Proposition d'un Sujet de Thèse

Directeur de thèse: D. Riassetto (MdC-HDR)

Co-encadrant·e·s : D. Evrard (MdC); M. Langlet (DR-CNRS); C. Ternon (MdC-HDR)

Contexte :

La photocatalyse hétérogène à base de semi-conducteurs est une voie prometteuse pour résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux actuels. En effet, la photocatalyse permet d'utiliser l'énergie solaire pour produire des carburants non-carbonés, comme l'hydrogène[1], de dégrader divers polluants, de produire de l'ammoniaque en utilisant l'azote atmosphérique[2] (alors qu'on estime qu'à l'heure actuelle cette production est responsable d'environ 2% des émissions de gaz à effet de serre au niveau mondial) et même de photoréduire le CO_2 afin de former par exemple du méthane, du méthanol, du formaldéhyde … [3] (voir Figure 1). Cependant, l'efficacité des réactions de photocatalyse reste faible, notamment à cause des mécanismes de recombinaison rapide électrons-trous et de l'utilisation d'une faible gamme de rayonnement solaire.

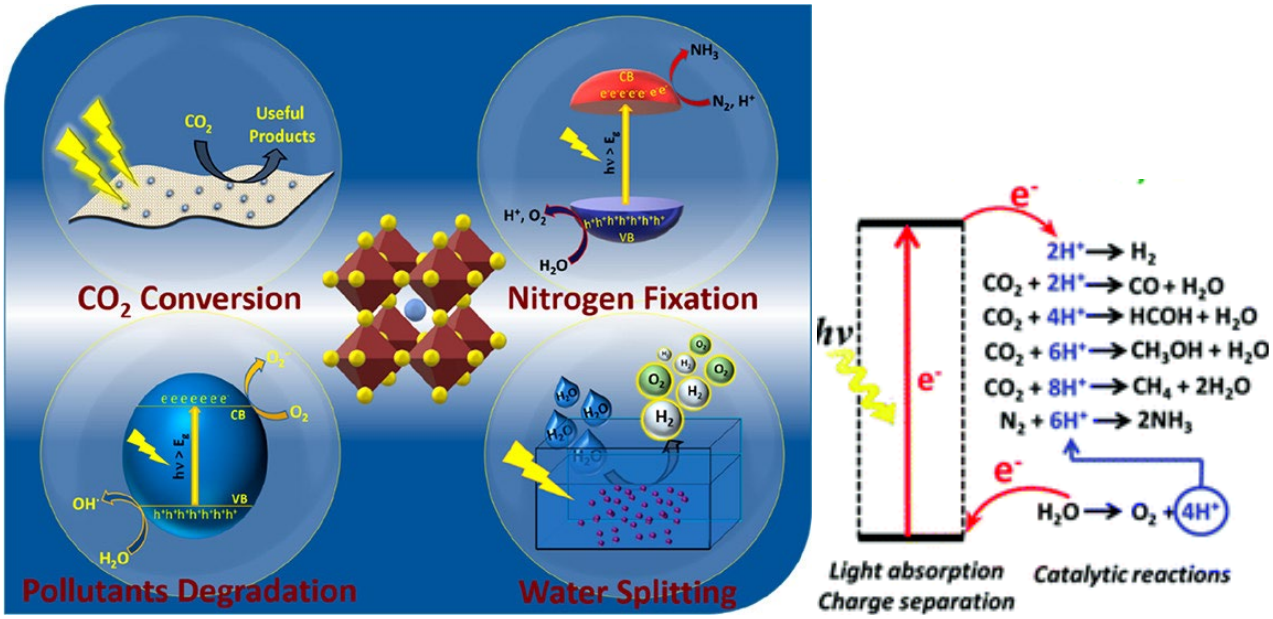

Figure 1 : Représentation résumant les possibilités applicatives de la photocatalyse (à gauche) et exemple de réactions permettant la synthèse d'hydrogène, de « combustible solaire » ou d'ammoniaque (à droite)[4,5].

