

## Une nouvelle corde à l'arc des sulfures de métaux de transition

### Produire de l'hydrogène par conversion photocatalytique d'alcools

**Résumé** Les sulfures de métaux de transition ( $MS_x$ ) ont été utilisés comme co-catalyseurs de  $TiO_2$  pour la production photocatalytique de  $H_2$ , permettant ainsi d'établir des liens entre les propriétés intrinsèques variées de ces  $MS_x$  et l'activité du photocatalyseur résultant. La capacité des  $MS_x$  à activer  $H_2$  ne semble pas déterminante pour sa production. Une attention particulière a été portée sur la détermination de la structure électronique des poudres photocatalytiques par spectroscopies de photoélectrons et d'absorption UV-visible. La position relative des niveaux énergétiques du co-catalyseur par rapport à  $TiO_2$  semble jouer un rôle clé dans le mécanisme photocatalytique.

**Mots-clés** Carburants solaires, production photocatalytique de  $H_2$ , co-catalyseur, sulfures de métaux de transition,  $TiO_2$ , diagramme de bande, spectroscopie de photoélectrons.

**Abstract** A new bowstring of transition metal sulfides: producing hydrogen by photocatalytic conversion of alcohols  
Transition metal sulfides ( $MS_x$ ) were used as co-catalysts of  $TiO_2$  for the photocatalytic production of hydrogen leading to establish structure-activity relationships between the various intrinsic properties of these  $MS_x$  and the activity of the resulting photocatalyst. The ability of the  $MS_x$  to activate  $H_2$  does not appear to be critical for its production. Special attention was paid to the determination of the electronic structure of the photocatalytic nanopowders, by photoelectron and UV-visible absorption spectroscopies. The energy levels of the co-catalyst relatively to those of  $TiO_2$  seems to play a key role in the photocatalytic mechanism.

**Keywords** Solar fuels, photocatalytic  $H_2$  production, co-catalyst, transition metal sulfides,  $TiO_2$ , band diagram, photoelectron spectroscopy.

La notoriété des sulfures de métaux de transition ( $MS_x$ ) n'est plus à faire en catalyse [1]. Ils sont notamment utilisés pour le raffinage du pétrole et dans les réactions d'hydrodésulfuration. Mais les  $MS_x$  participent aussi à la transition entre l'exploitation des ressources fossiles et celle des ressources considérées comme renouvelables. Il est pertinent de rappeler que, comme à son habitude, la nature ne nous a pas attendus. Les liaisons métal-soufre sont très présentes dans les enzymes. À titre d'exemple, la liaison Fe-S intervient dans trois types d'hydrogénases dont le *Clostridium pasteurianum*. Son activité pour la production électrocatalytique de dihydrogène ( $H_2$ ) a même été démontrée [2]. Les  $MS_x$  sont donc de plus en plus étudiés en électrocatalyse ou en photocatalyse [3]. C'est sur ce dernier point qu'ont porté les travaux faisant l'objet de ce prix. La photocatalyse utilise les photons pour accélérer et/ou favoriser des réactions chimiques. Les réactions photocatalytiques endergoniques (*i.e.* qui nécessitent un apport d'énergie pour se réaliser) sont ainsi un moyen de stocker l'énergie solaire, une énergie intermittente, sous forme de molécules qu'on appelle carburants solaires. En choisissant convenablement la réaction, ces carburants liquides ou gazeux sont d'autant plus intéressants qu'ils peuvent avoir un faible impact environnemental. Les deux grandes familles de réactions étudiées en photocatalyse pour l'énergie sont celles convertissant le  $CO_2$  en hydrocarbures, déjà abordées par S. Bernadet dans un précédent numéro [4], et celles produisant du  $H_2$ .

Le craquage photocatalytique de l'eau (« water-splitting ») est le procédé tant convoité de cette dernière famille. Cependant, les rendements restent faibles et les systèmes étudiés sont souvent complexes [5]. La conversion d'alcools est thermodynamiquement plus favorable. En effet, la différence entre le potentiel de réduction ( $E_{red}^{\circ}$ ) des protons et le potentiel

d'oxydation ( $E_{oxyd}^{\circ}$ ) est plus faible dans le cas des alcools que dans le cas de l'eau ( $E_{oxyd}^{\circ} - E_{red}^{\circ}$  équivaut à 0,001 V pour le glucose, 0,004 V pour le méthanol et 1,23 V pour l'eau) [6]. La conversion photocatalytique d'alcools présente également l'avantage de ne pas générer de mélange explosif  $O_2/H_2$  alors que le craquage catalytique de l'eau nécessite l'utilisation de membranes séparatrices. Enfin, les alcools peuvent être issus de ressources renouvelables. À terme, on peut imaginer un procédé qui simultanément produirait du  $H_2$  et convertirait des déchets issus de la biomasse en molécules à plus haute valeur ajoutée.

