

### La production de carburants solaires

#### Quand plus épais est synonyme de plus efficace !

**Résumé** Le principal défi associé aux processus artificiels photo-induits concerne le caractère bidimensionnel des systèmes utilisés, en raison de la faible profondeur de pénétration des photons. À travers la synthèse de matériaux innovants, nommés  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , cet article se focalise sur la description du lien entre leurs caractéristiques structurales et leur comportement vis-à-vis de la photoréduction du  $\text{CO}_2$ , mettant en avant l'augmentation de la pénétration des photons d'un ordre de grandeur par rapport aux systèmes en couche mince, minimisant de facto l'empreinte au sol.

**Mots-clés** Carburants solaires, photoréduction du  $\text{CO}_2$ , monolithes poreux,  $\text{TiO}_2$ , photocatalyse hétérogène, modélisation cinétique, photonique, chimie intégrative.

**Abstract** **Solar fuels production: when thicker means more efficient!**

One of the main challenges when considering artificial photo-induced processes concerns the two-dimensional character of the systems in use, inherent to the low photon penetration depth. Through the synthesis of innovative materials, named  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , this article focuses on describing the link between their structural characteristics and their behavior towards  $\text{CO}_2$  selective photoreduction, while highlighting the increase in photon penetration by an order of magnitude compared to conventional thin films.

**Keywords** Solar fuels,  $\text{CO}_2$  photoreduction, porous monoliths,  $\text{TiO}_2$ , heterogeneous photocatalysis, kinetic modeling, photonic, integrative chemistry.

#### Les défis du processus de photoréduction du $\text{CO}_2$

Parmi les solutions mettant en œuvre la conversion de l'énergie solaire, la photoréduction du  $\text{CO}_2$  en hydrocarbures apparaît à première vue comme une alternative éco-énergétique prometteuse. En effet, utilisant le  $\text{CO}_2$  comme matière première et produisant des carburants dits solaires, cette technologie permet d'aborder simultanément les problématiques de remédiation et de production d'énergie propre, sûre et efficace. Cependant, la photoréduction du  $\text{CO}_2$  présente des verrous scientifiques qui, à ce jour, limitent encore le bilan énergétique de cette technologie, et donc son déploiement à l'échelle industrielle.

La première limitation qui peut être citée est la stabilité intrinsèque du  $\text{CO}_2$ . La liaison  $\text{C}=\text{O}$  nécessite une énergie de dissociation d'environ  $750 \text{ kJ mol}^{-1}$ , soit presque deux fois plus que les liaisons saturées  $\text{C}-\text{H}$  et  $\text{C}-\text{C}$ , qui ont des énergies de dissociation d'environ  $430$  et  $336 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivement [1]. Générer des alcanes saturés à partir de la photoconversion du  $\text{CO}_2$  est donc une tâche difficile, surtout à température ambiante.

D'autres limitations fortes découlent du processus photocatalytique lui-même : la collecte et le piégeage de la lumière, la séparation et le transport des charges, la réactivité surfacique et la sélectivité, qui doivent tous être optimisés. De plus, la réduction du  $\text{CO}_2$  nécessite l'oxydation d'une molécule pour permettre au processus d'oxydo-réduction de se produire. Le donneur (voir encadré p.32) ou l'agent sacrificiel couramment utilisé est l'eau, pour des raisons notamment d'abondance naturelle. Cependant, les conditions de la photoréduction du  $\text{CO}_2$  sont propices à la réaction de dissociation de l'eau (« water splitting » en anglais), mettant ainsi la réduction de l'eau en concurrence directe avec celle du  $\text{CO}_2$ . Cette réaction alors parasite doit être minimisée. Les stratégies actuelles pour relever ces défis font l'objet d'une recherche intense

et hautement concurrentielle. De plus, l'activation du photocatalyseur est étroitement liée à l'énergie de bande interdite du semi-conducteur utilisé (voir encadré).

Le défi majeur de l'optimisation de l'irradiation solaire sur lequel se focalise cet article concerne le caractère 2D de la couche active. Cette problématique est globale à tous les domaines faisant intervenir des procédés photodirigés artificiels. En effet, la faible pénétration des photons au sein de matériau massif plaide en faveur d'une augmentation du rapport macroscopique surface/volume des matériaux photo-actifs utilisés, ce qui entraîne une forte pénalisation de l'empreinte au sol. À travers l'étude de matériaux tridimensionnels à porosité hiérarchisée, nommés  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , cet article met en avant l'apport considérable de la porosité vis-à-vis de la pénétration des photons, et donc des performances photocatalytiques. De plus, la modélisation du lien entre les caractéristiques structurales des matériaux et leur comportement vis-à-vis de la photoréduction du  $\text{CO}_2$  montrent que les niveaux de performances sont ajustables en fonction du diamètre des pores, et donc des paramètres de synthèse des matériaux.

