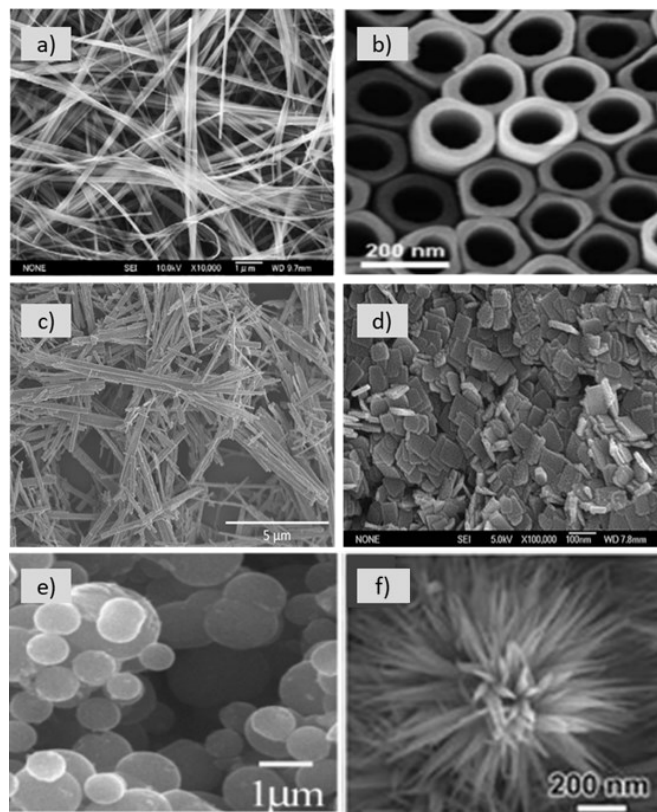


Figure 26. Des exemples de différentes morphologies de TiO₂ synthétisés incluant: a) les nanofils⁹⁷ b) les nanotubes⁹⁸ c) les nanocéintures d) les nanofeuilles⁹⁹ e) les nanoparticules¹⁰⁰ f) les nanofleurs. Les figures sont tirées des références indiquées.

Les différentes morphologies du TiO₂ peuvent donner lieu à des propriétés physiques et chimiques distinctes. Ces propriétés incluent la surface, l'épaisseur, la présence ou l'absence de défauts en surface, etc. qui peuvent altérer leurs fonctionnalités. Alors, le choix

de la morphologie du TiO_2 est très important selon l'application souhaitée. Le TiO_2 peut être altéré chimiquement pour obtenir de nombreuses morphologies dont quelques-unes sont illustrées à la [figure 26](#). Différentes méthodes chimiques telles que la voie hydrothermale, solvothermale, etc. permet l'obtention de quelques-unes des morphologies présentées.¹⁰²

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, les nanoceintures de TiO_2 ont été choisies parmi les différentes morphologies probables pour de nombreuses raisons. Premièrement, les nanoceintures de TiO_2 sont très longues (quelques μm à mm) et très minces (approx. 20-50nm).¹⁰² L'obtention de nanoceintures très minces permet aux électrons excités de se rendre rapidement à la surface et effectuer la réduction de l'eau. Ainsi, il y a une diminution du taux de recombinaisons des paires électrons-trous. Deuxièmement, cette morphologie est obtenue à partir du Degussa P25 comme réactif de départ par voie hydrothermale et le produit final obtenu est des nanoceintures de TiO_2 en phase anatase uniquement.¹⁰³ L'anatase est la phase cristalline favorisée puisqu'elle présente très peu de défauts au sein du matériau ainsi qu'à sa surface. Puisque les défauts agissent comme des sites de recombinaisons, une diminution de ces défauts signifie une baisse du taux de recombinaisons et permet une augmentation de l'efficacité photocatalytique. De plus, un manque de défauts permet aux électrons excités une meilleure probabilité de se rendre à la surface. Troisièmement, l'anatase est la phase cristalline du TiO_2 ayant la plus haute efficacité photocatalytique permettant donc au photocatalyseur d'avoir une efficacité plus élevée. Malgré les nombreuses recherches qui prouvent l'efficacité élevée du P25 (sous forme de nanoparticules sphériques), la morphologie de nanoceintures est le meilleur choix parce que les NPs P25 sphériques ne sont pas cristallines ce qui augmente la présence de défauts et ainsi le taux de recombinaison.

1.6.2. Le nitrure de titane et ses propriétés

L'utilisation de métaux nobles tels que l'or, le platine ou l'argent comme co-catalyseur métallique est un choix incontournable pour la diminution du taux de recombinaison des charges photo-générées ainsi que pour leur effet plasmonique tel que mentionné ci-haut.

Cependant, leur coût élevé ainsi que leur disponibilité réduite incitent les chercheurs à trouver des alternatives à l'utilisation de métaux nobles. Récemment, l'utilisation de cocatalyseurs céramiques à base de nitrures ayant des effets plasmoniques qui permettent l'obtention d'une efficacité photocatalytique similaire ou supérieure aux photocatalyseurs utilisés aujourd'hui, a fait le sujet de plusieurs recherches.¹⁰⁴ Parmi ces cocatalyseurs, le nitrure de titane est un choix de plus en plus populaire puisqu'ils ont une combinaison de propriétés uniques.

Le TiN est une céramique très dure ayant un point d'ébullition élevée, une résistance à la corrosion élevée ainsi qu'une haute conductivité thermique et électrique.¹⁰⁵ Les excellentes propriétés physiques et chimiques du TiN permet de l'utiliser pour différentes applications telles que la catalyse, les revêtements, la détection, les dispositifs optoélectroniques, les implantations biomédicales.¹⁰⁶ Le nitrure de titane(TiN_x) existe dans une large gamme de concentrations où $0,5 < x < 1.1$. Cet écart de stoechiométrie donne lieu à des propriétés optiques très différentes dues à la présence de lacune dans le réseau cristallin du TiN et d'impuretés.¹⁰⁷

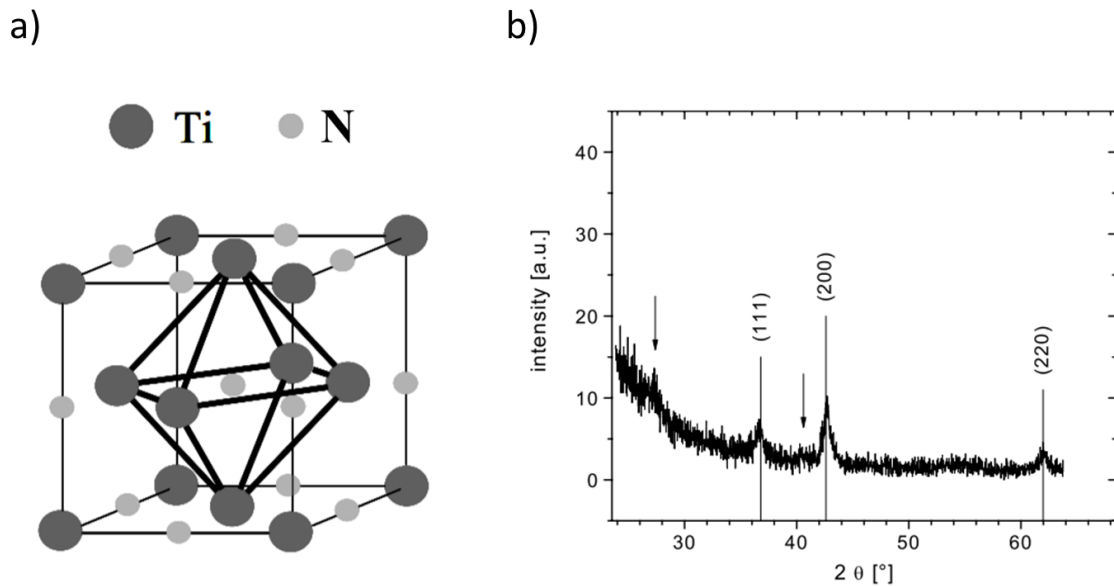


Figure 27. a) Structure cristalline du nitrure de titane (TiN_x) de type NaCl. Figure adaptée de la référence Montes de Oca-Valero (2002)¹⁰⁸ et b) Spectre DRX du nitrure de titane. Figure tirée de la référence Reinholdt et al. (2004).¹⁰⁹

Tel que présenté à la figure 27a, le TiN possède une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) du type NaCl et son groupe spatial est le $Fm\bar{3}m$ (225). Les atomes d'azote se retrouvent dans les interstices octaédriques de la maille tandis que les atomes de titane forment un réseau à faces centrées. Les plans cristallins du nitrure de titane sont le (111), (200) et le (220) tel qu'indiqué sur son spectre de DRX à la [figure 27b](#). Plusieurs méthodes de préparation du TiN existent telles que la nitruration à l'aide de l'ammoniac, par pulvérisation cathodique, par évaporation réactive activée, etc.^{105,110} Certains précurseurs utilisés pour la préparation du TiN incluent le P25 et le $TiCl_4$.

Alors, grâce à ses propriétés intéressantes comprenant son effet plasmonique, sa dureté, son coût peu élevé, ainsi que sa stabilité chimique et thermique, le TiN est un cocatalyseur de choix pour le photoclivage de l'eau.¹⁰⁶ La [figure 28](#) permet d'observer les spectres d'absorption représentant l'effet de résonance plasmonique en surface (LSPR) de l'or, du carbone et du TiN.

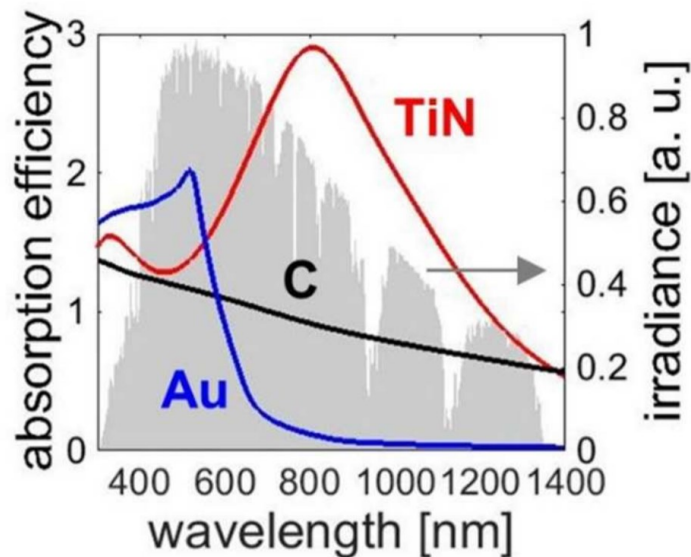


Figure 28. Les spectres d'absorption indiquant l'effet LSPR du nitrure de titane (TiN – courbe rouge), du carbone (C – courbe noire) et de l'or (Au – courbe bleue). La courbe grise représente l'irradiation solaire. Figure tirée de la référence Ishii et al. (2016)¹⁰⁴

Pour obtenir une bonne comparaison de la propriété LSPR du TiN par rapport à d'autres co-catalyseurs, l'or a été choisi puisque c'est un métal plasmonique conventionnel tandis

que le carbone est un élément absorbant typique. L'or présente une propriété LSPR qui se manifeste sous forme d'un pic étroit se maximisant vers 550 nm mais n'absorbe pas dans la région de l'infra-rouge, tandis que l'effet LSPR du carbone est représenté par une large courbe absorbante sans présence de pic étroit. En comparaison à l'or et le carbone, l'effet plasmonique du TiN se manifeste sous forme d'un pic large qui s'étend de 550 à 800 nm avec un pic étroit vers 700 nm. L'utilisation de nanoparticules d'Or comme cocatalyseur permet donc l'absorption des photons ayant des longueurs d'onde entre 450 nm à 750 nm¹⁰⁴, soit dans la région du visible du spectre solaire tel que prouvé dans plusieurs études.¹¹¹⁻¹¹⁴ Cependant, l'utilisation de nanoparticules de TiN permettrait de profiter pleinement du spectre solaire, c'est-à-dire la région du visible ainsi que la région de l'infra-rouge du spectre solaire tel que présenté par la courbe grise sur la [figure 28](#). Alors, la synthèse d'un photocatalyseur ayant une forme hybride similaire à SC/métal, à base de TiO₂ et de nanoparticules de TiN devrait permettre l'absorption de photons dans le visible et ainsi une augmentation de l'efficacité photocatalytique devrait être observée. Puisque l'effet LSPR des nanoparticules de TiN se manifeste avec un pic large s'étendant de 550 à 800nm, le photocatalyseur TiO₂ NBs/TiN NPs devrait présenter une efficacité photocatalytique supérieure à celle obtenue avec TiO₂/Au NPs ainsi qu'un photocatalyseur plus économique.

Cette structure hybride a été développée en 2017 par le groupe de Naldoni¹¹⁵, et il a été démontré que les nanoparticules de TiN, ayant des propriétés similaires aux métaux nobles, et de TiO₂ forment une hétérojonction similaire à celle d'un SC/métal puisque le niveau de Fermi du TiN est aligné avec la bande de valence de TiO₂. Dans de telles conditions, des électrons chauds (c.-à-d. des électrons ayant des énergies plus élevées que la barrière de Schottky) provenant d'une excitation plasmonique et des électrons froids (c.-à-d. des électrons ayant des énergies plus basses que la barrière de Schottky) issus d'un transfert interbandes (c.-à-d. *interband crossing* en anglais) pouvant être injectés dans la CB du TiO₂. Cependant, ces résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un biais appliqué de 1,23V sur la photoanode. L'application de ce biais diminue considérablement la barrière de Schottky entre les nanoparticules de TiN et du TiO₂ ce qui facilite l'injection des élec-

trons chauds. L'application d'un tel biais conduit à un fonctionnement thermodynamiquement neutre (coût de 1,23 V par molécule de H₂ produite). Par conséquent, la question reste à savoir si l'effet de LSPR des nanoparticules de TiN peut être utilisé pour la mise au point de photocatalyseurs plasmoniques sans l'application d'un tel biais (1.23V) nécessaire pour le photoclivage de l'eau.

La stratégie employée pour résoudre la problématique du photoclivage de l'eau dans la région du visible consiste à l'utilisation des nitrures de métaux de transition tels que les nanoparticules de TiN comme cocatalyseur au TiO₂ en créant une hétérojonction SC/métal. Pour atteindre les objectifs de ce projet ([section 1.6.](#)), la stratégie employée a été divisée en deux parties. La première partie consiste de la synthèse du photocatalyseur TiO₂ NBs/TiN NPs. Alors, en utilisant la méthode hydrothermale (expliquée en détail à la section 1.6.4.), les nanoceintures de TiO₂ ayant une phase cristalline d'anatase pure ont été synthétisées. Ensuite, l'adsorption des NPs de TiN sur la surface des NBs de façon homogène a été réalisée. La deuxième partie de la stratégie employée est la caractérisation physique du photocatalyseur ainsi que la mesure de sa performance (des concepts qui sont expliqués en détail à la section 1.6.6) avant et après le photoclivage de l'eau. Une caractérisation post-mortem du photocatalyseur TiO₂/TiN, a indiquée l'oxydation des NPs de TiN en oxynitride de titane ayant une structure cristalline de Ti₃O₅ en phase de Magnéli qui sont dus aux conditions expérimentales du photoclivage l'eau. Les résultats détaillés de cette étude sont présentés et expliqués au chapitre 2.

1.6.3. Les sous-oxydes de titane et leurs propriétés

Il existe une grande gamme d'oxydes de titane dont une série de sous-oxydes intéressante pour ce projet appelé les phases de Magnéli qui est défini de type Ti_nO_{2n-1} où $4 \leq n \leq 10$.¹¹⁶ Des exemples de ces phases incluent le Ti₂O₃, le Ti₃O₅ et le Ti₄O₇. Les composés Ti_nO_{2n-1} sont constitués de deux ions Ti³⁺ ayant la configuration électronique 3d¹ ainsi que (n-2) ions Ti⁴⁺ ayant une configuration électronique 3d⁰. La valeur de n dans ces composés peut avoir une influence importante sur leurs propriétés électroniques et leurs structures cristallines. Les différents sous-oxydes de titanes existants peuvent être représentés par un diagramme

de phase du système Ti-O entre le titane pur et le TiO₂ décrit par Murray et Wriedt en 1987 (figure 29).¹¹⁷

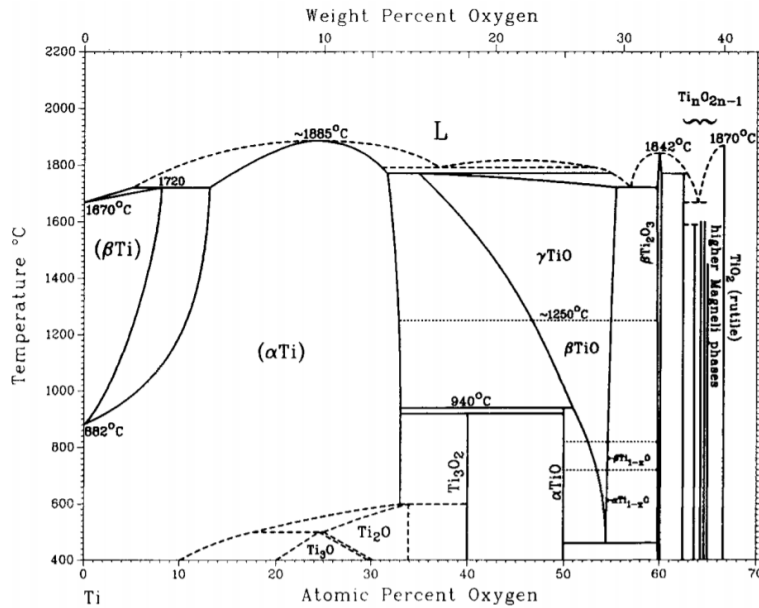


Figure 29. Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition de Ti pure et le TiO₂. Figure tirée de la référence de Murray et al. (1987).¹¹⁷

Le rutile est la phase condensée stable du TiO₂ ayant une composition atomique en oxygène la plus élevée. Les oxydes hexagonaux tels que le TiO, le Ti₂O, le Ti₆O ainsi que le Ti₃O₂ se retrouvent au-delà de la solubilité de l'oxygène dans le titane. De plus, le TiO est stable lorsque la composition atomique de l'oxygène est entre 35% et 56%. C'est entre les phases de TiO et de TiO₂ que se retrouvent les phases de Magnéli.

Les phases de Magnéli ont une conductivité électrique élevée comparable à celle du carbone. Ainsi, la durabilité dans des conditions électrochimiquement oxydantes rend les phases Magnéli plus avantageuses que le carbone.¹¹⁸ De plus, ces composés sont insolubles dans les solutions acides et ont une conductivité électronique élevée. Les phases de Magnéli sont souvent obtenues par la réduction du TiO₂ en phase rutile, vers un état sous-stoechiométrique, à des températures élevées (soit entre 600 °C et 1000 °C) suivies par une étape de refroidissement sous un environnement contrôlé d'hydrogène, ammoniac ou tout autre agent réducteur.¹¹⁹ Cette étape produit des défauts dans le réseau cristallin du TiO₂ incluant

les lacunes d'oxygènes. Les phases de Magnéli possèdent différentes proportions de lacunes d'oxygènes qui donnent lieu à différents composés de Magnéli. Alors, ces propriétés intéressantes permettent leur utilisation pour la détection de gaz (par exemple : CO_2 , H_2 , O_2), des revêtements antireflets, la photoélectrolyse, des électrodes de batteries, etc.¹²⁰ Cette section consiste d'une introduction aux phases de Magnéli tandis que la caractérisation détaillée de la structure de Ti_3O_5 se trouve à l'annexe B.

1.6.4. Méthode hydrothermale pour la synthèse de nanoceintures de TiO_2

La méthode hydrothermale est une réaction chimique qui a lieu dans une solution aqueuse sellée et chauffée à une température et pression élevée (c.-à-d. au-dessus des conditions ambiantes).¹²¹ La synthèse hydrothermale a lieu dans un réservoir à pression en acier inoxydable, nommé autoclave, revêtu de Teflon (figure 30).

