

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**Réalisation et caractérisation de photoélectrodes
Nanocomposites à base de Silicium Poreux : Application
à la Réduction photoélectrochimique du CO₂**

Présenté par :

M^{elle}LAGUEL Lyza
M^{elle}ZEMIRLI Leticia

Soutenu, le

01/ octobre / 2022,

devant le Jury composé de :

M ^{me} BOUZETINE Hakima	Maître de conférence A	UMMTO	Présidente
M ^r KEZZOULA Faouzi	Maître de recherche A	CRTSE	Examinateur
M ^{me} REKKAB Leila	Maître de conférence B	UMMTO	Examinatrice
M ^{me} KACI Samira	Directrice de recherche	CRTSE	Promotrice
M ^{me} ALLAM Djaouida	Maître de conférence B	UMMTO	Co-Promotrice

Session 2021 / 2022

Remerciements

Tout d'abord on remercie le grand Dieu pour nous avoir donné la force, volonté et courage afin de mener à bien et à terme ce travail.

On souhaiterait remercier tous ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce projet. On pense avant tout à notre promotrice, Mme. KACI Samira, Directrice de Recherche, habilitéé CRTSE, pour son implication, son soutien sans failles, ses idées. L'énergie, la motivation et la rigueur qu'elle met dans son travail ont représenté une source d'inspiration au quotidien. Son savoir-faire et sa patience ont été les catalyseurs qui nous ont permis de développer des compétences et des outils qui nous serviront bien au-delà de cette maîtrise. On lui resterait redevable.

On voudrait également remercier notre Co-promotrice, Mme. ALLAM Djaouida, Maître de conférence B UMMTO, qui nous a apporté son assistance à des moments cruciaux du projet et a ainsi fourni les impulsions nécessaires à sa complétion. Ce fut un plaisir de travailler sous sa cotutelle.

Nous adressons également nos sincères remerciements :

À tous les chercheurs de CRTSE qui ont accepté notre présence au sein de leurs groupes. Grâce à leurs générosités de compréhension, d'attention et de nombreux conseils ainsi que leurs encouragements motivation et beaucoup d'écoute nous avons amélioré la réalisation de ce mémoire.

Aux membres de jury ; M^r KEZZOULA Faouzi , M^{me} BOUZETINE Hakima, M^{me} REKKAB Leila ; pour avoir accepté de s'intéresser à notre travail, lire, examiner, évaluer et corriger notre mémoire.

Dédicace

C'est avec profonde gratitude et sincère mot, que nous dédions ce modeste travail de fin d'études à nos chers parents ; qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite et nous ont éclairé le chemin pour leurs conseils judicieux,

Nous espérons qu'un jour, nous pourrons leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour nous, que Dieu leur prête bonheur et longue vie.

Nous dédions aussi ce travail à nos frères et sœurs, nos familles, nos amis, tous nos professeurs qui nous ont enseigné et à tous ceux qui nous sont chers.

À la mémoire de ma très chère tante Dalila (ZEMIRLI Leticia),

mon très cher papa Mouloud (LAGUEL Lyza),

Que Dieu leur accorde les portes de son Vaste paradis.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
-----------------------------------	-----------

Chapitre I : État de l'art

I.1. Introduction	04
I.2. Principales Définitions	04
I.3. Chronologie du développement de l'électrocatalyse.....	09
I.4. Facteurs influençant la photoélectrocatalyse du CO ₂	10
I.4.1. Catalyseurs.....	10
I.4.1.1. Métaux	11
I.4.1.2. Semi-conducteurs	11
I.4.1.2.1. Oxydes Métalliques	14
I.4.1.2.2. Sulfures Métalliques.....	14
I.4.2. Réacteurs.....	16
I.5. Défis de l'électrocatalyse du CO ₂	17
I.5.1. Stabilité.....	17
I.5.2. Efficacité.....	18
I.5.3. Sélectivité	18

Chapitre II: Méthodes expérimentales et moyens de caractérisation

II.1.Introduction.....	20
II.1.1. Historique de silicium poreux.....	20
II.2. Elaboration des cathodes.....	20
II.2.1. Type de substrat de silicium.....	20

II.2.2. Préparation des échantillons.....	21
II.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux.....	22
II.3.1. Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.....	22
II.3.1.1. Electrolyte.....	22
II.3.1.2. Cellule d’anodisation.....	22
II.3.1.3. Montage d’anodisation.....	23
II.3.1.4. Régime d’obtention des pores : Caractéristique J-V silicium-électrolyte.....	24
II.3.1.5. Influence du dopage.....	24
II.3.1.6. Mécanisme réactionnel.....	25
II.3.2. Formation du silicium poreux par anodisation chimique.....	25
II.3.2.1. Electrolyte.....	25
II.3.2.2. Montage d’anodisation.....	26
II.3.2.3. Formation de SiP par dissolution chimique assistée par un métal.....	26
II.3.2.4. Mécanisme réactionnel.....	26
II.4. Dépôt des couches minces.....	27
II.4.1. Dépôt de catalyseur.....	27
II.4.1.1. Mode opératoire.....	27
II.4.2. Dépôt de co-catalyseur.....	28
II.4.2.1. Mode opératoire.....	28
II.5. Montage pour la réduction électrochimique du CO ₂	29
II.6. Moyens de caractérisations.....	29
II.6.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	29

II.6.2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR).....	30
II.6.3. Caractérisation par Spectroscopie de Photons X (XPS).....	30
II.6.4. Caractérisation photoélectrochimique par Voltampérométrie Cyclique (CV) et Chronoampérométrie.....	30
II.6.4.1. Voltampérométrie Cyclique (CV).....	30
II.6.4.2. Chronoampérométrie.....	31
II.7. Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	32

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	33
III.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	33
III.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge.....	34
III.4. Propriétés optiques des hétérostructures composites élaborées.....	35
III.4.1. Mesure de la réflectance avant sensibilisation par les particules de cuivre (Cu).....	35
III.4.2. Mesure de la réflectance après sensibilisation par les particules de cuivre (Cu).....	37
III.5. Caractérisation par Spectroscopie de Photons X (XPS).....	39
III.6. Construction du diagramme des bandes d'énergies de la structure Si/PbS.....	41
III.7. Tests de la réduction photoélectrochimique du CO ₂	42
III.7.1. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (anode).....	42
III.7.2. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (chim 10 min).....	44
III.7.3. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de Cu-PbS/PSi (chim 10 min).....	44

III.7.4. Stabilité des photocathodes PbS/PSi (chim 10min), Cu-PbS/PSi (10min) et PbS/PSi (anode).....	45
III.7.5. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (chim 30 min).....	47
III.7.6. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de Cu-PbS/PSi (chim 30 min).....	47
III.7.7. Stabilité des photocathodes PbS/PSi(chim 30min),Cu-PbS/PSi (30min).....	49
III.7.8. Influence de l'ajout d'un Holes scavenger (HS) sur la stabilité des photocathodes PbS/PSi et Cu-PbS/PSi.....	50
III.8. Caractérisation par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).....	52
III.8.1. Cas des photocathodes à base de PbS/PSi non sensibilisées par le Cu.....	52
III.8.2. Cas des photocathodes à base de PbS/PSi sensibilisées par le Cu.....	54
Conclusion générale.....	56

LISTE DES FIGURES

Figure I : Cycle du CO₂, capture/séquestration des émissions dues à l'activité industrielle et leur utilisation rationnelle.....03

CHAPITRE I

Figure I.1 : Illustration schématique (a) bio-photosynthétique, (b) photothermique, (c) photoélectrochimique microbienne, (d) photosynthétique (PS) et photocatalytique (PC), (e) photoélectrochimique (PEC), et (f) photovoltaïque plus électrochimique (PV + EC) approches pour le CO₂ conversion.....08

Figure I.2 : Le développement de l'électrocatalyse du CO₂ R.R.....09

Figure I.3 : Classification des photocatalyseurs courants utilisés pour la réduction/conversion catalytique du CO₂ aux produits à valeur ajoutée.....10

Figure I.4 : Représentation des bandes d'énergie.....12

Figure I.5 : (a) Mécanisme du CO₂ réduction photocatalytique sur un Métal. (b) Comparaison des produits majoritaires obtenus suivant la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs usuels employés comme Photoélectrodes pour la réduction photoélectrocatalytique du CO₂ dans un milieu aqueux à pH=7.....13

Figure I.6 : Structure Diamant.....13

Figure I.7 : Position de la bande des semi-conducteurs de sulfure métallique représentatifs et les potentiels redox du CO₂ réduction par rapport au NHE à pH 7.....16

Figure I.8 : Conceptions schématiques de réacteurs couramment utilisées pour le CO₂R.R.....16

Figure I.9: Mécanisme du CO₂ réduction photocatalytique sur un catalyseur semi-conducteur médiée par des Co-catalyseurs redox appropriés pour former des combustibles solaires.....19

CHAPITRE II

Figure II.1: Schéma de la cellule utilisé pour la formation de silicium poreux.....23

Figure II.2 : Montage d'anodisation du substrat de silicium.....23

Figure II.3 : Echantillon de silicium après anodisation électrochimique.....	24
Figure II.4: Caractéristique J-V de l'interface Si/HF du silicium de type p.....	24
Figure II.5: Mécanisme réactionnel responsable de la formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.....	25
Figure II.6 : (a) cellule utilisée pour la formation de SiP (b) Échantillon obtenue par anodisation chimique.....	26
Figure II.7 : Illustration du mécanisme réactionnel responsable de la formation du silicium poreux par dissolution chimique assistée par un métal.....	27
Figure II.8 : Montage de dépôt de PbS.....	27
Figure II.9 : Evolution de la réaction (a) avant ;(b) après 6min ;(c) après 16min du dépôt....	28
Figure II.10 : Montage de dépôt de Cu.....	28
Figure II.11 : Echantillons obtenues (a) PbS/SiP (b) Cu-PbS/SiP.....	28
Figure II.12 : Montage de barbotage de CO ₂	29
Figure II.13 : (a) Montage du dispositif expérimental. (b) Cellule électrochimique.....	31
Figure II-14 : (a) Schéma d'une installation pour des mesures par chromatographie en phase gazeuse. (b) Détecteur FID.....	32

CHAPITRE III

Figure III.1: Micrographies au MEB d'une hétérostructure composite PbS/PSi formée à base de silicium poreux obtenu par attaque électrochimique : a) Vue en surface, b) Vue en clivage.....	33
Figure III.2 : Micrographies au MEB du silicium poreux obtenu par attaque chimique : (a) Vue en surface avant dépôt de PbS, (b) Vue en clivage de l'hétérostructure PbS/PSi et (c) Vue en clivage de l'hétérostructure Cu-PbS/Psi.....	33
Figure III.3 : Spectre FTIR de la couche de silicium poreux.....	34
Figure III.4 : Réflectivité des différentes surfaces de silicium poreux avant et après ajout d'une couche mince de PbS.....	35

Figure III.5 : Détermination de l'énergie de gap du film mince de PbS.....	37
Figure III.6 : Réflectivité des surfaces des hétérostructures PbS/PSi (chim 30 min) avant et après dépôt des particules de cuivre fraîchement obtenues.....	37
Figure III.7 : Réflectivité des surfaces des hétérostructures PbS/PSi (chim 30 min) avant et après dépôt des particules de cuivre après réaction de réduction.....	38
Figure III.8 : Détermination de l'énergie de gap du film mince de Cu-PbS/PSi (30 min).....	39
Figure III.9 : Spectre XPS dans la zone (97-107eV) : a) d'une surface de silicium massif, b) d'une surface de silicium poreux.....	39
Figure III.10: (a) Le spectre XPS de l'électrode de relevé après processus de réduction de CO ₂ , (b) Cu 2p spectre XPS haute résolution, (c) Cu LMM spectre XPS haute résolution et (d) O 1s spectre XPS haute résolution.....	40
Figure III.11 : Construction du diagramme des positions des bandes énergétique d'une hétérostructure Si/PbS.....	41
Figure III.12 : Courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (pH=8)/PSi (anode) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	43
Figure III.13 : Courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (pH=8)/PSi (chim 10 min) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	44
Figure III.14 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de Cu-PbS (pH=8)/PSi (chim 10 min) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	45
Figure III-15 : Chronoampérométrie des photocathodes PbS/PSi (chim 10min), Cu-PbS/PSi (10min) et PbS/PSi (anode) à un potentiel fixe= -1.2V durant t=3600s.....	46
Figure III.16 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	47

Figure III.17 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de Cu-PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	48
Figure III-18: comparaison des courbes de voltammétrie cyclique des photocathodes à base de PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) et Cu-PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K ₂ CO ₃ , vitesse de balayage= 10mV/s.....	49
Figure III-19: Chronoampérométrie des photocathodes PbS (pH=11)/PSi (chim 30min), Cu-PbS (pH=11)/PSi (30min) et PbS/PSi (anode) à un potentiel fixe= -1.2V durant t=3600s.....	49
Figure III-20 : Stabilité des photoélectrodes PbS/PSi à E= -1.2V en présence du TEA.....	50
Figure III-21 : Stabilité des photoélectrodes PbS/PSi à E= -1.2V en présence du Na ₂ SO ₃	51
Figure III-22 : Analyse par CPG d'une injection de 1 microlitre de : (a) méthanol dans un électrolyte (pris comme notre Standard), (b) l'électrolyte avant la réaction de réduction et (c) l'électrolyte issue de la photoélectroréduction du CO ₂ utilisant une photocathode à base de PbS (pH=11)/PSi (chim 30min).....	52
Figure III-23 : Comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette étude par rapport aux résultats antérieurs (repris avec permission de l'auteur).....	53
Figure III-24 : Mécanisme de réduction photoélectrochimique du CO ₂ en CH ₃ OH et en CH ₄	55

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Classifications et définitions des approches de conversion du CO ₂ par l'énergie solaire.....	05
Tableau I.2 : Classement des différents métaux en fonction des produits majoritaires.....	11
Tableau I.3 : Liste des principaux oxydes métalliques.....	14
Tableau I.4 : Éléments chimiques appliqués pour la construction de photocatalyseurs de sulfure métallique pour la réaction.....	15

Chapitre II

Tableau II.1 : Produits utilisés pour le nettoyage des substrats de silicium.....	21
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Principales réactions de réduction électrochimiques du gaz CO ₂ et leurs potentiels redox.....	43
--	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Symbole	Définition
CO ₂	Dioxyde de Carbone
Si	Silicium
CSC	Captage et stockage du carbone
H ₂ O	Eau
O ₂	Oxygène
HCOOH	Acide formique
HCHO	Méthanal
CH ₃ OH	Méthanol
H ₂	Dihydrogène
CO	Monoxyde de Carbone
CH ₄	Méthane
Pb	Plomb
PbS	Sulfure de Plomb
IR	Infrarouge
Au	Or
Cu	Cuivre
Ag	Argent
Pd	Palladium
Ex	Exemple
HS	Hole scavenger
Na ₂ SO ₃	Sulfite de Sodium
TEA	Triéthyl amine
CRTSE	Centre de Recherche sur la Technologie des Semi-Conducteurs pour l'énergétique.
UV	Ultraviolet
SiNWs	Nanofils de Silicium
SiPY	Silicium Pyramidal
Sip	Silicium poreux
CH ₃ COOH	Acide acétique
C ₂ H ₅ OH	Ethanol
PS	photosynthèse
PC	photocatalytique
PEC	photoélectrochimique
PV+EC	Photovoltaïque +électrochimique
CO ₂ RR	Réaction réduction du CO ₂
Hg	Mercure
Zn	Zinc
REC	Réduction électrocatalytique
EtOH	Ethanol
PrOH	Propénoïque
Tl	Thallium
Sn	Etain
In	Indium
CO ₂ RR	Réaction réduction du CO ₂
Hg	Mercure

Zn	Zinc
REC	Réduction électrocatalytique
C ₂ H ₄	Ethylène
Cd	Cadmium
Bi	Bismuth
Ga	Gallium
Ni	Nickel
Fe	Fer
Pt	Platine
Ti	Titane
eV	Electron volt
C	Carbone
N	Azote
S	Soufre
I	Iode
B	Bore
F	Fluore
Eg	Energie de gap
K	Kelvin
Å	Angström
NHE	Electrode standard à hydrogène
SCE	Electrode calomel saturée
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
EBC	Energie de Bande de conduction
EBV	Energie de Bande de valence
E _a	Energie d'activation
HF	Fluorure d'hydrogène
HNO ₃	Acide nitrique
DI	Déionisée
PTFE	polychlorotrifluoroéthylène
NP	Nanoparticules
AgNO ₃	Nitrate d'argent
NO ₃ ⁻	Nitrate
PbNO ₃	Nitrate de plomb
PbCO ₃	Carbonate de plomb
K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
CuO	Oxyde de cuivre
MEB	Microscopie électronique à balayage
XPS	spectroscopie de photons X
E _{cin}	Energie cinétique
CV	Voltampèremétrie cyclique
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
V _{bp}	Potentiel de la bande plate
MOS	Metal Oxide Semiconductor (Ang)

Introduction

CO₂
NEUTRAL



Générale

Introduction Générale

Le dioxyde de carbone (CO_2) est l'un des plus importants gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère et l'une des principales sources de réchauffement climatique. Plusieurs études ont porté sur l'activation de la molécule de CO_2 très stable issue des technologies de captage et de stockage du carbone (CSC) et sa conversion en produits chimiques utiles à sa valorisation [1]. Les méthodes les plus intéressantes tentent de convertir le CO_2 en d'autres composés utiles. Combustibles ou produits chimiques régénérés, par des réactions chimiques [2], des processus électrocatalytiques [3], photocatalytiques [4] et photoélectrocatalytiques [5].

Le CO_2 étant un composé relativement inerte et stable, sa réduction par H_2O pour former des hydrocarbures est un processus fortement endothermique, nécessitant une quantité considérable d'énergie [6]. La photoélectrocatalyse se présente comme une méthode valable et écologique, qui peut exploiter l'énergie photovoltaïque pour réduire durablement le CO_2 en utilisant l'eau (H_2O) comme donneur d'électrons et source de protons à basses températures et sa conversion en produits utiles, tels que le formiate (HCOO^-), méthanol (CH_3OH), méthane (CH_4) et oxygène (O_2) [7]. Le problème majeur du CO_2 est lié à sa faible solubilité dans les milieux aqueux, des photoréacteurs à haute pression innovant, fonctionnant jusqu'à 20 bar semblent être une bonne solution [8,9].

La réaction de réduction du CO_2 implique de multiples réactions de transfert d'électrons couplées à des protons et peut conduire à la formation de nombreux produits différents, soit en phase liquide : HCOOH , HCHO , CH_3OH ou phase gazeuse : H_2 , CO , CH_4 , selon les voies de réaction, ce qui rend ce processus plutôt complexe.

Trois facteurs principaux jouent un rôle important dans le processus de photoélectrocatalyse : la captation de la lumière solaire, la séparation des charges photoproduites et la réaction de surface. Des solutions ont été entreprises pour l'optimisation de ces facteurs. En cas de photoélectroréduction du CO_2 , la réaction de surface est plus difficile en raison de la concurrence sévère avec la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) en présence d'eau, qui est plus abondante et adsorbée préférentiellement sur les surfaces du catalyseur que le CO_2 [10,11]. Par conséquent, la conception et la fabrication de photoélectrodes à base de photocatalyseurs efficaces pour la réduction du CO_2 continue de faire l'objet de nombreux travaux de recherches [12-14].

Le sulfure de plomb (PbS) est un matériau semi-conducteur à faible et directe énergie de bande interdite de 0,4 eV et une structure cubique. Les films minces PbS sont largement utilisés dans les détecteurs IR [15].

Introduction Générale

Cependant, Peu d'études ont été entreprises sur l'utilisation de PbS comme photocatalyseur bien qu'il présente des avantages comme sa photoactivité sous les rayonnements IR, son énergie de gap modulable, son faible cout de fabrication, et son obtention à partir d'éléments abondants [16]. Ceci dit, le peu d'engouement envers son utilisation dans les processus photocatalytiques peut provenir des problèmes liés à la recombinaison rapide des charges photogénérées et la difficulté d'utilisation dans la lumière visible qui engendrent une photoactivité relativement faible. La photocorrosion est aussi une contrainte, principalement causée par l'accumulation de trous à la surface du PbS, mais elle n'est pas spécifique qu'à ce dernier, c'est une problématique liée aux sulfures métalliques de manière générale [17].

Afin d'améliorer l'efficacité du PbS comme photocatalyseur et surmonter ces problèmes, diverses approches ont été développées : i) l'ajout de métaux nobles agissant comme des puits d'électrons (par ex. Au, Cu, Ag, Pd) [18,19], ii) l'utilisation de piègeurs de trous, organiques ou inorganiques (en anglais, holes scavengers ou HS) pour injecter des électrons à la bande de valence du semi-conducteur tout en empêchant l'accumulation de trous. Le Cu est reconnu comme le catalyseur métallique le plus actif pour la réduction du CO₂ qui conduit à la formation des produits multi-carboné tels que les hydrocarbures et les alcools [19]. Il a été démontré que l'utilisation du HS améliore la vitesse du procédé photocatalytique [20]. Le sulfite de sodium (Na₂SO₃) est souvent choisi en raison de sa capacité à être oxydé en sulfate par les trous photogénérés et considéré comme un composé non nocif et abondant [21].

L'actuelle thématique constitue une continuité des investigations entreprises sur des photoélectrodes à hétérostructures composites à base de sulfure de plomb (PbS) déposé sur des substrats de silicium nanostructuré (en nanofils SiNWs et pyramides SiPYs) [22,23]. Des photocathodes ont été fabriquées à base de PbS/SiPY et PbS/SiNWs et ont démontré leur application pour la réduction photoélectrocatalytique du gaz CO₂ en méthanol.

En effet, le présent sujet a été proposé dans le but d'améliorer d'avantage le rendement des photoélectrodes à base de PbS/Si, en cherchant à exploiter une autre forme du silicium nanostructurée, à savoir, la forme poreuse, afin d'augmenter son absorbance mais aussi chercher à améliorer leurs efficacités et stabilité par leur décoration par des particules métalliques, le cuivre, et par l'utilisation d'un holes scavenger, le Na₂SO₃, afin de surmonter l'obstacle lié à la photocorrosion.

Introduction Générale

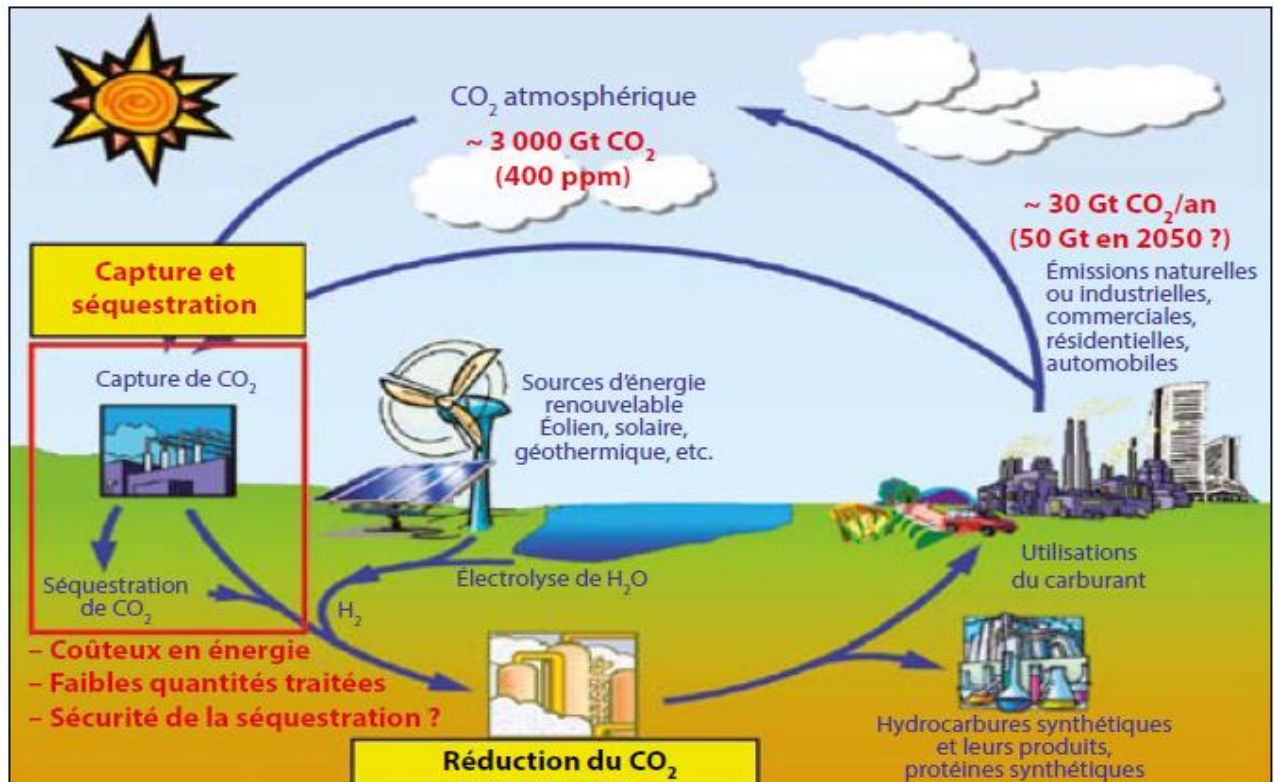


Figure I : Cycle du CO₂, capture/séquestration des émissions dues à l'activité industrielle et leur utilisation rationnelle [24]

Le présent mémoire est donc réparti comme suit :

Dans l'**Introduction générale**, nous avons essayé de présenter la thématique en s'attardant sur le contexte principal de l'étude.

Le premier chapitre regroupe les différentes notions et définitions liées à la réduction photoélectrocatalytique du CO₂, aux facteurs influençant le procédé, et aux défis rencontrés pour une meilleure approche de la problématique.

Le second chapitre est dédié à la partie expérimentale, dans laquelle les différents modes de traitement de surface du silicium et méthode de dépôt du PbS ainsi que les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations ont été étalés en détail.

Nous retrouverons dans **le troisième chapitre** l'ensemble des résultats obtenus avec leurs interprétations.

Enfin, le mémoire se termine par une **conclusion générale**, dans laquelle, les principales déductions ont été inscrites.

REFERENCES

Références Introduction Générale

- [1] G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catal. Today.* 148 (2009) 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- [2] G.P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, © 1994 Nature Publishing Group, *Nature.* 368 (1994) 231–233.
- [3] A.A. Olajire, Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes, *J. CO₂ Util.* 3–4 (2013) 74–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.10.004>.
- [4] W. Wang, J. Soulis, Y.J. Yang, P. Biswas, Comparison of CO₂ Photoreduction Systems : A Review, (2014) 533–549. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0283>.
- [5] Friday O. Ochedi, Dongjing Liu, Jianglong Yu, Arshad Hussain, Yangxian Liu, Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: a review, *Environmental Chemistry Letters* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01131-5>
- [6] L. Yuan, Y.-J. Xu, Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels, *Appl. Surf. Sci.* 342 (2015) 154–167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.050>.
- [7] I. Rossetti, A. Villa, M. Compagnoni, L. Prati, G. Ramis, C. Pirola, C.L. Bianchi, W. Wang, D. Wang, CO₂ photoconversion to fuels under high pressure: effect of TiO₂ phase and of unconventional reaction conditions, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4481–4487. <https://doi.org/10.1039/C5CY00756A>.
- [8] I. Rossetti, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, A novel high-pressure photoreactor for CO₂ photoconversion to fuels, *RSC Adv.* 4 (2014) 28883–28885. <https://doi.org/10.1039/c4ra03751k>.
- [9] A. Olivo, E. Ghedini, M. Signoretto, M. Compagnoni, I. Rossetti, Liquid vs. Gas Phase CO₂ Photoreduction Process: Which Is the Effect of the Reaction Medium?, *Energies.* 10 (2017) 1394. <https://doi.org/10.3390/en10091394>.
- [10] J.L. White, M.F. Baruch, J.E. Pander, Y. Hu, I.C. Fortmeyer, J.E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T.W. Shaw, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Light-Driven Heterogeneous

Références Introduction Générale

- Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes, (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00370>.
- [11] X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, Design and fabrication of semiconductor photocatalyst for photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuel, 2014. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1>.
- [12] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
- [13] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2015) 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>.
- [14] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>.
- [15] Kaci S, Keffous A, Hakoum S, Trari M, Mansri O, Menari H (2014) Preparation of nanostructured PbS thin films as sensing element for NO₂ gas. *Appl surf Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.190>
- [16] Kaci S, Keffous A, Hakoum S, Makrani N, Kechouane M, Guerbous L (2012) Investigation of nc-PbS/a-Si_{1-x}Cx: H/pSi (1 0 0) heterostructures for LED applications. *Opt Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.031>
- [17] Bo Weng, Ming-Yu Qi, Chuang Han, Zi-Rong Tang, Yi-Jun Xu, Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective, *ACS Catal.* 2019, 9, 4642–4687, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00313>
- [18] B.-R. Chen, V.-H. Nguyen, J.C.S. Wu, R. Martin, K. Kočí, Production of renewable fuels by the photohydrogenation of CO₂: effect of the Cu species loaded onto TiO₂ photocatalysts., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4942–51. <https://doi.org/10.1039/c5cp06999h>.

Références Introduction Générale

- [19] K. Koci, K. Matteju, L. Obalová, S. Krejčiková, Z. Lacny, D. Plachà, L. Capek, A. Hospodková, O. Solcovà, Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>.
- [20] K. Li, X. An, K.H. Park, M. Khraisheh, J. Tang, A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors, *Catal. Today.* 224 (2014) 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- [21] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>.
- [22] Allad, L.; Kaci, S.; Benfadel, K.; Allam, D.; Ouerk, A.; Boukezzata, A.; Torki, C.; Bouanik, S.; Anas, S.; Talbi, L.; Ouadah, Y.; Hocine, S.; Keffous, A.; Achacha, S.; Manseri, A.; Sam, S. Optical and Photoelectrocatalytic Properties of PbS Loaded Si Based Photocathode. *Silicon* **2022**, <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01567-6>
- [23] Allad, L.; Allam, D.; Benfadel, K.; Kaci, S.; Leitgeb, M.; Ouerek, A.; Boukezzata, A.; Torki, C.; Bouanik, S.; Anas, S.; Talbi, L.; Ouadah, Y.; Hocine, S.; Keffous, A.; Achacha, S.; Manseri, A.; Kezzoula, F. Photoelectrochemical conversion of CO₂ using nanostructured PbS–Si Photocathode. *J Appl Electrochem* **2022**, 52, 835–848. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01675-0>
- [24] https://www.mediachimie.org/sites/default/files/chgt-climatique_p133.pdf

Chapitre I

CO₂
NEUTRAL



État de l'art

I.1. Introduction

Le changement climatique est considéré comme étant la plus grande menace pesant sur l'environnement [1]. Il est notamment causé depuis ces cents dernières années par l'augmentation continue de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre [2]. Le dioxyde de carbone est, après vapeur d'eau, le gaz à effet de serre le plus concentré avec une teneur atmosphérique qui est passée en 200 ans de 270 ppm au début de l'ère industrielle à 380 ppm en 2007 et 400 ppm 2014. [3]. À l'heure actuelle, les méthodes artificielles pour la conversion du CO₂ comprennent principalement l'hydrogénation catalytique à hautes températures, la réduction électrocatalytique, la conversion photocatalytique et les méthodes photoélectrocatalytiques [4,5]. Cette conversion permet la production d'une large gamme de produits à valeur ajoutée tels que CO, HCOOH, HCHO, CH₃OH, CH₃COOH, CH₄, C₂H₅OH..... [6].