#### Des matériaux monolithiques innovants

Les mousses solides présentant une porosité hiérarchiquement organisée sont des candidates de choix pour réaliser la photoconversion du  $\text{CO}_2$  en volume [3-4]. La porosité a été identifiée comme un levier majeur vis-à-vis du rendement photocatalytique, et notamment de la pénétration des photons, par la structuration tridimensionnelle [5] et multi-échelle [6-7]. De plus, le volume macroporeux élevé (proche de 75 %) permet de limiter les pertes de charge et de favoriser le transport des fluides au sein de la porosité ouverte, privilégiant ainsi les réactions aux interfaces de la catalyse hétérogène. La tenue mécanique de ces matériaux présente

également un fort avantage, en raison d'une manipulation aisée du matériau, contrairement aux poudres pulvérulentes couramment utilisées dans le domaine de la photocatalyse. Une voie de synthèse pour atteindre ces architectures hiérarchiques consiste à utiliser des effets synergiques de gabarits. La mésoporosité (diamètre des pores allant de 2 à 50 nm) est induite par les micelles de tensioactifs (TTAB) utilisés pour stabiliser l'émulsion directe (dodécane dans phase aqueuse) qui génère la macroporosité connectée (diamètre des pores supérieur à 50 nm). La phase continue silicique est obtenue par un procédé sol-gel, via la condensation du précurseur de silice (TEOS) [8]. Le squelette inorganique de silice étant amorphe, la microporosité (diamètre des pores inférieur à 2 nm) repose sur la répartition statistique du tétraèdre SiO<sub>4</sub> dans l'espace géométrique. Ces mousses autosupportées sont appelées Si(HIPE) (HIPE : « high internal phase emulsion ») [9-10]. La phase active est incorporée dans un second temps. Pour cela, les monolithes de silice sont imprégnés d'une solution de précurseurs de TiO<sub>2</sub>, qui par procédé sol-gel mène à la nucléation hétérogène de particules de TiO<sub>2</sub>. Après un traitement thermique adapté, les particules de TiO<sub>2</sub> cristallisent en anatase et/ou rutile en fonction des conditions de calcination. Cette synthèse en deux étapes (figure 1) offre l'avantage de varier la phase active vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> et d'ouvrir le champ des possibles.

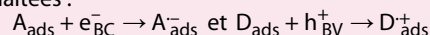
En somme, des mousses monolithiques autosupportées, TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) (figure 2A), sont générées et présentent une macroporosité ouverte (figure 2B) et des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dispersées dans l'ensemble de la mousse (figure 2C). Par microscopie électronique à transmission en haute résolution et diffraction électronique, il a été mis en évidence la croissance cristalline pseudo-épitaxiale du TiO<sub>2</sub> en surface des parois siliciques, suggérant une connectivité interfaciale Si-O-Ti originale.

Afin de caractériser les propriétés de diffusion optique des différents échantillons, les temps de vol des photons à travers l'échantillon ont été collectés grâce à une caméra à balayage de fente, permettant la résolution simultanée dans le temps et dans l'espace du flux de photons transmis. La figure 3 montre les traces spatiotemporelles de diffusion des photons enregistrées pour (A) un monolithe TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) et (B) un lit de poudre de TiO<sub>2</sub> P25 commercial d'épaisseur. Le TiO<sub>2</sub> P25 commercial sert de référence dans le domaine de la photocatalyse. Le caractère multi-diffusif des échantillons est mis en évidence par l'étalement dans le temps de leur trace de diffusion. La ligne verticale de la figure 3A indique la présence d'une fissure dans le monolithe, provoquant une sortie précoce des photons. Pour évaluer quantitativement le comportement des photons au sein des échantillons, les profils temporels (lignes horizontales orange pour le monolithe et verte pour la

### Le processus de photocatalyse

L'étape photocatalytique initiale est basée sur l'absorption de la lumière par le semi-conducteur (SC), appelé également photocatalyseur. Les semi-conducteurs se caractérisent par leur énergie de bande interdite, E<sub>g</sub>, qui correspond à l'écart d'énergie entre le plus haut niveau d'énergie de la bande de valence (BV) et le bas niveau d'énergie de la bande de conduction (BC). Quand la lumière émet des photons d'énergie (hν) supérieure à celle de la bande interdite des semi-conducteurs, alors celle-ci va être capable d'absorber les photons : le photocatalyseur est dans un état excité. L'énergie fournie par la lumière permet la promotion d'un électron (e<sup>-</sup>) de la bande de valence vers la bande de conduction. Cet électron laisse un état inoccupé à l'intérieur de la bande de valence,

communément appelé « trou » et noté h<sup>+</sup>. Ceci conduit à la génération d'une paire électron-trou :  $h\nu \xrightarrow{SC} e^-_{CB} + h^+_{BV}$ . Puis les porteurs de charges libres générés migrent à l'intérieur du semi-conducteur et conduisent à plusieurs phénomènes : d'une part le transfert des porteurs de charges vers les molécules adsorbées à la surface, soit l'accepteur (A) et le donneur (D), engendrant les réactions redox souhaitées :



D'autre part, les porteurs peuvent se recombiner avec leurs charges opposées piégées à la surface ou dans le volume du catalyseur. L'efficacité des semi-conducteurs en photocatalyse est limitée par cette recombinaison électron-trou, qui est prédominante.