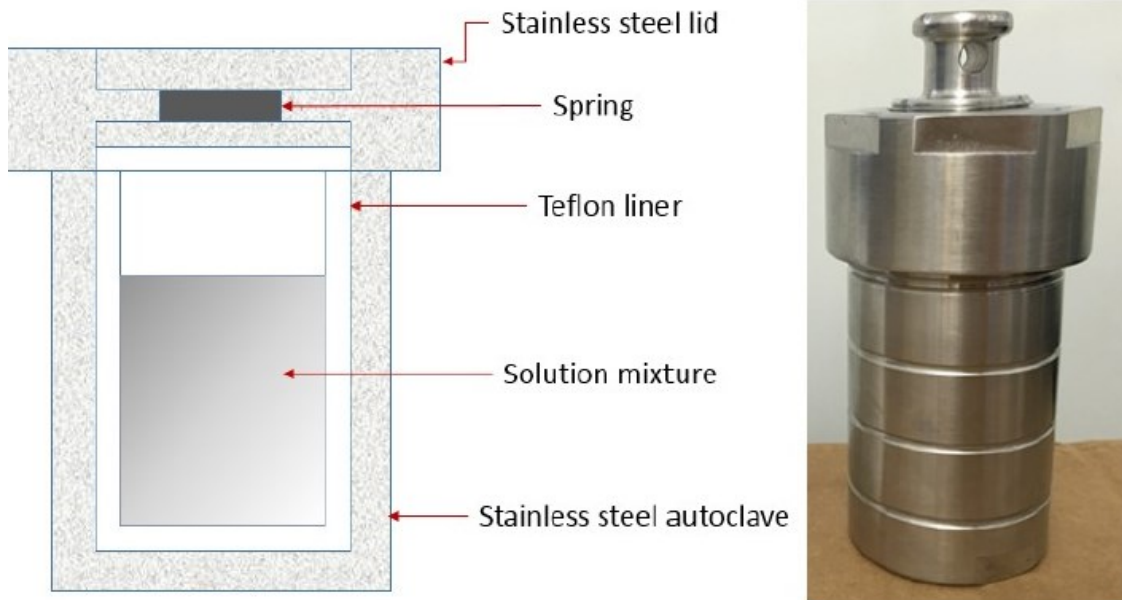


Figure 30. Structure détaillée (gauche) et image (droite) d'un autoclave en acier inoxydable revêtu de Teflon généralement utilisé pour la synthèse hydrothermale. Figure tirée de la référence Ahmad et al. (2016).¹²²

Plusieurs avantages de la méthode hydrothermale incluent ses conditions réactionnelles douces (< 300°C), des synthèses réactionnelles en une seule étape et un contrôle de la morphologie de nanoceintures. Cependant, un désavantage de cette méthode est le coût cher des autoclaves. Plusieurs recherches ont été menées pour la mise au point des cristaux à l'échelle nanométrique préparés à partir de la méthode hydrothermale tels que le BaTiO₃, les nanofils de PbTiO₃, les nanoceintures de TiO₂, etc.¹²¹

La méthode hydrothermale est une méthode classique pour la préparation des nanoceintures de TiO₂.¹⁰² Plusieurs réactifs peuvent être utilisés comme sources de titane telles que des NPs de TiO₂, TiCl₄, Ti(OBu)₄, TiF₄, etc. Pour obtenir des nanoceintures de phase unique c'est-à-dire en phase anatase, l'utilisation du P25 comme réactif de départ est un choix adéquat. La poudre de P25 est dispersée dans une solution aqueuse concentrée de NaOH (généralement une solution de 10M est utilisée). Le traitement hydrothermal a lieu dans un autoclave à une température variant entre 180-200°C pendant 24-72 h.¹⁰² Durant cette étape, les liens de Ti-O-Ti sont brisés et les monomères de [Ti(OH)₆]²⁻ se combinent pour former des feuillets composés d'unités octaédriques de [TiO₆] et des ions de Na⁺ se placent entre chaque couche pour rétablir la neutralité globale des charges. Ainsi, des nanoceintures de métatitanate de sodium, Na₂Ti₃O₇, sont formées selon l'équation 1.10.¹²³



Suivi par un lavage à l'acide, les nanoceintures de Na₂Ti₃O₇ sont modifiées en nanoceintures de titanate d'hydrogène (équation 1.11). Durant cette étape, les ions Na⁺ compris entre les feuillets sont remplacés par des ions H₃O⁺ plus volumineux, ce qui entraîne la division des feuillets en NBs de H₂Ti₃O₇ par échange d'ions.¹²³



La dernière étape consiste de la calcination de l'échantillon à une température élevée (par exemple : 600°C) pour obtenir les nanoceintures de TiO₂ purement anatase (équation 1.12).¹²³



Il est possible de visualiser à la [figure 31](#), chaque étape de la synthèse hydrothermale des NBs de TiO₂.

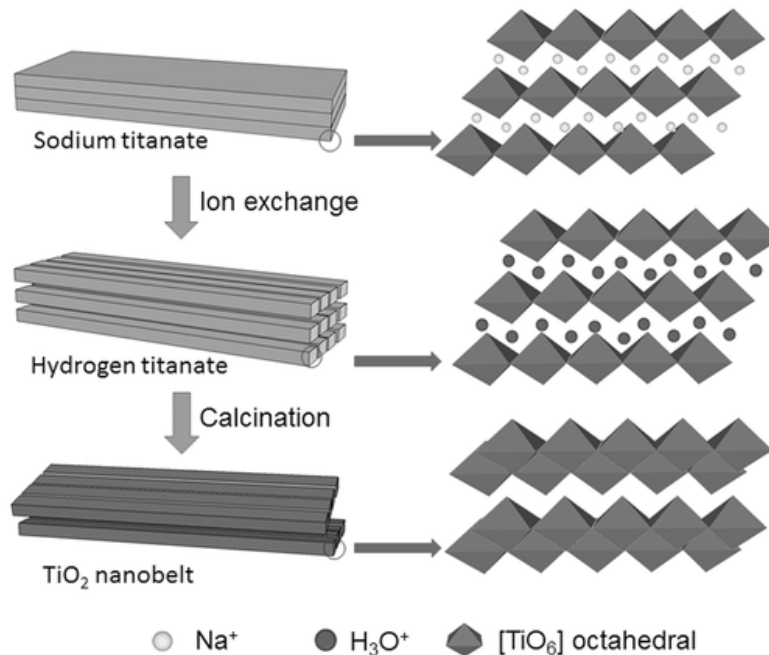


Figure 31. Illustration schématique de la formation des nanocintures de TiO₂. Figure tirée de la référence Zhang et al. (2017)¹⁰²

La morphologie des nanobelts présentent plusieurs avantages tels que mentionnés à la [section 1.6.1](#).

1.6.5. Méthodes de caractérisation physique et mesure de la performance

Différentes méthodes de microscopies ont été utilisées pour confirmer l'obtention de la morphologie de nanocintures de TiO₂. Les méthodes principales utilisées sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Les informations pertinentes obtenues à la suite d'une analyse microscopique sont la taille, la forme ainsi que la dispersion du photocatalyseur. Des analyses supplémentaires de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées pour confirmer les résultats obtenus avec le MEB et TEM. De plus, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la HRTEM nous a permis d'identifier les différents éléments formant le photocatalyseur. Cette technique a été surtout utile pour confirmer

l'adsorption des nanoparticules de TiN à la surface du TiO₂. La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation physique importante pour l'obtention d'informations sur la structure, la cristallinité, ainsi que pour permettre l'identification des principales phases cristallines ainsi que la taille des particules. Alors, une analyse de DRX a permis l'identification des principales phases cristallines du photocatalyseur ainsi que les tailles des NPs de TiN. Cette analyse est cruciale puisque les différentes phases cristallines du TiO₂ démontrent différentes efficacités photocatalytiques et permet de confirmer la présence de TiN sur l'échantillon hybride. Les résultats de ces analyses sont décrits dans l'article au chapitre 2.

La mesure de la performance du photocatalyseur est une étape cruciale de ce projet et les résultats se retrouvent dans l'article au chapitre 2. La configuration nanoparticulaire a été utilisée pour l'analyse de la production de l'hydrogène ainsi que les expériences de photodépollutions. Tandis que pour réaliser les analyses électrochimiques, la configuration PEC (tel que présenté à la [section 1.3.2.2.](#)) a été utilisée. Les principaux tests électrochimiques qui ont été réalisés incluent la voltampérométrie cyclique (CV), la mesure du photocourant (CLA), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), l'analyse Mott-Schottky (MS) et la mesure de l'IPCE.

1.6.5.1. Mesure du photocourant sous illumination hachée – CLA

La mesure du photocourant (*en anglais : chopped light amperometry*) est la mesure du photocourant (I) mesuré en ampères (A) en fonction du temps (généralement en secondes) sous une illumination hachée. Il est important de noter que cette analyse peut être aussi présentée par la densité du courant (J) mesuré en A/cm² en fonction du temps (s). L'échantillon est soumis à une illumination hachée nommée *en anglais chopped light*. Ceci signifie que l'échantillon est illuminé pendant plusieurs secondes (par exemple : 10 s) suivies par un certain temps sans illumination. Ce processus d'illumination hachée est répété plusieurs fois pendant un temps total de plusieurs minutes (par exemple : 10 minutes). Un exemple tiré de la littérature de la mesure du photocourant est présenté dans la [figure 32](#), ci-dessous. Cette analyse permet l'observation et la comparaison du photocourant produit de façon instantanée par le photocatalyseur à l'aide de l'illumination à un certain potentiel.

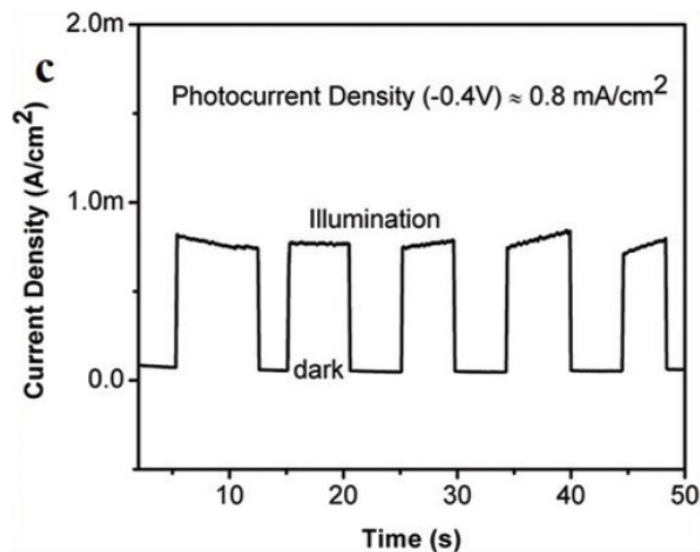


Figure 32. Exemple de la mesure du photocourant (CLA). Figure tirée de la référence Mandati et al. (2017)¹²⁴

Sans illumination, il est normal d'observer un photocourant égale à ou très proche de zéro puisque le photocatalyseur n'est pas actif et il n'y a pas d'excitation des électrons. Cette expérience comporte plusieurs paramètres qui peuvent être modifiés selon l'application recherchée telle que : le temps d'illumination, le temps total de l'expérience, la puissance et le type d'illumination (c.-à-d. lumière monochromatique, lumière blanche, etc.) ainsi que le potentiel appliqué par rapport à l'électrode de référence.

1.6.5.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une analyse permettant la caractérisation des matériaux en étudiant leurs processus de transport, leurs transferts de charges et leur résistance.¹²⁵ L'analyse de EIS consiste à l'application d'un potentiel alternatif au matériau à l'aide d'un potentiostat, en mesurant le courant qui le traverse. La réponse au potentiel est un signal de courant alterné qui est analysé comme des fonctions sinusoïdales (séries de Fourier). Les détails de l'analyse mathématique de ce concept ne seront pas abordés dans le cadre de ce travail. Cependant, il est important de noter que l'expression de l'impédance, $Z(\omega)$, est composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. La mesure de EIS est importante dans le cadre de ce travail pour obtenir des informations concernant la résistance au sein des semi-conducteurs.

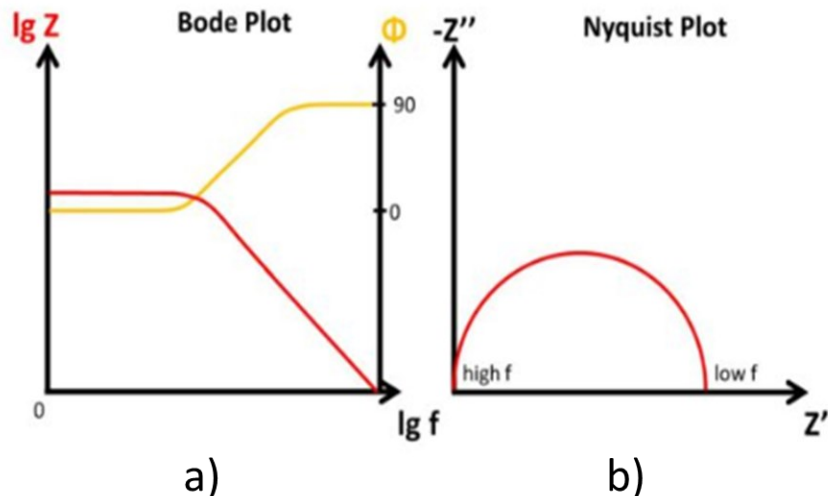


Figure 33. Exemple de a) diagramme de Bode et b) diagramme de Nyquist. Bode and Nyquist Plot [Figure]. Repérée à <https://www.palmsenscorrosion.com/knowledge-base/bode-and-nyquist-plot/>.

Tel que présenté à la [figure 33](#), la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être représentée par les diagrammes de Bode ou de Nyquist. Dans le cas des diagrammes de Bode (figure 33a) l'impédance est représentée par le logarithme de la fréquence sur l'axe des x et sur l'axe des y se retrouve les valeurs absolues de l'impédance (courbe rouge) et la variation de la phase (courbe jaune). Tandis que dans le cas des diagrammes de Nyquist, la partie réelle de l'impédance se trouve sur l'axe des x et la partie imaginaire sur l'axe des y. Alors, chaque point sur le diagramme de Nyquist représente l'impédance à une certaine fréquence. Une fois que les diagrammes d'impédance sont obtenus, leurs analyses sont possibles à travers la modélisation de la réponse en fréquence du matériau sous la forme d'un circuit équivalent constitué de résistances et de capacités représentant le système ([figure 34](#)). Les informations obtenues à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent de faire l'analyse de Mott-Schottky, qui est la prochaine étape de la caractérisation des matériaux.

1.6.5.3. L'analyse de Mott-Schottky

Une méthode souvent utilisée en littérature pour la caractérisation des semi-conducteurs est l'analyse de Mott-Schottky. Cette analyse permet de mesurer le potentiel de bande plate (E_{FB}) d'un semi-conducteur ainsi que sa densité de charge (N_D) à l'interface semi-conductrice/électrolyte (voir en détail la [section 1.1.4.](#)).^{126,127} La capacitance de la zone de déplétion varie en fonction du potentiel appliqué à l'interface solide/liquide qui permet de déterminer le positionnement des bandes soit la CB, la VB et le E_{FB} . La modélisation de cette interface peut être représentée par un circuit équivalent tel qu'observé à [figure 34](#), où C_{SC} représente la capacité de la zone de déplétion dans le semi-conducteur, C_H la capacité de la double couche de Helmholtz et R_F la résistance de Faraday causée par le transfert d'électrons.

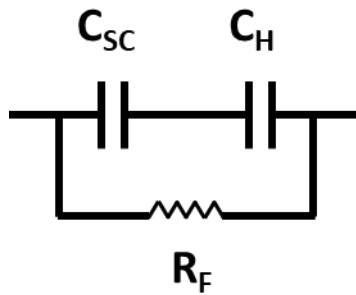


Figure 34. Exemple de circuit équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface électrode semi-conductrice/électrolyte. Figure adaptée de la référence Vanmaekelbergh et al. (1992)¹²⁸

La capacitance totale mesurée est calculée selon l'équation 1.11.

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad [1.13]$$

La capacitance totale mesurée peut être écrite selon la relation de Mott-Schottky laquelle est représentée par l'équation 1.14 ci-dessous.¹²⁹

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad [1.14]$$

Où A et C représentent la surface et la capacitance interfaciale respectivement, ϵ la constante diélectrique du semi-conducteur, ϵ_0 est la permittivité du vide, N_D est la densité de porteurs de charge, V le potentiel appliqué, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et e la charge élémentaire. À partir de ce calcul, l'analyse de Mott-Schottky est présentée sous forme de graphique soit $1/C^2$ en fonction du potentiel V appliqué ayant l'allure d'une droite.

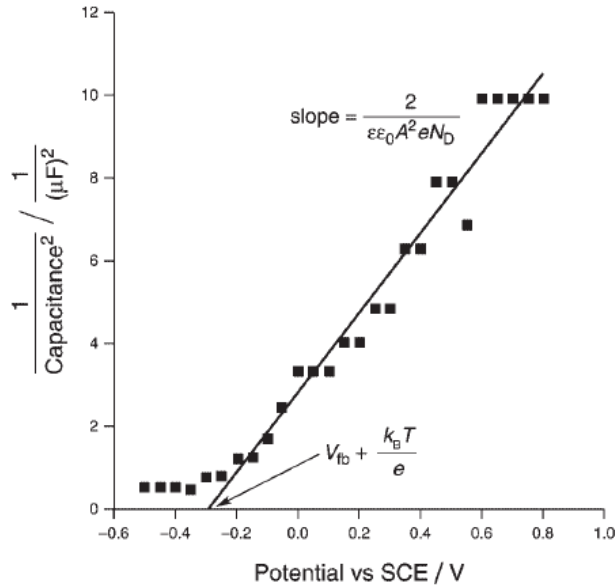


Figure 35. Exemple d'un graphique résultant d'une analyse de Mott-Schottky (MS). Figure tirée de la référence Gelderman et al. (2007)¹²⁹

La valeur de E_{FB} peut être trouvée à partir de l'abscisse à l'origine tandis que la valeur de N_D est obtenue à partir de la pente. De plus, il est possible de déterminer le type de semi-conducteur (c.-à-d. type-n ou type-p) à partir de la pente. Une pente positive (tel qu'observé à la [figure 35](#)) indique un semi-conducteur de type-n tandis qu'une pente négative représente un semi-conducteur de type-p.

1.6.5.4. La photodégradation de polluants organiques

La photodégradation de polluants organiques est une application importante de la photocatalyse. Il s'agit d'une analyse supplémentaire pour déterminer l'efficacité du photocatalyseur pour différentes applications. Le principe de cette méthode repose sur la dégradation

d'une solution ayant concentration de polluants prédéterminée par photocatalyse. Des polluants typiques utilisés pour cette analyse incluent le bleu de méthylène et l'orange de méthyle. Alors, la première étape d'une expérience de photodégradation consiste de la préparation d'une solution ayant une concentration de polluants prédéterminée. Ensuite, le photocatalyseur est ajouté à cette solution et cette dernière est agitée dans le noir pendant 30 minutes au minimum pour permettre une adsorption adéquate des polluants sur le photocatalyseur. La solution est soumise à une illumination soit UV, visible ou autre pour permettre à la photodégradation d'avoir lieu. À des intervalles de temps égaux, des aliquotes de la solution sont récupérées et leurs concentrations sont déterminées par UV-Vis.

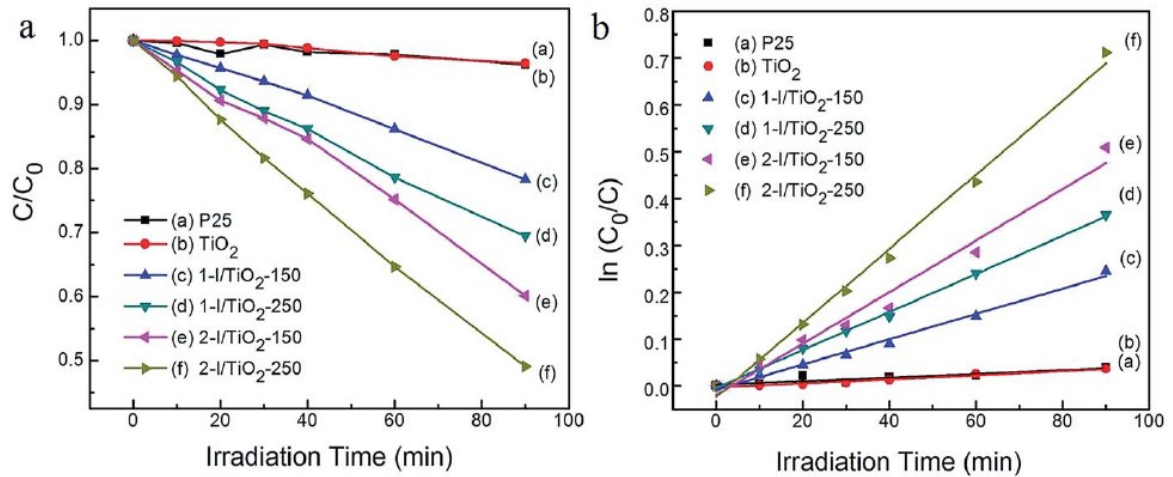


Figure 36. Exemple des graphiques a) C/C_0 en fonction du temps et b) $\ln C/C_0$ en fonction du temps résultant des analyses de photodégradation de polluant à l'aide de différents photocatalyseurs sous illumination. Figure tirée de la référence Li et al. (2014).¹³⁰

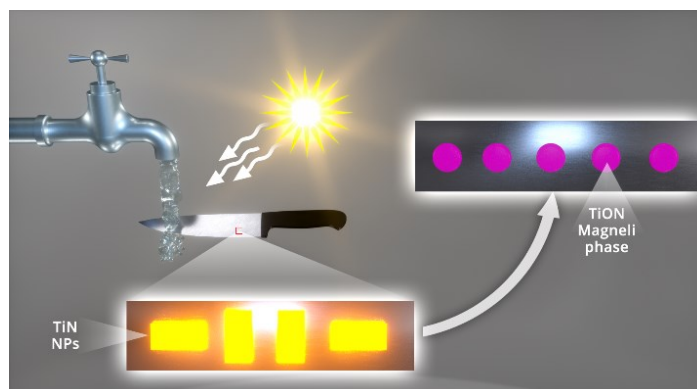
À la suite de cette expérience, les résultats sont présentés sous forme de graphique C/C_0 en fonction du temps, où un exemple est donné à la [figure 36a](#).¹³⁰ Il est aussi possible de représenter les résultats sous forme de graphique $\ln C/C_0$ en fonction du temps ([figure 36b](#)), qui permet de déterminer la cinétique de la dégradation des polluants (c.-à-d. la constante de vitesse k) et ainsi l'efficacité du photocatalyseur. L'analyse de photodégradation des polluants emploie un mécanisme très similaire à celui du photoclivage de l'eau. À la dernière étape du mécanisme, les polluants adsorbés à la surface du photocatalyseur subissent des réactions *rédox* et produisent une variété de radicaux. Les facteurs qui influencent les

conditions expérimentales incluent la quantité de photocatalyseur, le type d'illumination, le flux photonique, la concentration initiale de polluants et la température.¹³¹

CHAPITRE 2. TRANSFORMATION DES NANOPARTICULES DE NITRURE DE TITANE EN OXYNITRURE DE TITANE AYANT LA PHASE MAGNELI MENANT À UNE ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE ÉLEVÉE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE SOUS ILLUMINATION VISIBLE

ARTICLE SCIENTIFIQUE

Reconstruction of Titanium Nitride Plasmonic Nanoparticle into Titanium Oxynitride Magneli Phase Leads to High Photocatalytic Activity for Hydrogen Production Under Visible Light



Diane Rawach[†], Peipei Liu[†], Peikui Wang[†], Kevin Daoust[†], Yuanhua Sang[‡], Jérôme Claverie^{†,*}

[†]Department of Chemistry, Faculty of Science, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada

[‡]State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100, PR China

[*jerome.claverie@usherbrooke.ca](mailto:jerome.claverie@usherbrooke.ca)

2.1. Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous la forme d'un article qui a été soumis le 5 avril 2020 dans le *Journal of ACS Applied Materials & Interfaces (ACS AMI)*. Nous rapportons dans le papier l'activité d'un photocatalyseur plasmonique constituée de nanoceintures de dioxyde de titane (TiO_2 NBs) sur lequel est adsorbés des NPs de TiN NPs. Ce photocatalyseur plasmonique présente une excellente activité photocatalytique pour la production d'hydrogène (taux = $700 \mu\text{mol/h/g}$) sous illumination solaire. En utilisant la microscopie et les caractérisations photoélectrochimiques, il a été constaté que les NPs de TiN sont oxydées pendant la réaction en oxynitride de titane (TiON) ayant une phase cristalline Magnéli. Le photocatalyseur résultant est actif dans la région des UV et visible (ICPE de 70% à 330 nm et 2% à 550 nm), indiquant que ces nouvelles particules sont des candidates prometteuses pour le développement de photocatalyseurs plasmoniques ayant une activité photocatalytique élevée.

