UCLouvain

FACULTE DES SCIENCES

Faculté des sciences

Élaboration et caractérisation de nanotubes de C_3N_4 photocatalytiques

Auteur : Lauraleen BARREMAECKER

Superviseurs : Prof. Sophie HERMANS & Sophie DEMOUSTIER, Dr. Fabien DRAULT

Lecteurs : Prof. B. ELIAS, Prof. O. RIANT, Dr. E. FERAIN

Année académique 2022-2023

Remerciements

Tout d’abord, j’aimerais remercier le Professeur Sophie Demoustier et Sophie Hermans, mes promotrices. Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre précieuse contribution en tant que promotrices dans ce projet. Votre soutien, vos conseils avisés et votre engagement indéfectible ont été d'une valeur inestimable tout au long de cette aventure. Merci pour votre confiance, votre disponibilité et votre temps accordé pour les relectures et les corrections de mon mémoire. Je suis extrêmement reconnaissante d'avoir eu la chance de travailler avec vous.

Fabien Drault, mon encadrant, je tiens à te remercier du fond du cœur pour ta guidance tout au long de ce projet. Ta disponibilité, ton expertise et ta patience m’ont été précieuse dans la réalisation de ce travail. Tes conseils éclairés et tes encouragements m'ont beaucoup aider, pour les présentations notamment. Je te remercie également pour tes nombreuses relectures de mémoire. Je suis sincèrement reconnaissante de t'avoir eu comme encadrant.

Ensuite, j'adresse également mes remerciements aux membres de mon jury, à savoir le Professeur Benjamin Elias, au Professeur Olivier Riant et au Docteur Etienne Ferain pour avoir accepté le rôle de lecteurs.

Merci aussi à Jean-François Statsyns pour m’avoir formé à la TGA, pour ton aide quotidienne et ta bonne humeur constante. Je remercie également Delphine Magnin pour m’avoir formé au SEM, Fabio Lucaccioni pour avoir réalisé les analyses élémentaire CHN, François Devred pour ma formation à la DRX et à l’UV ainsi que Pascal Van velthem pour m’avoir formé à la DSC. Je tiens également à remercier le Professeur Benjamin Elias qui m'a permis de réaliser la partie photocatalytique dans son laboratoire et Simon pour son aide précieuse dans la mise en place du dispositif expérimental.

Enfin, je tiens également à remercier l'ensemble du groupe MOST et particulièrement Antonin et Louise pour avoir partagé le même bureau cette année ensemble et la bonne humeur apportée au laboratoire. Mes derniers remerciements vont de manière plus générale à toutes les personnes avec qui j'ai partagé ces 5 années ainsi qu’à mes parents et mon copain qui mon soutenu tout au long de ces études.

Résumé

L'intérêt porté au traitement des eaux usées s'est fortement amplifié étant donné la croissance de l'industrie, ce qui implique des rejets indésirables de grandes quantités de polluants organiques persistants dans les eaux usées, tel que le bleu de méthylène. L'utilisation de photocatalyseurs semi-conducteurs nanostructurés et actifs dans la gamme de la lumière visible pour la dégradation de ceux-ci est une solution prometteuse afin d'exploiter de manière efficace le spectre solaire et de fournir une activité photocatalytique optimale. Le nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) est un photocatalyseur de choix, en raison de sa synthèse relativement facile, de sa tendance à se nanostructurer naturellement et de sa bande interdite modérée de 2,7 eV donnant lieu à une absorption dans le domaine du visible contrairement au TiO_2 qui absorbe dans le domaine ultra-violet. De plus, le g-C_3N_4 peut servir de photocatalyseur en tant que tel mais aussi de support pour d'autres nanoparticules photoactives.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était de synthétiser, de manière contrôlée, des nanotubes photocatalytiques de g-C_3N_4. Dans un premier temps, la synthèse du g-C_3N_4 a été réalisée selon 5 méthodes qui, d'après la littérature, devaient conduire à la formation de nanotubes. Celles-ci ont toutes permis la formation de g-C_3N_4 mais avec plusieurs phases graphitiques et un contrôle de la morphologie qui s'est avéré compliqué. Dès lors, afin de mieux maitriser les paramètres de la nanostructuration, une méthode d'élaboration de g-C_3N_4 dans les pores de membranes polymères, utilisées comme 'templates' a été développée. Celle-ci s'est initialement basée sur une synthèse impliquant un traitement hydrothermal suivi d'une calcination. Ce procédé a ensuite été optimisé pour conduire dans les derniers essais à des produits d'intérêt pour les tests photocatalytiques, et notamment à un composé comprenant des nanotubes de g-C_3N_4 de dimensions correspondant aux caractéristiques de la membrane utilisée comme 'template'. Finalement, des tests photocatalytiques de dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV-A et sous irradiation de lumière bleue ont été réalisés avec une sélection de matériaux synthétisés. Le rapport C/N du composé s'est avéré être le facteur influençant le plus l'activité catalytique, le bandgap et la morphologie du catalyseur impactant également les performances. Sous irradiation UV-A, le TiO_2 P25, utilisé comme composé de référence, a montré la meilleure activité photocatalytique, suivi par un composé g-C_3N_4 synthétisé par la méthode de 'templating', avec une dégradation du MB de 99% après 6 h d'irradiation. Sous irradiation par lampe bleue (plus intéressant en vue d'une application), le g-C_3N_4 a montré une meilleure activité photocatalytique que le TiO_2, confirmant son intérêt.

Table des matières

Remerciements ..... *i*

Résumé ..... *ii*

Table des matières ..... *iii*

1 Introduction **1**

1.1 Généralités 1

1.1.1 Semi-conducteurs inorganiques 2

1.1.2 Semi-conducteurs organiques 4

1.2 Le nitrure de carbone : C_3N_4 5

1.2.1 Historique et intérêt 5

1.2.2 Structures et propriétés 7

1.2.3 Synthèse du g-C_3N_4 10

1.3 Nanostructuration de matériaux 14

1.4 Dégradation de polluants 17

1.4.1 Le bleu de méthylène 17

1.4.2 Mécanisme photocatalytique 17

1.5 Objectifs du mémoire 20

1.6 Méthodologie 20

2 Section expérimentale **22**

2.1 Solvants et produits chimiques 22

2.2 Synthèse du g-C_3N_4 sans template 23

2.2.1 Méthode 1 : Calcination de la Mélamine sous air et sous azote 23

2.2.2 Méthode 2 : Calcination d'un mélange Mélamine-Acide salicylique 24

2.2.3 Méthode 3 : Calcination du précurseur en présence d'un surfactant 24

2.2.4 Méthode 4 : Exfoliation et stress thermique 25

2.2.5 Méthode 5 : Traitement hydrothermal 26

2.3 Synthèse du g-C_3N_4 avec membrane poreuse comme template 27

2.3.1 Synthèse basée sur la Méthode 5 27

2.3.2 Recouvrement d'une membrane PC par de la silice 28

2.3.3 Optimisation de la synthèse avec membrane comme template 30

2.4 Tests photocatalytiques 34

2.4.1 Photo-dégradation du bleu de méthylène 34

2.4.2 Tests de référence 35

2.5 Techniques de caractérisation 36

2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) 36

2.5.2 Transmission Electron Microscopy (TEM) 36
2.5.3 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRXP) 36
2.5.4 UV-visible sur poudre 37
2.5.5 UV-visible sur liquide 37
2.5.6 Analyse élémentaire CHNS 37
2.5.7 Thermogravimetric Analysis (TGA) 38
2.5.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 38
3 Résultats et Discussion 39
3.1 Synthèse du g-C_3N_4 sans template 39
3.1.1 Structure et propriétés optiques et électroniques 40
3.1.2 Morphologie 43
3.1.3 Composition 50
3.1.4 Conclusions sur la synthèse du g-C_3N_4 sans template 52
3.2 Synthèse du g-C_3N_4 avec membrane comme template 54
3.2.1 Recouvrement de la membrane PC002 par de la silice 55
3.2.2 Optimisation pour garder la membrane intacte lors du traitement hydrothermal 58
3.2.3 Influence de l'imprégnation et du traitement hydrothermal 60
3.2.4 Influence de la membrane 62
3.2.5 Influence de la calcination 64
3.2.6 Influence de la concentration en mélamine dans la solution d'imprégnation 65
3.2.7 Conclusions sur la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template 70
3.3 Tests photocatalytiques 72
3.3.1 Tests photocatalytiques avec les échantillons de g-C_3N_4 formés sans template 73
3.3.2 Tests photocatalytiques avec les échantillons de g-C_3N_4 formés avec une membrane comme template 79
3.3.3 Comparaison entre les deux séries de tests sous UV-A 80
3.3.4 Conclusions des tests photocatalytiques 84
4 Conclusions et Perspectives 85
4.1 Conclusions 85
4.2 Perspectives 88
Bibliographie 89
Annexes i

Liste des abréviations

e- : Électron

h+ : Trou

UV : Ultra-violet

g-C_3N_4 : Nitrure de carbone graphitique

MB : Bleu de méthylène

SCI : Semi-conducteurs inorganique

SCO : Semi-conducteur organique

BV : Bande de valence

BC : Bande de conduction

eV : Électronvolt

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie

TiO_2 : Dioxyde de titane

CP : Polymère π-conjugué

°C : Degré celsius

C_3N_3 : Triazine

C_6N_7 : Tri-s-triazine = Heptazine

QDs : Quantum Dots

NPs : Nanoparticules

NTs : Nanotubes

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

AOP : Procédés d'oxydation avancés

SEM : Scanning Electron Microscopy

TEM : Transmission Electron Microscopy

DRX : Diffraction des Rayons X

mm : millimètre

$\emptyset$: Diamètre

h : Hauteur

g : grammes

min : Minutes

h : Heures

N_2 : Azote

ml : Millilitres

rpm : Rotations par minute

EtOH : Éthanol

US : Ultrasons

W : Watt

PC : Polycarbonate

HCl : Acide chlorhydrique

TEOS : Tétraéthyle orthosilicate

V : Volts

A : Ampères

EDX : Energy-dispersive X-ray

DRXP : Diffraction des rayons X sur poudre

TGA : Thermogravimetric Analysis

DSC : Differential Scanning Calorimetry

PEO : Poly(oxyde d'éthylène)

PPO : Poly(oxyde de propylène)

CHAPITRE 1
Introduction

1.1 Généralités

Aujourd'hui, stimulée par l'augmentation de la population et de la demande croissante en biens et services, l'industrie se développe de plus en plus rapidement. Cette croissance implique des rejets inévitables et indésirables de grandes quantités d'ions de métaux lourds, de radionucléides, de pesticides et de polluants organiques persistants dans les eaux usées. Ces polluants peuvent contaminer les écosystèmes aquatiques et terrestres, perturbant les chaînes alimentaires et mettant en danger la santé des organismes vivants, y compris les humains. C'est pourquoi il est essentiel de mettre en place des systèmes de traitement efficaces pour minimiser les effets de ces polluants sur l'environnement. L'utilisation de photocatalyseurs pour la dégradation de ceux-ci est une solution prometteuse.[1] En effet, ces polluants étant difficilement dégradables dans des conditions normales, l'élimination photocatalytique à l'aide de semi-conducteurs est une technique simple permettant de dégrader des molécules organiques sous l'effet de la lumière.[2,3] De plus, cette méthode a l'avantage d'utiliser une source d'énergie inépuisable et propre qu'est le soleil, faisant de la photocatalyse une technologie verte attrayante et prometteuse. [1,4,5]

Le principe général en est le suivant : Les photons incidents provenant de la lumière absorbée par le matériau photocatalytique de type semi-conducteur inorganique provoquent la création de paires électrons/trous (e^-/h^+). Ces derniers peuvent ensuite se séparer formant des radicaux libres qui migrent vers la surface permettant de réaliser des réactions d'oxydoréduction. Dès lors, il est important de veiller à ce que plusieurs caractéristiques soient présentées par ces matériaux : une absorption à large bande dans le domaine de la lumière visible, une séparation et une migration des charges efficace et finalement l'alignement des niveaux d'énergie appropriés sur le potentiel d'oxydoréduction des réactions ciblées. Une absorption dans le domaine du visible plutôt que dans celui des ultra-violet (UV) permettra de mieux exploiter le spectre solaire (Annexe 1). Une séparation et une migration des charges

efficace mèneront à une meilleure efficacité catalytique. Finalement, l'alignement des niveaux d'énergies appropriés sur le potentiel d'oxydoréduction des réactions ciblées permettra aux semi-conducteurs de photocatalyser différents types de réactions chimiques.

Les photocatalyseurs sont notamment utilisés au niveau industriel pour la production d'hydrogène par décomposition de l'eau[6], la réduction du dioxyde de carbone[7], la synthèse sélective de composés (ex : oxydation ou réduction sélective d'aromatiques, d'alcanes et d'oléfines ou formation d'un lien C-C ou C-N de manière sélective)[8] ou la désinfection[9] ainsi que pour le traitement des eaux usées[10]. Dans la recherche de photocatalyseurs semi-conducteurs robustes et actifs dans la gamme de la lumière visible, un semi-conducteur polymère, à savoir le nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4), a suscité l'engouement des communautés de chercheurs en tant que photocatalyseur de la prochaine génération, en raison de sa synthèse facile, de sa structure de bandes électroniques attrayante, de sa grande stabilité physicochimique et de sa nature "abondante sur terre".[4] Il est à noter que le g-C_3N_4 est considéré comme l'un des polymères artificiels les plus anciennement rapportés dans la littérature scientifique.[4,11] Ses performances photocatalytiques sont souvent déterminées à l'échelle du laboratoire à l'aide de réactions modèles telles que la décomposition des colorants organiques comme le bleu de méthylène (MB).

Dans les sous-sections suivantes, une brève introduction aux semi-conducteurs inorganiques (SCI) et organiques (SCO) sera réalisée. Ensuite, nous nous concentrerons sur le composé d'intérêt de ce mémoire, le nitrure de carbone. L'historique de ce composé sera développé ainsi que les différentes structures qu'il présente et les propriétés optiques et électroniques qui en découlent. Le mécanisme de synthèse de ce matériau sera également abordé ainsi que brièvement les méthodes d'amélioration de ses propriétés photocatalytiques. L'importance de la nanostructuration des matériaux de manière générale et plus précisément la méthode de 'templating' sera expliquée et finalement le mécanisme de dégradation par le C_3N_4 d'un polluant organique standard dit persistant : le bleu de méthylène, sera décrit.

1.1.1 Semi-conducteurs inorganiques

Les semi-conducteurs inorganiques (SCI) se composent d'une bande de valence (BV) où se situent les électrons et d'une bande de conduction (BC) électroniquement vide. La capacité de conductivité du matériau est déterminée par la facilité qu'ont les électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Dans un semi-conducteur, la BV et la BC sont séparées par une bande interdite déterminant l'énergie nécessaire pour qu'il y ait une transition électronique et donc le domaine d'absorption du matériau.[12] Une bande interdite est directe lorsque le maximum de la BV et le minimum de la BC se situent l'un en face de l'autre. Par contre, la bande interdite est indirecte lorsque le maximum et le minimum sont décalés. La transition indirecte est dès lors assistée par un phonon en plus du photon, c'est-à-dire une quantité d'énergie associée à la vibration élastique des atomes dans un cristal qui est transférée à l'électron, ce qui modifie l'énergie et la quantité de mouvement de la paire e_{BC}^{-}/h_{BV}^{+}. Cette quantité de mouvement est représentée par le vecteur d'onde k et, dans un matériau, la périodicité fait que le comportement de ces quantités de mouvement peut être ramené à celle de la première zone de Brillouin. Par ailleurs, cette zone est géométriquement identique à la maille primitive.[12]

Trois types de semi-conducteurs peuvent être distingués : les semi-conducteurs intrinsèques, extrinsèques positifs (-p) et extrinsèques négatifs (-n). Les impuretés responsables de la semi-conductivité extrinsèque peuvent être des donneurs ou des accepteurs d'électrons. L'introduction d'un donneur d'électrons dans la bande interdite d'un semi-conducteur résulte en un semi-conducteur de type n. Tandis que l'introduction d'un accepteur d'électron résulte en un semi-conducteur de type p.[12]

Les SCI typiquement connus sont des oxydes de métaux tels que le dioxyde de titane TiO_2, l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de fer (III) Fe_2O_3.[13] Le TiO_2 est une référence en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité chimique, de sa grande inertie chimique et de son faible coût. Toutefois, le TiO_2 tout comme la majorité des semi-conducteurs inorganiques, absorbe uniquement dans l'ultra-violet de par sa large bande interdite de 3,2 eV, ce qui ne représente que l'utilisation de 5% du spectre solaire.[14]

Pour améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO_2 sous la lumière visible (environ 43 % de la lumière solaire), de nombreuses stratégies de modification peuvent être mises en œuvre telles que le dopage élémentaire (*S, N, C, Fe, Cu, ...*), la nanostructuration des particules solides (*Nanotubes, nanosphères, ...*), la modification de la surface avec des acides inorganiques (*H_2SO_4, HF, ...*), le couplage avec d'autres semi-conducteurs (*ZnO, $SrTiO_3$, SnO_2, Fe_2O_3, ...*), etc.[15] Ces modifications plus ou moins complexes permettent de modifier la bande interdite et d'améliorer l'efficacité du transfert de charge et de la séparation et d'augmenter la capacité à absorber la lumière visible.[1,4,5]

1.1.2 Semi-conducteurs organiques

Par rapport aux SCI, les semi-conducteurs organiques (SCO) présentent une plus grande diversité structurelle. En effet, une grande variété de molécules peut être synthétisée avec des propriétés photoélectroniques facilement modulables par l'ingénierie structure-propriété.[13]

Les molécules typiquement utilisées pour les semi-conducteurs organiques sont basées sur l'hybridation sp^2 du carbone. Dans cette hybridation, il y a pour chaque atome de carbone, trois orbitales dans un plan avec un angle de 120° entre elles, et une autre orbitale p_z qui est perpendiculaire à ce plan. Les orbitales situées dans le plan peuvent former une liaison covalente σ avec les atomes voisins et les électrons des orbitales p_z peuvent former une liaison π, qui est située au-dessus et au-dessous du plan des liaisons σ (Figure 1).[16]

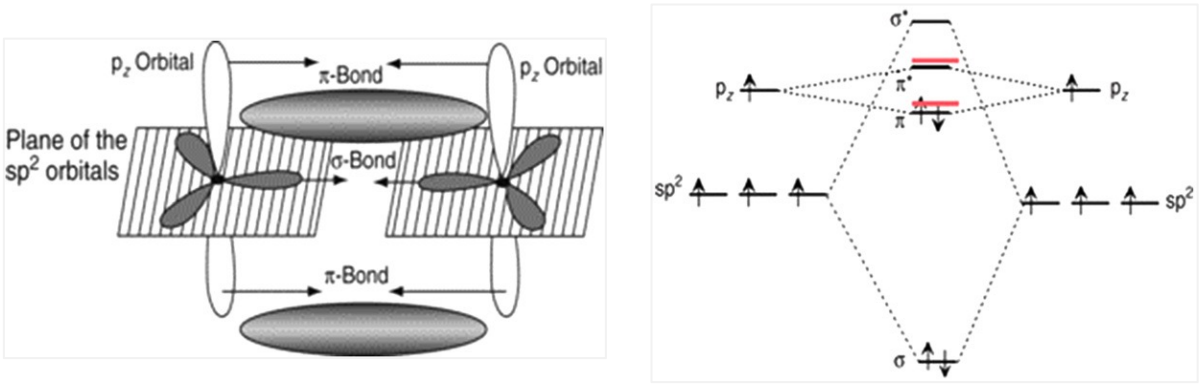


Figure 1 : Liaison de deux atomes de carbone, avec des liaisons σ et π et les interactions orbitalaires. [16]

Les molécules aromatiques sont formées d'une chaîne d'atomes de carbone où les orbitales p_z présentent une alternance de liaisons simples et doubles, mais que l'on considère délocalisées. Contrairement aux SCI, les orbitales moléculaires des SCO ne sont pas étroitement imbriquées. Dans ces systèmes électroniques π-conjugués, l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie (LUMO) résultent généralement de la formation des orbitales π-liantes et π^* anti-liantes respectivement. La différence énergétique entre la HOMO et la LUMO est typiquement de l'ordre de l'énergie des photons du domaine visible. Dès lors, ces molécules absorbent généralement dans le visible et présentent des couleurs vives en absorption et en émission. De plus, l'écart entre la HOMO et la LUMO peut être contrôlée en faisant varier la taille du système π.[16]

Pour simplifier, la HOMO peut être associé à la bande de valence et la LUMO à la bande de conduction d'un semi-conducteur inorganique. Ceci est d'autant plus vrai s'il ne s'agit pas d'une petite molécule ou d'un oligomère avec un petit nombre d'atomes de carbone, mais d'un polymère tel que le g-C_3N_4. La question est donc de savoir s'il faut caractériser la structure

électronique des polymères conjugués en tant que semi-conducteurs ou en tant que molécules mais ceci fait encore débat aujourd'hui.[17] Dans notre cas, le nitrure de carbone est largement considéré dans la littérature comme un matériau semi-conducteur avec une bande de conduction et une bande de valence comme le TiO_2 et non comme une molécule organique en tant que telle. Ce matériau est explicité en détails dans la sous-section suivante.

1.2 Le nitrure de carbone : C_3N_4

1.2.1 Historique et intérêt

Le nitrure de carbone est un polymère π-conjugué organique dont l'histoire remonte à 1834, lorsque Berzelius et Liebig développent les précurseurs correspondants [11] représentés à la Figure 2 ci-dessous : (a) la mélamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) ; (b) le melam (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine-n-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl) ; (c) le melem (1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene-2,5,8-triamine) et (d) le melon (poly[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene-2,5-diyl]imino).[4]

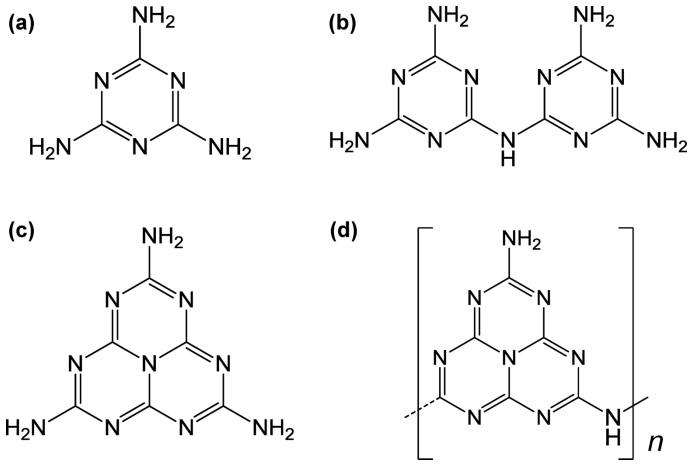


Figure 2 : Composés chimiques contenant du carbone et de l'azote : (a) mélamine, (b) mélam, (c) melem, et (d) melon obtenus par Berzelius et Liebig. [4]

La structure de ces composés a ensuite été réétudiée en détail par Franklin en 1922 qui a découvert que le nitrure de carbone $(C_3N_4)_x$ pouvait être le produit final de la polymérisation complète du melon calciné bien que les preuves réelles étaient encore incertaines.[4] En 1937, Pauling et Sturdivant ont suggéré pour la première fois une unité coplanaire tri-s-triazine comme motif structurel élémentaire de divers dérivés polymères confirmés par une étude de cristallographie aux rayons X.[4] En 1940, Redemann et Lucas ont découvert qu'il existait une ressemblance formelle entre le graphite et le melon et en ont déduit que le melon était le précurseur qui décrivait le mieux le C_3N_4 de Franklin bien qu'une structure cristalline unique ne devrait pas être attribuée au melon.[4]

Même si le g-C_3N_4 est l'allotrope le plus stable parmi tous les types de C_3N_4, la recherche sur sa synthèse et sa caractérisation est toujours en cours à ce jour. En effet, malgré de nombreuses tentatives, les protocoles de synthèse utilisant des précurseurs riches en carbone et azote n'ont pas encore produit le g-C_3N_4 souhaité, idéalement condensé et cristallin en raison de problèmes cinétiques.

L'utilisation du g-C_3N_4 dans le domaine de la catalyse hétérogène a commencé en 2006. En 2009, Wang *et al.*[18] ont rapporté que le g-C_3N_4 pouvait être utilisé en tant que photocatalyseur semi-conducteur conjugué sans métal pour la production d'hydrogène par division de l'eau. Depuis la publication de ce premier rapport fondateur, le nombre de publications sur le g-C_3N_4 en photocatalyse a augmenté de manière significative comme on peut le constater à la Figure 3 ci-dessous.

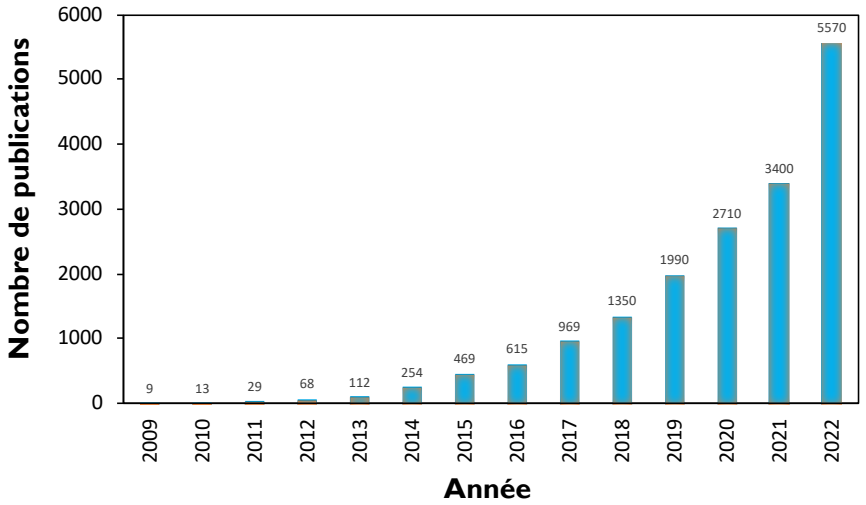


Figure 3 : Nombre de publications annuelles utilisant « g-C_3N_4 », « carbon nitride » et « photocataly* » comme mot-clé depuis 2009 reprises de GoogleScholar. Daté du 03 avril 2023.

En effet, les polymères π-conjugués organiques sont considérés comme des alternatives prometteuses aux semi-conducteurs inorganiques pour les applications photocatalytiques (Figure 4).[19] Le g-C_3N_4 plus précisément est intéressant de par sa stabilité chimique et thermique remarquable jusqu'à 600 °C, ainsi qu'une bande interdite modérée de 2,7 eV donnant lieu à une absorption dans le domaine du visible contrairement au TiO_2 qui absorbe dans le domaine ultra-violet.[13] De plus, le g-C_3N_4 peut servir de photocatalyseur en tant que tel mais aussi de support pour d'autres nanoparticules photoactives ce qui peut donner lieu à une synergie des propriétés photocatalytiques.[20]

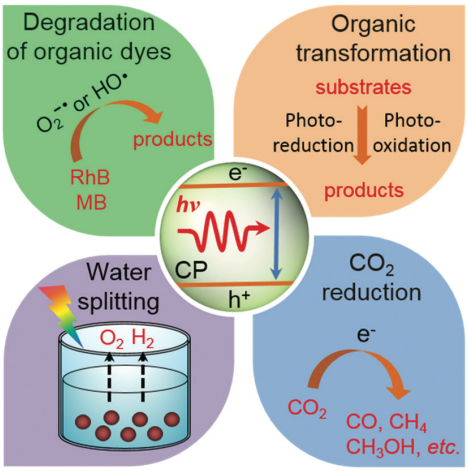


Figure 4 : Aperçu d'applications photocatalytiques des polymères π-conjugués (CP). [19]

Toutefois, malgré cette croissance exponentielle de l'utilisation du g-C_3N_4 en photocatalyse, il est important de noter que les connaissances sur la manière d'exploiter pleinement les caractéristiques et les propriétés uniques du g-C_3N_4 n'ont pas suivi la même tendance. Les propriétés fascinantes du g-C_3N_4 doivent encore être explorées en profondeur, ce qui nécessite plus de temps et de force de la part des communautés scientifiques.

1.2.2 Structures et propriétés

Le nitrure de carbone (C_3N_4) existe sous 7 phases cristallines : α-C_3N_4, β-C_3N_4, *cubique*-C_3N_4, *pseudocubique*-C_3N_4, *g-h-triazine*, *g-o-triazine* et *g-h-heptazine*. Les allotropes du nitrure de carbone graphitique (g-C_3N_4) sont donc constitués d'anneaux triazine (C_3N_3) et tri-s-triazine (C_6N_7) aussi nommé heptazine. Les paramètres des réseaux cristallins sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous.[21]

Tableau 1 : Paramètres des réseaux cristallins des sept phases du nitrure de carbone.[21,22]

Phase	Groupe d'espace	Réseau	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Nombre d'atomes
α-C_3N_4	$P3_1c$	Trigonal	6.465	6.465	4.709	28
β-C_3N_4	$P6_3/m$	Hexagonal	6.406	6.406	2.406	14
cubique-C_3N_4	I43d	fcc	5.411	5.411	5.411	14
pseudocubique-C_3N_4	P42m	Cubic	3.426	3.426	3.426	7
g-h-triazine	P6m2	Hexagonal	4.746	4.746	6.586	14
g-o-triazine	P2mm	Ortho-rhombique	4.147	4.754	6.474	1414
g-h-heptazine	$Cmc2_1$	Hexagonal	7.083	12.269	6.871	28

Les structures cristallines des 3 phases graphitiques sous forme d'une couche sont représentées à la Figure 5 ci-dessous, ainsi que les cellules unitaires des 4 autres phases cristallines.[21]

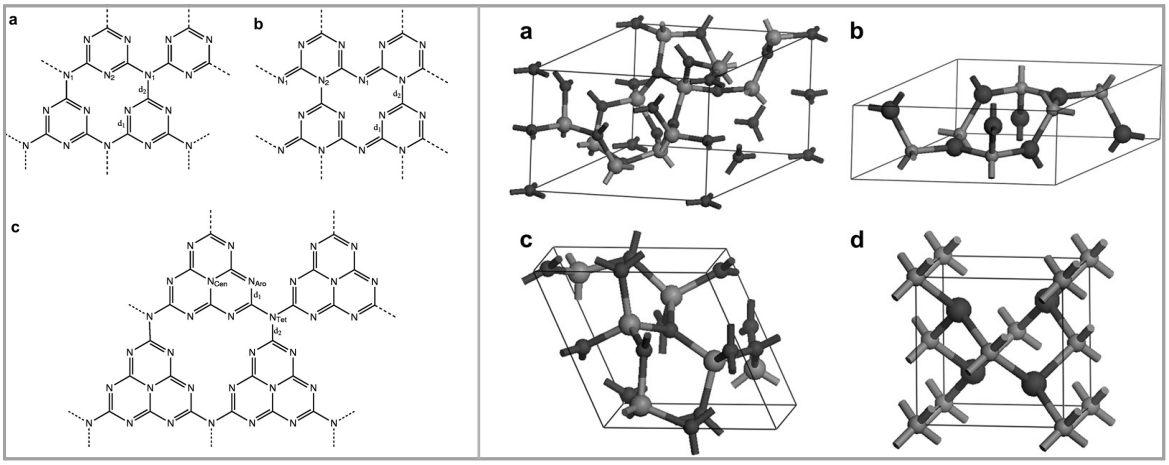


Figure 5 : Structure cristalline : (à gauche) des phases graphitique : (a) g-h-triazine, (b) g-o-triazine, (c) g-h-heptazine et cellules unitaires (à droite) des quatre autres phases du C_3N_4 : (a) α-C_3N_4, (b) β-C_3N_4, (c) $cubique$-C_3N_4, (d) $pseudocubique$-C_3N_4.

Les différences de structures entrainent des différences dans les propriétés. Tout d'abord dans les propriétés électroniques[22], certaines phases sont semi-conductrices tandis que d'autres sont isolantes. La valeur de la bande interdite des différentes phases est reprise dans le Tableau 2 ci-dessous. Excepté pour la phase pseudocubique et g-h-triazine où la transition électronique est directe, les autres phases présentent une bande interdite indirecte.

Tableau 2 : Bandes interdites calculées pour les phases de C_3N_4 par calcul DFT via l'approximation GW [i] et la transition associée[21]

Phase	Bandgap (eV)	Transition
$\boldsymbol{\alpha\text{-}C_3N_4}$	5,49	$\mathrm{K}-\mathrm{M/L}$
$\boldsymbol{\beta\text{-}C_3N_4}$	4,85	$\Gamma-\mathrm{K/H}$
$\boldsymbol{cubique\text{-}C_3N_4}$	4,30	$\Gamma/\mathrm{N}-\Gamma/\mathrm{H}$
$\boldsymbol{pseudocubique\text{-}C_3N_4}$	4,13	$\Gamma-\Gamma$
$\boldsymbol{g\text{-}h\text{-}triazine}$	2,97	$\Gamma-\Gamma$
$\boldsymbol{g\text{-}o\text{-}triazine}$	0,93	$\Gamma/\mathrm{Z}-\mathrm{X/U}$
$\boldsymbol{g\text{-}h\text{-}heptazine}$	2,88	$\Gamma-\mathrm{Y}$

[i] La description mathématique des quasi-particules est basée sur la fonction de Green à particule unique G(r,t,r',t'), également appelée propagateur, qui décrit l'amplitude de probabilité pour la propagation d'un électron de la position r' à l'instant t' à la position r à l'instant t. La détermination exacte de la fonction de Green nécessite la connaissance complète de l'auto-énergie de la quasi-particule qui décrit les effets d'échange et de corrélation au-delà de l'approximation de Hartree.

Dans l'approximation GW, l'auto-énergie est le produit de la fonction de Green à particule unique G et de l'interaction tramée W alors que l'auto-énergie est généralement approximée à l'aide d'une expansion perturbative par rapport à l'interaction quasi-particulaire. Les bandes interdites qui en résultent se comparent beaucoup mieux à l'expérience

Les propriétés des phases non graphitiques ne seront pas plus développées car ici nous nous intéressons au nitrure de carbone graphitique. La structure des bandes d'énergie des phases graphitiques est donc représentée dans la Figure 6 ci-dessous.

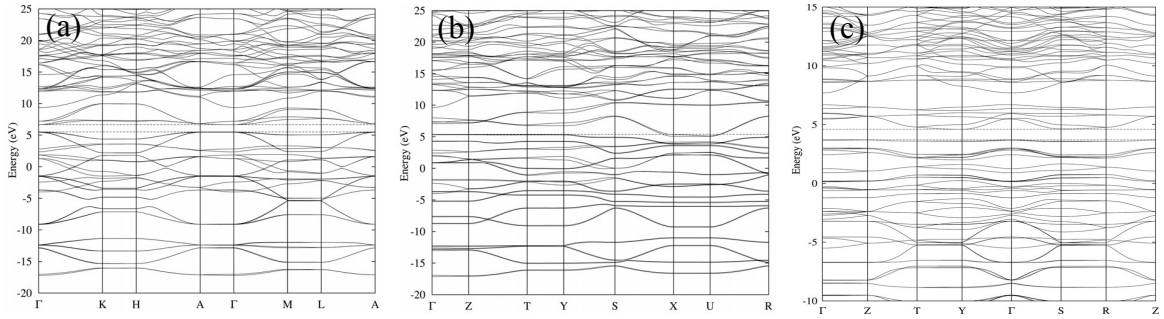


Figure 6 : Structure des bandes d'énergie de (a) g-h-triazine, (b) g-o-triazine, (c) g-h-heptazine. [21]

Le g-C_3N_4 (g-h-triazine et g-h-heptazine) présente une bande interdite appropriée pour l'absorption de la lumière visible. En effet, ce matériau jaune présente un bord d'absorption aux alentours de 460 nm et absorbe donc dans l'ultra-violet et dans le bleu.[18] (Figure 7) Ce matériau est ainsi intéressant pour des applications photocatalytiques.