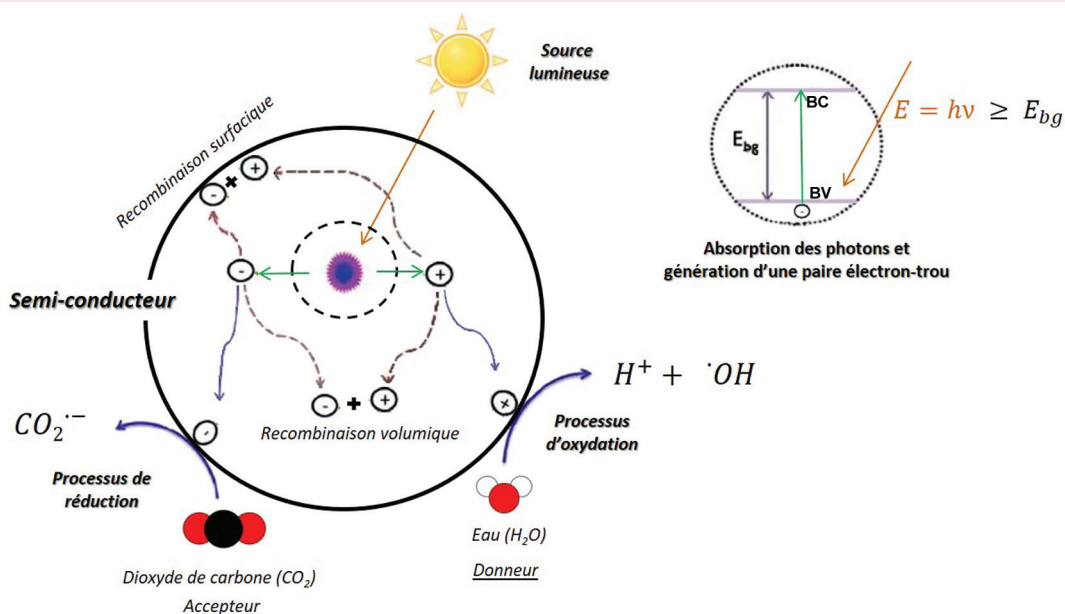


Schéma du processus photocatalytique de conversion du CO<sub>2</sub> (adapté de [2]).

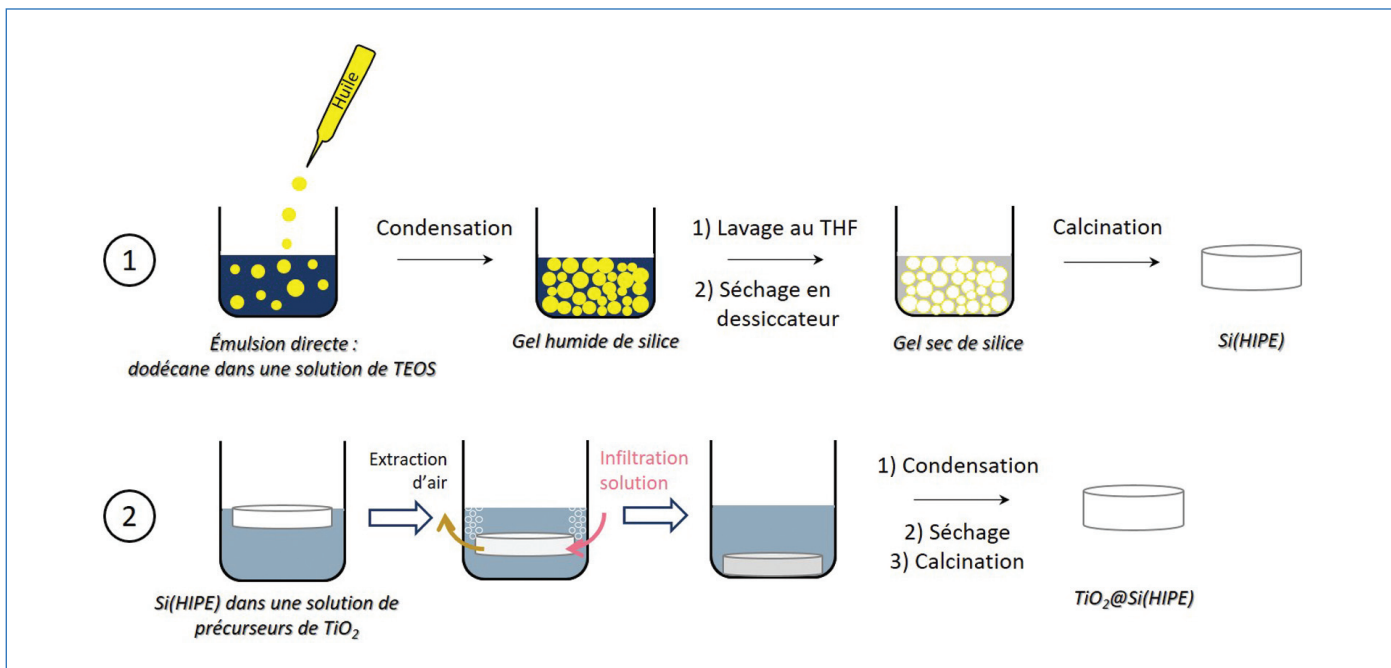


Figure 1 - Étapes successives de synthèse : 1) schéma de la synthèse des monolithes de silice Si(HIPE) ; 2) schéma de l'imprégnation des particules de TiO<sub>2</sub>.