Ce chapitre présente les bases indispensables à la compréhension du sujet.

I.2. Principales Définitions

Les méthodes de conversion du CO₂ d'origine solaire peuvent être classées comme suit : biophotosynthétique, photothermique, microbienne- photoélectrochimique, photosynthétique (PS), photocatalytique (PC), photoélectrochimique (PEC) et photovoltaïque plus électrochimique (PV + EC), etc.

La classification et les définitions des approches de conversion du CO₂ par l'énergie solaire utilisées dans cet article de synthèse sont résumées dans le **tableau I.1**. Les illustrations schématiques de ces systèmes ainsi que les principes de fonctionnement sont également présentés dans la **figure I.1**.

La conversion biophotosynthétique du CO₂ imite la photosynthèse naturelle et fait donc généralement intervenir des molécules enzymatiques redox comme photocatalyseurs ou des microbes artificiels pour la photosynthèse [7-13].

L'approche de conversion photothermique du CO₂ utilise des réacteurs solaires à haute température, généralement des rayons solaires concentrés, pour diviser le CO₂, ce qui permet d'obtenir un taux élevé de formation de produits [14-23].

La conversion microbienne du CO₂ par PEC combine les avantages des nanodispositifs semi-conducteurs et des biocatalyseurs à haute sélectivité, convertissant directement le CO₂ en carburants ou en produits chimiques [24-26].

Parmi les voies susmentionnées, les approches PS, PC, PEC et PV + EC sont plus couramment étudiées, car elles sont le plus souvent réalisées dans des conditions relativement

douces, telles que la basse température et la pression ambiante. Ces stratégies seront examinées en détail plus tard, nous n'en donnons ici qu'un bref aperçu.

Parmi les voies mentionnées ci-dessus, les approches PS, PC, PEC et PV + EC sont plus couramment étudiées, car elles sont le plus souvent réalisées dans des conditions relativement douces, telles que la basse température et la pression ambiante.

Ces stratégies seront examinées en détail plus tard, nous n'en donnons ici qu'un bref aperçu.

Tableau I.1 : Classifications et définitions des approches de conversion du CO₂ par l'énergie solaire

Catégorie	Définition
Bio-photosynthétique	Une approche qui imite la photosynthèse naturelle, qui fait généralement appel à des molécules d'enzymes redox comme photocatalyseurs ou à des microbes artificiels pour la photosynthèse.
Photothermique	Une approche utilise des réacteurs solaires à haute température, qui emploient généralement des rayonnements solaires concentrés, pour fractionner le CO ₂ , en utilisant potentiellement la technologie de l'énergie solaire. concentré, pour diviser le CO ₂ , en utilisant potentiellement l'ensemble du spectre solaire et offrant un taux élevé de taux de formation du produit.
Photoélectrochimie microbienne	Combine les avantages des photoélectrodes à semi-conducteurs et des biocatalyseurs à base de microbes à haute sélectivité, convertissant directement le CO ₂ en carburants ou en produits chimiques.
Photosynthétique et photocatalytique (PS/PC)	Deux approches sœurs utilisant des photocatalyseurs particuliers ou moléculaires, en solution ou immobilisés sur une surface. Cette catégorie comprend les processus PC ($\Delta G < 0$) et PS ($\Delta G > 0$), selon la

	<p>demi-réaction d'oxydation. En raison de leurs nombreuses similitudes, ils sont examinés ensemble dans le présent document, mais dans la comparaison du rendement lumière-carburant, seuls les processus PS ont été sélectionnés pour garantir une comparaison équitable.</p>
<p>Photoélectrochimique (PEC)</p>	<p>L'une ou l'autre ou les deux électrodes de la cellule électrochimique sont des photoélectrodes semi-conductrices. Les porteurs de charge photogénérés entraînent l'une ou l'autre ou les deux demi-réactions. Nous avons inclus ici les études utilisant le concept de "jonction enterrée", où une cellule solaire est recouverte d'un ou plusieurs catalyseurs (et éventuellement d'une couche protectrice) et où l'ensemble agit comme une photoélectrode.</p>
<p>Photovoltaïque plus électrochimique (PV + EC)</p>	<p>La combinaison de cellules photovoltaïques et de l'électrolyse du CO₂ dans un seul dispositif. Cette approche découple les étapes de récolte de la lumière et de conversion électrochimique.</p>

Il existe de nombreuses études utilisant la lumière du soleil pour convertir le CO₂ sur des photocatalyseurs moléculaires ou semi-conducteurs, les processus dits photosynthétique (PS) et photocatalytique (PC). Il est à noter que la littérature chimique pertinente ne fait souvent pas la différence entre les deux, bien que ces réactions diffèrent dans leur thermodynamique. Les processus PC sont thermodynamiquement défavorables ($\Delta G < 0$) et sont purement accélérés par le catalyseur, tandis que les processus PS sont thermodynamiquement défavorables ($\Delta G > 0$) et nécessitent un apport d'énergie photochimique pour se produire. Lorsque la réduction du CO₂ est couplée à la réaction d'évolution de l'oxygène, il s'agit d'une réaction ascendante ($\Delta G > 0$), elle doit donc être définie comme un processus PS [27,28].

En revanche, si elle est couplée à un processus anodique où un piègeur de trous est présent, il peut effectivement s'agir d'un processus PC. Cette distinction est importante, car il existe différents descripteurs définissant la performance dans les deux scénarios [27].

Bien que les processus de récolte de la lumière solaire, de séparation des charges et de transport soient similaires, les réactions de surface et la recombinaison sont très différentes dans les deux cas [29,28,30].

Bien que des centaines de photocatalyseurs soient présentés chaque année pour démontrer leur efficacité, nombre de ces études souffrent de problèmes fondamentaux. La plupart de ces études se concentrent uniquement sur la partie réduction du processus, comme la transformation du CO₂ en CO, CH₄ et HCOOH, mais le processus d'oxydation couplé (l'autre moitié de l'histoire) est rarement abordée en détail. Il est courant d'inclure des donneurs d'électrons sacrificiels tels que la triéthanolamine dans une réaction de PC pour surmonter les limites thermodynamiques et cinétiques du processus d'oxydation. Cette pratique nécessite toutefois une attention particulière :

- (1) le processus doit être défini comme PC plutôt que PS (voir ci-dessus) ;
- (2) les efficacités de conversion lumière-carburant rapportées pourraient être inexactes ;
- (3) l'oxydation de donneurs sacrificiels peut contribuer aux produits qui sont considérés comme des produits de réduction du CO₂.

Il y a au moins deux façons possibles dont un donneur sacrificiel peut "contribuer" aux produits supposés de réduction du CO₂ : soit l'oxydation des donneurs d'électrons sacrificiels produit directement des produits C₁, soit les intermédiaires radicaux produits dans le processus d'oxydation ont des capacités réductrices, qui aident à convertir le CO₂. Par conséquent, en cas d'application, il est très important d'évaluer le sort de ces donneurs sacrificiels et leurs contributions au rendement global des produits dans les réactions de réduction du CO₂ des PC [31,32].

Par rapport au processus PS et PC basé sur la suspension de particules, la réduction PEC du CO₂ basée sur les photoélectrodes peut intégrer les avantages de la photosynthèse et de l'électrocatalyse [33] en fonction de l'électrode qui joue le rôle d'absorbeur de lumière, trois configurations PEC différentes peuvent être envisagées : photocathode-anode sombre (illustrée à la **Figure I.1(e)** à titre d'exemple), photoanode-cathode sombre et photocathode-photoanode. Le fait que chaque photoélectrode puisse être constituée de plusieurs couches d'absorbeurs pour mieux couvrir le spectre solaire complique encore l'image. Une variante sophistiquée est le concept de "jonction enterrée", dans lequel une cellule solaire est recouverte d'un ou de plusieurs catalyseurs (et éventuellement d'une couche protectrice) et C et ensemble fait office de photoélectrode [34-37].

Le développement des technologies photovoltaïques (PV) au cours des 5 à 10 dernières années est impressionnant, les records d'efficacité de conversion de la lumière en énergie électrique (PCE, qui est le rapport entre l'énergie photonique solaire incidente et l'énergie électrique produite) étant constamment renouvelés [38]

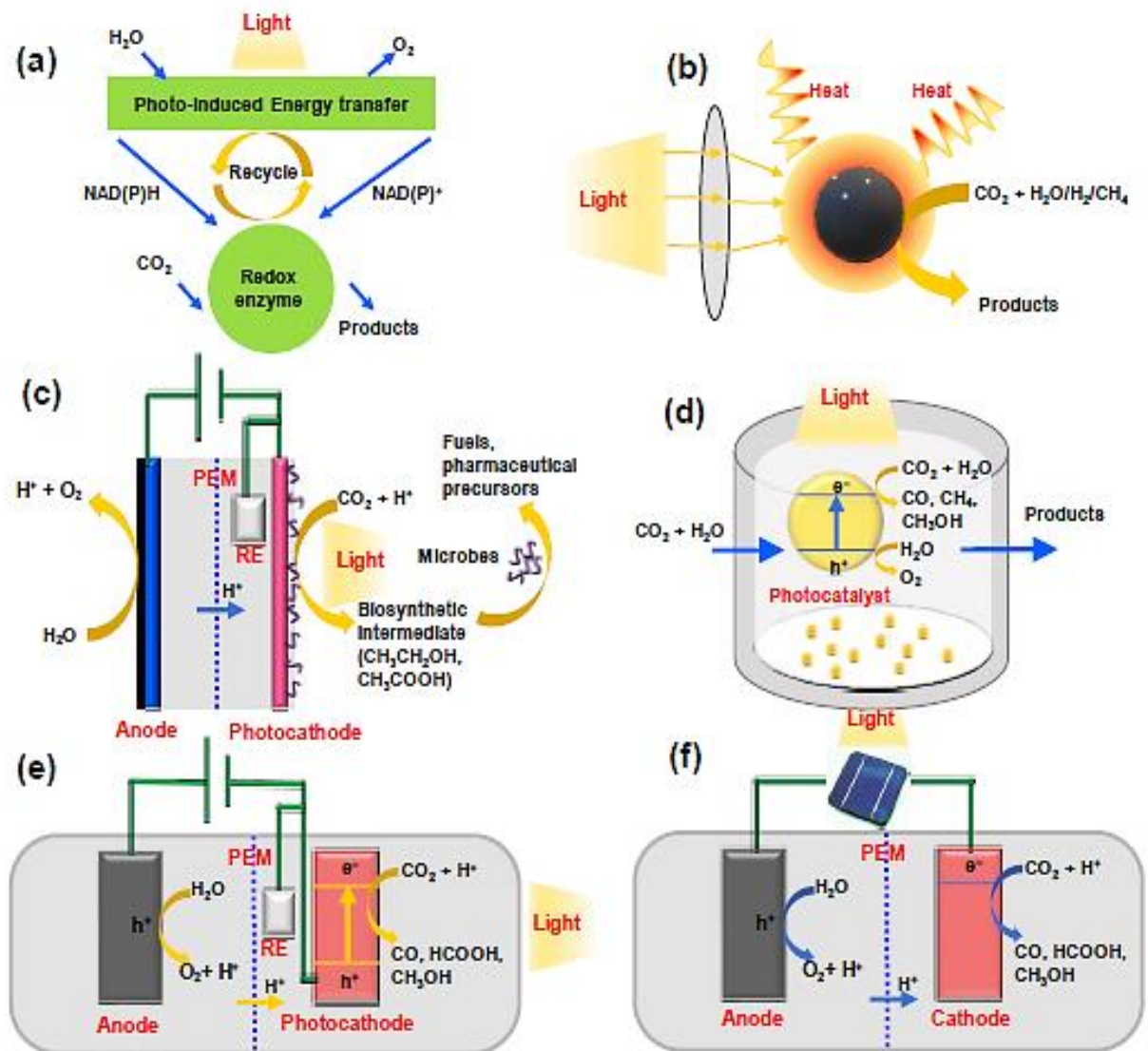


Figure I.1 : Illustration schématique (a) bio-photosynthétique, (b) photothermique, (c) photoélectrochimique microbienne, (d) photosynthétique (PS) et photocatalytique (PC), (e) photoélectrochimique (PEC), et (f) photovoltaïque plus électrochimique (PV + EC) approches pour le CO₂ conversion

I.3. Chronologie du développement de l'électrocatalyse

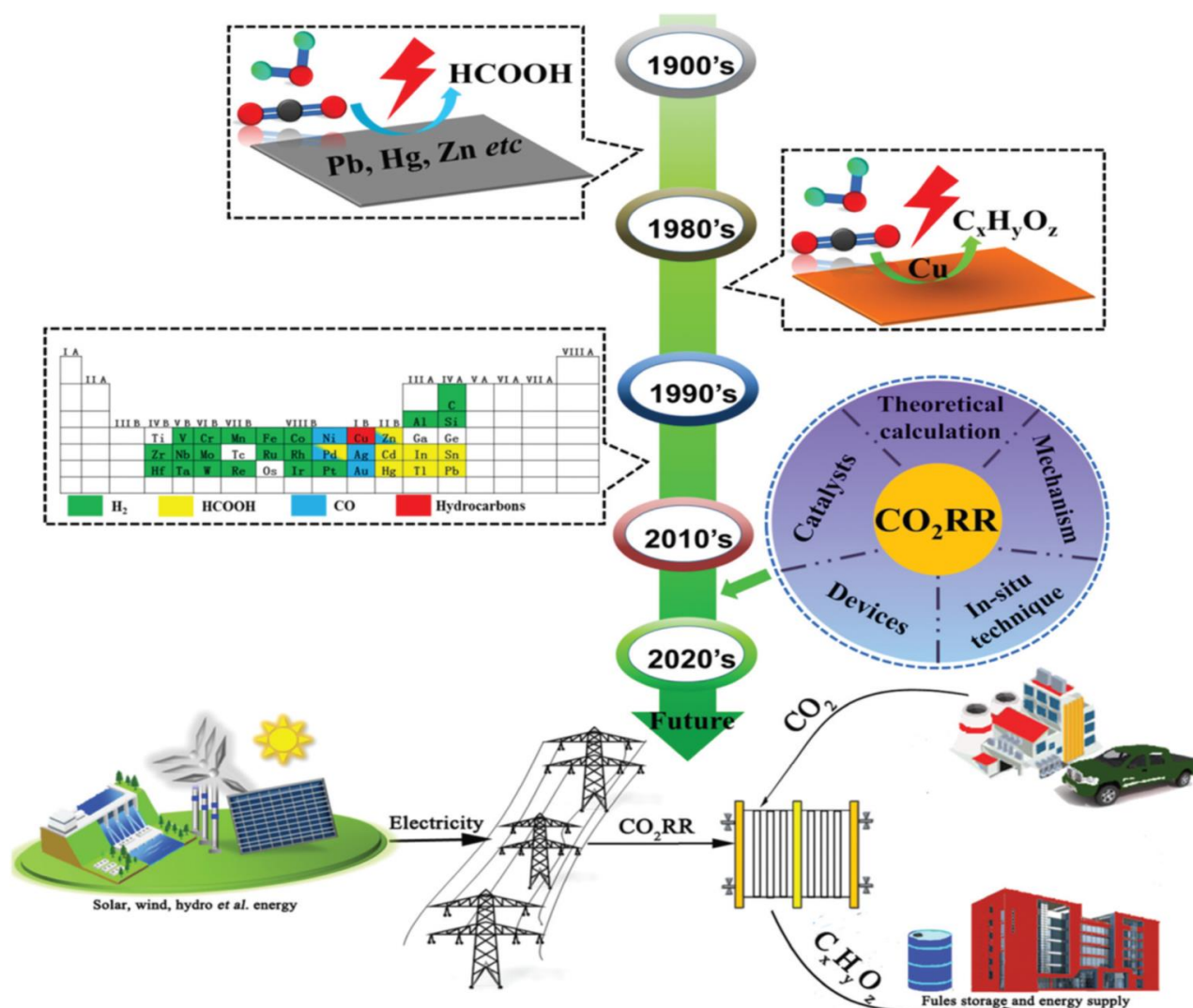
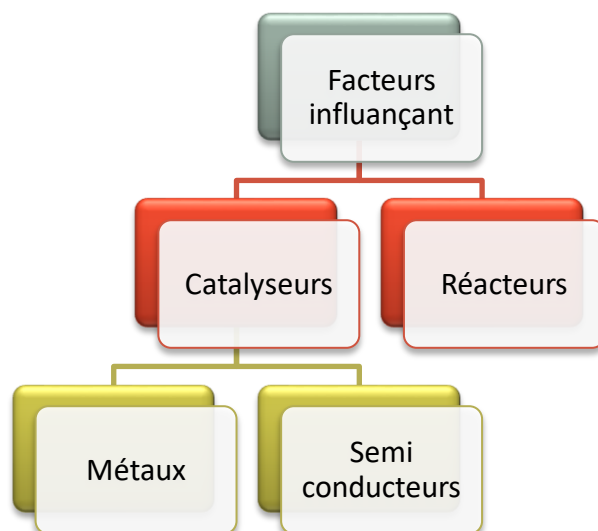


Figure I.2 : Le développement de l'électrocatalyse du CO₂ R.R [39]

- Entre 1900 et 1980 : CO₂ électrolyse sur plusieurs types d'électrodes métalliques, zinc amalgamé, cuivre amalgamé, plomb, mercure, etc., avec le formiate comme produit principal. [40-42]
- En 1985 : L'électrode Cu s'est avérée permettre la catalyse électrochimique de réduction CO₂ en hydrocarbures. [43]
- Durant les années 1990 à 2010 : La répartition des électrodes métalliques classées en quatre groupes selon les produits finaux. (**Remarque** : les atomes de couleur rouge, verte et noire sont respectivement l'oxygène, l'hydrogène et le carbone). [44]

I.4. Facteurs influençant la photoélectrocatalyse du CO₂

I.4.1. Catalyseurs

Les catalyseurs fonctionnent par des voies catalytiques dans la réaction. Ils augmentent la fréquence des collisions entre les réactifs mais ne changent pas leurs propriétés physiques ou chimiques. Les catalyseurs affectent la vitesse de réaction sans affecter la thermodynamique.

Les catalyseurs fournissent ainsi une alternative, voie d'énergie inférieure pour que la réaction ait lieu. Un catalyseur affecte l'état de transition d'une réaction en fournissant à l'état de transition un chemin d'activation de moindre énergie [45].

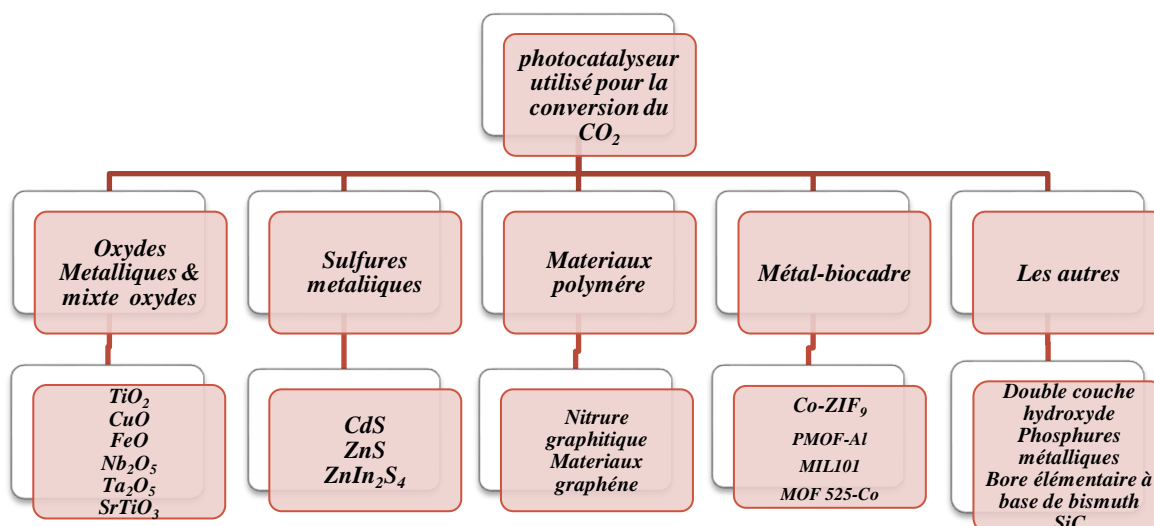


Figure I.3 : Classification des photocatalyseurs courants utilisés pour la réduction/conversion catalytique du CO₂ aux produits à valeur ajoutée [46]

I.4.1.1. Métaux

Différents types de matériaux à base de métaux ont été utilisés comme cathode pour la réduction électrocatalytique du CO₂. Des semi-conducteurs [47], des complexes [48], des oxydes [49] et des alliages [50] ont été étudiés dans ce domaine, mais ce sont les métaux purs qui ont été les plus examinés [51]. Dans le domaine de la REC, le classement des métaux est fait en fonction de la sélectivité de la réaction. Le Cu a une affinité particulière pour le CO adsorbé qui lui permet de réduire le CO₂ au-delà de deux électrons en méthane et autres hydrocarbures. Quant aux métaux comme le Ni et le Pt, ils présentent une faible surtension pour la réduction des protons, ce qui conduit à la formation de H₂ comme produit majoritaire. Le **tableau I.2** présente les quatre principaux groupes de métaux actifs pour l'électrocatalyse de la réduction du CO₂ avec le rendement faradique des différents produits, le potentiel obtenu, ainsi que les densités de courant appliquées.

Tableau I.2 : Classement des différents métaux en fonction des produits majoritaires [52]

Groupe	Métal	E (V vs. ENH)	j (mA/cm ²)	Rendement faradique (%)							
				CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH ^a	PrOH ^b	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
(a)	Pb	-1,23	5	0	0	0	0	0	97,4	5	102,4
	Hg	-1,11	0,5	0	0	0	0	0	99,5	0	99,5
	Tl	-1,20	5	0	0	0	0	0	95,1	6,2	101,3
	In	-1,15	5	0	0	0	0	2,1	94,9	3,3	100,3
	Sn	-1,08	5	0	0	0	0	7,1	88,4	4,6	100,1
	Cd	-1,23	5	1,3	0	0	0	13,9	78,4	9,4	103
	Bi ^c	-1,56	1,2	-	-	-	-	-	77	-	-
(b)	Au	-0,74	5	0	0	0	0	87,1	0,7	10,2	98
	Ag	-0,97	5	0	0	0	0	81,5	0,8	12,4	94,6
	Zn	-1,14	5	0	0	0	0	79,4	6,1	9,9	95,4
	Pd	-0,80	5	2,9	0	0	0	28,3	2,8	26,2	60,2
	Ga	-0,84	5	0	0	0	0	23,2	0	79	102
(c)	Cu	-1,04	5	33,3	25,5	5,7	3	1,3	9,4	20,5	103,5 ^d
(d)	Ni	-1,18	5	1,8	0	0	0	0	1,4	88,9	92,4 ^e
	Fe	-0,57	5	0	0	0	0	0	0	94,8	94,8
	Pt	-0,67	5	0	0	0	0	0	0,1	95,7	95,8
	Ti	-1,20	5	0	0	0	0	0	0	99,7	99,7

I.4.1.2. Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont l'énergie de gap (énergie de bande interdite) est faible, de l'ordre de un à quelques eV. Au-delà, le matériau est isolant. La bande de conduction peut être peuplée par des électrons de différentes manières : thermiquement ; photo-chimiquement ; par dopage chimique. [53]

La **Figure I.4** représente les bandes d'énergies d'un conducteur, semi-conducteur, isolant.

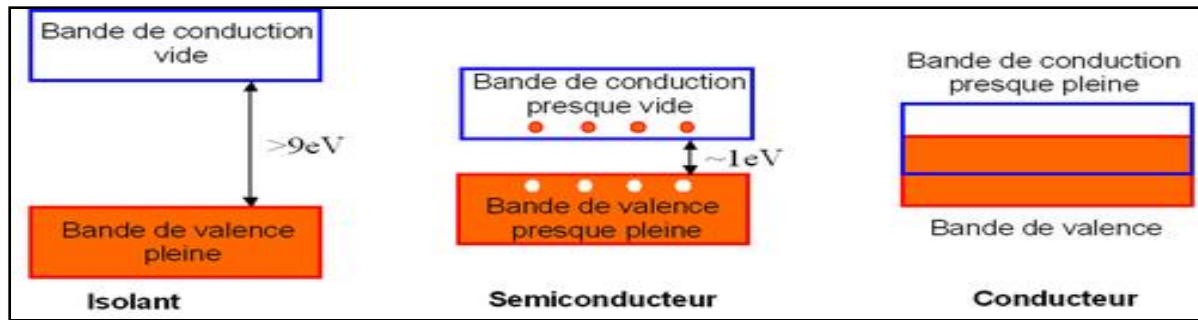


Figure I.4 : Représentation des bandes d'énergie [54]

Les semi-conducteurs sont les matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques et sont donc l'un des éléments fondamentaux de la technologie moderne. Pour convenir comme matériau semi-conducteur, une substance doit avoir une conductivité électrique comprise entre celle des isolants, qui conduisent très peu d'électricité, et des conducteurs, qui permettent à l'électricité de circuler très facilement. La plupart des matériaux semi-conducteurs sont des solides inorganiques cristallins, bien qu'il existe également des semi-conducteurs fabriqués à partir de solides et de liquides amorphes.

Les semi-conducteurs sont également utilisés pour la production d'énergie solaire et les capteurs de détection de lumière, car ils peuvent produire un flux de courant électrique lorsqu'ils sont convenablement alimentés par des photons de lumière entrants [55], parmi différents types de ces derniers le diamant qui se distingue des autres semi-conducteurs, notamment le Silicium, par sa capacité à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée. La plus grande partie des composants (transistors, diodes et puce en général) sont réalisés en Silicium.

Dans les semi-conducteurs, après absorption de la lumière de longueur d'onde appropriée, les électrons sont excités de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui crée une lacune chargée positivement dans la bande de valence (**Figure I.5(a)**). Les électrons peuvent réduire n'importe quelle espèce tandis que les trous sont responsables de l'oxydation. Seuls moins de 10 % des électrons et protons produits sont disponibles pour le processus de séparation de l'eau ou de réduction du CO_2 . La recombinaison volumique peut être empêchée en réduisant la taille des particules de semi-conducteur afin que davantage d'électrons et de trous puissent atteindre la surface ; tandis que la recombinaison de surface peut être arrêtée par des agents de capture d'électrons et de trous comme dopage avec des métaux[56].

Le dopage avec divers métaux comme Cu, Ag, Au, Pt, Ru, etc. et des non-métaux comme C, N, S, I, etc. peut être une approche viable pour réduire la recombinaison rapide des

trous d'électrons ainsi que la modification de la bande interdite. Le métal dopé a un niveau de Fermi inférieur à la bande de conduction du semi-conducteur, ce qui lui permet d'accepter efficacement les électrons. Le rétrotransfert d'électrons peut réduire les performances catalytiques, de sorte que la réduction de la taille du matériau semi-conducteur peut ralentir le processus de rétrotransfert d'électrons. Outre les agents de capture d'électrons et de trous, des donneurs sacrificiels peuvent être ajoutés pour obtenir un rendement plus élevé en produits de réduction de CO₂. [56]

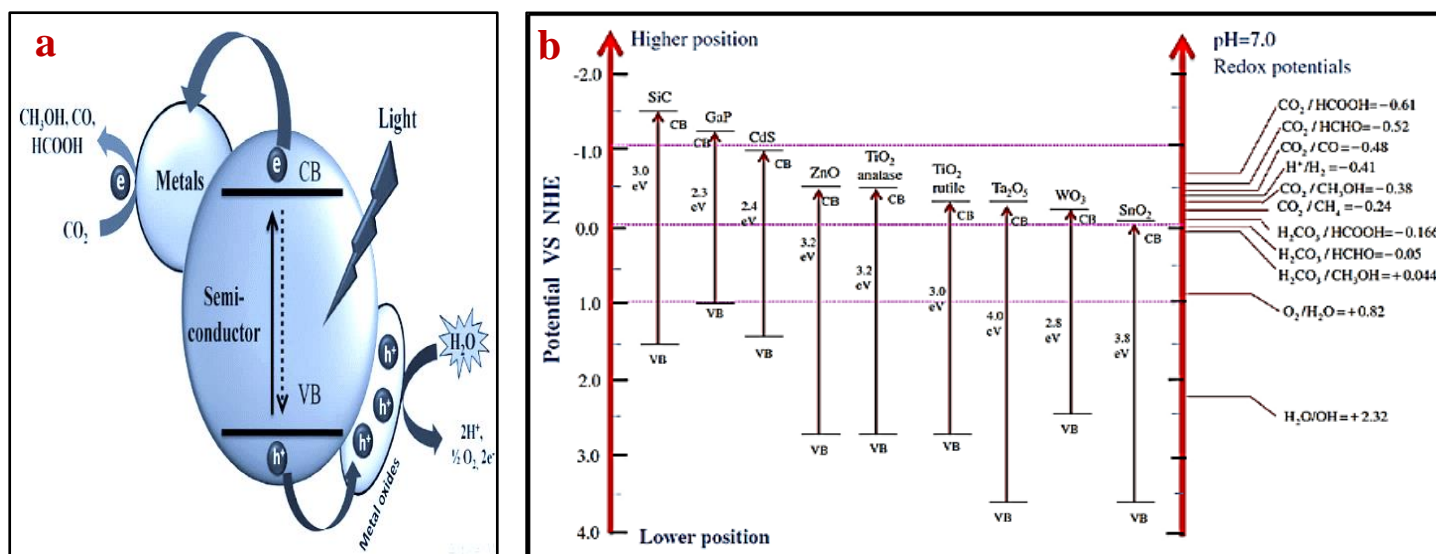


Figure 1.5 : (a) Mécanisme du CO₂ réduction photocatalytique sur un Métal. (b) Comparaison des produits majoritaires obtenus suivant la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs usuels employés comme Photoélectrodes pour la réduction photoélectrocatalytique du CO₂ dans un milieu aqueux à pH=7 [57]

➤ **Présentation du Silicium**

Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. [58] c'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14, EG = 1,1 eV à 298 K [53] .C'est l'élément le plus abondant sur la Terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde, la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc....) ou de silicates. Le réseau cristallin du Si est celui du diamant (**Figure I.6**). Il cristallise selon la maille diamant constituée de la superposition de deux sous-réseaux cubiques à face centré décalé d'un quart de la diagonale principal. Le paramètre de maille du silicium est 5.43 Å. Le nom dérive du latin silex, ce qui signifie cailloux. C'est en 1823 qu'il

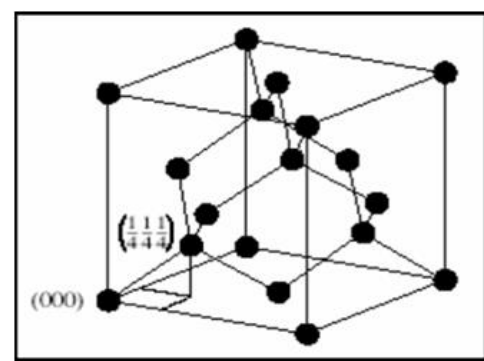


Figure I.6 : Structure Diamant

fut séparé de ses composés par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius [59]. Le silicium est le matériau de base de 90% de l'industrie micro-électronique [60]. En effet, il est possible de réaliser des plaques de Silicium monocristallin de très grande pureté et à faible coût.

I.4.1.2.1. Oxydes Métalliques

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (**Tableau I.3**). La première concerne les types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz).