Pour la contribution des auteurs de ce papier, j'ai effectué la majeure partie des expériences incluant la synthèse de NBs de TiO_2 et TiO_2/TiN , la caractérisation physique (SEM, TEM, DRX) et la performance des photocatalyseurs (mesures d'absorbance, mesures d'hydrogène, expériences de photodépollution et expériences PEC) qui se retrouvent dans ce travail avec l'aide ponctuelle de mes collègues de laboratoire, Peipei Liu et Peikui Wang, pour certaines expériences. L'aide ponctuelle de mes collègues inclut la modélisation de certains spectres de EIS et l'analyse de IPCE (Peipei Liu), certaines expériences de CLA ainsi que la synthèse de NBs de TiO_2 (Peipei Liu et Peikui Wang). Au cours des deux dernières années, le setup de mesure de l'hydrogène a été développé par Diane Rawach et Peipei Liu avec l'aide d'Adam Langlois. Cependant, j'ai effectué toutes les expériences de mesure d'hydrogène. Les expériences XPS ainsi que l'analyse des spectres ont été réalisées par mon collègue de laboratoire, Kevin Daoust. Le professeur Sang, professeur associé à l'Université Shandong, en Chine, m'a assisté avec l'explication et l'interprétation des concepts de la photocatalyse. J'ai écrit l'ébauche de ce papier et son amélioration a été possible avec

l'aide de mon Professeur Jérôme Claverie. Mon directeur de recherche a énormément contribué à la réécriture de l'article ainsi qu'à la compréhension et l'analyse de la modification des nanoparticules de TiN en TiON.

2.2. Résumé

Plasmonic photocatalysts are heterogeneous photocatalysts constituted of a wide band-gap semiconductor decorated by plasmonic nanoparticles. Recently, it has been discovered that titanium nitride nanoparticles (TiN NPs) exhibits a broad-spectrum localized surface plasmon resonance (LSPR). We report here the activity of a plasmonic photocatalyst constituted of titanium dioxide nanobelts (TiO₂ NBs) decorated with TiN NPs. This plasmonic photocatalyst exhibits excellent activity for hydrogen production (rate = 700 $\mu\text{mol/hr/g}$) under solar illumination. Using microscopy and photoelectrochemical characterizations, it was found that TiN NPs are oxidized during the reaction into unexpected titanium oxynitride which are crystallized in a Ti₃O₅ Magneli phase. Remarkably, the resulting photocatalyst is active in the UV and the visible range (ICPE of 70% at 330 nm and 2% at 550 nm), indicating that these novel Magneli oxynitrides are promising candidates for the development of highly active gold-free plasmonic photocatalysts.

2.3. Introduction

Pollution abatement and access to renewable energy are two major current societal challenges. In this regard, heterogeneous photocatalysis is particularly promising because the same photocatalyst can produce hydrogen fuel through water splitting and depollute contaminated fluids.^{1,2} Water splitting was first demonstrated by Fujishima and Honda³ using a titanium dioxide (TiO₂) photoanode. Since then, TiO₂ has become the archetypal heterogeneous photocatalyst.⁴ However, TiO₂ has a large bandgap (> 3.1 eV) which makes it only responsive to UV light. In order to address this issue, plasmonic photocatalysts constituted of a semiconductor decorated by plasmonic nanoparticles have recently been reported.^{5,6} The role played by the plasmonic particle in the enhancement of the catalytic activity is complex and several mechanisms have been put forward.⁷⁻¹¹ When illuminated at the plasmonic wavelength, λ_{SPR} , hot-electrons are generated, some of which have an energy high

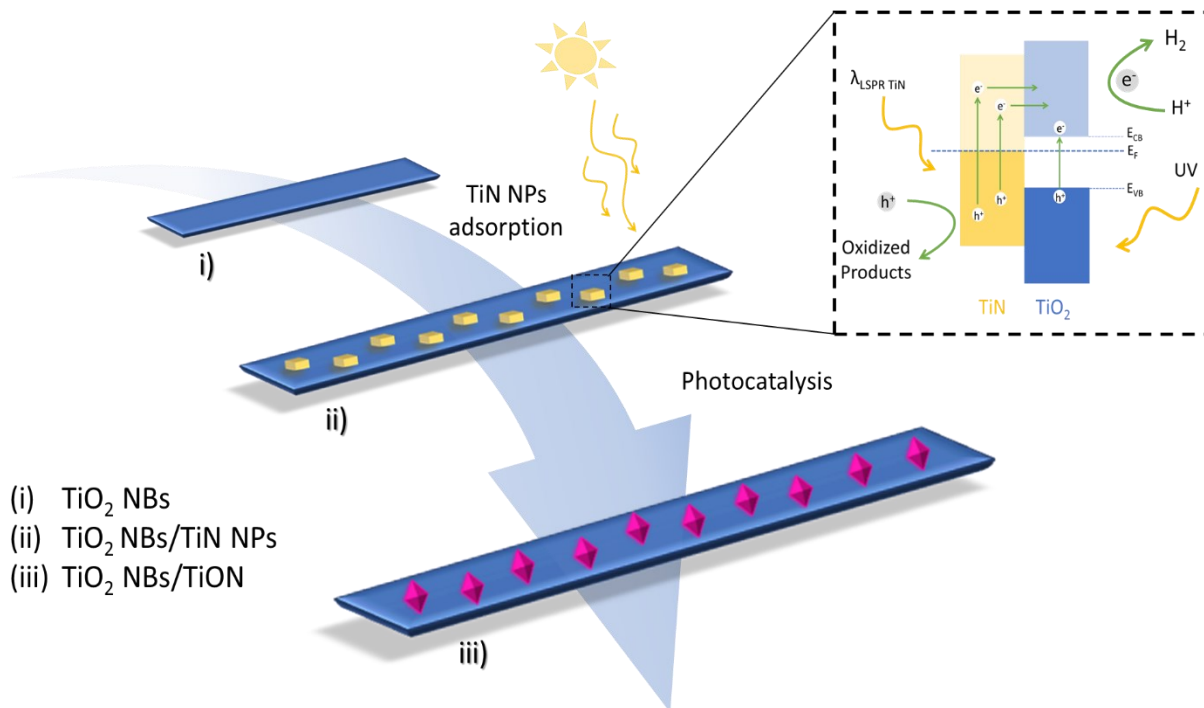
enough to be injected in the conduction band of the semiconductor. The field generated by the plasmon can also locally distort the bands in the semiconductor, rendering the photocatalytic process more favorable. When the band-gap energy of the semiconductor is of the order of magnitude of λ_{SPR} , resonant energy transfer between the plasmonic particle and the semiconductor can also occur.

Most of the work on plasmonic photocatalysis has been performed with Au nanoparticles (NPs) as plasmonic component.¹²⁻¹⁴ These popular plasmonic NPs exhibit a myriad of morphologies which translate into strong plasmons localized in the visible and the near-IR range.^{15,16} However, the enhancement of photocatalytic activity observed with Au-based plasmonic photocatalysts can also originate from non-plasmonic related effects.¹⁷ Indeed, Au can also act as an electron sink for electrons photogenerated in the semiconductor, thus resulting in an improved charge separation.¹⁸ Furthermore, TiO₂ NPs, when used as self-suspended NPs (*i.e.* not connected to an electrode), are unable to catalyze the reduction of water and yield very low hydrogen production rates ($\leq 20 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{hr}^{-1}$) in the absence of metal cocatalyst.^{12,19} Therefore, it is not surprising to observe an activity increase in the presence of Au NPs which can catalyze the hydrogen evolution reaction (HER). Thus, in plasmonic photocatalysis, the increase of activity is due to an intricate combination of factors, some of which are directly related to the presence of a plasmon, some of which are solely due to the presence of a metal-semiconductor junction. From a mechanistic point of view, it is therefore essential to distinguish between all factors. Thus, the primary goal of this study was to address this conundrum by studying a photocatalyst devoid of plasmonic Au NPs. An overarching goal of this study also consists in replacing gold by an inexpensive and readily accessible material.

To address these questions, we have prepared a photocatalyst using titanium nitride (TiN) NPs instead of Au NPs as plasmonic component. Indeed, TiN has been reported to exhibit a localized surface plasmon resonance (LSPR) similar in strength to Au LSPR.²⁰⁻²⁴ The presence of a broad absorption which extends to the infrared region is characteristic of the TiN plasmon. For photocatalysis, this feature is expected to be advantageous, as the plasmonic particle will be able to collect a large portion of the visible and near-infrared light,

leading therefore to an increase in quantum efficiency. Consequently, we herein report the photocatalytic activity of TiO₂ nanobelts (TiO₂ NBs) decorated with TiN NPs (**Scheme 1**).

Scheme 1. Schematic representation of the plasmonic photocatalyst TiO₂ NBs/TiN NPs and reconstruction of the TiN NPs into TiON (titanium oxynitride Magneli phase) during photocatalysis.



2.4. Résultats et Discussion

Electrochemical analyses, hydrogen evolution measurements and photodegradation of organic pollutants all point out toward the high activity of the resulting TiO₂/TiN hybrid structure (IPCE of 70% at 330 nm extending up to 700 nm), with hydrogen production rates up to 700 μmol.g⁻¹.hr⁻¹ under AM1.5 solar light (as explained in the annexe A). Remarkably, it was found that during the reaction, the TiN NPs are in fact oxidized into Magneli-phase titanium oxynitride (TiON) NPs. Our results therefore raise the possibility that these oxynitride NPs, which to our knowledge have never been reported before, possess plasmonic properties. Furthermore, this work should also serve as a cautionary tale when performing

plasmonic photocatalysis, as the nature of the plasmonic particle may not remain invariable, thus rendering mechanistic studies particularly complex.

Our photocatalyst is constructed by supporting 20 nm TiN NPs at the surface of TiO₂ NBs (**Scheme 1**). The rationale for choosing TiO₂ NBs lies in the fact that these 1D highly crystalline anatase nanostructures exhibit a high photocatalytic activity.^{24,25} Combined with the aforementioned properties of TiN NPs, the hybrid TiO₂/TiN is expected to yield a promising plasmonic photocatalyst. Recently, it has been demonstrated that TiO₂ nanowires decorated with TiN nanocubes exhibit greater photocurrents under solar irradiation than those measured with TiO₂ nanowires only.²⁷ Under a 1.23 eV bias, the TiN NPs and TiO₂ form an ohmic contact, as the Fermi level of TiN is aligned with the TiO₂ valence band edge. Under such conditions, hot electrons from plasmonic excitation and cold electrons from interband crossing can be injected in the TiO₂ conduction band.

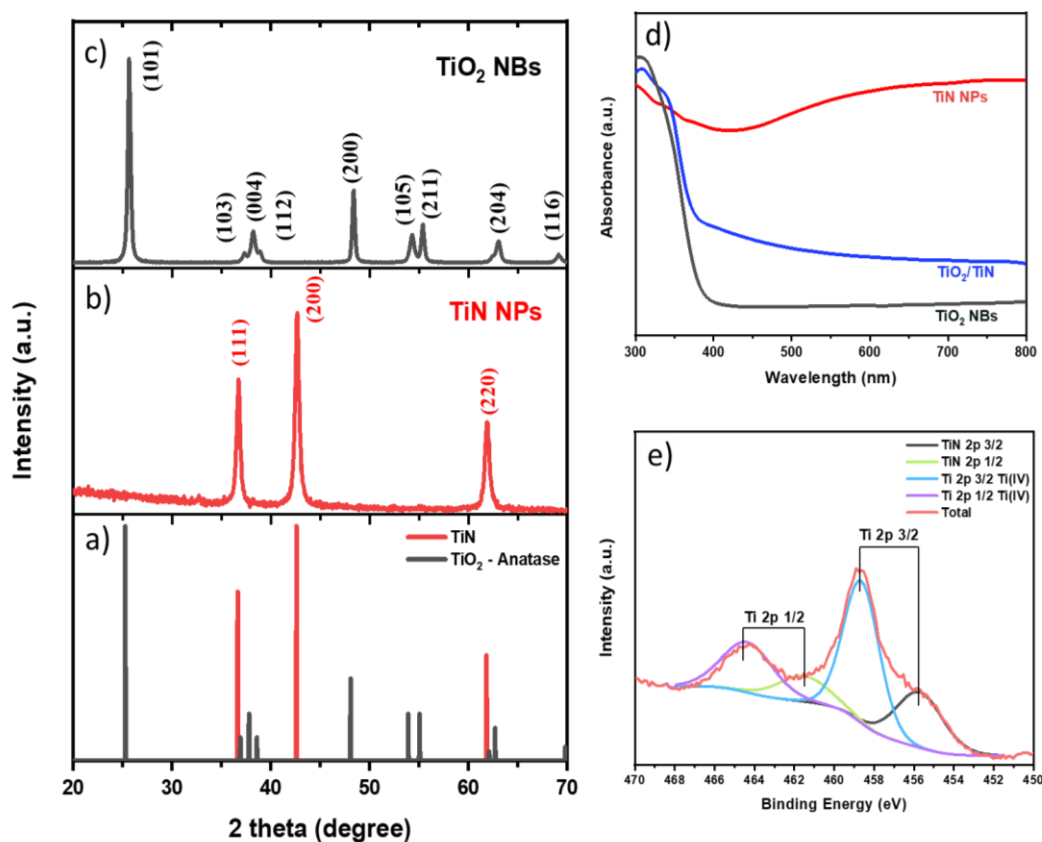


Figure 1. a) Standard JCPDS patterns with card numbers 00-038-1420 and 00-021-1272 for TiN cubic NPs and TiO₂ anatase respectively b) and c) XRD patterns of TiN NPs and

TiO₂ NBs respectively d) Diffuse reflectance spectra of TiO₂ NBs (black curve), TiN NPs (red curve) and TiO₂/TiN hybrid structure (blue curve) e) XPS analysis of TiN NPs.

In our work, we intend to use the hybrid TiO₂/TiN catalyst in a self-suspended configuration (i.e. not connected to an electrode or at open-cell voltage), which is therefore expected to result in the formation of a Schottky barrier ≤ 1.23 V (**Scheme 1ii**). The structures of the TiO₂ NBs, TiN NPs and TiO₂/TiN were analyzed by powder X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS). XRD analysis reveals that TiO₂ NBs are constituted of anatase only (**Figure 1a-c**) and TiN NPs are crystallized in a characteristic cubic rock-salt structure. The 19 nm crystallite size, as obtained by the Debye Scherrer equation, is in good agreement with the size measured by Transmission Electron Microscopy (TEM) (**Figure S1**). In the hybrid TiO₂/TiN structure, TiN is not detected by XRD, as expected due to its low concentration (0.5 wt%). The LSPR effect of the TiN NPs (**Figure 1d**) is evidenced by the broad absorbance between 500 and 900nm, with a maximum absorbance at 750 nm which matches the reported λ_{SPR} for 20 nm TiN NPs.^{28,29} As expected, TiO₂ NBs do not absorb above 400 nm, which corresponds to the 3.2 eV band-gap energy of anatase. XPS analysis reveals that the surface of TiN is partially oxidized as shown by the presence of two series of peaks for Ti 2p 1/2 and 3/2 (**Figure 1e and S2**), corresponding respectively to Ti-N and Ti-O species. The known surface oxidation of TiN NPs³⁰ is unavoidable, unless the sample is manipulated under inert atmosphere, which would be pointless in the context of a photocatalytic water splitting experiment (O₂ and reactive oxygen species are usually generated).

Scanning Electron Microscopy (SEM) (**Figure S3**) and TEM images (**Figure 2a**) reveal that the TiO₂ NBs are crystalline flat rectangular blocks with an average length of 3 μ m, a width of about 200nm and an average thickness of 20nm. In the hybrid TiO₂/TiN structures, the TiN NPs are homogeneously distributed at the surface of the as-prepared NB (**Figures 2b-2d**). By high-resolution TEM (HR-TEM) one can very clearly observe the (101) planes of anatase and the (200) planes of TiN, with characteristic distances of 0.34 nm and 0.22 nm respectively (**Figure 2c-d**). The crystallinity of both TiO₂ and TiN in the hybrid TiO₂/TiN have also been confirmed by Selected Area Electron Diffraction (SAED) (**Figure S4 and S5**). Before the photocatalytic experiment, all characterizations confirm that the

hybrid structure is composed of TiN NPs supported on TiO₂ NBs, and therefore, the adsorption process has not altered the chemical nature of any of the constituents.