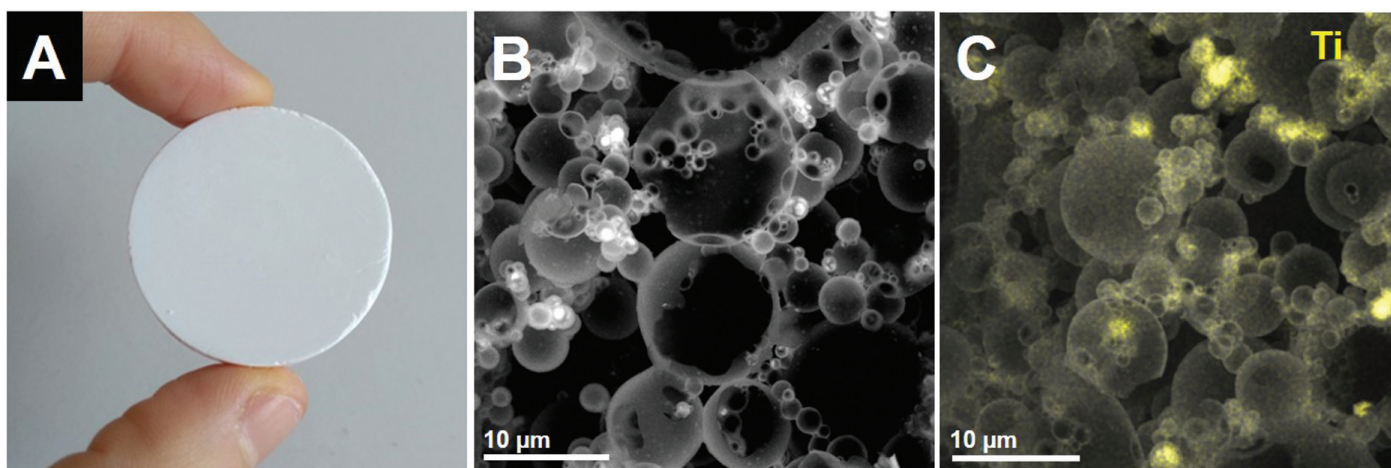


Figure 2 - Caractérisations multi-échelles des monolithes TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) : A) photographie ; B) diché MEB ; C) cartographie MEB-EDS, avec l'élément titane surligné en jaune. Figure adaptée de [11].

poudre, figure 3) sont extraits et confrontés à un modèle de diffusion de la lumière [12-13]. Ainsi, la profondeur de pénétration des photons au sein des échantillons est obtenue par proportionnalité au libre parcours moyen de transport des photons, grandeur caractéristique de la diffusion.

Les valeurs obtenues sont  $z_p \cong 13 \mu\text{m}$  pour le monolithe TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) et  $z_p \cong 2 \mu\text{m}$  pour le lit de poudre de TiO<sub>2</sub>. En d'autres termes, on s'attend à ce que la profondeur de pénétration de la lumière soit d'un ordre de grandeur plus grande au sein du monolithe TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) que pour la poudre de TiO<sub>2</sub> P25 commercial. L'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) peut donc être anticipée, sur une base purement photonique, comme se produisant davantage en volume que ce qui a été habituellement observé pour les poudres (même si les valeurs précises de  $z_p$  ne seront pas strictement transférables dans les conditions d'excitation des expériences photocatalytiques). Au cours de l'étude, une forte corrélation a été observée entre les libres parcours moyens de transport des photons et les diamètres moyens d'ouverture des pores des matériaux. Ceci signifie que

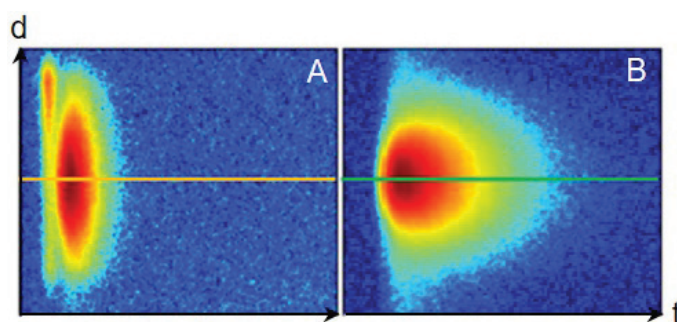


Figure 3 - Caractérisation photoniques : traces spatio-temporelles de diffusion des photons à travers A) un monolithe TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) et B) un lit de poudre de TiO<sub>2</sub> P25. Figure adaptée de [11].

l'augmentation de la distance entre les parois cellulaires du monolithe est favorable à l'augmentation du libre parcours moyen de transport des photons, et donc de la pénétration des photons. En somme, le transport de la lumière à l'intérieur de ces mousses peut être modulé par un contrôle de la texture et de la porosité du matériau.