Parmi les alcools, l'isopropanol présente l'avantage de subir une unique étape de déshydrogénation, formant ainsi de l'acétone et de l'hydrogène [7]. La simplicité de ce mécanisme a fait de l'isopropanol une molécule modèle pour ces travaux. La figure 1 schématise le mécanisme de conversion de cet alcool. Dans le cas d'un support semi-conducteur seul, l'étape de recombinaison limite la quantité d'hydrogène produite. Pour optimiser le photocatalyseur, on combine donc ce support semi-conducteur avec un co-catalyseur. Il en existe pour la demi-réaction d'oxydation et pour celle de réduction. Le second cas est illustré sur la figure 1. La raison pour laquelle un co-catalyseur augmente les propriétés photocatalytiques ne fait pas l'unanimité. L'une des explications est la suivante : l'adéquation entre les niveaux énergétiques du support semi-conducteur et du co-catalyseur favorise le transfert des électrons de l'un à l'autre. Les électrons et les trous sont alors respectivement localisés sur le co-catalyseur et le support semi-conducteur. L'éloignement spatial des deux entités limite le phénomène de recombinaison. Le nombre d'électrons et de trous libres est accru, tout comme la quantité de  $H_2$  produite. Dans ce travail, les  $MS_x$  ont été supportés sur  $TiO_2$ , un matériau type pour la photocatalyse [9]. Cela a permis de focaliser

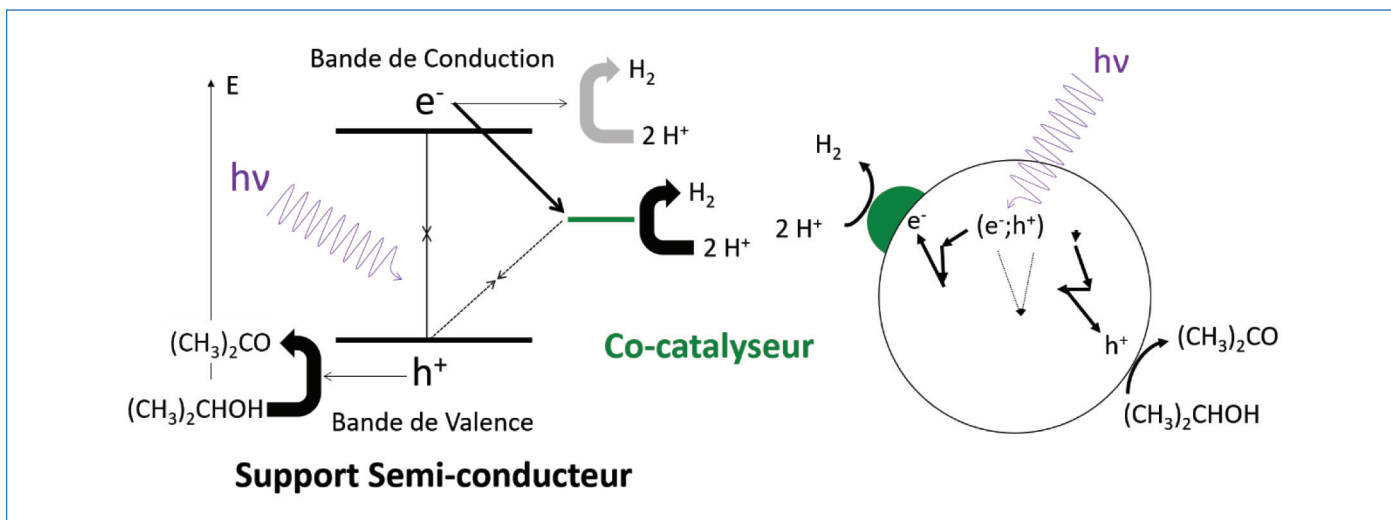


Figure 1 - Mécanisme de la conversion photocatalytique de l'isopropanol avec un support semi-conducteur sur lequel est déposé un co-catalyseur. Le support semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) absorbe un photon pour former une paire électron-trou ( $e^-$ ;  $h^+$ ). Les deux entités ont ensuite la possibilité de se recombiner (l'énergie des photons est alors dissipée sous forme de chaleur) ou d'évoluer dans la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Des électrons et des trous libres sont générés qui interviennent dans des réactions chimiques. Les trous oxydent la molécule d'isopropanol en acétone et les électrons réduisent les protons résultants en hydrogène. Pour favoriser le transfert de l'électron, et ainsi limiter la recombinaison, la position du niveau énergétique du co-catalyseur ( $\text{MS}_x$ ) par rapport au support semi-conducteur semble jouer un rôle. Pour étudier l'influence de ce paramètre, les  $\text{MS}_x$  sont de bons candidats car, en fonction du centre métallique et du rapport soufre sur métal, ces derniers peuvent avoir un caractère métallique ou un caractère semi-conducteur. La bande interdite des semi-conducteurs varie jusqu'à 3,6 eV, comme c'est le cas pour  $\text{ZnS}$  [8].