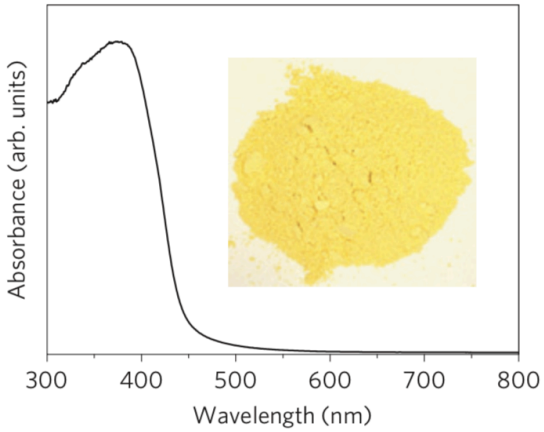


Figure 7 : Spectre d'absorbance du g-C_3N_4. [18]

De plus, parmi les trois phases graphitiques, le g-C_3N_4 à base d'anneaux heptazine est le plus stable thermodynamiquement. La phase g-h-triazine se trouve également formée de temps à autre en plus de la phase heptazine, lors de la synthèse du g-C_3N_4. Ces deux phases sont distinguables par analyse DRX sur poudre. En effet, en théorie, le diffractogramme présentera un pic de diffraction à une position 2θ de 27.4° pour l'espacement inter-couche des systèmes aromatiques π-conjugués empilés (plan de diffraction 002). La distance d'empilement inter-planaire correspond alors à 0,325 nm. Un autre pic de diffraction (Figure 8) apparait à une position 2θ de 13° ou 17,4° pour le motif d'agencement structurel dans le plan : unité tri-s-triazine (heptazine) et triazine respectivement.[5]

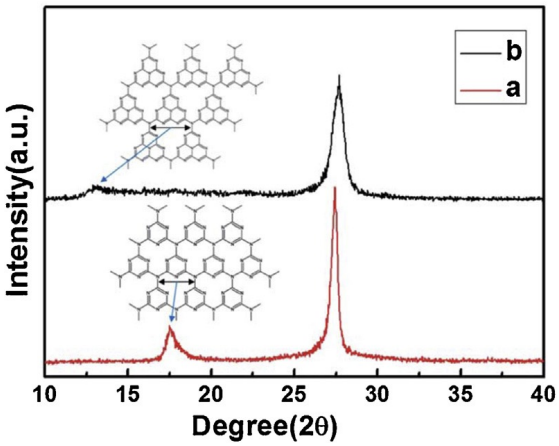


Figure 8 : Diffractogramme du g-C_3N_4 à base d'unités (a) triazine, (b) heptazine. [5]

1.2.3 Synthèse du g-C_3N_4

La synthèse du g-C_3N_4 peut se faire par le biais de la condensation thermique de plusieurs précurseurs riches en azote tels que l'urée, la thiourée, la cyanamide, le dicyandiamide ou encore la mélamine comme représenté à la Figure 9 ci-dessous.[23]

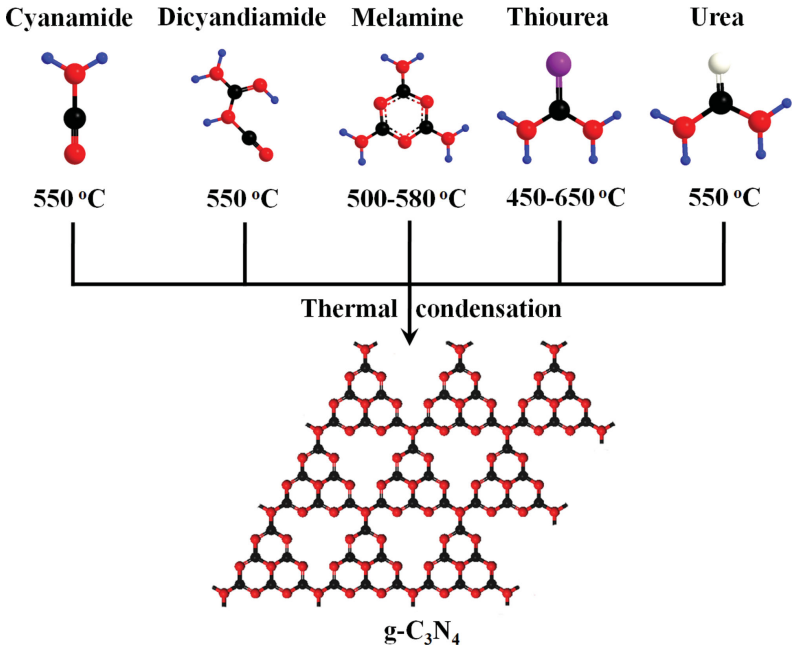


Figure 9 : Illustration schématique des principales voies de synthèse de g-C_3N_4 par condensation de cyanamide, dicyandiamide, mélamine, thiourée et urée. Code couleur utilisé dans les structures chimiques : C, noir ; N, rouge ; H, bleu ; S, violet ; O, blanc. [23]

Plus précisément, les différents précurseurs vont d'abord subir une série de polyadditions et/ou polycondensations afin de se transformer en mélamine. Les températures d'apparitions des différents intermédiaires varient d'une étude à l'autre, mais il est constaté de manière générale qu'à une température d'environ 350 °C, tous les précurseurs sont devenus de la mélamine.[4,13,23–26] Celle-ci se réarrange ensuite à une température d'environ 390 °C en melam et/ou melem qui par condensation supplémentaire entre 500 et 580 °C donne lieu à la formation

du g-C_3N_4 à base d'unités triazine et/ou tri-s-triazine. La structure du g-C_3N_4 devient ensuite instable à partir d'environ 600 °C et se décompose complètement à une température supérieure à 700 °C en fragments cyano et azotés (ex : NH_3). La Figure 10 ci-dessous représente un schéma réactionnel potentiel menant à la formation du g-C_3N_4 adapté et réalisé sur base de différents articles traitant ce sujet.[4,13,23–26]

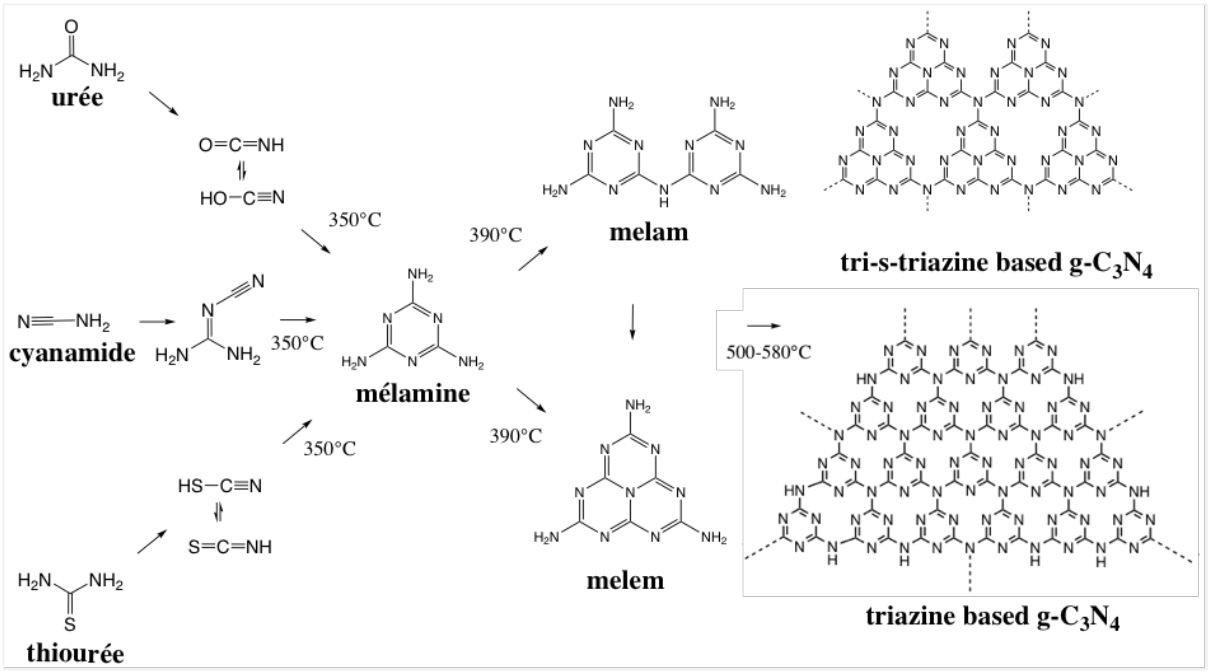


Figure 10 : Schéma réactionnel potentiel de la formation du g-C_3N_4 à partir de l'urée, de la cyanamide, de la thiourée et de la mélamine.

Le passage de la mélamine au g-C_3N_4 par les intermédiaires melam/melem ainsi que l'instabilité du g-C_3N_4 peuvent être traduits à partir d'une analyse thermogravimétrique de la mélamine comme présenté à la Figure 11 ci-dessous.[27] La perte de masse importante d'environ 80% est majoritairement due à l'élimination de NH_3. Toutefois, comme indiqué précédemment, la formation du g-C_3N_4 idéalement condensé avec un rapport $^{C}/_{N}$ expérimental correspondant au rapport théorique $^{C}/_{N}$ de 0,75 est difficilement réalisable car sa condensation incomplète donne lieu à la présence de groupes amino résiduels. Ceux-ci permettent une meilleure interaction entre les feuillets mais réduisent la mobilité des charges au sein d'un feuillet ce qui diminue l'activité photocatalytique du composé.[28] Le g-C_3N_4 se décomposant à partir d'une température d'environ 600 °C, il est difficile d'augmenter le rendement de cette condensation par simple augmentation de la température du chauffage direct de la mélamine à pression ambiante. Dès lors, le choix du précurseur, de la réalisation d'un pré- ou post-traitement, de la nature de l'atmosphère (oxydante, réductrice, inerte ou sous vide), du temps et de la température de chauffage peuvent influencer la structure finale du g-C_3N_4 obtenue et ses propriétés.[4]

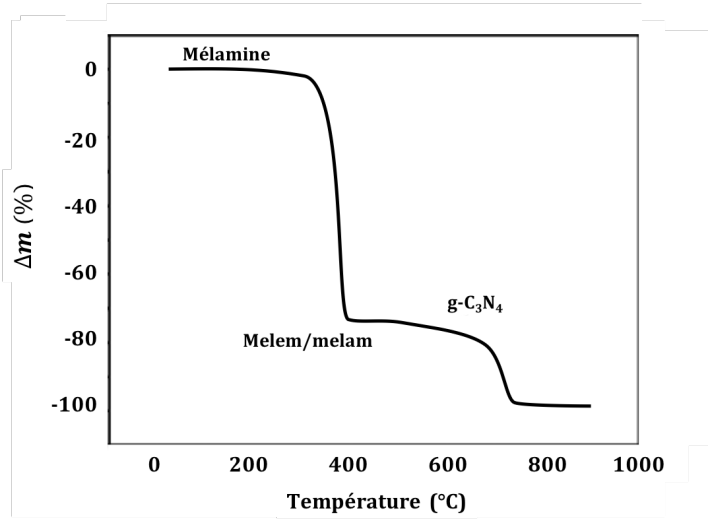


Figure 11 : Courbe thermogravimétrique de recuit de la mélamine. Adapté de [27]

Une manière d'améliorer les propriétés photocatalytiques est le dopage du matériau. Dans ce cas-ci, le g-C_3N_4 peut facilement piéger des ions métalliques M^{n+} tels que le Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+} et Cu^{2+} dans ses cavités centrales grâce à un triple pont N reliant les unités triazine (Figure 12-a).[23] Ces cavités peuvent également être utilisées comme germes pour faire croître des nanoparticules métalliques (Pt, Pd, Au, …) supportées de manière covalente par le g-C_3N_4 ou pour immobiliser des organocatalyseurs ou des complexes organométalliques possédant des molécules polyaromatiques via l'empilement π-π pour une fonctionnalisation non covalente comme représenté à la Figure12-b pour les surface de carbone de manière générale.[29] Dès lors, le g-C_3N_4 peut aussi être considéré comme un support solide photo-actif. Il est également rapporté dans la littérature quelques exemples où des complexes, tels que des Cu (II) meso-tetra (4-carboxyphenyl) porphyrin (CuTCPP)[30] ou encore du phtalocyanine de zinc[31], sont attachés de manière covalente aux groupes NH_2 sur les bords des feuillets du g-C_3N_4 mais cette méthode est un plutôt inhabituelle et n'est clairement pas la plus employée.

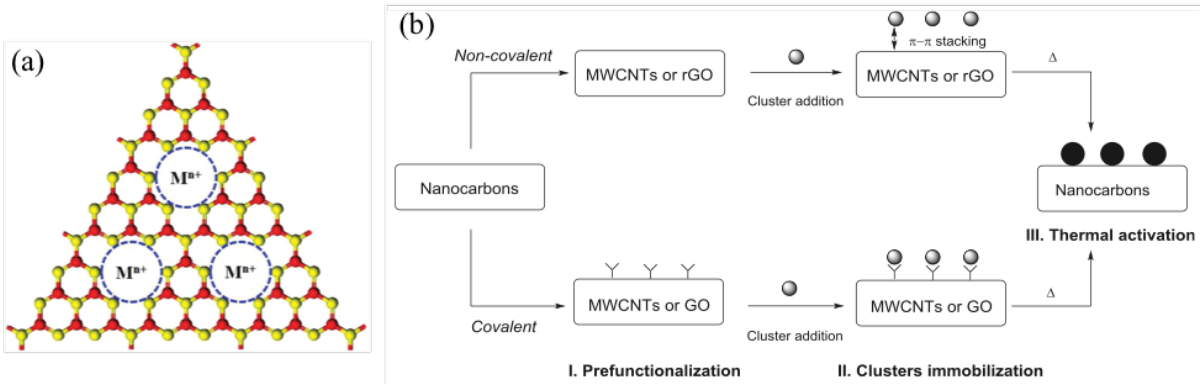


Figure 12 : (a) Schéma de la structure du g-C_3N_4 avec inclusion d'ions métalliques M^{n+} dans les cavité.[23] Code couleur utilisé : C, rouge ; N, jaune, (b) Méthodologie générale pour fonctionnaliser de manière covalente et non-covalente un matériau à base de carbone avec des NPs métalliques. [29]

La stratégie de synthèse va également impacter la morphologie du g-C_3N_4. La Figure 13 ci-dessous reprend quelques voies de synthèses et différentes formes associées.[32] Plus précisément, pour la préparation du g-C_3N_4 en 0D aussi nommé « Quantum Dots » (QDs), il existe notamment l'oxydation hydrothermale[33], l'exfoliation ultrasonique[34] et la réaction solide[35]. En ce qui concerne les nanomatériaux de g-C_3N_4 en 1D tels que les nanorubans, les nanobâtonnets et les nanotubes, les méthodes les plus courantes sont l'auto-assemblage hydrothermal et/ou les méthodes de polymérisation thermique combinées au traitement hydrothermal.[32] Il est également rapporté dans la littérature la possibilité d'obtenir des nanotubes par simple polymérisation thermique[36] ou par exfoliation et stress thermique[37]. Pour obtenir du g-C_3N_4 en 2D, des approches telles que l'exfoliation ultrasonique[38], l'oxydation à l'air à haute température[39] et les stratégies combinées sont efficaces pour réduire l'épaisseur du matériau. Enfin, pour la fabrication de g-C_3N_4 en 3D, les approches populaires sont les techniques de 'hard template'[40], de 'soft templating' aussi nommée auto-assemblage[41] et sans « template »[42].

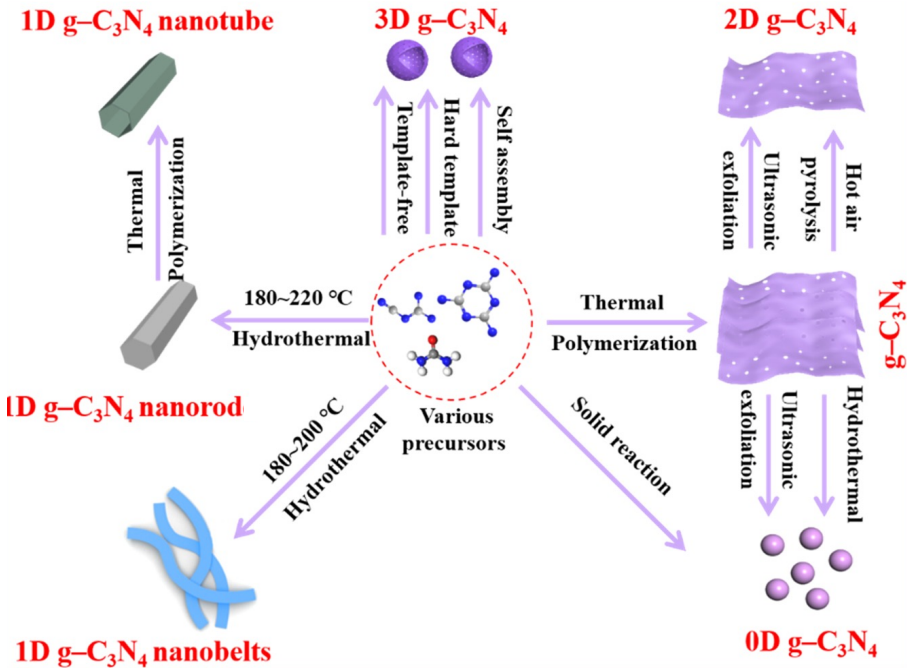


Figure 13 : Illustration schématique des techniques de synthèse des différentes morphologies de g-C_3N_4.[32]

L'objectif en contrôlant la morphologie est d'améliorer et de contrôler les propriétés photocatalytiques du matériau étant donné que celles-ci vont se dérouler à la surface. Cependant, il est possible de constater qu'une même stratégie de synthèse peut mener à différentes morphologies d'où la complexité de contrôler finement et de manière reproductible la structure du C_3N_4 lors de sa synthèse. D'autant plus que celui-ci a tendance à former naturellement des nanostructures lors de sa synthèse. Toutefois, la manière la plus efficace et sûre de maîtriser cette structuration est l'utilisation du 'hard templating'.[43]

1.3 Nanostructuration de matériaux

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux qui ont au moins une dimension de l'ordre de quelques nanomètres (de 1 à 100 nm), ce qui leur confère plusieurs avantages. En effet, à l'échelle nanométrique, les propriétés des matériaux sont différentes de celles du même matériau en volume, ce qui leur donne un intérêt dans les domaines de l'électronique (ex : batteries), de la biomédecine (ex : délivrance de médicament *via* encapsulation) et de la catalyse.[43] En raison de leur grande surface spécifique, de leur taille de particule réduite, de leur structure cristalline et/ou de leur chimie de surface modifiée, la nanostructuration des catalyseurs permet d'améliorer leurs propriétés catalytiques. De plus, la taille et la forme des nanoparticules (NPs) peuvent être contrôlées de sorte à optimiser la réactivité des sites actifs et ainsi régler leurs sélectivités et maximiser leurs performances.[44]

Parmi la grande variété de structures possibles, les structures creuses présentent un grand intérêt pour les applications catalytiques notamment dans la photocatalyse, l'électrocatalyse, la catalyse hétérogène, homogène ou enzymatique.[44] Plus précisément les structures présentant une anisotropie et un rapport d'aspect élevé tels que les nanotubes (NTs) offrent des avantages en termes d'adaptation pour les applications catalytiques. En effet, les nanotubes possèdent des ouvertures aux extrémités qui rendent la surface intérieure des tubes facilement accessible. Les surfaces intérieures et extérieures sont distinctes lorsque le matériau n'est pas poreux, ce qui permet de fonctionnaliser différemment et de manière sélective la surface interne et externe des NTs comme illustré à la Figure 14. Cette propriété est très utile pour modifier les propriétés de surface des nanotubes en fonction des besoins spécifiques. Cette séparation permet de réaliser une catalyse en cascade orthogonale, c'est-à-dire qu'il est possible d'effectuer deux réactions ou plus en séquence avec des catalyseurs qui ne sont pas compatibles entre eux, comme des acides et des bases ou des couples redox, ou de réaliser deux réactions différentes en parallèle (= *« dual catalysis »*).

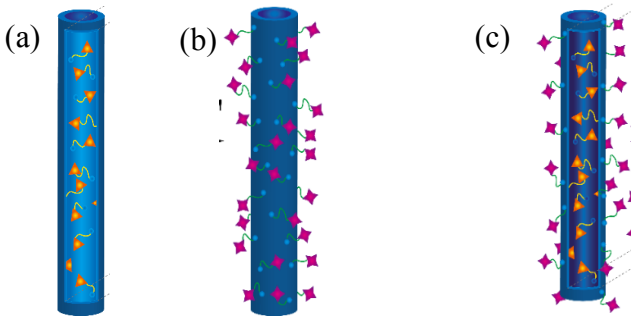


Figure 14 : Représentation d'un nanotube avec une fonctionnalisation (a) interne, (b) externe, (c) multiple.

Les nanomatériaux synthétisés à l'aide de template (jouant le rôle de moule pour la morphologie) possèdent généralement une taille, une forme et une configuration définies avec précision, grâce à l'orientation définie par les templates. La synthèse de matériaux nanostructurés à l'aide de templates comporte trois étapes : la préparation du template, la synthèse du matériau d'intérêt utilisant le template et l'extraction du template si nécessaire. Pratiquement tous les matériaux possédant des caractéristiques nanostructurées peuvent servir de template dans la synthèse à l'échelle nanométrique. Ceux-ci peuvent être des matériaux mous tels que des assemblages moléculaires et des matériaux durs tels que des particules colloïdales, des surfaces solides à motifs ou des membranes poreuses.[43]

Les membranes polymères nanoporeuses sont largement utilisées comme templates pour synthétiser des nanomatériaux anisotropes de dimensions et de rapport d'aspect hautement contrôlés. Ces membranes nanoporeuses sont fabriquées par la technique de 'track-etching', qui consiste à irradier des films minces de polymères (polycarbonate, polyéthylène téréphtalate ou polyimide) avec des particules hautement énergétiques, ce qui entraîne la formation de traces latentes qui sont ensuite révélées en pores de forme cylindrique et de taille très uniforme par un traitement chimique spécifique. En employant cette méthode, elles peuvent être produites avec une large gamme de tailles et de densités de pores cylindriques uniformes, permettant la synthèse de nanobâtonnets et de nanotubes monodispersés avec un rendement élevé.[45,46] Une représentation schématique de cette membrane poreuse se trouve à la Figure 15-a ci-dessous. Le diamètre extérieur des tubes obtenus est dicté par le diamètre des nanopores du template et peut varier de 10 nm à quelques µm, tandis que le diamètre intérieur des tubes peut être ajusté par les conditions de dépôt des matériaux.[47] La Figure 15-b montre cette même membrane une fois que le matériau d'intérêt a été synthétisé dans les nanopores (en bleu). Il est à noter que cette synthèse dans le template peut se faire à l'aide de différentes méthodes telles que la déposition sol-gel[48], le dip-coating[49], l'électrodéposition[45], la synthèse chimique[50] ou encore le dépôt physique ou chimique en phase vapeur (PVD ou CVD)[49].

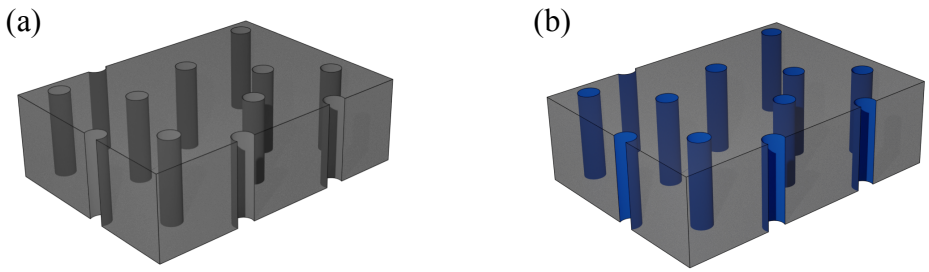


Figure 15 : Représentation du modèle de 'hard-templating' (a) vide, (b) après synthèse du matériau à l'intérieur représenté en bleu.

Les membranes en polycarbonate « track-etched » d'it4ip avec des nanopores cylindriques interconnectés ont récemment été utilisées pour créer des réseaux interconnectés de nanobâtonnets et de nanotubes métalliques (Au, Ni, Pt, …) et polymères en 3D (Figure 16-a).[51,52] L'utilisation de ces membranes permet de créer des réseaux 3D de nano-objets connectés autosupportés après le retrait du template, avec un contrôle précis sur l'architecture des pores et du réseau tels que le diamètre, la longueur, la forme, l'orientation et la densité des pores comme présenté à la Figure 16-b.

Cette structure de nanotubes interconnectés sous forme de films autosupportés ouvre la voie de la chimie sous flux continu (Figure 16-c). L'utilisation de nanocatalyseurs en tant que nanoréacteur permet d'éviter les grands réacteurs discontinus à cuve agitée avec chauffage externe, de s'orienter vers des installations plus petites et de limiter la consommation d'énergie. En effet, la miniaturisation en photochimie offrent plusieurs avantages, notamment un flux de photons plus élevé et plus homogène, permettant ainsi de réduire les temps de réaction et la formation de produits secondaires indésirables dus à une irradiation excessive, couramment observée dans les procédés discontinus.[53,54] La chimie en flux bénéficie également d'un rapport surface-volume élevé, qui améliore le transfert de chaleur et de masse, ce qui permet d'exécuter efficacement des réactions multiphasiques pour lesquelles le transfert de masse est généralement limité. De plus, les réactifs et les intermédiaires peuvent être manipulés de manière plus sûre que dans les procédés discontinus, car la nature continue du processus empêche toute accumulation de composants dans le réacteur.[54]

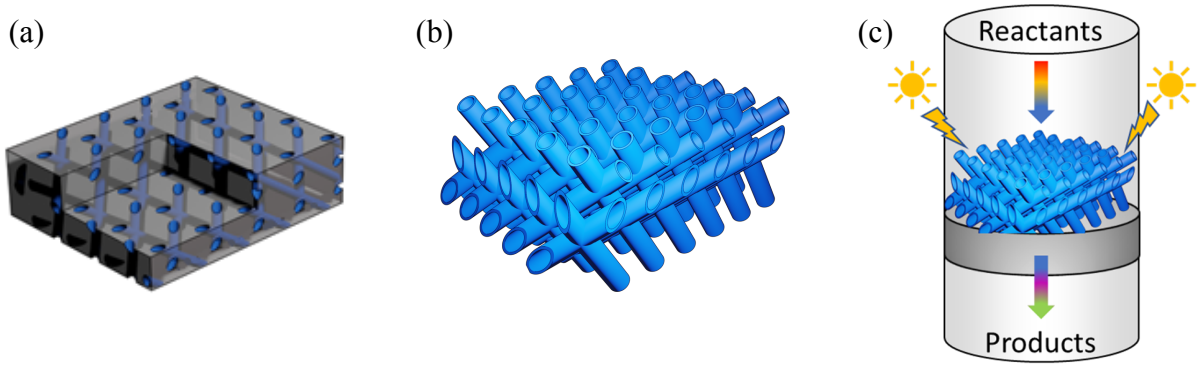


Figure 16 : (a) Représentation du modèle « hard-template » de NTs interconnectés rempli du matériau d'intérêt en bleu, (b) NTs interconnectés du matériau libéré de leur template, (c) Représentation de l'utilisation de ce matériau dans un processus en flux.

Comme dit précédemment, l'utilisation de membrane en polycarbonate est maintenant largement répandue pour la formation de nanotubes 1D et de matériaux 3D avec des nanotubes interconnectés métalliques (Au, Ni, Pt, …). La traduction de ces concepts et techniques a maintenant commencé à s'orienter vers les oxydes métalliques tels que le TiO_2, pour plus tard passer au contrôle de la structure de polymères. Dans le cadre du projet ARC CaScadOS dans

lequel s'inscrit ce mémoire, cette méthode n'a pas encore été appliquée au TiO_2 ni au g-C_3N_4. Ici, l'objectif sera de directement passer au contrôle de la formation des NTs de g-C_3N_4 étant donné qu'il possède des propriétés plus intéressantes que le TiO_2. L'activité photocatalytique des différents composés formés sera également comparée entre eux ainsi qu'avec celle du TiO_2 pour la dégradation d'un polluant organique standard : le bleu de méthylène.

1.4 Dégradation de polluants

1.4.1 Le bleu de méthylène

Dans ce travail, nous nous intéressons à la dégradation d'un polluant organique standard dit persistant : le bleu de méthylène (MB). Il s'agit d'un colorant thiazine cationique présent sous forme d'une poudre verte foncé et largement employé dans l'industrie textile. Une partie de ce colorant utilisé lors de la coloration des tissus se retrouve dans les eaux usées des usines, d'où l'importance du développement de technologie pour leur élimination. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme groupes auxochromes (Figure 17).[55]

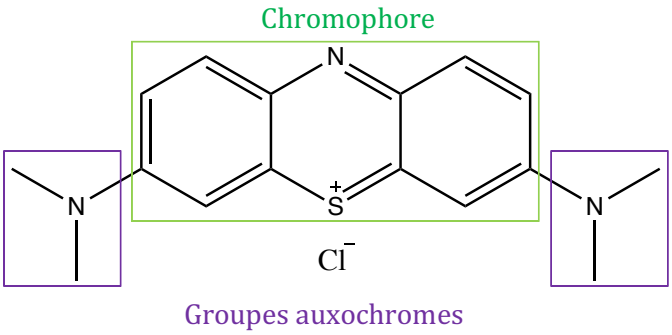


Figure 17 : Structure du bleu de méthylène.

1.4.2 Mécanisme photocatalytique

Plusieurs technologies telles que l'assainissement des eaux usées par voie physique, biologique et chimique ont déjà été développées mais après ces traitements, certaines molécules résiduelles peuvent encore être présentes. Dès lors, la photocatalyse hétérogène, qui fait partie des procédés d'oxydation avancés (AOP), est une technologie prometteuse pour la destruction complète de la plupart des polluants organiques.[56]

La dégradation du MB en milieu aqueux grâce à l'utilisation de semi-conducteur inorganiques est d'ailleurs déjà largement connue, notamment avec le TiO_2.[57] Comme présenté à la Figure 18 ci-dessous pour le C_3N_4, le rayon lumineux va exciter un électron de la bande de valence du catalyseur. Celui-ci va alors réaliser une transition électronique si l'énergie apportée

est suffisante, vers la bande de conduction du matériau et provoquer la création de paires électrons/trous (e^-/h^+). Ces porteurs de charges peuvent ensuite migrer vers la surface de celui-ci.

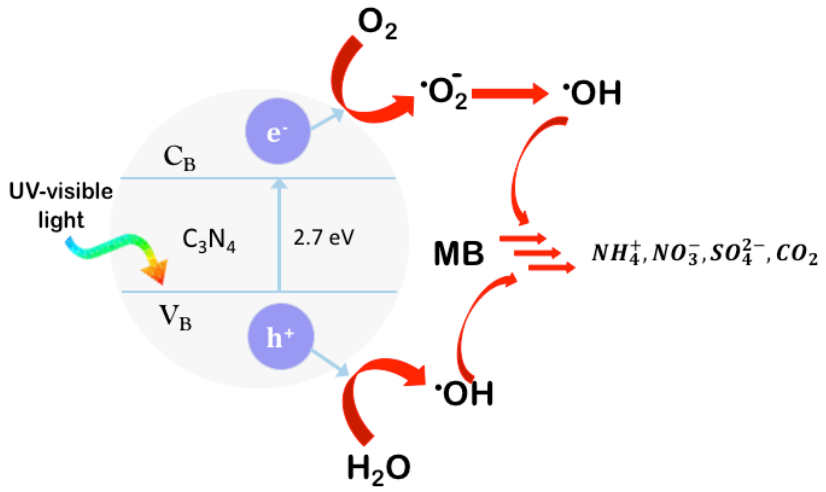


Figure 18 : Schéma représentant le mécanisme réactionnel de la formation des radicaux hydroxyles à la surface du C_3N_4 irradié.

L'électron photo-induit va réduire l'oxygène environnant O_2 en anion radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$)et ensuite générer des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) (Équation (i-v)). Simultanément, le trou photo-induit va également former des radicaux hydroxyles en réagissant avec l'ion hydroxyde venant de l'autoprotolyse de l'eau environnante (Équation (vi)).

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad \textbf{(i)}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(ii)}$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(iii)}$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^{\bullet}OH + {}^-OH \quad \textbf{(iv)}$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,{}^{\bullet}OH \quad \textbf{(v)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OH \xrightarrow{h^+} {}^{\bullet}OH \quad \textbf{(vi)}$$

Les radicaux hydroxyles étant des espèces oxydantes très réactives, elles vont mener à la dégradation du bleu de méthylène. Plus précisément, le groupe fonctionnel C-S^+=C du MB peut être attaqué par $^{\bullet}OH$. Le passage de C-S^+=C à C-S(=O)-C nécessite la conservation de la conjugaison de la double liaison, ce qui entraine l'ouverture du cycle aromatique central contenant les deux hétéroatomes, S et N.[57] Le groupe sulfoxyde peut subir une deuxième attaque par des radicaux $^{\bullet}OH$ induisant la dissociation des deux cycles benzoïque. Cette dissociation peut se faire de deux manières (Figure 19-a). Ensuite, les différents groupes fonctionnels tels que l'acide sulfonique (R-SO_3H), l'amine primaire (R-NH_2) et les amines tertiaires (R-$N(CH_3)_2$) vont être oxydé selon le mécanisme potentiel proposé à la Figure 19-b. Les cycles aromatiques restant présentés à la Figure 19-c vont finalement subir des hydroxylations ce qui va induire l'ouverture des cycles. Les produits finaux de la dégradation du MB sont donc le $NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et le CO_2.[57]

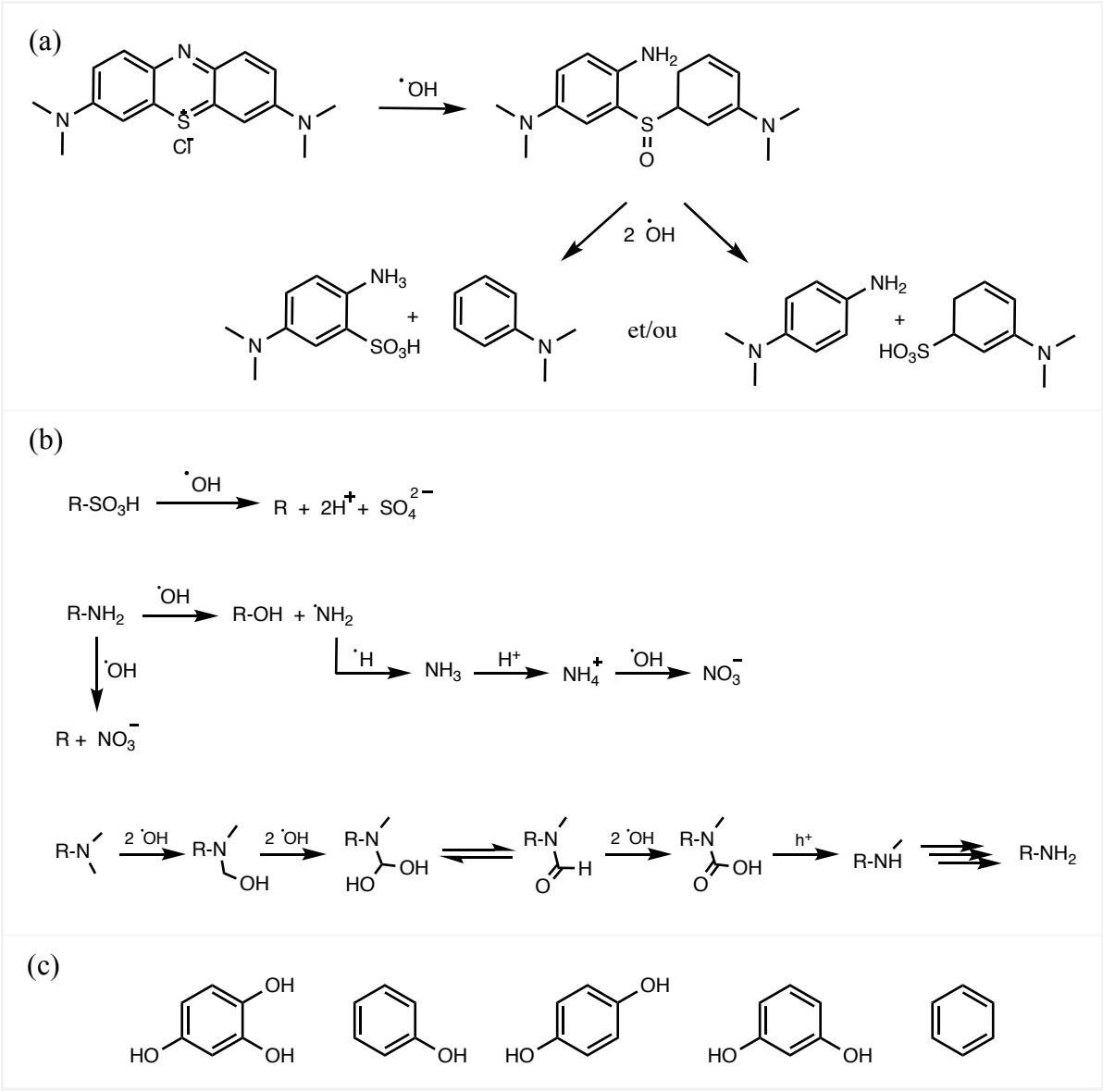


Figure 19 : Schéma réactionnel probable de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau pour les deux premières étapes (a) et pour les différents groupes fonctionnels (b). Cycles aromatiques restant avant les dernières hydroxylations.

L'objectif de ce travail n'est pas de réaliser une étude mécanistique et/ou cinétique mais plutôt une étude comparative du point de vue de l'activité photocatalytique en fonction de la structure et de la morphologie du catalyseur, pour une réaction-test standard. Comme dit précédemment, l'activité du g-C_3N_4 sera également comparée à celle du TiO_2 qui sera considéré comme un point de référence.

1.5 Objectifs du mémoire

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre du projet ARC intitulé « Spatial compartmentalization of multiple active sites on arrays of interconnected porous nanotubes for cascade catalysis – CaScadOS » mené par le professeur Sophie Demoustier-Champagne, le professeur Olier Riant et le professeur Sophie Hermans. Ce projet vise à préparer des catalyseurs supportés sur nanotubes enchâssés en 3D, afin de permettre l'élaboration de membranes catalytiques pour des réactions en cascade.

Le but du présent mémoire de Master est de synthétiser des nanotubes de g-C_3N_4, et de les structurer en 3 dimensions en utilisant l'effet de templating de membranes poreuses afin d'élaborer un support photocatalytiquement actif. Afin d'essayer d'atteindre ce but ambitieux, les objectifs spécifiques du mémoire consistent à répondre à différentes questions de recherches qui peuvent être séparées en 3 parties :

Tout d'abord, à quel point est-ce que la nanostructuration du g-C_3N_4 se fait-elle naturellement et quel est l'impact des différentes voies de synthèses sur la morphologie, mais aussi la structure et la composition en carbone et en azote (rapport C/N) du matériau obtenu ?

Ensuite, est-ce qu'il est possible d'utiliser des membranes en polycarbonate comme template pour contrôler la morphologie du g-C_3N_4 lors de sa synthèse ? Quels sont les paramètres importants au bon déroulement de ce templating ?

Finalement, quel est l'impact de la nanostructuration et/ou de la composition en carbone et en azote du g-C_3N_4 sur l'activité photocatalytique ? Comment se comparent les performances du g-C_3N_4 par rapport au TiO_2 P25 commercial qui est un catalyseur de référence, sous irradiation UV-A et sous lampe bleue ?