La seconde famille regroupe les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. [61,62]

Tableau I.3 : Liste des principaux oxydes métalliques [63]

Oxyde métallique de type N	Gaz détectés	Oxyde métallique de type P	Gaz détectés
SnO ₂	CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	NiO	H ₂ , NO ₂ , Formaldéhyde,
WO ₃	Alcools, O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	PdO	CO, CH ₄
ZnO	Alcools, CO, CH ₄ , H ₂ , NO _x	La ₂ O ₃	CO ₂
TiO ₂	O ₂ , CO, C ₃ H ₈ , H ₂ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	TeO ₂	NO ₂
In ₂ O ₃	O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , NH ₃ , NO _x , H ₂ , Ethanol	Ag ₂ O	H ₂ , LPG
Ta ₂ O ₅	O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	BaTiO ₃	LPG, CO ₂ , H ₂ S
Ga ₂ O ₃	O ₂ , CH ₄ , H ₂ , NH ₃	CrNbO ₄	CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈
SrTiO ₃	CO ₂	CoTa ₂ O ₆	CO, H ₂ , NH ₃
CuTa ₂ O ₆	O ₂ , O ₃ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , H ₂ S		

I.4.1.2.2. Sulfures métalliques

Sulfures métalliques composés d'éléments S et d'un ou plusieurs éléments métalliques (**Tableau I.4**), sont généralement classés en sulfures métalliques binaires (CdS, ZnS, etc.), sulfures métalliques ternaires (ZnIn₂, S₄, CuInS₂, etc.) et les sulfures métalliques polynaires

($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, etc.) selon la composition de l'élément. Le BV moins positif occupé par l'orbite Sp_3 et les petits porteurs de masse efficaces permettent la structure de bande d'énergie appropriée aux sulfures métalliques, large plage de photoréponse et dynamique des porteurs de charge rapides, [64] conduisant à la haute efficacité de conversion photocatalytique du CO_2 en chimie à haute valeur ajoutée.

Tableau I.4 : Éléments chimiques appliqués pour la construction de photocatalyseurs de sulfure métallique pour la réaction [65]

H	IIA																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

La réduction aux hydrocarbures est passée en revue. Premièrement, différentes nanostructures de photocatalyseurs de sulfure métallique et une variété de stratégies de préparation polyvalentes impliquant des processus physiques et chimiques sont élaborées. Ensuite, nous nous concentrons sur divers types de photocatalyseurs de sulfure métallique, y compris les composés binaires, ternaires et quaternaires avec leur nature intrinsèque, comme la structure cristalline, l'absorption de la lumière, la structure de bande électronique, etc. En particulier, la corrélation entre le comportement et la cinétique de porteur de charge photoexcité et la réduction CO_2 [65].

La structure de bande d'énergie des photocatalyseurs semi-conducteurs affecte directement l'absorption des photons incidents et l'activité photocatalytique [66]. **Figure I.7** présente les positions des bandes de certains sulfures métalliques typiques actuellement appliqués pour la réduction photocatalytique de CO_2 .

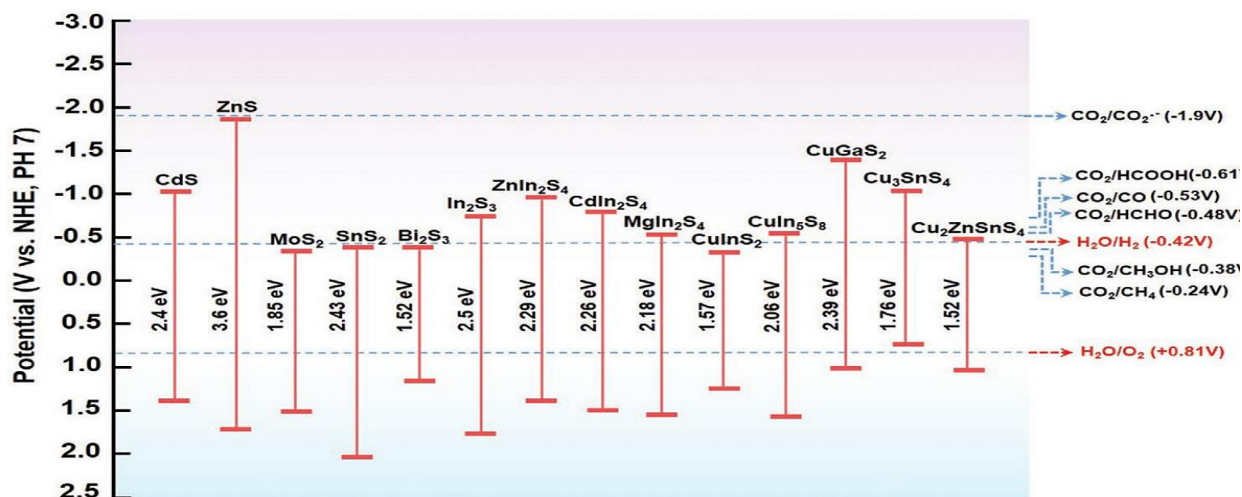


Figure I.7 : Position de la bande des semi-conducteurs de sulfure métallique représentatifs et les potentiels redox du CO₂ réduction par rapport au NHE à pH 7 [65]

I.4.2. Réacteurs

Les réacteurs électrocatalytiques ont connus eux aussi des améliorations pour rendre l'approche plus viable industriellement (Figure I.8).

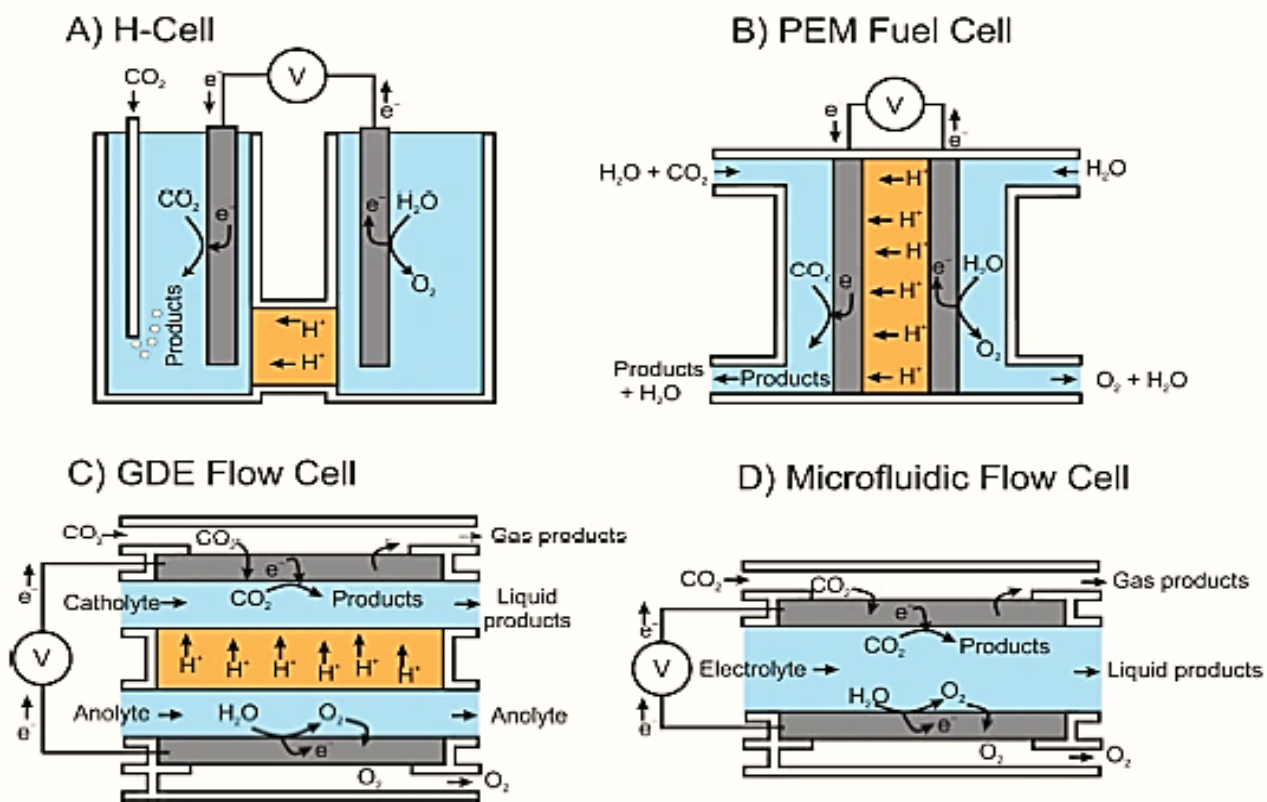


Figure I.8. : Conceptions schématiques de réacteurs couramment utilisées pour le CO₂R.R [67]

Le bleu indique l'électrolyte.

Le gris indique le catalyseur (A) ou le GDE chargé de catalyseur (BD).

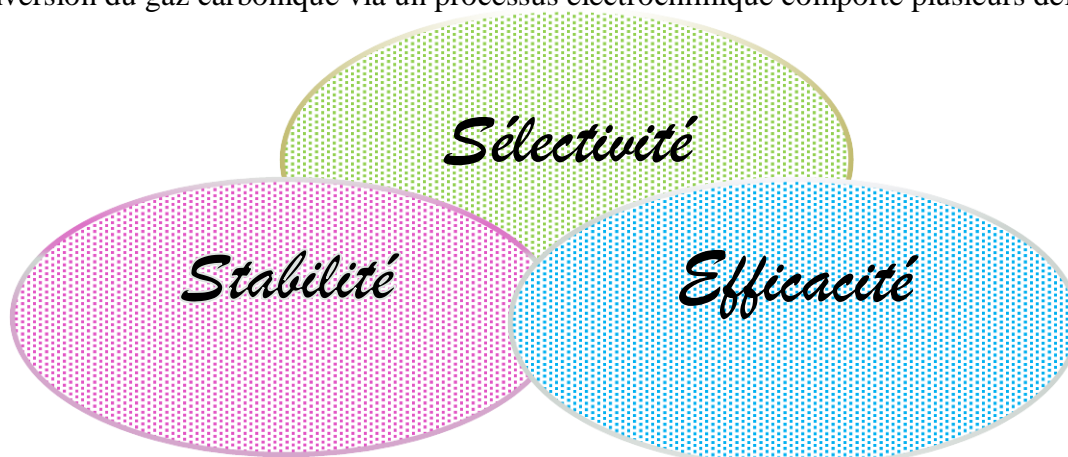
L'orange indique un échange d'ions membrane.

Le blanc indique un écoulement en phase gazeuse.

- A) Cellule H avec l'anode et la cathode compartiments séparés par une membrane conductrice.
- B) Pile à combustible PEM avec un GDE dans un MEA. Le CO_2 peut s'écouler dans le compartiment cathodique dissous dans l'électrolyte ou sous forme de gaz humidifié.
- C) Cellule d'écoulement GDE avec le catholyte et l'anolyte séparés par une membrane échangeuse d'ions.
- D) Cellule d'écoulement micro fluïdique avec un seul électrolyte circulant entre l'anode et la cathode.

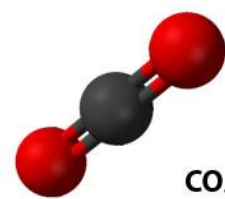
I.5. Défis de l'électrocatalyse du CO_2

La conversion du gaz carbonique via un processus électrochimique comporte plusieurs défis :



I.5.1. Stabilité

La très faible réactivité du CO_2 complique sa conversion. La stabilité de cette molécule est principalement due à la grande force du lien double carbone-oxygène qui est de 187 kcal/mol [68]. En contrepartie, comme l'atome de carbone est à son état le plus oxydé, la conversion du CO_2 est un excellent moyen de stocker de l'énergie sous forme de liaisons chimiques puisque jusqu'à 8 électrons peuvent être échangés par atome de carbone. [69]



I.5.2. Efficacité

Les photocatalyseurs exigent généralement une efficacité d'utilisation limitée de l'énergie solaire et une faible efficacité de séparation du support photogénéré, ce qui conduit à la faible efficacité photocatalytique de la réduction du CO₂. De plus, des agents sacrificiels abondants sont souvent ajoutés dans le système photocatalytique liquide-solide de la réduction du CO₂, ce qui entraîne une augmentation du coût économique. De plus, l'efficacité catalytique actuelle est relativement faible dans le système photocatalytique gaz-solide de réduction CO₂.

Par conséquent, l'application pratique photocatalytique du CO₂ actuel ; la technologie de réduction est restreinte. Considérant ces problèmes, les chercheurs ont proposé la technologie en intégrant les caractéristiques de la photocatalyse et de l'électrocatalyse. Le système photoélectrocatalytique peut favoriser la séparation des porteurs en ajustant la surtension et également réaliser le transfert rapide de plusieurs électrons et protons, ce qui améliore l'efficacité de la réaction catalytique pour obtenir rapidement les produits de réduction CO₂ sur la cathode [70-72].

I.5.3. Sélectivité

La réduction photoélectrocatalytique de CO₂ appartient à des réactions complexes en plusieurs étapes, les propriétés intrinsèques de la photoélectrode semi-conductrice peuvent influencer l'efficacité de la réduction et la sélectivité du produit [73], cette dernière peut être ajustée en optimisant les principales étapes de réaction photoélectrocatalytique du CO₂ sur la cathode. De plus, la photoélectrocatalyse peut surmonter la barrière énergétique en raison d'un potentiel redox insuffisant en utilisant une tension externe [70,74-76].

La sélectivité de la réaction peut être contrôlée par le biais du potentiel imposé à l'électrode mais aussi par les phénomènes de transport à l'interface [77], Premièrement, l'étape de démarrage critique consiste à produire des électrons et des trous dans la photoélectrode semi-conductrice par photoexcitation. L'énergie d'absorption de la lumière détermine si le semi-conducteur peut être excité et combien de paires électron-trou peuvent être générées, ce qui affecte la vitesse de réaction et la sélectivité du produit de la réduction CO₂. De manière significative, les différents potentiels de réduction détermineront les produits spécifiques en réduction CO₂, La capacité de réduction de l'électron photogénéré est corrélée avec la position BC de la photoélectrode semi-conductrice. **Figure I.9** décrit la corrélation entre le potentiel redox standard de divers produits et les positions de BC et BV dans certains semi-conducteurs typiques. La séparation électron-trou efficace peut augmenter la densité d'électrons à la

surface de la photoélectrode, ce qui peut augmenter dynamiquement la vitesse de réaction et obtenir des produits d'état de réduction plus élevés. De plus, l'interaction entre les réactifs et les sites actifs catalytiques de surface peut affecter directement la réaction en plusieurs étapes de la réduction du CO_2 , déterminant ainsi la sélectivité du produit [78].

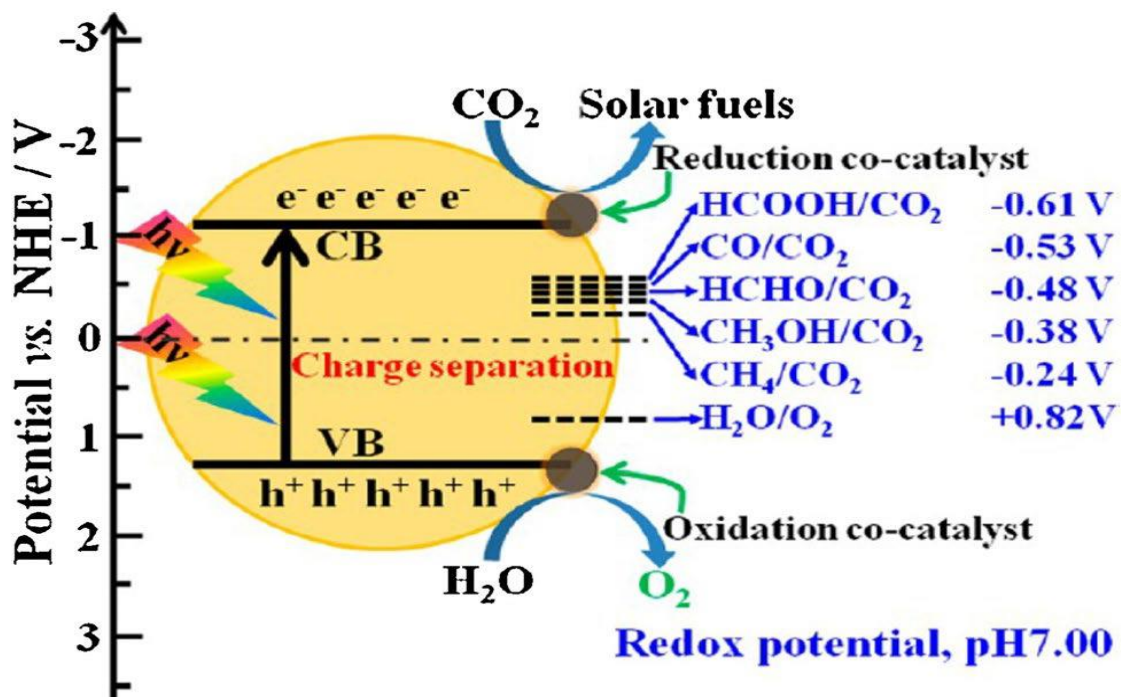


Figure I.9: Mécanisme du CO_2 réduction photocatalytique sur un catalyseur semi-conducteur médiée par des Co-catalyseurs redox appropriés pour former des combustibles solaires [46]

REFERENCES

Références Chapitre I

- [1] B. Schrader. Greenhouse Gas Emission Policies in the UK and Germany : Influences and Responses. *European Environment*, 12 :173–184, 2002.
- [2] H. Balat and C. Öz. Technical and Economic Aspects of Carbon Capture and Storage – A Review. *Energy Exploration & Exploitation*, 25 :357–392, 2007.
- [3] C. Le Quéré, R. Moriarty, R. M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I Korsbakken, P. Friedlingstein, G. P. Peters, R. J. Andres, T. A. Boden, R. A. Houghton, J. I. House, R. F. Keeling, P. Tans, A. Arneeth, D. C. E. Bakker, L. Barbero, L. Bopp, J. Chang, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, M. Fader, R. Feely, T. Gkritzalis, I. Harris, J. Hauck, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Kato, V. Kitidis, K. Klein Goldewijk, C. Koven, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, I. D. Lima, N. Metz, F. Millero, D. R. Munro, A. Murata, J. E. M. S. Nabel, S. Nakaoka, Y. Nojiri, K. O’Brien, A. Olsen, T. Ono, F. F. Pérez, B. Pfeil, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, C. Rödenbeck, S. Saito, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, T. Steinhoff, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, B. Tilbrook, I. T. van der Laan-Luijkx, G. R. van der Werf, S. van Heuven, D. Vandemark, N. Viovy, A. Wiltshire, S. Zaehle, and N. Zeng. Global carbon budget 2015. *Earth System Science Data*, 7 :349–396, 2015.
- [4] L. Wang, Y. Yi, H. Guo, X. Tu, Pression atmosphérique et synthèse à température ambiante du méthanol par hydrogénation catalytique plasmatique du CO₂, *ACS Catal.* 8 (2018) 90–100.
- [5] D. Je-si-c, D. La-si-c Jurkovi-c, A. Pohar, L. Suhadolnik, B. Likozar, Ingénierie photocatalytique et photoélectrocatalytique CO₂réactions de réduction : mécanismes, cinétique intrinsèque, résistances de transfert de masse, réacteurs et simulations de modélisation multi-échelles, *Chem. Ing. J.* 407 (2021), 126799.
- [6] Réacteurs photoélectrochimiques pour le CO₂ Utilisation Sergio Castro,*Jonathan Albo et Angel Irabien .Département de génie chimique et biomoléculaire, Université de Cantabrie, Avda. Los Castros s/n, 39005 Santander, Espagne. Citer ceci :*ACS Sustainable Chem. Eng.*2018, 6, 15877–15894.
- [7] Kuk, Sask.; Jambon, Y. ; Gopinath, K.; Boonmongkolras, P.; Lee, Y.; Lee, YW; Kondaveeti, S.; Ahn, C.; Shin, B.; Lee, JK; Jeon, S.; Park, CB Structure de nanocoque en nitrure de titane 3D continue pour le CO biocatalytique non biaisé solaire2 Réduction.*Adv. Matière énergétique.*2019,9(25), 1900029.

Références Chapitre I

- [8] Oui, J. ; Yu, J.; Zhang, Y.; Chen, M.; Liu, X.; Zhou, S.; He, Z. Réduction du dioxyde de carbone par la lumière en méthane par *Methanosarcina Barkeri*-CdS Biohybrid. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 257, 117916.
- [9] Shen, Q. ; Huang, X.; Liu, J.; Guo, C.; Zhao, G. Conversion photoélectrocatalytique biomimétique du dioxyde de carbone des gaz à effet de serre : réduction à deux électrons pour une production efficace de formiate. *Appl. Catal. B Environ.* 2017, 201, 70–76.
- [10] Amao, Y.; Kataoka, R. Production de méthanol à partir de CO₂ avec le système hybride de biocatalyseur et d'organo-photocatalyseur. *Catal. Aujourd'hui* 2018, 307, 243–247.
- [11] Yadav, RK ; Oh, GH ; parc, NJ ; Kumar, A.; Kong, KJ; Baeg, JO Méthanol solaire hautement sélectif à partir de CO₂ par un système intégré photocatalyseur/biocatalyseur. *Confiture. Chim. Soc.* 2014, 136(48), 16728–16731.
- [12] Yaashikaa, PR ; Senthil Kumar, P.; Varjani, SJ; Saravanan, A. Examen de la transformation photochimique, biochimique et électrochimique du CO₂ en produits à valeur ajoutée. *J. CO₂ Util.* 2019, 33, 131–147.
- [13] Yadav, RK ; Baeg, JO; Kumar, A.; Kong, KJ; Oh, GH ; Park, NJ Graphène-BODIPY en tant que photocatalyseur dans le système couplé photocatalytique-biocatalytique pour la production de carburant solaire à partir de CO₂. *J. Mater. Chim. UN* 2014, 2(14), 5068– 5076.
- [14] Wang, L.; Wang, Y.; Cheng, Y.; Liu, Z.; Guo, Q. ; Ha, MN; Zhao, Z. WO mésoporeux traité à l'hydrogène en tant qu'agent réducteur de CO₂ aux Carburants (CH₄ et CH₃OH) avec des performances catalytiques photothermiques améliorées. *J. Mater. Chim. UN* 2016, 4(14), 5314–5322.
- [15] Meng, X.; Wang, T.; Liu, L.; Ouyang, S.; Lèvre.; Hein.; Kako, T.; Iwai, H.; Tanaka, UN.; Ye, J. Conversion photothermique du CO₂ en CH₄ avec H₂ sur les nanocatalyseurs du groupe VIII : une approche alternative pour la production de carburant solaire. *Angew. Chim. Int. Éd.* 2014, 53(43), 11478–11482.
- [16] Jia, J.; O'Brien, PG; Lui, L.; Qiao, Q.; Fei, T.; Reyes, LM ; Terrier, TE ; Dong, Y. ; Liao, K.; Varela, M.; Pennycook, SJ; Hmadeh, M.; Helmy, AS ; Kherani, PN; Perovic, DD; Ozin, GA Hydrogénation catalysée par photothermie visible et proche infrarouge du CO gazeux sur Pd@Nb nanostructuré. *Adv. Sci.* 2016, 3 (10), 1600189.

Références Chapitre I

- [17] Ha, MN; Lu, G.; Liu, Z.; Wang, L.; Zhao, Z. 3DOM-LaSrCoFeO_{6-δ} comme catalyseur hautement actif pour la réduction thermique et photothermique du CO₂ avec H₂O à CH₄. *J. Mater. Chim. UN*2016,4(34), 13155–13165.
- [18] Xu, M.; Hu, X.; Wang, S.; Yu, J.; Zhu, D.; Wang, J. Effet photothermique favorisant le CO₂ Conversion sur photocatalyseur composite à haute teneur en graphène. *J. Catal.* 2019, 377, 652–661.
- [19] Ghossoub, M. ; Xia, M.; Duchesne, Pennsylvanie ; Segal, D.; Ozin, G. Principes du CO hétérogène en phase gazeuse photothermique. *Catalyse. Énergie Environ. Sci.*2019,12 (4), 1122-1142.
- [20] Chen, G. ; Gao, R.; Zhao, Y.; Li, Z.; Waterhouse, gin ; Shi, R.; Zhao, J.; Zhang, M.; Shang, L.; Sheng, G.; Zhang X. ; Wen, X.; Wu, L.; Tung, C.; Zhang, T. Catalyseurs en alliage CoFe supportés par l'alumine dérivés de nanofeuilles à double hydroxyde en couches pour un CO photothermique efficace. *Hydrogénation en Hydrocarbures. Adv. Mater.*2018, 30(3), 1704663.
- [21] O'Brien, PG; Ghuman, KK; Jelle, AA; Sandhel, A.; Bois, ET ; Oh, JYY ; Jia, J.; Perovic, D.; Singh, CV ; Kherani, PN; Mimse, Californie ; Ozin, GA Réduction photothermique améliorée du CO gazeux sur du ruthénium supporté par un cristal photonique de silicium à température ambiante. *Énergie Environ. Sci.*2018,11(12), 3443–3451.
- [22] Wu, D.; Deng, K.; Centre.; Lu, Q. ; Liu, G.; Hong, X. Catalyse photothermique assistée par plasmon de CO basse pression. *Hydrogénation en méthanol sur catalyseur Pd/ZnO. ChemCatChem*2019,11(6), 1598-1601.
- [23] Ren, J.; Ouyang, S.; Xu, H.; Meng, X.; Wang, T.; Wang, D.; Ye, J. Cibler l'activation du CO₂ et H₂ sur des hydroxydes doubles en couches ultra-minces chargés de Ru pour obtenir un CO photothermique efficace. *Méthanisation dans un système Flow-Type. Adv. Matière énergétique.*2017,sept(5), 1601657.
- [24] Guzman, MS ; Rengasamy, K.; Binkley, MM; Jones, C.; Ranaivoarisoa, TO ; Singh, R.; Fike, DA ; Meacham, JM; Bose, A. L'absorption d'électrons extracellulaires phototrophes est liée à la fixation du dioxyde de carbone dans la bactérie *Rhodospseudomonas Palustris*. *Nat. Commun.*2019,dix(1), 1355.

Références Chapitre I

- [25] Woo, HM Production solaire-chimique et solaire-carburant à partir de CO₂ par des microorganismes métaboliquement modifiés. *Courant. Avis. Biotechnologies*. 2017, 45, 1–7.
- [26] Liu, C.; Gallagher, JJ; Sakimoto, KK; Nichols, EM ; Chang, CJ; Chang, MC Y. ; Yang, P. Nanowire-Bacteria Hybrids for Unassisted Solar Carbon Dioxide Fixation to Value-Added Chemicals. *Nano Lett.* 2015, 15(5), 3634–3639.
- [27] Osterloh, FE Photocatalyse versus Photosynthèse : Une analyse de sensibilité des dispositifs pour la conversion de l'énergie solaire et les transformations chimiques. *ACS Energy Lett.* 2017, 2(2), 445–453.
- [28] Rajeshwar, K.; Thomas, A.; Janaky, C. Activité photocatalytique des surfaces semiconductrices inorganiques : mythes, battage médiatique et réalité. *J. Phys. Chim. Lett.* 2015, 6(1), 139–147.
- [29] Chang, X.; Wang, T.; Gong, J. CO₂ Photo-réduction : aperçu du CO₂ Activation et réaction sur les surfaces des photocatalyseurs. *Énergie Environ. Sci.* 2016, 9(7), 2177–2196.
- [30] Xiao, M.; Wang, Z.; Luo, B.; Wang, S.; Wang, L. Wang. Amélioration de l'activité photocatalytique du nitrure de tantale par suppression rationnelle de la recombinaison de charges de masse, d'interface et de surface. *Appl. Catal. B Environ.* 2019, 246, 195–201.
- [31] Kamat, PV ; Jin, S. Semiconductor Photocatalysis : "Racontez-nous l'histoire complète !". *ACS Energy Lett.* 2018, 3(3), 622–623.
- [32] Kramm, UI ; Marschall, R.; Rose, M. Pièges dans la thermique hétérogène, l'électro- et la photocatalyse. *ChemCatChem* 2019, 11(11), 2563-2574.
- [33] Chang, X.; Wang, T.; Yang, P.; Zhang, G.; Gong, J. Le développement de cocatalyseurs pour le CO photoélectrochimique 2 Réduction. *Adv. Mater.* 2019, 31(31), 1804710.
- [34] Chanson, JT ; Ryoo, H.; Cho, M.; Kim, J.; Kim, JG; Chung, S.-Y.; Oh, J. Nanoporous Au Thin Films sur des photoélectrodes Si pour une photoélectrochimie sélective et efficace CO₂ Réduction. *Adv. Matière énergétique*. 2017, sept(3), 1601103.
- [35] Pasteur, E.; Le Formal, F. ; Mayer, MT ; Tilley, SD ; Francàs, L.; Mesa, Californie ; Grätzel, M.; Durrant, JR Analyse spectroélectrochimique du mécanisme d'évolution (photo)électrochimique de l'hydrogène à une interface catalytique. *Nat. Commun.* 2017, 8(1), 1–7.

Références Chapitre I

[36] Zhang, D.; Shi, J.; Zi, W.; Wang, P.; Liu, SF Progrès récents dans les applications photoélectrochimiques des matériaux en silicium pour la conversion solaire en produits chimiques. *ChemSusChem* 2017, dix(22), 4324–4341.

[37] Rongé, J.; Bosserez, T.; Martel, D.; Nervi, C.; Boarino, L.; Taulelle, F.; Decher, G.; Bordiga, S.; Martens, JA Cellules monolithiques pour combustibles solaires. *Chim. Soc. Tour.* 2014, 43 (23), 7963–7981.

[38] Nayak, PK ; Mahesh, S.; Snaith, HJ; Cahen, D. Technologies des cellules solaires photovoltaïques : analyse de l'état de l'art. *Nat. Rév. Mater.* 2019, 4(4), 269–285.

[39] Genxiang Wang, ab Junxiang Chen, a Yichun Ding, a Pingwei Cai, ab Luocai Yi, ab Yan Li, ac Chaoyang Tu, d Yang Hou, *c Zhenhai Wen *a , Liming Dai *e , Électrocatalyse pour le CO₂ conversion : des fondamentaux aux produits à valeur ajoutée. Citez ceci : *Chim. Soc. Tour.*, 2021, 50, 4993.

[40] TE Teeter et P. Van Rysselberghe, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 759–760 .

[41] W. Paik, TN Andersen et H. Eyring, *Electrochim. Acte*, 1969, 14, 1217-1232.

[42] P. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan et M. Steinberg, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124, 1329-1338.

[43] Y. Hori, K. Kikuchi et S. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1985; 1695–1698.

[44] Y. Hori, in *Modern aspects of electrochemistry*, ed. C.G. Vayenas, R. E. White and M.E. Gamboa-Aldeco, Springer New York, New York, NY, 2008, pp. 89–189.

[45] <http://fr.scienceaq.com/Chemistry/100110046.html#:~:text=Les%20catalyseurs%20fonctionnent%20par%20des%20voies%20catalytiques%20dans,la%20vitesse%20de%20r%C3%A9action%20sans%20affecter%20la%20thermodynamique.>

[46] Conversion photocatalytique, électrocatalytique et photoélectrocatalytique du dioxyde de carbone : un bilan . Vendredi O. Ochedi1· Dongjing Liu1· Jianglong Yu2· Arshad Hussein3· Yangxian Liu1 . Reçu : 9 octobre 2020 / Accepté : 26 octobre 2020 / Publié en ligne : 9 novembre 2020 © *Lettres de chimie environnementale* (2021) 19:941–967.