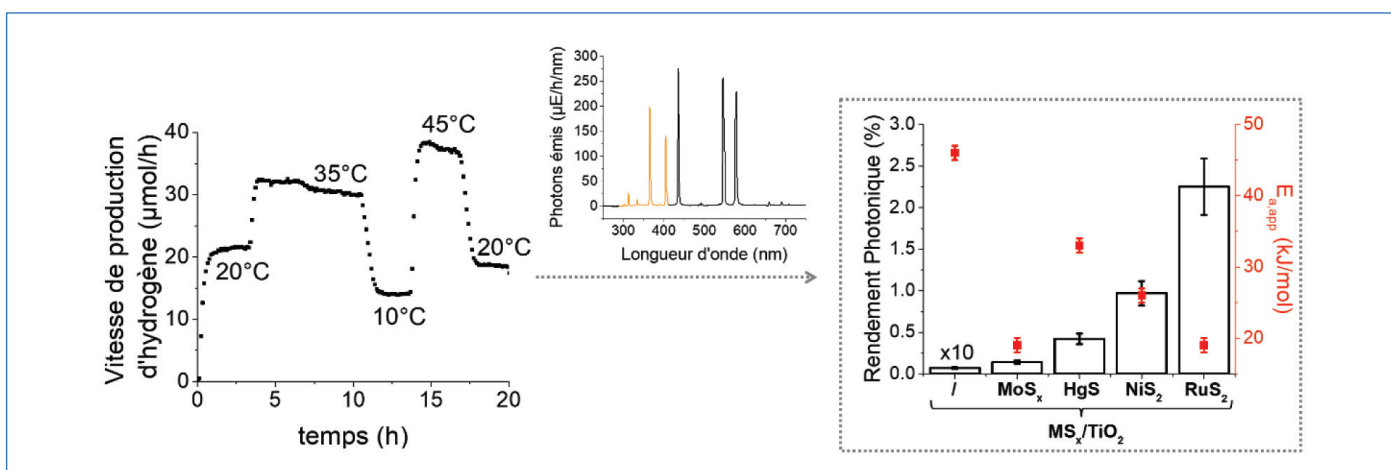


Figure 2 - Mesure standard de l'activité photocatalytique : mesures de vitesses de production d'hydrogène à différentes températures et spectre d'irradiance de la lampe mesuré régulièrement pour prendre en compte le flux de photons absorbables (en orange) et le vieillissement de la lampe. Ils permettent de calculer des rendements photoniques (diagramme en barres noires à droite) et des énergies d'activation apparentes (carrés rouge à droite). Ces derniers sont présentés pour  $\text{TiO}_2$  et quatre  $\text{MS}_x/\text{TiO}_2$ .

l'attention sur le rôle du co-catalyseur dans le mécanisme photocatalytique et notamment sur la position de ses niveaux énergétiques par rapport au  $\text{TiO}_2$  (figure 1).

### L'effet co-catalytique des $\text{MS}_x$ sur le $\text{TiO}_2$

Pour étudier l'effet co-catalytique des  $\text{MS}_x$  nous avons réalisé un criblage de sept composés ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CoS}_x$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{MoS}_x$ ,  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{RuS}_2$ ), supportés sur du  $\text{TiO}_2$  commercial (CristalACTIV<sup>TM</sup> PC500), ce qui nous a permis d'interpréter les différences d'activités au regard des propriétés intrinsèques de ces  $\text{MS}_x$  (activation de la liaison H-H, propriétés électrochimiques ou encore optiques). Par souci de comparaison, ces sept matériaux  $\text{MS}_x/\text{TiO}_2$  ont été préparés avec la même méthode [10]. La photocatalyse étant un procédé se déroulant à température ambiante, nous voulions proposer une méthode de synthèse des  $\text{MS}_x$  à basse température (90 °C) et en milieu aqueux [10]. Tous ces matériaux ont été caractérisés par

diffraction des rayons X, microscopie, XPS (« X-ray photoelectron spectroscopy ») ou encore réduction programmée en température [11].

Les rendements photoniques (RP), à ne pas confondre avec le rendement quantique et le rendement quantique apparent<sup>(1)</sup> [12-13], ont permis de mettre en évidence l'effet co-catalytique des  $\text{MS}_x$ . La figure 2 montre ainsi que l'ajout de  $\text{MS}_x$  conduit à une augmentation significative du RP par rapport à  $\text{TiO}_2$ .  $\text{RuS}_2$  est le co-catalyseur le plus efficace de ce criblage avec RP ( $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$ )  $\approx$  300 RP ( $\text{TiO}_2$ ). On peut comparer cette activité avec celle d'un catalyseur de référence comme  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , étudié dans les mêmes conditions (mêmes illumination, milieu réactionnel ou encore masse de photocatalyseur), montrant ainsi que RP ( $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$ )  $\approx$  0,15 RP ( $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ ).

Il est rare de trouver dans des travaux de photocatalyse des mesures d'énergies d'activation apparentes ( $E_{a,app}$ ) [7, 14]. C'est pourtant un moyen direct de démontrer un effet (co-)catalytique comme sur la figure 2, où l'ajout de n'importe

lequel des  $MS_x$  abaisse l' $E_{a,app}$  de la réaction de conversion photocatalytique de l'isopropanol. À noter que les variations mesurées (baisse de 46 à 33 ou même 19 kJ/mol) sont tout à fait significatives, sachant que la réaction photocatalytique se déroule à température ambiante.

Pour comprendre la raison de cet effet co-catalytique, l'activité photocatalytique des matériaux  $MS_x/TiO_2$  a été comparée avec l'activité catalytique des  $MS_x$  correspondants pour la production électrocatalytique de  $H_2$  [11]. Cette réaction donne une idée de la capacité des  $MS_x$  à catalyser les étapes de réduction du proton et de couplage H-H qui interviennent de manière similaire dans le mécanisme photocatalytique (voir figure 1). Aucune corrélation directe n'a été mise en évidence. L'augmentation du RP et l'abaissement de l' $E_{a,app}$  ne sont donc pas uniquement dus à la différence d'activité entre les sites réactionnels de  $TiO_2$  et des  $MS_x$ .