1.6 Méthodologie

Pour atteindre ces objectifs, ce travail est divisé en trois étapes expérimentales, qui correspondent à trois sections de résultats dans ce manuscrit. La première partie consiste en la préparation du g-C_3N_4 sans template, la deuxième partie en l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template et la dernière partie implique la réalisation de tests photocatalytiques sous lampe UV-A et sous lampe bleue pour la dégradation du bleu de méthylène.

La première partie implique la préparation du g-C_3N_4 sans template selon diverses méthodes plus ou moins simples, qui selon la littérature devraient toutes mener à la formation de nanotubes de g-C_3N_4. Tous les produits seront caractérisés par SEM (Scanning Electron

Microscopy) et les plus intéressants également par TEM (Transmission Electron Microscopy). Des mesures UV-vis et DRX seront systématiquement réalisées pour déterminer les bandgap des matériaux formés ainsi que pour vérifier la formation du bon composé respectivement. Une analyse élémentaire CHNS sera également effectuée sur les composés qui seront sélectionnés pour des tests photocatalytique afin de connaitre la composition en carbone et en azote du produit et étudier son effet sur l'activité photocatalytique.

La seconde partie de ce projet implique l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template. Comme point de départ, une méthode de synthèse réalisée dans la première partie devra être sélectionnée afin d'être transposée et adaptée à une synthèse en template. Pour ce faire, c'est la méthode de synthèse du g-C_3N_4 ayant la meilleure performance catalytique qui sera adoptée. Les différents paramètres de la synthèse seront ensuite modifiés afin d'essayer de former des NTs de g-C_3N_4 de manière contrôlée. Les produits seront principalement étudiés par SEM et occasionnellement par TEM. Lorsqu'une quantité suffisante sera produite, des analyses UV-vis, DRX et/ou CHNS seront également réalisées afin d'avoir une caractérisation du produit la plus complète possible.

Finalement, les tests photocatalytiques seront réalisés pour la dégradation du bleu de méthylènes sous lampe UV-A et lampe bleue avec les différents matériaux catalytiques à base de nitrure de carbone préparés et avec le TiO_2 P25 commercial. La dégradation du bleu de méthylène sera suivie par analyse UV-visible en mesurant le point d'absorbance maximal avant et après six heures d'irradiation.

Ce manuscrit est divisé en 4 parties différentes. Après la première partie introductive, une section expérimentale sera développée, détaillant les produits chimiques employés, les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisations utilisées. Les résultats à propos des différents matériaux synthétisés et des activités photocatalytiques seront quant-à-eux discutés dans la troisième partie. Finalement, la dernière partie aura pour but de conclure sur le travail réalisé lors de cette année et de présenter quelques perspectives d'exploration future à ce projet de recherche. Le document se termine par une liste de références et des Annexes.

CHAPITRE 2
Section expérimentale

2.1 Solvants et produits chimiques

Tous les réactifs chimiques et solvants utilisés durant ce projet sont listés ci-dessous par ordre alphabétique avec leur pureté et fournisseur entre parenthèses.

Acide chloridrique 1N (solution standard, Acros Organics), Acide salicylique (≥99.0%, Sigma-Aldrich), Dichlorométhane (pour HPLC, VWR Chemicals), Dioxyde de titane P25 (Anatase:Rutile/85:15, 99,9%, 20 nm, Degussa_lot datant de 2004), Éthanol absolu (AnalR NORMAPUR® Reag. Ph. Eur., VWR Chemicals), H_2O MilliQ (instrument VWR Puranity PU 15+), Mélamine (99%, Sigma-Aldrich), Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich), Pluronic F-127 (Sigma-Aldrich), Tétraéthyl orthosilicate TEOS (≥99.0%, Sigma-Aldrich), Thiourée (99%, Thermo Scientific) et Urée (99.5%, Thermo Scientific).

2.2 Synthèse du g-C_3N_4 sans template

Le g-C_3N_4 a été synthétisé *via* 5 méthodes, qui selon la littérature, devraient toutes mener à la formation de nanotubes (NTs). La première méthode consiste en une simple condensation thermique/calcination de la mélamine[36], la seconde en la calcination d'un mélange de mélamine et d'acide salicylique[58] et la troisième en la calcination du précurseur en présence d'un surfactant[59]. La quatrième et cinquième méthodes sont légèrement plus élaborées avec la réalisation respectivement d'un stress thermique après la calcination de la mélamine[37] et la réalisation d'un traitement hydrothermal avant la calcination de la mélamine[60]. Le nom des produits sera codifié de la manière suivante : *st_Mx_y* correspondant à une synthèse sans template (*st*), selon la méthode x (*Mx*), avec une particularité/distinction y (*y*).

2.2.1 Méthode 1 : Calcination de la Mélamine sous air et sous azote

Le C_3N_4 a d'abord été synthétisé par simple calcination selon la méthode reportée par Whang S. *et al.*[36]. Dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm (diamètre $\emptyset \times$ hauteur h), 5 g de mélamine sont introduits et tassés. Le couvercle de 50 mm de diamètre correspondant au creuset est placé au-dessus comme à la Figure 20 ci-dessous.

Figure 20 : Creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm (∅× h) avec son couvercle correspondant.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle (Carbolite) et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 2 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 2 h, le four est programmé de sorte à atteindre une température de 520 °C pendant 2 h avec une rampe de 2 °C/min. A la fin de ces 2 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite, le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Cet échantillon est nommé *st_M1_air*.

La synthèse a été réalisée une seconde fois mais l'étape de calcination a été cette fois effectuée dans un four tubulaire (Ceradal industries) sous flux d'azote (N_2) à la place du four à moufle sous air. Les autres paramètres de la synthèse (quantités, programmation, étapes) sont restés exactement les mêmes. L'échantillon obtenu est nommé *st_M1_*N_2.

2.2.2 Méthode 2 : Calcination d'un mélange Mélamine-Acide salicylique

Le g-C_3N_4 a ensuite été synthétisé en se basant sur la méthode proposée par Jia L. *et al*.[58]. Dans un berlin de 120 ml, 100 ml d'eau MilliQ sont introduits en utilisant un cylindre gradué et le tout est mis sous agitation magnétique (300 rpm) dans un bain d'huile à 80 °C.

La mélamine M (1,2612 g) y est ajoutée directement, suivi de l'addition lente d'acide salicylique S (0,4623 g) afin d'avoir un ratio molaire M/S = 3. La solution est laissée sous agitation à 80 °C pendant 2 h, puis évaporée par mise à l'étuve à 100 °C pendant 16 h. La poudre obtenue est broyée et introduite dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm (Ø×h) recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 4 h avec une rampe de montée en température de 5 °C/min. A la fin de ces 4 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite, le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Cet échantillon est nommé *st_M2_M/S.*

2.2.3 Méthode 3 : Calcination du précurseur en présence d'un surfactant

Le g-C_3N_4 a aussi été synthétisé par simple calcination d'autres précurseurs que la mélamine selon la méthode décrite par Peng W. *et al*.[59]. Dans un creuset de forme basse, de dimensions 70x44 mm ($\emptyset \times h$), 5 g d'urée, 5 g de thiourée et 20 mg de surfactant Pluronic F127 sont introduits et broyés. Un couvercle de 50 mm de diamètre est mis par-dessus.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 350 °C pendant 1 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de cette heure, le four est programmé de sorte à atteindre une température de 500 °C pendant 3 h après une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 3 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Cet échantillon est nommé *st_M3_u/t/F127*.

La synthèse a été réalisée une seconde fois mais avec 10 g de mélamine à la place de l'urée/thiourée. Les autres paramètres de la synthèse (surfactant, programmation, étapes) sont restés exactement les mêmes. L'échantillon obtenu est nommé *st_M3_m/F127*.

2.2.4 Méthode 4 : Exfoliation et stress thermique

Le g-C_3N_4 a également été synthétisé par calcination suivi d'une exfoliation puis d'un stress thermique comme le suggère Iqbal N. *et al.*[37]. Une calcination de la mélamine est d'abord réalisée en introduisant et en tassant 5 g de mélamine dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm ($\emptyset \times h$) qui est ensuite recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 4 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 4 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

Le produit est transvasé dans une solution d'éthanol (EtOH) 70% réalisée à partir d'éthanol absolu et d'eau MilliQ afin de subir une sonication sous ultrasons (US) avant d'être séché à 100 °C à l'étuve. Différents paramètres, détaillés dans le Tableau 3, ont été testés : la forme du contenant, le volume de solution d'éthanol et le mode de sonication. Le temps de séchage était initialement prévu à 3 h mais celui-ci a été rallongé si le produit était encore humide à la fin de ces 3 h.

Tableau 3 : Paramètres de l'étape de sonication.

N°	Contenant	Produit	Volume d'EtOH (70%)	Ratio produit/volume EtOH (g/ml)	Sonication	Séchage
1	Berlin 150 ml	2 g	50 ml	0,04	Bain	4 h
2	Cristallisoir Ø95 mm	2 g	50 ml	0,04	Bain	3 h
3	Berlin 150 ml	1,30 g	150 ml	0,008	Bain	9 h
4	Vial 30 ml	0,03 g	15 ml	0,002	Sonde	3 h
5	Vial 30 ml	0,67 g	15 ml	0,04	Sonde	3 h

Lorsque le bain US (VWR Ultrasound cleaner, 180 W) est employé, celui-ci est mis sur puissance 9 et le berlin y est plongé pendant 2 h. Lorsque la sonde US (Fischer Brand, 120 W) est employée, celle-ci est programmée pour une puissance de 100%, pendant 15 minutes avec des pulses de 10 secondes à intervalle de 10 secondes. Les produits sont ensuite séchés à l'étuve à 100 °C. Une fois redescendu à température ambiante, le produit est transvasé dans un creuset

de forme basse de dimensions 50x32 mm ($\emptyset \times h$) qui est ensuite recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre.

Un stress thermique est alors appliqué. Pour ce faire, le creuset est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 300 °C pendant 1 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. Pendant ce temps, un berlin de 50 ml contenant 25 ml d'eau MilliQ introduits via un cylindre gradué, est mis à refroidir dans un bain de glace. A la fin de l'heure, le creuset est récupéré et la poudre est transvasée dans le berlin d'eau glacée. Elle y est laissée 10 minutes avant d'être filtrée sur papier filtre puis mise à sécher à l'étuve sous vide à 120 °C durant 4 h.

A la fin de ces 4 h, le creuset est retiré de l'étuve et redescend naturellement à température ambiante. Le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Les différents échantillons obtenus de cette manière sont nommés *st_M4_1,2,3,4,5*.

2.2.5 Méthode 5 : Traitement hydrothermal

Le g-C_3N_4 a été synthétisé sur base d'une méthode utilisant un traitement hydrothermal rapportée par Jiang H. *et al*.[60]. Pour ce faire, un bain d'huile sous agitation magnétique est mis à chauffer à 80°C. Dans un berlin de 100 ml, 60 ml d'eau MilliQ sont introduits *via* un cylindre gradué et 1 g de mélamine y est ajoutée. Le berlin est mis sous agitation magnétique (300 rpm) dans le bain d'huile à 80 °C pendant 1 h puis la solution est transvasée dans un autoclave avec un liner en téflon de 100 ml.

L'autoclave bien fermé est positionné au centre d'une étuve à 180 °C et y est laissé 8 h. A la fin de ces 8 h, l'autoclave est sorti de l'étuve et redescend naturellement à température ambiante. Celui-ci est alors ouvert et le produit est filtré sur papier filtre et lavé avec de l'eau MilliQ et de l'éthanol puis mis à sécher 1h30 dans une étuve à 60 °C. La poudre blanche obtenue est broyée et introduite dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm ($\emptyset \times h$) qui est ensuite recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 3h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 3 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite, le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Cet échantillon est nommé *st_M5_ hydro*.

2.3 Synthèse du g-C_3N_4 avec membrane poreuse comme template

La synthèse du g-C_3N_4 sur template s'est initialement basée sur la méthode de synthèse n°5 précédemment décrite. Les étapes ont ensuite été modifiées et adaptées en fonction des résultats obtenus, notamment du point de vue de la résistance de la membrane à la température.

Deux membranes (ip PORE^{TM} Track Etched Membrane d'it4ip®) ont été utilisées en tant que template :

- Une membrane en polycarbonate à pores droits ayant subi un traitement PVP (polyvinylpyrrolidone) afin de la rendre plus hydrophile (diamètre des pores = 400 nm, densité des pores = 10^8 cm^{-2}, épaisseur = 20 µm) nommée PC002 ;

- Une membrane en polycarbonate à pores droits sans traitement PVP (diamètre des pores = 500 nm, densité des pores = 10^8 cm^{-2}, épaisseur = 25 µm) nommée PC003 ;

2.3.1 Synthèse basée sur la Méthode 5

La méthode de synthèse n°5 a été adaptée à l'utilisation des membranes comme template de la manière suivante : Un bain d'huile est tout d'abord mis sous agitation magnétique et chauffé à 80 °C. Un carrée d'1 cm de côté de la membrane PC002 est découpé et introduit dans un porte-membrane en téflon de cette dimension (Figure 21-a).

Ensuite, dans un berlin de 100 ml, 60 ml d'eau MilliQ sont introduits *via* un cylindre gradué ainsi qu'1 g de mélamine et le support en téflon contenant la membrane PC002. Le berlin est mis sous agitation magnétique (300 rpm) dans le bain d'huile à 80 °C pendant 1 h. Le support contenant la membrane imprégnée de mélamine est ensuite transvasé dans un autoclave avec un liner en téflon de 200 ml sans la solution (Figure 21-b).

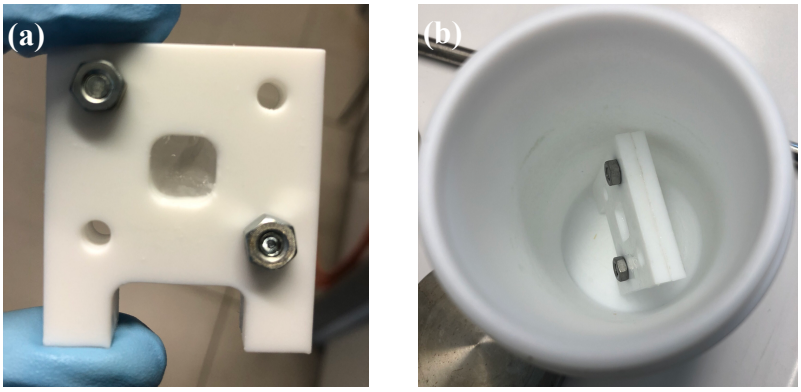


Figure 21 : (a) Membrane dans son support en téflon, (b) Membrane dans son support en téflon transféré dans le liner de l'autoclave de 200 ml.

L'autoclave bien fermé est positionné au centre d'une étuve à 180 °C et y est laissé 8 h. A la fin de ces 8 h, l'autoclave est sorti de l'étuve et redescend naturellement à température ambiante. La membrane est extraite de son support et est introduite dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm ($\emptyset \times h$) qui est ensuite recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre.

L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 3 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 3 h, le four redescend naturellement à température ambiante, ensuite, le lendemain, le produit obtenu est récupéré et de l'éthanol absolu est ajouté dans le fond du contenant de la calcination afin de s'assurer de récolter tout le produit.

Il est à noter que lors de cette première synthèse, la membrane a été dégradée thermiquement lors du traitement hydrothermal et que l'étape de la calcination n'a donc pas pu être réalisée (Tableau 4). L'échantillon est nommé *T_1*.

Tableau 4 : Paramètre du premier essai de la synthèse du C_3N_4 au sein d'un template.

N°	Membrane	Imprégnation	Traitement hydrothermal	Calcination
T_1	PC002	1 g mélamine/60 ml eau → agitation 80 °C, 1 h	180 °C, 8 h, sec	/

Dès lors, il a été testé de protéger cette membrane en la couvrant de Silice (SiO_2), pour parvenir à avoir une résistance plus haute à la température. Différents paramètres ont été étudiés afin de contrôler l'épaisseur de silice déposée sur la membrane comme décrit dans la Section 2.3.2 ci-dessous.

2.3.2 Recouvrement d'une membrane PC par de la silice

2.3.2.1 Recouvrement par de la silice mésoporeuse

Dans un berlin de 100 ml, 2,755 g de surfactant Pluronic P-123 et 22,574 g d'EtOH sont introduits puis mis sous agitation avec un parafilm (= solution 1). Dans un autre berlin de 100 ml, 4,304 g d'eau MilliQ, 11,987 g d'EtOH absolu, 1,309 g d'acide chlorhydrique (HCl) 1M et 10,629 g de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) sont introduits (= solution 2). Lorsque le Pluronic P-123 est entièrement dissous dans la solution 1, la solution 2 y est transvasée et le tout est laissé au repos durant 3 h.

A la fin de ces 3 h, deux carrés d'1 cm de côté de membrane PC002 maintenue chacune dans un porte-membrane sont introduits dans le berlin. Le tout est mis sous agitation magnétique durant 1h30 puis les membranes sont sorties de la solution et de leurs porte-membrane. Elles sont alors mises à sécher dans une étuve à 100 °C pendant 24 h dans un vial de 10 ml en veillant à ce qu'elle ne se collent pas aux parois de ce dernier. Les membranes obtenues sont ainsi recouvertes de silice mésoporeuse (p_SiO_2). Cet échantillon est nommé *p_1*.

La synthèse a été reproduite avec une concentration en TEOS double (échantillon *p_2*) et un temps d'agitation double (échantillon *p_3*) comme mentionné dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Ratio molaires des réactifs engagés lors de la synthèse pour le recouvrement de la membrane PC par de la p_SiO_2.

	TEOS	**HCl (1M)**	**EtOH**	**H_2O MilliQ**	**P-123**	**Agitation**
p_1	1	0.7	14.7	4.7	0.009	1,5h
p_2	1	0.35	7,35	2,35	0.005	1,5h
p_3	1	0.7	14.7	4.7	0.009	3h

2.3.2.2 Recouvrement par de la silice non poreuse

Dans un berlin de 100 ml, 4,304 g d'eau MilliQ, 34,552 g d'EtOH, 1,309 g d'HCl 1M et 10,629 g de TEOS sont introduits. Le mélange est laissé au repos 3 h puis deux carrés d'1 cm de côté de membrane PC002 maintenue chacune dans un porte-membrane sont introduits dans le berlin. Le tout est mis sous agitation magnétique durant 1h30 puis les membranes sont sorties de la solution et de leurs porte-membrane et mises à sécher dans une étuve à 100 °C pendant 24 h dans un vial en veillant à ce qu'elle ne se collent pas aux parois de ce dernier. Les membranes obtenues sont ainsi recouvertes de silice non poreuse (np_SiO_2). Cet échantillon est nommé *np_1*.

Une concentration double et quadruple en TEOS (échantillon *np_2* et *3*) et un ratio d'EtOH divisé par 1,24 et 1,68 par rapport à la référence (échantillon *np_4* et *5*) ont également été testés comme indiqué dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : Ratio molaires des réactifs engagés lors de la synthèse pour le recouvrement de la membrane PC par de la np_SiO_2.

	TEOS	HCl (1M)	EtOH	H_2O MilliQ
np_1	1	0.7	14.7	4.7
np_2	1	0.35	7,35	2,35
np_3	1	0.17	3.7	1.17
np_4	1	0.7	11,85	4.7
np_5	1	0.7	8,7	4.7

2.3.3 Optimisation de la synthèse avec membrane comme template

Après ce premier essai de synthèse du g-C_3N_4 dans un template où celui-ci s'est dégradé lors du traitement hydrothermal, une première série de test a été réalisée afin d'essayer d'avoir une membrane intacte à la fin de cette étape (Tableau 7). La synthèse a été appliquée sur l'échantillon *np_1*, c'est-à-dire une membrane PC002 couverte de silice non poreuse et il a également été essayé d'effectuer le traitement hydrothermal à une température de 120 °C pendant 24 h sur la membrane PC002. Les échantillons obtenus ont été nommés respectivement *T_2* et *T_3*.

Tableau 7 : 1ère série de conditions testées pour la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template.

N°	Membrane	Imprégnation	Traitement hydrothermal	Calcination
T_2	**np_1**	1 g mélamine/60 ml eau → agitation 80 °C, 1 h	180 °C, 8 h, sec	Creuset 10 °C/min, 500 °C, 3 h
T_3	PC002		**120 °C, 24 h**, sec	

Sur base des résultats de cette première série d'expériences, il a été décidé que le traitement hydrothermal ne se ferait plus à 180 °C pendant 8 h mais à 120 °C pendant 24 h. À partir de là, une deuxième série de conditions ont été testées comme résumé dans le Tableau 8 ci-dessous.

Tout d'abord, une expérience où l'imprégnation par filtration de la solution de mélamine à travers la membrane PC002 *via* un pousse-seringue a été pratiquée à la place d'un simple dip-coating (échantillon *T_4*). Ensuite, il a été décidé d'examiner l'effet du traitement hydrothermal de deux manières : En ne réalisant pas cette étape et en passant directement à l'étape de calcination (échantillon *T_5*) et en le réalisant de manière humide au lieu de à sec, c'est-à-dire en transvasant la membrane dans son support ainsi que la solution de mélamine dans l'autoclave de 200 ml avec un liner en téflon (échantillon *T_6*).

Tableau 8 : 2ème série de conditions testées pour la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template.

N°	Membrane	Imprégnation	Traitement hydrothermal	Calcination
T_4	PC002	1 g mélamine/60 ml eau → **Filtration**	120 °C, 24 h, sec	Creuset 10 °C/min, 500 °C, 3 h
T_5	np_1	1 g mélamine/60 ml eau → agitation 80 °C, 1 h	/	
T_6	PC002		120 °C, 24 h, **humide**	

Il a ensuite été jugé bon de tester un template équivalent à la membrane PC002 mais qui n'a pas subi de traitement hydrophile, la membrane PC003. L'expérience *T_3* a donc été répétée mais avec cette membrane PC003 (échantillon *T_7*), suivi de la réexamination de l'impact du traitement hydrothermal en éliminant cette étape de la synthèse (échantillon *T_8*). Afin de s'assurer qu'il n'y a pas un problème de volatilité du produit lors de l'étape de calcination, la synthèse a également été expérimentée avec l'étape de calcination dans un autoclave hermétique de 50 ml avec un liner en acier (échantillon *T_9*). Cette troisième série de conditions testées est reprise dans le Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9 : 3ème série de conditions testées pour la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template.

N°	Membrane	Imprégnation	Traitement hydrothermal	Calcination
T_7	**PC003**	1 g mélamine/60 ml eau → agitation 80 °C, 1 h	120 °C, 24 h, sec	Creuset 10 °C/min, 500 °C, 3 h
T_8	PC003		/	
T_9	PC003		120 °C, 24 h, sec	**Autoclave** 10 °C/min, 500 °C, 3 h

À partir des résultats de cette 3ème série d'expériences, il a été décidé de garder la membrane PC003, de ne plus réaliser de traitement hydrothermal et d'essayer d'optimiser l'étape de calcination (Tableau 10). Celle-ci a donc été réalisée à 500 °C et 400 °C, dans un autoclave avec en plus un petit creuset en alumine de 200 µl avec son couvercle en alumine correspondant (échantillons *T_10* et *T_12*, respectivement). La calcination a également été effectuée dans un four tubulaire sous flux d'azote avec uniquement le petit creuset de 200 µl (échantillon *T_11*). La Figure 22 ci-dessous reprend une photographie de l'ensemble expérimental.

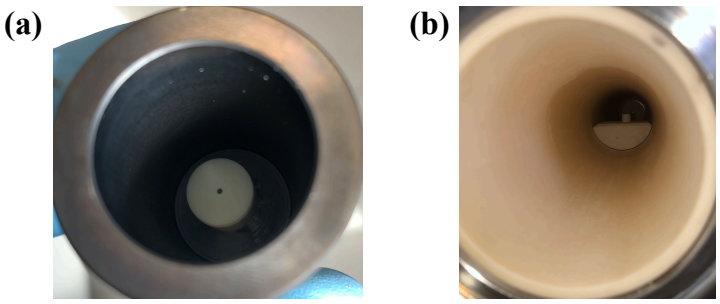


Figure 22 : Photographie de la disposition (a) du petit creuset à l'intérieur du liner en acier de l'autoclave (b) du petit creuset dans le four tubulaire pour la synthèse sous flux d'azote.

Tableau 10 : 4ème série de conditions testées pour la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template.

N°	Membrane	Imprégnation	Traitement hydrothermal	Calcination
T_10	PC003	1 g mélamine/60 ml eau → agitation 80 °C, 1 h	/	**Autoclave + petit creuset à l'intérieur** 10 °C/min, 500 °C, 3 h
T_11	PC003		/	**Four tubulaire sous N_2 Petit creuset** 10 °C/min, 500 °C, 3 h
T_12	PC003		/	Autoclave + petit creuset à l'intérieur 10 °C/min, **400 °C**, 3 h

Finalement, en gardant l'idée de la calcination dans un petit creuset en alumine à l'intérieur de l'autoclave avec un liner en acier, il a été décidé d'augmenter la concentration en mélamine de la solution d'imprégnation jusqu'à une sursaturation en intégrant 10 g de mélamine dans 60 ml d'eau MilliQ à la place d'1 g de mélamine (Tableau 11). Sur le premier échantillon de cette série obtenu (échantillon *T_13*), il y avait un surplus de poudre collante sur la membrane après l'imprégnation qui a été laissé tel-quel pour l'étape de calcination. Cette synthèse a ensuite été répétée mais en éliminant ce surplus de la membrane (échantillon *T_14*). Après cela, la synthèse *T_13* a été reproduite à l'identique (échantillon *T_13_bis*) et le surplus de poudre collante sur le porte-membrane en téflon a également été récolté pour subir une calcination afin d'avoir un point de référence sans template (échantillon *ST_13_bis-b*).

Enfin, afin de pouvoir vérifier que l'impact sur le résultat provient du passage par cette poudre blanche collante ou de la calcination réalisée dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave, une variante de cette synthèse a été réalisée sans template, procurant ainsi un deuxième point de référence. Pour ce faire, un bain d'huile est tout d'abord mis sous agitation magnétique et chauffé à 80°C. Ensuite, dans un berlin de 100 ml, 60 ml d'eau MilliQ sont

introduits à l'aide d'un cylindre gradué ainsi que 10 g de mélamine et le berlin est mis sous agitation magnétique (300 rpm) dans le bain d'huile à 80 °C pendant 1 h. La solution est ensuite filtrée sur papier filtre. Une mousse blanche est ainsi obtenue puis transvasée dans un creuset de forme basse de dimensions 50x32 mm ($\emptyset \times h$) qui est ensuite recouvert de son couvercle de 50 mm de diamètre. L'ensemble est introduit dans un four à moufle et positionné au centre de celui-ci. Le four est refermé puis programmé pour atteindre une température de 500 °C pendant 3 h avec une rampe de montée en température de 10 °C/min. A la fin de ces 3 h, le four redescend naturellement à température ambiante. Ensuite, le produit obtenu est broyé en une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Cet échantillon est nommé *ST_13_c*.

Tableau 11 : 5ème série de conditions testées pour la synthèse du g-C_3N_4 dans un template.

<table>
<tr><th>N°</th><th>Membrane</th><th>Imprégnation</th><th>Traitement hydrothermal</th><th>Calcination</th></tr>
<tr><td>T_13</td><td>PC003</td><td>10 g mélamine/60 ml eau
→ agitation 80 °C, 1 h</td><td>/</td><td rowspan="4">Autoclave + petit creuset à l'intérieur
10 °C/min, 500 °C, 3 h</td></tr>
<tr><td>T_14</td><td>PC003</td><td>10 g mélamine/60 ml eau
→ agitation 80 °C, 1 h
Surplus sur la membrane retiré avant calcination</td><td>/</td></tr>
<tr><td>T_13_bis</td><td>PC003</td><td rowspan="2">10 g mélamine/60 ml eau
→ agitation 80 °C, 1 h
Surplus sur le porte-membrane</td><td>/</td></tr>
<tr><td>ST_13_bis-b</td><td></td><td>/</td></tr>
<tr><td>ST_13_c</td><td>/</td><td>10 g mélamine/60 ml eau
→ agitation 80 °C, 1 h
→ Filtration</td><td>/</td><td>Creuset 50x32 mm ($\emptyset \times h$)
10 °C/min, 500 °C, 3 h</td></tr>
</table>

2.4 Tests photocatalytiques

L'activité photocatalytique des échantillons sélectionnés va être comparée pour la (photo)dégradation du bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, BM), un colorant organique, dans l'eau. Une courbe de calibration a d'abord été réalisée par spectroscopie UV-visible. Pour ce faire, l'absorbance à 663,5 nm de 4 solutions d'étalonnage de bleu de méthylène de concentration connues entre $6{,}26.10^{-6}$ mol/L et 4.10^{-5} mol/L ont été mesurées.

Dans ce travail, deux types de lampes vont être utilisées pour l'irradiation pendant les tests photocatalytiques. Dans un premier temps, l'irradiation se fera avec des lampes UV-A afin de s'assurer d'observer une bonne performance catalytique. Ensuite, une lampe bleue sera employée afin d'avoir une irradiation placée dans la partie la plus intense du spectre solaire et donc la plus intéressante à exploiter et de pouvoir comparer la performance catalytique du g-C_3N_4 avec celle du TiO_2 dans les deux domaines d'irradiation.

2.4.1 Photo-dégradation du bleu de méthylène

Dans un ballon en quartz de 50 ml, 20 ml d'une solution de bleu de méthylène d'une concentration de $3{,}13.10^{-5}$ mol/L sont introduits, ainsi que 20 mg de photocatalyseur. Le ballon est fermé à l'aide d'un sceptum et mis sous agitation magnétique 30 minutes dans le noir. À la fin de ces 30 minutes, 3 ml de solution sont prélevés à l'aide d'une seringue et la solution est filtrée à travers un filtre à seringue en polypropylène (Ø =13 mm, taille de pores = 0,2 µm, Whatman™). La concentration en MB est mesurée par spectroscopie UV-visible grâce au pic à 663,5 nm (=t_0). La solution est ensuite remise sous agitation et placée sous irradiation de deux lampes UV-A (TL Mini Blacklight Blue, Philips®, 7.1 W/lampe, spectre d'émission de 340 à 400 nm avec un maximum à 370.6 nm) (Figure 23). Une feuille d'aluminium a été utilisée pour couvrir le montage afin d'éviter toute interaction avec l'éclairage de la pièce. Après 6 h d'irradiation, 3 ml de solution sont prélevés et filtrés comme expliqué précédemment et le pic à 663,5 nm est analysé par spectroscopie UV-visible (=t_6).

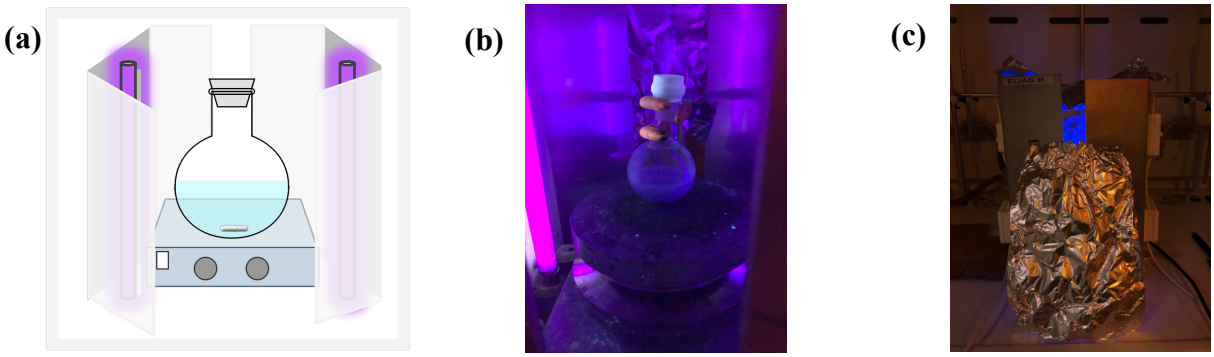


Figure 23 : (a) Représentation schématique et (b-c) photographie du montage expérimental des tests photocatalytiques sous deux lampes UV-A.

Lorsque les quantités de produits solides obtenus étaient limitées après synthèse, le même mode opératoire a été suivi mais avec 20 ml d'une solution de bleu de méthylène d'une concentration de $7{,}83.10^{-6}$ mol/L et 5 mg de photocatalyseur afin d'avoir la même proportion entre la quantité de photocatalyseur et la concentration en MB par rapport aux conditions décrites précédemment.

Des tests sous lampe bleue (Kessil LED PhotoReaction Lighting KSPR160L-440nm, Rating 19 V, 40 W max) ont également été effectués. Dans ce cas, les mêmes étapes/conditions que précédemment sont respectées mais la lampe consiste en un spot et est modulée sur 50% d'intensité (Figure 24).

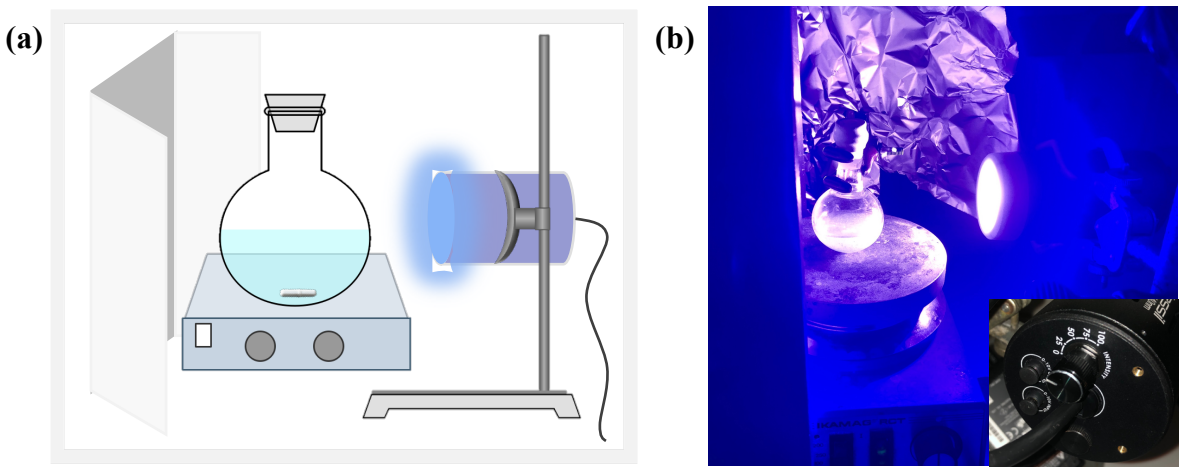


Figure 24 : (a) Représentation schématique et (b) photographie du montage expérimental des tests photocatalytiques sous lampe bleue.

2.4.2 Tests de référence

Différents tests de références (blancs) ont été effectués. La première vérification consiste à déterminer si le MB ne se dégrade pas déjà sans l'aide de catalyseur. Pour ce faire, le test a été réalisé dans les mêmes conditions que le premier cas décrit précédemment mais sans ajout de photocatalyseur. La concentration en MB est mesurée après 30 minutes d'agitation dans le noir ($=t_0$) ainsi qu'après 6 h d'agitation ($=t_6$) dans le noir, sous 2 lampes UV-A et sous lampe bleue.

La seconde vérification consiste à déterminer si le g-C_3N_4 a bien une activité photocatalytique ou si la dégradation du MB est simplement due à son contact avec le g-C_3N_4 sans nécessiter d'irradiation. Pour ce faire, le test a été réalisé dans les mêmes conditions que le premier cas décrit précédemment mais le ballon n'est pas irradié et la concentration en MB est donc mesurée après 30 minutes d'agitation dans le noir ($=t_0$) ainsi qu'après 6 h d'agitation dans le noir ($=t_6$).

2.5 Techniques de caractérisation

2.5.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

La microscopie électronique à balayage a été réalisée sur le microscope JEOL JSM-7600F opérant à 40 kV et 8 µA équipé d'un système EDX. La préparation de l'échantillon consiste à déposer un morceau de scotch double-face sur une feuille d'aluminium d'un diamètre de 30 mm. Une faible quantité d'échantillon y est déposé à l'aide d'une pipette pasteur si celui-ci est une poudre et avec une pince de précision si celui-ci est une membrane. Lorsque l'échantillon est en suspension dans un solvant (éthanol absolu pour le C_3N_4 ou dichlorométhane pour les membranes de silice), quelques gouttes de la solution sont déposées à l'aide d'une pipette pasteur, sur un petit morceau d'une feuille d'aluminium maintenue par une pince de précision. Une fois le solvant évaporé, la feuille d'aluminium est alors collée sur le morceau de scotch double-face précédemment déposé sur la feuille d'aluminium de 30 mm de diamètre.

Lorsqu'une métallisation à l'or est nécessaire, le Sputter Metal (Sputter Coater Cressington 208HR & Thickness Controller Cressington mtm20) est employé afin de déposer une couche de 15 nm d'or sur la surface de l'échantillon préparé grâce à une cible d'or (CODEX, 99,99%, 57x0,2 mm $\emptyset \times h$)

2.5.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

La microscopie électronique en transmission a été réalisée par Dr. Fabien Drault sur le microscope LEO 922 OMEGA Energy Filter (Zeiss) fonctionnant à 120 kV. La préparation de l'échantillon consiste à mettre en suspension une faible quantité d'échantillon dans de l'éthanol et d'ensuite déposer quelques gouttes du surnageant sur une grille TEM en cuivre (CF-1.2/1.3-2 Cu-50, C-flat^{TM}, Protochips USA) et de la laisser sécher pendant 15 h avant analyse à température ambiante.