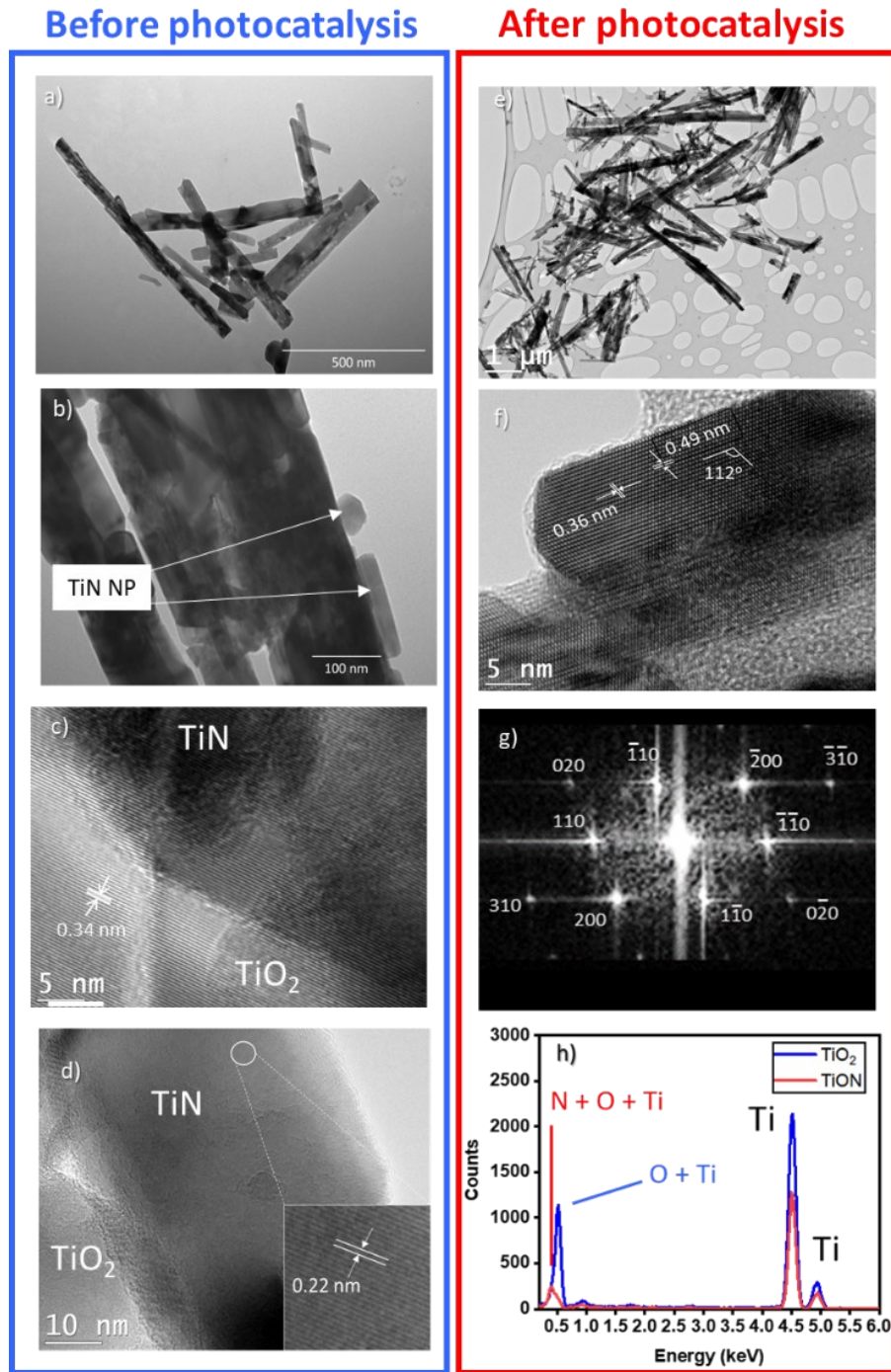


Figure 2. a) and b) TEM and c) and d) HRTEM images of TiO₂/TiN hybrid structure prior to photocatalysis. e) and f) TEM image and HRTEM image g) SAED analysis and h) EDS analysis of TiO₂/TiON hybrid structure obtained after photocatalysis

The hydrogen evolution of TiO₂ NBs and TiO₂/TiN were tested by suspending the particles in a 90:10 v:v mixture of water and methanol as hole scavenger under white light illumination (AM1.5). The H₂ production rate is 300 μmol.g⁻¹.hr⁻¹ for TiO₂ NBs. Remarkably, the hybrid TiO₂/TiN, which contains only 0.5 wt% additional TiN, has a far higher H₂ production of 700 μmol.g⁻¹.hr⁻¹. As a control, it was checked that physical mixtures of TiN and TiO₂ give comparable H₂ evolution rates to TiO₂ only. Therefore, the increase of the H₂ production rate must be attributed to the presence of TiN at the surface of the TiO₂ NBs which has increased the surface area, thus created additional active sites available for HER and OER reactions. Furthermore, the temperature was monitored in all experiments, and only a modest increase (<10 °C over 7 hours) was observed, ruling out that the enhancement of photocatalytic activity is due to a thermal effect.

The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) and methyl orange (MO) dyes was studied under UV and white light (**Figures 3b and c** respectively and control experiments in **Figure S6**). For the experiment in white light, no degradation is observed with TiO₂ NBs alone, indicating that, unlike TiO₂, the hybrid structure is able to collect visible light to yield photogenerated carriers. In order to further characterize the TiN/TiO₂ photocatalyst, a PhotoElectrochemical Cell (PEC) with the catalyst as photoanode was assembled and a Mott-Schottky analysis was performed to determine the type of semiconductor, the flat band potential, V_{fb}, and the number of dopant (N_D, **Figure S7 and S8**). Thus, the hybrid TiO₂ NBs/TiN NPs behaves as a n-type semiconductor with N_D = 1.8 x 10¹³ m⁻³ and V_{fb} = -0.44V vs NHE (pH=7) which is sufficiently negative to allow for H₂ generation (H⁺ reduction potential of -0.42V at pH=7).

Photocurrents were also measured under chopped white light (**Figure 4a**) at open cell voltage (measured under darkness). The presence of only 0.5% TiN at TiO₂ surface results in a three-fold increase in photocurrents, which parallels the large enhancement seen for H₂ production.

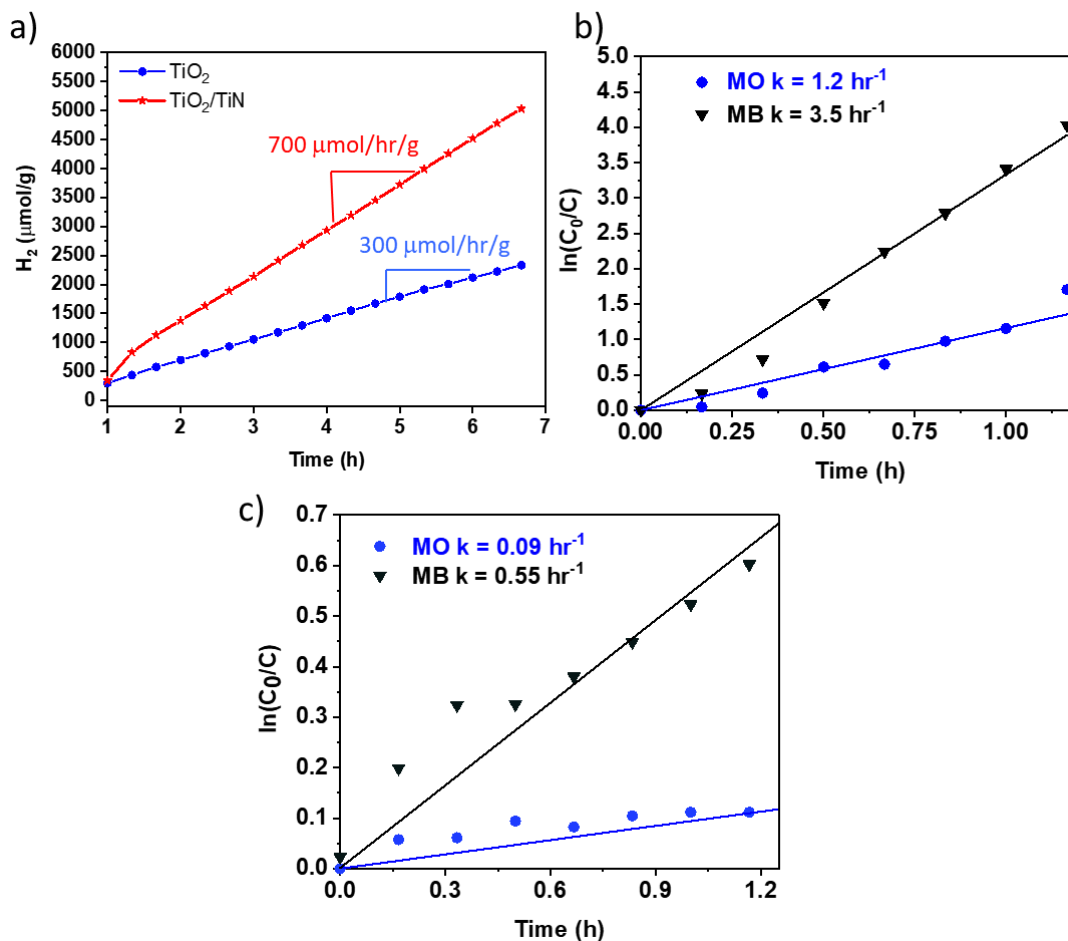


Figure 3. a) Hydrogen evolution of TiO₂/TiN hybrid structure irradiated with white light (AM1.5, 100 mW/cm²). Photocatalytic degradation of methyl orange (MO) and methylene blue (MB) dyes under b) UV and c) white illumination.

Finally, the Incident-Photon-to-Electron-Efficiency (IPCE, **Figure 4b**) of TiO₂/TiN was found to be remarkably high (IPCE = 70% at 330 nm, 5 times the IPCE value of TiO₂ NBs). Furthermore, the IPCE of TiO₂/TiN reaches 2% at 525 nm, which is a very high value for a TiO₂-based catalyst, but which does not correspond to λ_{SPR} of TiN. Therefore, all experiments (H₂ generation, photocurrent and IPCE measurements) indicate that TiO₂/TiN is a very active photocatalyst. It is unlikely that this increase in catalytic activity can be explained solely by the presence of a TiN plasmon, as, if it was the case, no increase in the UV range would be expected and the IPCE in the visible range should reach a maximum at λ_{SPR} ~ 750 nm corresponding to the plasmonic absorption while the measured value at this wavelength is zero.

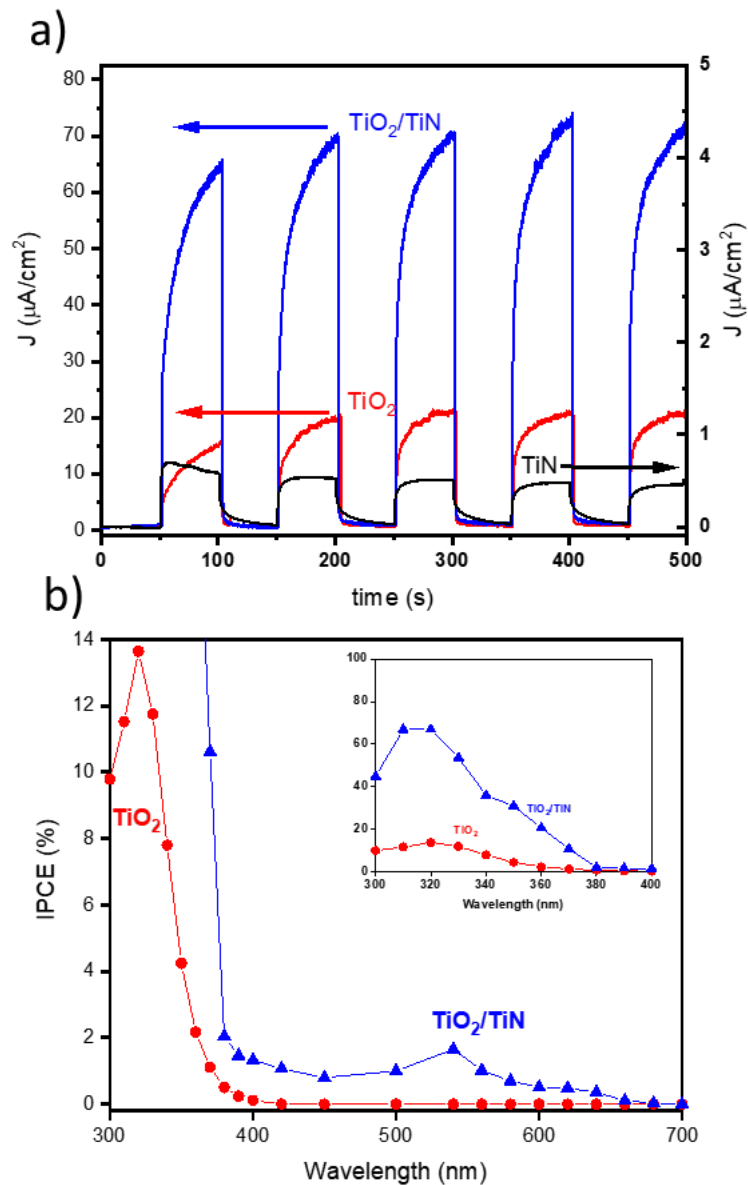


Figure 4. a) Chopped Light Amperometry (CLA) analysis of TiN NPs (black curve), TiO₂ NBs (red curve) and TiO₂/TiN (blue curve) with white light irradiation b) Incident-to-photon-conversion efficiency (IPCE) (inset: zoom of the UV region).

As a control experiment, the photocurrents generated by a TiN electrode (no TiO₂) were measured. A small photocurrent (**Figure 4a**) is observed which is surprising since TiN has a zero band-gap energy. We surmised that the surface oxidation of TiN NPs, as observed in XPS, may be responsible for the presence of a small amount of semiconducting oxide or oxynitride. Intrigued by this possibility, the photocatalyst was further characterized after

the reaction. Although the TiO₂ NBs remain unchanged (**Figure 2e**), at their surface now lies crystalline 10x20 nm particles (**Figure 2f-g**) with plane spacings of 0.49 and 0.36 nm (expected 0.24 and 0.21 nm for TiN). The SAED pattern of these particles (**Figure 2g**) does not correspond to TiN. By EDS and EELS, these particles were found to contain Ti, N and O (**Figure 2h and S9**), although the presence of underlying TiO₂ NBs prevents a quantitative analysis. It has recently been discovered that oxynitrides with compositions Ti_{3- δ} O₄N ($0.06 \leq \delta \leq 0.25$)³¹ crystallize in a pseudo-Brookite form (space group C_{mcm}, akin to Ti₃O₅). Unlike TiN where Ti has a +III oxidation degree, the oxidation degree of these oxynitrides is comprised between 3.74 and 4, and they can therefore be viewed as N-doped Magneli titanium oxides.

Remarkably, the SAED pattern corresponds to the one of Ti₃O₅ along the 001 zone-axis and the planes observed in the HRTEM picture (**Figure 2f**) are respectively the (-110) and (200) planes with spacing of 0.36 and 0.49 nm, and an angle of 112°. Note that this analysis was repeated on several other particles (**Figure S10-11**). Since N was observed by EELS and EDS in these particles, these results indicate that N-doped Ti₃O₅ was formed as a result of the oxidation of TiN under the photocatalytic conditions.

2.5. Méthodes expérimentales

Matériels

Titanium dioxide P25, sodium hydroxide, hydrochloric acid (37%), methylene blue, and methyl orange were purchased from Sigma Aldrich Chemical Co. and were used without further purification. Titanium nitride nanoparticles (20nm) were purchased from the US Research Nanomaterials Inc. The dispersant, poly(5-norbornene-2-carboxylic acid) abbreviated by PNBE-COOH, was prepared according to reference 32.

Synthèse

Synthèse des NBs de TiO₂

The TiO₂ Nanobelts were synthesized using the hydrothermal method. In short, the P25 powder was dispersed (0.1g) in 150 mL of NaOH (10M) aqueous solution followed by a hydrothermal treatment at 200°C in a 190mL Teflon-lined autoclave for 24hrs. The solution was cooled to room temperature and the obtained Na₂Ti₃O₇ nanobelts were washed with approximately 500mL of HCl (0.1M) under magnetic stirring for 24hrs and were filtered to obtain the H₂TiO₃ nanobelts. The powder was then washed thoroughly with distilled water and collected by filtration. The powder was annealed at 600°C for 3h30 with a 2°C/min ramp to obtain the TiO₂ nanobelts.

Préparation de la structure hybride TiO₂ NBs/TiN NPs

The dispersant PNBE-COOH (2g) was placed in 100mL of water and TiN NPs (approx. 20mg) were added to the solution. The pH of the solution was adjusted to 9.5 with sodium hydroxide and was sonicated for 30 min. Once the product was dried overnight in a vacuum oven at 70°C, it was grinded until a very fine powder was obtained. The TiO₂ NBs synthesized above (0.2g) was dispersed in 100mL of water and the TiN NPs were dispersed in PNBE-COOH (0.3 wt%) was added to the solution. When the catalyst was used for H₂ generation experiments, 0.01g of Pt NP was also added. The pH of the solution was ad-

justed to pH=3 with HCl (0.1M) and was stirred for 1hr. The powder was washed thoroughly with distilled water followed by ethanol and collected by filtration. The powder was finally dried at 80°C.

Préparation de l'électrode de travail pour les mesures PEC

In order to enhance the adhesion of the photocatalyst with the FTO substrate, the FTO glass was subjected to a silanization pre-treatment to make the ITO surface more hydrophobic and obtain a better adhesion of the photocatalyst. The detailed procedure for this pre-treatment can be found in reference 33 of this article. The photocatalyst (10mg) was suspended in 300 μ L of a solution mixture of PVDF and NMP (30mg in 10mL) and was sonicated for 5 min. The suspension was spin coated at an initial speed of 2500 rpm and the speed was gradually increased to 4500 rpm for 2 minutes and was dried at 80°C.

Méthodes

Caractérisation

The UV-Vis spectra of the TiN NPs, TiO₂ NBs and the hybrid structures were acquired with an Agilent Cary 300 UV-Vis spectrophotometer. The Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) images of the TiO₂ Nanobelts and the TiO₂ NBs/TiN NPs samples were taken with a Hitachi S-4700 Field Emission Gun SEM. X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded using the X'pert Pro MRD from Panalytical at room temperature in the $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ range employing the Cu α radiation. Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses were performed using a Hitachi H-7500-at 80kV. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were carried out with a Jeol JEM-2100F equipped with an Energy Dispersive Spectrometer (EDS).

Mesures Photoelectrochimiques (PEC)

The photoelectrochemical measurements were carried out in a standard three electrode cell with the Zahner Elektrik Zennium potentiostat using a CIMPS-system. The cell used was a PECC2 which was equipped with a platinum coil as the counter electrode. The applied

potential was referred to an Ag/AgCl pseudoreference electrode. The electrolyte used was Na₂SO₄ (0.5M) with a pH of 6.5.

L'évolution de H₂ sous illumination

The H₂ evolution experiments were performed using 40 mg of catalyst dispersed in a mixture of water and methanol (90 mL: 10 mL). The mixture was enclosed in a quartz reactor having flat windows and exposed to the light of a solar simulator delivering 100 mW/cm² (AM1.5) having a beam surface of approximately 2 cm². During the experiment, argon was bubbled at a rate of 10 mL/min, and the resulting gas was analyzed every 15 minutes using a multidetek 2 analyzer from LDetek. Before the analysis, the amount of H₂ and O₂ was below detection level, ensuring that no leak was present in the system.

Photodepollution

Methyl orange and methylene blue were used as model pollutants in this study. The photoactivity of TiO₂ nanobelts decorated with TiN nanoparticles was evaluated by the photodegradation of the organic pollutants in a quartz tube under UV and white light irradiation. The photocatalyst (50mg) was dispersed in 50mL of the aqueous solution of the organic pollutant (50 mg/L). The suspension was stirred for 1 hour in the dark at ambient temperature to achieve adsorption/desorption equilibrium. Photoirradiation of the photocatalyst was done using a photochemical reactor Rayonet RPR-200 equipped with 16 lamps and the main wavelength of the UV lamps used were 254nm with an intensity of 125 W/m². The white light irradiation was done using mercury-based lamps which had an intensity of 100 W/m².

2.6. Conclusion

To conclude, the plasmonic TiN nanoparticles were found to be oxidatively unstable under the conditions of photocatalytic hydrogen production. Remarkably, the resulting particles, titanium oxynitrides crystallized under a Magneli Ti_3O_5 phase, lead to a highly active catalyst for H_2 production (IPCE of 2% at 550 nm and of 70% at 330 nm). Such N-doped Magneli nanoparticles, which to our knowledge have never been observed prior to this study, are therefore promising candidates for the elaboration of highly active photocatalysts. Furthermore, this study should also serve as a cautionary tale for the domain of heterogeneous photocatalysis whereby the harsh environment which prevails (presence of reactive oxygen species) can lead to significant transformation of the as-prepared active material.

2.7. Reconnaissance

The authors acknowledge the Fonds de Recherche du Quebec Nature et Technologies (Audace) and the Ministère de l'Industrie Science et Innovation (Program PSR-SIIRI Québec-China) for funding. PL and PW acknowledge fellowships from China Science Council, and JC acknowledge funding from the Canada Research Chair program. We thank Prof Nadi Braidy for his help in the analysis of the SAED diffractogram.

2.8. Références

- (1) Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9987–10043.
- (2) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69–96.
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (4) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 735–758.

- (5) Clavero, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 95–103.
- (6) Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catal.* **2014**, *4* (1), 116–128.
- (7) Ye, W.; Long, R.; Huang, H.; Xiong, Y. Plasmonic Nanostructures in Solar Energy Conversion. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (5), 1008–1021.
- (8) Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P. Plasmonic Photocatalysis. *Reports Prog. Phys.* **2013**, *76* (4), 046401.
- (9) Mubeen, S.; Lee, J.; Singh, N.; Krämer, S.; Stucky, G. D.; Moskovits, M. An Autonomous Photosynthetic Device in Which All Charge Carriers Derive from Surface Plasmons. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8* (4), 247–251.
- (10) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (1), 25–34.
- (11) Besteiro, L. V.; Yu, P.; Wang, Z.; Holleitner, A. W.; Hartland, G. V.; Wiederrecht, G. P.; Govorov, A. O. The Fast and the Furious: Ultrafast Hot Electrons in Plasmonic Metastructures. Size and Structure Matter. *Nanotoday* **2019**, *27*, 120–145.
- (12) Silva, C. G.; Juárez, R.; Marino, T.; Molinari, R.; García, H. Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (3), 595–602.
- (13) Wu, B.; Liu, D.; Mubeen, S.; Chuong, T. T.; Moskovits, M.; Stucky, G. D. Anisotropic Growth of TiO₂ onto Gold Nanorods for Plasmon-Enhanced Hydrogen Production from Water Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (4), 1114–1117.
- (14) Qian, K.; Sweeny, B. C.; Johnston-Peck, A. C.; Niu, W.; Graham, J. O.; Duchene, J. S.; Qiu, J.; Wang, Y. C.; Engelhard, M. H.; Su, D.; et al. Surface Plasmon-Driven Water Reduction: Gold Nanoparticle Size Matters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 9842–9845.
- (15) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29* (20), 203002.