[47] Canfield, D.; Frese, K. W., Jr., *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, 130 (8), 1772-1773.

Références Chapitre I

- [48] Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E., *Angewandte Chemie International Edition* 2011, 50 (37), 8510-8537.
- [49] Ikeda, S.; Shiozaki, S.; Susuki, J.; Ito, K.; Noda, H., *Electroreduction of CO₂ using Cu/Zn oxides loaded gas diffusion electrodes*. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1998; Vol. Volume 114, pp 225-230.
- [50] Watanabe, M.; Shibata, M.; Kato, A.; Azuma, M.; Sakata, T., *Journal of The Electrochemical Society* 1991, 138 (11), 3382-3389.
- [51] Hori, Y., *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer: New York, 2008; pp 89-189.
- [52] Hori, Y., *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer: New York, 2008; pp 89-189.
- [53] THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY PREPAREE A L'UNIVERSITE PARIS SUD .Thème : Photo-dissociation de l'eau et photo-réduction du CO₂ assistées par co-catalyse moléculaire . Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 28 Septembre 2016 par M. Angel Eduardo VILLAGRA .
- [54] http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_02.html.
- [55] <https://spiegato.com/fr/quels-sont-les-differents-types-de-materiaux-semi-conducteurs>
- [56] Matériaux composites nanostructurés pour l'activation du CO₂ (177) . Anurag Kumar,1,2Pawan Kumar1,2etSuman L. Jain1.
- [57] *Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels.*”, Tahir, M., Amin, N.A.S., *Energy Convers. Manag.*, 194-214, 76, 2013.
- [58] Benahmed Benabdallah Nadia, *Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe*, université abou bekr belkaid-tlemcen, Juillet 2006.
- [59] RAHMOUN Ilhem, *Réalisation et caractérisation de Silicium poreux pour des applications optoélectroniques*, thèses d'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf) ,2009.

Références Chapitre I

- [60] Istophe DELERUE « Théorie des nanostructures de silicium » Mémoire présenté à l'université des Sciences et Technologies de Lille pour obtenir l'Habilitation à diriger des recherches.
- [61] H.Meixner U.Lampe: Metal oxide sensors. Sensors and Actuators B 1996, 33:198-202.
- [62] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. 1987. Book.
- [63] HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES de l'Université Paul Sabatier de Toulouse , Préparée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S. Par Philippe MENINI, thème : Du Capteur de Gaz à Oxydes Métalliques vers les Nez Electroniques sans Fil. Soutenue le 25 Novembre 2011.
- [64] S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, P. Zhang, Him. Soc. Tour.2019,48, 4178.
- [65] Nanostructured Metal Sulfides: Classification, Modification Strategy, and Solar-Driven CO₂ Reduction Application Jingjing Wang, Sen Lin, Na Tian, Tianyi Ma, Yihe Zhang, and Hongwei Huang* www.afm-journal.de 2008008 (1 of 39) © 2020 Wiley-VCH GmbH R.
- [66] Journal pré-épreuve, Développements sur la réduction du dioxyde de carbone : leurs promesses, réalisations et défis : Samuel C. Perry, Pui-ki Leung, Ling Wang, Carlos Ponce de León .Référence: S2451-9103(20)30095-8, .Apparaître dans: Opinion actuelle en électrochimie, 2020 Edité par Elsevier BV.
- [67] X. Chang, T. Wang, J. Gong, Énergie Environ. Sci.2016,9, 2177.
- [68] W.M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis Limited, 2013.
- [69] Université du Québec ,Institut National de la Recherche Scientifique Centre Energie Matériaux Télécommunications, ETUDE DE CATALYSEURS `A BASE DE CUIVRE DERIVES D'OXYDE POUR LA CONVERSION ELECTROCHIMIQUE DU CO ET DU CO₂ , Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences, M.Sc. en Sciences .
- [70] D. Je-si-c, D. La-si-c Jurkovi-c, A. Pohar, L. Suhadolnik, B. Likozar, Ingénierie photocatalytique et photoélectrocatalytique CO₂réactions de réduction : mécanismes, cinétique intrinsèque, résistances de transfert de masse, réacteurs et simulations de

Références Chapitre I

modélisation multi-échelles, Chem. Ing. J. 407 (2021), 126799. de l'énergie et des matériaux, par Claudie Roy, Mai 2015.

[71] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, CO₂ réduction : de l'approche électrochimique à l'approche photochimique, Adv. Sci. 4 (2017), 1700194.

[72] Y. Zhou, Z. Wang, L. Huang, S. Zaman, K. Lei, T. Yue, Za Li, B. You, BY Xia, Ingénierie des photocatalyseurs 2D vers la réduction du dioxyde de carbone, Adv. Matière énergétique. 11 (2021), 2003159.

[73] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, Product selectivity of photocatalytic CO₂ réactions de réduction, Mater. Aujourd'hui 32 (2019) 222–243.

[74] P. Wang, S. Wang, H. Wang, Z. Wu, L. Wang, Progrès récents sur la réduction photoélectrocatalytique du dioxyde de carbone, Part. Partie. Syst. Carboniser. 35 (2018), 1700371.

[75] P. Ding, T. Jiang, N. Han, Y. Li, Ingénierie des photocathodes pour un CO photoélectrochimique efficace 2 réduction, Mater. Aujourd'hui Nano 10 (2020), 100077.

[76] V. Kumaravel, J. Bartlett, SC Pillai, Conversion photoélectrochimique du dioxyde de carbone (CO₂) dans les carburants et les produits à valeur ajoutée, ACS Energy Lett. 5 (2020) 486–519.

[77] A.A. Peterson, J.K. Norskov. Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. Journal of Physical Chemistry Letters 3 (2012), pp 251–258. DOI: 10.1021/jz201461.

[78] S. Xu, EA Carter, Aperçus théoriques sur le CO (photo)électrochimique hétérogène 2 réduction, Chem. Rév. 119 (2019) 6631–6669.

Chapitre II

CO₂

NEUTRAL

Méthodes
expérimentales
et moyens de
caractérisation

A 3D illustration of a globe with a small house and trees on top, set against a dark blue background with the text 'CO2 NEUTRAL'. The globe is positioned in the lower half of the image, and the text 'CO2 NEUTRAL' is centered above it. The entire scene is framed by a dark blue border.

II.1.Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter de manière générale le matériau servant de base à cette étude. Après une rapide historique du silicium poreux une première partie traitera l'attaque électrochimique / chimique du silicium aboutissant à la formation du silicium poreux, et la réalisation des couches minces du catalyseur sulfure de plomb (PbS) ; Co-catalyseur qui est le cuivre (Cu) sur les plaquettes de silicium, on a également défini le montage qui permet la réduction électrochimique du CO₂ ; enfin nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation.

Le but de ce chapitre est d'expliquer en détail les protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation des différents échantillons.

II.1.1. Historique de silicium poreux

L'histoire de silicium poreux a commencée en 1956, lorsque Uhler et ses collaborateurs ont rapporté la formation d'une fine couche brune sur la surface de silicium au cours d'une étude sur l'électropolissage par une solution d'acide fluorhydrique (HF) sous une certaine gamme de paramètres électrochimiques [1]. En 1957, Fuller et Ditzemberg [2] font la même observation mais dans une solution de HF/HNO₃ soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau. En 1976, un premier dispositif à base de SiP, un capteur de gaz, a été breveté dans le monde entier [3], la première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai [4] au NTT labs à Tokyo en 1981, il a réalisé une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux. Depuis, le SiP a reçu une attention constante, mais seulement à l'égard de son utilisation comme isolant diélectrique [5-9]. En 1990, seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte. En 1990 un nouvel engouement pour le silicium poreux est né de sa photoluminescence à température ambiante découverte par Canham et al. [10] Cette propriété suscita le plus vif intérêt dans la communauté scientifique, et a fait l'objet de nombreux projets de recherches.

II.2. Elaboration des cathodes

II.2.1. Type de substrat de silicium

Pour obtenir des couches de silicium poreux avec les caractéristiques physiques les plus adaptées à notre application de détection d'ions métalliques, nous avons expérimenté un type de substrat de silicium (p+) fortement dopé au bore (B), de résistivité comprise entre 0.001 et 0.002 Ω cm⁻¹, et d'orientation cristalline (100).

II.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons de silicium ont été découpés sous forme carrée de 3x3 cm² à partir de plaquettes de silicium en utilisant une pointe en diamant.



Divers agents sont susceptibles de contaminer la surface du silicium au cours des différentes étapes de la fabrication d'un transistor MOS : air ambiant, eau déionisée (solvant, rinçage) résidus de produits de lithographie, gaz (fours, séchage).

Cette dernière est fortement réactive (elle présente une grande affinité chimique), il est difficile d'obtenir un état de surface propre et de la maintenir propre. [11]

Avant utilisation de ces échantillons, l'opération de nettoyage est primordiale pour avoir un résultat fiable.

➤ Nettoyage des échantillons

Cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci-dessous en notant que l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- Trichloréthylène chauffé thermiquement à 40 °C pendant 15 minutes ;
- Acétone chauffée thermiquement à 40 °C pendant 5 minutes ;
- Ethanol chauffé thermiquement à 40 °C pendant 5 minutes ;
- Rinçage abondant à l'eau déionisée (DI) ;
- Séchage à l'azote ;
- Une étape de désoxydation, l'attaque s'effectue dans une solution d'acide fluorhydrique (élimination de l'oxyde natif) ;
- Rinçage abondant à l'eau déionisée (DI) ;

Tableau II.1 : Produits utilisés pour le nettoyage des substrats de silicium

Produits	Concentration en volume
Trichloréthylène	100%
Acétone	100%
Ethanol	100%
Azote	/
HF	10%

II.3. Méthodes de fabrication du silicium poreux

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées : la dissolution chimique ou « stain etching » [12], la structuration de surface par gravure plasma ou «spark etching » [13] et l'anodisation électrochimique [14, 15], aussi il y a la gravure par laser « laser grooved» [16]. Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. La principale méthode est l'anodisation électrochimique /chimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies. Cette méthode a été utilisée pour ce travail et sa mise en œuvre est décrite ci-dessous.

II.3.1 Formation du silicium poreux par Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique consiste à appliquer une densité de courant constante entre le substrat de silicium qui constitue l'anode et une électrode en or ou platine (la cathode), dans un électrolyte.

II.3.1.1. Electrolyte

L'anodisation électrochimique du silicium se déroule à température ambiante ($20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) dans une solution (alcool/acide fluorhydrique (HF)). Cet électrolyte d'anodisation a été préparé à partir des réactifs suivants : de l'éthanol à 99 % et une solution aqueuse d'acide fluorhydrique 40 %. L'électrolyte est constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique et d'éthanol.

II.3.1.2. Cellule d'anodisation

La **figure II.1** présente le schéma de la cellule d'anodisation utilisée dans ce travail. Elle consiste en une cuve en polychlorotrifluoroéthylène (PTFE ou téflon) qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique.

Dans la cellule, une face du substrat de silicium est en contact avec une anode de cuivre et l'autre face avec un électrolyte (HF/éthanol) dans laquelle plonge une électrode de platine qui constitue la cathode (inattaquable par l'HF). L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en Viton qui délimite une surface utile de 0.8 cm^2 . L'établissement d'un courant entre les deux électrodes enclenche le processus d'anodisation.

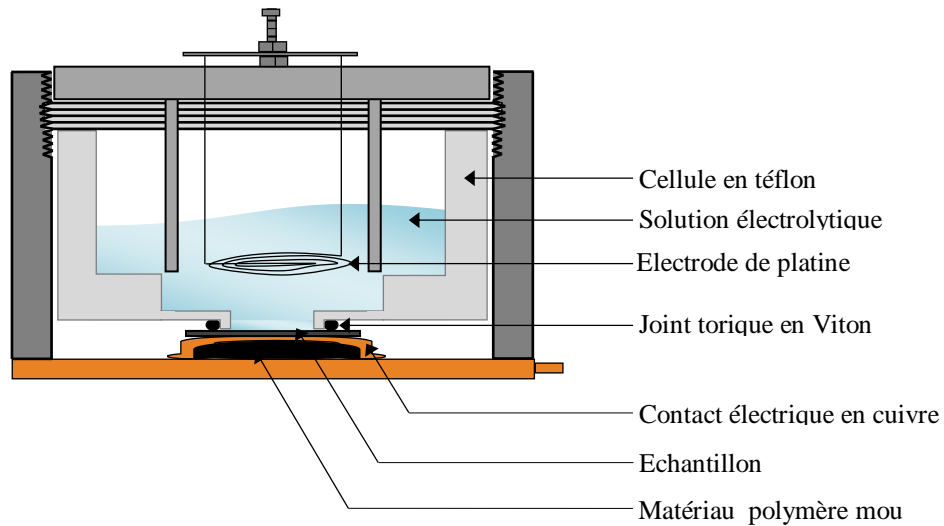


Figure II.1: Schéma de la cellule utilisé pour la formation de silicium poreux

II.3.1.3 Montage d'anodisation

Avant l'anodisation, l'échantillon est plongé pendant une minute dans une solution d'HF diluée à 10% pour éliminer l'oxyde natif à la surface du silicium. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau DI, séché par l'azote et introduit dans la cellule contenant un électrolyte. Une densité de courant est appliquée pendant 30 minutes ; **Figure II.2** représente le montage de cette manipulation.

Après la formation des pores, l'échantillon est retiré de la cellule, puis rincé à l'éthanol et séchée sous un flux d'azote (**Figure II.3**).

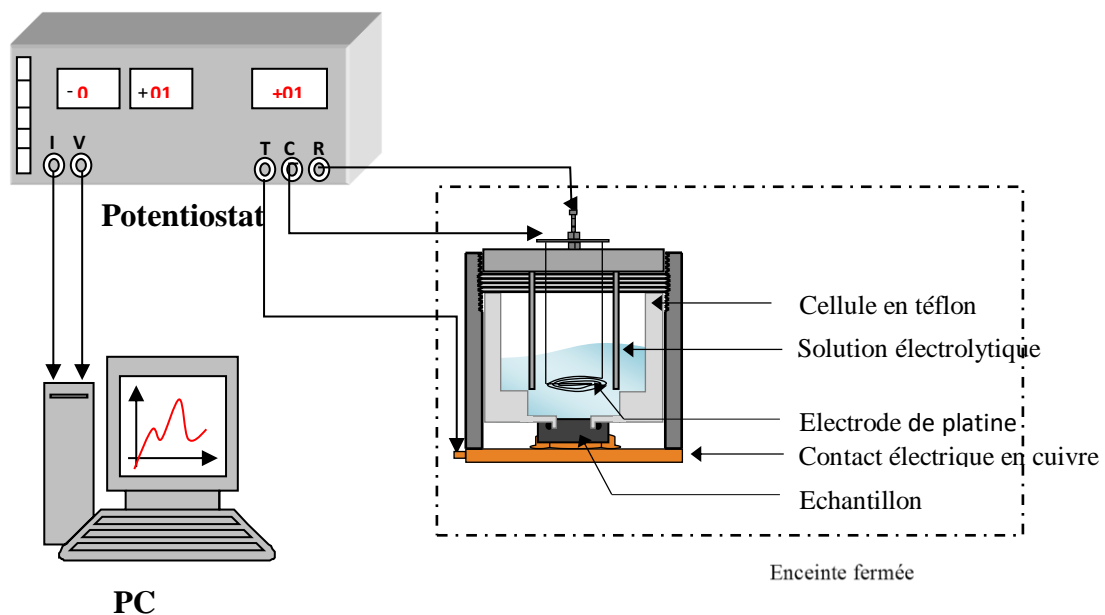


Figure II.2 : Montage d'anodisation du substrat de silicium

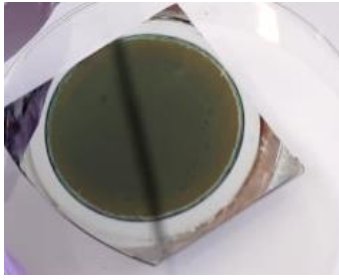
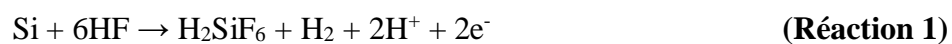


Figure II.3 : Échantillon de silicium après anodisation électrochimique

II.3.1.4. Régime d'obtention des pores : Caractéristique J-V silicium-électrolyte

La caractéristique J-V de la jonction semiconducteur-électrolyte, dépend de la nature du substrat semiconducteur ainsi que des espèces ioniques et moléculaires présentes dans l'électrolyte.

Pour la formation des pores, la demi-réaction anodique peut être écrite comme suit :



Dans le cas de l'électropolissage, la réaction proposée est :



- ✚ **J < J_c Domaine de formation de silicium poreux :** Les couches poreuses sont obtenues pour des densités de courants inférieures à une valeur appelée densité de courant critique J_c. Cette région correspond à l'oxydation divalente du silicium (**Réaction 1**).
- ✚ **J_c < J < J_{ox} Domaine d'oxydation du silicium :** Dans cette zone on peut obtenir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat. Au point J=J_{ox}, il y a oxydation tétravalente du silicium (**Réaction 2**).
- ✚ **J > J_{ox} Domaine d'électropolissage :** L'interface est constituée d'une couche de siloxane Si-O-Si en contact avec le silicium et une couche d'hydroxyde en contact avec la solution.

II.3.1.5. Influence du dopage

Pour une concentration d'HF donnée, la densité de courant est plus élevée pour les substrats plus fortement dopés. Ainsi plus le substrat va être dopé p, plus il va être capable de fournir de trous électroniques nécessaires à la porosification. Nous comprenons bien à présent que suivant le type de dopage n ou p, et de la quantité de dopant, soit sa résistivité, il va être possible d'obtenir différentes morphologies de silicium poreux.

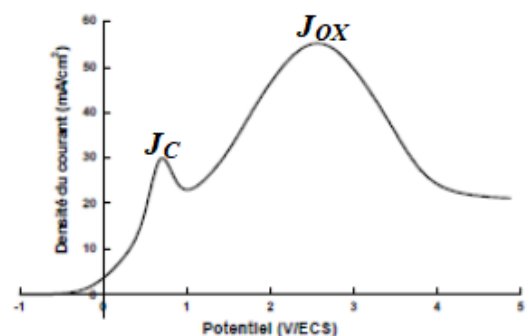


Figure II.4: Caractéristique J-V de l'interface Si/HF du silicium de type p

- ✚ Silicium dopé n : c'est du silicium dans lequel on introduit un élément possédant 5 électrons sur la couche extérieure (Phosphore, l'Arsenic, Antimoine...).
- ✚ Silicium dopé p : c'est du silicium dans lequel on introduit un élément possédant 3 électrons sur la couche extérieure (Bore, Aluminium, Gallium...).

II.3.1.6. Mécanisme réactionnel

Il s'agit d'un mécanisme réactionnel à deux étapes (**figure II.5**). La première est électrochimique et consiste en une attaque nucléophile des liaisons Si-H exposées à la surface de l'échantillon par les ions fluorure F^- . Cette attaque entraîne la substitution des atomes d'hydrogène par celles du fluor au niveau des sites d'initiation de la gravure. Cette étape fait intervenir un couple d'électrons/trous et s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène (H_2). La deuxième étape est chimique. Elle est due à la fragilisation des liaisons Si-Si par la polarisation des liaisons Si-F formées au cours de la première réaction.

Attaquées par la solution fluorhydrique, ces liaisons sont rompues entraînant la dissolution des atomes de silicium sous forme de SiF_4 et la passivation de la nouvelle surface par des atomes d'hydrogène. L'obtention d'une couche de silicium poreux nécessite la reproduction de ces réactions durant un certain temps d'anodisation (dans notre cas $\Delta t=30\text{min}$).

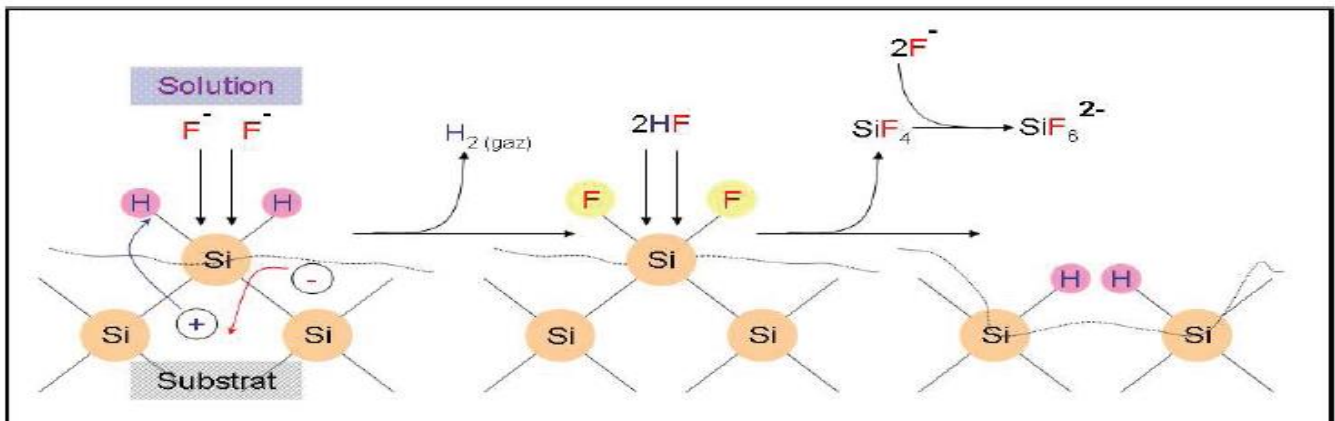


Figure II.5: Mécanisme réactionnel responsable de la formation du silicium poreux par anodisation électrochimique

II.3.2. Formation du silicium poreux par anodisation chimique

II.3.2.1. Electrolyte

L'électrolyte d'anodisation chimique doit être préparé en moins 1h avant l'utilisation, il est composé à partir des réactifs suivants : Nitrate d'argent, une solution aqueuse d'acide fluorhydrique 40 %, peroxyde d'hydrogène.

II.3.2.2. Montage d'anodisation

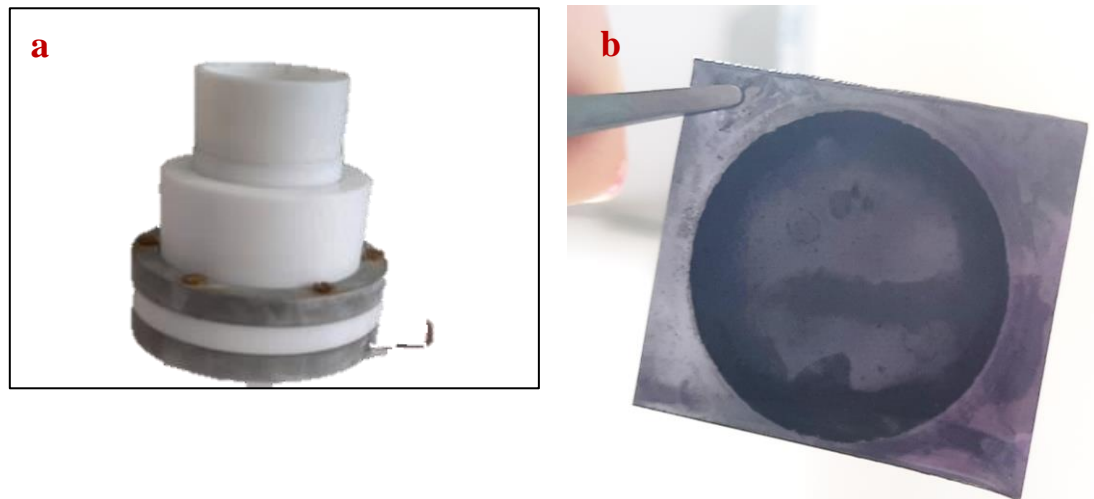


Figure II.6 : (a) cellule utilisée pour la formation de SiP (b) Échantillon obtenue par anodisation chimique

Remarque : Pour l'anodisation chimique on a utilisé la même cellule que celle de l'anodisation électrochimique en la recouvrant avec du parafilm (réaction exothermique) sans l'établissement de courant.

II.3.2.3. Formation de SiP par dissolution chimique assistée par métal

La technique de gravure assistée par le métal exige le dépôt de NP métalliques sur substrats Si préalablement nettoyés. Le choix des NP métalliques (Ag, Pt, Au, etc.) et le contrôle des paramètres de dépôt (temps et température de dépôt, concentration de la solution catalytique) sont cruciales pour déterminer la morphologie des nanostructures Si formé après l'étape de gravure.

Dans ce travail, le nitrate d'argent (AgNO_3) a été solubilisé dans une solution aqueuse de HF pour fournir des ions Ag^+ selon la réaction totale suivante : $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$

II.3.2.4. Mécanisme réactionnel

Les substrats Si nettoyés sont immergés, au cours de la première étape, dans une solution aqueuse de HF et d' AgNO_3 . Les ions Ag^+ sont réduits en Ag métallique et se déposent spontanément sur la surface Si ; Nous avons réalisé l'attaque pour deux durées différentes (10 min et 30 min). A la fin de cette expérience, on trempe quelques minutes nos échantillons dans du HNO_3 pour éliminer toute trace d'argent. **La figure II.7** illustre l'obtention du SiP par la voie chimique.

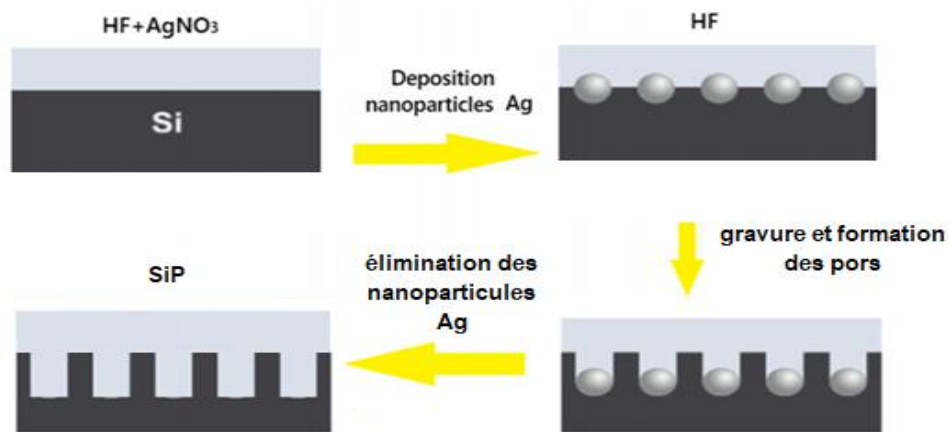


Figure II.7 : Illustration du mécanisme réactionnel responsable de la formation du silicium poreux par dissolution chimique assistée par un métal

II.4. Dépôt des couches minces

Une fois les substrats de silicium poreux élaborés, nous les avons utilisés comme support pour déposer notre catalyseur (PbS/Sip) et Co-catalyseur (Cu-PbS/Sip)

II.4.1. Dépôt de catalyseur

II.4.1.1. Mode opératoire

Afin d'élaborer nos couches minces, on fait dissoudre, dans un bécher et sous agitation, du NaOH dans de l'eau déionisée avec une quantité de PbNO₃, utilisé comme source de Pb²⁺. Après avoir une solution claire, on fixe nos échantillons de silicium de façon à ce qu'ils soient immergés dans la solution comme le montre la **figure II.8**. Ensuite, une quantité de Thiourée est introduite dans le bain chimique, cette dernière est utilisée comme source d'ion S²⁻, à ce moment, on déclenche chronomètre pour réaliser le dépôt voulu. Nous avons fixé le temps pour une durée de 16min. L'évolution de la couleur du bain chimique est illustrée dans la **figure II.9**.



Figure II.8 : Montage de dépôt de PbS



Figure II.9 : Evolution de la réaction (a) avant ;(b) après 6min ;(c) après 16min du dépôt

II.4.2. Dépôt de Co-catalyseur

II.4.2.1. Mode opératoire

On fait dissoudre dans un bécher et sous agitation une quantité de CuSO_4 dans de l'eau déionisée, jusqu'à dissolution. On introduit nos échantillons (PbS/Sip) dans la solution (**Figure II.10**), peu de temps après on les retire, rincer avec de l'eau DI puis sécher délicatement avec de l'azote. On aura un dépôt métallique illustré dans la **figure II.11 (b)**



Figure II.10 : Montage de dépôt de Cu

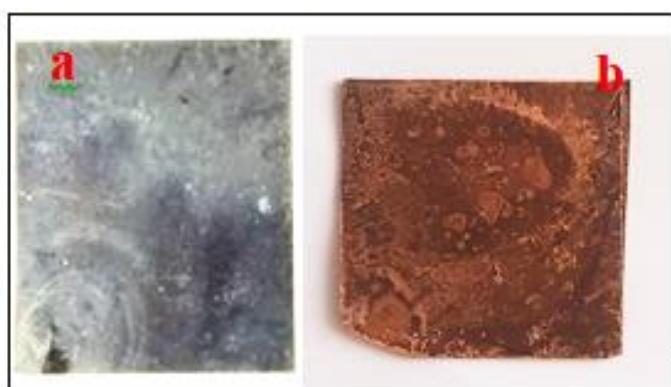


Figure II.11 : Echantillons obtenues (a) PbS/Sip (b) Cu-PbS/Sip

Remarques :

Chaque paramètre influe sur la réalisation de l'expérience

- Impuretés (Becher ; eau ; supports tenant les échantillons ; Barreau magnétique...etc.)
- PH
- Qualité du substrat
- Applique un courant suffisant (anodisation électrochimique)
- après le dépôt de Cu, l'utilisation des échantillons doit être immédiate ou les préserver dans un béccher rempli d'éthanol pour une courte durée.

II.5. Montage pour la réduction électrochimique du CO₂



Le montage se fait dans le but de saturer la solution en la barbotons avec du CO₂ à l'aide d'un tuyau reliant la bouteille à gaz (CO₂) avec notre cellule électrochimique qui possède 150 ml d'une solution aqueuse de K₂CO₃ (Electrolyte) (**Figure II.12**) ; après 30 min on retire le tuyau et celer la cellule immédiatement pour éviter d'avoir une perte de gaz.

Enfin à l'aide du Potentiostat en contrôle la fenêtre des potentiels d'intérêt pour effectuer les cycles voltampérométriques en utilisant le logiciel adéquat et enregistrer les résultats sur l'ordinateur lié au Potentiostat dans un endroit éclairé avec la lumière du jour. (Voir **Figure II.13(a)**).

Figure II.12 : Montage de barbotage de CO₂

II.6. Moyens de caractérisations

II.6.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image en haute résolution de la surface d'un échantillon.

La microscopie Electronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenue après clivage du

substrat de silicium).et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ. [17]

II.6.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (IR)

Le principe de la spectrométrie infrarouge a été souvent détaillé (King P.L. 2004; Roy 2007). La spectroscopie infrarouge est l'analyse de la lumière infrarouge interagissant avec une molécule. Cela peut être analysé de trois manières en mesurant l'absorption, l'émission et la réflexion. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Elle permet de mesurer les vibrations des atomes et, sur cette base, il est possible de déterminer les groupes fonctionnels ; généralement, les liaisons plus fortes et les atomes légers vibrent à une fréquence d'étirement élevée (nombre d'onde).