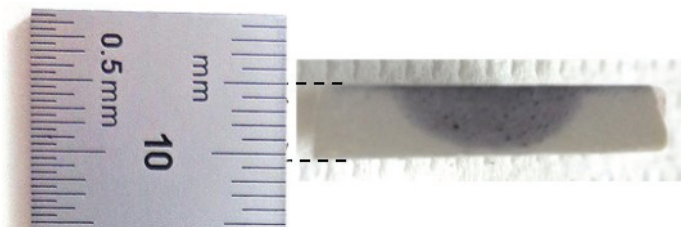


Figure 4 - Visualisation de la pénétration des photons au sein du monolithe après photoréduction d'un sel d'or en nanoparticules. Figure adaptée de [11].

### Quand, jouant avec la lumière, plus épais devient synonyme de plus efficace

Pour recueillir des preuves visuelles d'une pénétration des photons en volume au sein des  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , la photoréduction d'un sel d'or, imprégné dans l'ensemble de la porosité d'un monolithe type, a été réalisée. L'irradiation du matériau imprégné engendre la formation de nanoparticules d'or, de couleur violette. La *figure 4* montre que les photons pénètrent dans toute l'épaisseur du matériau, sur plusieurs millimètres, au regard de la coupe longitudinale. Des expériences de photosynthèse artificielle ont été réalisées avec un monolithe de  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  et comparées à celles du  $\text{TiO}_2$  P25 commercial en lit de poudre, pour différentes épaisseurs de lit catalytique. La *figure 5A* montre que la poudre de  $\text{TiO}_2$  décrit un profil d'activité particulier. En effet, un optimum est obtenu pour environ  $360 \mu\text{m}$  d'épaisseur de lit (ou  $0,11 \text{ kg m}^{-2}$ ), après quoi une diminution progressive est observée. L'augmentation continue de l'activité, par surface géométrique, avec l'épaisseur est logique puisque la quantité de phase active est augmentée.

Cependant, au lieu d'une décroissance, un plateau est attendu après une certaine masse de phase active engagée, traduisant un effet d'ombrage [14]. Bien qu'étonnante, cette décroissance de l'activité après un optimum peut être expliquée par un gradient de concentration en oxygène adsorbé, croissant le long du lit catalytique. La présence d'oxygène favorise les réactions inverses, c'est-à-dire les réactions de réoxydation des produits ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) (la combustion est un phénomène bien plus rapide et favorable que la photosynthèse). À partir d'une profondeur de lit donnée (autour de 1 mm), la concentration en photons devient limitante et se traduit alors par un plateau de l'activité. Avec  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , le comportement semble être significativement décalé vers un lit photocatalytique plus épais, car l'activité maximale n'est pas atteinte, même pour une épaisseur plus de dix fois supérieure à celle du lit de poudre ( $> 4 \text{ mm}$ ).

Ces résultats nous amènent à la conclusion que  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  permet une meilleure pénétration des photons, comme déjà suggéré par la caractérisation de la diffusion des photons, et une forte limitation des réactions inverses. Il s'agit donc ici d'un scénario photodirigé en volume plutôt qu'en surface comme classiquement observé. De plus, la *figure 5B* suggère également que le monolithe  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  favorise les réactions multiélectroniques. En effet,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont les produits majoritaires (94 %) et nécessitent respectivement 8 et 14 électrons, alors que le  $\text{TiO}_2$  en poudre atteint une sélectivité de 62 % pour  $\text{H}_2 + \text{CO}$  qui ne nécessitent que deux électrons. Cette sélectivité accrue suggère une densité électronique accrue à la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ . Au regard des épaisseurs optimales, 4 mm pour le monolithe  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  et  $360 \mu\text{m}$  pour le lit de poudre de  $\text{TiO}_2$  P25

commercial, les sélectivités indiquent que la concentration en photons est plus élevée dans l'épaisseur du monolithe  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ .

### Prédire les performances photocatalytiques d'un matériau d'après ses caractéristiques structurales

Afin de décrire le comportement des matériaux synthésés en fonction de leur épaisseur et de leurs caractéristiques structurales, un modèle cinétique adapté a été élaboré. Pour la première fois, ce modèle permet de prendre en compte le profil de concentration des photons le long du lit photocatalytique dans la direction axiale. À cette fin, la loi Beer-Lambert a été estimée comme la loi décrivant le plus fidèlement ce profil, faisant intervenir le coefficient d'atténuation de la lumière. Ainsi, en considérant la pénétration des photons dans l'épaisseur du matériau, les réactions de réduction du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ , la co-réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  et les réactions inverses (réduction de  $\text{O}_2$  et oxydation de  $\text{H}_2$  et/ou  $\text{C}_x\text{H}_y$ ), l'équation d'activité en fonction de l'épaisseur  $h$  du lit a pu être obtenue.