Une étude approfondie a ensuite été menée sur le système  $RuS_2/TiO_2$  [15], qui a permis d'optimiser son activité, mais aussi de comprendre l'influence de divers paramètres sur le RP et l' $E_{a,app}$ . Parmi ceux-ci, la teneur massique en co-catalyseur joue un rôle important. La figure 3 (à gauche) indique que la courbe du RP en fonction de la teneur en ruthénium passe par un optimum à 0,84 %. Ce phénomène a souvent été expliqué par le masquage de la surface du  $TiO_2$  par les particules de co-catalyseur. Au-delà d'un certain taux de recouvrement,  $TiO_2$  absorberait moins de photons et il y aurait une diminution de la production d'hydrogène. Dans notre cas, cette hypothèse a été écartée. À titre d'exemple, pour  $RuS_2/TiO_2$  à 1,5 % en masse en Ru avec une surface spécifique de  $269\text{ m}^2/\text{g}$ , on estime avoir une particule d'environ 1,2 nm tous les  $20\text{ nm}^2$ , ce qui n'est pas suffisamment élevé pour masquer significativement la surface de  $TiO_2$ .

D'après la figure 3 gauche, l' $E_{a,app}$  décroît graduellement avec l'ajout de particules de  $RuS_2$ , confirmant l'effet co-catalytique attendu. Nous avons mis en évidence que l'optimum du rendement photonique pour une teneur en Ru intermédiaire provient de la baisse du facteur pré-exponentiel dans la loi d'Arrhénius, laquelle contrebalance celle de l' $E_{a,app}$ . Il y a un effet de compensation. Ce facteur mériterait une étude plus approfondie ; il semble dépendre du nombre de sites actifs photocatalytiques, lequel dépend de la morphologie du catalyseur, mais également du flux de photons incidents et de la dynamique des porteurs de charges. La teneur de 0,84 % en masse de Ru a permis d'obtenir un RP maximal de 3,1 % ( $RuS_2/TiO_2$  est ainsi 440 fois plus actif que  $TiO_2$  seul).

Un facteur multiplicatif de 864 a déjà été rapporté pour  $MoS_x$  amorphe supporté sur  $TiO_2$  (P25) [16]. Ce résultat reste prometteur car pour d'autres systèmes, l'accroissement est plus faible d'un ordre de grandeur : x 19 pour  $CuS/CdS$  [17], x 22 pour  $RuS_2/TiO_2-SiO_2$  [18], ou encore x 27 pour  $VS_2/g-C_3N_4$  [19].

Par ailleurs, après un criblage de différents  $MS_x$  sur un même support  $TiO_2$ , nous avons procédé à un criblage de supports  $TiO_2$  pour un même sulfure ( $RuS_2$ ). L'activité photocatalytique de cinq matériaux  $RuS_2/TiO_2$  a donc été mesurée avec trois phases pures (rutile, brookite, anatase - PC500) et deux phases mixtes (P90 et P25) (figure 3, droite). Il est intéressant de remarquer que l' $E_{a,app}$  varie en fonction de la phase  $TiO_2$ . L' $E_{a,app}$  de la réaction de photoconversion d'un mélange eau-isopropanol est plus élevée pour les phases rutile et brookite que pour la phase anatase. Dans le cas de cette dernière, l' $E_{a,app}$  est identique à celle des phases mixtes.

Grâce aux deux criblages, nous avons pu conclure que l' $E_{a,app}$ , et donc l'étape cinétiquement limitante, ne dépend pas uniquement de  $RuS_2$  (production de  $H_2$ ) ou de  $TiO_2$  (absorption des photons et oxydation de l'isopropanol), mais bien des deux. Contrairement à la production électrocatalytique d' $H_2$  [20], ces travaux ont permis de montrer que la production photocatalytique de  $H_2$  ne repose pas uniquement sur la capacité du co-catalyseur à activer  $H_2$ . Parmi les étapes cinétiques faisant intervenir à la fois  $TiO_2$  et  $MS_x$ , il y a la séparation et le transfert de charges. C'est la raison pour laquelle une attention particulière a été portée sur la détermination de la structure électronique des poudres de  $MS_x/TiO_2$ .

### La structure électronique : le paramètre clé dans l'activité photocatalytique des $MS_x/TiO_2$

La spectroscopie de photoélectrons (PES) est l'une des rares techniques donnant accès à la fois à la composition chimique et aux propriétés électroniques d'un échantillon [21]. Parmi les méthodes de PES, la plus connue est celle faisant intervenir des rayons X : l'XPS. Mais une seconde méthode fait intervenir des rayons ultraviolets : l'UPS. Elle permet d'analyser avec une meilleure résolution la bande de valence (BV) d'un matériau. Dans la plupart des cas, la probabilité qu'un électron soit éjecté de son orbitale (*i.e.* la section efficace) est plus élevée si le photon incident à une faible énergie (UPS - 21,2 eV vs XPS - 1 484,6 eV). En conséquence, plus cette probabilité est élevée et plus la résolution du spectre résultant est élevée.