2.5.3 Diffraction des Rayons X sur poudre (DRXP)

La diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée sur l'appareil D8 Advance (Bruker, USA) avec une puissance de 1200 W (40 kV, 30 mA) équipé d'une source au cuivre ($\lambda_{K\alpha} =$ 0.5418 Å) et d'un détecteur LYNXEXE_XE_T (mode 1D). Quelque milligramme de poudre sont déposés sur la plaque en silicium au centre du porte échantillon en époxy (Bruker AXS Si-Einkristall o, Vert) préalablement couverte d'une fine couche de crème hydratante (Nivea®). Les données sont collectées sur une gamme 2θ de 5° à 80°, par incrément de 0,015° et un

intervalle de temps par incrément de 0,15 s à température ambiante. Les diffractogrammes 2D obtenus sont analysés *via* le logiciel X'Pert HighScore Plus et la base de données ICDD2000.

2.5.4 UV-visible sur poudre

Les analyses par spectroscopie UV-visible sur poudre ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/visible 3600Plus de Shimadzu. La poudre est introduite dans un support cylindrique en plastique et lissée à la surface à l'aide d'une lame de verre. Le spectre d'analyse est compris entre 200 et 800 nm avec des incréments de 0,5 nm et la ligne de base est réalisée avec l'échantillon de référence : le téflon (Absorbance = 0% ou Réflectance = 100%). Les données sont collectées *via* le logiciel UV-Probe.

Sur base des spectres UV-vis, le bandgap direct et indirect des échantillons peuvent être mesurés grâce au diagramme de Tauc et à l'approximation de Kubelka-Munk qui décrit l'absorption de la lumière et la réflexion diffuse lorsque les dimensions des particules est supérieure à la longueur d'onde du rayonnement.[61] Dès lors, la fonction de Kubelka-Munk est décrite via l'équation suivante : $F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}$ avec K le coefficient d'absorption, S le coefficient de diffusion et R la fraction de réflectance. Il faut ensuite tracer $(F(R)\,.hv)^n$ en fonction de hv (eV) avec n une constante décrivant la nature de la transition électronique (n=2 si le gap est direct et n=1/2 si le gap est indirect) et $hv = \frac{h.c}{\lambda}$ avec $h = 4{,}135.10^{-15}\ eVs$, $c = 3.10^8\ m/s$ et $\lambda = 200$ à $800\,.10^{-9}m$. Finalement, par extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses on trouve la valeur du bandgap E_g en eV car $(F(R)\,.hv)^n = z.hv - z.E_g$ avec z = une constante.

2.5.5 UV-visible sur liquide

Les analyses par spectroscopie UV-visible sur liquide ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/visible 1700 de Shimadzu. Les mesures ont été effectuées dans des cuvettes en Quartz (10,00 mm, 3 ml), le spectre d'analyse étant compris entre 200 et 800 nm avec des incrément de 0,5 nm. La ligne de base est réalisée avec le solvant pur dans lequel l'échantillon est dispersé (H_2O MilliQ). Les données sont collectées *via* le logiciel UV-Probe.

2.5.6 Analyse élémentaire CHNS

Les analyses élémentaires ont été réalisées par Fabio Lucaccioni sur l'appareil FlashSmart Thermoscientific. Dans une cupule en étain, 1 à 3 mg du produit sont introduits puis celle-ci est écrasée en une forme de boule. Celle-ci est passée dans le réacteur CHNS sous flux d'hélium,

équipé d'une colonne GC et d'un détecteur catharomètre TCD. Le blanc est réalisé une à deux fois avec une cupule en étain écrasée vide. Une droite d'étalonnage en 4 points est réalisée avec un standard dont la composition est proche du produit.

2.5.7 Thermogravimetric Analysis (TGA)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur l'instrument TGA/SDTA 851^e de Mettler Toledo. 1 mg d'échantillon est introduit dans un creuset en alumine et celui-ci est chauffé sous un flux d'air (100,0 ml/min) suivant un programme de température qui enchaine des étapes dynamiques et des isothermes :

Programme 1 : 180 °C pendant 8 h → rampe de -10 °C/min jusque 25 °C maintenu 5 minutes → rampe de +10 °C/min jusque 500 °C maintenu 3 h.

2.5.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

L'analyse DSC a été réalisée sur l'appareil DSC 1 STAR System Thermal Analysis instrument de Mettler Toledo. Un peu plus d'1 mg de composé est introduit dans un creuset en aluminium de 40 µl puis le couvercle correspondant est pressé par-dessus afin de fermer le contenant *via* la presse Mettler Toledo. La DSC est programmée pour chauffer l'échantillon de 25 à 200 °C avec une rampe de 10 °C/min.

CHAPITRE 3
Résultats et Discussion

3.1 Synthèse du g-C_3N_4 sans template

Dans cette section, les caractérisations des produits obtenus via les 5 méthodes de synthèses du g-C_3N_4 sans template inspirées de la littérature vont être étudiées. D'abord la structure et la morphologie seront discutées suivi de la composition élémentaire des produits. Le Tableau 12 ci-dessous reprend un résumé des catalyseurs formés et des paramètres de leur synthèse.

Tableau 12 : Résumé des catalyseurs formés sans template et des paramètres de leur synthèse.

	Précurseurs	**Pré-traitement**	**Calcination**	**Post-traitement**
st_M1_air	Mélamine	/	Sous air 10 °C/min, 500 °C, 2 h 2 °C/min, 520 °C, 2h	/
st_M1_ N_2			Sous azote 10 °C/min, 500 °C, 2 h 2 °C/min, 520 °C, 2h	
st_M2_M/S	Mélamine /Acide salicylique	Solution M/S=3 : 80 °C, 2 h Séchage : 100 °C, 16 h	Sous air 10 °C/min, 500 °C, 4 h	/
st_M3_u/t/F127	Urée /Thiourée /F127	/	Sous air 10 °C/min, 350 °C, 1 h 10 °C/min, 500 °C, 3h	/
st_M3_m/F127	Mélamine /F127			
st_M4_1 à _5	Mélamine	/	Sous air 10 °C/min, 500 °C, 4 h	Solution d'EtOH Exfoliation Stress thermique
st_M5_ hydro	Mélamine	Solution 80 °C, 1 h Traitement hydrothermal 180 °C, 8 h	Sous air 10 °C/min, 500 °C, 3 h	/

3.1.1 Structure et propriétés optiques et électroniques

L'analyse structurale de l'ensemble des échantillons a été réalisée par DRX. Le diffractogramme présenté à la Figure 25-a à titre illustratif présente des pics de diffractions localisés à 2θ = 13° et 27° en accord avec la norme ICDD 87-1526 indiquant que le matériau est majoritairement à base de g-h-heptazine et que la structure du composé est sous forme de couches. Cette structure était attendue étant donné que la phase g-h-heptazine est la plus stable thermodynamiquement. Toutefois, il est possible de constater que le produit présente également un large pic peu intense vers 2θ = 18° correspondant à la phase g-h-triazine (ICDD 31-1954). Cette indexation a été reportée sur la Figure 25-b qui présente l'empilement des diffractogrammes pour les différents produits obtenus lors de toutes les synthèses réalisées sans template. Pour la méthode de synthèse n°4, uniquement un des diffractogrammes a été repris étant donné que la différence entre les produits visait à un changement de morphologie et leur diffractogrammes étaient donc tous semblables. Ces derniers sont présentés à l'Annexe 2. Nous pouvons constater que l'ensemble des échantillons présente les pics de diffractions à 2θ = 13° et 27° ainsi que le léger pic vers 18°. En outre, tous les diffractogrammes montrent un rapport signal sur bruit plus ou moins intense, probablement en fonction de la quantité de poudre déposée sur le support mais signe toutefois aussi du côté partiellement amorphe et non cristallin du produit obtenu.

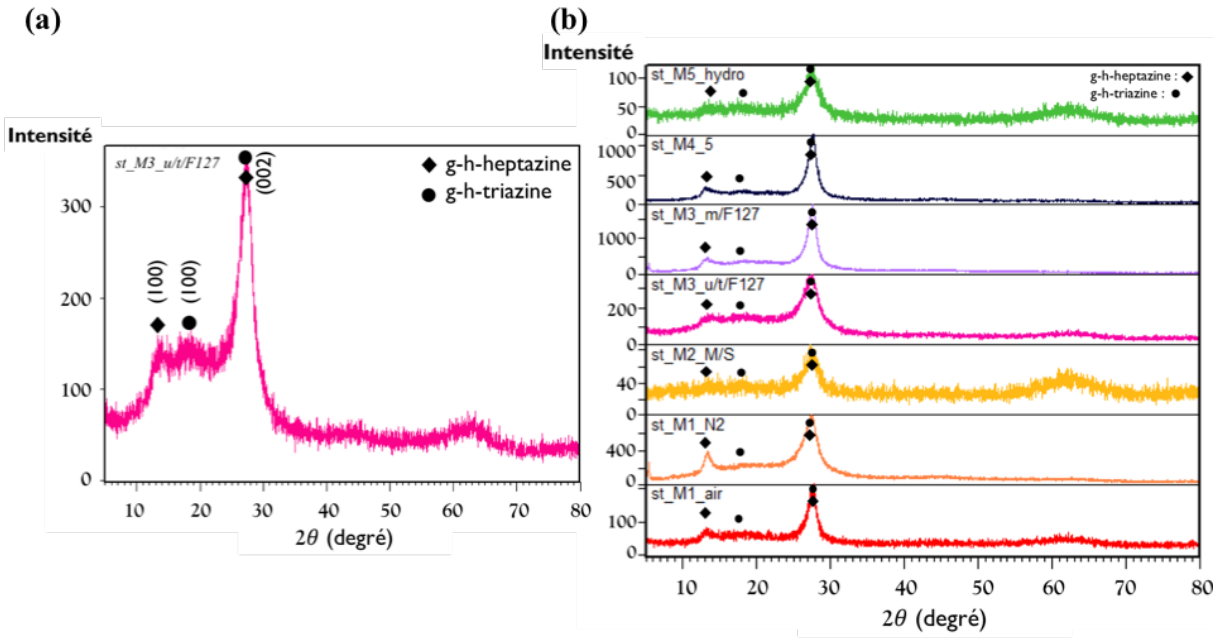


Figure 25 : (a) Diffractogramme de l'échantillon *st_M3_u/t/F127* avec les pics indexés, (b) Empilement des diffractogrammes des différents échantillons avec les pics indexés reportés.

La 5e méthode de synthèse présentant une étape intermédiaire avant l'étape de calcination, une analyse DRX a également été réalisée sur ce composé apparaissant comme des cristaux blancs. Le diffractogramme ainsi obtenu présenté à la Figure 26 ci-dessous correspond à la mélamine (ICDD 24-1654). Dès lors, ce traitement hydrothermal préliminaire n'induit pas un début de polymérisation ce qui est en accord avec la théorie puisque la mélamine est supposée se condenser à partir d'une température de 390 °C [4,13,23–26] comme présenté dans la Section 1.2.3. Le traitement hydrothermal permet donc de passer par la phase cristallisée de la mélamine, lors du refroidissement de la solution, qui sera ensuite filtrée puis calcinée. Cela peut avoir un impact sur la pureté de la composition et/ou sur la morphologie du composé. Ces paramètres seront analysés dans les sous-sections suivantes.

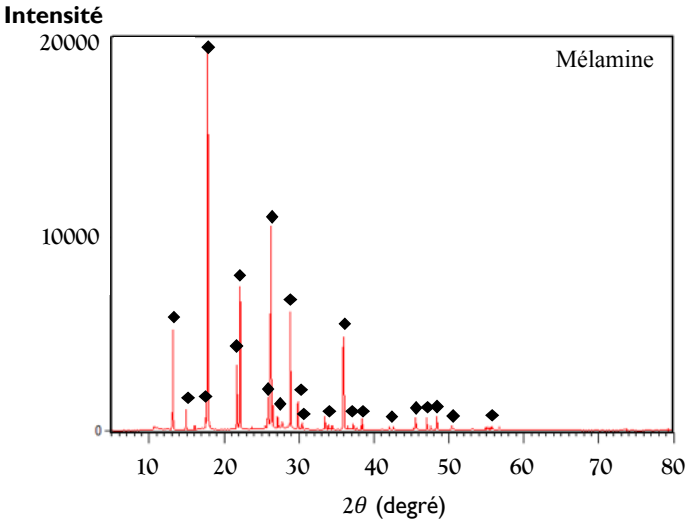


Figure 26 : Diffractogramme de l'échantillon obtenu après le traitement hydrothermal lors de la méthode de synthèse n°5.

Concernant les propriétés optiques et électroniques des composés, toutes les synthèses ont donné un produit jaune permettant d'obtenir un spectre UV-visible présentant un bord d'absorption caractéristique aux alentours de 450 nm (Figure 27-a) semblable aux spectres UV-visible de la littérature[18] comme présenté dans la Section 1.2.2. Comme précédemment, les spectres UV-visible des différents produits de la méthode de synthèse n°4 sont présentés à l'Annexe 2. Le spectre UV-visible de l'échantillon obtenu après le traitement hydrothermal est également présenté à la Figure 27-b ci-dessous. Nous pouvons y observer un bord d'absorption entre 250 et 300 nm ce qui correspond au spectre UV-visible qu'on peut retrouver dans la littérature pour la mélamine.[62]

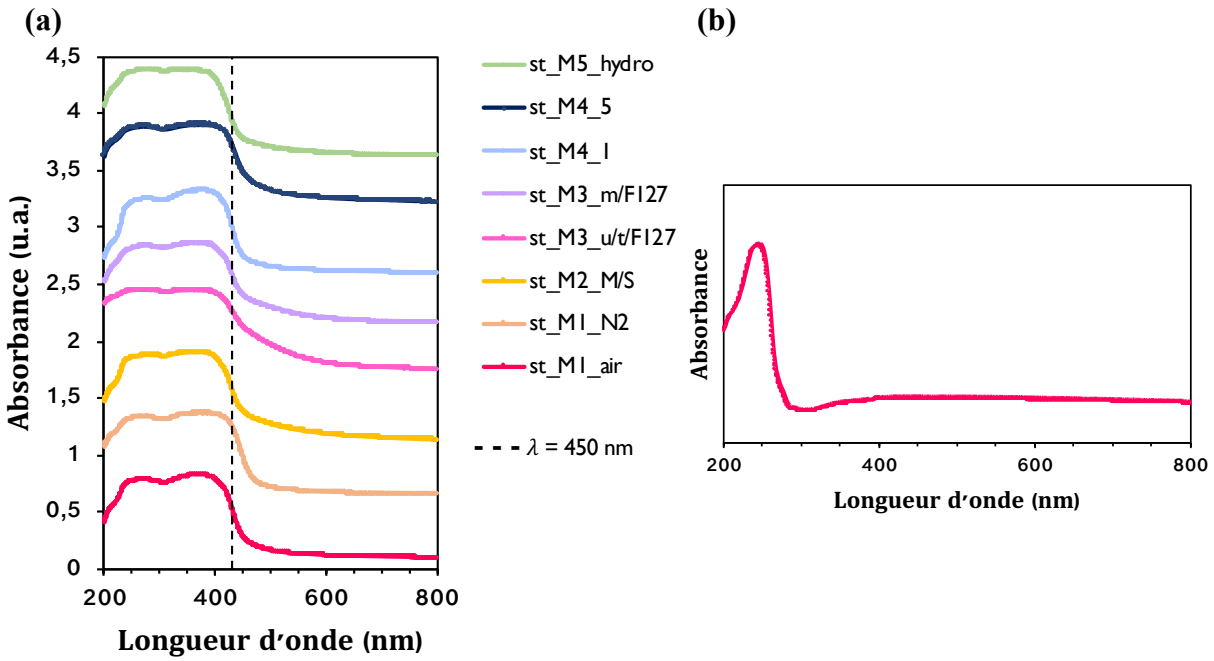


Figure 27 : (a) Empilement des spectres UV-visible des différents produits avec une ligne pointillée à $\lambda = 450\,nm$ représentant le bord de la bande d'absorption, (b) Spectre UV-visible de l'échantillon obtenu après le traitement hydrothermal lors de la méthode de synthèse n°5.

La valeur du bandgap direct et indirect déterminée à l'aide d'un diagramme de Tauc et de l'approximation de Kubelka-Munk (voir Section 2.5.4) des différents échantillons sont reprises dans le Tableau 13 ci-dessous. Si le produit formé était purement de la phase g-h-heptazine, il devrait présenter une valeur de bandgap indirecte proche de 2,88 eV.[21] Par contre, si le produit formé était purement de la phase g-h-triazine, il serait caractérisé par une valeur de bandgap direct proche de 2,97 eV.[21] Étant donné que les analyses effectuées par DRX ont permis d'observer que les produits obtenus présentent majoritairement la phase g-h-heptazine, nous allons nous intéresser au bandgap indirect. Les valeurs obtenues (listées dans la colonne de droite du Tableau 13) sont différentes de la valeur théorique, mais s'en rapprochent fortement, ce qui n'est pas surprenant étant donné que les produits formés ne sont pas purs dû à la présence de la phase g-h-triazine ($2\theta = 18°$ en DRX) et peut-être aussi d'autres contaminants amorphes.

Tableau 13 : Bandgap direct et indirect des différents produits synthétisés sans template, calculés sur base des spectres UV-visibles.

	Eg direct (eV)	**Eg indirect (eV)**
st_M1_air	2,93	2,71
st_M1_ N_2	2,83	2,64
st_M2_M/S	3,00	2,72
st_M3_u/t/F127	2,96	2,66
st_M3_m/F127	2,94	2,66
st_M4_1	2,93	2,73
st_M4_2	2,94	2,71
st_M4_3	2,92	2,71
st_M4_5	2,88	2,68
st_M5_ hydro	3,03	2,78

En résumé, toutes les synthèses réalisées ont permis de former du g-C_3N_4 mais la phase graphitique est composée principalement de g-h-heptazine avec en faible impureté de g-h-triazine. Une diminution de la valeur du bandgap des échantillons par rapport à la théorie est alors observée, ce qui de prime abord est un avantage pour les applications catalytiques car les électrons auront plus facile à passer cette bande interdite. Cependant, le fait que le produit soit un mélange de phases peut mener à une séparation et une migration des charges moins efficace.

3.1.2 Morphologie

Maintenant qu'il a été confirmé que la bonne structure a été formée par chacune des synthèses, la morphologie de ces produits va être analysée en SEM. Certains de ces échantillons vont également être imagés par TEM.

3.1.2.1 Influence de l'atmosphère utilisée

La Figure 28 reprend les images SEM et TEM de l'échantillon *st_M1_air* (a et b respectivement) ainsi que de l'échantillon *st_M1_N_2* (c et d). Dès lors, il est possible de constater que la première synthèse sous air a mené à la formation d'un produit dont la morphologie est majoritairement de type « bulk » mais avec la présence de quelques NTs comme ciblé avec le cercle rouge sur la Figure 28-a. La présence de NTs a été confirmée par

analyse TEM comme on peut le voir à la Figure 28-b présentant une image TEM de ce composé. Avec cette première synthèse, qui est la plus basique possible, on peut voir qu'en effet le C_3N_4 a une tendance naturelle à former des nanostructures mais que la proportion de celles-ci est infime par rapport à la quantité de matériau bulk formé. Lorsque cette même synthèse est réalisée sous un flux d'azote, le composé formé (*st_M1_N₂*) devient par contre largement nanostructuré (voir à la Figure 28-c/d) probablement simplement dû uniquement à ce flux qui induit une directionnalité.

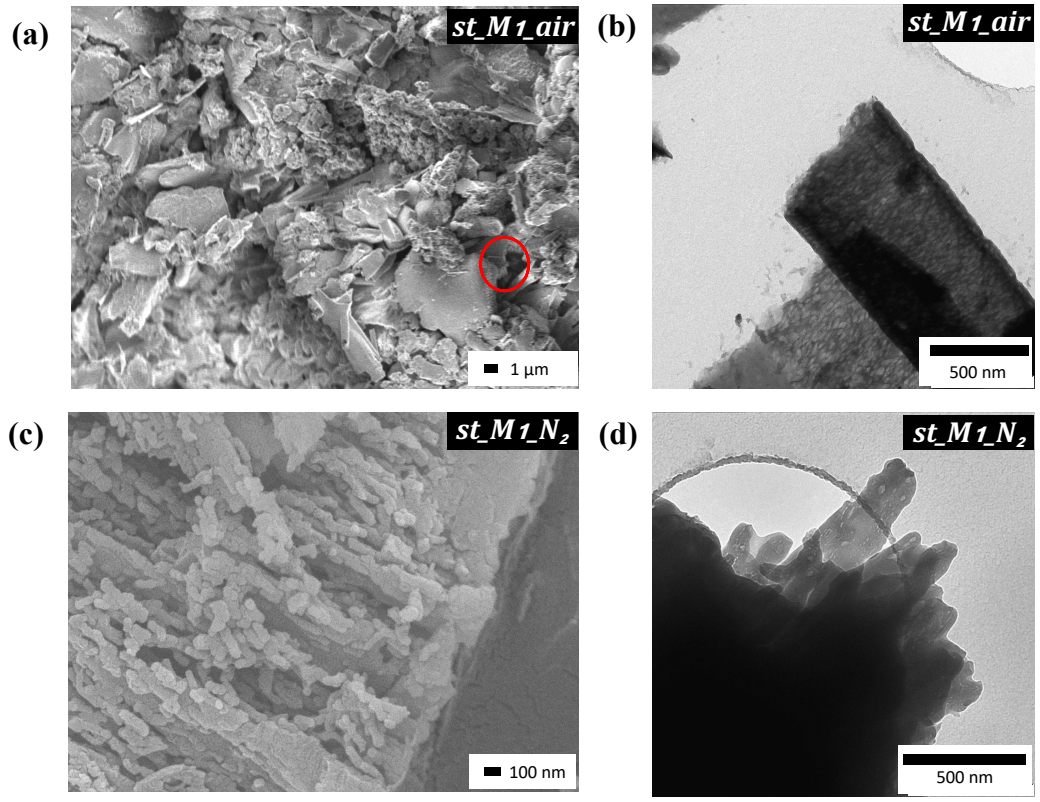


Figure 28 : (a et b) Images SEM (à gauche) et TEM (à droite) du composé obtenu par calcination de la mélamine sous air, (c et d) Images SEM (à gauche) et TEM (à droite) de l'échantillon obtenu par calcination de la mélamine sous flux d'azote.

Dès lors, nous pouvons conclure que le fait de réaliser la calcination sous un flux et non simplement sous air impacte fortement la morphologie. Cet aspect devra être approfondi dans le futur. Les autres synthèses ont uniquement été réalisées dans un simple four à moufle sous air.

3.1.2.2 Influence de l'ajout d'acide salicylique

La deuxième méthode impliquait l'ajout d'acide salicylique à la mélamine pendant la préparation du matériau. Il est à noter que la calcination pour cette synthèse n°2 aurait dû être effectuée sous flux d'azote et non sous air comme réalisé ici, ce qui impacte probablement le résultat obtenu comme discuté ci-dessus dans la sous-section 3.1.2.1. De plus, dans l'article de Jia L. *et al.*[58] sur lequel nous nous sommes basés pour réaliser cette synthèse, les auteurs

associent le ratio molaire M/S = 3 pour lequel ils obtiennent ces NTs, à l'ajout de 0,92 g d'acide salicylique. Or, en faisant les calculs pour les quantités à engager, ceci correspond à un ratio M/S de 6. Étant donné que les auteurs ont associé ce ratio M/S = 6 à l'ajout de 0,46 g d'acide, correspondant donc en réalité à M/S = 3, nous avons pris le parti de conclure qu'ils avaient inversé ces valeurs et nous avons réalisé la synthèse avec le vrai ratio M/S = 3, soit 0,46 g d'acide salicylique. En effet, la seule information que les auteurs donnent à propos de l'apparence des autres échantillons se base sur des analyses BET d'adsorption et de désorption d'azote. D'après ces analyses, ils possèdent tous une structure poreuse « due à la présence d'agrégats de particules en forme de plaques ou d'assemblages de pores en forme de fentes ». Leur produit formé en engageant un ratio M/S = 3 possède la plus grande surface spécifique alors que le produit obtenu en partant de M/S = 6 possède une surface spécifique quasiment deux fois plus faible.

L'image SEM de l'échantillon *st_M2_M/S* ainsi obtenu présenté à la Figure 29 montre que cet ajout n'a pas eu d'impact sur la morphologie du composé. En effet, celui-ci apparait comme un produit bulk alors que d'après l'article dont est tiré cette synthèse, l'utilisation d'acide salicylique aurait dû modifier le modèle de condensation thermique de la mélamine en insérant l'acide salicylique dans le g-C_3N_4 et facilitant ainsi la formation de nanotubes.[58] Il se peut dès lors qu'il aurait plutôt fallu faire cette synthèse avec 0,92 g d'acide et/ou sous flux d'azote. Dans les perspectives de ces recherches, une étude plus précise de l'effet de ce ratio M/S sur la morphologie serait intéressante afin de parvenir à mieux contrôler celle-ci.

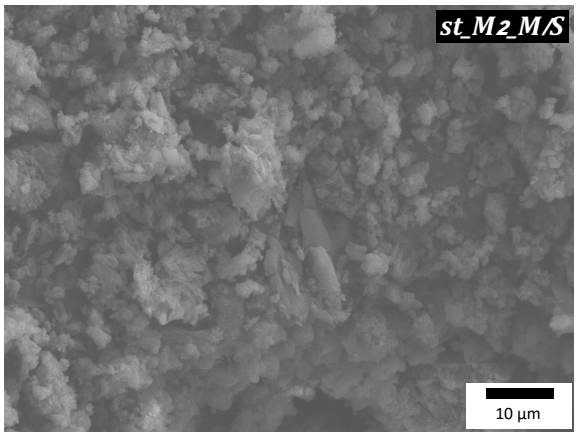


Figure 29 : Image SEM de l'échantillon obtenu par calcination sous air du mélange mélamine/acide salicylique

3.1.2.3 Influence du précurseur et de l'emploi de surfactant

La Figure 30 reprend quant-à-elle les images SEM et TEM des produits formés sur base de la 3e méthode de synthèse décrite par Peng W. *et al*.[59] se basant sur l'emploi de surfactant (le F127) et d'autres précurseurs que la mélamine (mélange d'urée/thiourée). Les images SEM (a et b) et TEM (c et d) montrent que lorsqu'un mélange urée/thiourée/surfactant a été employé pour la calcination sous air, un produit presque entièrement nanostructuré a été obtenu (*échantillon st_M3_u/t/F127*). Par contre, lorsqu'il s'agit d'un mélange mélamine/surfactant le produit formé présente une morphologie bulk comme observé sur l'image SEM de l'échantillon *st_M3_m/F127* à la Figure 30-e.

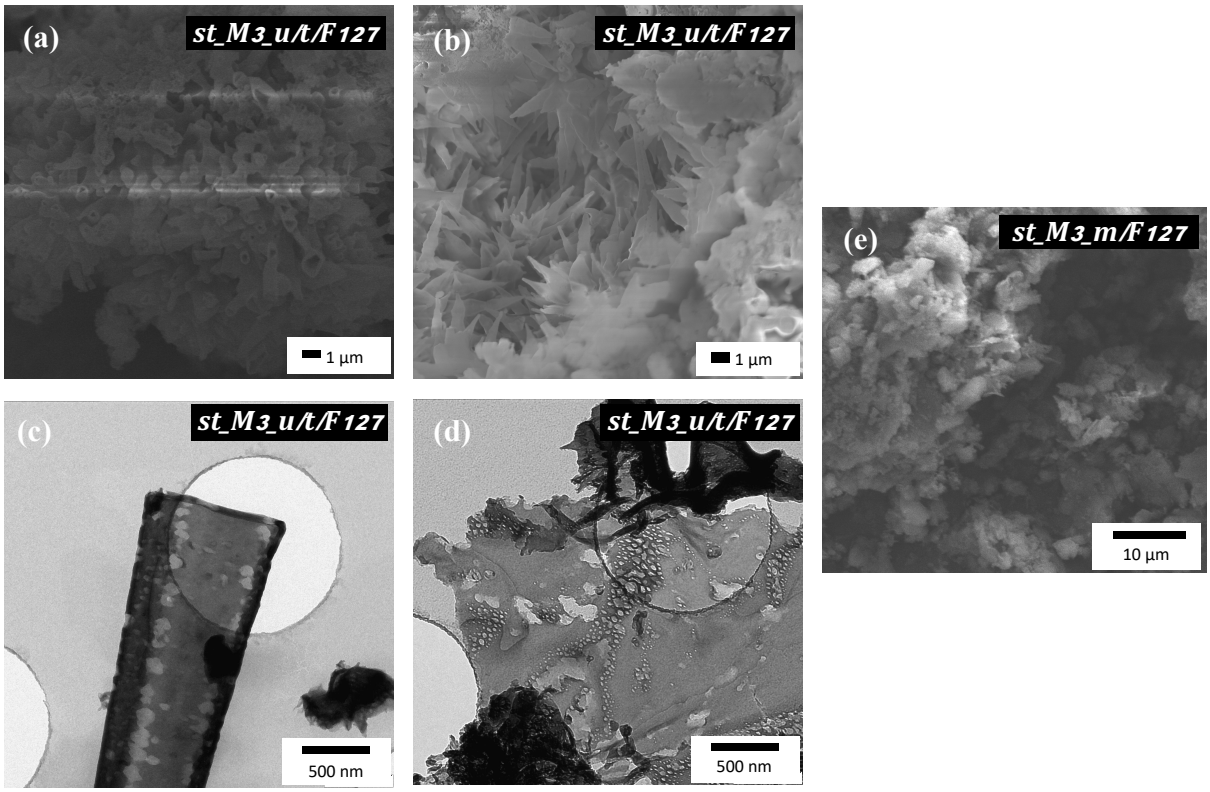


Figure 30 : Images SEM (a et b) et TEM (c et d) de l'échantillon obtenu par calcination d'un mélange urée/thiourée/surfactant, (e) Image SEM de l'échantillon obtenu par calcination d'un mélange mélamine/surfactant.

Dès lors, le choix du précurseur apparait comme un paramètre important pour le contrôle de la morphologie étant donné qu'une structuration a été obtenue pour le mélange urée-thiourée-surfactant mais pas pour le mélange mélamine-surfactant. De ce fait, le mélange urée-thiourée pourrait agir comme un auto-template c'est-à-dire qu'un des précurseurs est utilisé comme template pour former la structure des pores dû à sa décomposition gazeuse tandis que l'autre sert de précurseur principal du g-C_3N_4. Ce principe d'auto-template est reporté par Jiaqi D. *et al* dans la littérature[13] mais *via* l'utilisation d'un mélange d'urée ou de thiourée avec de la mélamine ou du dicyandiamide. Dans ce mélange, les auteurs associent l'emploi de la mélamine ou du dicyandiamide pour la partie polymérisation en g-C_3N_4 et l'emploi de l'urée ou de la

thiourée pour la partie formation de la structure des pores dû à leur décomposition gazeuse au cours de la calcination. Dans notre cas, c'est un mélange d'urée et de thiourée qui a été réalisé donc l'utilisation des deux précurseurs devrait servir tout-deux directement à la formation de g-C_3N_4 poreux dû au dégagement gazeux lors de leur condensation. L'observation de ce dégagement gazeux a été observé dans la pratique à l'étape de calcination car des fumées ont été visualisées à la sortie de l'aération du four. De plus, le couvercle du creuset n'était plus dans la position initiale, ce qui est également un signe d'un fort dégagement gazeux pendant cette synthèse. L'image de la Figure 30-d montrant des déchirures dans les nanostructures permet de confirmer ces observations. Le surfactant apporte quant-à-lui probablement le coté poreux observable sur les images TEM, obtenu par sa décomposition lors de la calcination.[13] En effet, dans l'étude de Maryam P. *et al.*[63], ils reportent obtenir des surfaces spécifiques atteignant 145 m^2/g *via* l'utilisation du surfactant F127 et un mélange cyanamide-mélamine, en comparaison avec le produit bulk possédant une surface spécifique de seulement 10 m^2/g.

Pour le contrôle de la morphologie il serait dès lors intéressant de réaliser une étude poussée et plus systématique de cette même expérience mais avec uniquement l'utilisation de l'urée, ou de la thiourée, ainsi qu'un mélange mélamine-urée ou mélamine-thiourée en tant que précurseurs, ainsi qu'avec et sans l'ajout du surfactant F127. Il est cependant important de noter que cette nanostructuration n'est pas uniforme étant donné que des nanopointes et des nanotubes sont observables dans les images SEM de la Figure 30 a et b. Cette méthode de synthèse permet donc la formation de matériau nanostructuré mais le contrôle de cette morphologie d'une manière uniforme n'est toutefois pas possible étant donné qu'il sera toujours aléatoire puisque cette structuration se fait de manière naturelle.

3.1.2.4 Influence du stress thermique

La 4^e méthode de synthèse basée sur les travaux de Iqbal N. *et al.*[37] visait justement à mieux contrôler cette structuration en appliquant une exfoliation par sonication sur le produit formé après calcination sous air de la mélamine suivie d'un stress thermique afin que les feuillets formés lors de l'exfoliation s'enroulent sur eux-mêmes.

Lors du 1er essai, le produit séché après l'exfoliation montrait deux textures : une couche sur à la surface du produit qui s'emblait déjà s'enrouler sur elle-même et une poudre sous cette couche, se situant dans le fond du berlin (Figure 31-a). Le produit a donc été séparé en deux pour l'application du stress thermique et uniquement la partie du dessus (*st_M4_1_dessus*) a donné quelque nanostructures (Figure 31-b). Cependant, cette morphologie ne représente pas

la majorité du composé. La poudre du fond (*st_M4_1_fond*) n'a donné que du bulk (Figure 31-c).

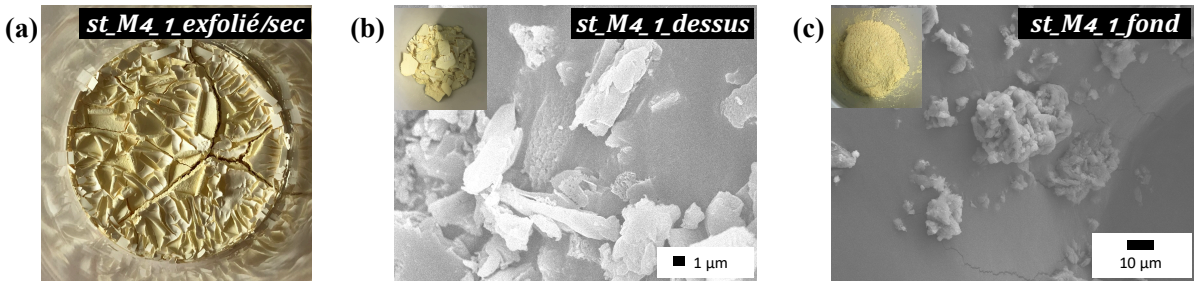


Figure 31 : (a) Photographie de l'échantillon lors du 1er essai, après exfoliation et séchage, (b-c) Images SEM et photographies en encart de l'échantillon après stress thermique de la partie du dessus/du fond du berlin, pour le produit obtenu précédemment en (a).

De ce fait, l'étape d'exfoliation du composé a été étudiée plus en détails. Pour l'échantillon *st_M4_2*, la surface a été augmentée en utilisant un cristallisoir de 90 mm de diamètre au lieu d'un berlin de 150 ml tout en conservant le même volume de solution d'EtOH.Pour l'échantillon *st_M4_3*, le volume de solution a été triplé passant de 50 ml d'EtOH à 150 ml afin que l'échantillon soit mieux dispersé avec une proportion solide-solution divisé par 5 par rapport à *st_M4_1 et 2*. L'exfoliation a ensuite également été réalisée avec une sonde à ultrasons beaucoup plus puissante que le bain à ultrasons, avec une proportion solide-solution divisée par 20 et donc largement plus faible aux cas *st_M4_1 et 2* pour *st_M4_4* et identique à *st_M4_1 et 2* pour *st_M4_5*.

Sur base des images SEM de ces échantillons présentées à la Figure 32 ci-dessous, nous observons que la structuration est légèrement améliorée pour *st_M4_2* (Figure 32-a) mais que c'est surtout le volume de solution (*st_M4_3* Figure 32-b) et la puissance de la sonication (*st_M4_5* Figure 32-d-e-f) qui permet d'améliorer significativement la morphologie des matériaux. En effet, en engageant un plus grand volume de solution d'EtOH, la poudre est mieux dispersée ce qui lui permet d'être plus impactée par l'exfoliation et ainsi d'avoir plus de feuillets qui peuvent s'enrouler sur eux-mêmes pour former des NTs. L'effet est le même en utilisant une sonication plus puissante, cela permet également de mieux exfolier le composé. Zeng Z. *et al.*[64] sur qui Iqbal N. *et al.* [37] se sont basés pour leur synthèse emploient un pulvérisateur à ultrasons de 500 W, ce qui leur a permis d'exfolier le g-C_3N_4 pour former des nanofeuillets avec moins de cinq couches et ainsi d'appliquer par la suite une contrainte thermique supérieure à la limite d'élasticité des feuillets de g-C_3N_4 et ainsi former un matériau fortement nanostructuré. L'inconvénient de la sonde US employée dans notre cas, pour la synthèse *st_M4_4* et *5*, est qu'il n'est possible de traiter que de faibles quantités par rapport à un berlin dans un bain US. En effet, on passe d'une quantité de l'ordre de quelques grammes à

quelques dizaines de milligrammes ce qui limite la possibilité de réaliser des caractérisations sur le produit obtenu ainsi que son utilisation dans des potentiels tests catalytiques.

Il est à noter finalement que cette synthèse demande beaucoup de manipulations et d'étapes pour au final obtenir un résultat équivalent à l'échantillon *st_M1_N₂* qui est obtenu en une étape.