- (16) Chen, H.; Shao, L.; Li, Q.; Wang, J. Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2679–2724.
- (17) Veziroglu, S.; Ullrich, M.; Hussain, M.; Drewes, J.; Shondo, J.; Strunskus, T.; Adam, J.; Faupel, F.; Aktas, C. Plasmonic and Non-Plasmonic Contributions on Photocatalytic Activity of Au-TiO₂ Thin Film under Mixed UV-Visible Light. *Surf. Coatings Technol.* **2020**.
- (18) Zhang, J.; Jin, X.; Yu, X.; Sang, Y.; Razzari, L.; Liu, H.; Claverie, J. An In Situ Polymerization-Encapsulation Approach to Prepare TiO₂-Graphite Carbon-Au Photocatalysts for Efficient Photocatalysis. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *35* (1), 1–6.
- (19) Yu, X.; Zhang, J.; Zhao, Z.; Guo, W.; Qiu, J.; Mou, X.; Li, A.; Claverie, J. P.; Liu, H. NiO-TiO₂ p-n Heterostructured Nanocables Bridged by Zero-Bandgap RGO for Highly Efficient Photocatalytic Water Splitting. *Nano Energy* **2015**, *16*, 207–217.
- (20) Guler, U.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. Nanoparticle Plasmonics: Going Practical with Transition Metal Nitrides. *Mater. Today* **2015**, *18* (4), 227–237.
- (21) Ishii, S.; Sugavaneshwar, R. P.; Nagao, T. Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2343–2348.
- (22) Capretti, A.; Wang, Y.; Engheta, N.; Dal Negro, L. Comparative Study of Second-Harmonic Generation from Epsilon-Near-Zero Indium Tin Oxide and Titanium Nitride Nanolayers Excited in the Near-Infrared Spectral Range. *ACS Photonics* **2015**, *2* (11), 1584–1591.
- (23) Briggs, J. A.; Naik, G. V.; Zhao, Y.; Petach, T. A.; Sahasrabudde, K.; Goldhaber-Gordon, D.; Melosh, N. A.; Dionne, J. A. Temperature-Dependent Optical Properties of Titanium Nitride. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (10).
- (24) Naik, G. V.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. Alternative Plasmonic Materials: Beyond Gold and Silver. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (24), 3264–3294.
- (25) Wu, N.; Wang, J.; Tafen, D. N.; Wang, H.; Zheng, J.-G.; Lewis, J. P.; Liu, X.; Leonard, S. S.; Manivannan, A. Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (19), 6679–6685.
- (26) Wang, X.; Li, Z.; Shi, J.; Yu, Y. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9346–9384.

- (27) Naldoni, A.; Guler, U.; Wang, Z.; Marelli, M.; Malara, F.; Meng, X.; Besteiro, L. V.; Govorov, A. O.; Kildishev, A. V.; Boltasseva, A.; et al. Broadband Hot-Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (15), 1601031.
- (28) Reinholdt, A.; Pecenka, R.; Pinchuk, A.; Runte, S.; Stepanov, A. L.; Weirich, T. E.; Kreibig, U. Structural, Compositional, Optical and Colorimetric Characterization of TiN-Nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **2004**, *31* (1), 69–76.
- (29) Lalis, A.; Tessier, G.; Plain, J.; Baffou, G. Plasmonic Efficiencies of Nanoparticles Made of Metal Nitrides (TiN, ZrN) Compared with Gold. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (November), 1–10.
- (30) Jaeger, D.; Patscheider, J. A Complete and Self-Consistent Evaluation of XPS Spectra of TiN. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2012**, *185* (11), 523–534.
- (31) Rees, K.; Lorusso, E.; Cosham, S. D.; Kulak, A. N.; Hyett, G. Combining Single Source Chemical Vapour Deposition Precursors to Explore the Phase Space of Titanium Oxynitride Thin Films. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (31), 10536–10543.
- (32) Commariou, B.; Claverie, J. P. Bypassing the Lack of Reactivity of Endo-Substituted Norbornenes with the Catalytic Rectification-Insertion Mechanism. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (4), 2172–2181.
- (33) Vasei, M.; Das, P.; Cherfouth, H.; Marsan, B.; Claverie, J. P. TiO₂@C Core-Shell Nanoparticles Formed by Polymeric Nano-Encapsulation. *Front. Chem.* **2014**, *2* (July), 1–9.

2.9. Informations supplémentaires

SUPPORTING INFORMATION

Reconstruction of Titanium Nitride Plasmonic Nanoparticles into Titanium Oxynitride Magneli Phase Leads to High Photocatalytic Activity for Hydrogen Production Under Visible Light

Diane Rawach[†], Peipei Liu[†], Peikui Wang[†], Kevin Daoust[†], Yuanhua Sang[‡], Jérôme P. Claverie^{†,*}

[†]Department of Chemistry, Faculty of Science, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada

[‡]State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100, PR China

*Corresponding author: jerome.claverie@usherbrooke.ca

Figures and Tables

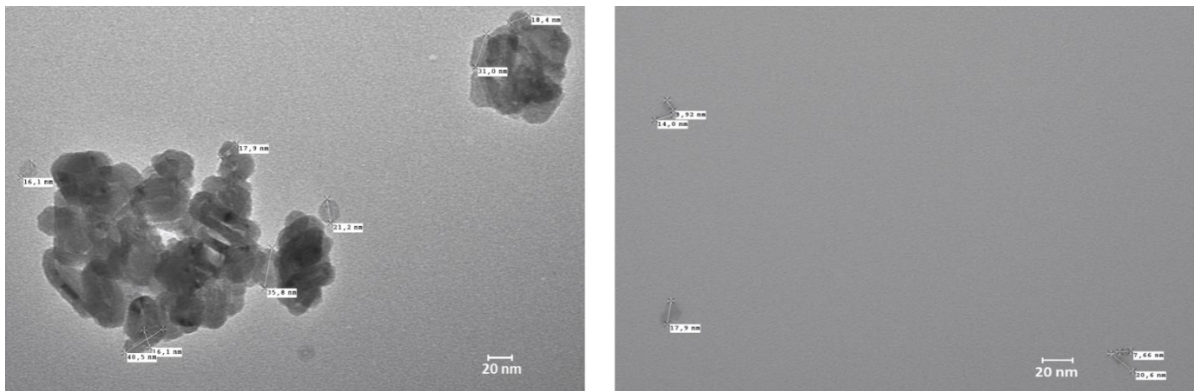


Figure S1. Transmission Electron Micrograph of TiN NPs (before dispersion and adsorption).

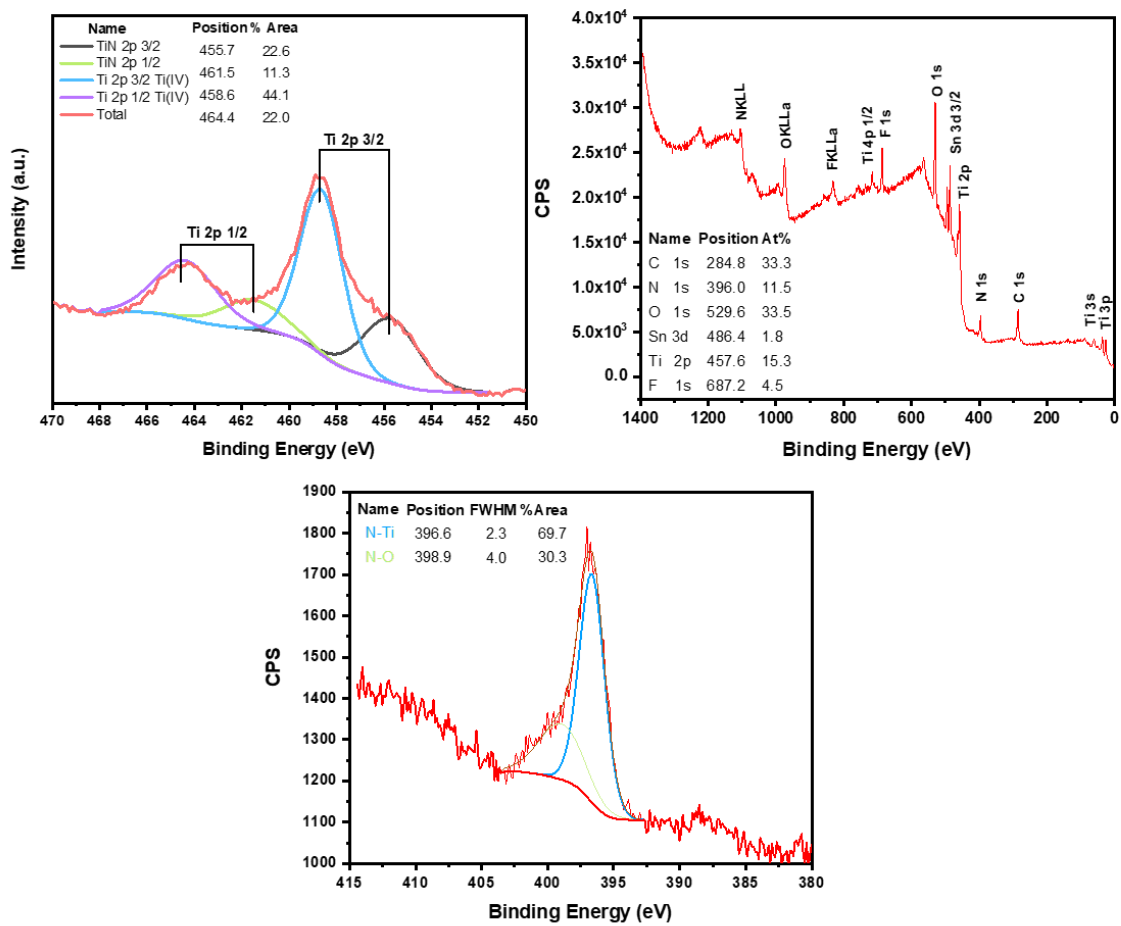


Figure S2. Complete XPS analysis of TiN NPs supported on ITO.

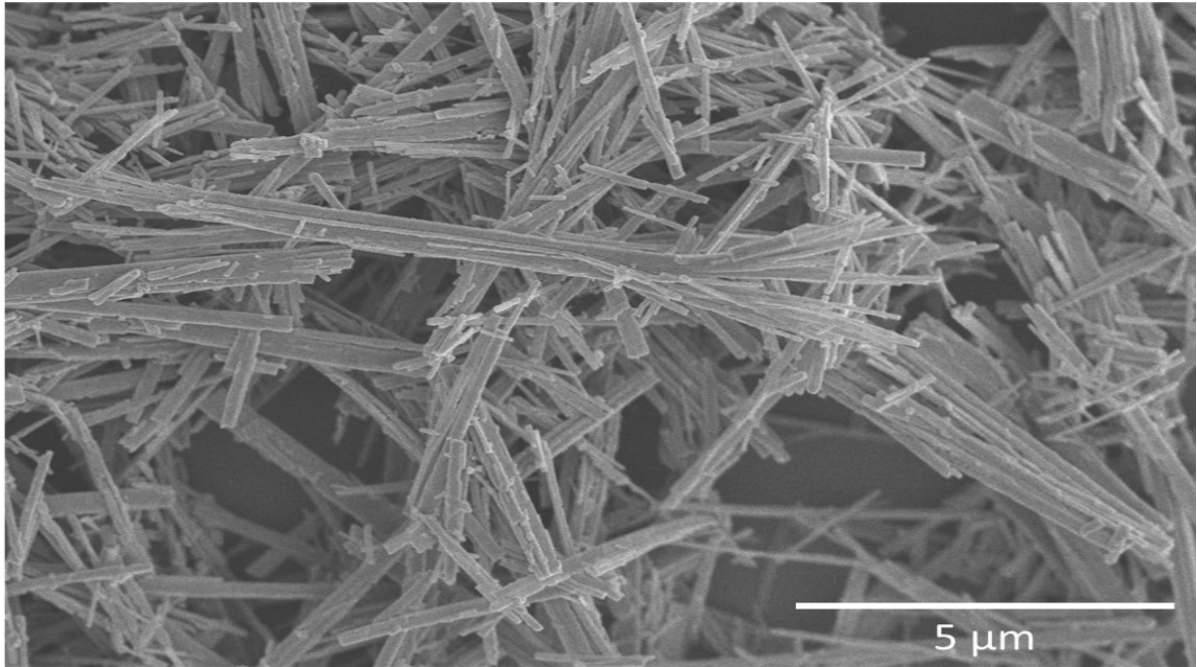


Figure S3. SEM image of TiO₂ NBs.

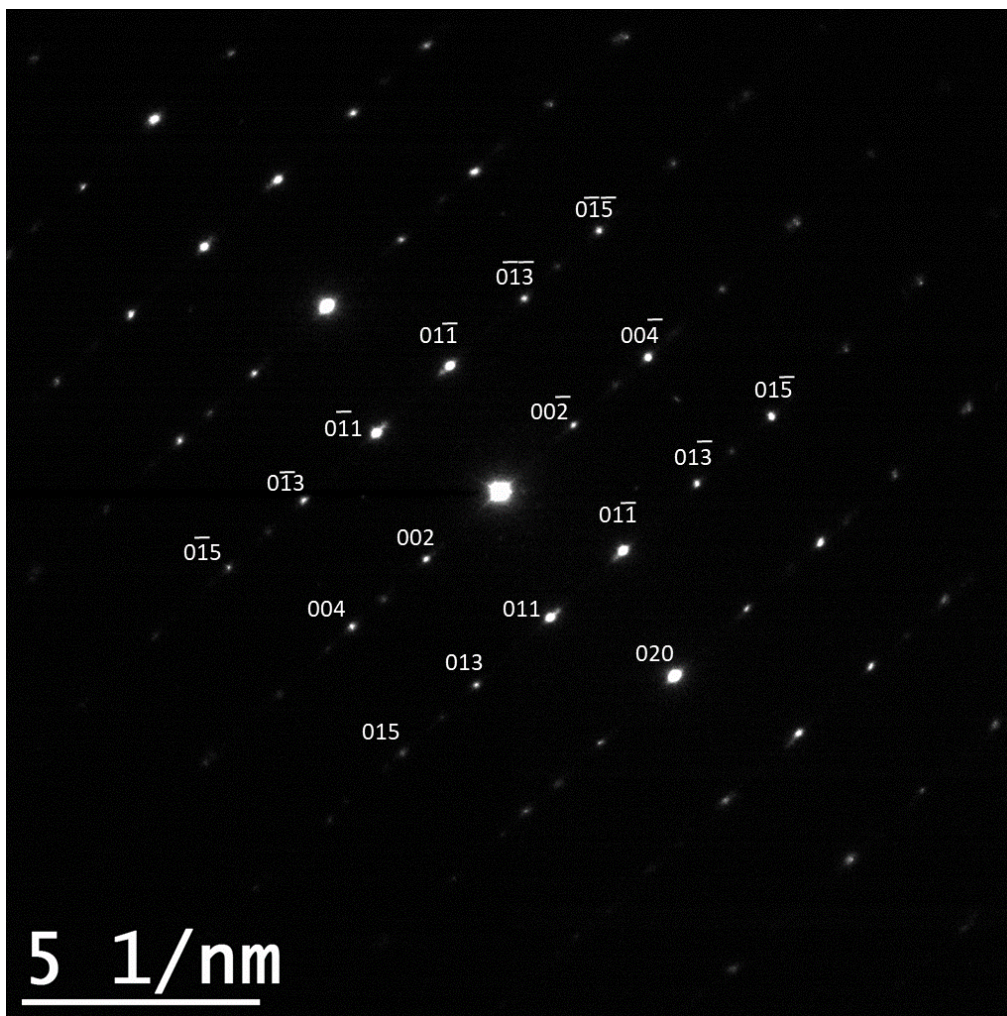


Figure S4. SAED of TiO₂/TiN (prior to photocatalysis) showing the characteristic diffraction spots of anatase.

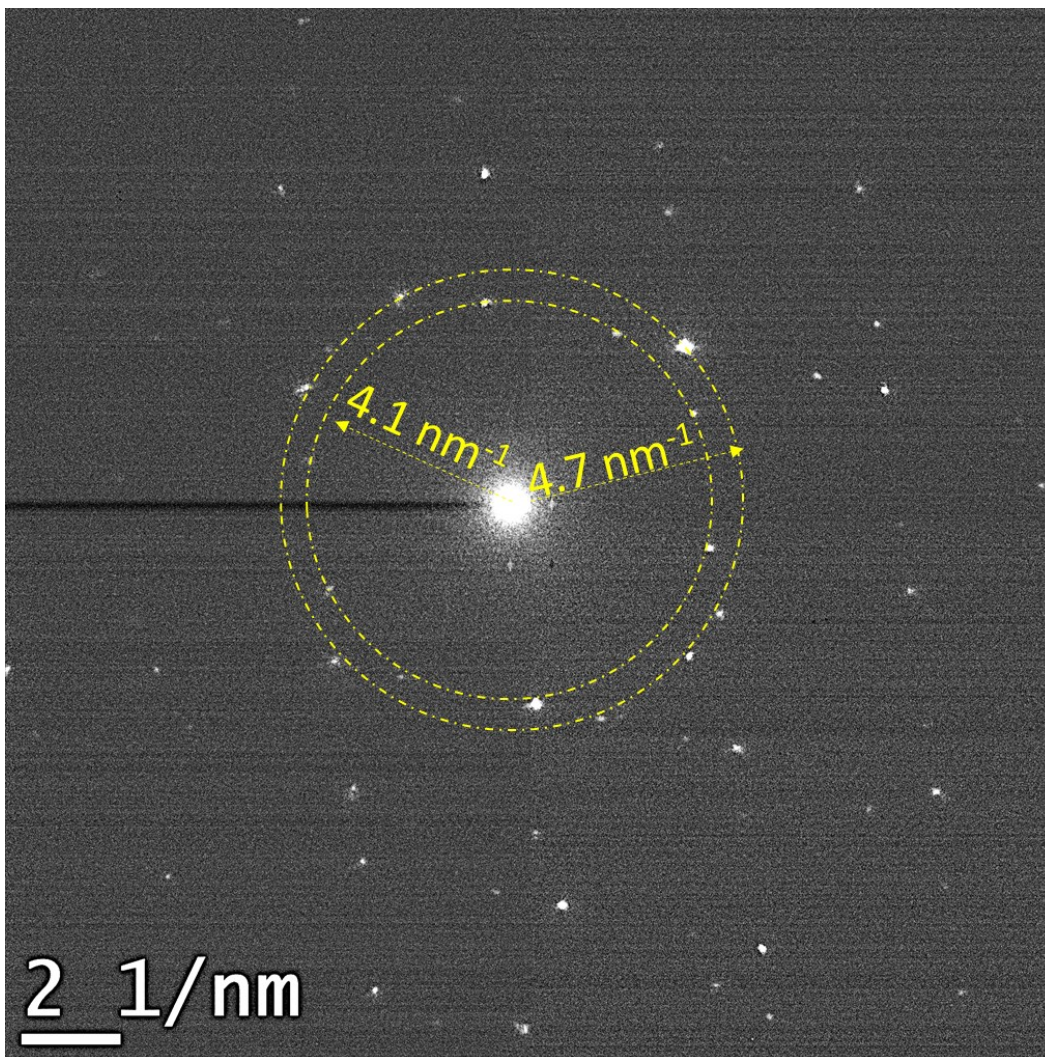


Figure S5. SAED of TiO_2/TiN (prior to photocatalysis) showing the characteristic spacings for (111) and (002) planes of TiN.

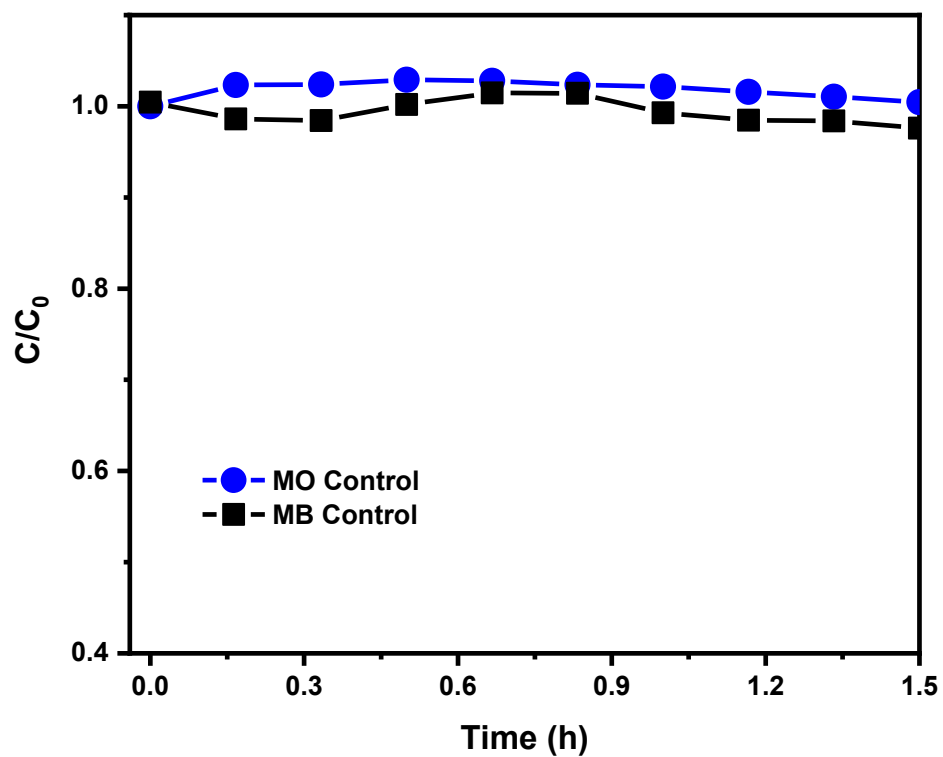


Figure S6. Control experiment of degradation of methyl orange (MO) and (MB) with no catalyst under white light irradiation.

