



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **03 février 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame MASLOVA Valeriia**

Titre de la thèse : « *Production photocatalytique de produits chimiques et d'hydrogène à partir de biomasse* »

Résumé



La conversion industrielle durable de la biomasse en tant que matière première renouvelable et abondante devient de plus en plus attrayante pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée pouvant être utilisés dans les secteurs de l'énergie, de l'alimentation, des polymères, de la cosmétique et de la pharmacologie, ainsi que dans la production de produits chimiques fins.

Dans le but de traiter plusieurs approches de la chimie durable, nous avons utilisé le 5-hydroxyméthyl-2-furfural (HMF) issu de la biomasse dans un processus de photo-oxydation aérobie. Les produits d'oxydation partielle de cette réaction, en particulier le 2,5-diformylfurane (DFF) et l'acide 2,5-furane-dicarboxylique (AFDC), présentent un grand intérêt pour l'industrie des polymères. Le glycérol en tant que sous-produit majeur de la production de biodiesel a également été soumis à un photo-reformage anaérobie afin d'obtenir de l'hydrogène gazeux et d'autres produits liquides.

Ces réactions photo-catalytiques hétérogènes ont été réalisées sous irradiation du soleil dans des conditions douces telles que la pression atmosphérique, la température ambiante et l'eau en tant que solvant bénin. Le dioxyde de titane a été utilisé comme catalyseur photo-actif. Bien que le TiO_2 soit le matériau le plus actif, non toxique et peu coûteux, sa large bande interdite ne permet d'utiliser que des irradiations UV qui ne représentent que 5% du spectre solaire. Ainsi, l'introduction de nanoparticules de métaux nobles permet de résoudre le problème de l'absorption de la lumière visible ainsi que de réduire la recombinaison électron-trou dans le semi-conducteur.

Le dioxyde de titane a été synthétisé sous forme de nanopoudres en utilisant un système de microémulsion. Des nanoparticules de métaux nobles tels que Au, Ag, Pt, des alliages comme Au-Cu, Au-Ag, et des nanoparticules d'oxyde métallique NiO ont été déposées sur TiO_2 , qui a été utilisé en tant que support. Ceci a été réalisé soit par un procédé de dépôt-précipitation soit par l'imprégnation à

humidité naissante. Des sels de précurseurs métalliques ou des nanoparticules préformées ont été utilisés dans le dernier cas. Les catalyseurs ainsi obtenus ont été caractérisés par DRX, DRS, physisorption de N₂, analyse TEM, SEM et RAMAN.

Leur activité catalytique a été comparée à celle de poudres de dioxyde de titane disponibles dans le commerce telles que P25 et DT-51. L'influence du support, de la taille et du type de nanoparticules métalliques et d'oxydes a été évalué pour la transformation photo-catalytique de l'HMF et du glycérol. Dans le cas de HMF, l'influence de l'addition de bases et la teneur en oxygène a également été étudiée sur la sélectivité de la réaction. L'effet de la composition de la phase cristalline et de la morphologie de TiO₂ a également été abordé pour la réaction de photo-reformage du glycérol.

La surface des nanopoudres de TiO₂ synthétisées a été étudiée au moyen d'une approche de chimie organométallique de surface (COMS). En particulier, la surface a été caractérisée par les techniques de titrage chimique et DRIFT. En outre, le concept SOMC a permis de préparer des nanoparticules de Pt bien dispersées sur la surface de TiO₂. L'activité photo-catalytique de cet échantillon dans le processus de photo-formage du glycérol a été testée et comparée à celle des autres catalyseurs contenant des nanoparticules de Pt préparées par des techniques classiques.

Afin d'éviter l'agglomération et la sédimentation de poudres d'oxyde de titane en suspension dans le milieu aqueux, des couches épaisses de TiO₂ synthétisé et commercial ont été déposées sur un substrat conducteur en utilisant une technique de sérigraphie. Les électrodes ainsi obtenues ont été caractérisées par profilométrie, SEM, DRX, méthodes optiques, électriques et photoélectrochimiques.