Comme l'illustre la *figure 6*, des diagrammes d'activité en fonction de l'épaisseur du lit de poudre de  $\text{TiO}_2$  et de différents monolithes  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  préparés, révélant diverses activités (partiellement liées aux cristallinités, aux taux de chargement en  $\text{TiO}_2$  et aux tailles de particules), ont été utilisés pour ajuster le modèle aux données expérimentales. Lors de l'ajustement,

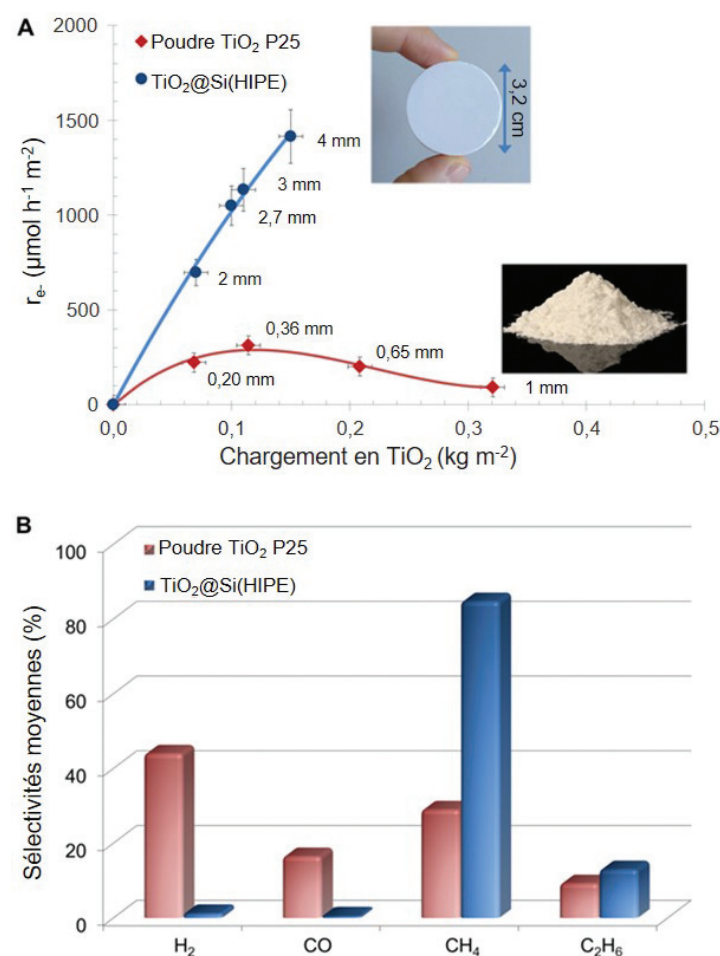


Figure 5 - Photoréduction du  $\text{CO}_2$  en phase gaz, avec l'eau comme agent sacrificiel : A) activité d'un monolithe type  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  et d'un lit de poudre de  $\text{TiO}_2$  P25 commercial, en fonction du taux de chargement en  $\text{TiO}_2$  ; B) sélectivité envers les produits  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  pour un monolithe de 4 mm d'épaisseur et un lit de poudre de  $360 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Figure adaptée de [11].

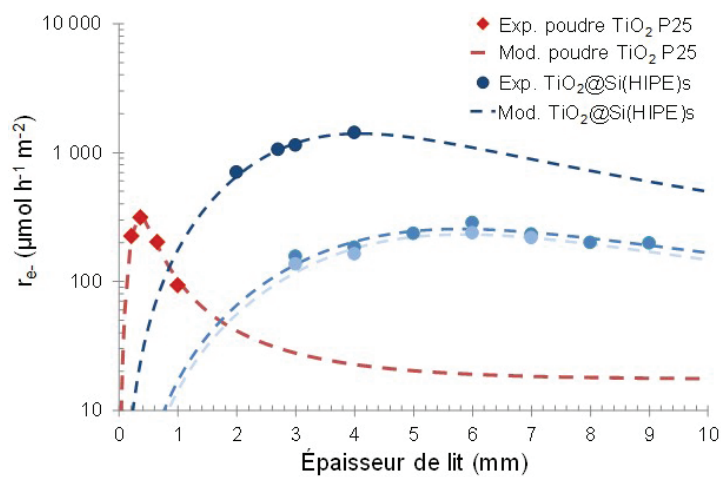


Figure 6 - Confrontation des vitesses de réaction expérimentales  $r_e$  avec le modèle en fonction de l'épaisseur du lit photocatalytique. Figure adaptée de [11].

une très bonne concordance a pu être obtenue pour chaque matériau, soulignant la forte dépendance des vitesses de réaction photocatalytique à la diffusion de la lumière. Ce point soutient les interprétations précédentes sur la profondeur de pénétration des photons supérieure dans les  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , et le rôle crucial des réactions inverses d'oxydation. Les valeurs extraites de l'ajustement ont montré que la vitesse de génération des paires électron-trou est plus élevée pour le  $\text{TiO}_2$  P25. Ceci signifie que la poudre de  $\text{TiO}_2$  commercial, bien connue pour ses performances photocatalytiques, est intrinsèquement plus efficace pour créer des paires électron-trou réactives à la surface du  $\text{TiO}_2$  par absorption de photons que les phases  $\text{TiO}_2$  générées in situ pendant la synthèse des  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ .

Néanmoins, les supports à base de HIPE permettent une meilleure pénétration de la lumière. En effet, le coefficient d'atténuation de la lumière, paramètre du modèle, est considérablement réduit pour les  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ . En d'autres termes, la quantité de photons efficaces est plus élevée dans le volume total du lit monolithique que pour le lit de poudre de  $\text{TiO}_2$  P25. De plus, une corrélation entre la constante quantifiant l'influence des réactions inverses et la contribution relative de la surface spécifique des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  a été trouvée. Cette corrélation nous indique que plus cette constante est élevée, plus la vitesse des réactions inverses est faible. Ainsi, une diminution des réactions inverses pour  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$ , liée à la dilution de la phase active dans le support macroporeux de  $\text{SiO}_2$ , conduit à une diminution du taux de recouvrement en oxygène à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

Enfin, une forte corrélation entre le coefficient d'atténuation de la lumière et le libre parcours moyen de transport des photons (caractéristique de la diffusion des photons) ou le diamètre médian de l'ouverture des pores (les deux sont liés) a été mise en évidence. Cela signifie que les performances des photocatalyseurs sont effectivement prévisibles en connaissant la porosité du lit et/ou en mesurant le libre parcours moyen de transport des photons au sein du matériau. Les monolithes  $\text{TiO}_2@Si(\text{HIPE})$  agissent comme des « éponges photoniques » très efficaces grâce à leur architecture interne. Ce terme a déjà été suggéré par Garcia et ses collaborateurs pour des couches minces poreuses de  $\text{TiO}_2$  avec une ouverture de pores plus faible [15]. Leur travail n'a pas démontré d'effet avantageux de l'épaisseur, selon la dépendance du coefficient d'atténuation avec la taille des pores, telle qu'elle est maintenant révélée par ce travail.

## Vers une réduction de l'empreinte au sol des systèmes photodirigés artificiels

La préparation de nouveaux matériaux poreux autosupportés à base de silice et titane ouvre la voie à de véritables procédés catalytiques photodirigés en 3D. Le premier avantage immédiat est la réduction spectaculaire de l'encombrement potentiel au sol lors de la production de combustible solaire, avec un gain d'un facteur 5. De plus, la prédiction du comportement photocatalytique en fonction de la porosité des matériaux pourrait trouver une application directe en utilisant des mousses de silice de Pickering comme hôtes, où les diamètres des cellules et les jonctions de cellules peuvent être réglés sur demande et indépendamment [16]. De plus, ce travail aborde deux points particulièrement importants :

- La formation du radical  $\text{CO}_2^-$  est largement désignée comme étant la première étape pour activer le  $\text{CO}_2$ , et l'étape limitante du processus de réduction du  $\text{CO}_2$  due à la réorganisation spatiale énergétique entre la molécule de  $\text{CO}_2$  et le radical [17]. La forte dépendance à l'égard de l'approvisionnement en photons observée au cours de cette étude indique que l'étape limitante au processus de photoréduction est la génération de paires électron-trou efficaces.

- Ce travail souligne la nécessité de compléter les résultats normalisés par unité de masse de photocatalyseur (généralement  $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ) avec une normalisation par unité de surface géométrique irradiée ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). Cette normalisation prend en compte le facteur de taille géométrique, caractéristique des futurs systèmes, et l'empreinte au sol.

Au-delà des morphologies des mousses hôtes, une amélioration de la photoréactivité d'un point de vue chimique est envisageable, en transposant cette étude aux semi-conducteurs efficaces dans la gamme de la lumière visible. En effet, le semi-conducteur le plus largement étudié est l'oxyde de titane. Avec une énergie de bande interdite d'environ 3,2 eV pour la forme allotropique anatase, le  $\text{TiO}_2$  est activé majoritairement sous irradiation UV. Or le rayonnement UV ne représente que 5 % du spectre solaire, ce qui limite fortement les rendements photocatalytiques des systèmes à base de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation solaire. Pour améliorer l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs sur l'ensemble du spectre solaire, des matériaux prometteurs présentant une faible énergie de bande interdite, tels que le nitrure de carbone (d'une énergie de bande interdite de 2,7 eV) [17], ou des dérivés de semi-conducteurs à large bande interdite modifiés chimiquement (par photosensibilisation, dopage...) sont employés [18].

Le travail décrit ici ouvre un avenir « lumineux », non seulement pour la production de carburants solaires, mais aussi pour la purification de l'air photo-induite, les systèmes de dissociation de l'eau, et/ou pour les dispositifs photovoltaïques pour lesquels la collecte de la lumière serait alors efficace jusqu'à plusieurs millimètres de profondeur.