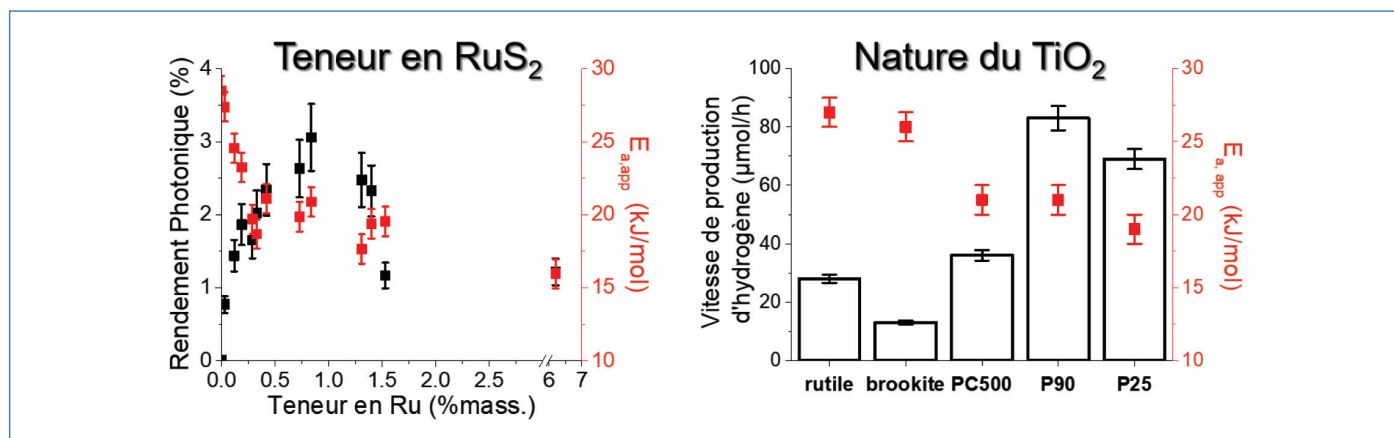


Figure 3 - À gauche : activité photocatalytique en fonction de la teneur massique en co-catalyseur  $RuS_2$  (RP en noir et  $E_{a,app}$  en rouge) sur l'anatase commercial (CristalACTIV™ PC500). À droite : activité photocatalytique en fonction de la nature du support semi-conducteur  $TiO_2$  ( $r_{H_2}$  en noir et  $E_{a,app}$  en rouge) avec 0,4 % en masse en Ru. (Adapté de [15]).

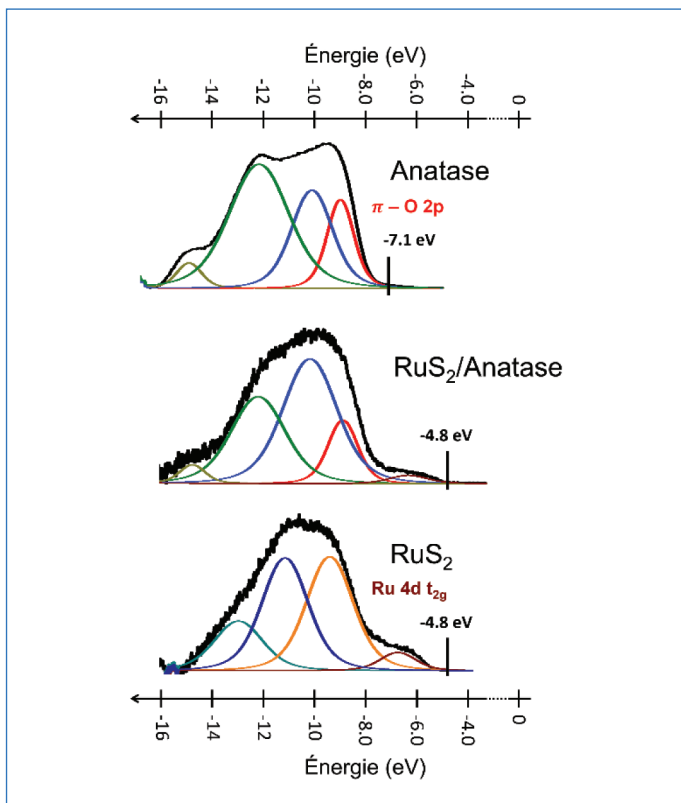


Figure 4 - Résultats UPS obtenus pour  $\text{TiO}_2$  - PC500 (phase anatase),  $\text{RuS}_2$  massique et  $\text{RuS}_2$  supporté (0,84 % en masse de Ru). On constate en rouge les états liés aux orbitales  $\pi - \text{O } 2p$ , en bleu et vert les orbitales hybrides  $\text{Ti} - \text{O}$ , en jaune ceux correspondant aux  $-\text{OH}$ , en rouge foncé les orbitales  $\text{Ru } 4d t_{2g}$ . Les états restants (pour le spectre du bas) ne sont pas encore bien identifiés ; ils peuvent provenir de  $\text{RuS}_2$  mais aussi d'espèces plus oxydées. (Adapté de [15]).

Le libre parcours moyen des photoélectrons est une autre différence entre l'XPS et l'UPS. La PES est une méthode d'analyse des surfaces, mais dans le cas de l'UPS, on mesure l'extrême surface ( $< 2\text{-}3 \text{ nm vs } < 10 \text{ nm}$  pour l'XPS). Ainsi l'UPS est extrêmement sensible aux défauts de surface. Cette méthode s'applique donc plutôt à des matériaux de types couches minces. Il est ainsi commun d'utiliser l'UPS sur des matériaux synthétisés sous vide, d'en déduire une structure électronique et de l'utiliser pour interpréter les résultats photocatalytiques de poudres. Pour pallier les éventuelles différences entre des couches minces modèles et des poudres, nous voulions développer une méthode pour analyser ces dernières par UPS.