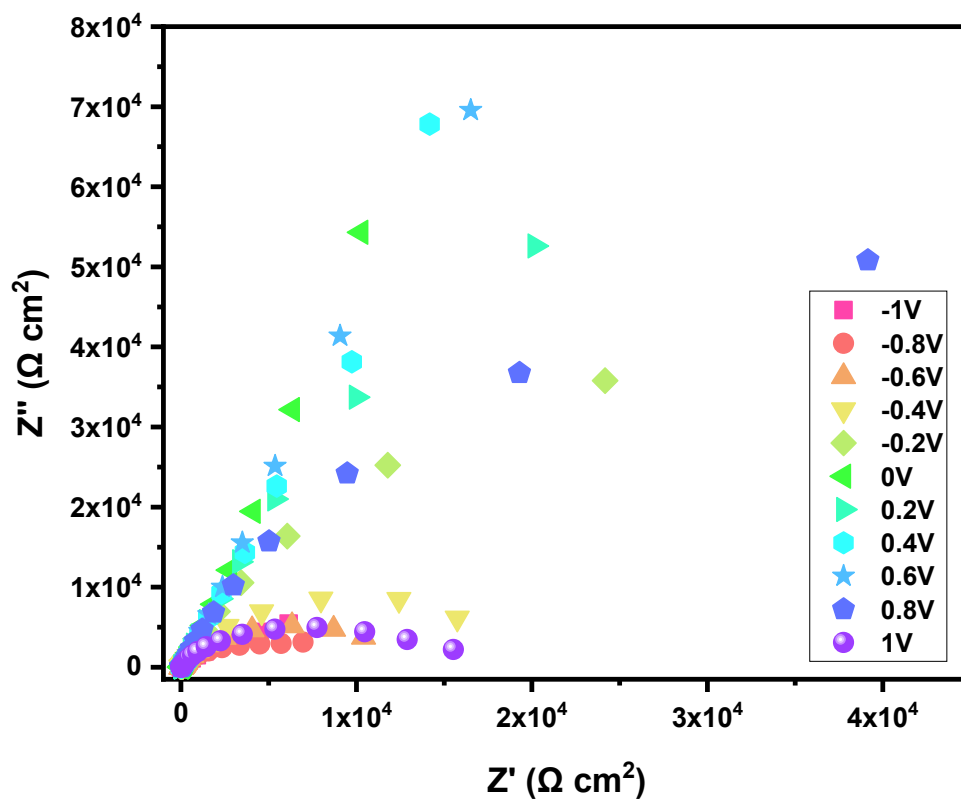


Figure S7. Electrochemical Impedance Spectroscopy of TiO₂/TiN hybrid structure performed with bias voltage ranging from -1V to 1V vs Ag/AgCl.

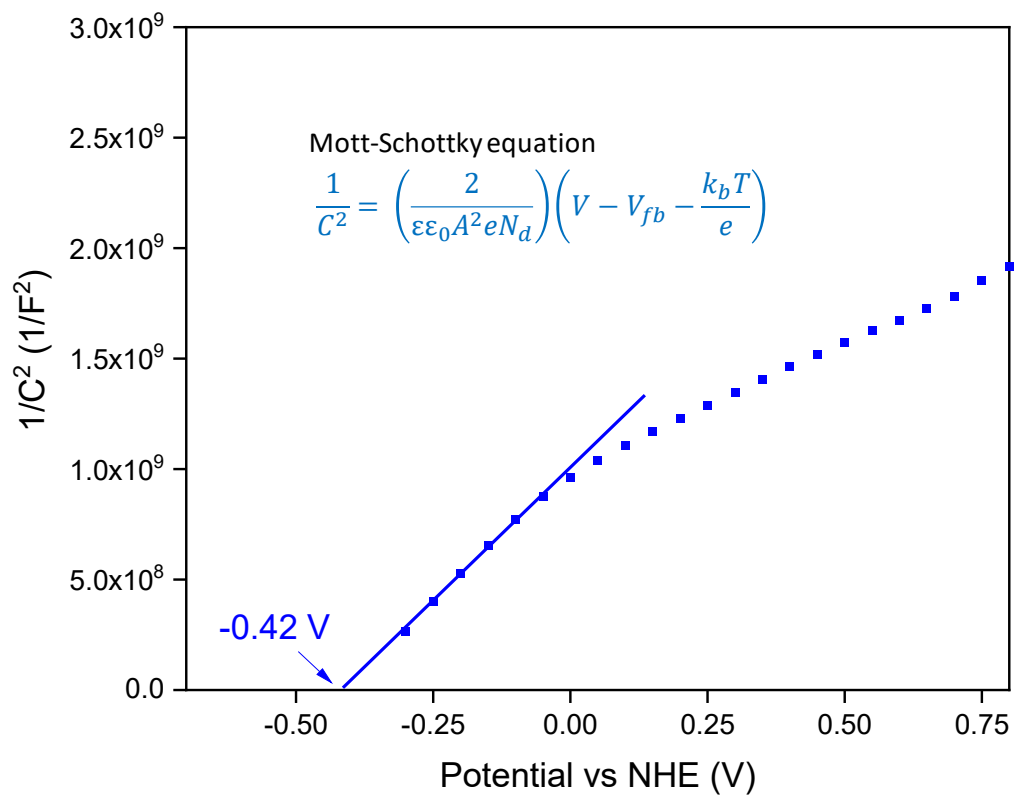


Figure S8. Mott-Schottky analysis of the photoanode.

From the intercept with the x axis, the flat band potential (V_{fb} – lower edge of the conduction band) is found to be -0.44 V and the density of dopant (N_D) is $1.8 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$.

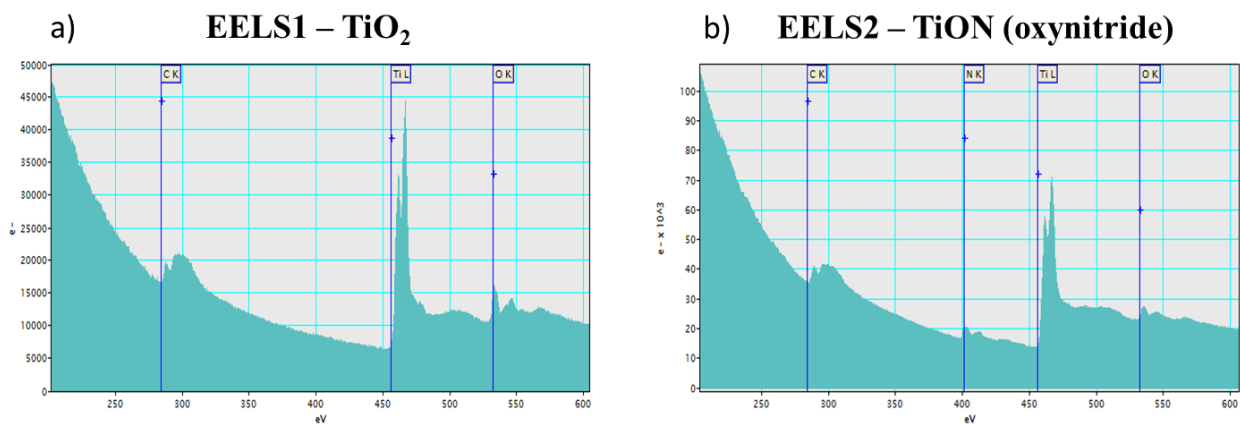


Figure S9. EELS analysis of a) TiO₂ and b) TiON particles generated during photocatalysis.

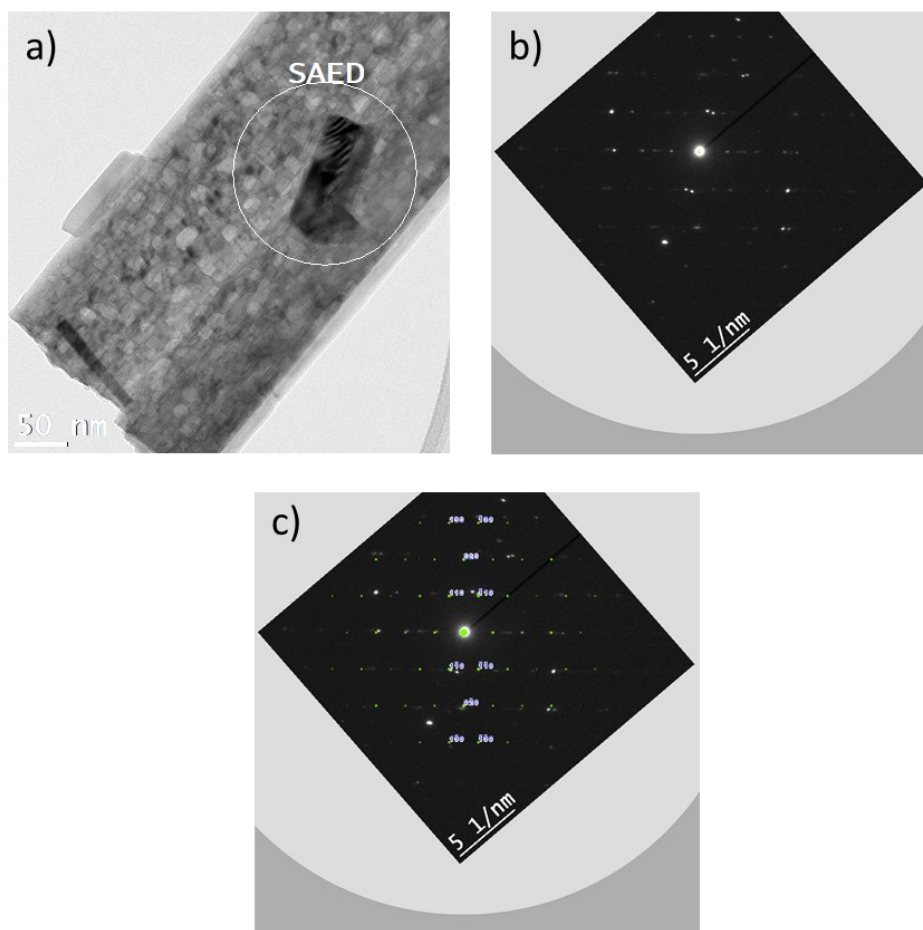


Figure S10. a) TEM micrograph of TiO_2/TiN after the photocatalysis experiment b) SAED of the particle and c) SAED with single crystal diffractogram calculated based on the crystal structure of Ti_3O_5 (indicating matching structures).

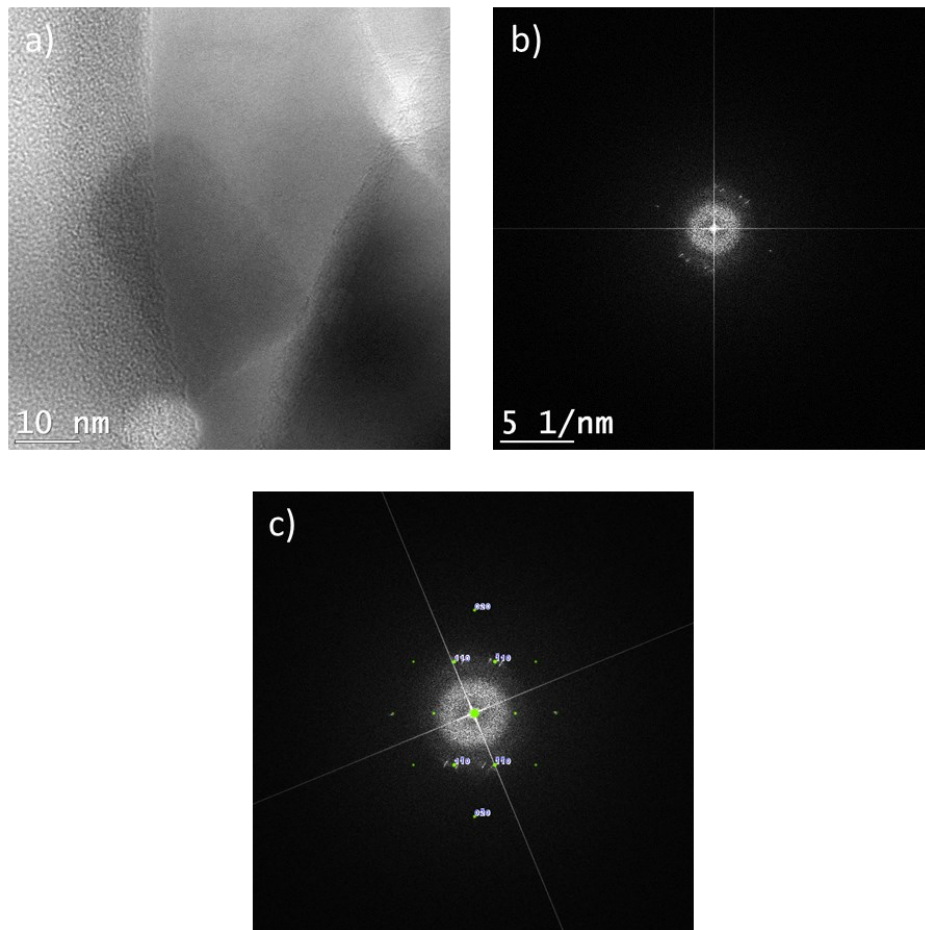


Figure S11. a) TEM micrograph of TiO_2/TiN after the photocatalysis experiment b) SAED of the particle and c) SAED with single crystal diffractogram calculated based on the crystal structure of Ti_3O_5 (indicating matching structures).

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation des ressources énergétiques non renouvelables est problématique, car notre dépendance à ces ressources cause un déclin important de leur disponibilité et parallèlement un réchauffement climatique dû aux dégagements des gaz à effets de serre (GES) néfastes pour l'environnement ainsi que pour les êtres vivants. Alors, la recherche pour de nouvelles sources d'énergies renouvelables, écologiques et abordables est importante pour soutenir la crise énergétique. Parmi les différentes sources alternatives en recherche, l'hydrogène obtenu par voie de photoclivage de l'eau répond à ces exigences.

Les matériaux les plus utilisés pour la formation de photocatalyseurs ayant une efficacité photocatalytique élevée incluent des semi-conducteurs tels que le TiO_2 (sous différentes morphologies), le ZnO , etc. Le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse hétérogène de l'eau puisqu'il présente plusieurs avantages tels qu'un positionnement adéquat des bandes énergétiques par rapport aux réactions de photoclivage de l'eau, son coût faible, son abondance élevée, sa faible toxicité ainsi que sa stabilité chimique. Cependant, comme le TiO_2 est seulement actif sous un rayonnement UV, ce qui représente une très petite portion du rayonnement solaire, les photocatalyseurs formés à base de TiO_2 n'ont pas une efficacité photocatalytique élevée. Alors, pour profiter pleinement de l'énergie solaire, différentes stratégies ont été employées pour rendre le TiO_2 actif dans la région du visible ou infrarouge pour ainsi augmenter son efficacité photocatalytique. Certaines stratégies incluent l'utilisation des effets de résonance plasmonique par l'ajout de métaux nobles comme cocatalyseurs aux semi-conducteurs (Au, Ag, Pt).

L'objectif principal de ce travail était la conception d'un nouveau photocatalyseur qui pourra être utilisé pour la production d'un combustible tel que l'hydrogène par le biais du photoclivage de l'eau, ayant une efficacité photocatalytique élevée dans la région du visible et infrarouge du spectre solaire. Afin de démontrer l'efficacité du photocatalyseur, la production de l'hydrogène sous différentes illuminations du spectre solaire, des analyses PEC (EIS, IPCE, CLA, etc.) ainsi que la photodégradation de polluants ont été étudiées.

La stratégie employée dans ce projet est la formation d'une jonction SC/métal tout en utilisant un semi-conducteur ayant les propriétés nécessaires pour le photoclivage de l'eau et un cocatalyseur ayant l'effet de résonance plasmonique dans la région visible du spectre solaire. Le choix du semi-conducteur pour le photocatalyseur s'est arrêté sur le TiO_2 dû à ses nombreux avantages mentionnés ci-haut. Nous avons ainsi développé un photocatalyseur à base de TiO_2 sur lequel ont été adsorbées de manière homogène des nanoparticules de nitrure de titane. Ces nanoparticules ont été choisies pour leur stabilité chimique et thermique, leur durabilité, leur coût faible ainsi que leurs propriétés de résonance plasmonique de surface. Les nanoparticules de nitrure de titane présentent un avantage par rapport aux nanoparticules de métaux nobles en ayant un effet LSPR dans la région du visible, soit de 550-800 nm, un intervalle beaucoup plus large que présentent les nanoparticules de métaux nobles (p. ex. la résonance plasmonique de surface de nanoparticules d'au est à 600 nm).

Les résultats de ce projet ont démontré que les nanoparticules plasmoniques de TiN ne démontrent pas une stabilité oxydante lorsqu'elles sont exposées aux conditions de la production photocatalytique d'hydrogène. Des analyses de caractérisation à la suite du photoclivage de l'eau ont permis de démontrer une transformation des nanoparticules de TiN en oxynitride de titane (TiON) ayant la phase cristalline Magnéli (Ti_3O_5). Ces particules ont permis l'obtention d'une activité photocatalytique élevée (IPCE de 2% à 550 nm et 70% à 330nm) ainsi qu'un niveau élevé de production d'hydrogène ayant un taux de 700 $\mu\text{mol/h/g}$ sous illumination solaire. D'autre part, il a été démontré que sous illumination visible de la structure hybride du photocatalyseur (TiO_2/TiN) qu'une photodégradation de polluants organiques typiques (p. ex. bleu de méthylène et orange de méthyle) était possible. Alors, ces résultats prometteurs permettent l'ouverture du champ d'application de ce photocatalyseur pour le photoclivage de l'eau, la dépollution de l'air et de l'eau, etc.

Tel que mentionné ci-haut, le photocatalyseur TiN/ TiO_2 présente un niveau élevé de production d'hydrogène ayant un taux de 700 $\mu\text{mol/hr/g}$ sous illumination solaire (AM1.5G). Ceci représente un rendement photocatalytique encourageant puisqu'en comparaison à une étude menée par Waterhouse et al. pour la mise au point du photocatalyseur $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ sous des conditions similaires, produit 400 $\mu\text{mol/hr/g}$ d'hydrogène.¹³² Alors, le photocatalyseur TiN/ TiO_2 est presque deux fois plus efficace pour la production d'hydrogène par le

photoclivage de l'eau. Cependant, il est important de noter que la comparaison directe de l'efficacité des photocatalyseurs peut s'avérer difficile puisque la méthode de photoclivage de l'eau dépend de plusieurs facteurs incluant la surface active, la quantité de catalyseur, la morphologie et la taille des cocatalyseurs, la configuration (par exemple : nanoparticulaire ou PEC), la puissance de la lumière, le substrat, l'électrolyte, etc. qui peuvent être très différents dans la littérature. D'autre part, le photocatalyseur développé durant cette étude a mené à l'observation de la dégradation de l'orange de méthyle sous illumination solaire. Cependant, une étude menée par Pakikkaparambil et al. sur la photodégradation de plusieurs polluants organiques à l'aide du photocatalyseur de Au/TiO₂ ayant des conditions similaires, ne peut pas dégrader l'orange de méthyle sous illumination solaire.¹³³ Alors, le TiN/TiO₂ est un photocatalyseur prometteur pour la photodépollution de l'eau sous illumination solaire.

Les perspectives envisagées pour ce travail incluent l'approfondissement des connaissances sur la transformation des nanoparticules de nitrure de titane à la phase cristalline Magnéli de TiON et l'investigation des propriétés plasmoniques du Ti₃O₅ de ses différentes formes cristallines en modifiant ses propriétés physiques (par exemple la taille et la forme des nanoparticules) par des mesures d'absorption et diffusion de la lumière par UV-Vis. De plus, d'autres travaux envisagés comprennent l'optimisation de la concentration des nanoparticules de TiN par rapport au TiO₂, l'optimisation de la technique de photocatalyse et du procédé (la concentration du catalyseur ainsi que sa recyclabilité, l'élimination complète du platine, etc.). De plus, ce travail peut agir d'une base pour d'autres applications telles que dans le domaine de la photodépollution des eaux et airs usés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Émissions de gaz à effet de serre: facteurs et incidences <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/indicateurs-environnementaux/emissions-gaz-effet-serre-facteurs-incidences.html>.
- (2) Chouhan, N.; Meena, R. K.; Liu, R.-S. Hydrogen: An Alternative Fuel. In *Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes*; Ameta, S. C., Ameta, R., Eds.; CRC Press, 2016; pp 139–172. <https://doi.org/10.1201/b19148>.
- (3) Chen, Y.; Feng, X.; Liu, M.; Su, J.; Shen, S. Towards Efficient Solar-to-Hydrogen Conversion: Fundamentals and Recent Progress in Copper-Based Chalcogenide Photocathodes. *Nanophotonics* **2016**, *5* (4), 468–491. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027>.
- (4) Liao, C.-H.; Huang, C.-W.; Wu, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-Based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* **2012**, *2* (4), 490–516. <https://doi.org/10.3390/catal2040490>.
- (5) Turner, J. A. Sustainable Hydrogen Production. *Science* (80-.). **2004**, *305* (5686), 972–974. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64203-5.00001-0>.
- (6) Kalamaras, C. M.; Efstathiou, A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conf. Pap. Energy* **2013**, *2013*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>.
- (7) Steinberg, M.; Cheng, H. C. Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels. *Int. J. Hydrogen Energy* **1989**, *14* (11), 797–820. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(89\)90018-9](https://doi.org/10.1016/0360-3199(89)90018-9).
- (8) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. Photo-Electrochemical Properties of the TiO₂-Pt System in Aqueous Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27* (1), 19–26. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00090-8).
- (9) Bak, T.; Nowotny, J.; Rekas, M.; Sorrell, C. C. Photo-Electrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy. Materials-Related Aspects. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 991–1022. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00022-8).
- (10) Momirlan, M.; Veziroglu, T. N. The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30* (7), 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.
- (11) Saravanan, R.; Gracia, F.; Stephen, A. Basic Principles , Mechanism , and Challenges of Photocatalysis. **2017**, 19–41. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4>.