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\ 800\text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose habituellement en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. [18,19]

II.6.3. Caractérisation par spectroscopie de photons X (XPS)

L'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photo émission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique (E_{Cin}) les électrons photo émis lors de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X. [20]

L'XPS est une technique d'analyse à la fois qualitative et quantitative qui permet de déterminer des concentrations entre les différents éléments.

II.6.4. Caractérisation photoélectrochimique par Voltampérométrie cyclique (CV) et Chronoampérométrie

II.6.4.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

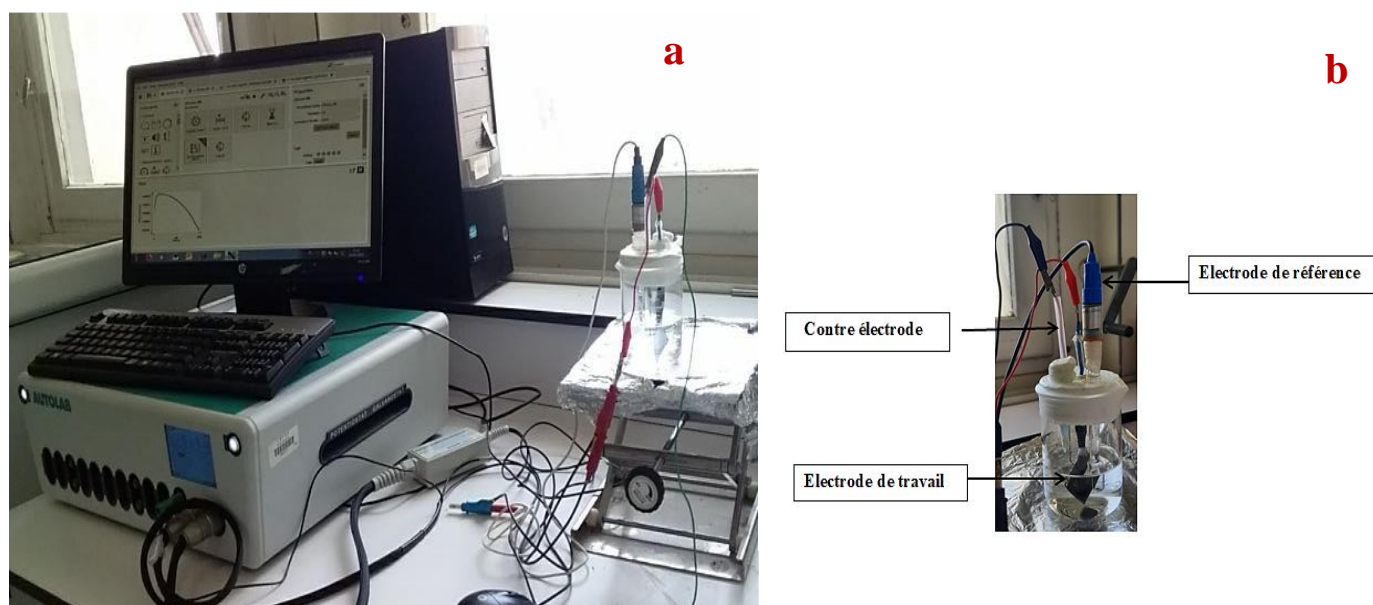
La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique basée sur l'apparition, l'observation et la variation d'un courant faradique en fonction du balayage contrôlé du potentiel électrique appliqué à un système électrochimique à trois électrodes. Pour obtenir un voltampérogramme cyclique, le potentiel appliqué doit varier suivant un cycle fermé entre

deux potentiels qui délimitent une plage appelée fenêtre de potentiels. Cette fenêtre de potentiels contient le balayage en potentiel en son sein et ne donne des informations sur les réactions redox que si elles interviennent aux potentiels compris dans cette fenêtre. Un cycle complet est composé de deux balayages en potentiel dans des sens opposés, le second balayage démarrant après la fin du premier, peu importe si l'on balaie à partir des potentiels plus bas vers les potentiels plus élevés ou l'inverse.

Pour tracer un voltampérogramme, un appareil spécifique, appelé potentiostat est nécessaire. Cet appareil permet d'imposer un potentiel et mesurer un courant et inversement. Ce potentiostat est relié à une cellule électrochimique qui joue le rôle de chambre réactionnelle contenant les réactifs redox et l'électrolyte dans lequel sont immergées les électrodes et si nécessaire, le barboteur [21]. Le montage du dispositif expérimental utilisé est illustré sur la **Figure II.12(a)**.

II.6.4.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode ; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [22].



➤ Électrodes de travail utilisées

WE1 : SiP type p Ech4

WE2 : SiP type p Ech1 +PbS

WE3 : SiP type p Ech2 +PbS

WE4 : SiP type p Ech3 +PbS +Cu

WE5 : SiP type p Ech3 +PbS +Cu (TEA)

WE1' : SiP type p +PbS (série 2)

WE2' : SiP type p +PbS +Cu (série 2)

WE3' : SiP type p +PbS +Cu (série 2) (Na₂SO₃)

II.7. Analyse par Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les voltampérogrammes cycliques précédemment obtenus ont permis d'observer le comportement électrochimique des catalyseurs organométalliques et de pouvoir les comparer entre eux vis-à-vis de la réduction électrochimique du CO₂. Mais la technique de Voltampérométrie Cyclique ne peut être exploitée seule quand il s'agit de détecter les produits de réduction du CO₂.

Pour ceci, une seconde série de mesures, cette fois ci chromatographiques en phase gazeuse (CPG), qui est couplée à nos mesures par voltampérométrie cyclique permet de séparer des molécules d'un mélange gazeux éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés déjà gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur ou gaz vecteur (**Figure II-14 (a)**). Finalement un système de détection (FID) **Figure II-14 (b)** va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier [21].

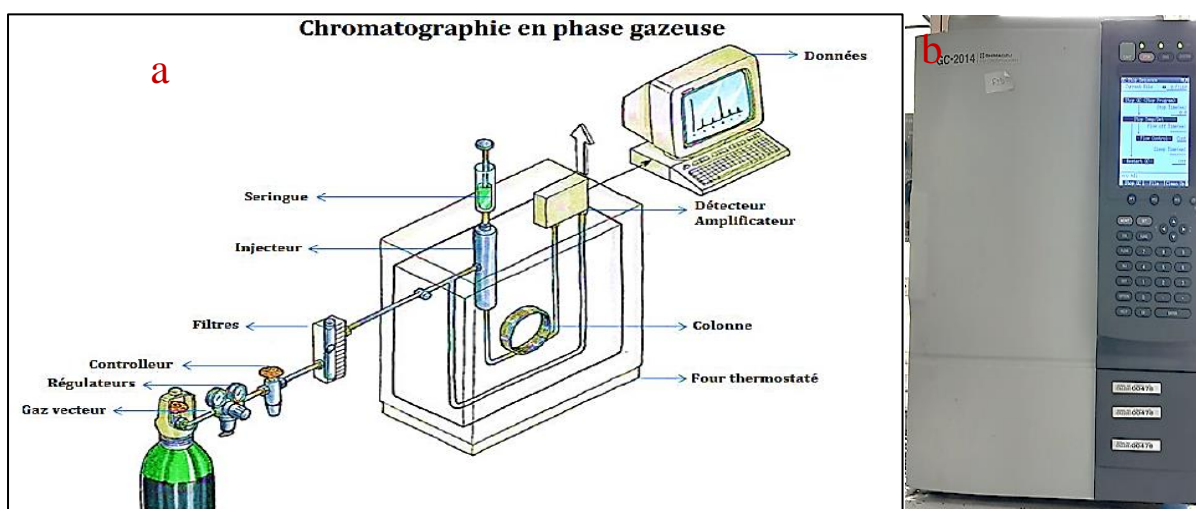


Figure II-14 : (a) Schéma d'une installation pour des mesures par chromatographie en phase gazeuse. (b) Détecteur FID

REFERENCES

Références Chapitre II

- [1] Uhlir A., Bell Syst. Tech. J. 1956. 35: p. 333.
- [2] Fuller C. S.; Ditzenberger J. A. J. Appl. Phys., 1956. 27: p. 544-553. 35
- [3] US patent assigned to IBM N°4057823 .111
- [4] Imai K. ; Yoriume Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1979. 18: p. 281.
- [5] Barla K., Herino R., Bomchil G. J. Appl. Phys., 1986 .59, p. 439.
- [6] Tsao S. S. IEEE Circuits Devices Mag., 1987, 3, p. 3.
- [7] Thomas N. J., Davis J. R., Keen J.M. et al, IEEE Electron Device Lett. 1989, 10, p. 129.
- [8] Farr J. P. G., Earwaker L. G., Ecuyer J. L., Sturland I. M., Cole J. M. IEEE Electron. Device Lett., 1989. 10, p. 129.
- [9] Bomchil G., Halimaoui A., Herino R. Appl. Surf. Sci. 1989. 41/42, p. 604.
- [10] Canham L. T. Appl. Phys. Lett., 1990, 57, p. 1046
- [11] https://perso.telecom-paristech.fr/grillot/Page%20web_fichiers/NettoyageSi.pdf
- [12] DIMOVA-MALINOVSKA D., SENDOVA-VASSILEVA M., TZENOV N., KAMENOVA M. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. Thin Solid Films, 1997, 297, pp. 9-12.
- [13] HUMMEL R.E., MORRONE A., LUDWIG M., CHANG S.-S. On the origin of photoluminescence in the spark-eroded silicon. J. Appl. Phys., 1993, 63, pp. 2771-2773.
- [14] Lehman V. and Gösele U. Porous silicon formation: a quantum effect, Appl. Phys. Lett., 1991, Vol 58, 856-858.
- [15] SMITH R.L., COLLINS S.D. Porous silicon formation mechanisms. J.A.P., 1992, 71, 8, pp. R1-R7.
- [16] M. A. Green, C. M. Chong, F. Zhang, A. B. Sproul, J. C. Zolper and S. R. Wenham, 20% Efficient laser grooved, buried contact silicon solar cell, Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., Las Vegas, NV, September, 1988, IEEE, New York, 1988, pp. 411 - 414.

Références Chapitre II

[17] Université Mentouri de Constantine ,Faculté des Sciences Exactes, Département de Physique. MEMOIRE PRESENTÉ POUR OBTENIR LE GRADE DE MAGISTER EN PHYSIQUE ;Spécialité SCIENCES DES MATERIAUX ;Option : METALLURGIE ;Thème : ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVÊTEMENTS DURS Mo-Cr et Mo-Cr-N. Par Issam RAHIL ;Soutenu le 29 mars 2008.

[18] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Spectroscopie-infrarouge.html>.

[19] Thèse en vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE , spécialité : Minéralogie-spectroscopie infrarouge ;Titre : Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain ; présentée et soutenue par Camile Truch le 13 décembre 2010.

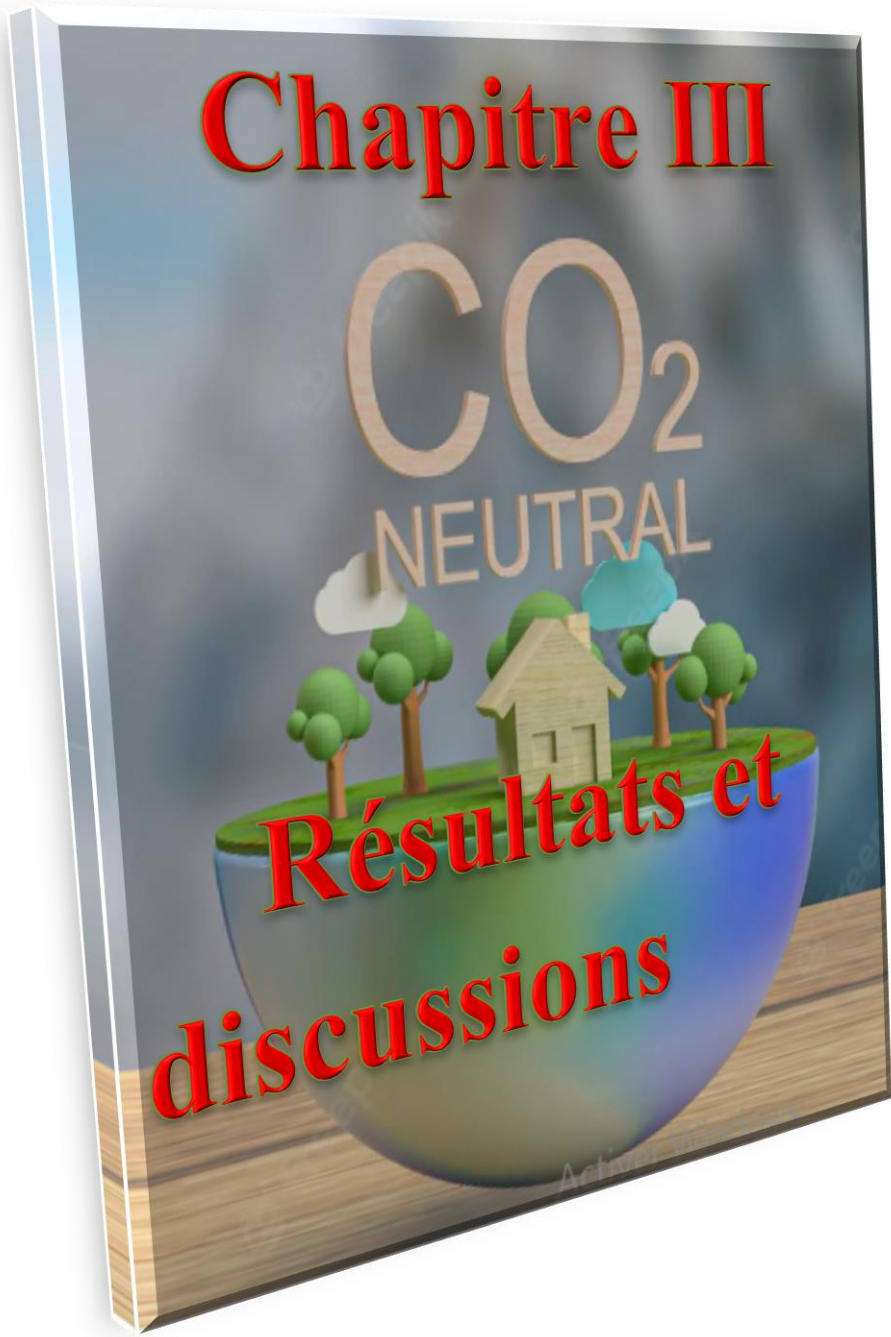
[20] Thèse pour le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1 ;Mention : Physique. Ecole doctorale Sciences de la Matière.Titre : Etude et réalisation de nanostructures photoniques à base de silicium poreux chimiquement fonctionnalisé en vue d'une application biocapteur ,présentée par Mohamed DRIBEK, ANNÉE 2010. N° d'ordre : 2010REN1E002.

[21] Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay,Titre : Electrodes nanostructurées et électrocatalyseurs organométalliques exempts de métaux précieux pour l'électro(photo) réduction du CO₂ .soutenue par Parviz ALLAZOV à Paris-Saclay, le 06 décembre 2021,.

Chapitre III

CO₂
NEUTRAL

Résultats et
discussions



III. 1. Introduction

Dans ce chapitre les résultats obtenus sont présentés concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de sulfure de plomb (PbS) ainsi que le cuivre (Cu) déposées par bain chimique sur des substrats de silicium poreux obtenue par gravure chimique et électrochimique. En effet, nous allons voir de manière explicite l'influence des différents paramètres sur les propriétés physiques optiques et photoélectrochimique, ainsi qu'une brève comparaison avec les résultats précédemment effectués dans les études antérieures.

III.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La **Figure III.1** montre la morphologie, observée par MEB, de la surface de silicium poreux obtenue par voie électrochimique après dépôt d'une couche mince de PbS.

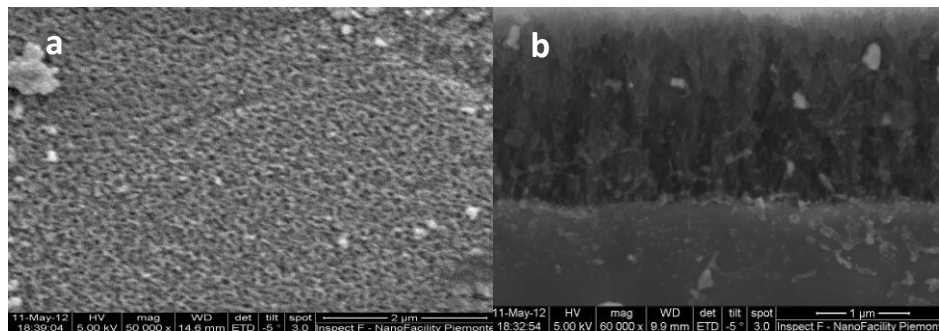


Figure III.1: Micrographies au MEB d'une hétérostructure composite PbS/PSi formée à base de silicium poreux obtenu par attaque électrochimique : **a)** Vue en surface, **b)** Vue en clivage

La microscopie MEB du silicium poreux formée montre une surface homogène avec une distribution uniforme de la couche mince de PbS (**Figure III.1(a)**). La taille moyenne des pores est de l'ordre de 50nm. L'épaisseur de la couche poreuse a été déterminée par observation de l'échantillon en clivage (**Figure III.1(b)**). Elle est estimée à $\sim 2 \mu\text{m}$. La vue latérale révèle également une structure des pores ramifiée et interconnectée.

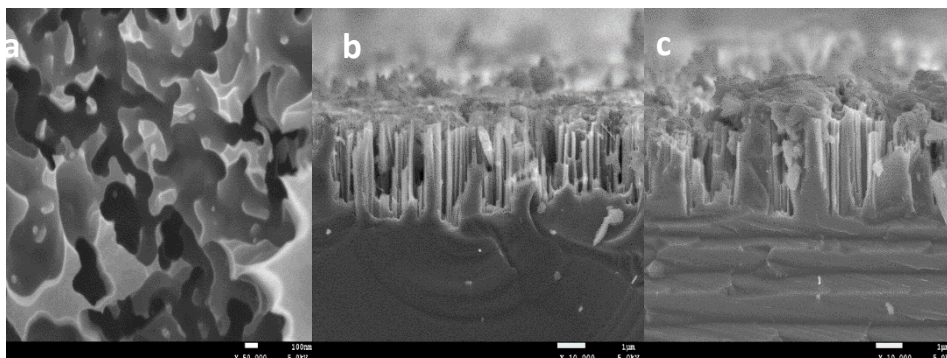


Figure III.2 : Micrographies au MEB du silicium poreux obtenu par attaque chimique : **(a)** Vue en surface avant dépôt de PbS, **(b)** Vue en clivage de l'hétérostructure PbS/PSi et **(c)** Vue en clivage de l'hétérostructure Cu-PbS/PSi

La **figure III.2** représente les microscopies MEB des différentes surfaces du silicium poreux formées par attaque chimique d'une durée de 30min révèlent la formation de gravures avec une texture poreuse plus ou moins homogène très similaires avec celles des nanofils de silicium au début de la formation. L'avantage avec cette structure est l'aspect compact des dépôts de PbS et Cu-PbS qui recouvrent étroitement les zones gravées, laissant supposer qu'un meilleur contact PbS/PSi sera assuré en comparant à nos dépôts de PbS précédemment effectués dans les études antérieures, notamment, PbS/SiNWs et PbS/SiPY obtenus dans le cadre des travaux précédents [1,2].

III.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La **figure III.3** présente le spectre IR du silicium poreux après anodisation électrochimique. Le silicium poreux est caractérisé par les vibrations d'élongation des liaisons **Si-H**, **SiH₂**, **SiH₃** à **2083**, **2107** et **2137 cm⁻¹** respectivement [3]. On note aussi la présence d'une bande correspondant au mode de vibration de déformation de la liaison **SiH₂** enregistrées vers **909 cm⁻¹** (mode de cisaillement) [4].

L'homogénéité de la couche poreuse est confirmée par la présence des oscillations périodiques [5].

Notons également l'absence d'oxyde à la surface du SiP formé, confirmé par l'absence d'une bande autour de **1000-1200 cm⁻¹**.

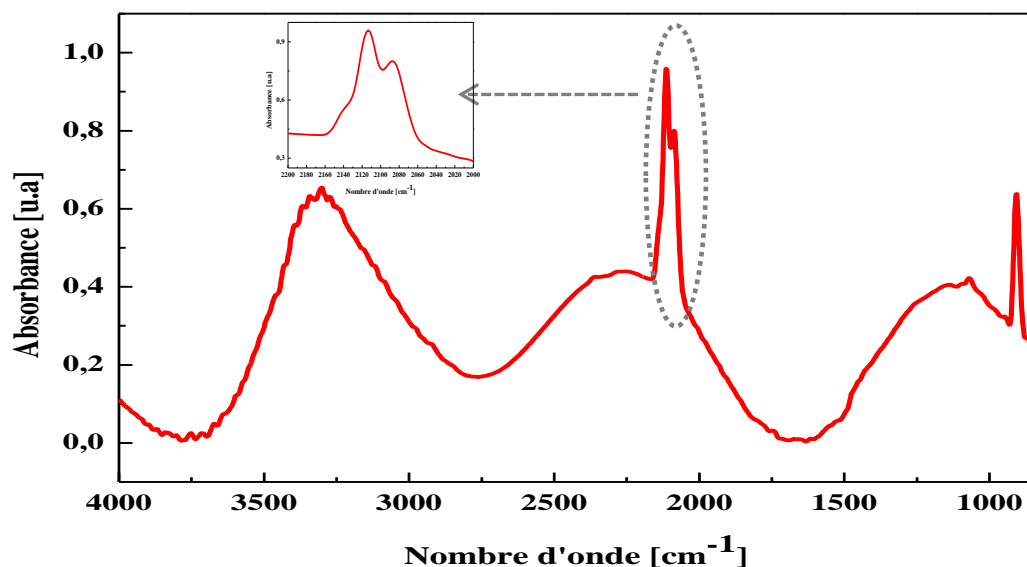


Figure III.3 : Spectre FTIR de la couche de silicium poreux

III.4. Propriétés optiques des hétérostructures composites élaborées

III.4.1. Mesure de la réflectance avant sensibilisation par les particules de cuivre (Cu)

La **figure III.4** regroupe les réflectances des différentes surfaces élaborées, à savoir, celles relatives au silicium poreux obtenu par anodisation chimique et les autres obtenus par attaque chimique à différent temps, et ce, avant et après déposition d'une couche mince de PbS dans les conditions décrites précédemment. Nous remarquons que la réflectivité des surfaces dépend de manière étroite de la nature du traitement effectué sur le substrat de silicium. Nous constatons que les surfaces de silicium attaquées chimiquement présentent les réflectances relativement faibles par rapport au silicium attaqué par voie électrochimique. Nous avons aussi noté que la plus grande baisse de réflectance a été obtenue dans le cas de substrat de silicium attaqué chimiquement après une durée d'attaque de 30min.

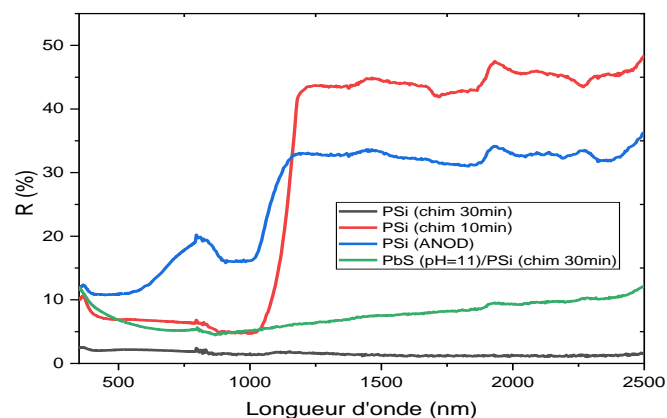


Figure III.4 : Réflectivité des différentes surfaces de silicium poreux avant et après ajout d'une couche mince de PbS

Nous avons aussi observé une conservation relative de la réflectivité après dépôt du film mince de PbS. En effet, les résultats ont montré que la réflectance de l'hétérostructure composite PbS/PSi (chim 30min) est pratiquement proche de celle obtenue par attaque chimique d'une durée de 10 min.

Il est à signaler que nous n'avons pas effectué la mesure de la réflectance des hétérostructures PbS/PSi (Anode) car nous n'avons pas pu réaliser des dépôts de couches minces de PbS sur les substrats de silicium poreux obtenus par voie électrochimique (anodisation) à cause de la non stabilité de la couche poreuse de silicium dans le milieu de croissance du PbS qui présentait une alcalinité forte qui provoquait l'arrachement de la couche poreuse de silicium.

En terme de compromis entre propriétés catalytiques sélective de l'hétérostructure réalisée et son absorbance des photons, l'ajout de la couche mince de PbS n'a pas provoqué une perte optique drastique vu que toute la zone IR a été conservée en comparant aux surfaces de silicium attaquées électrochimiquement et même chimiquement (celui de 10min), mais aussi, la zone du visible, elle, n'a été altérée que de quelques pourcent . De ce fait, l'efficacité quantique de l'hétérostructure obtenue est optiquement capable d'absorber de manière rentable la lumière du soleil et photogénérer des électrons pour l'application en vue.

Étant donné que la technique de transmission optique n'est pas applicable aux échantillons opaques tels que les substrats de silicium, nous avons due avoir recourt à la technique de réflectance. La mesure de la réflexion diffuse sur des surfaces rugueuses, telles que le silicium poreux permet d'avoir des informations sur l'énergie de bande interdite d'un semiconducteur. L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de Schuster-Kubelka-Munk [6] :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

Où R est la réflexion diffuse.

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [6], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^{1/n} = f(hv)$, avec $n=1/2$ et 2 pour les bandes directes et indirectes, respectivement, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle.

Expérimentalement nous avons déterminé le gap optique de la couche mince de PbS. Son ordre de grandeur est de **0.553 eV (Fig. III.5)**, valeur en totale adéquation à celle trouvée dans nos précédentes expérimentations (**0.56 eV**) [1,2].

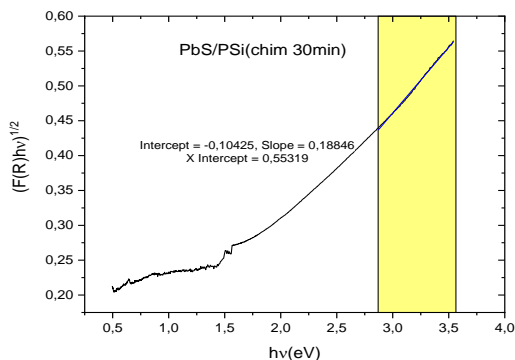


Figure III.5 : Détermination de l'énergie de gap du film mince de PbS

III.4.2. Mesure de la réflectance après sensibilisation par les particules de cuivre (Cu)

La **figure III.6** représente une comparaison des surfaces des hétérostructures composites PbS/PSi (Chim 30min) avec et sans dépôt des particules de Cu fraîchement obtenus. Nous pouvons voir que la présence d'une large bande dans la région **600-1200 nm** engendrée par le dépôt des particules de cuivre sur la surface de l'échantillon. La bande d'absorption peut être assignée au transfert de charge à l'interface provenant de la bande de valence (S2p) du PbS transmis aux ions Cu(II) connectés à la surface du PbS [7]. D'après la littérature, cette observation confirme l'existence d'états Cu(II) soit sous forme de « Clusters » ou de grains amorphe d'oxyde de cuivre CuO [8]. Nous avons, cependant, remarqué que la réflectivité des surfaces des échantillons Cu-PbS/PSi baisse notablement au-delà de **1200nm**, laissant supposer que le dépôt de cuivre passivait la surface du PbS ce qui a permis une meilleure absorption des rayonnements IR.

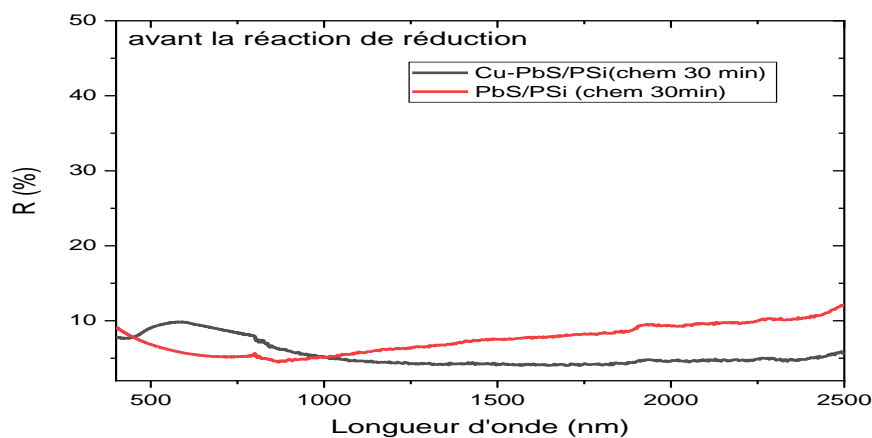


Figure III.6 : Réflectivité des surfaces des hétérostructures PbS/PSi (chim 30 min) avant et après dépôt des particules de cuivre fraîchement obtenues

La **figure III.7** montre les réflectivités des surfaces des hétérostructures PbS/PSi (chim 30min) et Cu-PbS/PSi (chim 30min) après les réactions de réduction. Nous constatons la présence d'une élévation de la réflectance dans la région de longueur d'ondes s'étalant de **600 à 1200 nm** dans le cas des surfaces Cu-PbS/PSi. Cette augmentation peut être attribuée à la transition d-d des espèces Cu(II) probablement issues d'un accroissement de grains amorphes d'oxyde de cuivre CuO [8]. Ceci peut être expliqué par l'effet écran que pourrait provoquer la formation de l'oxyde amorphe et qui diminuerait l'absorption des rayonnements IR de la surface CuO-PbS/PSi. Afin de consolider ces hypothèses, nous avons essayé de mettre en évidence la présence de la phase oxyde CuO par la détermination de l'énergie de gap du matériau susceptible d'être formé. Nous avons mesuré la réflectance diffuse de la surface de l'échantillon Cu-PbS/PSi (chim 30 min) après la réaction de réduction. Le tracé de la courbe $(F(R) \text{ } hv)^2$ en fonction hv est donné dans la courbe dans la **Figure III.8**. Le tracé fait ressortir l'existence de deux courbures. L'extrapolation de leurs tangentes donne deux valeurs l'une relative au matériau PbS avec $E= 0.56 \text{ eV}$ et l'autre $E=1.46 \text{ eV}$ assignée à l'oxyde CuO, valeur qui coïncide parfaitement à celle trouvée par d'autres auteurs [9].

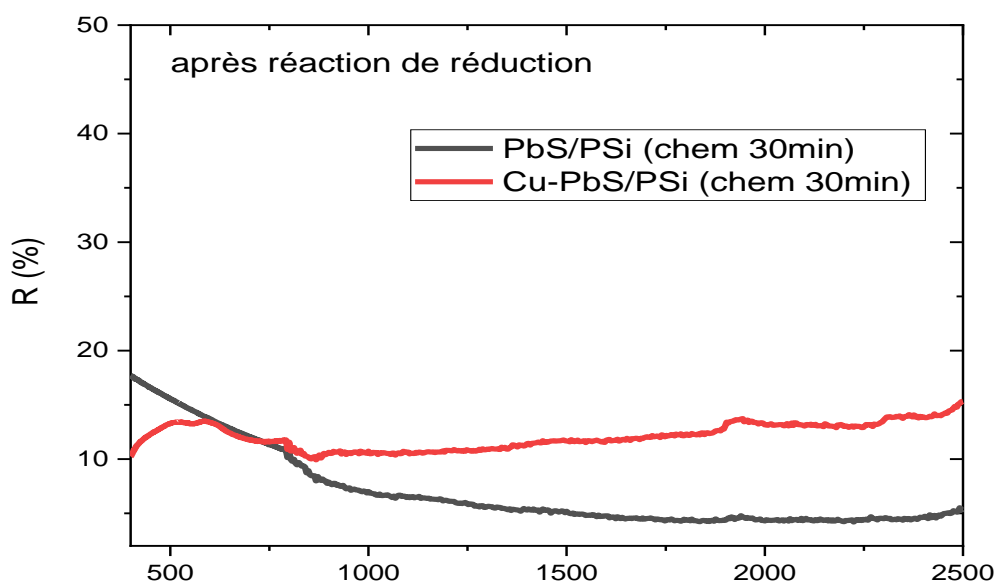


Figure III.7 : Réflectivité des surfaces des hétérostructures PbS/PSi (chim 30 min) avant et après dépôt des particules de cuivre après réaction de réduction.