Dans un premier temps, nous avons développé cette méthodologie sur des poudres commerciales de  $\text{TiO}_2$  [22]. Il a ainsi été possible de mettre en évidence les différences de diagrammes de bande entre des phases  $\text{TiO}_2$  rutile et anatase. Une analyse minutieuse des spectres a également permis d'identifier les états de la BV (voir figure 4 pour l'anatase).

En photocatalyse, il est rare d'utiliser des photons avec une énergie supérieure à 4,3 eV (au-dessus, les photons sont filtrés par le verre du réacteur). L'anatase ayant une bande interdite d'environ 3,2 eV, ces photons de 4,3 eV maximum ne peuvent exciter des états de la BV qu'à 1,1 eV sous le maximum de la bande de valence. La figure 4 met ainsi en évidence que ce sont majoritairement les électrons de l'orbitales  $\pi - \text{O } 2p$  qui interviennent en photocatalyse. Ceux du titane sont plus profonds en énergie.

Pour en revenir aux sulfures de métaux de transition, certains  $\text{MS}_x/\text{TiO}_2$  de ces travaux ont été étudiés par PES et notamment le  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  par UPS sur poudre. L'UPS a permis de mesurer la position relative du maximum de la bande de valence ( $E_{BV}$ ) de  $\text{RuS}_2$  par rapport à  $\text{TiO}_2$  et de distinguer les états constituant cette BV (voir figure 4 ou [15] pour plus de détails). Le  $E_{BV}$  du  $\text{TiO}_2$  se situe à -7,1 eV sous le niveau du vide, ceux du  $\text{RuS}_2$  massique et du  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  se situent à -4,8 eV sous le niveau du vide. La figure 4 met également en évidence la présence d'états similaires dans la BV de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$ . Pour le spectre de ce dernier, un état supplémentaire est identifié ; il correspond aux électrons de l'orbitale  $\text{Ru } 4d t_{2g}$ .

La valeur des  $E_{BV}$  et les bandes interdites de  $\text{RuS}_2$  (1,0 eV) et  $\text{TiO}_2$  (3,15 eV) mesurées par spectroscopie de réflexion diffuse ont ensuite permis de proposer un diagramme de bande pour le photocatalyseur  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  (figure 5A).

La structure électronique résultante a permis d'expliquer l'influence de l'énergie des photons incidents sur l'énergie d'activation apparente mesurée avec  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  (figure 5B). Divers filtres ont été utilisés sur une lampe au xénon pour exciter le photocatalyseur à différentes longueurs d'ondes. On constate que dans la gamme d'énergie testée, plus l'énergie des photons augmente, plus le RP augmente et l' $E_{a,app}$  diminue. Le diagramme de bande de  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  montre que le transfert des électrons de la bande de conduction (BC) du  $\text{TiO}_2$  à celle du  $\text{RuS}_2$  n'est pas favorisé ; il existe une barrière en énergie de 0,15 eV (figure 5A). Ainsi, un photon d'énergie 3,15 eV a tout juste assez d'énergie pour être excité de la BV à la BC du  $\text{TiO}_2$  ; il ne possède pas d'énergie supplémentaire. À l'inverse, un photon d'énergie 3,65 eV possède 0,5 eV supplémentaire,

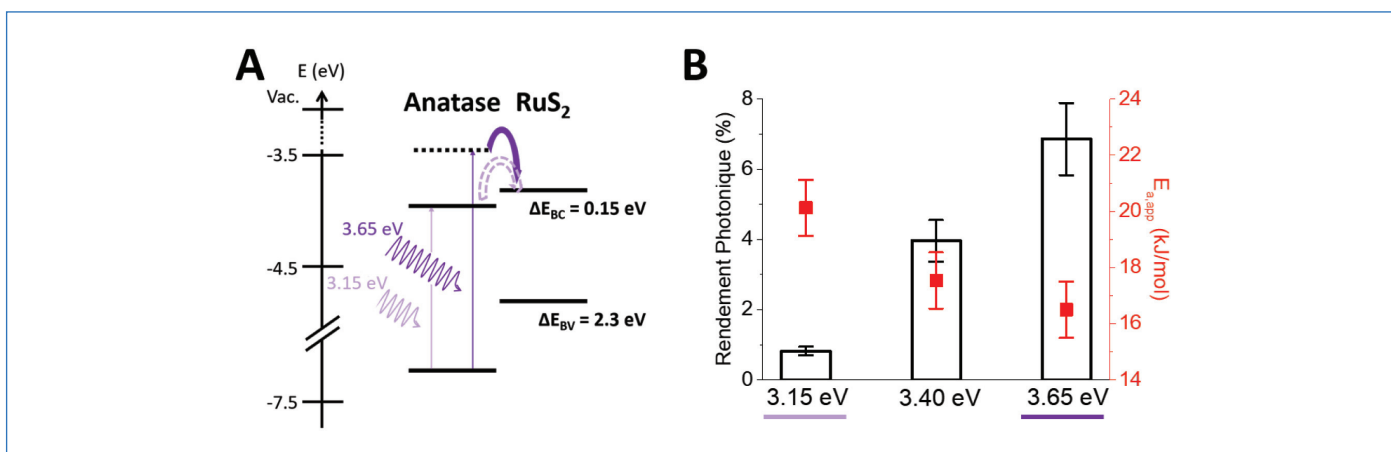


Figure 5 - A : schéma mécanistique du transfert électronique intervenant pour  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$ . B : activité photocatalytique (RP, diagramme en barres noires, et  $E_{a,app}$ , carrés rouge) mesurée pour  $\text{RuS}_2/\text{TiO}_2$  à différentes énergies de photons incidents. (Adapté de [15]).