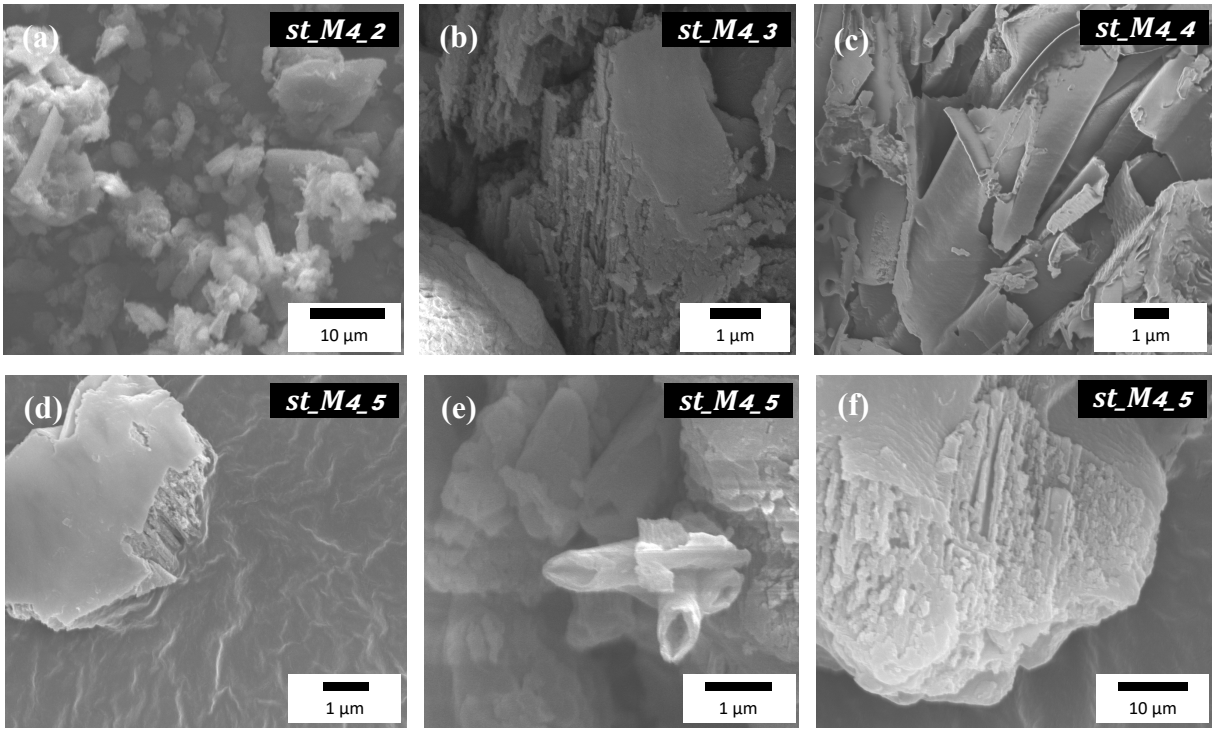


Figure 32 : Image SEM de l'échantillon (a) dont la surface a été augmentée par rapport à *st_M4_1* en utilisant un cristallisoir de 90 mm de diamètre, (b) dont le volume de solution a été triplé par rapport à *st_M4_1*, (c) dont l'exfoliation a été réalisée avec une sonde US et avec une proportion produit-solution largement plus faible que précédemment et (d-e-f) dont l'exfoliation a été réalisée avec une sonde US et avec une proportion produit-solution identique à *st_M4_1*.

3.1.2.5 Influence du traitement hydrothermal

Finalement, la dernière méthode de synthèse inspirée de Jiang H. *et al*.[60], impliquait un traitement hydrothermal avant l'étape de calcination. La Figure 33-a est une image SEM du composé après le traitement hydrothermal mais avant la calcination. Ce produit présente la morphologie de cristaux, que nous avons donc identifiés comme des cristaux de mélamine formés lors du refroidissement de la solution, comme discuté précédemment dans la Section 1.1.1.

L'image SEM de l'échantillon *st_M5_hydro* après calcination (Figure 33-b) montre que le produit obtenu a une morphologie de type « bulk ». La Figure 33-c présentant une image TEM de l'échantillon indique que comme pour l'échantillon *st_M1_air*, on retrouve un semblant de nanostructure en quantité infime dans le matériau formé.

La calcination lors de cette synthèse aurait dû être réalisée sous flux d'azote comme indiqué par Jiang H. *et al*.[60] ce qui pourrait expliquer l'absence de formation des NTs dans notre cas puisque celle-ci a été réalisée sous air.

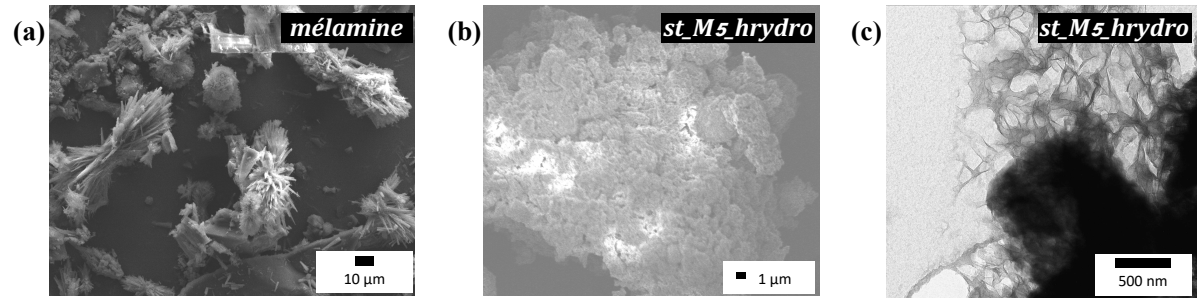


Figure 33 : (a) Image SEM de l'échantillon obtenu après le traitement hydrothermal lors de la méthode de synthèse n°5, (b-c) images SEM et TEM ce même échantillon après calcination sous air.

3.1.3 Composition

Sur base des résultats obtenus concernant la structure et la morphologie des produits formés, il a été décidé de réaliser une analyse élémentaire de la composition sur les échantillons suivants : *st_M1_air*, *st_M1_N₂*, *st_M3_u/t/F127* et *st_M5_hydro*. Le produit obtenu *via* la deuxième méthode étant similaire au produit obtenu *via* la première méthode, ce produit n'a pas été sélectionné pour réaliser une analyse élémentaire. Il en va de même pour l'échantillon *st_M3_m/F127* qui n'apporte rien de nouveau ainsi que pour les produits obtenus *via* la quatrième méthode étant donné que la première étape de cette synthèse consiste en une simple calcination de la mélamine comme pour l'échantillon *st_M1_air*.

La première méthode de synthèse consistant en la calcination de la mélamine sous air (*st_M1_air*) et sous azote (*st_M1_N₂*) a donné un produit dont le rapport molaire $^{C}/_{N}$ est de 0,65 et 0,85, respectivement. Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 14 reprenant ces informations, cette différence au niveau du rapport $^{C}/_{N}$ est due à la variation du pourcentage d'azote qui a largement diminuée lors de la calcination sous flux d'azote. Le rapport $^{C}/_{N}$ théorique pour une formulation de C_3N_4 est de 0,75 soit 39% en masse de carbone et 61% en azote. De ce fait, lors de la calcination sous air et sous azote, la condensation est incomplète et des impuretés sont présentes puisque le total des pourcentages en azote, carbone et hydrogène ne fait pas 100%. Cette condensation incomplète est d'autant plus marquée lorsque la calcination réalisée sous flux d'azote car pour l'échantillon *st_M1_air*, le total massique en éléments C, H, N est de 97% alors que pour l'échantillon *st_M1_N₂*, il est seulement de 84%.

La troisième méthode de synthèse consistant en la calcination d'un mélange urée-thiourée-F127 sous air, mène au même rapport $^{C}/_{N}$ ainsi qu'au même pourcentage massique des éléments C, H, N que la calcination de la mélamine sous air. Cela confirme que les différents précurseurs du g-C_3N_4, s'ils sont employés dans des conditions similaires, conduisent au même produit en terme de composition ce qui peut s'expliquer par le fait que le mécanisme de synthèse passe d'office par l'intermédiaire mélamine (voir Section 1.2.3). [4,13,23–26]

Finalement, la cinquième méthode de synthèse consistant en l'application d'un prétraitement hydrothermal avant l'étape de calcination donne quant-à-elle le rapport le plus proche du théorique avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,74. Ce résultat est probablement dû au passage par de la mélamine cristallisée avant la calcination qui permet de purifier le produit. Il est à noter toutefois que le pourcentage en azote et carbone sont tous deux plus faible que le pourcentage théorique, signe de la présence d'impuretés puisque le total des pourcentages massiques des éléments C, H, N n'est pas de 100%.

Tableau 14 : Résultats de l'analyse élémentaire CHN des différents produits.

	C %massique	**N %massique**	**H %massique**	**$^{C}/_{N}$ molaire**
Théorique	**39**	**61**	**0**	**0,75**
st_M1_air	34,11	60,99	1,80	0,65
st_M1_N_2	34,83	47,59	1,68	0,85
st_M3_u/t/F127	33,55	60,49	1,81	0,65
st_M5_hydro	33,17	52,29	1,86	0,74

3.1.4 Conclusions sur la synthèse du g-C_3N_4 sans template

En conclusion, toutes les synthèses réalisées ont permis d'obtenir la formation du g-C_3N_4 mais avec plusieurs phases graphitiques. Les produits formés contiennent tous majoritairement la phase g-h-heptazine ainsi qu'une faible quantité de g-h-triazine.

La première méthode de synthèse du g-C_3N_4 a mené à un produit bulk avec un bandgap de 2,71 eV et un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 lorsque la calcination de la mélamine est réalisée sous air (*st_M1_air*) et à un produit nanostructuré avec un bandgap de 2,64 eV et un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,85 lorsque la calcination est réalisée sous flux d'azote (*st_M1_N₂*). Le choix de l'atmosphère lors de la calcination impacte donc la morphologie mais aussi la composition élémentaire du produit formé.

La deuxième méthode consistant à calciner un mélange mélamine/acide salicylique a mené à un produit bulk avec un bandgap de 2,72 eV, semblable à l'échantillon *st_M1_air*. Cette synthèse aurait probablement mené à des NTs si elle avait été réalisée sous flux d'azote.

La troisième méthode a permis de constater l'importance du choix du précurseur pour la morphologie étant donné que l'échantillon *st_M3_u/t/F127* est nanostructuré (nanotubes et nanopointes) avec un bandgap de 2,66 eV et un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 tandis que l'échantillon *st_M3_m/F127* est un produit bulk mais présente également un bandgap de 2,66 eV.

La quatrième méthode de synthèse a permis de voir qu'il est possible d'améliorer la nanostructuration du produit par optimisation de l'exfoliation avant le stress thermique mais avec un résultat finalement équivalent à l'échantillon *st_M1_N₂*.

Finalement, la cinquième méthode a mené à un produit bulk avec un bandgap de 2,78 eV et avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,74 ce qui est le plus proche du ratio théorique. Les NTs auraient pu être obtenus si la calcination avait été réalisée sous flux d'azote mais le ratio aurait également pu en être impacté comme observé en comparant les échantillons *st_M1_air* et *st_M1_N₂*.

L'ensemble de ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau 15 ci-dessous.

Tableau 15 : Résumé des caractéristiques pour les produits formés sans template dans ce manuscrit. (n.d. = non déterminé)

	Morphologie	$^{C}/_{N}$ ***molaire***	**Bandgap (eV)**
Théorique	**Nanostructuré**	**0,75**	**2,70**
st_M1_air	Bulk	0,65	2,71
st_M1_N_2	Nanostructuré	0,85	2,64
st_M2_M/S	Bulk	n.d.	2,72
st_M3_u/t/F127	Nanostructuré	0,65	2,66
st_M3_m/F127	Bulk	n.d.	2,66
st_M4	Nanostructuré	n.d.	2,68 à 2,73
st_M5_hydro	Bulk	0,74	2,78

Dès lors, il a été constaté que le contrôle de la morphologie de manière uniforme par synthèse du g-C_3N_4 sans template est très compliqué d'où l'objectif et la nécessité dans ce projet d'employer un template afin de contrôler les paramètres de la nanostructuration.

Toutefois, des matériaux d'intérêts pour des tests photocatalytiques (les échantillons *st_M1_air*, *st_M1_N_2*, *st_M3_u/t/F127* et *st_M5_hydro*) ont été synthétisés et seront étudiés dans ce cadre par la suite, dans une section ultérieure de ce document. L'échantillon *st_M1_air* est le point de référence, l'échantillon *st_M5_hydro* permet d'analyser l'impact du rapport $^{C}/_{N}$ lorsque le produit est bulk sur l'activité photocatalytique. L'échantillon *st_M3_u/t/F127* permet de voir l'impact de la nanostructuration et l'échantillon *st_M1_N_2* permet de voir l'impact du rapport $^{C}/_{N}$ sur l'activité photocatalytique, lorsque le produit est nanostructuré.

3.2 Synthèse du g-C_3N_4 avec membrane comme template

À partir des résultats de la Section 3.1, la méthode de synthèse qui a été sélectionnée pour réaliser la synthèse du g-C_3N_4 avec l'utilisation d'un template membranaire est la méthode n°5. Cette dernière a été préférée parmi les autres étudiées dans ce manuscrit car elle mène au produit ayant le meilleur rapport $^{C}/_{N}$. En parvenant à réaliser cette synthèse dans une membrane poreuse en polycarbonate qui sert de template, l'objectif est d'obtenir une nanostructure contrôlée avec le bon rapport $^{C}/_{N}$. Cette méthode présente également l'avantage d'avoir une première étape de synthèse à 180 °C pendant 8 h ce qui nous permettait de supposer une pré-structuration tubulaire de la mélamine à l'intérieur des pores de la membrane avant que cette dernière ne se dégrade.

En effet, une analyse en ATG sous air simulant le programme de température réalisé lors de la synthèse a été effectuée sur la membrane PC002 *via* le *Programme 1* décrit dans la Section 2.5.7. La courbe thermogravimétrique obtenue présentée à la Figure 34 montre que la membrane reste stable durant la période de 8 h à 180 °C et qu'elle ne se dégrade que lors de la montée en température à partir d'environ 410 °C.

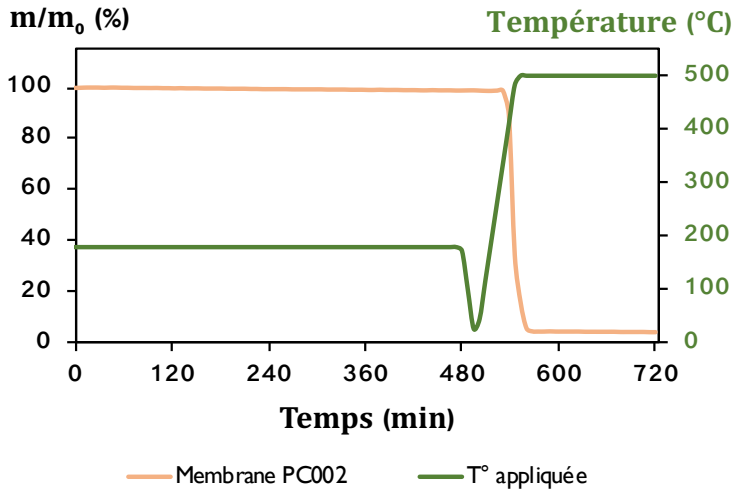


Figure 34 : Courbe thermogravimétrique de la membrane en polycarbonate à pores droits (PC002).

Cependant, malgré cela, la membrane est sortie complètement dégradée à la fin du traitement hydrothermal lors du premier essai, et l'étape finale de calcination n'a pas pu être réalisée. Une analyse par DSC a donc été réalisée sur la membrane PC002 afin de mieux comprendre pourquoi la membrane s'est dégradée lors du traitement hydrothermal (Figure 35). La courbe obtenue en DSC permet d'observer un pic endothermique à 140 °C correspondant à la transition vitreuse du polycarbonate. Cette température de transition vitreuse (Tg) obtenue ici est un peu plus faible que la Tg théorique du polycarbonate qui est à 150 °C.[65] Une explication à cette

différence est probablement due au fait que la mesure a été réalisée sur 1 mg d'échantillon alors qu'en théorie il faudrait environ 5 mg ce qui augmente fortement la marge d'erreur sur la mesure. Malgré tout, la présence de ce changement de phase, qu'il soit à 140 ou 150 °C, expliquerait pourquoi la membrane s'est déformée lors du traitement hydrothermal à 180 °C sans qu'on n'observe de perte de masse en ATG.

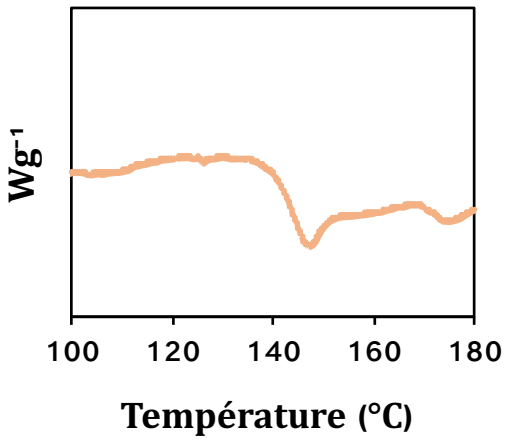


Figure 35 : Courbe DSC de la membrane en polycarbonate à pores droits (PC002).

Dès lors, deux idées ont découlé de ces observations afin de rendre plus résistante la forme des pores de la membrane jusqu'à la fin du traitement hydrothermal. La première consiste à essayer de protéger la membrane par de la silice afin de pouvoir quand même garder les mêmes conditions pour l'étape du traitement hydrothermal. La seconde consiste quant-à-elle à réaliser le traitement hydrothermal à 120 °C afin de ne pas dépasser la température de transition vitreuse du polycarbonate.

3.2.1 Recouvrement de la membrane PC002 par de la silice

Afin de protéger au mieux la membrane PC002, il a été tenté de contrôler l'épaisseur du dépôt de silice mésoporeuse ou non poreuse au sein de ses pores, en variant les conditions expérimentales lors du dépôt. Les mesures d'épaisseur ont été réalisées sur bases d'images SEM (Figure 36) de la surface des membranes après la synthèse de recouvrement par de la silice, en mesurant le diamètre interne d'au moins une centaine de pores pour chacun des échantillons, et en partant du principe que les pores faisant 400 nm au départ, avant le recouvrement.

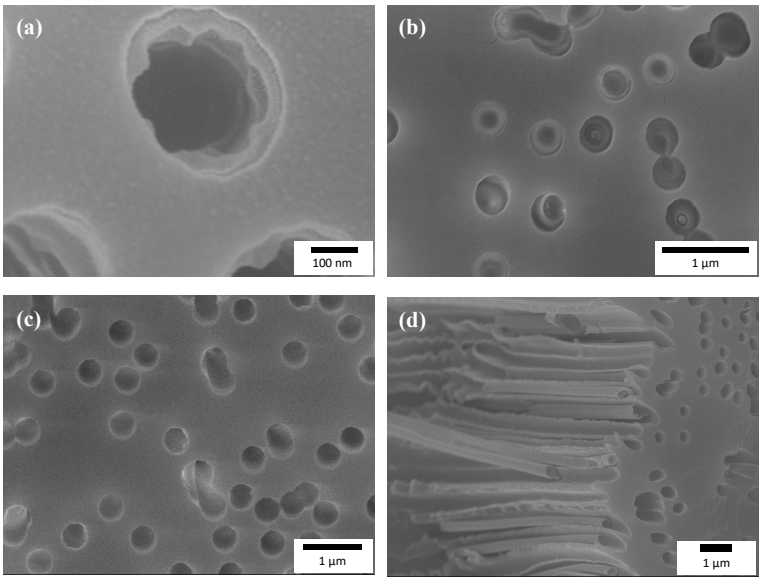


Figure 36 : Image SEM de la surface des membranes PC002 recouverte de silice.

Lors de la synthèse de silice mésoporeuse (p_SiO_2) dans la membrane PC002, c'est-à-dire *via* l'emploi du surfactant P-123 pour induire la mésoporosité par méthode sol-gel, le dépôt moyen de p_SiO_2 avec les conditions de synthèse initiale est de 17,5 nm soit un diamètre interne de 365 nm (Tableau 16). Le dépôt a augmenté à 32,5 nm de p_SiO_2 lorsque la synthèse a été reproduite avec une concentration en TEOS double (échantillon *p_2*). Par contre, le dépôt de p_SiO_2 est resté équivalent par rapport à l'échantillon p_1 lorsque le temps d'agitation a été doublé (échantillon *p_3*). Le paramètre « temps d'agitation » ne semble donc pas avoir d'impact sur la quantité de dépôt de la silice, contrairement à la concentration en TEOS. Cela s'explique par le fait que les étapes clés d'un procédé sol-gel sont l'hydrolyse et la condensation, or l'hydrolyse est limitée par la concentration des réactifs et la condensation est limitée par la quantité de matériau hydrolysé étant donné qu'elle consiste en la conversion des fonction hydroxy en espèces M-O-M.[66] De ce fait, en augmentant uniquement le temps d'agitation, cela n'induit pas d'augmentation de dépôt car l'entièreté du produit qui peut être condensé l'était probablement déjà.

Tableau 16 : Diamètre interne moyen et épaisseur moyenne de la paroi de p_SiO_2 déposée au sein des pores de la membrane PC002 pour les différentes conditions testées.

	Spécificité	Diamètre interne moyen des NTs de p_SiO_2 (nm)	Épaisseur moyenne de la paroi de p_SiO_2 (nm)
p_1	Référence	365	17,5
p_2	Concentration en TEOS x2	335	32,5
p_3	Temps d'agitation x2	358	21

Nous nous sommes ensuite concentrés sur le dépôt de silice non poreuse (np_SiO_2), c'est-à-dire en l'absence de surfactant P-123, afin de potentiellement mieux protéger le template. Comme le paramètre « temps d'agitation » ne semblait pas avoir d'impact sur l'épaisseur du dépôt, nous avons directement testé la variation de la concentration en TEOS (double et quadruple par rapport à np_1 pour les échantillons np_2 et 3, respectivement).

Les résultats d'épaisseur de silice non poreuse déposée déterminés en SEM montrent une tendance inverse à ce qui avait été observé par rapport au dépôt de silice mésoporeuse. Pour la synthèse de np_SiO_2, lorsque la concentration en TEOS augmente, le diamètre interne augmente également ce qui signifie que le dépôt diminue (Tableau 17). En effet, le dépôt moyen de np_SiO_2 avec la synthèse initiale était de 24,5 nm soit un diamètre interne de 351 nm et le dépôt a diminué à 18,0 nm de np_SiO_2 puis à 6,5 nm lorsque la synthèse a été reproduite avec une concentration en TEOS double (np_2) et quadruple (np_3) respectivement.

Tableau 17 : Diamètre interne moyen et épaisseur moyenne de la paroi de np_SiO_2 déposée au sein des pores de la membrane PC002, pour les différents échantillons en fonction de la concentration en TEOS.

	Spécificité	**Diamètre interne moyen des NTs de np_SiO_2 (nm)**	**Épaisseur moyenne de la paroi de np_SiO_2 (nm)**
np_1	Référence	351	24,5
np_2	Concentration en TEOS x2	364	18,0
np_3	Concentration en TEOS x4	387	6,5

Le fait que pour le dépôt de np_SiO_2, l'épaisseur de silice déposée diminue lorsque la concentration en TEOS augmente s'explique par le mécanisme qui est mis en jeu lors de la formation de la silice. En effet, comme dit précédemment pour la synthèse de p_SiO_2, la synthèse se fait par déposition sol-gel dont l'étape clé est l'hydrolyse. Il faut donc suffisamment d'eau par rapport au TEOS introduit pour optimiser cette réaction, or ici en augmentant la concentration en TEOS, la proportion des autres composants a diminué d'où la conséquence de cette diminution du dépôt. Pour la silice mésoporeuse, l'utilisation du surfactant a probablement pu « protéger » l'effet d'hydrolyse *via* la formation de micelles. En effet, le processus de micellisation des surfactants Pluronic est spontané de par sa composition en poly(oxyde d'éthylène) (PEO) qui est hydrophile et en poly(oxyde de propylène) (PPO) qui est hydrophobe. Cet auto-assemblage en solution permet d'avoir à la surface des micelles, c'est-à-dire avec la partie PEO, la formation de liaisons hydrogène facilitant ainsi l'interaction entre le précurseur et l'eau.[67,68]

Dans le cas du dépôt de silice non poreuse, il faut donc faire varier le ratio $EtOH/TEOS$ de sorte à augmenter la concentration relative de silice dans la solution tout en conservant le même rapport de proportion entre le TEOS et l'eau.[48,66] Pour ce faire, la proportion d'éthanol introduite par rapport au TEOS de la synthèse initiale équivalent à 14,7 (np_1) a été divisée par 1,24 soit un ratio de 11,85 (np_4) et par 1,68 soit un ratio de 8,7 (np_5). Comme attendu, en diminuant le rapport d'éthanol par rapport au TEOS et en conservant ainsi la proportion d'eau, le dépôt de silice a augmenté (Tableau 18). Cette fois-ci, le dépôt de np_SiO_2 a augmenté d'une épaisseur des parois moyenne de 24, 5 nm pour la synthèse initiale (np_1) à 36,5 nm de np_SiO_2 puis à 81,0 nm pour np_4 et np_5 respectivement. Une expérience supplémentaire où le ratio $EtOH/TEOS$ est de 5,7 a également été réalisée et celle-ci a donné des nanorods, c'est-à-dire un remplissage complet des pores de la membrane, ce qui n'est pas utile dans le cadre de ce travail.

Tableau 18 : Diamètre interne moyen et épaisseur moyenne de la parois de np_SiO_2 déposée au sein des pores de la membrane PC002 pour les différents échantillons en fonction du ratio $\boldsymbol{EtOH/TEOS}$.

	Spécificité	Diamètre interne moyen des NTs de np_SiO_2 (nm)	Épaisseur moyenne de la paroi de np_SiO_2 (nm)
np_1	Référence (ratio $EtOH/TEOS$ = 14,7)	351	24,5
np_4	ratio $EtOH/TEOS$ = 11,85	327	36,5
np_5	ratio $EtOH/TEOS$ = 8,7	238	81,0

3.2.2 Optimisation pour garder la membrane intacte lors du traitement hydrothermal

L'échantillon np_1 a été sélectionné parmi les différents échantillons recouverts de np_SiO_2 en raison de sa paroi de silice de 24,5 nm qui a été considérée comme un bon compromis. En effet, l'épaisseur de SiO_2 déposée peut être suffisante pour essayer de maintenir la membrane en place tout en étant suffisamment fine pour laisser l'espace nécessaire à la formation des NTs de g-C_3N_4 à l'intérieur de la silice sans obstruer les pores des NTs.

Afin de pouvoir facilement parler des différentes expériences et analyser les produits après leur traitement hydrothermal et après leur calcination, le code précédemment expliqué *T_x* (avec T pour template et x pour le numéro de l'expérience) sera complété par *_hydro* et *_calci* respectivement.

L'état de la membrane après le traitement hydrothermal lors de l'expérience *T_1* (PC002-180 °C, 8 h), *T_2* (np_1-180 °C, 8 h) et *T_3* (PC002 sans silice-120 °C, 24 h) a été photographié et est présenté à la Figure 37 ci-dessous. On voit que le fait de couvrir la membrane de silice a permis de mieux la conserver par rapport au 1er essais réalisé sans silice (Figure 37-a) mais que celle-ci est quand-même devenue brunâtre et cassante (Figure 37-b). Par contre, en réalisant le traitement hydrothermal à 120 °C, la membrane est complètement intacte à la sortie de l'autoclave (Figure 37-c).

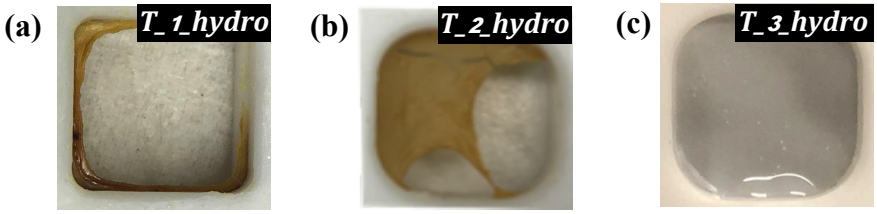


Figure 37 : Photographie de l'état de la membrane après le traitement hydrothermal (a) à 180 °C pendant 8 h pour la membrane PC002, (b) à 180 °C pendant 8 h pour la membrane recouverte de silice np_1, (c) à 120 °C pendant 24 h pour la membrane PC002.

Après la calcination de ces échantillons dans un creuset, une poudre banche a été obtenue pour la synthèse *T_2*. Des images SEM ont été réalisées sur cet échantillon *T_2_calci* ainsi que sur ce même échantillon mais traité au HF (*T_2_calci+HF*) afin de dissoudre la silice et voir si du g-C_3N_4 avait été déposé à l'intérieur des NTs (Figure 38-a-b). L'échantillon *T_2_calci* montre des NTs bien formés mais l'analyse EDX réalisée et présentée en Annexe 3-a n'indique pas la présence d'azote et donc du C_3N_4. C'est pourquoi le produit a ensuite été traité au HF, afin de parvenir à détecter ce qui se trouve potentiellement à l'intérieur de ces NTs de silice. Cependant, l'image SEM de l'échantillon *T_2_calci+HF* (Figure 38-b) montre une déformation des NTs donnant l'impression qu'ils ont « fondu » et se sont agglomérés entre-eux. De plus, l'analyse EDX réalisée sur la zone de cette image SEM, également présentée en Annexe 3-b, ne montre pas de pic correspondant à l'azote et indique la présence d'une faible quantité de silice.

Concernant l'échantillon *T_3*, celui-ci a été récupéré à l'état de traces en introduisant de l'éthanol dans le creuset après la calcination car aucun produit n'était visible à l'œil nu. L'image SEM présentée à la Figure 38-c et ne révèle pas la présence de NTs. De plus, étant donné que le composé n'est présent qu'à l'état de traces il est possible qu'il y ait eu un problème d'imprégnation inadéquate du template ou que le traitement hydrothermal ne soit pas optimal.

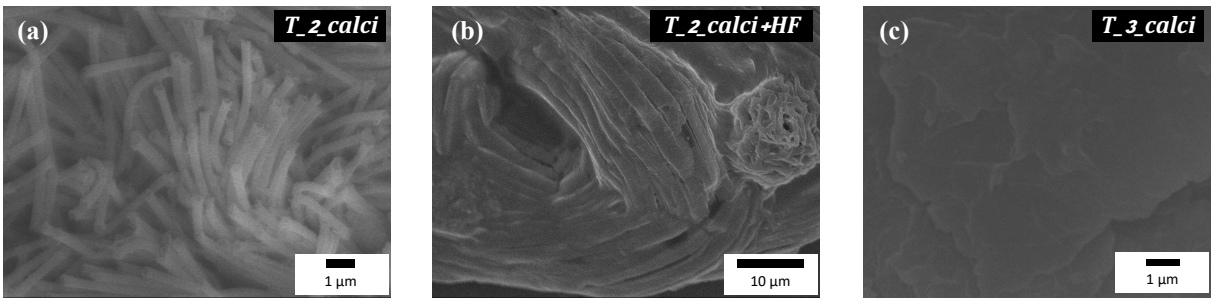


Figure 38 : Image SEM après l'étape de calcination de la synthèse du C_3N_4 (a) de la membrane recouverte de np_SiO2 ayant subi un traitement hydrothermal de 180 °C pendant 8 h, (b) de ce même échantillon traité au HF après la calcination, (c) de la membrane PC002 ayant subi un traitement hydrothermal de 120 °C pendant 24 h.

Par conséquent, il a été décidé de réaliser l'étape du traitement hydrothermal à 120 °C au lieu de 180 °C pour la suite des expériences afin de préserver la membrane mais d'étudier l'optimisation de l'imprégnation du template et de l'étape du traitement hydrothermal dans la suite de ce document.

3.2.3 Influence de l'imprégnation et du traitement hydrothermal

Afin d'optimiser l'imprégnation de la membrane, une synthèse a été réalisée en effectuant le même traitement hydrothermal à 120 °C pendant 24 h mais en poussant la solution de mélamine à travers la membrane à l'aide d'un pousse-seringue (*T_4*) au lieu de réaliser l'imprégnation par dip-coating c'est-à-dire par simple immersion du template dans la solution de mélamine sous agitation. Ensuite, l'expérience suivante *T_5* consistait à directement calciner la membrane PC002 recouverte de np_SiO_2 après l'imprégnation sans passer par un traitement hydrothermal. Finalement, le traitement hydrothermal a été réalisé en conditions humides et non à sec pour l'expérience *T_6*, c'est-à-dire en transvasant la membrane dans son support ainsi que la solution de mélamine dans l'autoclave de 200 ml avec un liner en téflon.

Une image SEM de la surface de la membrane après le traitement hydrothermal de l'échantillon *T_4_hydro* présentée à la Figure 39-a, montre que la membrane est dépourvue de composé à l'intérieur des pores ainsi qu'à sa surface. Après sa calcination, ce qui a été récupéré était à l'état de traces et l'analyse au SEM montre un produit dont l'apparence est semblable à un morceau de membrane recroquevillée sur elle-même (Figure 39-b). En outre, l'analyse EDX réalisée sur cet échantillon, présentée à l'Annexe 4-a indique l'absence d'azote dans le composé. Dès lors, il semblerait que la mélamine n'ait pas d'interaction favorable avec la membrane PC002. Cette répulsion peut être due au fait que la membrane ait été rendue hydrophile. En effet, il se peut qu'il y ait une compétition entre les molécules d'eau et celles de mélamine avec le template. Celui-ci forme probablement des interactions plus favorables/fortes

avec l'eau qu'avec la mélamine qui par conséquent, ne s'y accroche pas de manière significative.

La calcination directe sans traitement hydrothermal dans le cas de la synthèse *T_5* a mené a de beaux nanotubes de silice libérés de la membrane (cfr. Analyse EDX en Annexe 4-c) mais à nouveau (Figure 39-c), après le traitement au HF afin de voir si du C_3N_4 était présent à l'intérieur des NTs, la silice n'a pas été entièrement dégradée et s'est distordue (Figure 39-d). L'analyse EDX réalisée sur cet échantillon indique à nouveau l'absence d'azote (Annexe 4-d). Par la suite, l'idée de revêtir la membrane par de la silice pour protéger le template a alors été laissée de côté afin de se concentrer sur l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 directement dans la membrane qui sert de template.

Finalement, après l'étape de calcination dans le cas de la synthèse *T_6*, un produit bulk a été observé à l'état de traces en SEM (Figure 39-e) dont son analyse en EDX présentée en Annexe 4-b indique qu'il s'agit d'un mélange de carbone et d'azote et donc potentiellement du C_3N_4. Cependant, la détermination de la stœchiométrie par analyse EDX n'a pas été possible dû au manque de quantité d'échantillon formé pendant cette synthèse (< 1 mg). De plus, ce sont des atomes légers ce qui n'est pas l'idéal pour une mesure EDX, et, étant donné qu'il y a une certaine pollution en carbone dans le SEM, cela entraine un rapport $^{C}/_{N}$ altéré et non fiable. Ce matériau bulk est certainement le résultat de la calcination de la mélamine présente à la surface de la membrane en raison d'un excès de solution encore présent sur cette membrane lors de la mise en calcination au four sous air, car la Figure 39-a montre clairement que la mélamine ne rentre pas et/ou ne reste pas dans les pores du template même lorsque celle-ci y est poussée à travers.

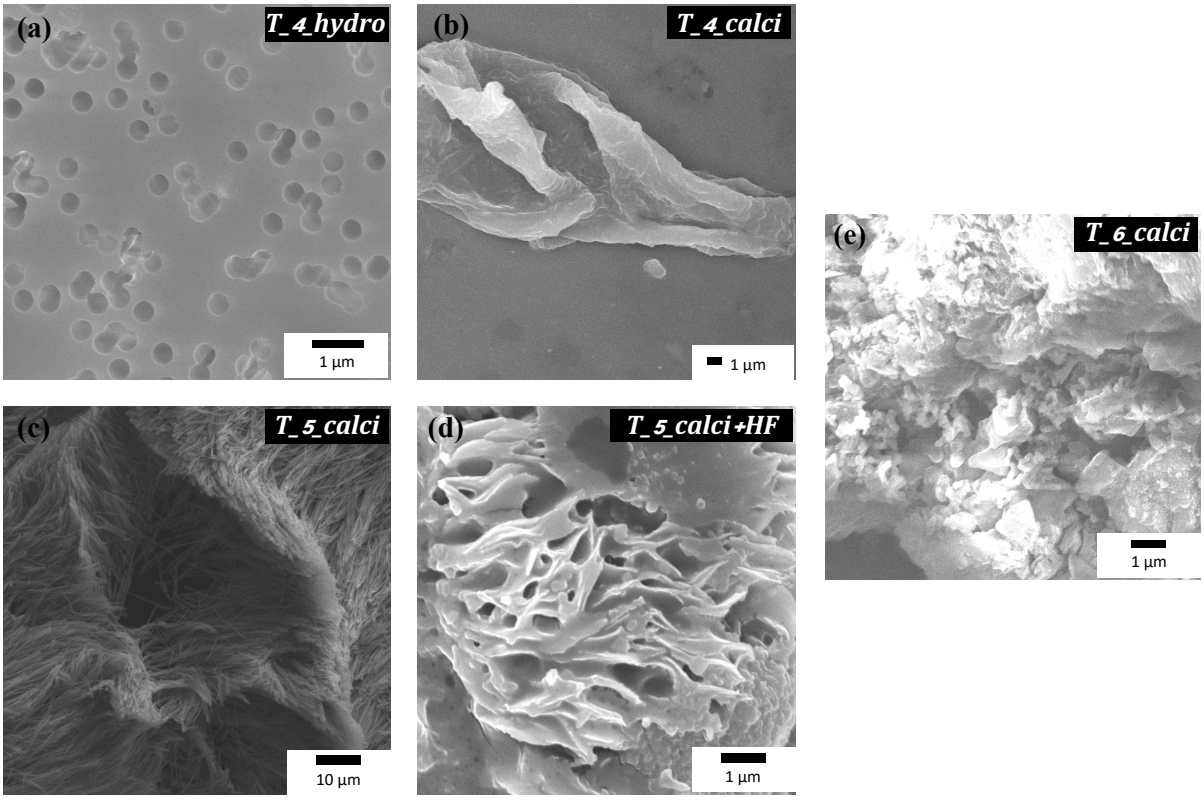


Figure 39 : Images SEM des produits obtenus lors de la synthèse du C_3N_4 sur (a) au sein de la membrane PC002 qui a été imprégnée par filtration après le traitement hydrothermal à 120 °C pendant 24 h, (b) idem après calcination, (c) au sein de la membrane PC002 recouverte de np_SiO_2 après la calcination directe de l'échantillon, (d) après le traitement au HF postérieur à la calcination, (e) au sein de la membrane PC002 qui a subi le prétraitement hydrothermal de manière humide, après calcination.