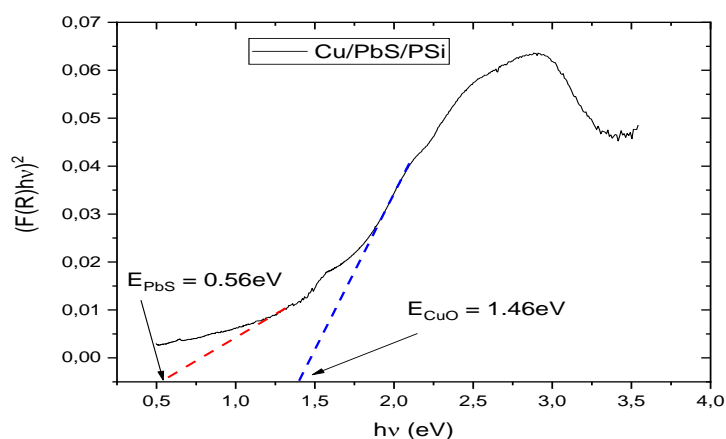


Figure III.8 : Détermination de l'énergie de gap du film mince de Cu-PbS/PSi (30min).

III.5. Caractérisation par spectroscopie de photons X (XPS)

Les mesures par XPS ont été réalisées au sein du CRTSE. Les spectres ont été acquis en mode de résolution constante en énergie par un spectromètre (Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA) ESCALAB Thermo Electron VG 220i XL.

La **figure III.9** montre la région Si2p du spectre XPS de la surface de silicium massif et du silicium poreux.

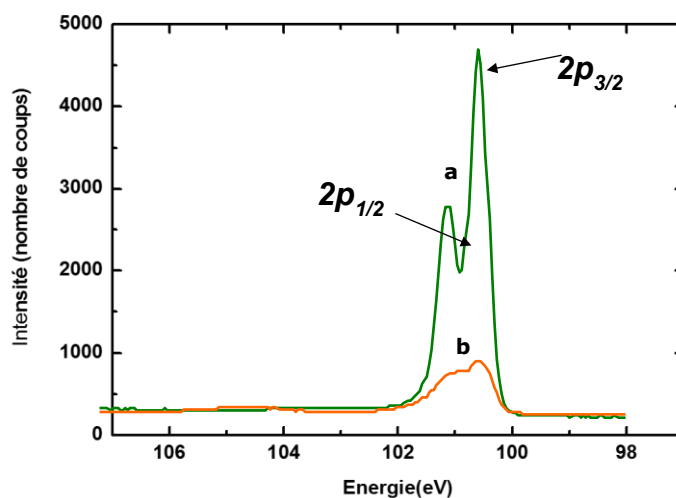


Figure III.9 : Spectre XPS dans la zone (97-107eV) : **a)** d'une surface de silicium massif, **b)** d'une surface de silicium poreux

Les deux pics centrés à 100.4 et 99.7 eV correspondent au signal du silicium massif dédoublé par le couplage spin-orbite $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, respectivement [4-5]. Après formation des pores, l'intensité du signal de silicium diminue d'une façon très significative suggérant une porosité élevée. L'absence de contribution à haute énergie (102-104 eV) montre qu'il n'y a eu aucune oxydation de surface lors de la formation du silicium poreux, ce qui est en accord avec les résultats infrarouges.

La méthode XPS a été étudiée pour confirmer la formation de CuO sur l'électrode pendant le processus de conversion du CO₂.

Cu, Pb, C et O ont été observés dans le spectre d'enquête de la **figure III.10 (a)**, comme prévu. En outre, la **figure III.10(b)** montre les spectres à haute résolution de Cu 2p, qui présente deux pics proéminents avec des énergies de liaison de 933,8 et 953,8 eV, qui sont respectivement attribués à Cu 2p_{3/2} et Cu 2p_{1/2}, compatibles avec le caractère commun de Cu(II) de CuO [10]. L'intervalle entre ces pics majeurs de Cu 2p est de 20,0 eV, ce qui fournit plus de preuves de la formation de CuO [2]. Deux pics satellites situés à 941,0 et 962,5 eV, en plus du Cu LMM illustré à la **figure III.10(c)**, démontrent la formation efficace de CuO sur l'électrode [11,12]. Le pic à 529,8 eV dans le spectre O 1s (**figure III.10(d)**) peut être attribué aux atomes O dans les liaisons CuO, tandis que le pic à 530,7 eV peut être identifié les atomes d'oxygène des groupes -OH- sur la surface CuO [12–14]. Ces groupes -OH- sont dus à des défauts et à des lacunes d'oxygène présents à la surface de l'électrode [14]. En outre, les deux autres pics à 531,5 eV et 532,8 eV se sont avérés être C=O et C-O [11].

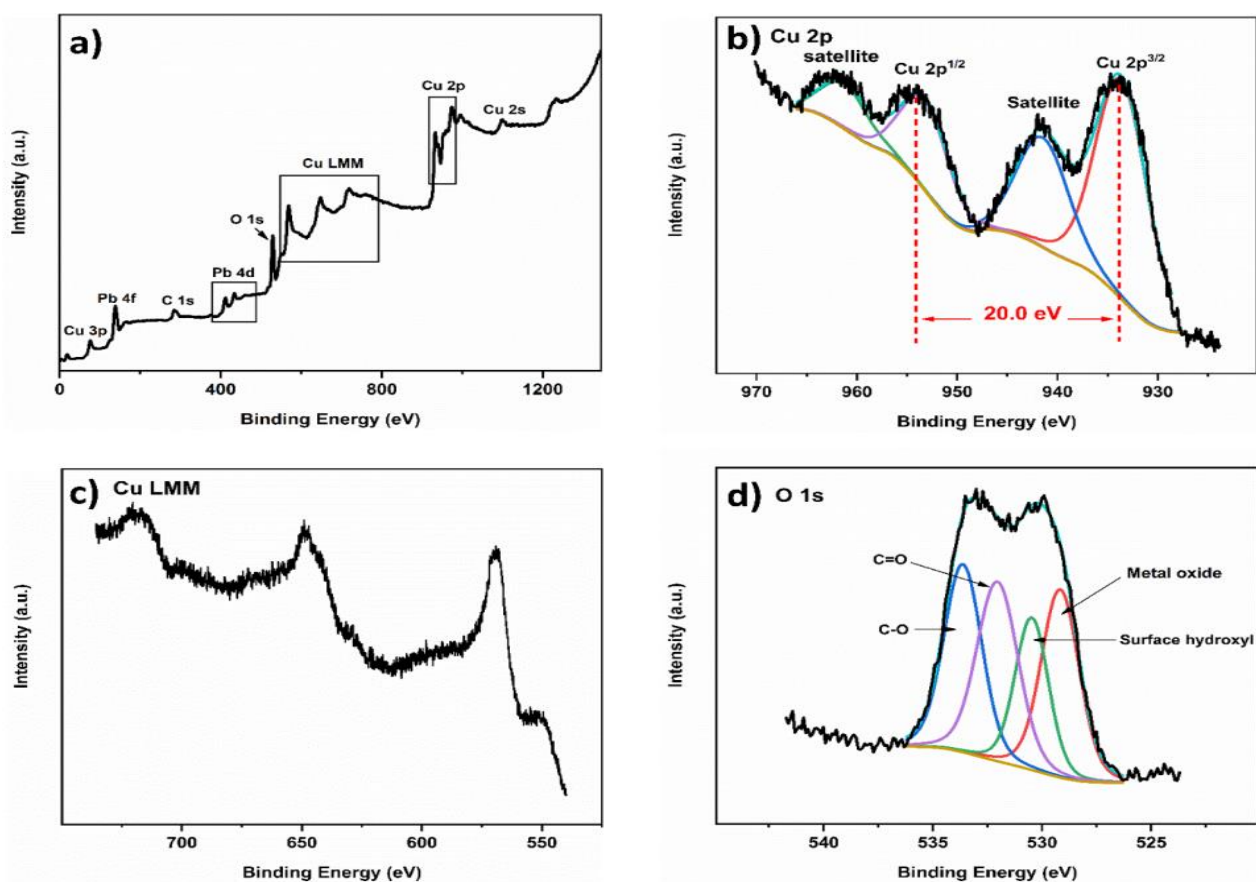


Figure III.10: (a) Le spectre XPS de l'électrode de relevé après processus de réduction de CO₂, (b) Cu 2p spectre XPS haute résolution, (c) Cu LMM spectre XPS haute résolution et (d) O 1s spectre XPS haute résolution.

III.6. Construction du diagramme des bandes d'énergies de la structure Si/PbS

La connaissance des positions des énergies des bandes de conduction (EBC) et de valence (EBV) des deux matériaux nous permet de construire le diagramme énergétique de l'hétérostructure, censé être utilisée comme photocathode pour réduire photoélectrochimiquement le gaz CO₂. L'emplacement des EBC et EBV nous permettrait de prédire si une réduction du CO₂ aura lieu ou pas et surtout nous donnera une idée sur le(s) produit(s) de réduction préférentiel(s) supposés être obtenus. La connaissance des énergies de gap du Si et du PbS nous a permis de remonter au diagramme énergétique en se basant sur des données expérimentales déjà obtenues par l'équipe de recherche du CRTSE [1,2], en utilisant les deux relations suivantes :

$$EBC = -4.75 + e V_{bp} + E_a$$

$$EBV = EBC - E_g$$

Où V_{bp} est le potentiel de la bande plate, E_a est l'énergie d'activation et E_g est l'énergie de gap.

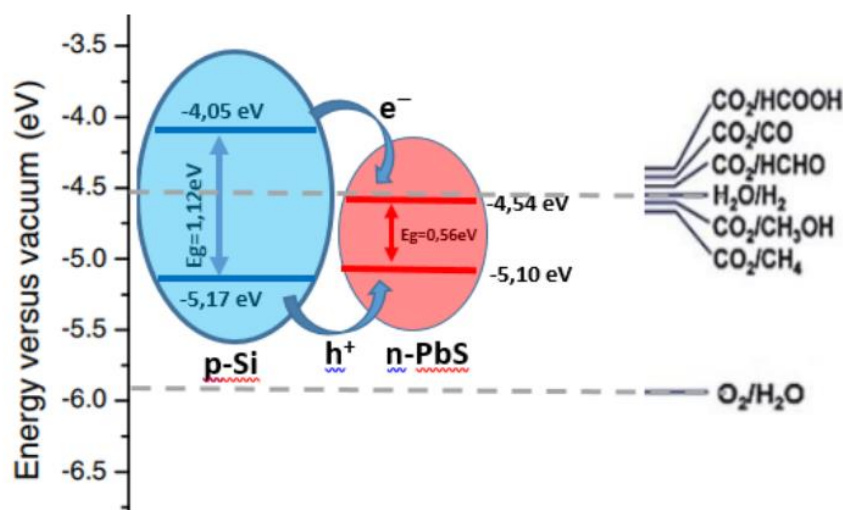


Figure III.11 : Construction du diagramme des positions des bandes énergétique d'une hétérostructure Si/PbS

La figure III.11 montre le diagramme des positions des bandes énergétiques de l'hétérostructure Si/PbS, nous remarquons que les énergies des bandes sont bien situées pour une réduction du CO₂ soit pour produire du méthanol ou bien du gaz CH₄, les deux produits sont d'une valeur énergétique importante. Ceci dit, l'hétérostructure ne pourrait pas être employée pour réduire les molécules d'eau en Hydrogène, la bande se situe à une proximité supérieure par rapport au potentiel redox H₂O/H₂.

III.7. Tests de la réduction photoélectrochimique du CO₂

Nous avons entrepris dans cette partie l'application des différentes hétérostructures composites élaborées, à savoir, PbS/PSi comme photocathodes pour la réduction photoélectrochimique du CO₂. Nous avons étudié leur comportement électrochimique par voltammétrie cyclique du courant en fonction du potentiel appliqué (I-V) en absence et en présence du gaz CO₂. La stabilité des hétérostructures a été investie en effectuant la caractérisation courant en fonction du temps (I-t) à un potentiel fixe pour une durée de 3600s. Les tests ont été réalisés en utilisant les hétérostructures composites PbS/PSi avant et après sensibilisation par les particules de cuivre, pour les deux types de silicium poreux, à savoir, obtenu chimiquement ou électrochimiquement. Aussi, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'un holes scavenger dans l'électrolyte sur le pouvoir catalytique des hétérostructures afin d'essayer de réunir le maximum de conditions permettant une réduction efficace du CO₂. Nous avons réuni dans les figures ci-après, l'ensemble des résultats obtenus avec leurs interprétations afin de dégager les meilleures électrodes capables de réduire efficacement le gaz CO₂ en produit à valeur ajoutée. Pour toutes les expériences réalisées, le balayage potentiométrique a été effectué entre -1.5Vet +0.5V (vs SCE) avec une vitesse de 10mV/s, en absence et en présence du CO₂.

Nous rappelant que les conditions de déposition de la couche mince de PbS ont été reconsidérées, vu l'instabilité de la couche poreuse de silicium élaborée par cette voie, dans le milieu de croissance du PbS, hautement basique (pH=11). Nous avons donc effectué deux séries de tests, la première série de dépôts de PbS a été réalisée à un pH inférieur, à savoir, pH=8, afin de pouvoir réaliser les hétérostructures composites à base de silicium poreux électrochimiquement et chimiquement d'une durée de 10min. la seconde série de tests a été effectuée sur des substrats de silicium gravé chimiquement après une durée de 30min sur lesquels des dépôts de PbS ont été réalisés à pH=11, pour pouvoir les comparer à nos résultats obtenus dans nos investigations antérieurs.

1ere série de tests**III.7.1. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (anode)**

La **figure III.12** montre l'analyse CV du test de réduction photoélectrochimique du CO₂ en utilisant l'hétérostructure PbS/PSi (anode), élaborée par dépôt de PbS sur du silicium poreux obtenue par gravure électrochimique.

D'après cette **figure**, une bonne séparation des deux cycles est observée prédit et met en évidence le pouvoir catalytique de la photocathode testée pour la réduction du CO₂. Le décalage vers les potentiels positifs et l'augmentation du courant sont deux signes révélateurs d'une assez bonne activité catalytique d'une photocathode. D'après la position de la bande de conduction du PbS, et les potentiels redox des transformations possibles du CO₂, les produits susceptibles d'être produits, sont le formaldéhyde (HCHO), le méthanol (CH₃OH) et le gaz méthane (CH₄).

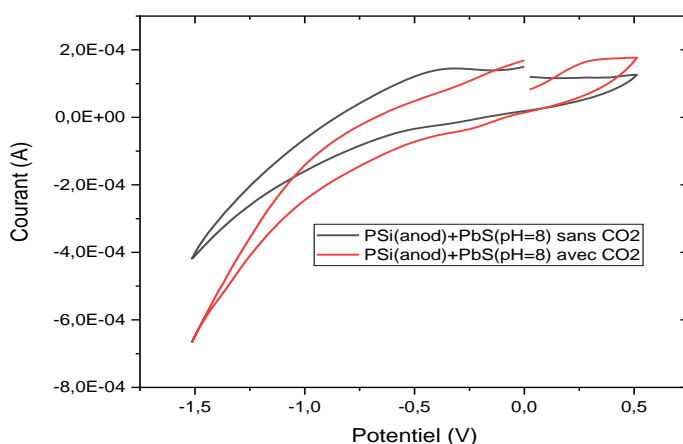


Figure III.12 : Courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (ph=8) /PSi (anode) dans un électrolyte de 0.1M K₂CO₃, vitesse de balayage= 10mV/s

Nous avons regroupé dans le **tableau III.1** les principaux potentiels redox des transformations du CO₂. D'après ce résultat, bien que le pouvoir catalytique a été révélé, mais il reste à vérifier sa stabilité.

Tableau III.1 : Principales réactions de réduction électrochimiques du gaz CO₂ et leurs potentiels redox [15]

Reaction	E°' (V) vs. SCE
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	-0.85
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.77
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.44
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.72
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.62
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.48

III.7.2. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (chim 10 min)

La **figure III.13** montre l'analyse CV du test de réduction photoélectrochimique du CO_2 en utilisant l'hétérostructure PbS/PSi (chim 10 min), à pH= 8

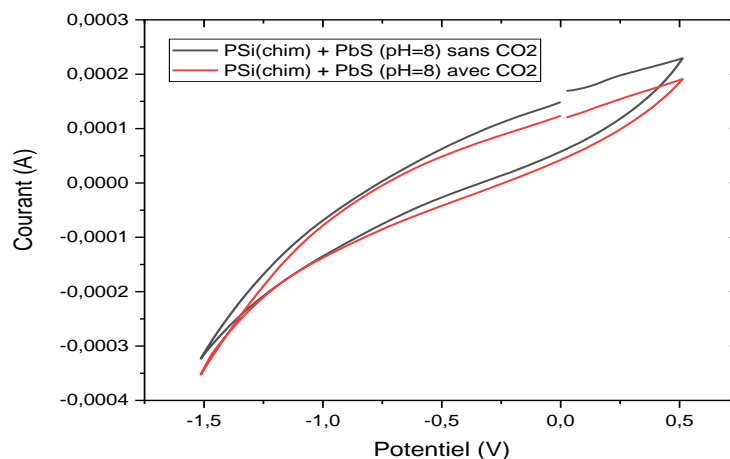


Figure III.13 : Courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (pH=8)/PSi (chim 10 min) dans un électrolyte de 0.1M K_2CO_3 , vitesse de balayage= 10mV/s

Nous observons à très léger décalage entre les cycles voltammétriques. Nous pensons qu'il y a une activité catalytique envers la réduction du CO_2 mais très peu significative par rapport à celle observée précédemment avec une photocathode à base de silicium gravé électrochimiquement.

D'après ce résultat, la gravure chimique du silicium pour une durée de 10 min semble ne pas être intéressante pour la réduction photoélectrochimique du CO_2 .

III.7.3. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de Cu-PbS/PSi (chim 10 min)

La **figure III.14** montre l'analyse CV du test de réduction photoélectrochimique du CO_2 en utilisant l'hétérostructure Cu-PbS/PSi (chim 10 min), à pH= 8. Nous pouvons constater, d'après cette figure, une amélioration du pouvoir catalytique de la photocathode à base de l'hétérostructure PbS (pH=8)/PSi (chim 10min) après l'avoir sensibilisée avec des particules de cuivre mais assez bonne pour la réduction catalytique du CO_2 . Cette observation peut être expliquée par le fait que l'ajout des particules de cuivre a impacté positivement la séparation des charges et à améliorer la durée de vie des paires (e^- , h^+), en empêchant leur recombinaison, et ce en piégeant les électrons (e^-) et leur utilisation dans la réaction de réduction du CO_2 à

leur surface. Ce résultat semble prometteur pourvu que la photocathode présenterait une certaine stabilité pendant le processus de réduction.

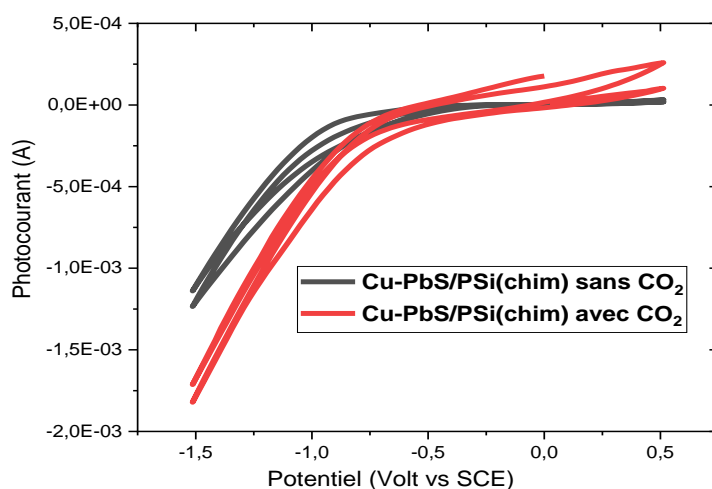


Figure III.14 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de Cu-PbS (pH=8)/PSi (chim 10 min) dans un électrolyte de 0.1M K₂CO₃, vitesse de balayage= 10mV/s

Nous n'avons pas remarqué, cependant, de pics d'oxydation, due probablement au fait que les particules de cuivre ne sont pas oxydées au cours du premier cycle mais qu'ils le seront lorsque plusieurs cycles seront effectués.

III.7.4. Stabilité des photocathodes PbS/PSi (chim 10min), Cu-PbS/PSi (10min) et PbS/PSi (anode)

La **figure III.15** montre les tracés du photocourant en fonction du temps pour les trois photocathodes testées jusqu'ici. Rappelant que la chronoampérométrie est une technique qui permet non seulement de voir la stabilité des électrodes mais c'est un outil très utile pour la détermination de l'efficacité faradique d'une électrode envers un produit X. la chronoampérométrie des trois électrodes ont été comparées à l'une des électrodes précédemment étudiée, à savoir, celle élaborée à base de nanofils de silicium dans le cadre des travaux antérieurs [1,2], afin de constater l'amélioration des propriétés électrique ou pas de nos actuelles électrodes. Rappelons aussi que le but essentiel de toute l'étude est de rechercher les conditions pour l'élaboration d'hétérostructures à base de PbS/Si qui présenteraient les meilleures performances envers la réduction photoélectrochimique du CO₂ en produit à valeur ajoutée. Nous pouvons voir clairement, d'après la figure, que l'évolution

de la stabilité à une relation directe avec la nature du substrat du silicium utilisé et la sensibilisation par les particules de cuivre. La première constatation concerne l'augmentation progressive du courant qui atteint une valeur presque 0.8 mA lorsque l'hétérostructure PbS/PSi (chim 10min) est sensibilisée par les particules de cuivre. Une régression progressive du courant est observée et se stabilise après 900s du début du processus et affiche un courant de 0.4 mA pour le restant de la réaction de réduction. Cette valeur reste tout de même nettement supérieure à celle obtenue avec l'hétérostructure non sensibilisée.

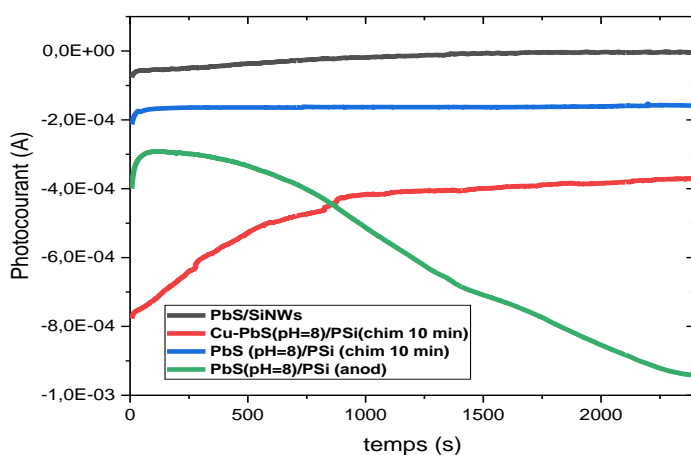


Figure III-15 : Chronoampérométrie des photocathodes PbS/PSi (chim 10min), Cu-PbS/PSi (10min) et PbS/PSi (anode) à un potentiel fixe= -1.2V durant t=3600s

Une autre constatation concerne la non stabilité de la photocathode élaborée à base du silicium gravé électrochimiquement, et ce, durant la durée du processus de réduction du CO₂. Bien que l'électrode présente un courant supérieur à celui observé dans le cas de l'électrode à base du silicium gravé chimiquement mais il présente une instabilité qui fragilise son utilisation en tant que photocathode pour ce type d'application. La dernière constatation concerne l'amélioration des propriétés électriques des photocathodes à base de silicium poreux (gravé chimiquement) par rapport à celle conçue à partir de substrat de nanofils de silicium (SiNWs). On peut voir que le courant généré dans le cas d'une électrode à base de silicium poreux (chim 10 min) est pratiquement le double de celui atteint par une électrode à base de nanofils de silicium. Ceci nous laisse avancer que le contact à l'interface du catalyseur (PbS) et le substrat de Silicium poreux a été amélioré de manière à permettre un échange électronique avec moins de perte, probablement existante dans le cas de l'interface PbS/SiNWs.

2eme série de tests**III.7.5. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de PbS/PSi (chim 30 min)**

La **figure III.16** montre l'analyse CV du test de réduction photoélectrochimique du CO₂ en utilisant l'hétérostructure PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min).

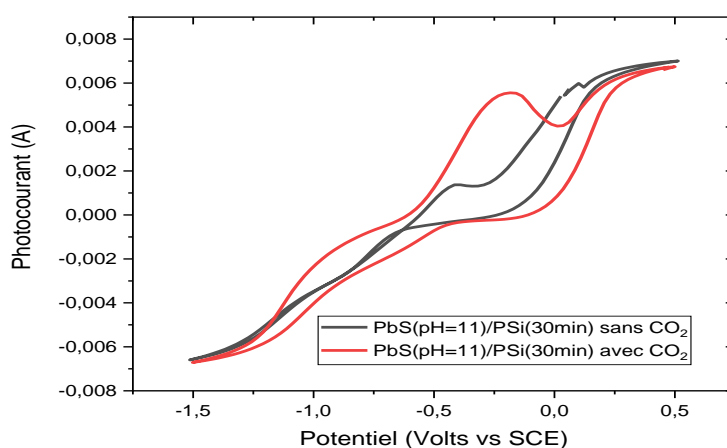


Figure III.16 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K₂CO₃, vitesse de balayage= 10mV/s

L'observation attentive de la courbe CV fait ressortir deux remarques importantes, la première en relation avec le décalage de photocourant cathodique après saturation de l'électrolyte par le gaz CO₂ avec apparition de deux pics de réduction l'un situé à -0.65V vs SCE et l'autre vers -1.2V vs SCE. La seconde remarque concerne les valeurs du photocourant atteint qui approche 6 mA, un courant très intéressant pour notre application en terme de viabilité industrielle. D'après ce résultat, nous estimons que l'électrode est dotée d'un pouvoir catalytique prononcée et qu'une sélectivité particulière au méthanol qui sera produit de la conversion du CO₂. Nous observons, cependant, l'existence d'un pique d'oxydation, non observé dans le cas des électrodes conçues avec du PbS déposé à pH=8, ce pique a été déjà observé avec des électrodes fabriquées dans le cadre de nos études antérieures et qui se réfère à un échange à l'interface PbS/électrolyte et la formation de la phase PbCO₃.

III.7.6. Voltammétrie cyclique (CV) de l'électrode à base de Cu-PbS/PSi (chim 30 min)

La **figure III.17** montre l'analyse CV du test de réduction photoélectrochimique du CO₂ en utilisant l'hétérostructure Cu-PbS/PSi (chim 30 min), à pH= 11.

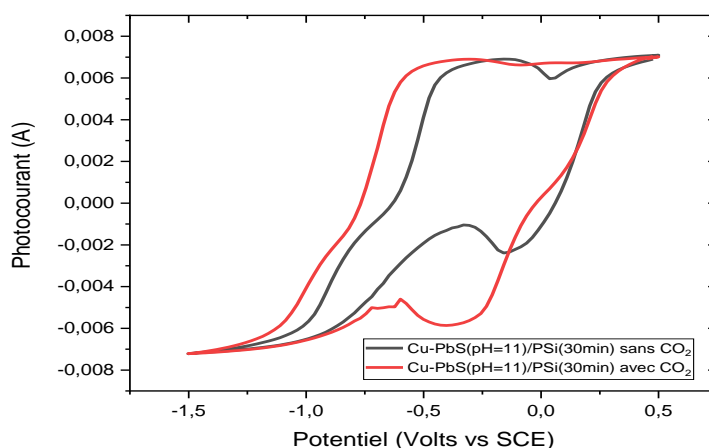


Figure III.17 : courbe de voltammétrie cyclique réalisée avec une photocathode à base de Cu-PbS (pH=11)/PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K_2CO_3 , vitesse de balayage= 10mV/s

De la courbe CV nous avons noté, d'après l'analyse des deux cycles en absence et en présence du CO_2 , l'apparition de pics d'oxydation et de réduction révélateur d'un échange électronique notable à l'interface Cu-PbS/électrolyte. Nous pouvons voir, qu'en absence de CO_2 , la présence d'un pique d'oxydation et un autre de réduction très probablement lié à l'oxydation et la réduction des particules de Cuivre. D'après la littérature, le pique cathodique situé à $-0.24V$ vs SCE est due à la réduction des ions $Cu(II)$ en $Cu(I)$ et $Cu(I)$ en $Cu(0)$ [16]. L'apparition d'un pique de réduction intense du côté des photocourants cathodiques en présence du CO_2 révèle une activité catalytique très prononcée de l'électrode après sensibilisation avec des particules de cuivre. Le potentiel redox est situé à $-0.48V$, relatif à la conversion CO_2/CH_4 (voir le **tableau III-1**). Une amélioration du photocourant après sensibilisation avec les particules de cuivre est aussi un très bon signe qui prédit des propriétés catalytiques très intéressantes pour notre application. Le photocourant atteint la valeur de 7 mA. Ceci est particulièrement mis en évidence dans la **figure III-18** qui compare le comportement électrochimique des deux électrodes PbS/PSi (chim 30min) avant et après ajouts des particules de cuivre. Les deux cycles sont bien séparés avec apparition d'un pique de réduction dans le cas de l'électrode Cu-PbS/PSi (chim 30min) en présence de CO_2 . Cette dernière semble donner des signes très prometteurs pour la réduction photoélectrochimique du CO_2 en CH_4 .

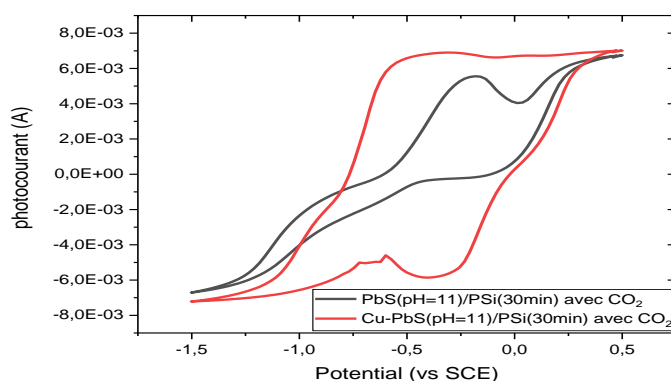


Figure III-18 : comparaison des courbes de voltammétrie cyclique des photocathodes à base de PbS (pH=11) /PSi (chim 30 min) et Cu-PbS (pH=11) /PSi (chim 30 min) dans un électrolyte de 0.1M K_2CO_3 , vitesse de balayage= 10mV/s

Toutes les caractérisations I–V des photocathodes à base d’hétérostructures ont été reportées. Les électrodes ont montré un courant cathodique croissant à potentiel négatif. Cependant, nous avons négligé exprès de parler de la photoréduction de l’eau directement à la surface de l’électrode à base de PSi car elle est lente et inefficace, en raison du surpotentiel élevé (perte cinétique élevée) [17], qui nécessite un fort potentiel externe pour la réaction de réduction d’eau. Ceci suggère que les espèces de Cu(II) sont réduites en Cu(0) dans les NPs de Cu sous le potentiel et améliore l’activité de $RECO_2$.