lui permettant de traverser cette barrière de 0,15 eV. Cela expliquerait l'abaissement de l' $E_{a,app}$  à condition que le transfert électronique ait lieu avant la thermalisation des électrons. Des analyses supplémentaires permettraient de mettre en avant la génération de porteurs chauds dans ce matériau et la dynamique de ce transfert électronique. Ce résultat montre que le transfert électronique, *a minima* dans le cas de  $RuS_2/TiO_2$ , gouverne l' $E_{a,app}$  et est donc l'étape cinétiquement limitante.

Il est également possible de noter que  $RuS_2/TiO_2$  présente un RP de 6,9 % à 3,65 eV. Une telle valeur n'a jamais été mesurée pour  $RuS_2/TiO_2$  et ce RP est compétitif avec d'autres  $MS_x/TiO_2$  [16-17]. Cette valeur de 6,9 % est également plus élevée que celle de 3,1 % mesurée sur la *figure 3* (à gauche) avec une lampe polychromatique. L'ingénierie photonique d'un système de production photocatalytique d'hydrogène est donc également un volet d'optimisation.

## Améliorer la compréhension pour optimiser l'activité

Ce projet se voulait être à la jonction de la photocatalyse et de la catalyse par les sulfures de métaux de transition, deux domaines dans lesquels la recherche française a historiquement joué un rôle clé. Le socle de connaissances solide sur les  $MS_x$  a permis l'étude mécanistique de la conversion photocatalytique d'alcools pour produire de l'hydrogène en l'absence de métal noble.

Un criblage de différents  $MS_x$  a ainsi montré qu'ils étaient des co-catalyseurs du  $TiO_2$  prometteurs pour envisager de les substituer au platine. Il a notamment été mis en évidence que l'activité photocatalytique n'était pas gouvernée par les propriétés d'activation de l'hydrogène du  $MS_x$ . Il semble que ce soit plutôt le transfert électronique de  $TiO_2$  vers  $MS_x$  qui gouverne le mécanisme photocatalytique. Pour vérifier cette hypothèse, une méthodologie a été mise au point pour étudier les poudres par UPS. Dans le cas du  $RuS_2/TiO_2$ , le meilleur photocatalyseur de cette étude, le transfert électronique de  $TiO_2$  à  $RuS_2$  n'est pas optimal. Il apparaît que des sulfures de métaux avec une bande de conduction plus basse devraient permettre d'optimiser l'activité photocatalytique. Nous pensons également que des informations sur la dynamique des porteurs de charges permettraient également de comprendre et d'optimiser ces transferts électroniques.

Au-delà de la comparaison  $MS_x$  et métaux, on peut voir l'aspect complémentaire de ces systèmes. Les  $MS_x$  pourraient intervenir dans des milieux réactionnels où les catalyseurs métalliques sont facilement empoisonnés. C'est notamment le cas dans le cadre de la valorisation de certains dérivés de la biomasse. Une étude préliminaire de la photoconversion de liqueur noire a été conduite en fin de doctorat. Les quantités d'hydrogène produites au bout de 20 h avec  $Pt/TiO_2$  et  $NiS_2/TiO_2$  ont été comparées. Le catalyseur à base de Pt a été seulement 2,5 fois plus actif que le catalyseur à base de  $NiS_2$ . Une optimisation des deux catalyseurs pourrait permettre de rendre le second plus attractif, notamment du point de vue du prix et de la criticité. Outre le caractère fondamental de cette étude, il n'est ainsi pas interdit d'imaginer l'utilisation des  $MS_x$  pour la production de carburants solaires. Dans un contexte d'amenuisement continu des ressources, l'abondance naturelle du soufre (excès de production de soufre élémentaire de 8,12 millions de tonnes par an [23]) est un levier intéressant pour la production de catalyseurs éco-conçus.

L'auteur remercie les quatre encadrants qui l'ont accompagné tout au long de ce doctorat (Pavel Afanasiev, Luis Cardenas, Christophe Geantet, Eric Puzenat), les membres de l'IRCELYON qui ont contribué à la réussite de ce projet, ainsi que le Ministère de l'Enseignement supérieur pour son soutien financier et l'Université Claude Bernard Lyon 1.

<sup>(1)</sup> Les rendements photonique, quantique ou quantique apparent sont trois manières de discuter de l'activité d'un photocatalyseur. Ils sont tous les trois définis comme la vitesse de production d'hydrogène ( $r_{H_2}$ ) normalisée par un flux de photons [12-13]. Le rendement quantique prend en compte le flux de photons absorbés, une quantité qu'il est difficile de mesurer, en partie parce que les photons sont diffusés par le réacteur ou le milieu réactionnel. Il est donc possible de calculer le rendement quantique apparent en normalisant par le flux de photons envoyé sur le réacteur. Cependant, ce dernier ne repose pas uniquement sur les performances du matériau puisqu'il peut être augmenté en utilisant des filtres optiques ou une lampe monochromatique pour éliminer les photons non absorbables par le photocatalyseur. Dans cette étude, nous avons donc fait le choix de calculer des rendements photoniques, en précisant simplement entre quelles longueurs d'ondes nous mesurons le flux de photons : entre 290 et 390 nm (en dessous, la verrerie du photoréacteur en pyrex filtre les photons et au-delà, la bande interdite de  $TiO_2$  ne permet pas l'absorption).