Sur base de ces résultats, nous somme passé à l'utilisation de la membrane PC003 qui est équivalente à la PC002 mais qui n'a pas subi de traitement hydrophilique afin d'éviter une certaine compétition pour les interactions entre la membrane et l'eau ou la mélamine.

3.2.4 Influence de la membrane

La synthèse *T_3* a été refaite avec l'étape du traitement hydrothermal à 120 °C pendant 24 h à sec sur la membrane PC003 (*T_7*) ainsi que sans traitement hydrothermal (*T_8*). De plus, une synthèse avec ce même traitement hydrothermal en utilisant la membrane PC003 mais en réalisant la calcination dans un autoclave en acier hermétique a aussi été effectuée (*T_9*).

L'image SEM de la surface de la membrane réalisée sur l'échantillon *T_7_hydro* (Figure 40-a), montre qu'ici la mélamine se retrouve à la surface et dans les pores de la membrane contrairement à ce qu'on avait observé pour l'expérience équivalente *T_3* avec la membrane PC002. Après calcination, le produit prélevé à l'état de traces s'est révélé être de type bulk (Figure 40-b) dont l'analyse EDX présentée en Annexe 5-a confirme qu'il s'agit d'un mélange de carbone et d'azote et donc potentiellement de C_3N_4.

L'obtention d'un mélange de carbone et d'azote par cette voie de synthèse est pourtant identique à la synthèse *T_3*, mais avec le choix de la membrane comme étant le seul paramètre variable, permet de confirmer qu'il faut employer une membrane sans traitement hydrophile. Sur base de cette expérience, deux constatations peuvent être faites. La première est que le produit obtenu n'est toujours pas nanostructuré et la seconde est que le produit n'a été obtenu qu'à l'état de traces.

Le fait de ne pas obtenir de produit nanostructuré peut être dû à la cristallisation de la mélamine lors du refroidissement entre les étapes du traitement hydrothermal et de la calcination. En effet, sur la Figure 40-a reprenant l'image SEM de l'échantillon *T_7_hydro*, on peut voir que les cristaux de mélamines semblent sortir des pores de la membrane. Ce traitement hydrothermal qui avait donc pour but d'obtenir un rapport $^{C}/_{N}$ le plus proche possible du rapport théorique, comme obtenu pour l'échantillon *st_M5_hydro* (voir Section 3.1.3), empêche le composé de rester dans les pores dans le cas de la synthèse en template et donc de se nanostructurer. C'est pourquoi la synthèse *T_8* a été réalisée sans traitement hydrothermal.

La présence du produit uniquement à l'état de traces peut en revanche être attribuée à deux autres facteurs. Premièrement, soit le passage de la mélamine au g-C_3N_4 implique une perte de masse trop importante pour les quantités employées. En effet, la condensation de la mélamine en g-C_3N_4 passe par la perte de composés NH_3 et CO_2 qui induit une perte de 80 % en masse comme on peut le voir sur la trace ATG issue de la littérature[27] présentée dans la Section 1.2.3. Cela a également pu être confirmé lors des synthèses du g-C_3N_4 sans template. Deuxièmement, soit, malgré cette perte de masse importante, il est possible d'obtenir le produit mais celui-ci s'échappe du creuset en grande partie lors de l'étape de la calcination à l'air, à cause de la formation de ces composés gazeux. C'est pourquoi pour l'expérience *T_9* l'étape de calcination a été réalisée dans un autoclave hermétique.

La synthèse *T_8* sans traitement hydrothermal a mené à un produit bulk à l'état de traces (Figure 40-c) et l'analyse EDX indique la présence d'un mélange d'azote et de carbone mais le pic d'azote est nettement moins intense que précédemment pour la synthèse *T_7* (Annexe 5). Finalement, le produit obtenu à la fin de la synthèse *T_9* n'a pas pu être récupéré car la membrane s'est imprégnée dans l'acier comme on peut le voir à la Figure 40-d, où le fond de l'autoclave a été photographié.

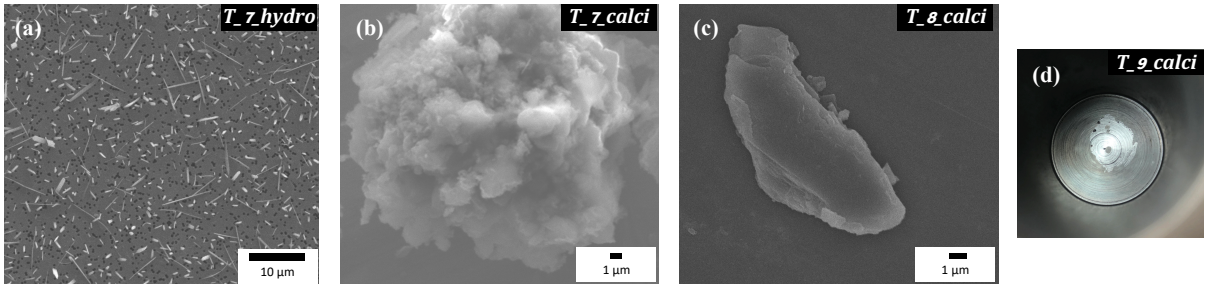


Figure 40 : Images SEM des produits obtenus lors de la synthèse du C_3N_4 (a) au sein de la membrane PC003 après le traitement hydrothermal à 120 °C pendant 24 h, (b) idem après calcination, (c) au sein de la membrane PC003 qui n'a pas subi de traitement hydrothermal. (d) Photographie du fond de l'autoclave en acier après l'étape de calcination.

Sur base de ces résultats, l'idée d'effectuer un traitement hydrothermal a été écartée afin de se concentrer sur l'optimisation de l'étape de la calcination.

3.2.5 Influence de la calcination

Pour étudier l'étape de la calcination sans prétraitement hydrothermal, la synthèse a été réalisée dans un autoclave hermétique avec un petit creuset de 200 µl en alumine déposé à l'intérieur, afin de résoudre le problème d'imprégnation de la membrane dans l'acier rencontré lors de l'expérience précédente. La calcination du composé a été effectuée à 500 °C et à 400 °C (*T_10* et *T_12*, respectivement). La calcination a également été effectuée dans un four tubulaire sous flux d'azote avec uniquement le petit creuset de 200 µl (*T_11*).

L'échantillon *T_10* a donné un produit noir dont l'image SEM présentée à la Figure 41-a montre qu'il est entièrement composé de nanotubes. De plus, c'est la première fois qu'un échantillon est obtenu en quantité suffisamment importante pour le voir à l'œil nu. Le fait de réaliser la calcination de manière complètement hermétique permet donc d'éviter la volatilité du produit lors de cette étape. Par contre, la couleur noire du produit et sa ressemblance à de la membrane carbonisée suggère que la calcination a probablement été trop importante. L'analyse EDX de cet échantillon montre d'ailleurs uniquement la présence de carbone en grandes quantités (Annexe 6-a). C'est pourquoi, cette calcination a ensuite été testée sous azote afin de voir l'effet de l'atmosphère (*T_11*) ainsi que dans les mêmes conditions mais à température plus faible (*T_12*).

L'échantillon *T_11* a donné un produit visuellement semblable à l'échantillon *T_10* à la sortie du four mais l'image SEM présentée à la Figure 41-b montre uniquement un produit bulk et l'EDX n'indique pas la présence d'azote dans le composé (Annexe 6-b). Cette absence d'azote, dans ce cas-ci, peut être due à l'utilisation du flux car lors de la synthèse du g-C_3N_4 sans template dans ces mêmes conditions (échantillon *st_M1_N₂*), la proportion d'azote avait diminué par rapport au cas de la calcination sous air. Étant donné que la condensation de la

mélamine semble déjà être poussée trop loin sous air, il est préférable de ne pas la réaliser sous flux d'azote afin d'éviter une perte supplémentaire de groupements NH_3 contrairement au cas des synthèses sans template où ce flux d'azote était bénéfique pour obtenir une morphologie nanostructurée.

L'échantillon *T_12* a quant-à-lui donné un produit plus brunâtre mais l'image SEM présentée à la Figure 41-c montre uniquement un produit bulk. De plus, l'échantillon n'était pas présent en quantités suffisantes que pour pouvoir réaliser une analyse EDX dessus.

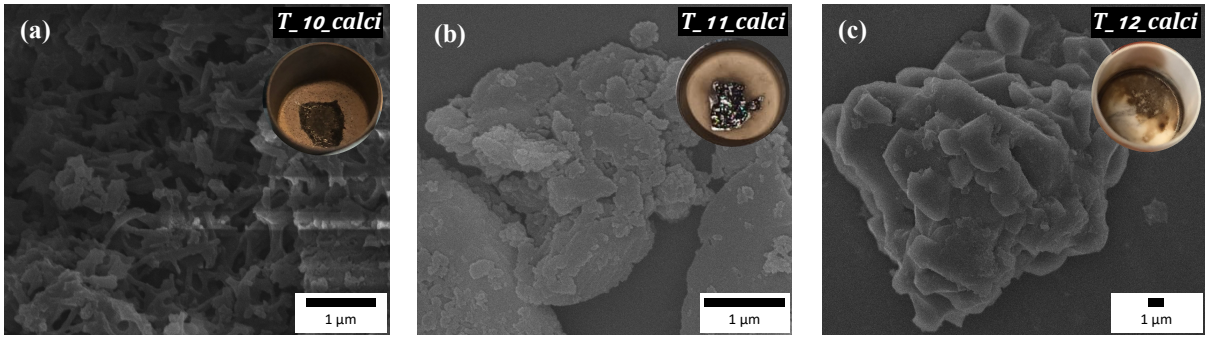


Figure 41 : Images SEM des produits obtenus lors de la synthèse du C_3N_4 sans prétraitement hydrothermal au sein de la membrane PC003 après la calcination (a) à 500 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave, (b) à 500 °C dans un petit creuset sous flux d'azote, (c) à 400 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave.

Sur base de ces résultats, il se peut que les nanotubes observés pour l'échantillon *T_10* soient ceux des pores de la membrane qui se sont figés lors de la calcination. L'idée de la calcination dans un autoclave hermétique avec un petit creuset à l'intérieur semble être intéressante car elle permet d'obtenir un produit en plus grande quantité et d'éviter un problème de volatilité. En revanche, l'absence d'azote dans les spectres EDX de ces composés indique qu'il y a peut-être tout simplement un problème de remplissage des pores et qu'il faudrait dès lors réaliser une solution d'imprégnation plus concentrée que ce qui a été fait jusqu'ici. Si ce

3.2.6 Influence de la concentration en mélamine dans la solution d'imprégnation

En gardant l'idée de la réalisation d'une calcination de la même manière que pour la synthèse *T_10,11,12* c'est-à-dire dans un petit creuset en alumine à l'intérieur de l'autoclave avec un liner en acier, il a été décidé d'augmenter la concentration en mélamine de la solution d'imprégnation jusqu'à une sursaturation en intégrant 10 g de mélamine dans 60 ml d'eau MilliQ à la place d'1 g de mélamine.

Sur le premier échantillon de cette série obtenu (*T_13*), il y avait un surplus de poudre blanche collante sur la membrane après l'imprégnation qui a été laissé tel quel pour l'étape de calcination. Après calcination une poudre gris foncé a été obtenue. Cette synthèse a ensuite été

répétée mais en éliminant ce surplus de la membrane (*T_14*) et après calcination, le produit n'a été obtenu qu'à l'état de traces. Lorsqu'elle a été reproduite à l'identique (*T_13_bis*) elle a donné une poudre gris clair et lorsque la calcination a eu lieu dans les mêmes conditions mais sur la poudre blanche collant récoltée sur le porte-membrane afin d'avoir un point de référence sans template (*ST_13_bis_b*), une poudre jaune a été obtenue. La Figure 42 ci-dessous reprend les photographies de l'ensemble de ces échantillons à la sortie du four. Il est à noter qu'une variante de la synthèse a également été réalisée sans template en filtrant la solution sursaturée et en calcinant directement cette mousse blanche dans un creuset de forme basse comme pour les méthodes de synthèses sans template (*ST_13_c*).

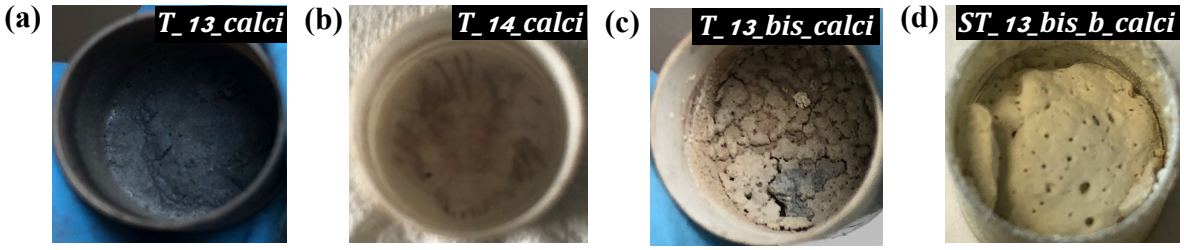


Figure 42 : Photographie des produits obtenus lors de la synthèse du C_3N_4 via l'imprégnation sur base d'une solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après la calcination à 500 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave (a) au sein de la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche, (b) au sein de la membrane PC003 sans le surplus de poudre blanche, (c) au sein de la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche (=bis), (d) en calcinant uniquement le surplus de la poudre blanche.

La différence entre l'échantillon *T_13* et *T_13-bis* indique d'un premier abord que la réalisation de cette synthèse n'est pas reproductible. Toutefois, le couvercle du creuset en alumine a été fissuré en deux entre la série d'expériences précédentes et celle-ci, et de ce fait, l'herméticité n'était plus parfaite. Nous pouvons affirmer que c'est ce facteur qui est responsable de cette non-reproductibilité observée car un test de vérification a été réalisé avec la synthèse *T_10*. En effet, en utilisant le couvercle fissuré pour répéter la synthèse *T_10*, aucun produit n'a été obtenu. Dès lors, ce couvercle fissuré est aussi responsable du fait que l'échantillon *T_14* n'a été obtenu qu'à l'état de traces.

Au niveau de la morphologie, les échantillons *T_13*, *T_13_bis*, *ST_13_bis_b* et *ST_13_c* présentent en totalité des nanostructures comme on peut le voir sur les images SEM et TEM dans la Figure 43. La largeur des structures anisotropes ne correspond toutefois pas au diamètre des pores de la membrane PC003. Il s'agit donc du passage par la mousse qui permet d'avoir une nanostructuration naturelle importante. Nous pouvons d'ailleurs constater à la Figure 43-i que certains nanotubes sont partiellement formés, signe que le composé se trouve initialement sous forme de feuillets et que par l'apport de suffisamment d'énergie, ceux-ci peuvent s'enrouler jusqu'à former des nanotubes naturellement. En revanche, ces produits vont se

différencier du point de vue de leur composition de par l'impact de la présence de la membrane en PC durant la synthèse et de la méthode de calcination sous air ou de manière hermétique.

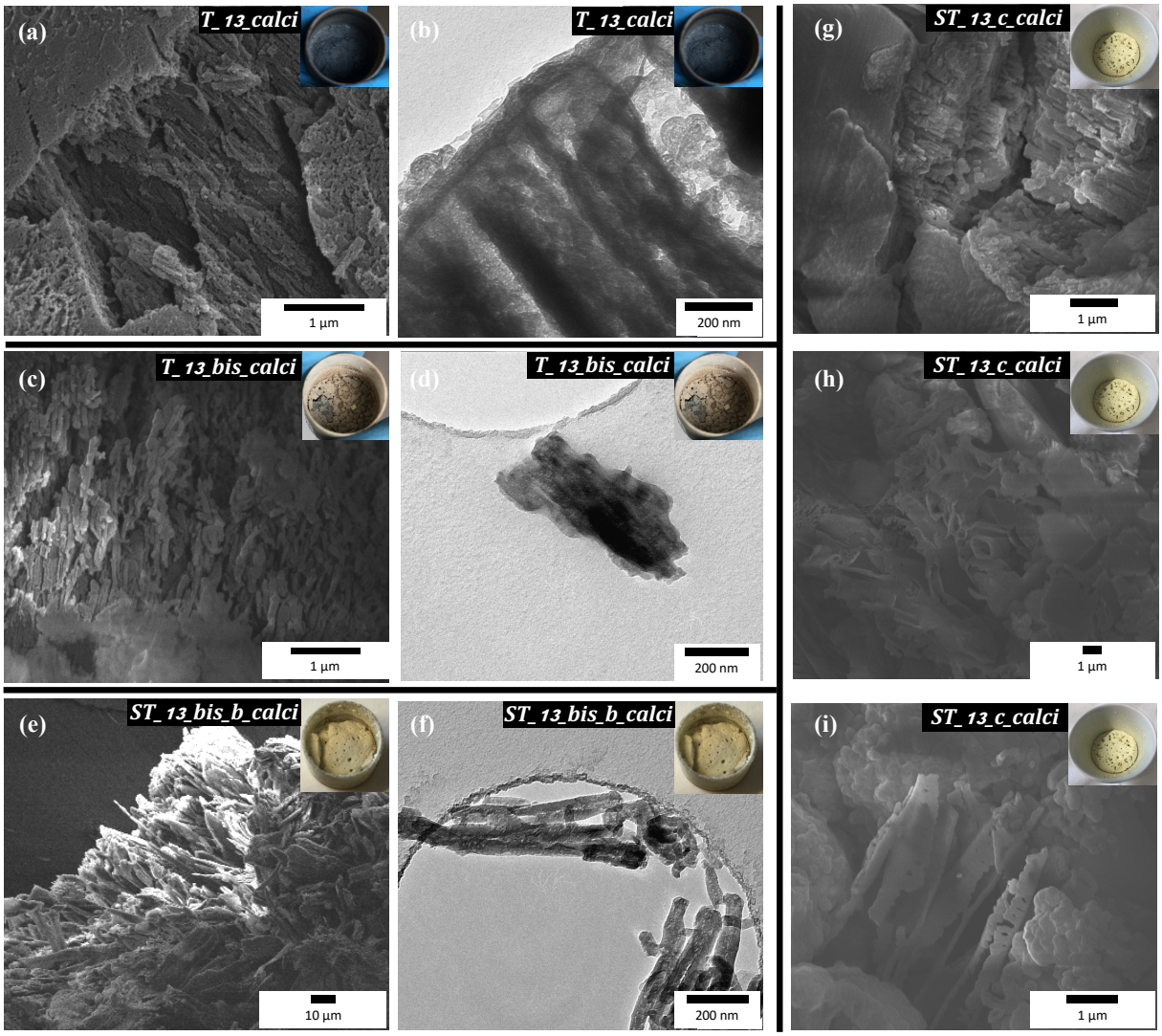


Figure 43 : Images SEM-TEM des produits obtenus lors de la synthèse du C_3N_4 via l'imprégnation sur base d'une solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après la calcination à 500 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave : (a-b) au sein de la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche, (c-d) au sein de la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche (=bis), (d) uniquement en calcinant le surplus de la poudre blanche. (g-h-i) Image SEM du produit obtenu lors de la synthèse du C_3N_4 via la même solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après sa filtration sur papier filtre et sa calcination à 500 °C dans un creuset de forme basse.

En effet, de par la couleur du produit obtenu lors de la synthèse *ST_13_bis_b*, il est supposé que le coté gris/noir est induit par la présence de la membrane. La différence entre le produit gris foncé et celui gris clair est dû au couvercle fissuré mais il se peut également que la quantité de surplus de mélamine sur la membrane était plus importante pour la synthèse *T_13_bis* que la *T_13*. La couleur noire apportée par la membrane a donc été davantage « atténuée » pour la synthèse *T_13_bis* en raison de la plus grande quantité de poudre de C_3N_4 formée. Une analyse UV-visible ainsi qu'une analyse DRX a été réalisée sur tous ces échantillons, à l'exception de l'échantillon *T_13* pour la DRX par manque de quantité de ce produit.

Concernant les propriétés optiques et électroniques des composés, toutes les synthèses ont donné un spectre UV-visible semblable aux spectres UV-visible de la littérature[18] attribuable au C_3N_4 comme présenté dans la Section 1.2.2. présentant un bord d'absorption caractéristique aux alentours de 450 nm. Par contre, les intensités d'absorbance diffèrent entre-eux pour les échantillons *T_13* et *T_13_bis* ainsi qu'avec les échantillons obtenus sans template (*ST_13_bis_b* et *ST_13_c*) qui possèdent tous deux une absorbance quasiment identique (Figure 44-a).

Au niveau de la structure, nous pouvons constater sur le diffractogramme présenté à la Figure 44-b, que les trois échantillons analysés présentent des pics de diffractions à des positions 2θ de 13° et 27° ainsi que le léger pic vers 18° correspondant à la phase g-h-heptazine et g-h-triazine respectivement comme expliqué dans la Section de résultats 1.1.1.

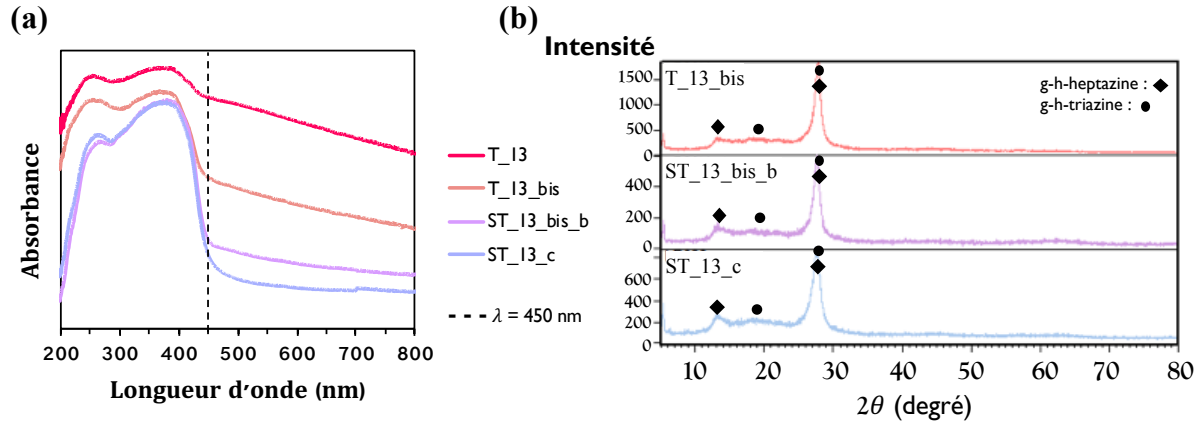


Figure 44 : (a) Empilement des spectres UV-visible des différents produits de la série T_13 avec une ligne pointillée à $\lambda = 450\ nm$ représentant le bord d'absorption**,** (b) Empilement des diffractogrammes des différents échantillons avec les pics indexés reportés.

Les valeurs du bandgap direct et indirect déterminées à nouveau à l'aide d'un diagramme de Tauc et de l'approximation de Kubelka-Munk (voir Section 2.5.4) des différents échantillons sont reprises dans le Tableau 19 ci-dessous. Nous pouvons constater que l'échantillon gris foncé (*T_13*) présente le bandgap indirect le plus faible avec une valeur de 2,40 eV suivi de la poudre gris clair (*T_13_bis*) avec un bandgap de 2,61 eV et des poudres obtenues sans template (*ST_13_bis_b* et *ST_13_c*) avec un bandgap de 2,70 eV.

Tableau 19 : Bandgap direct et indirect des produits *T_13, T_13_bis, ST_13_bis_b* et *ST_13_c* calculés sur base de leurs spectres UV-visible.

	Eg direct (eV)	**Eg indirect (eV)**
T_13	2,93	2,40
T_13_bis	2,97	2,61
ST_13_bis_b	2,91	2,70
ST_13_c	2,93	2,70

Finalement, une analyse CHN a également été réalisée sur ces différentes poudres où l'on voit que la composition varie d'un échantillon à l'autre (Tableau 20). Quand la poudre passe de gris foncé (*T_13*) à gris clair (*T_13_bis*) puis à jaune (*ST_13_bis_b*), le pourcentage d'azote augmente, par contre le pourcentage en carbone reste étonnamment constant entre les différentes synthèses, qu'un template en PC soit employé ou non. En effet, l'échantillon *ST_13_bis_b* synthétisé sans membrane possède donc un pourcentage en azote quasi identique au pourcentage théorique mais de par sa teneur en carbone qui reste d'environ 34 %, cela induit finalement un rapport $^{C}/_{N}$ plus faible et plus éloigné du rapport idéal de 0,75. Par contre, l'échantillon *ST_13_c* possède un pourcentage en azote plus faible que celui de l'échantillon *ST_13_bis_b* qui s'explique par le fait qu'il n'est pas calciné de manière hermétique et que les composé NH_3 a dès lors pu quitter l'enceinte. L'échantillon *ST_13_c* se retrouve donc finalement avec un ratio $^{C}/_{N}$ équivalent à celui de l'échantillon *T_13*. L'ensemble de ces échantillons (*T_13, T_13_bis, ST_13_bis_b* et *ST_13_c*) ont été sélectionnés pour réaliser des tests photocatalytiques dessus.

Tableau 20 : Résultats de l'analyse élémentaire CHN des produits *T_13, T_13_bis, ST_13_bis_b* et *ST_13_c*.

	C %massique	**N %massique**	**H %massique**	$^{C}/_{N}$ **molaire**
Théorique	**39**	**61**	**0**	**0,75**
T_13	34,56	51,93	1,71	0,78
T_13_bis	33,79	58,51	1,90	0,67
ST_13_bis_b	34,30	60,89	1,84	0,66
ST_13_c	34,68	51,44	1,76	0,79

Concernant l'échantillon *T_14*, il n'y a pas eu assez de produit récolté pour pouvoir réaliser une analyse UV-vis, DRX, EDX ou CHN. Toutefois, de l'imagerie SEM a pu être effectuée (Figure 45). Nous pouvons voir que le produit obtenu est un produit bulk mais qu'il contient également quelques nanotubes dont le diamètre est du même ordre de grandeur que celui des pores du template. Dès lors, ceci est le premier résultat obtenu qui montre que le templating a fonctionné. Comme la synthèse avait été réalisée avec le couvercle du creuset fissuré, il serait intéressant de la recommencer avec cette fois-ci le couvercle non cassé. En fonction du résultat qui sera obtenu, d'autres paramètres de la synthèse pourront être modulés tels que la température de calcination (plus faible), une concentration de la solution en mélamine juste en dessous de la limite de saturation ainsi qu'une réinvestigation plus en détails de l'effet du prétraitement hydrothermal.

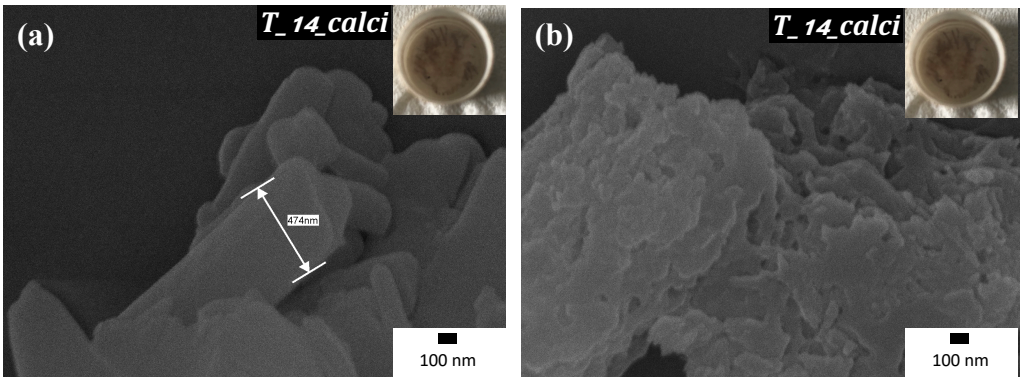


Figure 45 : Image SEM du produit obtenu lors de la synthèse du C_3N_4 via l'imprégnation sur base d'une solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après la calcination à 500 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave, au sein de la membrane PC003 sans le surplus de poudre blanche (a) montrant des nanotubes dont le diamètre est du même ordre de grandeur que le diamètre des pores de la membrane, (b) montrant que le produit est partiellement sous forme de bulk.

3.2.7 Conclusions sur la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template

La synthèse du g-C_3N_4 dans un template a été initialement basée sur la méthode de synthèse n°5 qui impliquait un prétraitement hydrothermal suivi d'une étape de calcination de la mélamine. Dans un premier temps, nous avons observé que la membrane s'est dégradée lors du traitement hydrothermal à 180°C. Pour éviter cette dégradation, deux approches ont été tentées : recouvrir la membrane de silice ou effectuer le traitement à 120 °C afin de se trouver à une température inférieure à celle de la transition vitreuse du polycarbonate.

Ensuite, l'imprégnation et l'étape du traitement hydrothermal ont été étudiées. Il a été constaté que la membrane PC002 (qui avait subi un traitement pour la rendre hydrophile) ne permettait pas à la mélamine de s'y fixer probablement en raison d'une compétition d'interactions avec la membrane entre la mélamine et les molécules d'eau. Une série

d'expériences similaires a donc été réalisée avec la membrane PC003 (non hydrophile) où il a été constaté que cette fois-ci la mélamine n'était pas repoussée hors de la membrane. Cependant, de fait de la cristallisation de celle-ci lors du refroidissement entre le traitement hydrothermal et la calcination, la mélamine ne pénétrait pas ou ne restait pas dans les pores du template. Ainsi, l'idée d'effectuer un traitement hydrothermal a été écartée afin de se concentrer sur l'optimisation de l'étape de la calcination.

Pour éviter un problème de volatilité du produit lors de cette étape, la calcination doit être effectuée dans un autoclave hermétique mais également avec un petit creuset en alumine à l'intérieur pour empêcher la fixation de la membrane dans l'acier de l'autoclave. Finalement, en raison du déficit en azote dans les produits obtenus et de la potentielle perte de masse trop importante (80%) lors du passage de la mélamine au g-C_3N_4, la concentration en mélamine de la solution d'imprégnation a été augmentée jusqu'à la sursaturation. Cette dernière série d'expériences a donné lieu à des produits d'intérêts pour des tests photocatalytiques (les échantillons *T_13, T_13_bis, ST_13_bis_b* et *ST_13_c*), dont leur mise en œuvre sera étudiée dans la suite de ce manuscrit. Les échantillons *T_13* et *T_13_bis* ont été obtenus lorsqu'un surplus de produit était présent sur la membrane et cela a donné des nanostructures mais dont les dimensions ne correspondent pas à celles du template. En revanche, lorsque le surplus a été éliminé, la synthèse a mené à un produit a l'état de traces, causé par la fissuration du couvercle du creuset, mais possédant des nanostructures dont les dimensions correspondent au template (échantillon *T_14*).

L'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template est donc bien avancée. Le résultat encourageant obtenu pour l'échantillon *T_14* mène à de nouvelles pistes de perspectives. Comme dit précédemment il faudrait recommencer cette synthèse *T_14* avec un couvercle de creuset intact, puis en fonction du résultat obtenu, d'autres paramètres de synthèse pourront être ajustés tels que la température de calcination (plus faible), une concentration de la solution en mélamine légèrement inférieure à la limite de saturation ainsi qu'une réexamination plus détaillée de l'effet du traitement hydrothermal.

3.3 Tests photocatalytiques

Dans cette section, les performances des catalyseurs sélectionnés précédemment vont être étudiés pour la (photo)dégradation du bleu de méthylène (MB) dans l'eau, comme test photocatalytique, utilisé comme point de comparaison entre les différents matériaux synthétisés dans ce travail. Les performances du TiO_2 P25 commercial (catalyseur de référence), dont les caractéristiques sont présentées en Annexe 7 seront aussi mesurées dans le même set-up expérimental.

Dans un premier temps, les tests photocatalytiques ont été réalisés avec les catalyseurs synthétisés sans template à l'aide de deux types de lampes pour l'irradiation : (1) des lampes UV-A afin d'étudier les performances catalytiques de nos matériaux et de se situer vis-à-vis de la littérature ; (2) une lampe bleue afin d'avoir une irradiation placée dans la partie la plus intense du spectre solaire visible et donc la plus intéressante à exploiter et de pouvoir comparer les performances catalytiques du g-C_3N_4 avec celle du TiO_2 dans les deux domaines d'irradiation. Finalement, des tests photocatalytiques seront réalisés aussi sous irradiation UV-A avec les catalyseurs synthétisés avec template.

Afin de quantifier la dégradation du MB, une courbe de calibration a d'abord été réalisée par spectroscopie UV-visible. Pour ce faire, l'absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance, c'est-à-dire à 663,5 nm, de 4 solutions d'étalonnage de bleu de méthylène de concentration connues de $6{,}26.10^{-6}$ mol/L, $9{,}40.10^{-6}$ mol/L, $1{,}57.10^{-5}$ mol/L et $3{,}13.10^{-5}$ mol/L a été mesurée (Figure 46). Ensuite, pour les tests catalytiques, l'absorbance mesurée a été reliée à la concentration en MB après 30 minutes d'agitation dans le noir (=t_0) ainsi qu'après 6 h d'agitation sous irradiation (=t_6) grâce au coefficient d'extinction molaire de 61036,6170 L/mol.cm obtenu déterminé par la droite d'étalonnage, afin de calculer le rapport C/C_0 avec C, la concentration après t_0 et t_6 et C_0, la concentration initiale de la solution avant tout contact avec le catalyseur.

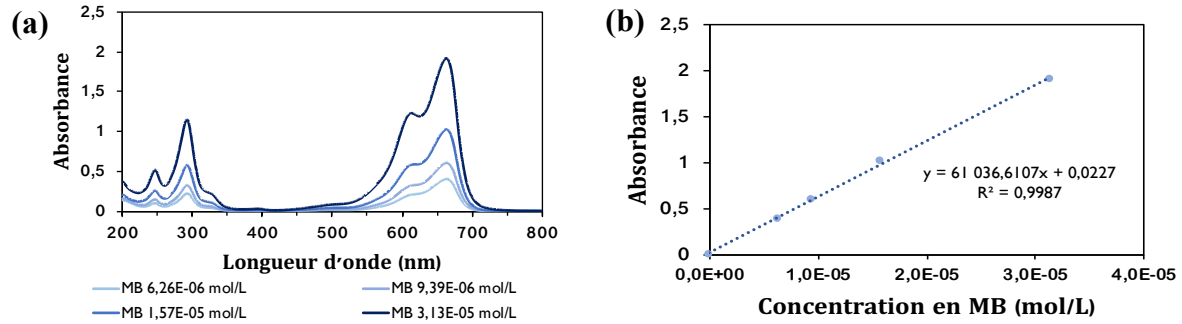


Figure 46 : (a) Spectre UV-visible des différentes solutions de concentrations connues en MB, (b) Graphique de l'absorbance à 663,5 nm en fonction de la concentration en MB avec les points bleus représentant les valeurs expérimentales et la ligne en pointillées la régression linéaire avec son équation.

Le Tableau 21 reprend les catalyseurs sélectionnés précédemment, leurs caractéristiques ainsi que les conditions expérimentales des tests photocatalytiques. Les tests ont été réalisés avec 20 mg de composé et une solution en MB de $3{,}13.10^{-5}$ mol/L pour les 4 premiers échantillons (*st_M1_air*, *st_M1_N₂*, *st_M3_u/t/F127* et *st_M5_hydro*) ainsi que pour le TiO_2. Pour les 4 autres échantillons (*T_13, T_13_bis, ST_13_bis_b* et *ST_13_c*), ils ont été réalisés avec 5 mg de catalyseur et une solution en MB de $7{,}83.10^{-6}$ mol/L. Un test catalytique a également été réalisé avec 5 mg du catalyseur *st_M1_air* afin de pouvoir établir un lien entre ces deux séries de tests photocatalytiques et d'étudier l'influence du rapport catalyseur/solvant sur les performances catalytiques.

Tableau 21 : Échantillons sélectionnés pour réaliser des tests photocatalytiques et leurs caractéristiques.

	Morphologie	C/N ***molaire***	**Bandgap (eV)**	**Tests photocatalytiques**
TiO_2 P25	NPs	Anatase et Rutile	3,69 et 3,29	20 mg $3{,}13.10^{-5}$ mol/L
st_M1_air	Bulk	0,65	2,71	
st_M1_N_2	Nanostructuré	0,85	2,64	
st_M3_u/t/F127	Nanostructuré	0,65	2,66	
st_M5_hydro	Bulk	0,74	2,78	
T_13	Nanostructuré	0,78	2,40	5 mg $7{,}83.10^{-6}$ mol/L
T_13_bis	Nanostructuré	0,67	2,61	
ST_13_bis_b	Nanostructuré	0,66	2,70	
ST_13_c	Nanostructuré	0,79	2,70	

3.3.1 Tests photocatalytiques avec les échantillons de g-C_3N_4 formés sans template

Dans cette sous-section, l'objectif est d'étudier l'impact du bandgap, du rapport C/N et de la morphologie des matériaux de g-C_3N_4 formés sur l'activité photocatalytique de ces matériaux pour la dégradation du bleu de méthylène en solution. Le but est également de pouvoir comparer la performance catalytique du g-C_3N_4 avec celle du TiO_2, un photocatalyseur de référence dans la littérature pour cette réaction.