*L'auteure remercie tous les collaborateurs ayant travaillé sur ce sujet, en particulier Rénal Backov et Serge Ravaine, Renaud Vallée, Antoine Fécant, ainsi qu'IFP Energies Nouvelles, le CNRS, le Centre de Recherche Paul Pascal et l'Université de Bordeaux pour le soutien matériel, humain et financier de ce projet.*

- [1] Xie S., Zhang Q., Liu G., Wang Y., Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 35.
- [2] Tahir M., Amin N.S., Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manag.*, **2013**, 76, p. 194.
- [3] Li X., Yu J., Jaroniec M., Hierarchical photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 2603.
- [4] Chen L. *et al.*, 3D printing of artificial leaf with tunable hierarchical porosity for CO<sub>2</sub> photoreduction, *Chem. Mater.*, **2018**, 30, p. 799.
- [5] Mori K., Yamashita H., Anpo M., Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide photocatalysts, *RSC Adv.*, **2012**, 2, p. 3165.
- [6] Wang X., Yu J. C., Ho C., Hou Y., Fu X., Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania, *Langmuir*, **2005**, 21, p. 2552.
- [7] Zhou H. *et al.*, Leaf-architected 3D hierarchical artificial photosynthetic system of perovskite titanates towards CO<sub>2</sub> photoreduction into hydrocarbon fuels, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, p. 1667.
- [8] Carn F. *et al.*, Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, p. 1370.
- [9] Brun N., Ungureanu S., Deleuze H., Backov R., Hybrid foams, colloids and beyond: from design to applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, p. 771.
- [10] Silverstein M.S., Emulsion-templated polymers: contemporary contemplations, *Polymer*, **2017**, 126, p. 261.
- [11] Bernadet S. *et al.*, Bulk photodriven CO<sub>2</sub> conversion through TiO<sub>2</sub>@Si(HIPE) monolithic macrocellular foams, *Adv. Func. Mater.*, **2019**, 29, 1807767.
- [12] Wiersma D.S., Muzzi A., Colucci M., Righini R., Time-resolved experiments on light diffusion in anisotropic random media, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, p. 6681.
- [13] Zhu J.X., Pine D.J., Weitz D.A., Internal reflection of diffusive light in random media, *Phys. Rev. A*, **1991**, 44, p. 3948.
- [14] Herrmann J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Top. Catal.*, **2005**, 34, p. 49.
- [15] Carbonell E. *et al.*, Enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity by structuring the photocatalyst film as photonic sponge, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, 7, p. 931.
- [16] Destribats M. *et al.*, Tailored silica macrocellular foams: Combining limited coalescence-based pickering emulsion and sol-gel process, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, p. 2642.
- [17] Shen M., Zhang L., Shi J., Converting CO<sub>2</sub> into fuels by graphitic carbon nitride -based photocatalysts, *Nanotechnology*, **2018**, 29, 412001.
- [18] Chang X., Wang T., Gong J., CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, p. 2177.

**Sophie BERNADET**,  
Ingénieure maturation chez Pulsalys,  
détachée à l'Institut Lumière Matière  
(unité du CNRS).

**Elle a reçu le prix de thèse 2019  
« Innovation Chimie et Énergie » de  
l'interdivision Énergie de la Société  
Chimique de France.**

\*sophie.bernadet@univ-lyon1.fr



## Dernière parution de la collection **CHIMIE ET...**

### Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

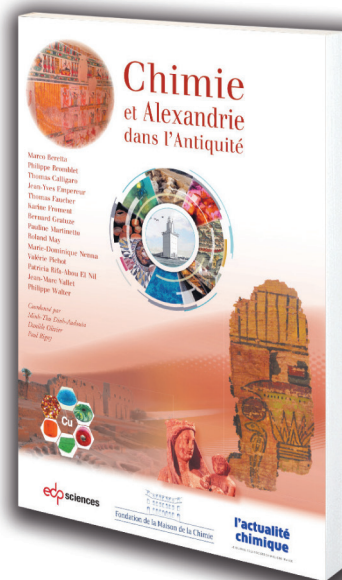
Coordination éditoriale par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny

Alexandrie était la deuxième ville de l'Empire romain et un centre culturel et technique unique jusqu'aux premiers siècles de notre ère. Les ruines de la ville, en partie sous-marines, sont très difficiles d'exploitation et sont loin d'avoir livré leurs informations. Les techniques modernes de l'archéologie (instrumentation, méthodes numériques, pluridisciplinarité) apportent depuis quelques décennies des informations qui ne cessent d'étonner.

L'utilisation des papyrus, l'amélioration des encres, le développement des pigments, l'art de la céramique, l'amélioration et la diversification du verre comme matériau... On est stupéfait de voir la parfaite maîtrise des artisans d'Alexandrie.

La chimie et la physico-chimie permettent de dévoiler la composition fine des matériaux mis en œuvre, de comprendre les procédés de fabrication, les origines des composants et leur évolution avec les époques. C'est alors toute l'activité de cet impressionnant fleuron de l'Antiquité qui apparaît : l'exploration des pays voisins, les voyages, le commerce, l'importation des techniques et la puissance de leurs inventions.

Les meilleurs spécialistes, en particulier provenant du Centre d'Études Alexandrines, présentent de façon scientifique et très claire les points forts d'Alexandrie et les enseignements tirés par l'archéologie de ces travaux effectués dans des conditions si particulières ; ils ont ainsi conduit à l'introduction de nouvelles techniques de conservation, par exemple pour l'archéologie sous-marine.



ISBN : 978-2-7598-2409-0  
280 pages couleur  
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

edpsciences