La réalisation d'une hétérostructure favorise la séparation spatiale des porteurs de charge ce qui permet d'améliorer le rendement des réactions. Toutefois, bien que les photocatalyseurs à hétérojonction soient efficaces pour améliorer la séparation électron-trou, la capacité d'oxydoréduction du photocatalyseur est détériorée car les

processus de réduction et d'oxydation se produisent respectivement sur le semi-conducteur ayant les potentiels de réduction et d'oxydation les plus faibles. Pour résoudre ce problème et maximiser le potentiel rédox des systèmes à hétérojonction, Bard *et al.*[6] ont proposé à la fin des années 70 de s'inspirer de la photosynthèse et de réaliser des hétérostructures photocatalytiques possédant un schéma de transfert électronique dit en Z (voir Figure 2). Toutefois, il fallut attendre 2006 avant que n'apparaisse la première hétérostructure photocatalytique entièrement solide possédant un schéma électronique de type Z, dans laquelle le médiateur électronique entre les deux semiconducteur est un métal noble[7]. Enfin, depuis 2013 sont apparus des hétérostructures photocatalytiques de type Z ne nécessitant pas de médiateur électronique entre les semiconducteurs ce qui permet de diminuer le coût du photocatalyseur mais aussi d'augmenter son rendement car la surface des semiconducteur n'est pas écrantée par les nanoparticules métalliques[8].

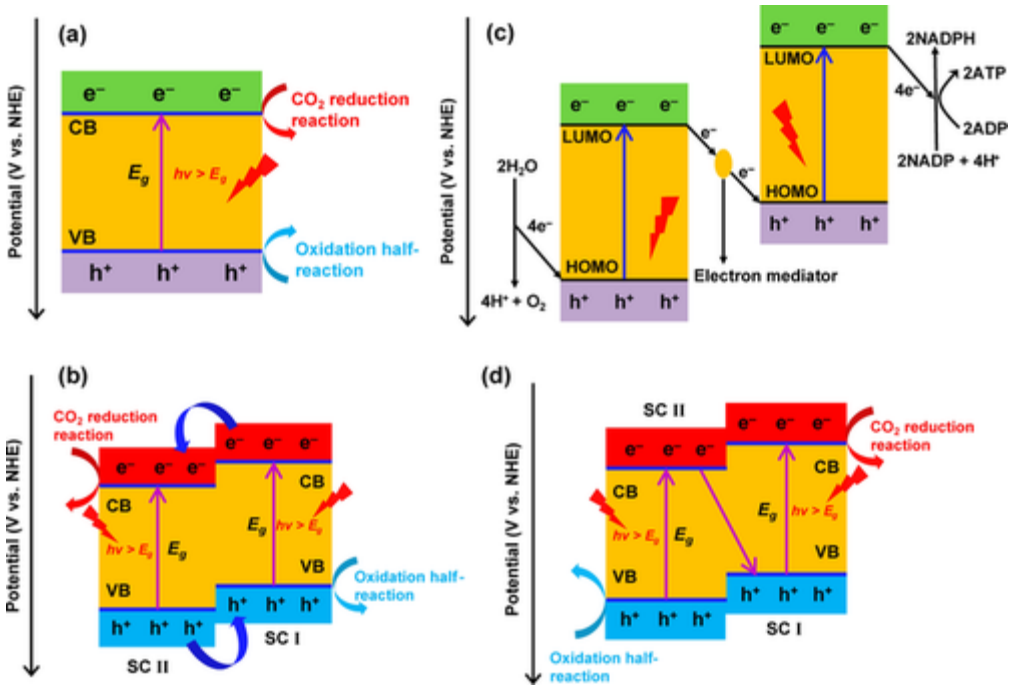

Figure 2 : a) Processus de réduction photocatalytique du CO_2 sur un photocatalyseur à composant unique. Schéma de la voie de migration des charges dans une hétérojonction de type II b), c) la photosynthèse naturelle et d) le système à schéma Z direct [9].

Nous souhaitons nous appuyer sur nos connaissances en synthèse et en photocatalyse afin de réaliser une hétérostructure photocatalytique possédant un schéma de transfert électronique de type Z et constituée de nanofils d'oxydes métalliques. En raison de la morphologie des nanofils, ce photocatalyseur possèdera une grande surface spécifique qui permettra de maximiser la quantité de sites de réactions photocatalytiques ainsi qu'une faible dimension radiale facilitant une diffusion rapide et sans recombinaison des porteurs jusqu'à la surface. De plus, les matériaux que nous souhaitons utiliser (ZnO et Cu_2O) possèdent des gaps électroniques différents qui permettront une meilleure utilisation du spectre solaire, améliorant d'autant plus le rendement photocatalytique global. Enfin, nous voulons nous assurer que l'ensemble du processus possède l'impact carbone le plus faible possible.