- (12) Yuan, L.; Han, C.; Yang, M. Q.; Xu, Y. J. Photocatalytic Water Splitting for Solar Hydrogen Generation: Fundamentals and Recent Advancements. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *35* (1), 1–36. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2015.1127027>.
- (13) Xu, D.; Dong, L.; Ren, J. Introduction of Hydrogen Routines. *Hydrog. Econ. Supply Chain. Life Cycle Anal. Energy Transit. Sustain.* **2017**, 35–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811132-1.00002-X>.
- (14) Djurišić, A. B.; Leung, Y. H.; Ching Ng, A. M. Strategies for Improving the Efficiency of Semiconductor Metal Oxide Photocatalysis. *Mater. Horizons* **2014**, *1* (4), 400–410. <https://doi.org/10.1039/c4mh00031e>.
- (15) Li, R.; Li, C. Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts. In *Advances in Catalysis*; Elsevier Inc., 2017; Vol. 60, pp 1–57. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.001>.
- (16) Augugliaro, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Soria, J.; Group, S. P.; Energia, D. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. **2019**, 1–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>.
- (17) Farnetti, E.; Monte, R. Di; Kašpar, J. Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry: Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Life Support Syst.* **1999**, *II*, 10.
- (18) Zhu, S.; Wang, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (23), 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- (19) Yu, P. Y.; Cardona, M. Chapter 1. Introduction. In *Fundamentals of Semiconductors*; Springer, 2010; pp 1–15.
- (20) Sellappan, R. Mechanisms of Enhanced Activity of Model TiO₂/Carbon and TiO₂/Metal Nanocomposite Photocatalysts, Chalmers University of Technology, 2013.
- (21) Khan, M. M.; Adil, S. F.; Al-Mayouf, A. Metal Oxides as Photocatalysts. *J. Saudi Chem. Soc.* **2015**, *19* (5), 462–464. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003>.
- (22) Gaya, U. I. *Principles of Heterogeneous Photocatalysis*; Springer Science + Business Media Dordrecht, 2014.
- (23) Standing, A.; Assali, S.; Gao, L.; Verheijen, M. A.; Van Dam, D.; Cui, Y.; Notten, P. H. L.; Haverkort, J. E. M.; Bakkers, E. P. A. M. Efficient Water Reduction with Gallium Phosphide Nanowires. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (May), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms8824>.
- (24) Nowotny, M. K.; Bogdanoff, P.; Dittrich, T.; Fiechter, S.; Fujishima, A.; Tributsch, H. Observations of P-Type Semiconductivity in Titanium Dioxide at Room Temperature. *Mater. Lett.* **2010**, *64* (8), 928–930. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.061>.

- (25) Nowotny, J.; Bak, T.; Nowotny, M. K.; Sheppard, L. R. Titanium Dioxide for Solar-Hydrogen II. Defect Chemistry. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (14), 2630–2643. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.09.005>.
- (26) Zhao, Z.; Willard, E. J.; Dominguez, J. R.; Wu, Z.; Osterloh, F. E. Depletion Layer Controls Photocatalytic Hydrogen Evolution with P-Type Gallium Phosphide Particles. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (30), 18020–18029. <https://doi.org/10.1039/c9ta05879f>.
- (27) Jafari, T.; Moharreri, E.; Amin, A. S.; Miao, R.; Song, W.; Suib, S. L. Photocatalytic Water Splitting - The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules* **2016**, *21* (7). <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>.
- (28) Ma, S. S. K.; Hisatomi, T.; Domen, K. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting. *J. Japan Pet. Inst.* **2013**, *56* (5), 280–287. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.280>.
- (29) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- (30) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- (31) Zou, Z.; Ye, J.; Sayama, K.; Arakawa, H. Direct Splitting of Water under Visible Light Irradiation with an Oxide Semiconductor Photocatalyst. *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr.* **2001**, *414*, 625–627. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0044.
- (32) Qian, R.; Zong, H.; Schneider, J.; Zhou, G.; Zhao, T.; Li, Y.; Yang, J.; Bahnemann, D. W.; Pan, J. H. Charge Carrier Trapping, Recombination and Transfer during TiO₂ Photocatalysis: An Overview. *Catal. Today* **2019**, *335* (September 2018), 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.053>.
- (33) Li, J.; Wu, N. Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: A Review. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (3), 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>.
- (34) Li, R. Latest Progress in Hydrogen Production from Solar Water Splitting via Photocatalysis, Photoelectrochemical, and Photovoltaic-Photoelectrochemical Solutions. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2017**, *38* (1), 5–12. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62552-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62552-4).
- (35) Hellman, A.; Wang, B. First-Principles View on Photoelectrochemistry: Water-Splitting as Case Study. *Inorganics* **2017**, *5* (2), 37. <https://doi.org/10.3390/inorganics5020037>.
- (36) Leytner, S.; Hupp, J. T. Evaluation of the Energetics of Electron Trap States at the

Nanocrystalline Titanium Dioxide/Aqueous Solution Interface via Time-Resolved Photoacoustic Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330 (3–4), 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01112-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01112-X).

- (37) Nguyen, P. D.; Duong, T. M.; Tran, P. D. Current Progress and Challenges in Engineering Viable Artificial Leaf for Solar Water Splitting. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. Elsevier Ltd 2017, pp 399–417. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.006>.
- (38) Gadgil, T.; Ibrayev, N.; Nuraje, N. Photocatalytic Water Oxidation. In *Heterogeneous Photocatalysis*; Colmenares, J. C., Xu, Y.-J., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016; pp 33–61. https://doi.org/10.1007/978-3-662-48719-8_2.
- (39) Bott, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. *Curr. Sep.* **1998**, 3 (17), 1–5.
- (40) Hayer, E.; Bros, J. The Fermi Energy and the Enthalpy of Mixing. *J. Alloys Compd.* **1995**, 220, 193–196.
- (41) Ohtani, B. *Photocatalysis by Inorganic Solid Materials: Revisiting Its Definition, Concepts, and Experimental Procedures*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2011; Vol. 63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9>.
- (42) Mora-Seró, I.; Bisquert, J. Fermi Level of Surface States in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett.* **2003**, 3 (7), 945–949. <https://doi.org/10.1021/nl0342390>.
- (43) Beranek, R. (Photo)Electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 2011 (Iv), 80–83. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>.
- (44) Stolarczyk, J. K.; Bhattacharyya, S.; Polavarapu, L.; Feldmann, J. Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and CO₂ Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures. *ACS Catal.* **2018**, 3602–3635. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00791>.
- (45) Lau, L. C.; KeatTeong, L. The Effect of Band Engineering of Semiconductors on Photocatalytic Water Splitting: A Review. *Int. J. Res. Eng. Technol.* **2013**, 02 (11), 195–206. <https://doi.org/10.15623/ijret.2013.0211030>.
- (46) Yu, S.; Ying, Z. Photochemical Decomposition of Hydrogen Sulfide. In *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*; Luis, N., Ed.; 2016; pp 269–293. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- (47) Zhen, W.; Ning, X.; Yang, B.; Wu, Y.; Li, Z.; Lu, G. The Enhancement of CdS Photocatalytic Activity for Water Splitting via Anti-Photocorrosion by Coating Ni₂P Shell and Removing Nascent Formed Oxygen with Artificial Gill. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 221 (September 2017), 243–257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.024>.

- (48) Majka, M.; Majka, T. Healthy Light Source. In *The 2nd World Sustainability Forum*; 2013; p 933. <https://doi.org/10.3390/wsf2-00933>.
- (49) Wilson, B. D.; Moon, S.; Armstrong, F. Comprehensive Review of Ultraviolet Radiation and the Current Status on Sunscreens. *J. Clin. Aesthet. Dermatol.* **2012**, *5* (9), 18–23.
- (50) Ipek, B.; Uner, D. On the Limits of Photocatalytic Water Splitting. In *Water Chemistry*; 2019; pp 1–23. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89235>.
- (51) Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R.; Pelizzetti, E. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes R_p = 1.0-13.4 Nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (45), 16655–16661. <https://doi.org/10.1021/j100045a027>.
- (52) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (15), 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>.
- (53) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (54) Takata, T.; Domen, K. Particulate Photocatalysts for Water Splitting: Recent Advances and Future Prospects. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (2), 542–549. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b02209>.
- (55) Hakki, A.; AlSalka, Y.; Mendive, C. B.; Ubogui, J.; Dos Santos Claro, P. C.; Bahnemann, D. Hydrogen Production by Heterogeneous Photocatalysis. In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*; 2018; pp 413–419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13795-3>.
- (56) Alfaifi, B. Y.; Ullah, H.; Alfaifi, S.; Tahir, A. A.; Mallick, T. K. Photoelectrochemical Solar Water Splitting: From Basic Principles to Advanced Devices. *Veruscript Funct. Nanomater.* **2018**, *2* (February), BDJOC3. <https://doi.org/10.22261/fnan.bdjoc3>.
- (57) Chen, S.; Takata, T.; Domen, K. Particulate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1–17. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
- (58) Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>.
- (59) Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J. Photoelectrochemical Devices for Solar Water Splitting-Materials and Challenges. *Chemical Society*

Reviews. Royal Society of Chemistry 2017, pp 4645–4660.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00306k>.

- (60) Lukic, S.; Menze, J.; Weide, P.; Busser, G. W.; Winterer, M.; Muhler, M. Decoupling the Effects of High Crystallinity and Surface Area on the Photocatalytic Overall Water Splitting over B-Ga₂O₃ Nanoparticles by Chemical Vapor Synthesis. *ChemSusChem* **2017**, *10* (21), 4190–4197. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701309>.
- (61) Bonetta, S.; Bonetta, S.; Motta, F.; Strini, A.; Carraro, E. Photocatalytic Bacterial Inactivation by TiO₂-Coated Surfaces. *AMB Express* **2013**, *3*, 1–8. <https://doi.org/10.1186/2191-0855-3-59>.
- (62) O'Regan, B.; Gratzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(84\)90144-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(84)90144-4).
- (63) Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Pivsa-Art, S.; Yoshikawa, S. Preparation and Characterization of Mesoporous TiO₂-CeO₂ Nanopowders Respond to Visible Wavelength. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (1), 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.028>.
- (64) Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>.
- (65) *Comprehensive Hard Materials*; Sarin, V. K., Mari, D., Llanes, L., Nebel, C. E., Eds.; Elsevier, 2014.
- (66) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal8120591>.
- (67) Haggerty, J. E. S.; Schelhas, L. T.; Kitchaev, D. A.; Mangum, J. S.; Garten, L. M.; Sun, W.; Stone, K. H.; Perkins, J. D.; Toney, M. F.; Ceder, G.; et al. High-Fraction Brookite Films from Amorphous Precursors. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>.
- (68) Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Sep. Purif. Methods* **1999**, *28* (1), 1–50. <https://doi.org/10.1080/03602549909351643>.
- (69) Seo, D. K.; Hoffmann, R. Direct and Indirect Band Gap Types in One-Dimensional Conjugated or Stacked Organic Materials. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102* (1–6), 23–32. <https://doi.org/10.1007/s002140050469>.
- (70) Xu, M.; Gao, Y.; Moreno, E. M.; Kunst, M.; Muhler, M.; Wang, Y.; Idriss, H.; Wöll, C. Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using

Infrared Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106* (13), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.138302>.

- (71) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46* (4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- (72) Suryanarayanan, R.; Naik, V. M.; Kharel, P.; Talagala, P.; Naik, R. Room Temperature Ferromagnetism in Spin-Coated Anatase- And Rutile-Ti 0.95Fe0.05O2 Films. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17* (4), 755–762. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/4/017>.
- (73) Albero, J.; García, H. Photocatalytic CO₂ Reduction. In *Heterogeneous Photocatalysis*; Colmenares, J. C., Xu, Y. J., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016; pp 1–31. <https://doi.org/10.1201/b18287>.
- (74) Chen, J.-J.; Wu, J. C. S.; Wu, P. C.; Tsai, D. P. Plasmonic Photocatalyst for H₂ Evolution in Photocatalytic Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (1), 210–216. <https://doi.org/10.1021/jp1074048>.
- (75) Lin, H. Y.; Chang, Y. S. Photocatalytic Water Splitting for Hydrogen Production on Au/KTiNbO₅. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (16), 8463–8471. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.006>.
- (76) Li, S.; Zhang, J.; Kibria, M. G.; Mi, Z.; Chaker, M.; Ma, D.; Nechache, R.; Rosei, F. Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity of Laser Ablated Au Nanoparticle Decorated BiFeO₃ Nanowires under Visible-Light. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (52), 5856–5858. <https://doi.org/10.1039/c3cc40363g>.
- (77) Sato, S.; White, J. M. Photodecomposition of Water over Pt/TiO₂ Catalysts. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72* (1), 83–86. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80246-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80246-6).
- (78) Zou, J. J.; He, H.; Cui, L.; Du, H. Y. Highly Efficient Pt / TiO₂ Photocatalyst for Hydrogen Generation Prepared by a Cold Plasma Method. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32* (12), 1762–1770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.030>.
- (79) Di, L. J.; Yang, H.; Hu, G.; Xian, T.; Ma, J. Y.; Jiang, J. L.; Li, R. S.; Wei, Z. Q. Enhanced Photocatalytic Activity of BiFeO₃ Particles by Surface Decoration with Ag Nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2014**, *25* (6), 2463–2469. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1896-0>.
- (80) Sun, Y.; Liu, J.; Li, Z. Design of Highly Ordered Ag-SrTiO₃ Nanotube Arrays for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (8), 1924–1930. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.037>.
- (81) Wang, M.; Ye, M.; Iocozzia, J.; Lin, C.; Lin, Z. Plasmon-Mediated Solar Energy Conversion via Photocatalysis in Noble Metal/Semiconductor Composites. *Advanced Science*. 2016, pp 1–14. <https://doi.org/10.1002/advs.201600024>.

- (82) Xing, B.; Vecitis, C. D.; Senesi, N. *Engineered Nanoparticles and the Environment*; John Wiley & Sons, Inc., 2016. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9780-1_100315.
- (83) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>.
- (84) Adhikari, R.; Malla, S.; Gyawali, G.; Sekino, T.; Lee, S. W. Synthesis, Characterization and Evaluation of the Photocatalytic Performance of Ag-CdMoO₄ Solar Light Driven Plasmonic Photocatalyst. *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48* (9), 3367–3373. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.019>.
- (85) Jung, S.; Shuford, K. L.; Park, S. Optical Property of a Colloidal Solution of Platinum and Palladium Nanorods: Localized Surface Plasmon Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (39), 19049–19053. <https://doi.org/10.1021/jp206314t>.
- (86) Guzman, F.; Chuang, S. S. C.; Yang, C. Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (1), 61–65. <https://doi.org/10.1021/ie301177s>.
- (87) Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11* (3), 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>.
- (88) Chou, H. L.; Hwang, B. J.; Sun, C. L. Catalysis in Fuel Cells and Hydrogen Production. In *New and Future Developments in Catalysis: Batteries, Hydrogen Storage and Fuel Cells*; Elsevier B.V., 2013; pp 217–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53880-2.00014-4>.
- (89) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 267–297. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.
- (90) Sui, M.; Kunwar, S.; Pandey, P.; Lee, J. Strongly Confined Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Bands of Pt, AgPt, AgAuPt Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53292-1>.
- (91) Cushing, S. K.; Li, J.; Meng, F.; Senty, T. R.; Suri, S.; Zhi, M.; Li, M.; Bristow, A. D.; Wu, N. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15033–15041. <https://doi.org/10.1021/ja305603t>.
- (92) Scarabelli, L. Recent Advances in the Rational Synthesis and Self-Assembly of Anisotropic Plasmonic Nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2018**, *90* (9), 1393–1407. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0510>.
- (93) Unser, S.; Bruzas, I.; He, J.; Sagle, L. Localized Surface Plasmon Resonance

Biosensing: Current Challenges and Approaches. *Sensors (Switzerland)* **2015**, *15* (7), 15684–15716. <https://doi.org/10.3390/s150715684>.

- (94) Ye, W.; Long, R.; Huang, H.; Xiong, Y. Plasmonic Nanostructures in Solar Energy Conversion. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (5), 1008–1021. <https://doi.org/10.1039/c6tc04847a>.
- (95) Hu, Z.; Mi, Y.; Ji, Y.; Wang, R.; Zhou, W.; Qiu, X.; Liu, X.; Fang, Z.; Wu, X. Multiplasmon Modes for Enhancing the Photocatalytic Activity of Au/Ag/Cu₂O Core-Shell Nanorods. *Nanoscale* **2019**, *11* (35), 16445–16454. <https://doi.org/10.1039/c9nr03943k>.
- (96) Kim, M.; Lin, M.; Son, J.; Xu, H.; Nam, J. M. Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (15), 1–21. <https://doi.org/10.1002/adom.201700004>.
- (97) Jitputti, J.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. Synthesis of TiO₂ Nanowires and Their Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution. *Catal. Commun.* **2008**, *9* (6), 1265–1271. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.11.016>.
- (98) Su, Z.; Zhou, W. Formation, Morphology Control and Applications of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, pp 8955–8970. <https://doi.org/10.1039/c0jm04587j>.
- (99) Song, S. S.; Xia, B. Y.; Chen, J.; Yang, J.; Shen, X.; Fan, S. J.; Guo, M. L.; Sun, Y. M.; Zhang, X. D. Two Dimensional TiO₂ Nanosheets: In Vivo Toxicity Investigation. *RSC Adv.* **2014**, *4* (80), 42598–42603. <https://doi.org/10.1039/c4ra05953k>.
- (100) Pal, M.; Serrano, J. G.; Santiago, P.; Pal, U. Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (1), 96–102. <https://doi.org/10.1021/jp0618173>.
- (101) Wu, Z.; Wu, Q.; Du, L.; Jiang, C.; Piao, L. Progress in the Synthesis and Applications of Hierarchical Flower-like TiO₂ Nanostructures. *Particuology* **2014**, *15*, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.04.003>.
- (102) Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, B.; Sang, Y.; Liu, H. Heterostructures Construction on TiO₂ Nanobelts: A Powerful Tool for Building High-Performance Photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 620–641. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.068>.
- (103) Pavasupree, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S.; Kawahata, R. Synthesis of Titanate, TiO₂ (B), and Anatase TiO₂ Nanofibers from Natural Rutile Sand. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (10), 3110–3116. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.07.022>.
- (104) Ishii, S.; Sugavaneshwar, R. P.; Nagao, T. Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (4), 2343–2348.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09604>.

- (105) Wang, Y.; Lin, Y. Study on the Performance of Nano-Titanium Nitride-Coated Stainless Steel Electrodes in Electro-Fenton Systems. *Nanomaterials* **2018**, *8* (7), 494. <https://doi.org/10.3390/nano8070494>.
- (106) Kaskel, S.; Schlichte, K.; Chaplais, G.; Khanna, M. Synthesis and Characterisation of Titanium Nitride Based Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (6), 1496–1499. <https://doi.org/10.1039/b209685d>.
- (107) Lafait, J.; Behaghel, J.; Berthier, S.; Rivory, J.; Lafait, J.; Behaghel, J.; Berthier, S.; Surfaces, J. R.; Rugeuses, S.; Titane, N. D. E.; et al. SURFACES SÉLECTIVES RUGUEUSES DE NITRURE DE TITANE : PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET MODÉLISATION To Cite This Version : HAL Id : Jpa-00220659. **1981**.
- (108) Montes de Oca-Valero, A. J. Elaboration Du Carbure et Du Nitrure de Titane Par Des Procédés Chimiques et Physiques En Phase Vapeur : Caractérisation de La Microstructure To Cite This Version :, L'université Bordeaux I, 2002.
- (109) Reinholdt, A.; Pecenka, R.; Pinchuk, A.; Runte, S.; Stepanov, A. L.; Weirich, T. E.; Kreibig, U. Structural, Compositional, Optical and Colorimetric Characterization of TiN-Nanoparticles. *Eur. Phys. J. D* **2004**, *31* (1), 69–76. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2004-00129-8>.
- (110) Mah, G.; Nordin, C. W.; Fuller, J. F. Structure and Properties of Sputtered Titanium Carbide and Titanium Nitride Coatings. *J Vac Sci Technol* **1974**, *11* (1), 371–373. <https://doi.org/10.1116/1.1318623>.
- (111) Tian, B.; Lei, Q.; Zhang, W.; Cui, Y.; Tian, Y.; Tian, B. UV-Driven Overall Water Splitting Using Unsupported Gold Nanoparticles as Photocatalysts. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (15), 1845–1848. <https://doi.org/10.1039/c7cc09770k>.
- (112) Reichert, R.; Jusys, Z.; Behm, R. J. Au/TiO₂ Photo(Electro)Catalysis: The Role of the Au Cocatalyst in Photoelectrochemical Water Splitting and Photocatalytic H₂ Evolution. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (44), 24750–24759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08428>.
- (113) Iwase, A.; Kato, H.; Kudo, A. Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Catal. Letters* **2006**, *108* (1–2), 7–10. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0030-1>.
- (114) Zhang, J.; Jin, X.; Yu, X.; Sang, Y.; Razzari, L.; Liu, H.; Claverie, J. An In Situ Polymerization-Encapsulation Approach to Prepare TiO₂–Graphite Carbon–Au Photocatalysts for Efficient Photocatalysis. *Part. Part. Syst. Charact.* **2018**, *35* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201700297>.
- (115) Naldoni, A.; Guler, U.; Wang, Z.; Marelli, M.; Malara, F.; Meng, X.; Besteiro, L. V.; Govorov, A. O.; Kildishev, A. V.; Boltasseva, A.; et al. Broadband Hot-Electron

Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (15). <https://doi.org/10.1002/adom.201601031>.