[1] H. Toulhoat, P. Raybaud (eds.), *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*, Ed. Technip, 2013.

[2] C. Madden, M.D. Vaughn, I. Díez-Pérez, K.A. Brown, P.W. King *et al.*, Catalytic turnover of [FeFe]-hydrogenase based on single-molecule imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, p. 1577-82.

[3] S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang *et al.*, Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, p. 4178-80.

[4] S. Bernadet, La production de carburants solaires : quand plus épais est synonyme de plus efficace !, *L'Act. Chim.*, 2020, 449, p. 31-36, [www.lactualitechimique.org/La-production-de-carburants-solaires-quand-plus-epais-est-synonyme-de-plus-efficace](http://www.lactualitechimique.org/La-production-de-carburants-solaires-quand-plus-epais-est-synonyme-de-plus-efficace)

[5] C.R. Lhermitte, K. Sivula, Alternative oxidation reactions for solar-driven fuel production, *ACS Catal.*, 2019, 9, p. 2007-17.

[6] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina *et al.*, The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance evaluation of  $M/TiO_2$  photocatalysts ( $M = Pd, Pt, Au$ ) in different alcohol-water mixtures, *J. Catal.*, 2015, 329, p. 355-367.

[7] I. Ait-Ichou, M. Formenti, B. Pommier, S.J. Teichner, Photocatalytic dehydrogenation of isopropanol on  $Pt/TiO_2$  catalysts, *J. Catal.*, 1985, 91, p. 293-307.

[8] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Min.*, 2000, 85, p. 543-556.

[9] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations, *Chem. Rev.*, 2014, 114, p. 9987-10043.

[10] E. Girel, E. Puzenat, C. Geantet, P. Afanasiev, On the photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution performance of molybdenum sulfide supported on  $TiO_2$ , *Catal. Today*, 2017, 292, p. 154-163.

[11] C. Maheu, E. Puzenat, C. Geantet, L. Cardenas, P. Afanasiev, Titania - supported transition metals sulfides as photocatalysts for hydrogen production from propan-2-ol and methanol, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, 44, p. 18038-049.

[12] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter *et al.*, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.*, 2011, 83, p. 931-1014.

[13] J.M. Buriak, P.V. Kamat, K.S. Schanze, Best practices for reporting on heterogeneous photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, p. 11815-816.

[14] Y. Yang, C. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over  $M/TiO_2$  catalysts ( $M = Pd, Pt$  or  $Rh$ ), *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 67, p. 217-222.

[15] C. Maheu, E. Puzenat, P. Afanasiev, L. Cardenas, C. Geantet, Photocatalytic production of  $H_2$  is a multi-criteria optimization problem: case study of  $RuS_2/TiO_2$ , *Catal. Today*, 2021, 377, p. 166-175.

[16] K. Chang, H. Pang, X. Hai, G. Zhao, H. Zhang *et al.*, Ultra-small freestanding amorphous molybdenum sulfide colloidal nanodots for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution reaction, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 232, p. 446-453.

[17] F. Zhang, H.-Q. Zhuang, W. Zhang, J. Yin, F.-H. Cao, Y.-X. Pan, Noble-metal-free  $CuS/CdS$  photocatalyst for efficient visible-light-driven photocatalytic  $H_2$  production from water, *Catal. Today*, 2019, 330, p. 203-208.

[18] T.-V. Nguyen, S. Kim, O.-B. Yang, Water decomposition on  $TiO_2-SiO_2$  and  $RuS_2/TiO_2-SiO_2$  photocatalysts: the effect of electronic characteristics, *Catal. Commun.*, 2004, 5, p. 59-62.

[19] M. Shao, Y. Shao, S. Ding, J. Wang, J. Xu *et al.*, Vanadium disulfide decorated graphitic carbon nitride for super-efficient solar-driven hydrogen evolution, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 237, p. 295-301.

[20] T.F. Jaramillo, K.P. Jorgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical  $H_2$  evolution from  $MoS_2$  nanocatalysts, *Science*, 2007, 317, p. 100-102.

[21] F. Reinert, S. Hüfner, Photoemission spectroscopy-from early days to recent applications, *New J. Phys.*, 2005, 7, p. 1-34.

[22] C. Maheu, L. Cardenas, E. Puzenat, P. Afanasiev, C. Geantet, UPS and UV spectroscopies combined to position the energy levels of  $TiO_2$  anatase and rutile nanopowders, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, p. 25629-637.

[23] [www.lelementarium.fr/element-fiche/soufre](http://www.lelementarium.fr/element-fiche/soufre) (consulté en déc. 2021).

Clément MAHEU,

Postdoctorant au Laboratoire de Science des Surfaces à l'Université Technique de Darmstadt (Allemagne).

Clément Maheu a reçu en 2020 le Prix de thèse de la division SCF Catalyse (DivCat).

\* [maheu.clement@gmail.com](mailto:maheu.clement@gmail.com)