3.3.1.1 Tests sous irradiation UV-A

La série de tests photocatalytiques sous deux lampes UV-A (λ = 370 nm, 7,1 W par lampe) réalisée sur les 4 premiers échantillons avec 20 mg de catalyseur et une solution en MB de $3{,}13.10^{-5}$ mol/L ont donné les résultats présentés à la Figure 47. Cette Figure reprend le rapport C/C_0 où C est la concentration après 30 minutes d'agitation dans le noir de la solution de MB en présence du catalyseur (=t_0) ainsi qu'après 6 h supplémentaires d'irradiation (=t_6) et C_0 est la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène avant tout contact avec le photocatalyseur.

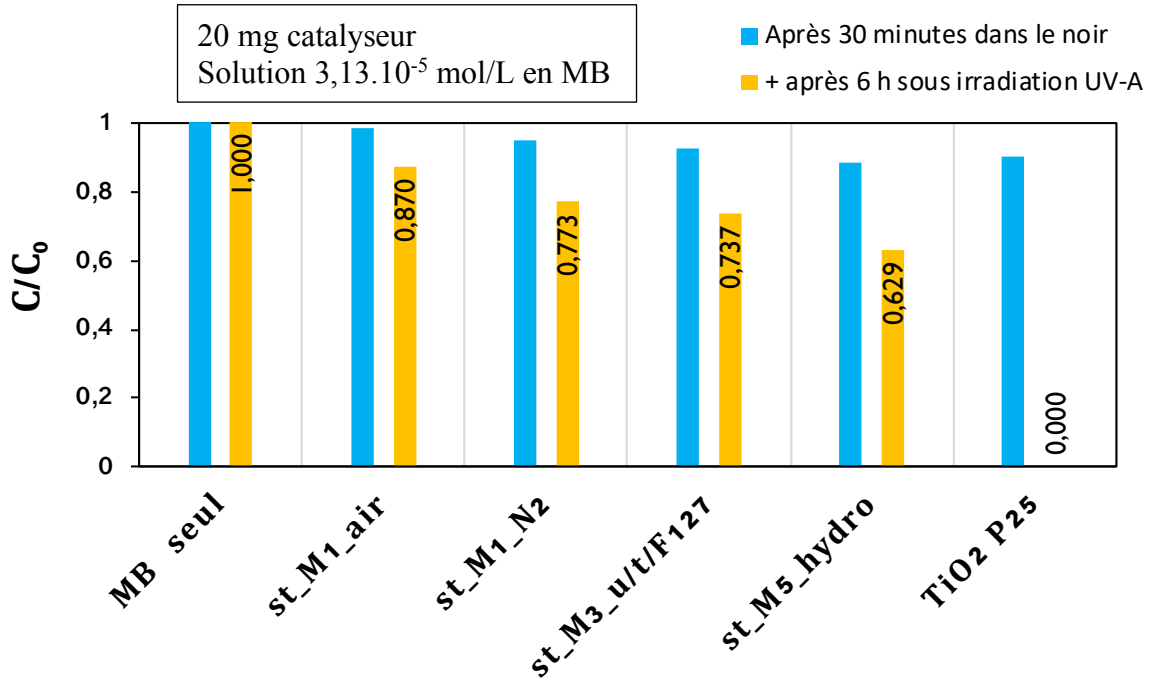


Figure 47 : Rapport C/C_0 après 30 minutes d'agitation dans le noir (en bleu) ainsi qu'après 6 h supplémentaires d'irradiation sous UV-A (en jaune) pour les tests réalisés sur : la solution $3{,}13.10^{-5}$ mol/L de MB seul, la solution de MB $3{,}13.10^{-5}$ mol/L en présence de 20 mg de catalyseur g-C_3N_4 formé par la calcination sous air de la mélamine (*st_M1_air*), sous azote de la mélamine (*st_M1_N₂*), sous air d'un mélange urée/thiourée/F127 (*st_M3_u/t/F127*), sous air de la mélamine ayant subi un prétraitement hydrothermal (*st_M5_hydro*) ainsi que la solution de MB $3{,}13.10^{-5}$ mol/L en présence de 20 mg de TiO_2 P25.

Tout d'abord, il a été vérifié et confirmé par l'absence de conversion que le bleu de méthylène ne se dégrade pas par simple irradiation UV sans l'aide de catalyseur (= « MB seul » à gauche de la Figure 47). Ensuite, nous pouvons constater que l'échantillon *st_M1_air* qui est de morphologie bulk avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 et un bandgap de 2,71 eV est le catalyseur le moins performant de cette série avec un rapport C/C_0 de 0,870 après 6 h, soit une dégradation du MB de seulement 13% dans les conditions employées. Lorsque le catalyseur possède le même rapport $^{C}/_{N}$ mais qu'il est nanostructuré (échantillon *st_M3_u/t/F127*), la performance catalytique du matériau est doublée avec une dégradation du MB de 26%. Cette amélioration peut être expliquée par une plus grande surface spécifique et/ou un bandgap de 2,66 eV, plus faible que le composé *st_M1_air*.

Nous pouvons aussi relever, en comparant l'échantillon *st_M3_u/t/F127* avec l'échantillon *st_M1_N₂* présentant tous deux une morphologie nanostructurée mais avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 et 0,85 respectivement, que leurs performances catalytiques sont similaires ce qui pourrait être expliqué par les valeurs similaires de bandgap (2,66 et 2,64 eV, respectivement). De ce fait, lorsque le rapport $^{C}/_{N}$ du catalyseur présente un écart de plus ou moins 0,1 par rapport au rapport théorique et que les composés sont de même morphologie, cela impacte les propriétés électroniques et donc l'activité photocatalytique de la même manière.

Quand le catalyseur est de morphologie bulk mais possède un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,74 (échantillon *st_M5_hydro*), c'est-à-dire très proche du rapport théorique, la photodégradation du MB est la plus élevée (37%) même si son bandgap est de 2,78 eV, ce qui est supérieur aux autres échantillons. Dès lors, ici, le fait d'avoir un meilleur rapport $^{C}/_{N}$ et donc une condensation de plus grande qualité, impacte plus les performances catalytiques que la valeurs du bandgap du matériau (à comparer avec le produit *st_M1_air* : morphologie bulk avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 et un bandgap de 2,71 eV) que le fait d'avoir un produit nanostructuré (cfr. produit *st_M3_u/t/F127* : morphologie nanostructurée, avec un rapport $^{C}/_{N}$ de 0,65 et un bandgap de 2,66 eV). En effet, un meilleur rapport $^{C}/_{N}$ du produit permet certainement une plus grande mobilité des charges au sein du matériau ainsi qu'un taux de recombinaison des charges plus faible. Dès lors, il se peut qu'un optimum soit obtenu, si l'on parvient à former un matériau possédant le bon rapport $^{C}/_{N}$ et une morphologie nanostructurée. C'est notamment pour cette meilleure activité catalytique due au rapport $^{C}/_{N}$ du produit que cette méthode de synthèse n°5 a été initialement adaptée à la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template.

Finalement, nous avons observé que la photodégradation du MB en présence de TiO_2 P25 est complète à la fin des 6 h d'irradiation sous deux lampes UV. Ce résultat a également été obtenu par Banerjee A. *et al*.[69] ainsi que Ibrahim I. *et al.*[70] qui démontrent tous deux que cette performance était attendue en raison de la capacité du TiO_2 à avoir une séparation et une migration des charges très efficaces.

Nous pouvons également observer que le rapport C/C_0 après 30 minutes d'agitation dans le noir diminue lorsque les catalyseurs de type C_3N_4 sont plus efficaces. Ainsi, nous avons souhaité vérifier si ce résultat était dû à une première dégradation du MB ou si cela était simplement dû à une adsorption plus efficace à la surface du solide ou encore, si le temps accordé pour atteindre cet équilibre n'était pas suffisant. Par conséquent, des mesures des

performances catalytiques sur les échantillons *st_M1_air* et *st_M5_hydro* ont été réalisées dans le noir et sont décrits dans la sous-section suivante.

3.3.1.2 Tests dans le noir

Les rapport C/C_0 obtenus après 30 minutes et 6 h dans le noir pour le catalyseur *st_M1_air* ainsi qu'après 30 minutes, 6 h et 24 h pour l'échantillon *st_M5_hydro* sont présenté à la Figure 48 ci-dessous.

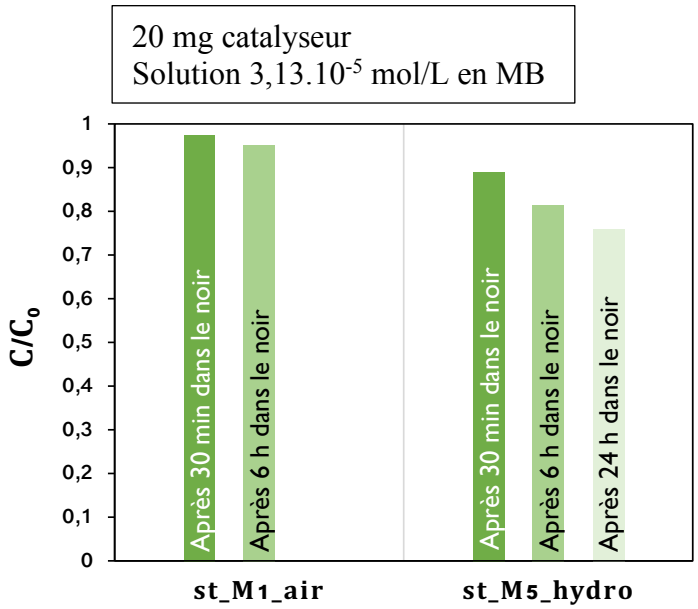


Figure 48 : Rapport C/C_0 de la solution $3,13.10^{-5}$ mol/L en MB après 30 minutes et 6 h dans le noir en présence de 20 mg de catalyseur *st_M1_air* et après 30 minutes, 6 h et 24 en en présence de 20 mg de catalyseur *st_M5_hydro*.

Nous pouvons clairement constater que le rapport C/C_0 diminue même après 24 h dans le noir. Or, s'il s'agissait d'une simple adsorption du MB sur le catalyseur *st_M5_hydro*, celui-ci aurait dû se stabiliser après un certain temps, ce qui n'est pas le cas ici. Dès lors, cela signifie que le MB subit déjà une dégradation dans le noir sans avoir besoin d'une activation par irradiation. Cette dégradation dans le noir reste toutefois largement moins efficace que lorsqu'elle est réalisée sous irradiation. En effet, après 24 h dans le noir avec l'échantillon *st_M5_hydro*, le MB n'est dégradé que de 24% alors qu'après seulement 6 h sous irradiation UV-A avec ce même composé il est dégradé de 37%. Cette différence n'est donc pas négligeable d'un point de vue du temps de réaction.

Cependant, ce résultat est en désaccord avec ce qui est observé dans la littérature car certains articles[71,72] montrent une stabilisation de la concentration en MB après 30 minutes d'agitation de la solution de MB en présence de g-C_3N_4. Toutefois, la majorité des articles[36,70,73,74] présentent le point après 30 minutes d'agitation dans le noir sans vérifier si l'équilibre d'adsorption a bien été atteint. Il se peut que le coté nanostructuré et poreux des matériaux

formés permette d'augmenter les capacités d'adsorption de manière importante ou alors qu'une réaction secondaire se produise dues aux propriétés chimiques intrinsèques du g-C_3N_4. En effet, le g-C_3N_4 présente une variété de groupes fonctionnels basiques tels que -NH_2, -NH-, =N-, -N-C=. De plus, les analyses élémentaires ont permis de démontrer que les structures obtenues étaient en lacunes de carbone et parfois également d'azote ainsi que présentaient des impuretés (voir Section 3.1.3) Ces impuretés, défauts et lacunes peuvent alors également créer de potentiels sites actifs supplémentaires à la surface du matériau, favorisant la dégradation des molécules par interactions électrostatiques comme reporté par Wen J. *et al*.[5].

En ce qui concerne les valeurs de C/C_0, il est important de noter que le C_0 ne représente pas la concentration obtenue après les 30 minutes dans le noir, afin de ne pas tenir compte du taux d'adsorption mais seulement de la photodégradation. Le C_0 correspond donc à la concentration initiale de MB dans la solution avant tout contact avec le catalyseur. Les mesures C/C_0 affichées après irradiation (barre correspondant à la légende « + 6 h d'irradiation ») dans les différentes Figures sont celles obtenues après les 6 h d'irradiation et les 30 minutes dans le noir précédentes et pas celles obtenus juste après 6 h d'irradiation. En d'autres termes, la mesure après 30 minutes dans le noir (=t_0) n'est pas décomptabilisée de la 2^e valeur C/C_0 c'est-à-dire pour le t_6 qui comprend de ce fait 30 minutes dans le noir + 6 h d'irradiation.

3.3.1.3 Tests sous lampes bleues

Ensuite, un test photocatalytique a été réalisé sous lampe bleue afin d'avoir une irradiation placée dans la partie la plus intense du spectre solaire visible et donc la plus intéressante à exploiter et de pouvoir également comparer les performances catalytiques du g-C_3N_4 avec celle du TiO_2 dans ce domaine d'irradiation. L'échantillon *st_M5_hydro* a été sélectionné parmi les autres échantillons pour subir le test photocatalytique sous lampe bleue car il avait donné le meilleur résultat sous irradiation UV. La Figure 49 présentée ci-dessous reprend les résultats obtenus pour cette série de tests photocatalytiques sous lampe bleue (λ = 440 nm, 40 W modulé sur 50%) avec 20 mg de catalyseur et une solution en MB de $3{,}13.10^{-5}$ mol/L.

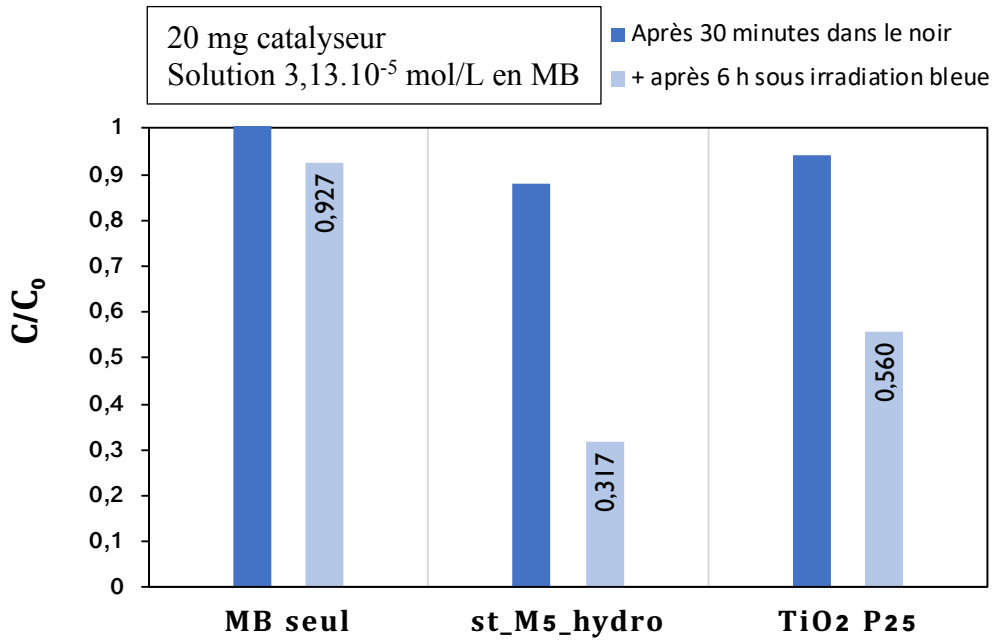


Figure 49 : Rapport C/C_0 de la solution $3,13.10^{-5}$ mol/L de MB seul, de la solution de MB $3,13.10^{-5}$ mol/L en présence de 20 mg de catalyseur *st_M5_hydro* et en présence de 20 mg de TiO_2 P25, après 30 minutes dans le noir et après 6 h supplémentaire d'irradiation sous lampe bleue.

Tout d'abord, il a été vérifié comme précédemment si le bleu de méthylène pouvait se dégrader par simple irradiation dans le domaine du bleu sans la présence de catalyseur (« MB seul » à gauche de la Figure 49). Nous pouvons constater que le MB s'est dégradé en faible proportion, à hauteur de 7%. Une hypothèse est que la source d'irradiation pour cette série d'expérience consistait en une seule lampe d'une puissance de 40 W modulée à 50% sur la lampe ce qui a résulté en un léger échauffement du ballon et de la solution pouvant être responsable de cette légère dégradation.

Ensuite, nous pouvons constater que sous irradiation dans le domaine de la lumière bleue, l'échantillon *st_M5_hydro* présente une dégradation du MB de 68% contre 44% pour le TiO_2 P25. Cette meilleure activité photocatalytique pour l'échantillon *st_M5_hydro* est due au fait qu'en irradiant à 440 nm, on se retrouve au-delà de la gamme d'absorption du TiO_2 mais nous sommes encore à une longueur d'onde se trouvant dans le domaine d'absorption du g-C_3N_4 puisqu'il présente un bord d'absorption aux alentours de 450 nm (cfr. Section 3.1.1) d'où son intérêt.[36] Il est à noter que ces tests sous lampe bleue n'étant pas réalisés dans des conditions parfaitement identiques aux tests sous lampes UV-A (nombre de lampes, puissance), les valeurs absolues obtenues dans les deux séries de tests ne peuvent pas être comparées telles quelles.

3.3.2 Tests photocatalytiques avec les échantillons de g-C_3N_4 formés avec une membrane comme template

La deuxième série de tests photocatalytiques a été réalisée sous deux lampes UV-A (λ = 370 nm, 7,1 W par lampe) avec les 4 derniers échantillons de la série de synthèse T_13. Ceux-ci ont été réalisés avec 5 mg de catalyseur et une solution en MB de 7,83.10^{-6} mol/L car il n'y avait pas assez de quantités formées pour les échantillons obtenu sur template (*T_13* et *T_13_bis*) pour introduire 20 mg de composé dans le test catalytique. Ce choix a été fait de façon à garder le même rapport catalyseur/concentration que la première série de tests.

Les échantillons *ST_13_bis_b* et *ST_13_c* ont ensuite également été testés dans ces mêmes conditions afin de pouvoir facilement comparer les performances photocatalytiques de ces différents produits. Il en va de même pour l'échantillon *st_M1_air* qui permettra de faire le lien entre la 1ère série de test catalytique et cette 2e série et d'étudier l'influence du rapport catalyseur/volume de solution sur les performances catalytiques.

La Figure 50 ci-dessous présente les résultats obtenus pour cette série de tests photocatalytiques sous lampe UV-A.

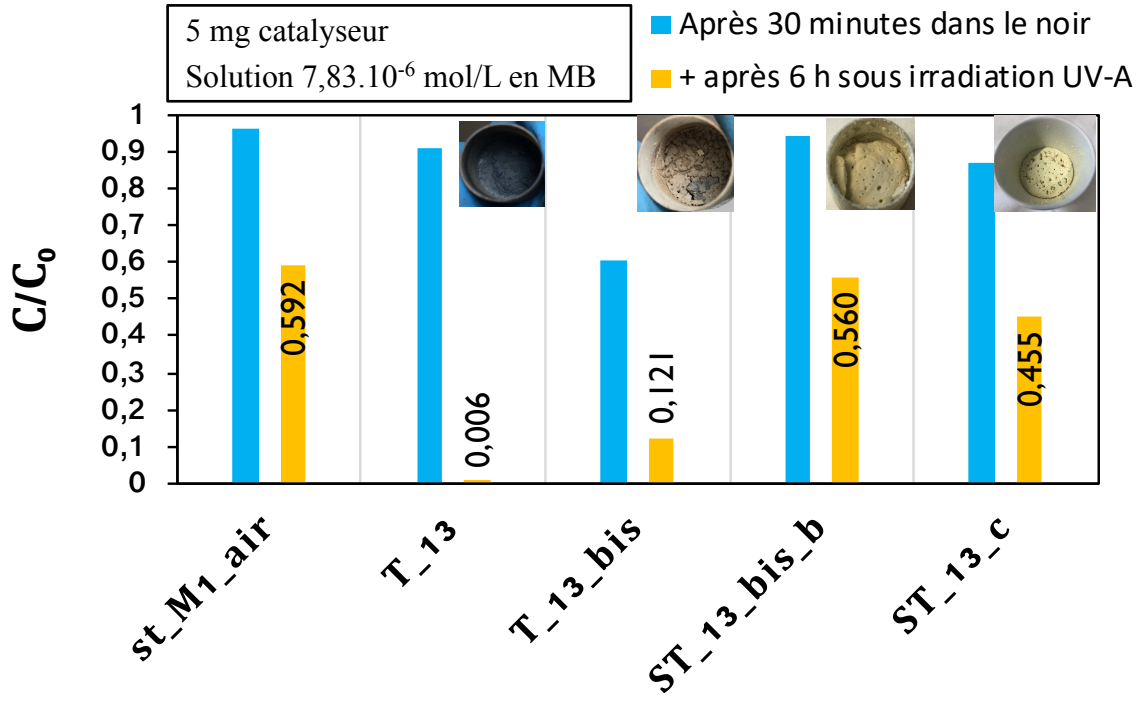


Figure 50 : Rapport C/C_0 après 30 minutes dans le noir et après 6 h supplémentaire d'irradiation sous lampes UV-A de la solution 7,83.10^{-6} mol/L de MB en présence de 5 mg de catalyseur g-C_3N_4 formé par la calcination sous air de la mélamine (*st_M1_air*), via l'imprégnation sur base d'une solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après la calcination à 500 °C dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave au sein de la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche (*T_13*), au sein la membrane PC003 avec le surplus de poudre blanche (*T_13_bis*), uniquement du surplus de la poudre blanche (*ST_13_bis_b*) et *via* la même solution de 10 g mélamine / 60 ml eau MilliQ, sans prétraitement hydrothermal après sa filtration sur papier filtre et sa calcination à 500 °C dans un creuset de forme basse (*ST_13_c*).

Nous pouvons constater que l'échantillon *st_M1_air* est passé d'un rapport C/C_0 de 0,870 à 0,592 c'est-à-dire d'une dégradation de 13% à 41% du MB dans ces nouvelles conditions expérimentales. La quantité de catalyseur a donc un effet sur les performances photocatalytiques. En effet, en réduisant sa quantité, celui-ci a probablement pu mieux se disperser dans la solution, rendant un plus grand nombre de sites actifs accessibles pour les réactions redox et de ce fait, améliorant l'activité photocatalytique.

Ensuite, l'échantillon *T_13* (poudre gris foncé) présente une performance photocatalytique excellente avec une dégradation du MB de 99%. Celle-ci est probablement due aux caractéristiques optimales du catalyseur qui possède un bandgap très faible de 2,40 eV, un rapport C/N de 0,79 proche du théorique et une morphologie nanostructurée. Le composé *T_13_bis* (poudre gris clair) montre une activité photocatalytique légèrement plus faible avec une excellente dégradation du MB de 88%. Cet échantillon étant de morphologie nanostructurée, avec un rapport C/N de 0,67 et un bandgap de 2,61 eV présente en effet de moins bonnes caractéristiques que le catalyseur *T_13* d'où sa performance légèrement plus faible.

Concernant les échantillons *ST_13_bis_b* et *ST_13_c*, ceux-ci ont permis une dégradation du MB de 44% et 55%, respectivement et présentent donc tous deux des performances photocatalytiques largement inférieures aux échantillons *T_13* et *T_13_bis*. Ces produits sont probablement moins efficaces de par leur bandgap plus élevé qui est de 2,70 eV rendant leur activation plus difficile. La différence entre l'échantillon *ST_13_bis_b* et *ST_13_c* peut s'expliquer quant-à-elle par leurs rapports C/N qui sont de 0,66 et 0,79 respectivement. Nous pouvons d'ailleurs constater des similitudes entre le catalyseur *ST_13_bis_b* et *st_M1_air* du point de vue de leurs caractéristiques (bulk, rapport C/N de 0,66 et bandgap de 2,70 eV vs bulk, rapport C/N de 0,65 et bandgap de 2,71 eV respectivement) et de ce fait de leurs performances photocatalytiques très proches avec une dégradation du MB de 44% et de 41% respectivement.

3.3.3 Comparaison entre les deux séries de tests sous UV-A

Finalement, afin de pouvoir comparer cette série de résultats avec ceux obtenus dans la Section 3.3.1.1, il faut trouver une relation entre les performances catalytiques de la 1ère série de tests (20 mg catalyseur et solution $3{,}13.10^{-5}$ mol/L en MB) et celles de la 2ème série de tests (5 mg de catalyseur et solution $7{,}83.10^{-6}$ mol/L en MB). Si on fait l'hypothèse qu'en ayant varié uniquement le rapport $Quantité\ de\ catalyseur/Volume\ de\ solution\ MB$ tout en gardant

constant le rapport quantité de $Quantité\ de\ catalyseur/Concentration\ de\ la\ solution\ en\ MB$, il y a une relation linéaire entre ces deux séries, alors, grâce à l'échantillon *st_M1_air*, on aurait un ratio de 1,5 sur les rapports C/C_0 entre la performance catalytique lors de la 1ère série de tests et celle lors de la 2ème série de tests. En détails, l'échantillon *st_M1_air* ayant été analysé dans les deux conditions, présente un rapport C/C_0 de 0,870 dans le 1er cas et de 0,592 dans le 2e cas, soit un ratio de 1,5 entre ces deux valeurs s'il y a effectivement une relation linéaire entre ces deux séries.

Il est alors possible de déterminer une valeur C/C_0 supposée pour l'échantillon *st_M5_hydro* qui a présenté les meilleures performances dans la 1ère série de tests, à cette échelle de 5 mg de catalyseur à la place de 20 mg. Étant donné que le rapport C/C_0 était de 0,629 pour la 1ère série de test, il vaudrait 0,428 à cette échelle, soit une dégradation qui passerait de 37% à 57%. Le Tableau 22 ci-dessous reprend les différents catalyseurs analysés en tests photocatalytiques avec leurs caractéristiques, ainsi que le pourcentage de dégradation du MB de la 1ère série de tests (20 mg catalyseur et solution $3{,}13.10^{-5}$ mol/L en MB) mis à l'échelle de la 2e série de tests (5 mg de catalyseur et solution $7{,}83.10^{-6}$ mol/L en MB) sur base de la relation linéaire.

Tableau 22 : Caractéristiques des échantillons sélectionnés pour les tests photocatalytiques et le pourcentage supposé de dégradation du MB à l'échelle des conditions employée lors de cette 2e série (5 mg de catalyseur et solution $7{,}83.10^{-6}$ mol/L en MB)

	Morphologie	$C/_N$ ***molaire***	**Bandgap (eV)**	**Dégradation du MB (%)**
st_M1_air	Bulk	0,65	2,71	41
st_M1_N_2	Nanostructuré	0,85	2,64	47*
st_M3_u/t/F127	Nanostructuré	0,65	2,66	49*
st_M5_hydro	Bulk	0,74	2,78	57*
T_13	Nanostructuré	0,78	2,40	99
T_13_bis	Nanostructuré	0,67	2,61	88
ST_13_bis_b	Nanostructuré	0,66	2,70	44
ST_13_c	Nanostructuré	0,79	2,70	55

* calculé sur base d'hypothèses présentées dans le texte

En comparaison avec cette valeur supposée d'une dégradation de 57% pour le composé *st_M5_hydro*, les catalyseurs *T_13* (poudre gris foncé) et *T_13_bis* (poudre gris clair) présenteraient alors une meilleure activité photocatalytique avec leur dégradation respective du MB de 99% et 88%. Par rapport à l'échantillon *T_13*, cela fait sens en raison de ses caractéristiques optimales (bandgap faible, rapport $^{C}/_{N}$ proche du théorique et morphologie nanostructurée) comme discuté précédemment. Pour le catalyseur *T_13_bis*, même si son rapport $^{C}/_{N}$ est moins optimal que celui du catalyseur *st_M5_hyro* (0,67 vs 0,74), le produit étant nanostructuré (vs bulk pour *st_M5_hyro*) et son bandgap étant plus faible (2,61 eV vs 2,78 eV pour *st_M5_hydro*), cela permettrait de mener à une activité plus efficace avec une dégradation de 88% (vs 57% pour *st_M5_hyro*) de manière tout aussi cohérente.

Si on compare maintenant avec l'échantillon *ST_13_bis_b*, celui-ci présente une moins bonne activité catalytique que l'échantillon *st_M5_hydro*, avec une dégradation du MB de 44% et de 57% respectivement. Ces deux composés possèdent un bandgap identique de 2,70 eV, le produit *ST_13_bis_b* est nanostructuré (vs bulk pour *st_M5_hyro*), mais son rapport $^{C}/_{N}$ est moins optimal que celui du catalyseur *st_M5_hyro* (0,67 vs 0,74). Dès lors, cela confirmerait que le rapport $^{C}/_{N}$ est le facteur influençant le plus l'activité photocatalytique comme discuté dans la Section 3.3.1.1 en comparant les échantillons *st_M5_hydro, st_M1_air* et *st_M3_u/t/F127*).

Par analogie, ce catalyseur *ST_13_bis_b* présente des caractéristiques proche du produit *st_M3_u/t/F127* dont le bandgap est de 2,66 eV, la morphologie est nanostructurée et le rapport $^{C}/_{N}$ est de 0,65 (vs 2,70 eV, nanostructurée et rapport $^{C}/_{N}$ est de 0,66 pour le catalyseur *ST_13_bis_b*) et ils devraient donc présenter des performances catalytiques proches. En appliquant le ratio de 1,5 au résultat obtenu lors de la 1ère série de tests pour ce produit, on obtient une dégradation supposée du MB de 49% ce qui est effectivement similaire à la dégradation du MB obtenue avec le composé *ST_13_bis_b* qui est de 44%.

Finalement, les catalyseurs *ST_13_c* et *st_M5_hydro* apparaissent comme ayant des activités catalytiques similaires avec une dégradation du MB de 55 et 57%, respectivement. Ces deux échantillons possèdent un bandgap identique, l'échantillon *ST_13_c* présente l'avantage d'être nanostructuré alors que le produit *st_M5_hydro* est bulk, mais cela semble être contrebalancé par le rapport $^{C}/_{N}$ de 0,74 de ce dernier qui est plus proche de la valeur théorique que le rapport $^{C}/_{N}$ de 0,79 du catalyseur *ST_13_c*.

Il serait toutefois idéal de refaire les tests catalytiques correspondant dans les deux séries de conditions employée afin de confirmer ou non cette hypothèse de relation linéaire et d'obtenir une réponse plus précise permettant de déterminer si les catalyseurs sont équivalents ou non lorsque les valeurs calculées sont proches les unes des autres. De la même manière, ces résultats catalytiques devraient être consolidés par des tests de reproductibilité c'est-à-dire en testant plusieurs fois le même catalyseur, et en préparant de nouveaux échantillons des mêmes solides à tester dans les mêmes conditions. Mais ceci dépasse le cadre du présent mémoire.

3.3.4 Conclusions des tests photocatalytiques

Les tests photocatalytiques consistant en la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV-A à l'aide des différents catalyseurs synthétisés ont donné le classement suivant en se basant sur l'hypothèse d'une relation linéaire entre les deux séries de tests effectués, du meilleur au moins bon : TiO_2 > *T_13* > *T_13_bis* > *ST_13_c* = *st_M5_hydro* > *ST_13_bis_b* = *st_M3_u/t/F127* = *st_M1_*N_2 > *st_M1_air*. Ces tests ont permis d'étudier l'importance de la morphologie du composé, de son bandgap et du rapport C/N pour optimiser l'activité photocatalytique du g-C_3N_4.

Pour un même bandgap et un même rapport C/N, lorsque le produit est nanostructuré, il présente une plus grande surface spécifique développée et la performance photocatalytique s'en retrouve améliorée par rapport à un produit bulk (ex : comparer *st_M1_air* vs *ST_13_bis_b*). Pour une même morphologie et un même rapport C/N, au plus le bandgap est petit, au plus le catalyseur est activé facilement et donc au mieux est l'activité photocatalytique (ex : *T_13* vs *ST_13_c* ou *T_13_bis* vs *ST_13_bis*). Finalement, le rapport C/N du composé s'est avéré être le facteur qui influence le plus l'activité photocatalytique. En effet, pour une même morphologie et un même bandgap, au plus le rapport C/N est proche du rapport théorique de 0,75, au plus la performance photocatalytique est améliorée (ex : *ST_13_bis_b* vs *ST_13_c*). Ce facteur permet également d'améliorer l'activité photocatalytique pour un produit bulk avec un bandgap plus élevé par rapport à un produit nanostructuré possédant un bandgap plus faible (ex : *st_M5_hydro* vs *st_M3_u/t/F127*)

C'est pourquoi, après le TiO_2 P25, ce sont les produits synthétisés au contact de la membrane PC003 qui ont donné les meilleures performances. En particulier, l'échantillon *T_13* (poudre gris foncé) possédant un bandgap de 2,40 eV, un rapport C/N de 0,79 et une morphologie nanostructurée, réunissant ainsi toutes les conditions pour avoir une performance optimale, a donné une dégradation de 99% du MB.

Concernant les tests photocatalytiques réalisés sous lampe bleue, l'échantillon *st_M5_hydro* a montré une meilleure performance que le TiO_2 P25. L'utilisation de ce matériau à la place du TiO_2 prend donc ici tout son sens car il permet de pouvoir mieux exploiter le spectre solaire. Il serait donc intéressant d'également réaliser un test dans cette gamme d'irradiation avec un échantillon du même type que l'échantillon *T_13*.

CHAPITRE 4
Conclusions et Perspectives

4.1 Conclusions

L'objectif du présent mémoire de Master était de synthétiser des nanotubes de g-C_3N_4, et de les structurer en 3 dimensions en utilisant l'effet de templating de membranes poreuses afin d'élaborer un support photocatalytiquement actif. Afin d'essayer d'atteindre ce but ambitieux, ce travail a été divisé en trois parties expérimentales, qui correspondent à trois sections de résultats dans ce manuscrit. La première partie consistait en la préparation du g-C_3N_4 sans template, la deuxième partie en l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template et la dernière partie impliquait la réalisation de tests photocatalytiques sous lampe UV-A et sous lampe bleue pour la dégradation du bleu de méthylène.

La première partie impliquant la préparation du g-C_3N_4 sans template a été réalisée selon 5 méthodes de synthèse plus ou moins simples, qui selon la littérature devaient toutes mener à la formation de nanotubes de g-C_3N_4 : la première méthode consistait en une simple condensation thermique/calcination de la mélamine[36], la seconde en la calcination d'un mélange de mélamine et d'acide salicylique[58] et la troisième en la calcination du précurseur en présence d'un surfactant[59]. La quatrième et cinquième méthodes impliquaient la réalisation respectivement d'un stress thermique après la calcination de la mélamine[37] et la réalisation d'un traitement hydrothermal avant la calcination de la mélamine[60].

Ces 5 méthodes de synthèses réalisées ont toutes permis d'obtenir la formation du g-C_3N_4 avec plusieurs phases graphitiques. Les produits formés contenaient tous majoritairement la phase g-h-heptazine ainsi qu'une faible quantité de g-h-triazine. Des matériaux nanostructurés ont pu être obtenus via 3 des 5 méthodes de synthèse mais le contrôle de la morphologie de manière uniforme du g-C_3N_4 sans l'utilisation de template s'est avéré très compliqué. Il devient alors tout à fait évident et justifié que ce projet nécessite l'emploi d'un template afin de contrôler les paramètres de la nanostructuration. Dans le cadre de ce travail, une série de matériaux g-C_3N_4 d'intérêt pour des tests photocatalytiques ont malgré tout ainsi été synthétisés et caractérisés afin d'examiner l'impact du rapport C/N, de la morphologie et du bandgap du matériau sur les performances photocatalytiques.

La seconde partie de ce projet impliquant l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template a été réalisée en se basant initialement sur la méthode de synthèse n°5 consistant en un traitement hydrothermal suivi d'une étape de calcination de la mélamine. Dans un premier temps, nous avons modifié l'étape du traitement hydrothermal effectué à 180 °C en un traitement à 120 °C afin de se trouver à une température inférieure à celle de transition vitreuse du polycarbonate constituant la membrane qui joue le rôle de template et ainsi éviter son ramollissement.

Ensuite, le choix du template a été adapté en passant de la membrane PC002 (ayant subi un prétraitement pour la rendre hydrophile) à la membrane PC003 (non hydrophile) afin de permettre à la mélamine de se fixer sur celle-ci et qu'elle ne soit pas exclue de la membrane. L'idée d'effectuer un traitement hydrothermal a ensuite été écartée en raison de la cristallisation de la mélamine lors du refroidissement entre les étapes de traitement hydrothermal et de calcination, empêchant celle-ci de pénétrer ou de rester dans les pores du template. Concernant l'étape de calcination, il a été conclu que celle-ci devait être effectuée dans un autoclave hermétique mais également avec un petit creuset en alumine à l'intérieur pour éviter un problème de volatilité du produit lors de cette étape ainsi que pour empêcher l'imprégnation de la membrane dans l'acier de l'autoclave.

Finalement, en raison du manque d'azote dans les produits obtenus et de la potentielle perte de masse trop importante (80%) lors du passage de la mélamine au g-C_3N_4, la concentration en mélamine dans la solution d'imprégnation a été augmentée jusqu'à sursaturation. Cette série s'est avérée ne pas être reproductible du fait du le couvercle fissuré du creuset employé. Cette dernière série d'expériences a tout de même donné lieu à des produits d'intérêts pour des tests photocatalytiques. La dernière synthèse réalisée a mené à un produit à l'état de traces, mais possédant des nanostructures dont les dimensions correspondent au template. Les avancées réalisées dans l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 dans un template sont significatives et grâce aux derniers résultats encourageants obtenus, de nouvelles pistes de perspectives s'offrent à nous.