III.7.7. Stabilité des photocathodes PbS/PSi (chim 30min), Cu-PbS/PSi (30min)

La **figure III-19** montre les tracés du photocourant en fonction du temps pour les deux photocathodes testées pour cette série. La chronoampérométrie a été réalisée à un potentiel fixe de -1.2V pour une durée de 3600s.

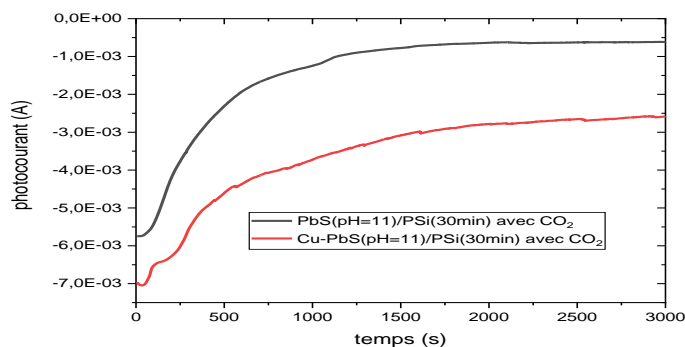


Figure III-19 : Chronoampérométrie des photocathodes PbS (pH=11)/PSi (chim 30min), Cu-PbS (pH=11)/PSi (30min) et PbS/PSi (anode) à un potentiel fixe = -1.2V durant t=3600s

Nous remarquons que les courants de départ atteignent des valeurs très remarquables et intéressantes. Mais malheureusement le photocourant généré fini par diminuer jusqu'à se stabiliser après une durée de 1000s. Des études précédentes ont expliqué ce comportement par la dissolution de la matière, que ce soit le catalyseur ou les particules de cuivre dans la solution, et aussi mis en évidence par les courbes de voltammétrie cyclique et les caractérisations UV visible et XPS [18]. Ceci dit, le pouvoir catalytique est remarquablement maintenu jusqu'à la fin du processus de réduction en conservant des quantités de courant considérablement supérieures aux courants atteint avec les électrodes de la 1 ère série. L'habilité que présente les électrodes conçues à partir du silicium poreux obtenu par gravure chimique durant 30min en utilisant des couches minces de PbS déposées à pH=11 et sensibilisées par des particules de cuivre à réduire électrochimiquement le CO₂ avec leur bonne stabilité et efficacité photonique. Une autre évidence qui découle de ces résultats est le rôle que jouent les particules de cuivre contre la photocorrosion du PbS qui explique l'amélioration des performances catalytiques des électrodes PbS/PSi (chim 30min) après être recouvertes de particules de cuivre.

III.7.8. Influence de l'ajout d'un Holes scavenger (HS) sur la stabilité des photocathodes PbS/PSi et Cu-PbS/PSi

La stabilité des photocathodes élaborées a été testée en présence de piègeurs de trous, ou Holes scavenger (HS). Deux types ont été étudiées, un organique, le Triéthyl amine (TEA), et le second inorganique, le sulfite de sodium Na₂SO₃. Les résultats sont donnés dans les **figures III-20** et **III-21**, correspondant au TEA et Na₂SO₃, respectivement.

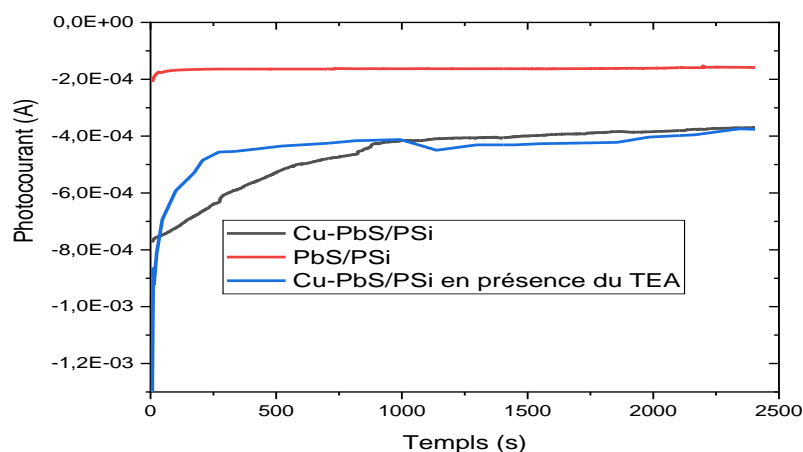


Figure III-20 : Stabilité des photoélectrodes PbS/PSi à E= -1.2V en présence du TEA

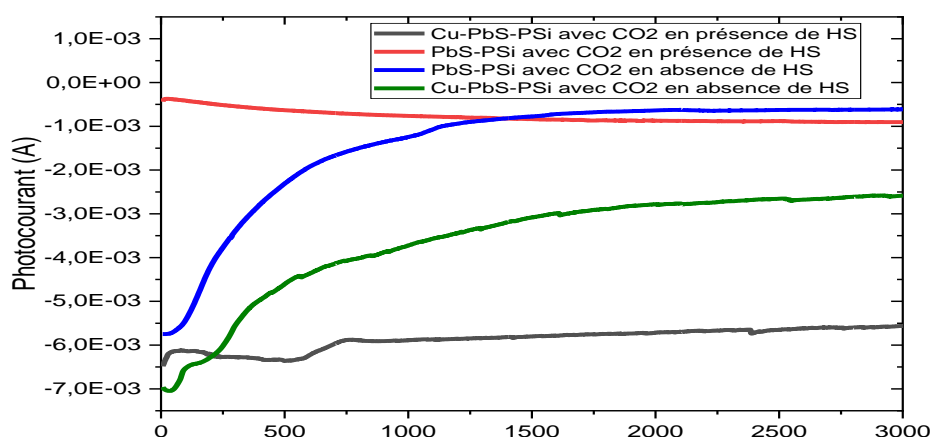


Figure III-21 : Stabilité des photoélectrodes PbS/PSi à $E = -1.2V$ en présence du Na_2SO_3

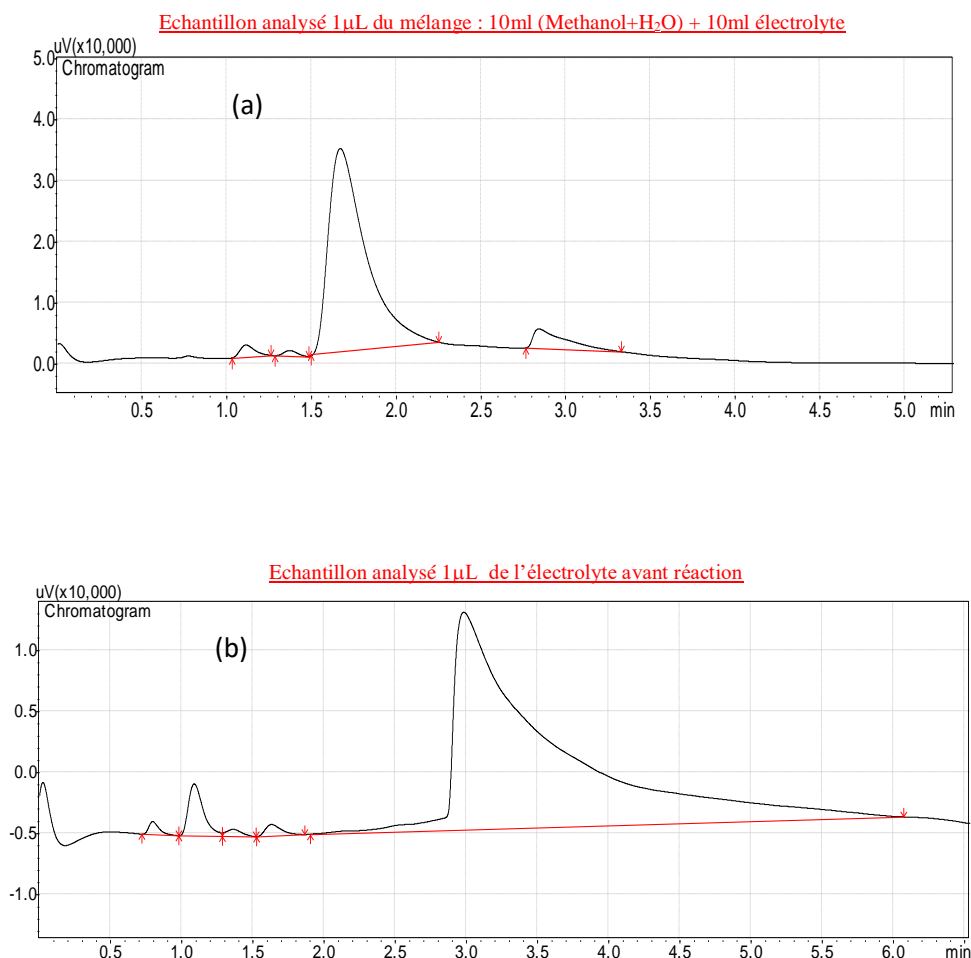
Nous remarquons que l'ajout du HS, que ce soit de nature organique ou inorganique impact fortement l'électroactivité et la stabilité des photoélectrodes testées. Nous observons que, en présence du TEA, la stabilité est nettement améliorée mais l'électroactivité chute drastiquement durant les premières centaines de secondes du début du processus de réduction (**Fig. III-20**). La valeur du photocourant atteint 1.2 mA pour la photocathode à base de Cu-PbS/PSi de la **série 1**, alors qu'elle était égale à 0.8 mA en absence du TEA au début du processus de réduction. Ceci dit, près de 90% de la stabilité est conservée durant le processus de réduction du CO_2 . Un problème majeur lié au TEA concerne sa toxicité, son odeur nauséabonde et les sous-produits qu'il peut donner lieu dans le milieu réactionnel qui pourraient être très néfastes. Pour ces raisons, nous avons vite abandonné son utilisation et procédé à son remplacement par le Na_2SO_3 . Les résultats obtenus sont donnés dans la **Fig. III-21**. L'ajout du Na_2SO_3 dans le milieu électrolytique a permis de conserver les valeurs des photocourants générés dans le cas des photocathodes à base de PbS/PSi et Cu-PbS/PSi de la **série 2**, ce qui veut dire que les photocathodes conservent leur électroactivités du début jusqu'à la fin du processus de réduction. La même observation est émise en ce qui concerne leur stabilité puisque là aussi les photocathodes démontrent des courants stables du début jusqu'à la fin de la réaction. Ceci dit, les électrodes sensibilisées par les particules de cuivre démontrent des performances nettement supérieures à leurs homologues non sensibilisées que ce soit en présence ou en absence du holes scavenger (**Fig. III-21**). Nous pouvons noter que l'utilisation de photocathodes à base de Cu-PbS/PSi (chim 30min) en présence du Na_2SO_3 pourrait être prometteuse pour la photoélectroréduction du CO_2 en produit à valeur ajoutée. Nous constatons que l'utilisation du silicium poreux associé au PbS comme catalyseur et les

particules de cuivre comme Co-catalyseur, pourrait être très bénéfique pour la photoélectroréduction du gaz CO_2 , en présence du Na_2SO_3 , pour la production du CH_4 .

III.8. Caractérisation par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

III.8.1. Cas des photocathodes à base de PbS/PSi non sensibilisées par le Cu

Les produits issus de la réduction photoélectrochimique de réduction du CO_2 ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG), disponible au niveau du laboratoire LCAGC situé au département de chimie de l'UMMTO. Nous n'avons pas effectué l'analyse in situ durant le processus de réduction, vu que ce dernier devait être relié directement à une station potentiostat non disponible au niveau du laboratoire. Nous avons donc, procédé à la récupération de la phase liquide après chaque manipulation sans la phase gazeuse (qui se perd dès l'ouverture de la cellule électrochimique) et donc n'a pas été proprement analysée. Nous avons rapporté dans la **figure III-22** les résultats obtenus dans le cas du test effectué avec une photocathode à base de PbS (ph=11)/PSi (chim 30min) puisqu'elles ont démontré des performances assez intéressantes.



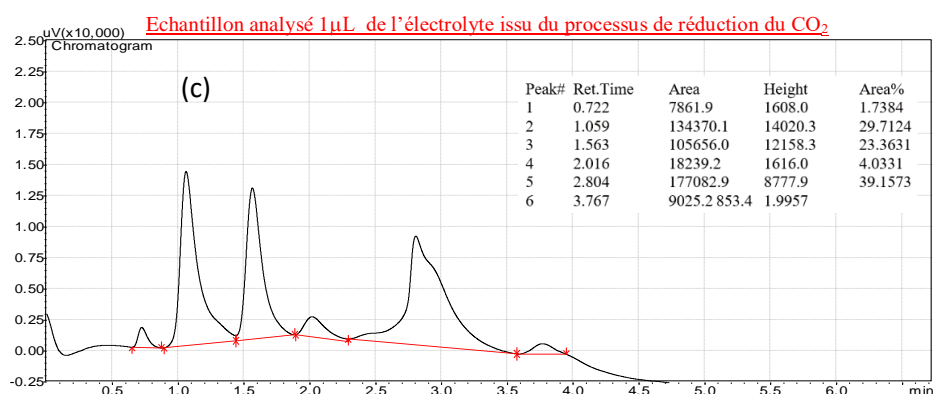


Figure III-22 : Analyse par CPG d'une injection de 1 microlitre de : (a) méthanol dans un électrolyte (pris comme notre Standard), (b) l'électrolyte avant la réaction de réduction et (c) l'électrolyte issue de la photoélectroréduction du CO₂ utilisant une photocathode à base de PbS (pH=11)/PSi (chim 30min)

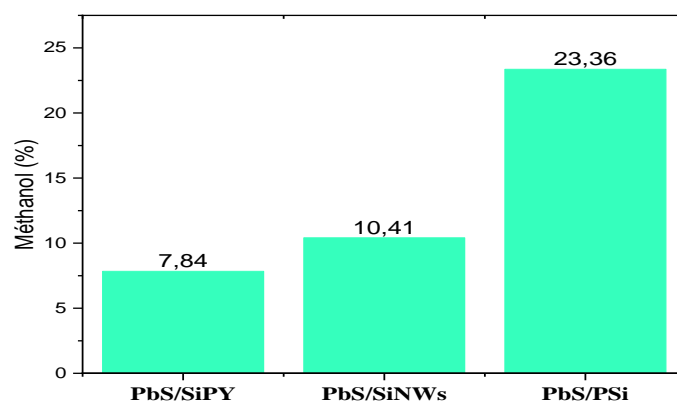


Figure III-23 : Comparaison des résultats obtenus dans le cadre de cette étude par rapport aux résultats antérieurs (repris avec permission de l'auteur)

Dans la **figure III-23**, nous avons comparé les résultats obtenus dans le cadre du présent travail avec ceux trouvés précédemment relatifs aux électrodes PbS/SiPY et PbS/SiNWs [1,2]. Nous avons constaté une amélioration assez notable puisque le taux du méthanol a été haussé de près de 13% de plus par rapport à celui engendré par une photocathode à base de PbS/SiNWs. La structure poreuse du silicium semble impacter positivement les performances catalytiques de l'électrode correspondante, ce résultat rejoint les constatations des résultats électrochimiques. L'interface entre le catalyseur et son support joue certainement un rôle clé dans la confection d'une électrode performante. Bien que les propriétés optiques du silicium poreux et du silicium en nanofils présentent des similitudes en terme de pertes optiques, la qualité de l'adhésion du catalyseur (PbS) sur les deux substrats semble être responsable des performances catalytiques des électrodes correspondantes, en effet, elle est plus effective dans

le cas de l'hétérostructure PbS/PSi par rapport à l'hétérostructure PbS/SiNWs. L'échange électronique à l'interface est donc amélioré et entraîne une électroactivité plus performante dans le cas de la photocathode à base de PbS/PSi, ce qui a mené à une hausse de production du méthanol.

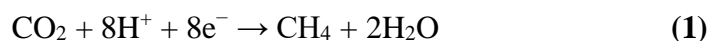
III.8.2. Cas des photocathodes à base de PbS/PSi sensibilisées par le Cu

L'analyse de la phase liquide issue de la photoélectroréduction du CO₂ en utilisant les photocathodes à base de Cu-PbS/PSi, toujours de la **série 2**, n'a pas détecté de produit. Il est important de signaler que durant les tests de réduction du CO₂ en utilisant les électrodes sensibilisées par le cuivre, un dégagement de bulles très intense a été observé sur les surfaces des électrodes, non observé en absence du gaz CO₂. Nous pensons que le produit majeur obtenu de la réaction de réduction est le gaz CH₄. La non observation de dégagement gazeux en absence du CO₂ confirme que les photocathodes testées ne présentent pas de préférences pour la production d'Hydrogène. Une autre contrainte est donc éliminée pour une application effective des électrodes exclusivement pour la réduction du CO₂.

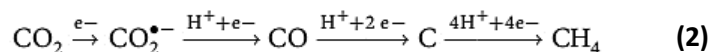
Une autre observation concerne le flux des bulles de gaz généré qui augmentait et diminuait avec l'intensité de la lumière incidente. En effet, la quantité de bulles de gaz produites variait en fonction du temps externe qu'il faisait lors de la manipulation. Cette observation ne fait que confirmer la grande sensibilité des photoélectrodes à la lumière.

Récemment, des études ont démontré que les particules de cuivre Cu/CuO isolées font augmenter la sélectivité pour produire le gaz CH₄ et supprimer la formation des combinaisons C-C [19]. Aussi, l'augmentation de la densité de surface du substrat a montré la suppression efficace de l'agglomération des particules de cuivre [20].

La formation du CH₄ s'obtient par l'addition de 8 électrons et 8 protons au CO₂ (**Equation (1)** :



Dans la première étape du procédé photocatalytique, le CO₂ adsorbé sur la surface du catalyseur CuO a réagi avec des électrons pour produire des radicaux de dioxyde de carbone (CO₂•), qui a ensuite réagi avec H⁺ pour former le CO et C de surface, en fin de compte production de CH₄.



Dans ce processus, la formation du CH₄ provient par la formation de l'intermédiaire •CHO par protonation du •CO [21]. La formation du •CHO est concurrencée par la formation des liaisons C-C de deux •CO qui peut diminuer la sélectivité envers la

formation exclusive du gaz CH₄. D'après les résultats obtenus par UV Visible, par XPS et électrochimiques, une proposition du mécanisme de réduction du CO₂ est illustrée dans la **figure III-24** ci-après.

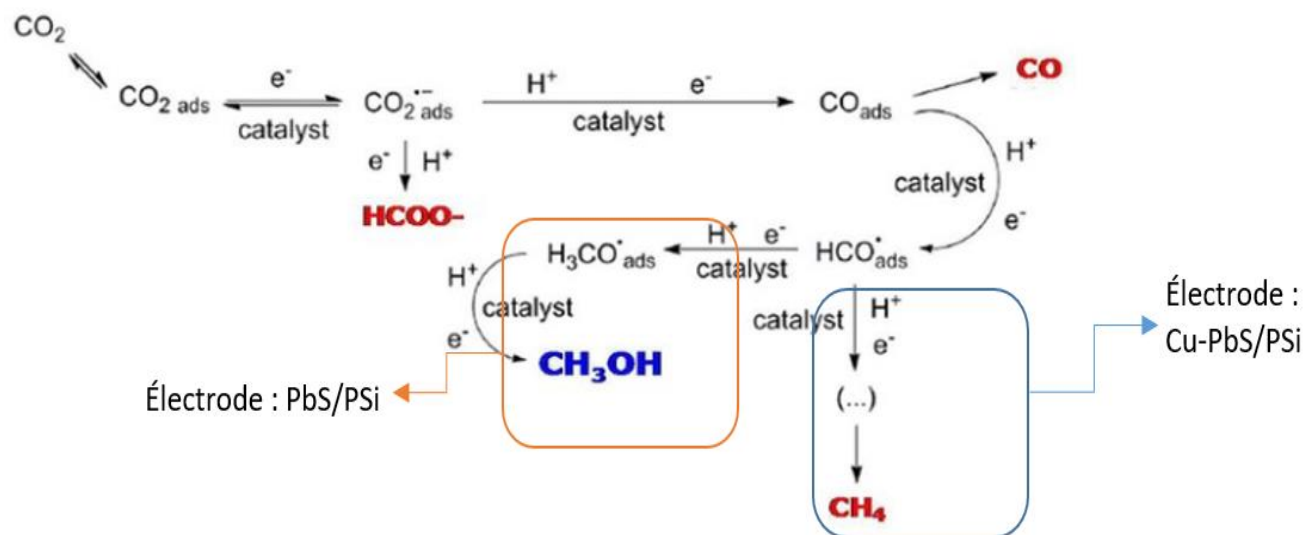


Figure III-24 : Mécanisme de réduction photoélectrochimique du CO₂ en CH₃OH et en CH₄.

REFERENCES

Références Chapitre III

- [1] Allad, L.Kaci, S.; Benfadel, K.; Allam, D.; Ouerk, A.; Boukezzata, A.; Torki, C.; Bouanik, S.; Anas, S.; Talbi, L.; Ouadah, Y.; Hocine, S.; Keffous, A.; Achacha, S.; Manseri, A.; Sam, S. Optical and Photoelectrocatalytic Properties of PbS Loaded Si Based Photocathode. *Silicon* **2022**, <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01567-6>.
- [2] Allad, L.; Allam, D.; Benfadel, K.; Kaci, S.; Leitgeb, M.; Ouerek, A.; Boukezzata, A.; Torki, C.; Bouanik, S.; Anas, S.; Talbi, L.; Ouadah, Y.; Hocine, S.; Keffous, A.; Achacha, S.; Manseri, A.; Kezzoula, F. Photoelectrochemical conversion of CO₂ using nanostructured PbS–Si Photocathode. *J Appl Electrochem* **2022**, *52*, 835–848. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01675-0>.
- [3] Khaldi, K., Sam, S., Lounas, A., Yaddaden, C., & Gabouze, N. E. (2017). Comparative investigation of two methods for acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon. *Applied Surface Science*, *421*, 148-154.
- [4] Yaddaden, C., Benamar, M. A., Gabouze, N., Berouaken, M., & Ayat, M. (2019). Investigations on mercury ion detection in aqueous solution by triglycine surface activated porous silicon nanowires. *Physica E Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *108*, 147-152.
- [5] Yaddaden, C., Berouaken, M., Ayouz, K. Study and Characterization of the Porous Silicon Membrane Anode for LITHIUM-Ion Batteries. *Silicon* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01885-3>.
- [6] Kaci, S., Keffous, A., Guerbous, L., & Trari, M. (2011). Preparation and room temperature photoluminescence characterization of PbS/Si (100) thin films. *Thin Solid Films*, *520*(1), 79-82.
- [7] Akihiko Anzai, Ming-Han Liu, Kenjiro Ura, Tomohiro G. Noguchi, Akina Yoshizawa, Kenichi Kato, Takeharu Sugiyama, Miho Yamauchi, Cu Modified TiO₂ Catalyst for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Methane, *Catalysts*, (2022), *12*, 478. <https://doi.org/10.3390/catal12050478>.
- [8] Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S.B.; Liu, X.; Engstfeld, A.K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I.E.L.; Chan, K.; Hahn, C. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* (2019), *119*, 7610–7672.

Références Chapitre III

- [9] Peterson, A.A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J.K. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels. *Energy Environ. Sci.* (2010), 3, 1311–1315.
- [10] S. Sun, N. Shi, X. Liao, B. Zhang, G. Yin, Z. Huang, X. Chen, X. Pu. *Appl. Surf. Science* 529 (2020) 147067.
- [11] J. Yuan, J.-J. Zhang, M.-P. Yang, W.-J. Meng, H. Wang, J.-X. Lu. *Catalysts* 8 (2018) 171.
- [12] Q. Zhou, T.-T. Li, W. Xu, H.-L. Zhu, Y.-Q. Zheng. *J. Mater. Science* 53 (2018) 8141–8150.
- [13] S. Yu, X. Jia, J. Yang, S. Wang, Y. Li, H. Song. *Mater. Lettres* 291 (2021) 129531.
- [14] Y. Duan. *Mater. Reser. Bulletin* 105 (2018) 68–74.
- [15] Shengming Yin, Jianyu Han, Tianhua Zhou, Rong Xu, Recent progress in g-C₃N₄ based low cost photocatalytic system: activity enhancement and emerging applications, *Catal. Sci. Technol.*, (2015), 5, 5048-5061. <https://doi.org/10.1039/c5cy00938c>.
- [16] Yuanyuan Shi, Carolina Gimbert-Suriñach, Tingting Han, Serena Berardi, Mario Lanza, Antoni Llobet, CuO functionalized silicon photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting devices *ACS Applied Materials & Interfaces* (2015) <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b09816>
- [17] S. Benammar, A. Boudjemaa, G. Nezzal, S. Gómez-Ruiz, D. Meziane, K. Bachari, A. Lounis, Neil J. Coville, Nanoparticles based on copper deposited on carbon spheres. Preparation, characterization and application for CO₂ photoelectrochemical reduction. (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.12.007>
- [18] Kibria, M.G.; Edwards, J.P.; Gabardo, C.M.; Dinh, C.T.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D.; Sargent, E.H. Electrochemical CO₂ Reduction into Chemical Feedstocks: From Mechanistic Electrocatalysis Models to System Design. *Adv. Mater.* 2019, 31, e1807166.
- [19] Wang, Y.F.; Chen, Z.; Han, P.; Du, Y.H.; Gu, Z.X.; Xu, X.; Zheng, G.F. Single-Atomic Cu with Multiple Oxygen Vacancies on Ceria for Electrocatalytic CO₂ Reduction to CH₄. *ACS Catal.* 2018, 8, 7113–7119.

Références Chapitre III

- [20] Xu, Y.; Li, F.W.; Xu, A.N.; Edwards, J.P.; Hung, S.F.; Gabardo, C.M.; O'Brien, C.P.; Liu, S.J.; Wang, X.; Li, Y.H.; et al. Low coordination number copper catalysts for electrochemical CO₂ methanation in a membrane electrode assembly. *Nat. Commun.* 2021, 12, 4–10.
- [21] Varela, A.S.; Ju, W.; Strasser, P. Molecular Nitrogen–Carbon Catalysts, Solid Metal Organic Framework Catalysts, and Solid Metal/Nitrogen-Doped Carbon (MNC) Catalysts for the Electrochemical CO₂ Reduction. *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1703614.

Conclusion

CO₂
NEUTRAL



Générale

Conclusion générale

L'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a un impact profond sur le climat mondial. Pour inverser l'impact, il faudrait non seulement réduire la concentration du CO₂ de l'atmosphère ce qui consiste de nos jours l'objectif ultime de nombreux laboratoires de recherche dans le monde en général et en Algérie de manière particulière. Stocker le dioxyde de carbone sous terre apparaît comme une option crédible contre le réchauffement global, mais entre peur des fuites et risque géologique, le doute s'installe ; Assombrissant l'avenir. Le recours à d'autres solutions alternatives s'impose.

L'objectif de ce travail de recherche portait sur l'élaboration et la caractérisation d'électrodes composites hétérostructures pour la (photo)électroréduction du CO₂ en présence d'un photocatalyseur PbS décorés avec des particules de Cu utilisés comme Co-catalyseur sur substrats du silicium poreux.

Les photoélectrodes obtenues ont permis de mettre en évidence et d'adresser plusieurs problématiques concernant la réduction de la molécule d'intérêt, le CO₂, on a procédé à la préparation des couches poreuses de silicium à partir de différents substrats dopés de type p. Le choix est porté sur le silicium car il offre un support de travail favorable pour la réalisation de dispositifs, le silicium poreux a été obtenu par attaque électrochimique et chimique.

- ❖ Nous avons constaté que la réflectivité des surfaces dépend de la nature du traitement effectué sur ce substrat d'où les surfaces de silicium attaquées chimiquement présentent les réflectances relativement faibles par rapport à celles attaquées par voie électrochimique.
- ❖ Nous avons aussi noté que la plus grande baisse de réflectance a été obtenue lorsque l'attaque chimique d'une durée de 30min.
- ❖ Les résultats XPS et Optique ont révélé la présence d'une phase oxyde CuO.
- ❖ La stabilité est notablement améliorée lorsque le silicium est sous forme poreuse ; cette structure semble impacter positivement les performances catalytiques de l'électrode correspondante.
- ❖ Après avoir comparé les résultats obtenus dans le cadre du présent travail avec ceux trouvés précédemment relatifs aux électrodes PbS/SiPY et PbS/SiNWs, nous avons constaté une amélioration assez notable puisque le taux du méthanol a été haussé de près de 13% de plus par rapport à celui engendré par une photocathode à base de PbS/SiNWs,

Conclusion générale

- ❖ L'emploi d'un Co-catalyseur et l'ajout d'un holes scavenger (HS), que ce soit de nature organique ou inorganique impactent fortement l'électro-activité et la stabilité des photoélectrodes
- ❖ L'activité photoélectrocatalytique décroît dans l'ordre suivant PbS/SiNWs < PbS/Psi < Cu-PbS/Psi.
- ❖ L'observation des dégagements des bulles lors de la réduction du CO₂, varie sensiblement avec l'intensité de la lumière incidente, laisse prédire que le produit obtenu de cette réaction est le gaz CH₄.
- ❖ La formation du CH₄ est une probabilité très soutenue dans la littérature due à la présence de l'oxyde CuO.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de PbS décorés avec des particules de Cu, comme photocatalyseur et Co-catalyseur, respectivement, sur substrats de silicium poreux afin de fabriquer des photocathodes pour la conversion photoélectrochimique du CO₂. L'activité catalytique a été évaluée par voltamétrie cyclique en absence et en présence de CO₂ et par chronoampérométrie à -1,2V sous lumière visible naturelle. Les résultats ont montré une activité photoélectrocatalytique plus élevée envers la réduction du CO₂ avec des substrats PbS/PSi par rapport au substrat de silicium sans aucune modification de surface ni sensibilisation. L'électrode basée sur Cu-PbS/PSi pourrait être utilisée efficacement comme photoélectrocathode pour la réduction Photoélectrocatalytique du CO₂ en méthanol et en gaz CH₄.

Mots clés: silicium poreux, PbS, Cu, photocathode, photoélectroréduction.

Abstract:

In this work, we developed PbS thin films decorated with Cu particles as photocatalyst and co-catalyst, respectively, on porous silicon substrates to fabricate photocathodes for photoelectrochemical conversion of CO₂. The catalytic activity was evaluated by cyclic voltametry in the absence and presence of CO₂ and by chronoamperometry at -1.2V under natural visible light. The results showed higher photoelectrocatalytic activity towards CO₂ reduction with PbS/PSi substrates compared to the silicon substrate without any surface modification or sensitization. The Cu-PbS/PSi based electrode could be effectively used as a photoelectrocathode for the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol and CH₄ gas.

Keywords: porous silicon, PbS, Cu, photocathode, photoelectroreduction.