- (116) Smith, J. R.; Walsh, F. C.; Clarke, R. L. Electrodes Based on Magnéli Phase Titanium Oxides: The Properties and Applications of Ebonex® Materials. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28* (10), 1021–1033. <https://doi.org/10.1023/A:1003469427858>.
- (117) Murray, J. L.; Wriedt, H. A. The O-Ti (Oxygen-Titanium) System. *J. Phase Equilibria* **1987**, *8* (2), 148–165. <https://doi.org/10.1007/BF02873201>.
- (118) Arif, A. F.; Balgis, R.; Ogi, T.; Iskandar, F.; Kinoshita, A.; Nakamura, K.; Okuyama, K. Highly Conductive Nano-Sized Magnéli Phases Titanium Oxide (TiO_x). *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03509-y>.
- (119) Jemec Kokalj, A.; Novak, S.; Talaber, I.; Kononenko, V.; Bizjak Mali, L.; Vodovnik, M.; Žegura, B.; Eleršek, T.; Kalčikova, G.; Žgajnar Gotvajn, A.; et al. The First Comprehensive Safety Study of Magnéli Phase Titanium Suboxides Reveals No Acute Environmental Hazard. *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6* (4), 1131–1139. <https://doi.org/10.1039/c8en01119b>.
- (120) Han, W. Q.; Zhang, Y. Magnéli Phases TiO_{2n-1} Nanowires: Formation, Optical, and Transport Properties. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (20), 2–5. <https://doi.org/10.1063/1.2937152>.
- (121) Li, A. D.; Liu, W. C. Optical Properties of Ferroelectric Nanocrystal/Polymer Composites. In *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*; Tjong, S. C., Mai, Y.-W., Eds.; Woodhead Publishing Limited, 2010; pp 108–158. <https://doi.org/10.1533/9780857090249.1.108>.
- (122) Ahmad, W. R. W.; Mamat, M. H.; Zoolfakar, A. S.; Khusaimi, Z.; Rusop, M. A Review on Hematite α -Fe₂O₃ Focusing on Nanostructures, Synthesis Methods and Applications. In *Proceedings - 14th IEEE Student Conference on Research and Development: Advancing Technology for Humanity, SCORED 2016*; 2016. <https://doi.org/10.1109/SCORED.2016.7810090>.
- (123) Zhao, Z.; Tian, J.; Sang, Y.; Cabot, A.; Liu, H. Structure, Synthesis, and Applications of TiO₂ Nanobelts. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (16), 2557–2582. <https://doi.org/10.1002/adma.201405589>.
- (124) Mandati, S.; Sarada, B. V.; Dey, S. R.; Joshi, S. V. Pulsed Electrochemical Deposition of CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ Semiconductor Thin Films. In *Semiconductors: Growth and Characterization*; Inguanta, R., Sunseri, C., Eds.; InTech, 2018; pp 109–132. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71857>.
- (125) Sacco, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals and Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *79* (August 2016),

814–829. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159>.

- (126) Natu, G.; Hasin, P.; Huang, Z.; Ji, Z.; He, M.; Wu, Y. Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (11), 5922–5929. <https://doi.org/10.1021/am301565j>.
- (127) Adán-Más, A.; Silva, T. M.; Guerlou-Demourgues, L.; Montemor, M. F. Application of the Mott-Schottky Model to Select Potentials for EIS Studies on Electrodes for Electrochemical Charge Storage. *Electrochim. Acta* **2018**, *289*, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.077>.
- (128) Vanmaekelbergh, D.; Cardon, F. Recombination in Semiconductor Electrodes: Investigation by the Electrical Impedance Method. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (5), 837–846. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85036-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85036-K).
- (129) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (4), 685. <https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- (130) Li, W.; Liang, R.; Hu, A.; Huang, Z.; Zhou, Y. N. Generation of Oxygen Vacancies in Visible Light Activated One-Dimensional Iodine TiO₂ Photocatalysts. *RSC Adv.* **2014**, *4* (70), 36959–36966. <https://doi.org/10.1039/c4ra04768k>.
- (131) Fessi, N. Intensification de La Dégradation de Polluants Organiques Par Photocatalyse Dans Des Émulsions de Pickering, Université de Lyon, 2018.
- (132) Waterhouse, G. I. N.; Wahab, A. K.; Al-Oufi, M.; Jovic, V.; Anjum, D. H.; Sun-Waterhouse, D.; Llorca, J.; Idriss, H. Hydrogen Production by Tuning the Photonic Band Gap with the Electronic Band Gap of TiO₂. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep02849>.
- (133) Padikkaparambil, S.; Narayanan, B.; Yaakob, Z.; Viswanathan, S.; Tasirin, S. M. Au/TiO₂ Reusable Photocatalysts for Dye Degradation. *Int. J. Photoenergy* **2013**, *2013*. <https://doi.org/10.1155/2013/752605>.
- (134) Smestad, G. P.; Krebs, F. C.; Lampert, C. M.; Granqvist, C. G.; Chopra, K. L.; Mathew, X.; Takakura, H. Reporting Solar Cell Efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (4), 371–373. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.003>.
- (135) Randall, J. F.; Jacot, J. Is AM1.5 Applicable in Practice? Modelling Eight Photovoltaic Materials with Respect to Light Intensity and Two Spectra. *Renew. Energy* **2003**, *28* (12), 1851–1864. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(03\)00068-5](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(03)00068-5).
- (136) Urien, M. Cellules Photovoltaïques Organiques à Base Copolymères à Blocs de Type Rigide-Flexible, Université de Bordeaux I, 2008.

- (137) Onoda, M. Phase Transitions of Ti₃O₅. *J. Solid* **1998**, *136*, 67–73. <https://doi.org/10.7868/s0023476115050203>.
- (138) Giraud, S. Étude, Conception et Réalisation de Résonateurs Piézoélectriques Pour Des Applications Hautes Fréquences, Université de Limoges, 2007.
- (139) Makiura, R.; Takabayashi, Y.; Fitch, A. N.; Tokoro, H.; Ohkoshi, S. I.; Prassides, K. Nanoscale Effects on the Stability of the λ -Ti₃O₅ Polymorph. *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6* (7), 1886–1890. <https://doi.org/10.1002/asia.201100125>.
- (140) Hou, Y.; Cheng, G. Effects of Nucleus Density and Dendritic Growth Influenced by Ti and Nb on Solidification Structure of Fe-18 Pct Cr Ferritic Stainless Steel. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **2019**, *50* (3), 1322–1333. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01557-5>.
- (141) Åsbrink, S.; Gerward, L.; Olsen, J. S. A High-Pressure Study of Ti₃O₅ by X-Ray Diffraction and Synchrotron Radiation. 1. Pressures up to 38.6 GPa. *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22* (2), 119–122. <https://doi.org/10.1107/s0021889888012336>.
- (142) Åsbrink, S.; Magnéli, A. Crystal Structure Studies on Trititanium Pentoxide, Ti₃O₅. *Acta Crystallogr.* **1959**, *12* (8), 575–581. <https://doi.org/10.1107/s0365110x59001694>.
- (143) Iwasaki, H.; Bright, N. F. H.; Rowland, J. F. The Polymorphism of the Oxide Ti₃O₅. *J. Less-Common Met.* **1969**, *17* (1), 99–110. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90040-X).
- (144) Ohkoshi, S. I.; Tsunobuchi, Y.; Matsuda, T.; Hashimoto, K.; Namai, A.; Hakoe, F.; Tokoro, H. Synthesis of a Metal Oxide with a Room-Temperature Photoreversible Phase Transition. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (7), 539–545. <https://doi.org/10.1038/nchem.670>.
- (145) Nasu, T.; Tokoro, H.; Tanaka, K.; Hakoe, F.; Namai, A.; Ohkoshi, S. Sol-Gel Synthesis of Nanosized λ -Ti₃O₅ Crystals. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; 2014; Vol. 54. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/54/1/012008>.
- (146) Shi, Q.; Chai, G.; Huang, W.; Shi, Y.; Huang, B.; Wei, D.; Qi, J.; Su, F.; Xu, W.; Lu, T. Fabrication of Nanocrystalline λ -Ti₃O₅ with Tunable Terahertz Wave Transmission Properties across a Temperature Induced Phase Transition. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (43), 10279–10285. <https://doi.org/10.1039/c6tc03108k>.
- (147) Shen, Z.; Shi, Q.; Huang, W.; Huang, B.; Wang, M.; Gao, J.; Shi, Y.; Lu, T. Stabilization of Microcrystal λ -Ti₃O₅ at Room Temperature by Aluminum-Ion Doping. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (19), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.5010684>.

ANNEXE A

LE GISEMENT SOLAIRE

Deux propriétés importantes du rayonnement solaire sont l'irradiation soit la puissance de l'énergie reçue en fonction d'une surface unitaire, ainsi que ses caractéristiques spectrales. La puissance du rayonnement solaire peut varier selon le point de vue adopté. Alors, le rayonnement solaire hors atmosphère possède une puissance de 1365 W/m^2 . Cependant, lorsque l'irradiation solaire traverse l'atmosphère, elle est atténuée et subit une modification de ces caractéristiques spectrales due à l'absorption de la lumière par les gaz atmosphériques tels que l' H_2O , O_3 , le CO_2 , etc. Ainsi, la masse atmosphérique ou le nombre d'air masse (AM_x) est utilisé pour tenir compte de ces différences. Donc, l'irradiation solaire hors atmosphère est représentée par un spectre de référence nommé AM_0 tel que présenté sur la [figure A.1](#) ci-dessous. Cependant, le AM_1 représente le spectre solaire reçu lorsque le soleil est au zénith. Pour les applications en photocatalyse et la photovoltaïque, la référence utilisée est le $\text{AM}_{1.5\text{G}}$, en anglais *Air Mass 1.5 Global*, qui représente la position du soleil à 48° à l'horizon et possède une puissance d'environ 1000 W/m^2 .^{134,135}

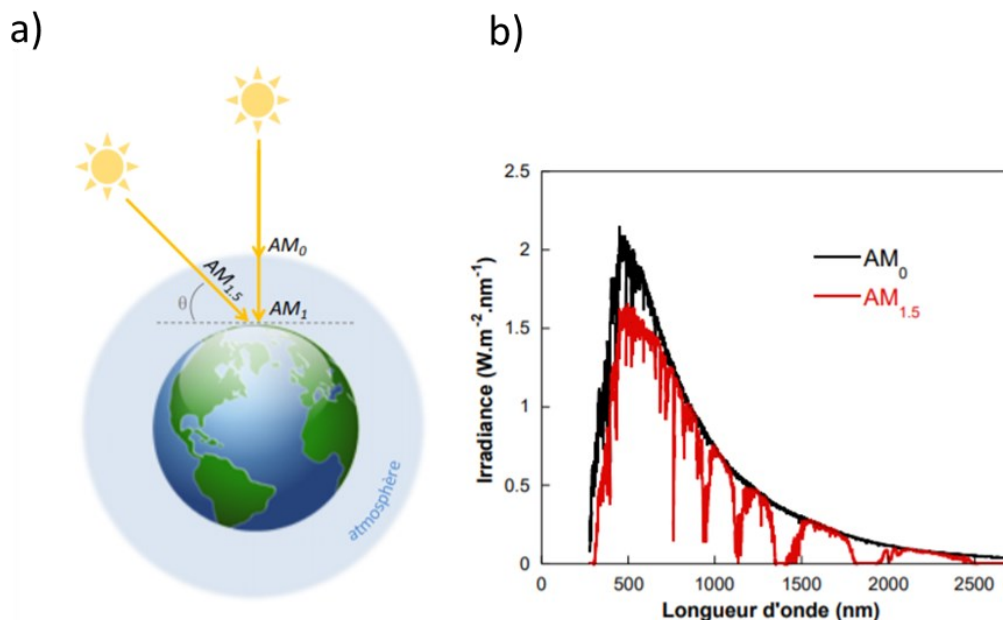


Figure A.1. a) Définition de la masse atmosphérique et b) une comparaison des spectres de références du rayonnement solaire AM_0 (courbe noire) et $\text{AM}_{1.5\text{G}}$ (courbe rouge). Figure tirée de la thèse de Urien, M. (2008).¹³⁶

La figure A.1b) permet de visualiser la différence de puissance du spectre solaire selon la référence utilisée. Les spectres de références tels que AM0 et AM1.5G sont utilisés pour permettre une normalisation des spectres solaires terrestres ainsi qu'une comparaison adéquate de la littérature.

ANNEXE B

PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE DU TION EN PHASE MAGNELI

Tel que mentionné à la [section 1.6.3.](#), le Ti_3O_5 est une phase de Magnéli qui fait partie du système cristallin monoclinique ($2m$), à température ambiante, ayant le groupe d'espace $C2/m$ et les paramètres cristallins de sa maille primitive sont: $a = 9.752 \text{ \AA}$, $b = 3.802 \text{ \AA}$ et $c = 9.442 \text{ \AA}$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 91.55^\circ$.¹³⁷ Ces paramètres forment un prisme rectangulaire avec une base parallélogramme.

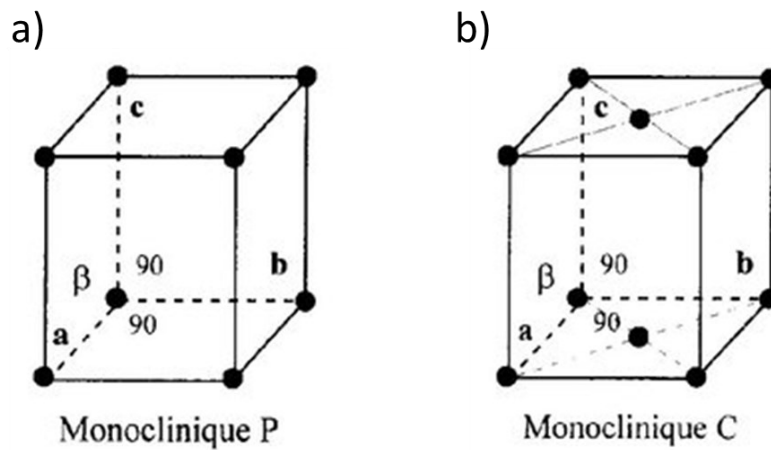


Figure B.1. Les réseaux cristallins du système monoclinique soit a) le réseau primitif et b) le réseau à bases centrées. Figures adaptées de la référence Giraud (2007).¹³⁸

Il est important de noter que le système cristallin monoclinique est composé de deux réseaux cristallins soit le réseau monoclinique primitif – $P2/m$ (*en anglais simple monoclinic lattice*) et le réseau monoclinique à bases-centrées – $C2/m$ (*en anglais base-centered monoclinic lattice*) tel qu'observé à la figure B.1a) et B.1b) respectivement. Tel que mentionné ci-haut, le Ti_3O_5 possède un réseau cristallin appartenant au groupe $C2/m$. Le réseau cristallin est établi sur des rangées composées d'unités de TiO_6 qui se rejoignent ensemble par les coins et les bords partagés.¹³⁹

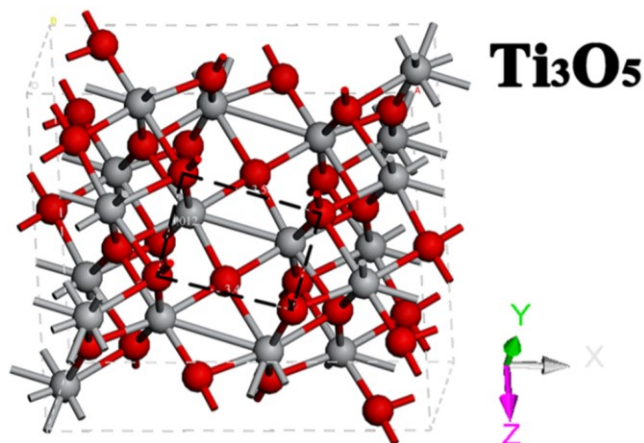


Figure B.2. Structure cristalline du Ti_3O_5 . Figure tirée de la référence Hou et al. (2019)¹⁴⁰

De plus, le Ti_3O_5 est un polymorphe qui peut être retrouvé sous différentes formes cristallines α , β , γ , δ et λ .¹⁴¹ Alors, la synthèse de chacune de ces formes cristallines ainsi que l'obtention d'une phase pure peut s'avérer difficile. Quelques différences entre les formes cristallines du Ti_3O_5 sont énumérées dans le [tableau B.1](#) ci-dessous.

Tableau B.1. Résumé des différentes caractéristiques des formes cristallines du Ti_3O_5

Phases cristallines	Groupes d'espaces	Volume de l'unité primitive (\AA^3)	Références
α - Ti_3O_5	$C2/m$	370 à $T = 450$ K	Åsbrink & Magnéli (1959) ¹⁴²
β - Ti_3O_5	$C2/m$	349.9 à $T = 293$ K	Åsbrink & Magnéli (1959) ¹⁴²
γ - Ti_3O_5	$I2/c$	341.61 à $T = 297$ K 341.18 à $T = T_t^*$	Åsbrink (1989) ¹⁴¹
δ - Ti_3O_5	$P2/a$	343.06 à $T = T_t^*$	Åsbrink (1989) ¹⁴¹
λ - Ti_3O_5	$C2/m$	371.57 à $T = 298$ K	Makiura et al. (2011) ¹³⁹

* T_t = température de transition

Le Ti_3O_5 est généralement produit à partir de la réduction du TiO_2 . Quelques exemples des procédés utilisés sont les suivantes avec leur équation respective ¹⁴³:

- La réduction par hydrogène



- La réduction par le titane métallique



- La réduction par CO



Une propriété intéressante de la forme cristalline du $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ métallique est sa transition de phase réversible photo-induite, à la phase $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ semi-conductrice (figure B.3.). Cette propriété a été découverte par le groupe de Ohkoshi et al. en 2010.¹⁴⁴

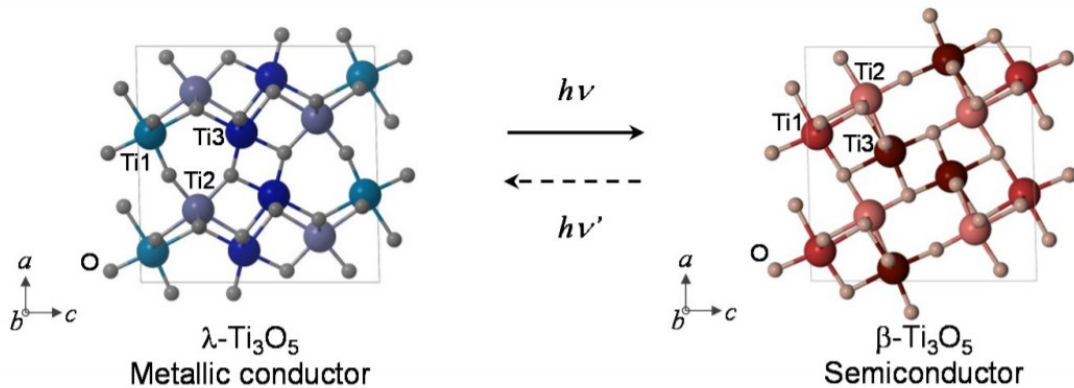


Figure B.3. Illustration schématique de la transition de phase réversible photo-induite de la forme cristalline $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ métallique à la phase $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ semi-conductrice. Figure tirée de la référence Nasu et al. (2014).¹⁴⁵

Cette transition ayant lieu à température ambiante ainsi qu'à l'échelle de picosecondes donne la possibilité à plusieurs changements au niveau des propriétés électriques, magné-

tiques, optiques, etc. du Ti_3O_5 .¹⁴⁶ Les propriétés avantageuses du Ti_3O_5 permettent son utilisation pour plusieurs applications telles que les dispositifs optoélectroniques,¹⁴⁶ les dispositifs de mémoire optique,¹⁴⁴ le stockage de chaleur,¹⁴⁷ etc.