De plus, il est primordial, en parallèle des étapes de synthèse, d'analyser le cycle de vie des photocatalyseurs ainsi que le bilan énergétique et le rendement global du procédé afin d'en minimiser l'impact carbone et de s'assurer qu'ils puissent contribuer efficacement à la résolution des problèmes environnementaux. Pour cela, ce travail de thèse

utilisera les approches d'analyse du cycle de vie prospective[10,11] afin d'estimer les impacts environnementaux et sociaux imputables à une industrialisation du processus de photocatalyse issu de ces recherches.

Objectifs

Notre but est de mettre au point un procédé permettant de valoriser le CO_2 afin de produire des carburants ou autres produits (Cf Figure 1), en utilisant l'énergie solaire.

Pour répondre à nos attentes, nos objectifs seront :

- Développer des photocatalyseurs autosupportés constitués de nanofils de ZnO et Cu_2O
- Analyser le cycle de vie de ces photocatalyseurs et adapter les étapes de production afin de minimiser l'impact carbone.
- Assurer un transfert électronique de type Z.
- Optimiser l'architecture afin de maximiser le rendement de réduction du CO_2-synthèse de produit valorisables.
- Analyser le bilan énergétique et le rendement global du procédé afin de le comparer aux autres solutions existantes

Compétences/qualifications :

- photocatalysis
- nano-wires growth
- Life Cycle Assessment
- Niveau d'anglais : excellent

Prise de poste : à partir du 1er septembre 2023

Date limite de candidature : 05/05/2023

Contact : Damien Evrard : damien.evrard@univ-grenoble-alpes.fr

Références bibliographiques :

1 Kim, J. H., Hansora, D., Sharma, P., Jang, J. W. & Lee, J. S. Toward practical solar hydrogen production - an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society Reviews* **48**, 1908-1971 (2019). https://doi.org:10.1039/c8cs00699g

2 Xue, X. L. *et al.* Review on photocatalytic and electrocatalytic artificial nitrogen fixation for ammonia synthesis at mild conditions: Advances, challenges and perspectives. *Nano Research* **12**, 1229-1249 (2019). https://doi.org:10.1007/s12274-018-2268-5

3 Li, X., Yu, J. G., Jaroniec, M. & Chen, X. B. Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO2 into Solar Fuels. *Chemical Reviews* **119**, 3962-4179 (2019). https://doi.org:10.1021/acs.chemrev.8b00400

4 Kumar, A. & Krishnan, V. Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. *Acs Catalysis* **10**, 10253-10315 (2020). https://doi.org:10.1021/acscatal.0c02947

5 Zhang, B. B. & Sun, L. C. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews* **48**, 2216-2264 (2019). https://doi.org:10.1039/c8cs00897c

6 Bard, A. J. PHOTOELECTROCHEMISTRY AND HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS AT SEMICONDUCTORS. *Journal of Photochemistry* **10**, 59-75 (1979). https://doi.org:10.1016/0047-2670(79)80037-4

7 Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T. & Tanaka, K. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO2 three-component nanojunction system. *Nature Materials* **5**, 782-786 (2006). https://doi.org:10.1038/nmat1734

8 Yu, J. G., Wang, S. H., Low, J. X. & Xiao, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C3N4-TiO2 photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 16883-16890 (2013). https://doi.org:10.1039/c3cp53131g

9 Zhang, W. H., Mohamed, A. R. & Ong, W. J. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Carbon Dioxide Reduction: Where Are We Now? *Angewandte Chemie-International Edition* **59**, 22894-22915 (2020). https://doi.org:10.1002/anie.201914925

10 R. Arvidsson *et al.*, « Environmental Assessment of Emerging Technologies: Recommendations for Prospective LCA », *Journal of Industrial Ecology*, vol. 22, n° 6, p. 1286-1294, 2017, doi: 10.1111/jiec.12690.

11 N. Thonemann, A. Schulte, et D. Maga, « How to Conduct Prospective Life Cycle Assessment for Emerging Technologies? A Systematic Review and Methodological Guidance », *Sustainability*, vol. 12, n° 3, p. 1192, févr. 2020, doi: 10.3390/su12031192.