People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Abbes LAGHROUR University, Khenchela

1st National Conference on Materials Sciences and Engineering
(MSE'22), June 28 & 29th, 2022



MSE'22

Certificate of Participation

This is to certify that the work entitled:

*Elaboration and Characterization of heterojunction Based on a PbS Nanostructure Grown on Silicon
Substrate and Study of their CO2 Sensitivity*

was presented as an Poster Presentation on Online Mode

By: Kaci Samira

Co-authors: *Kaci Samira, Allam Djaouida, Laguel Lyza, Zemirli
Leticia, Talbi Lamia, Anas Sabiha, Boukezzata Assia, Benfaadel Karima,
Ouadah Yahia, Torki Chaima and Manseri Amar*

M. Fellah Mamoun

Scientific Committee Chair

Pr. FELLAH Mamoun



General Chair

Dr. HEZIL Naouel

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This certificate is proudly presented to

KACI SAMIRA

Who successfully participated at the

1ST National Symposium of the Algerian Academy of Science and Technology on the Nanotechnologies

26 - 27 June 2022, Boumerdes University- Algeria

By presenting a communication entitled:

**Réduction électrochimique du CO₂ assistée par la lumière sur une photocathode Å
base de Cu-PbS/PSi**

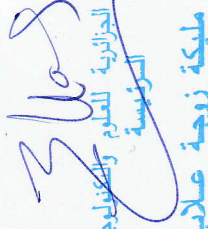
Co-authors: Allam Djaouida , Laguel Lyza , Zemirli Leticia , Torki Chaima , Yeaddaden Chafiaa , Ouadah Yahia , Anas Sabiha , Benfadel Karima , Talbi Lamia , Boukezzata Assia , Manseri Amar , Menari Hamid



27 JUN 2022

Date

Signature


الأكاديمية الجزائرية للعلوم والتكنولوجيا
ببكر مليكة زوجة علاء

OPEN DAYS, Algiers, Algeria 03-04 July 2022

CERTIFICATE

OF PARTICIPATION

This certificate is proudly presented to

ZEMIRLI Leticia



For her participation in open days at CRTSE, with **Poster Presentation**

Title: Elaboration et caractérisation de photocathodes à base de PbS/Psi pour la réduction électrochimiques du CO₂ assistée par la lumière

co-Auteurs: Laguel Lyza, Kaci Samira, Allam Djauida, Torki Chaima, Yaddaden Chafiaa, Ouaddah Yahya, Anas Sabiha, Benfadhel Karima, Talbi Lamia, Boukezzala Assia, Mennarji-Hamid, Amar Manseri.

د. عيسى كنفوس
مكلف بتسيير شؤون الأبحاث والتطوير
مركز البحث في تكنولوجيا النصف
الناقل للمختبرية



الجمعية الجزائرية للتقنية الحديثة
ANAS SABHA
La Banque qui pense à vous



OPEN DAYS, Algiers, Algeria 03-04 July 2022



CERTIFICATE

OF PARTICIPATION

This certificate is proudly presented to

Lyzza Laguel

For her participation in open days at CRTISE, with **Poster Presentation**

Title: **Elaboration et caractérisation de photocathodes à base de pbs/PSI pour la réduction électrochimiques du CO₂ assistée par la lumière**

co-Authors: **Zemirli Leticia, Kaci Samira, Allam Djaouida, Torki Chaïma, Yaddaden Chaïma, Ouaddah Yahya, Anas Sabiha, Benfadel Karima, Talbi Lamia, Boukezzata Assia, Mennari Hamid, Amar Manseri.**



د. عيسى كفوس
البحرانية
مركز البحوث في تكنولوجيا الجزيئات
البيانات
البيانات



Réduction électrochimique du CO₂ assistée par la lumière sur une photocathode à base de Cu-PbS/PSi

ID: ...417140.....

S. Kaci ^{1*}, D. Allam ², L. Laguel ^{1,2}, L. Zemirli ^{1,2}, C. Torki ¹, C. Yaddaden ¹, Y. Ouadah ¹, S. Anas ¹, K. Benfadel ¹, L. Talbi ¹, A. Boukezzata ¹, A. Manseri ¹, H. Menari ¹

1-Centre de Recherche sur la Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique, Division CMSI, 2 Bd Frantz Fanon, BP 140, 7 Merveilles, Alger
 2-Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, LCAGC, Faculté des Sciences, Tizi Ouzou, Algérie
 *Email : k_samira05@yahoo.fr

Résumé:

Dans ce travail, nous avons élaboré des films minces de PbS décorés avec des particules de Cu, comme photocatalyseur et co-catalyseur, respectivement, sur substrats de silicium poreux afin de fabriquer des photocathodes pour la conversion photoélectrochimique du CO₂. L'activité catalytique a été évaluée par voltamétrie cyclique en absence et en présence de CO₂ et par chronoampérométrie à -1,2V sous lumière visible naturelle.

Mots clés : silicium poreux, PbS, Cu, photocathode, photoélectroréduction

1. Elaboration des Photoélectrodes

1.1 Préparation du Silicium poreux PSi

1.1.1 PSi par anodisation électrochimique du Silicium

Avant l'anodisation, l'échantillon est plongé pendant une minute dans une solution de HF diluée à 10% pour éliminer l'oxyde natif à la surface du silicium. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau DI, séché par l'azote et introduit dans la cellule contenant un électrolyte composé d'un mélange HF/éthanol (1/1 en volume). Une densité de courant de 25mA/cm² est appliquée pendant 10min.(figure 1).

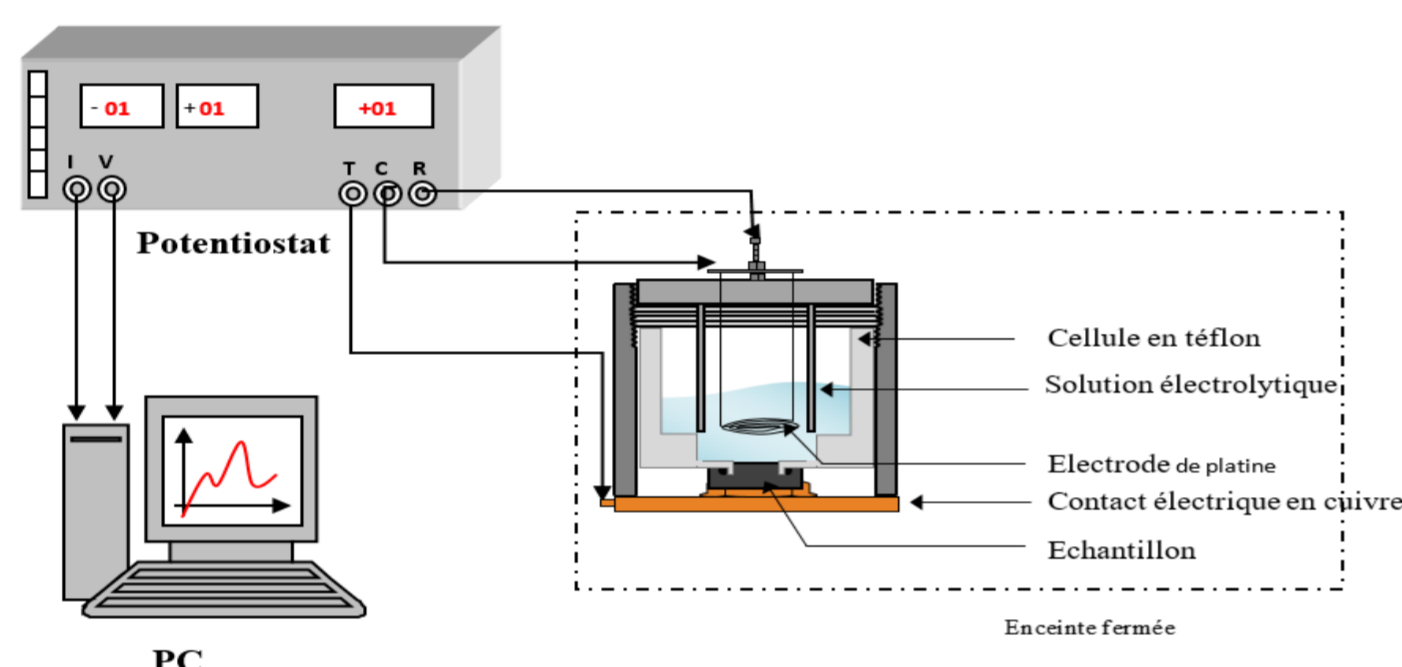


Fig.1. Montage d'anodisation du substrat de silicium.

1.1.2 PSi par gravure chimique du Silicium

Cette technique est constituée d'une seule étape, le dépôt métallique et l'attaque chimique se font en même temps dans la même solution HF/H₂O₂/AgNO₃.



Fig.2. photos de la position chimique du PbS

1.2. Dépôt chimique du PbS

Une fois les substrats de silicium poreux élaborés, nous les avons utilisés comme support pour déposer notre catalyseur qui est le PbS. Nous avons choisi la méthode de dépôt par bain chimique utilisant une solution contenant des précurseurs le PbNO₃ et la thiourée. Le pH de la solution est maintenu basique (Fig. 2).

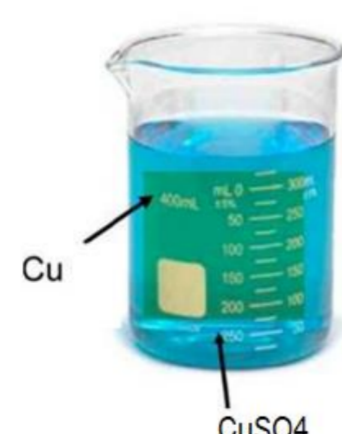


Fig.3. Dépôt du Cu

1.3. Dépôt chimique du cocatalyseur Cu

Afin de maintenir le plus longtemps la paire électron trou séparées et améliorer ainsi l'échange électrique entre nos électrodes et l'électrolyte pour une meilleure efficacité de la réduction du CO₂, nous avons décoré la surface des électrodes PbS/PSi par des particules de cuivre issue d'un dépôt photochimique utilisant comme agent réducteur de l'eau tout simplement. (Fig.3)

2. Test de Réduction photoélectrochimique du CO₂

Pour réaliser les tests de la photoélectroréduction du CO₂, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes dans laquelle un fil de Pt est utilisé comme contre électrode, l'électrode de référence à calomel et nos électrodes à base de Cu-PbS-Psi comme électrodes de travail. La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat et alimentée par une bouteille de gaz CO₂ pour la saturation des solutions électrolytiques (Fig. 4).

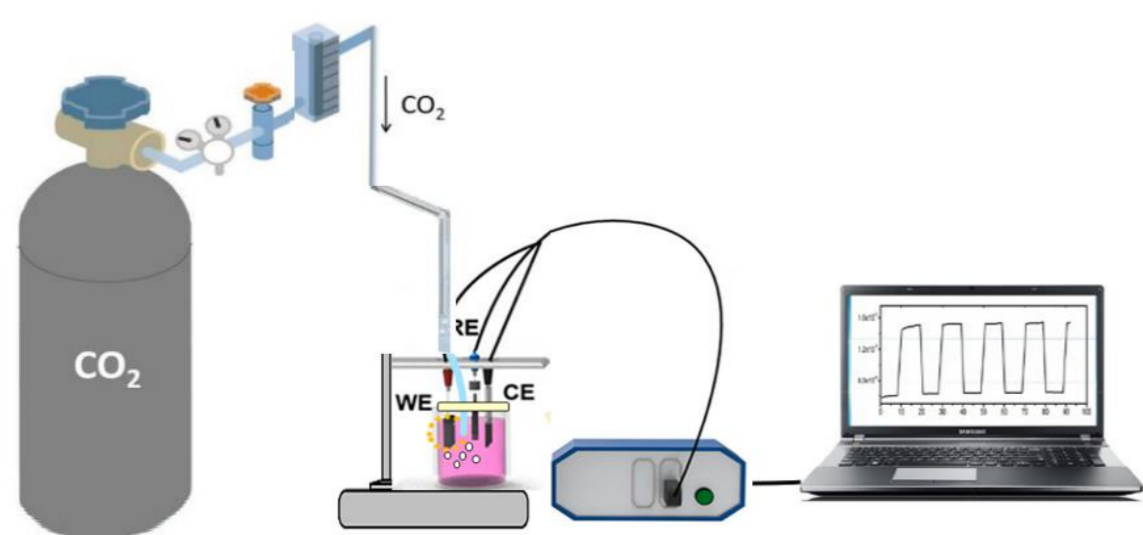
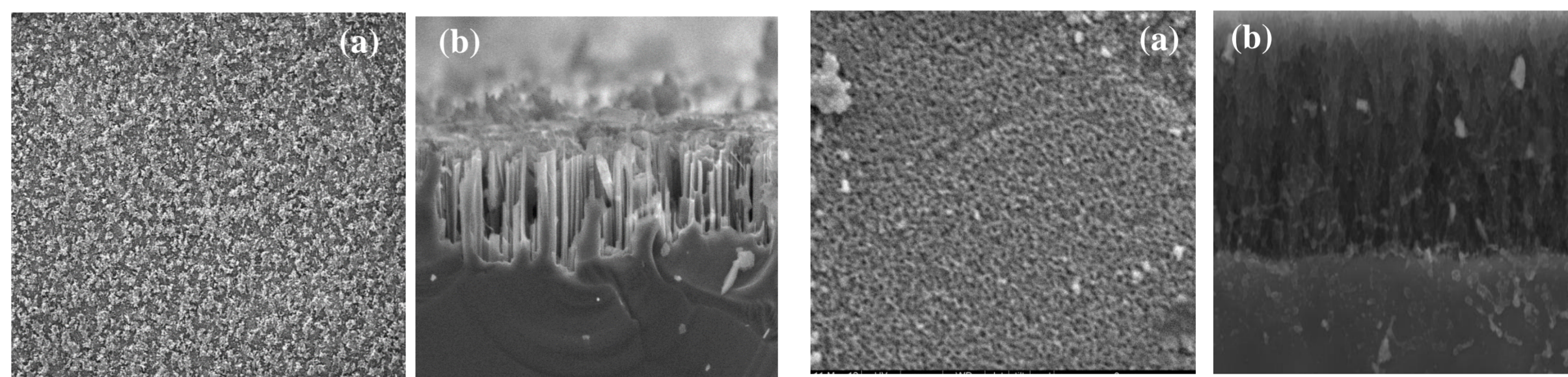


Fig.4. Schématisation du Setup pour la réduction PEC du CO₂

Résultats et discussions

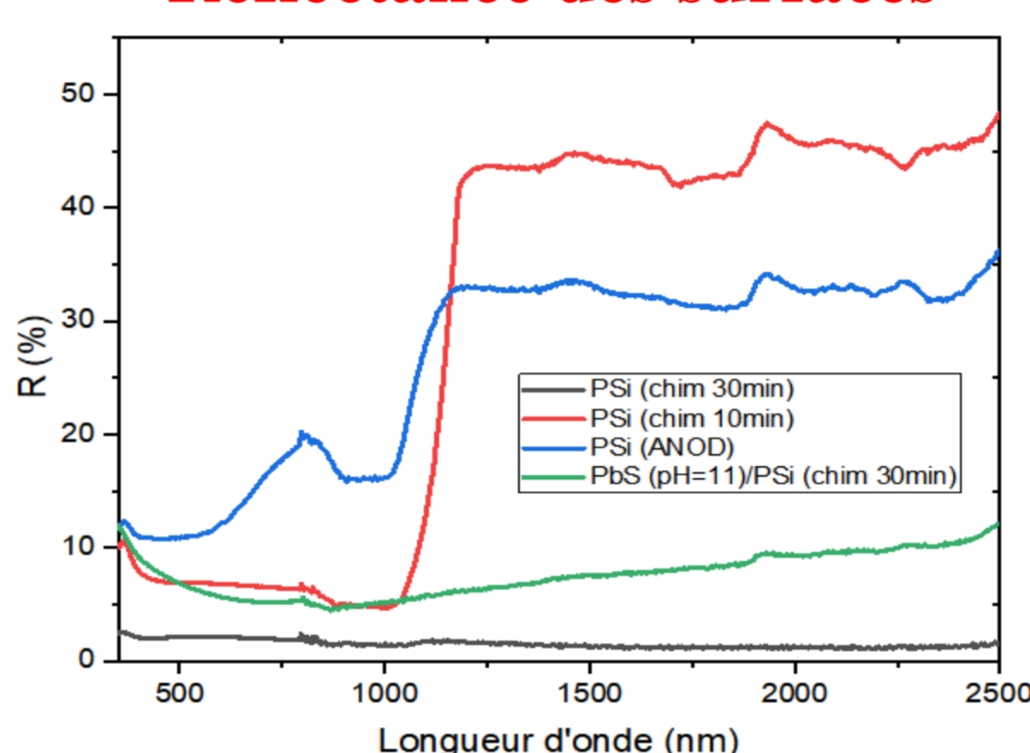
Caractérisation par MEB



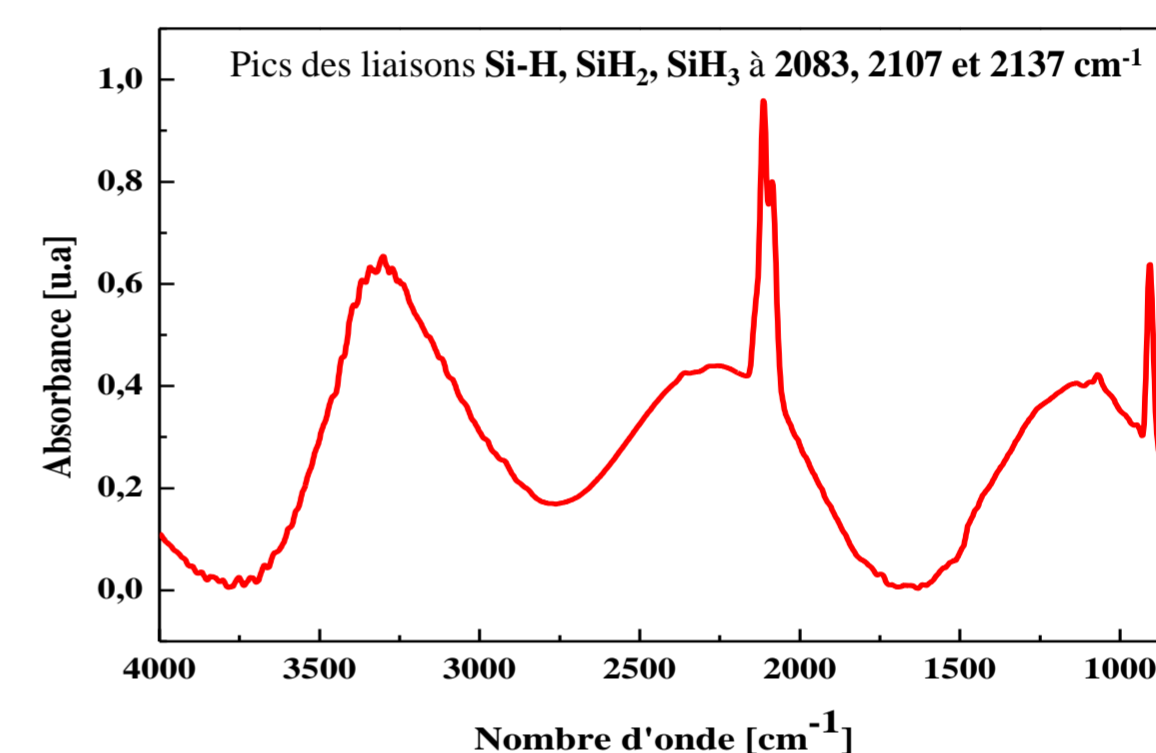
PbS/PSi voie chimique:
 a) Vue en surface, b) Vue en clivage

PbS/PSi par anodisation:
 a) Vue en surface, b) Vue en clivage

Réflectance des surfaces



Caractérisation par FTIR



Caractérisation par Voltamétrie cyclique

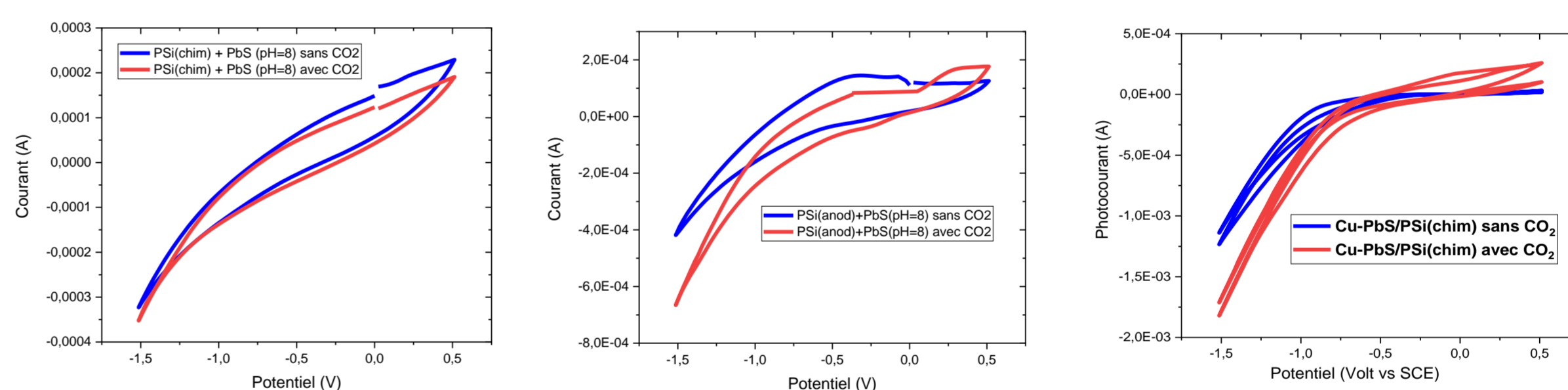
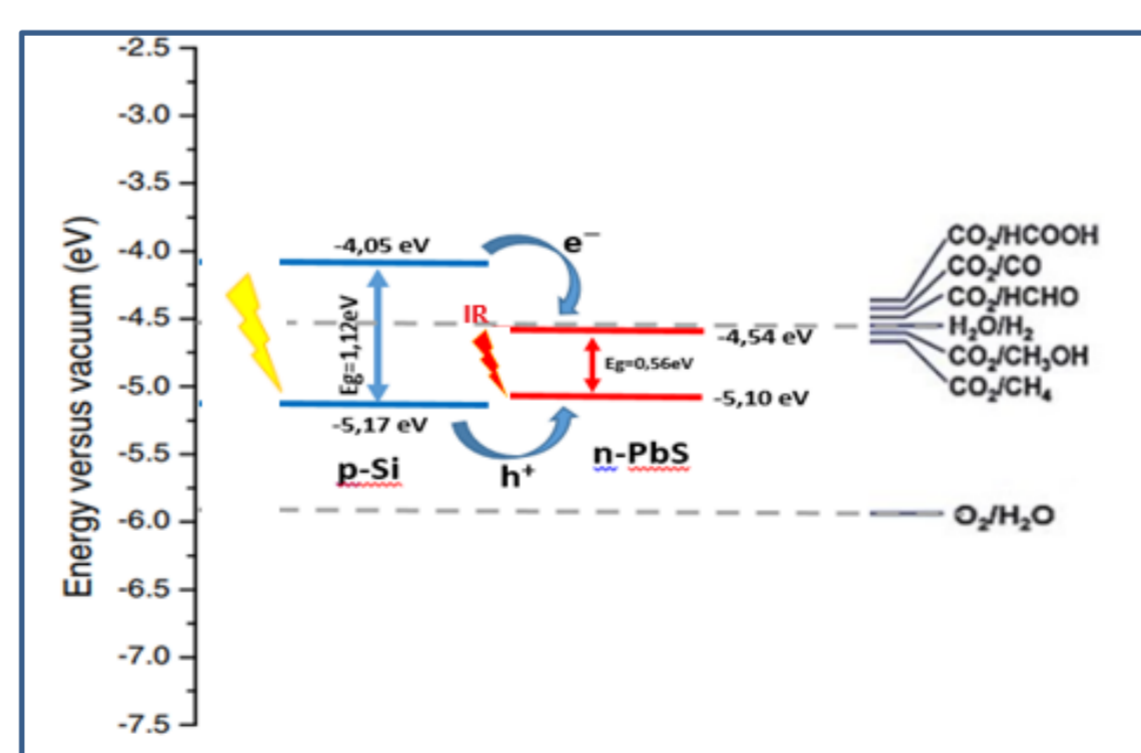
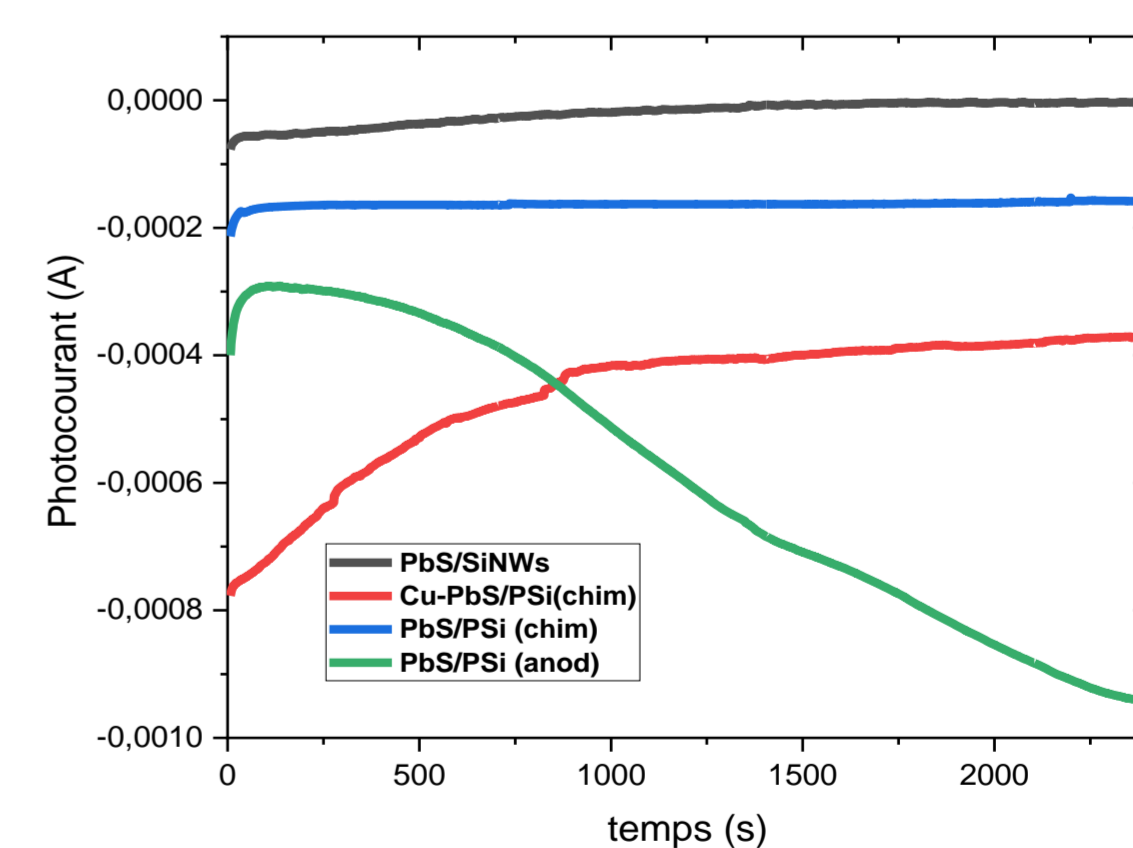


Diagramme des bandes d'énergies



Caractérisation par I-t à E=-1,2V vs SCE



Conclusion

À la lumière de ce que nous avons trouvé comme résultats, nous avons conclu que
 1/ La méthode de porification du silicium a impact sur la stabilité de l'électrode résultante
 2/ L'activité photoélectrocatalytique décroît dans l'ordre suivant PbS/SiNWs < PbS/PSi < Cu-PbS/PSi, l'emploi d'un cocatalyseur augmente l'électroactivité des électrodes
 3/ La stabilité a été notablement améliorée lorsque le silicium est sous forme poreuse
 4/ D'après le diagramme des énergies de bandes, les photocathodes obtenues pourraient être utilisées pour la conversion photoélectrocatalytique du CO₂.
 Nous pensons que cette étude pourrait ouvrir une voie à des conceptions rationnelles de nouveaux catalyseurs avec des performances photocatalytiques améliorées pour la réduction du CO₂



Name & grade: KACI Samira Docteur en Chmie Physique et Théorique
 Affiliation: CRTSE
 Domain of rsearch : Couches minces surfaces et Interfaces

Réduction électrochimique du CO₂ assistée par la lumière sur une photocathode à base de Cu-PbS/PSi

Kaci Samira (1), Allam Djaouida (2), Laguel Lyza (3), Zemirli Leticia (3), Torki Chaima (1), Yaddaden Chafiaa (1), Ouadah Yahia (1), Anas Sabiha (1), Benfadel Karima (1), Talbi Lamia (1), Boukezzata Assia (1), Manseri Amar (1), Menari Hamid (1)

1 - CRTSE (Algérie), 2 - UMMTO (Algérie), 3 - CRTSE-UMMTO (Algérie)

Abstract

Les matériaux semi-conducteurs poreux ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés physiques, chimiques, optiques et biologiques intéressantes [1-3], en particulier, le silicium poreux (PSi), qui a été appliqué dans divers domaines [4-13] : biomédecine, capteurs, cellules solaires, nanotechnologie, conversions électrochimiques et microélectronique. Dans ce travail, nous avons combinée le dépôt photochimique et en bain chimique pour élaborer des films minces de Cu et de PbS, comme co-catalyseur et photocatalyseur, respectivement, sur substrats de silicium poreux afin de fabriquer des photocathodes pour la conversion photoélectrochimique du CO₂. Nous avons démontré dans nos travaux précédents que la nanostructuration de la surface du silicium en nanofils (SiNWs) et pyramides (SiPys) améliore considérablement les performances catalytiques des photocathodes résultantes [14,15]. Par conséquent, l'emploi du PSi est susceptible de jouer le même rôle et agira comme un piègeur de lumière et améliorera l'absorption de la lumière. Le silicium poreux a été obtenu par la méthode chimique et électrochimique de gravure. Les propriétés photoélectrochimiques ont été étudiées en utilisant un potentiostat, relié à une cellule électrochimique à trois électrodes, le fil Pt servant de contre-électrode, le calomel comme électrode de référence et l'hétérostructure synthétisée (Cu-PbS-PSi) comme électrode de travail. L'activité catalytique a été évaluée par voltamétrie cyclique en absence et en présence de CO₂ et par chronoampérométrie à -1.2V sous lumière visible naturelle dans les conditions normales en présence de CO₂. La densité de photocourant (-0.4 mA/cm²) de Cu-PbS/PSi a été augmentée de 2.5 fois par rapport à celle de PbS/PSi (-0.164 mA/cm²) alors que le photocourant de ce dernier était 3.3 fois supérieur à celui de PbS/SiNWs (-0.05 mA/cm²). L'activité photoélectrocatalytique décroît dans l'ordre suivant PbS/SiNWs < PbS/PSi

Keywords: silicium poreux, PbS, Cu, photocathode, Photoélectroréduction.

Corresponding author's: k_samira05@yahoo.fr

sciencesconf.org: Iⁿ SNNT2022:417140

98

Nanopar

I - Unive

L'adhésion de
d'usage sont d
au niveau in
l'industrie ag
nosocomiales.
projet est de
les systèmes
les particules
les particules
d'origine natu
biofilms que
polymère bio
été obtenues p
qui utilise des
moduler l'int
microbiologic
aureus⁷. Les
bactéricides,
d'élargir le sp
séquestrée au

Keywords: na

Correspond

[sciencesconf](https://sciencesconf.org)