La dernière partie de ce projet impliquant les tests photocatalytiques ont été réalisés pour la dégradation du bleu de méthylène sous lampe UV-A et lampe bleue avec les différents matériaux catalytiques à base de nitrure de carbone préparés et avec le TiO_2 P25 commercial. Sous irradiation UV-A, le TiO_2 P25 a montré la meilleure activité photocatalytique suivi de très près par les produits synthétisés au contact de la membrane PC003 via une solution d'imprégnation sursaturée. En effet, l'échantillon *T_13* (poudre gris foncé) a montré des

performances photocatalytiques excellentes avec une dégradation du MB de 99% en raison de son faible bandgap de 2,40 eV, son ratio $^{C}/_{N}$ de 0,79 proche du ratio théorique et sa morphologie nanostructurée ce qui réunit toutes les conditions pour avoir une performance optimale. Le facteur influençant le plus l'activité photocatalytique des composés de type C_3N_4 est le rapport $^{C}/_{N}$. De plus, un plus faible bandgap ainsi qu'une morphologie nanostructurée permettent également une optimisation catalytique.

Concernant les tests photocatalytiques réalisés sous lampe bleue, l'échantillon *st_M5_hydro* a montré une meilleure performance que le TiO_2 P25. L'utilisation de ce matériau à la place du TiO_2 trouve ici une pleine justification puisqu'il permet d'exploiter de manière plus efficace le spectre solaire. De plus, le catalyseur *st_M5_hydro* présentait la meilleure performance photocatalytique parmi les autres matériaux synthétisés sans l'utilisation de template, mais elle a été largement dépassée par les derniers échantillons nanostructurés formés en présence d'un template. Par conséquent, l'utilisation de ces nouveaux matériaux pourrait améliorer encore davantage les performances photocatalytiques du g-C_3N_4 dans le domaine d'irradiation de la lumière bleue, ce qui est encourageant et prometteur pour le futur.

4.2 Perspectives

Les progrès réalisés dans l'optimisation de la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template sont donc considérables et ouvrent de nouvelles perspectives prometteuses. En effet, grâce aux derniers résultats obtenus, l'adaptation de la synthèse du g-C_3N_4 peut consister en la reproduction de la dernière synthèse (*T_13* et *T_14*) avec un couvercle de creuset intact, puis en fonction du résultat obtenu, d'autres paramètres de synthèse pourront être ajustés tels que la température de calcination (plus faible), une concentration de la solution en mélamine légèrement inférieure à la limite de saturation ainsi qu'une réexamination plus détaillée de l'effet du traitement hydrothermal.

Concernant les tests photocatalytiques, il serait idéal d'effectuer des expériences sous irradiation UV-A dans les deux séries de conditions employées afin de confirmer ou non l'hypothèse d'une relation linéaire entre les deux séries de tests réalisés. De plus, des tests photocatalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène pour les matériaux synthétisés dans le template pourraient également être effectués sous lampe bleue. En effet, l'utilisation des derniers et futurs matériaux formés pourrait potentiellement améliorer encore davantage les performances photocatalytiques dans le domaine d'irradiation de la lumière bleue par rapport au produit *st_M5_hydro*. Si ces tests sont concluants, d'autres réactions photocatalytiques éventuellement plus originales, pourraient être étudiées.

Par contre, si la synthèse du g-C_3N_4 au sein d'un template ne parvient pas à être menée à bien, en raison de la potentielle perte de masse trop importante (80%) lors du passage de la mélamine au g-C_3N_4, il faudra éventuellement revenir à des objectifs moins ambitieux en se concentrant sur la structuration 3D d'autres matériaux photocatalytiques comme le TiO_2.

Finalement, comme perspectives à plus long terme, l'hybridation de ces solides nanostructurés avec d'autres phases actives (décoration par des nanoparticules, greffage de complexes organométalliques, …) ouvrirait la porte à des réactions en cascade photocatalysées.

Bibliographie

(1) Chen, Z.; Zhang, S.; Liu, Y.; Alharbi, N. S.; Rabah, S. O.; Wang, S.; Wang, X. Synthesis and Fabrication of g-C_3N_4-Based Materials and Their Application in Elimination of Pollutants. *Science of the Total Environment* **2020**, *731*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139054.

(2) *Désinfection des eaux usées traitées-Position du ministère-Quebec*. https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/desinfection.htm#:~:text=3.1%20Le%20rayonnement%20ultraviolet,très%20répandue%20dans%20le%20monde. (accessed 2023-05-06).

(3) *Traitement des eaux usées dans les stations d'épurations-Liège*. https://www.aide.be/epuration/ouvrages-de-collecte-et-de-traitement/stations-d-epuration#:~:text=Il%20existe%20également%20des%20traitements,de%20baignade%20ou%20les%20micropolluants. (accessed 2023-05-06).

(4) Wee-Jun, O.; Lling-Lling, T.; Yun Hau, N.; Siek-Ting, Y.; Siang-Piao, C. Graphitic Carbon Nitride (g-C_3N_4)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159–7329. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075

(5) Wen, J.; Xie, J.; Chen, X.; Li, X. A Review on g-C_3N_4 -Based Photocatalysts. *Applied Surface Science* **2017**, *391*, 72–123. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030.

(6) Willkomm, J.; Orchard, K. L.; Reynal, A.; Pastor, E.; Durrant, J. R.; Reisner, E. Dye-Sensitised Semiconductors Modified with Molecular Catalysts for Light-Driven H_2 Production. *Chem Soc Rev* **2016**, *45* (1), 9–23. https://doi.org/10.1039/c5cs00733j.

(7) Inoue, T.; Fujishima, A.; Konishi, S.; Honda, K. Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders. *Nature* **1979**, *277*, 637–644. https://doi.org/https://doi.org/10.1038/277637a0.

(8) Shiraishi, Y.; Hirai, T. Selective Organic Transformations on Titanium Oxide-Based Photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2008**, *9* (4), 157–170. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.05.001.

(9) Ruales-Lonfat, C.; Barona, J. F.; Sienkiewicz, A.; Bensimon, M.; Vélez-Colmenares, J.; Benítez, N.; Pulgarín, C. Iron Oxides Semiconductors Are Efficients for Solar Water Disinfection: A Comparison with Photo-Fenton Processes at Neutral PH. *Appl Catal B* **2015**, *166–167*, 497–508. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.007.

(10) Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2008**, *9* (1), 1–12.
https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.

(11) Justus, L. Ueber Einige Stickstoff-Verbindungen. *Annalen der pharmacie* **1834**, *10*, 1–47.
https://doi.org/10.1002/ jlac.18340100102.

(12) Gaya, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*; Springer Netherlands, **2014**; Vol. 9789400777750.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0.

(13) Dong, J.; Zhang, Y.; Hussain, M. I.; Zhou, W.; Chen, Y.; Wang, L. N. g-C_3N_4: Properties, Pore Modifications, and Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* **2022**, *12* (1).
https://doi.org/10.3390/nano12010121.

(14) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem Rev* **2007**, *107* (7), 2891–2959.
https://doi.org/10.1021/cr0500535.

(15) Humayun, M.; Raziq, F.; Khan, A.; Luo, W. Modification Strategies of TiO_2 for Potential Applications in Photocatalysis: A Critical Review. *Green Chem Lett Rev* **2018**, *11* (2), 86–102.
https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324.

(16) Riede, M.; Lüssem, B.; Leo, K.; Rahman, A. Z. M. S. Organic Semiconductors. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, **2018**.
https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10535-1.

(17) Dechun, Z. Chemical and Photophysical Properties of Materials for OLEDs. In *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications*; Elsevier Ltd., **2013**, 114–142.
https://doi.org/10.1533/9780857098948.1.114.

(18) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nat Mater* **2009**, *8* (1), 76–80.
https://doi.org/10.1038/nmat2317.

(19) Dai, C.; Liu, B. Conjugated Polymers for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Energy Environ Sci* **2020**, *13* (1), 24–52.
https://doi.org/10.1039/c9ee01935a.

(20) Sharma, P.; Sasson, Y. A Photoactive Catalyst Ru-g-C_3N_4 for Hydrogen Transfer Reaction of Aldehydes and Ketones. *Green Chemistry* **2017**, *19* (3), 844–852.
https://doi.org/10.1039/c6gc02949c.

(21) Xu, Y.; Gao, S. P. Band Gap of C_3N_4 in the GW Approximation. *Int J of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (15), 11072–11080.
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.138.

(22) Datta, S.; Singh, P.; Jana, D.; Chaudhuri, C. B.; Harbola, M. K.; Johnson, D. D.; Mookerjee, A. Exploring the Role of Electronic Structure on Photo-Catalytic Behavior of Carbon-Nitride Polymorphs. *Carbon N Y* **2020**, *168*, 125–134.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.008.

(23) Cao, S.; Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M. Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride. *Advanced Materials* **2015**, *27* (13), 2150–2176.
https://doi.org/10.1002/adma.201500033.

(24) Jürgens, B.; Irran, E.; Senker, J.; Kroll, P.; Müller, H.; Schnick, W. Melem (2,5,8-Triamino-Tri-s-Triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by x-Ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (34), 10288–10300.
https://doi.org/10.1021/ja0357689.

(25) Wang, J.; Wang, S. A Critical Review on Graphitic Carbon Nitride (g-C3N4)-Based Materials: Preparation, Modification and Environmental Application. *Coord Chem Rev* **2022**, *453*.
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214338.

(26) Raaja Rajeshwari, M.; Kokilavani, S.; Sudheer Khan, S. Recent Developments in Architecturing the g-C_3N_4 Based Nanostructured Photocatalysts: Synthesis, Modifications and Applications in Water Treatment. *Chemosphere* **2022**, *291*.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132735.

(27) Alaghmandfard, A.; Ghandi, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C3N4)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. *Nanomaterials* **2022**, *12* (2).
https://doi.org/10.3390/nano12020294.

(28) Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G. Photodegradation Performance of g-C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **2009**, *25* (17), 10397–10401.
https://doi.org/10.1021/la900923z.

(29) Vriamont, C.; Haynes, T.; McCague-Murphy, E.; Pennetreau, F.; Riant, O.; Hermans, S. Covalently and Non-Covalently Immobilized Clusters onto Nanocarbons as Catalysts Precursors for Cinnamaldehyde Selective Hydrogenation. *J Catal* **2015**, *329*, 389–400.
https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.003.

(30) Chen, D.; Wang, K.; Hong, W.; Zong, R.; Yao, W.; Zhu, Y. Visible Light Photoactivity Enhancement via CuTCPP Hybridized g-C_3N_4 Nanocomposite. *Appl Catal B* **2015**, *166–167*, 366–373.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.050.

(31) Lu, W.; Xu, T.; Wang, Y.; Hu, H.; Li, N.; Jiang, X.; Chen, W. Synergistic Photocatalytic Properties and Mechanism of G-C3N4 Coupled with Zinc Phthalocyanine Catalyst under Visible Light Irradiation. *Appl Catal B* **2016**, *180*, 20–28. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.009.

(32) Wang, S.; Zhang, J.; Li, B.; Sun, H.; Wang, S.; Duan, X. Morphology-Dependent Photocatalysis of Graphitic Carbon Nitride for Sustainable Remediation of Aqueous Pollutants: A Mini Review. *J Environ Chem Eng* **2022**, *10* (3). https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107438.

(33) Zhan, Y.; Liu, Z.; Liu, Q.; Huang, D.; Wei, Y.; Hu, Y.; Lian, X.; Hu, C. A Facile and One-Pot Synthesis of Fluorescent Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots for Bio-Imaging Applications. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (10), 3930–3938. https://doi.org/10.1039/c7nj00058h.

(34) Wang, H.; Yuan, X.; Wang, H.; Chen, X.; Wu, Z.; Jiang, L.; Xiong, W.; Zeng, G. Facile Synthesis of Sb2S3/Ultrathin g-C3N4 Sheets Heterostructures Embedded with g-C3N4 Quantum Dots with Enhanced NIR-Light Photocatalytic Performance. *Appl Catal B* **2016**, *193*, 36–46. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.075.

(35) Zhou, J.; Yang, Y.; Zhang, C. Y. A Low-Temperature Solid-Phase Method to Synthesize Highly Fluorescent Carbon Nitride Dots with Tunable Emission. *Chemical Communications* **2013**, *49* (77), 8605–8607. https://doi.org/10.1039/c3cc42266f.

(36) Wang, S.; Li, C.; Wang, T.; Zhang, P.; Li, A.; Gong, J. Controllable Synthesis of Nanotube-Type Graphitic C_3N_4 and Their Visible-Light Photocatalytic and Fluorescent Properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (9), 2885–2890. https://doi.org/10.1039/c3ta14576j.

(37) Iqbal, N.; Afzal, A.; Khan, I.; Khan, M. S.; Qurashi, A. Molybdenum Impregnated G-C3N4 Nanotubes as Potentially Active Photocatalyst for Renewable Energy Applications. *Sci Rep* **2021**, *11* (1). https://doi.org/10.1038/s41598-021-96490-6.

(38) Yang, S.; Gong, Y.; Zhang, J.; Zhan, L.; Ma, L.; Fang, Z.; Vajtai, R.; Wang, X.; Ajayan, P. M. Exfoliated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution under Visible Light. *Advanced Materials* **2013**, *25* (17), 2452–2456. https://doi.org/10.1002/adma.201204453.

(39) Niu, P.; Zhang, L.; Liu, G.; Cheng, H. M. Graphene-like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities. *Adv Funct Mater* **2012**, *22* (22), 4763–4770. https://doi.org/10.1002/adfm.201200922.

(40) Sun, J.; Zhang, J.; Zhang, M.; Antonietti, M.; Fu, X.; Wang, X. Bioinspired Hollow Semiconductor Nanospheres as Photosynthetic Nanoparticles. *Nat Commun* **2012**, *3*. https://doi.org/10.1038/ncomms2152.

(41) Jun, Y. S.; Lee, E. Z.; Wang, X.; Hong, W. H.; Stucky, G. D.; Thomas, A. From Melamine-Cyanuric Acid Supramolecular Aggregates to Carbon Nitride Hollow Spheres. *Adv Funct Mater* **2013**, *23* (29), 3661–3667. https://doi.org/10.1002/adfm.201203732.

(42) Gu, Q.; Liao, Y.; Yin, L.; Long, J.; Wang, X.; Xue, C. Template-Free Synthesis of Porous Graphitic Carbon Nitride Microspheres for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation with High Stability. *Appl Catal B* **2015**, *165*, 503–510. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.045.

(43) Liu, Y.; Goebl, J.; Yin, Y. Templated Synthesis of Nanostructured Materials. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (7), 2610–2653. https://doi.org/10.1039/c2cs35369e.

(44) Prieto, G.; Tüysüz, H.; Duyckaerts, N.; Knossalla, J.; Wang, G. H.; Schüth, F. Hollow Nano- and Microstructures as Catalysts. *Chem Rev* **2016**, *116* (22), 14056–14119. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00374.

(45) Roy, C. J.; Chorine, N.; De Geest, B. G.; De Smedt, S.; Jonas, A. M.; Demoustier-Champagne, S. Highly Versatile Approach for Preparing Functional Hybrid Multisegmented Nanotubes and Nanowires. *Chemistry of Materials* **2012**, *24* (9), 1562–1567. https://doi.org/10.1021/cm203279z.

(46) Zhu, C.; Du, D.; Eychmüller, A.; Lin, Y. Engineering Ordered and Nonordered Porous Noble Metal Nanostructures: Synthesis, Assembly, and Their Applications in Electrochemistry. *Chem Rev* **2015**, *115* (16), 8896–8943. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00255.

(47) Pérez-Page, M.; Yu, E.; Li, J.; Rahman, M.; Dryden, D. M.; Vidu, R.; Stroeve, P. Template-Based Syntheses for Shape Controlled Nanostructures. *Adv Colloid Interface Sci* **2016**, *234*, 51–79. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.04.001.

(48) Liang, Z.; Susha, A. S. Mesostructured Silica Tubes and Rods by Templating Porous Membranes. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10* (19), 4910–4914. https://doi.org/10.1002/chem.200400005.

(49) Montazer, M.; Harifi, T. Nanocoating and Lamination. In *Nanofinishing of Textile Materials*; Elsevier, **2018**, 95–107. https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101214-7.00007-8.

(50) Velleman, L.; Guillaume, F.; Bruneel, J. L.; Losic, D.; Shapter, J. G. Gold Nanotube Membranes; Fabrication of Controlled Pore Geometries and Tailored Surface Chemistries. *ICONN 2010 - Proceedings of the 2010 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, 98–101. https://doi.org/10.1109/ICONN.2010.6045191.

(51) Lefèvre, D.; Louvegny, J.; Naudin, M.; Ferain, E.; Dupont-Gillain, C.; Demoustier-Champagne, S. Biofunctionalized and Self-Supported Polypyrrole Frameworks as Nanostructured ECM-like Biointerfaces. *RSC Adv* **2018**, *8* (41), 22932–22943. https://doi.org/10.1039/c8ra00325d.

(52) Araujo, E.; Encinas, A.; Velázquez-Galván, Y.; Manuel Martínez-Huerta, J.; Hamoir, G.; Ferain, E.; Piraux, L. Artificially Modified Magnetic Anisotropy in Interconnected Nanowire Networks. *Royal society of chemistry*, **2014** https://doi.org/10.1039/b000000x.

(53) Bogdan, A. R.; Dombrowski, A. W. Emerging Trends in Flow Chemistry and Applications to the Pharmaceutical Industry. *J Med Chem* **2019**, *62* (14), 6422–6468. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b01760.

(54) Sambiagio, C.; Noël, T. Flow Photochemistry: Shine Some Light on Those Tubes! *Trends Chem* **2020**, *2* (2), 92–106. https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.09.003.

(55) Fatima, Z. S. Elimination Du Bleu de Méthylène Par Des Procédés d'Oxydation Avancée, **2014**. http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/3951/1/Memoire_de_Magister_de_Fatima_Zahra_SAIDII_2013.pdf

(56) Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Rep* **2015**, *1* (3), 167–176. https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z.

(57) Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. *Appl Catal B* **2001**, *31*, 145–157. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9

(58) Jia, L.; Cheng, X.; Wang, X.; Cai, H.; He, P.; Ma, J.; Li, L.; Ding, Y.; Fan, X. Large-Scale Preparation of g-C3N4 Porous Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity by Using Salicylic Acid and Melamine. *Ind Eng Chem Res* **2020**, *59* (3), 1065–1072. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04761.

(59) Peng, W.; Zhang, S. S.; Shao, Y. B.; Huang, J. H. Bimetallic PtNi/g-C_3N_4 Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity for H2 Evolution under Visible Light Irradiation. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, *43* (49), 22215–22225. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.102.

(60) Jiang, H.; Zang, C.; Guo, L.; Gao, X. Carbon Vacancies Enriched Carbon Nitride Nanotubes for Pd Coordination Environment Optimization: Highly Efficient Photocatalytic Hydrodechlorination and CO_2 Cycloaddition. *Science of the Total Environment* **2022**, *838*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155920.

(61) Güner, S.; Murtala Musa, I.; ISMAIL Adamu, B. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Usıng Kubelka Munk Theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics* **2016**, 35, 241-246.

(62) Liao, Y.; Weber, J.; Faul, C. F. J. Fluorescent Microporous Polyimides Based on Perylene and Triazine for Highly CO2-Selective Carbon Materials. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2064–2073. https://doi.org/10.1021/ma501662r.

(63) Peer, M.; Lusardi, M.; Jensen, K. F. Facile Soft-Templated Synthesis of High-Surface Area and Highly Porous Carbon Nitrides. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (4), 1496–1506. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03570.

(64) Zeng, Z.; Li, K.; Yan, L.; Dai, Y.; Guo, H.; Huo, M.; Guo, Y. Fabrication of Carbon Nitride Nanotubes by a Simple Water-Induced Morphological Transformation Process and Their Efficient Visible-Light Photocatalytic Activity. *RSC Advances* **2014**, *4* (103), 59513–59518. https://doi.org/10.1039/c4ra12740d.

(65) Charde, S. J.; Sonawane, S. S.; Sonawane, S. H.; Navin, S. Influence of Functionalized Calcium Carbonate Nanofillers on the Properties of Melt-Extruded Polycarbonate Composites. *Chem Eng Commun* **2018**, *205* (4), 492–505. https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1404459.

(66) *Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel*; **2009**. https://rescoll.fr/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.x38096.pdf (accessed 2023-05-29).

(67) He, Z.; Alexandridis, P. Micellization Thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) Amphiphilic Block Copolymer in Aqueous Ethylammonium Nitrate (EAN) Solutions. *Polymers (Basel)* **2018**, *10* (1). https://doi.org/10.3390/polym10010032.

(68) Alexandridis, P. Poly(Ethylene Oxide)/Poly(Propylene Oxide) Block Copolymer Surfactants. *Curr Opin Colloid Interface Sci* **1997**, *2* (5), 478–489. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80095-7.

(69) Banerjee, A. N. The Design, Fabrication, and Photocatalytic Utility of Nanostructured Semiconductors: Focus on TiO_2-Based Nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications* **2011**, *4* (1), 35–65. https://doi.org/10.2147/NSA.S9040.

(70) Ibrahim, I.; Belessiotis, G. V.; Antoniadou, M.; Kaltzoglou, A.; Sakellis, E.; Katsaros, F.; Sygellou, L.; Arfanis, M. K.; Salama, T. M.; Falaras, P. Silver Decorated TiO_2/g-C_3N_4 Bifunctional Nanocomposites for Photocatalytic Elimination of Water Pollutants under UV and Artificial Solar Light. *Results in Engineering* **2022**, *14*. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100470.

(71) Feng, J.; Gao, M.; Zhang, Z.; Gu, M.; Wang, J.; Zeng, W.; Ren, Y. Comparing the Photocatalytic Properties of g-C_3N_4 Treated by Thermal Decomposition, Solvothermal and Protonation. *Results in Physics* **2018**, *11*, 331–334. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.014.

(72) Mo, Z.; She, X.; Li, Y.; Liu, L.; Huang, L.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Xu, H.; Li, H. Synthesis of g-C_3N_4 at Different Temperatures for Superior Visible/UV Photocatalytic Performance and Photoelectrochemical Sensing of MB Solution. *RSC Advances* **2015**, *5* (123), 101552–101562. https://doi.org/10.1039/c5ra19586a.

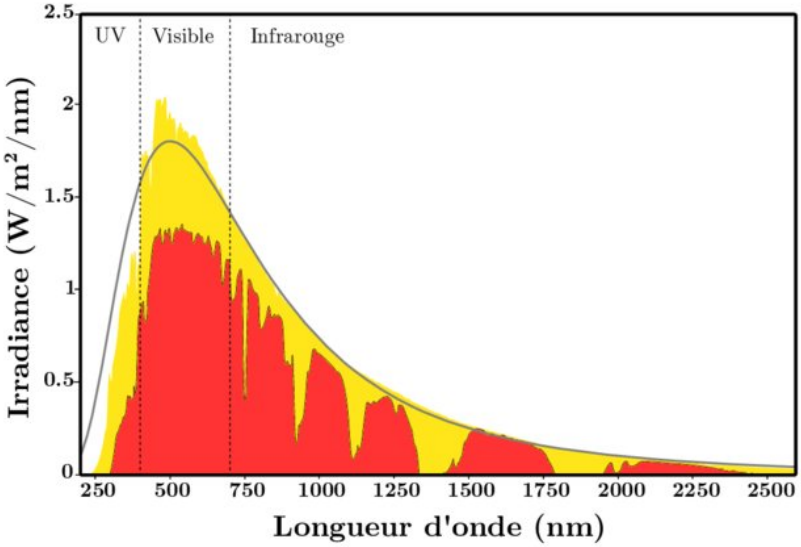
(73) Zhu, H.; Chen, D.; Yue, D.; Wang, Z.; Ding, H. In-Situ Synthesis of g-C_3N_4-P25 TiO_2 Composite with Enhanced Visible Light Photoactivity. *Journal of Nanoparticle Research* **2014**, *16* (10), 1–10. https://doi.org/10.1007/s11051-014-2632-7.

(74) Sutanto, N.; Saharudin, K. A.; Sreekantan, S.; Kumaravel, V.; Md Akil, H. Heterojunction Catalysts g-C_3N_4/-3ZnO-c-$Zn_2Ti_3O_8$ with Highly Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2020**, *93* (2), 354–370. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05101-4.

(75) Antton Curutchet. Etude Par DFT de Photocatalyseurs Pour Des Applications En photodissociation de l'eau. Chimie théorique et/ou physique. , Université, Lyon, **2019**. https://www.researchgate.net/publication/336371307.

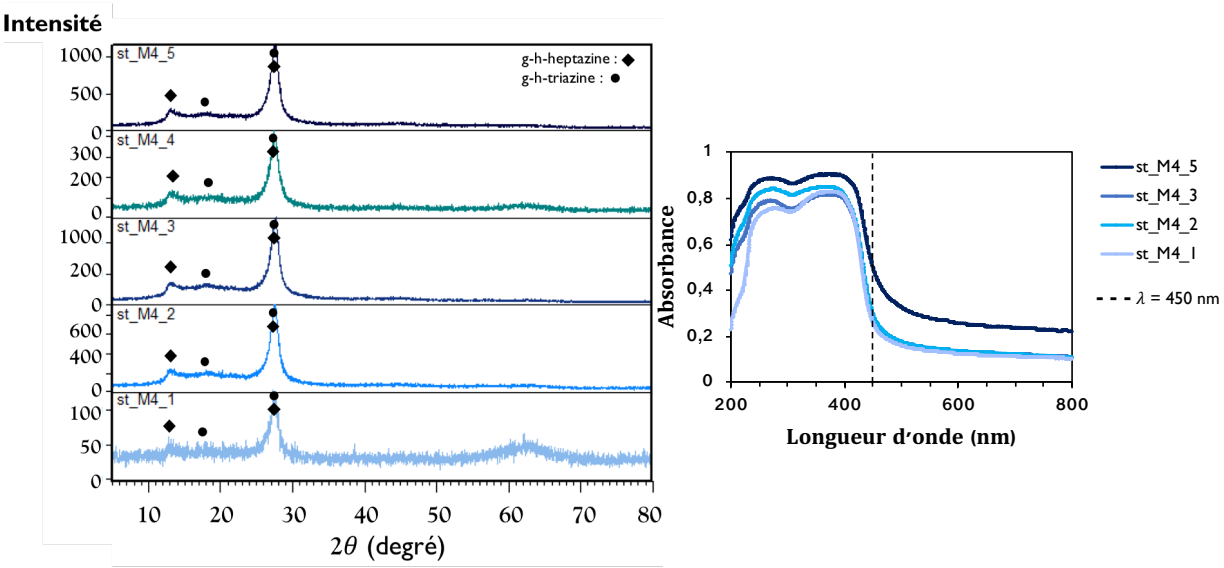
Annexes

A.1. Spectre solaire



Annexe 1 : Spectre d'irradiance solaire au sommet de l'atmosphère (en jaune) et au niveau de la mer (en rouge). Divisions selon le domaine UV, Visible et IR.[75]

A.2. Empilement des diffractogrammes et spectres UV-visible obtenus pour les échantillons synthétisés sur base de la méthode n°4 sans template : exfoliation et stress thermique.



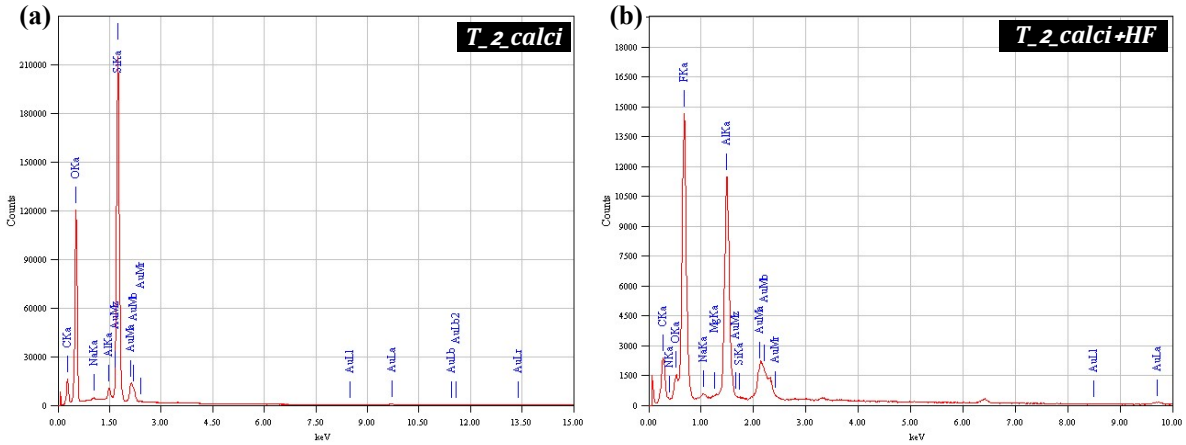
Annexe 2 : *st_M4_2* : Surface augmentée par rapport à *st_M4_1* en utilisant un cristallisoir de 90 mm de diamètre.

st_M4_3 : Volume de solution a été triplé par rapport à *st_M4_1*.

st_M4_4 : Exfoliation avec une sonde US et avec une proportion produit-solution largement plus faible que précédemment.

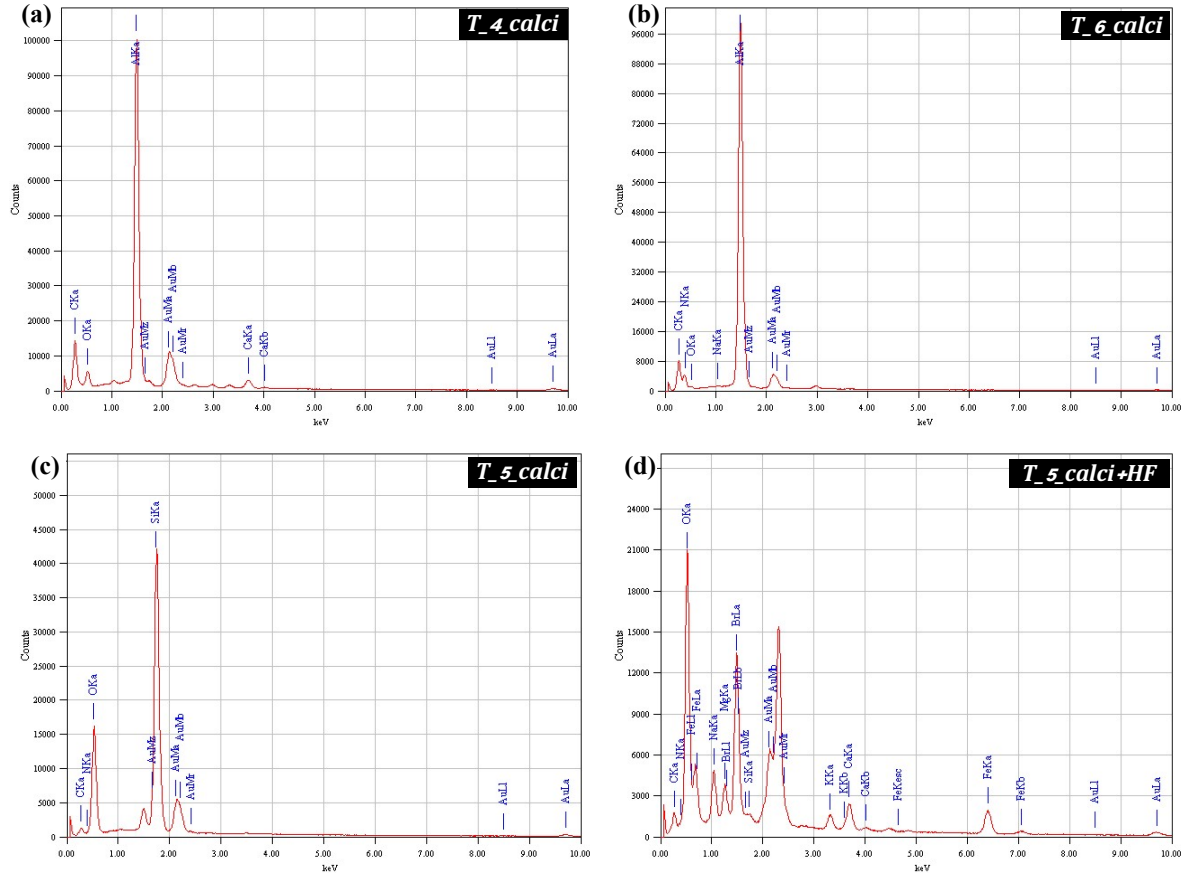
st_M4_5 : Exfoliation avec une sonde US et avec une proportion produit-solution identique à *st_M4_1*

A.3. EDX de la 1ère série d'expériences testées pour la synthèse du g-C_3N_4 dans un template



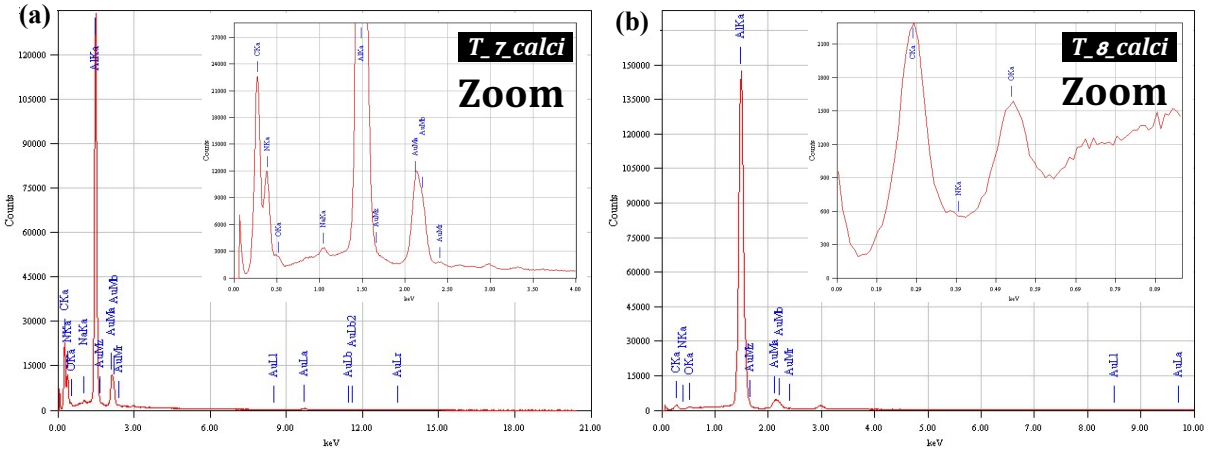
Annexe 3 : (a) EDX de la membrane PC002 recouverte de np_SiO_2 après l'étape de calcination de la synthèse du C_3N_4 dans ce template montrant la présence de silice mais pas celle d'azote, (b) après le traitement post-calcination au HF de ce même échantillon montrant la dégradation de la majorité de la silice mais également l'absence d'azote.

A.4. EDX de la 2e série d'expériences – Influence du traitement hydrothermal



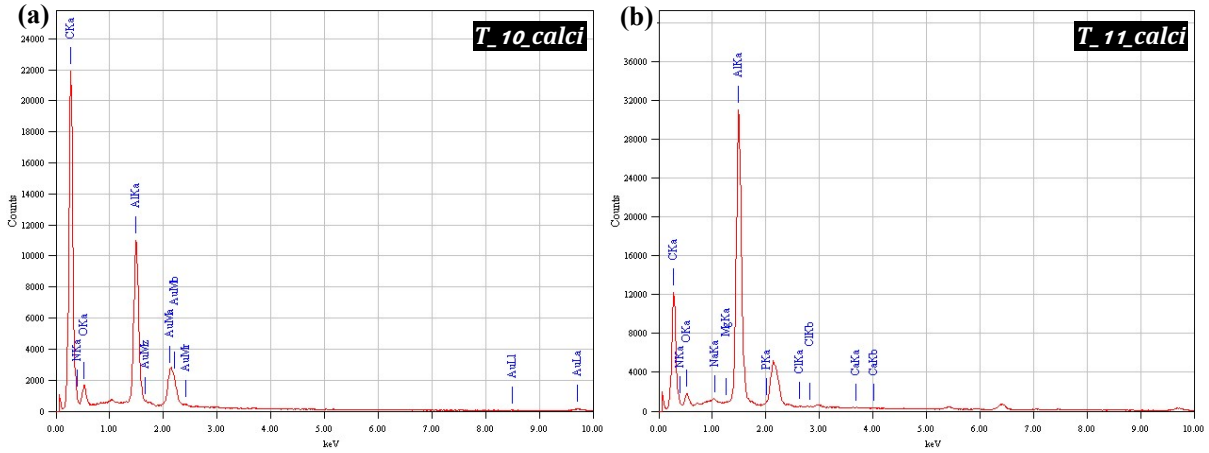
Annexe 4 : EDX du produit obtenu lors de la synthèse du C_3N_4 au sein de (a) la membrane PC002 qui a été imprégnée par filtration après calcination, (c) la membrane PC002 après calcination qui a subi le prétraitement hydrothermal de manière humide, (c) la membrane PC002 recouverte de np_SiO_2 après la calcination directe de l'échantillon, (d) après le traitement au HF postérieur à la calcination.

A.5. EDX de la 3e série d'expériences – Influence de la membrane et du traitement hydrothermal



Annexe 5 : EDX du produit obtenu lors de la synthèse du C_3N_4 au sein de (a) la membrane PC003 après calcination qui a subi un prétraitement hydrothermal à sec (*T_7*), (b) la membrane PC003 après calcination qui n'a pas subi de prétraitement hydrothermal (*T_8*).

A.6. EDX de la 4e série d'expériences – Influence de la calcination

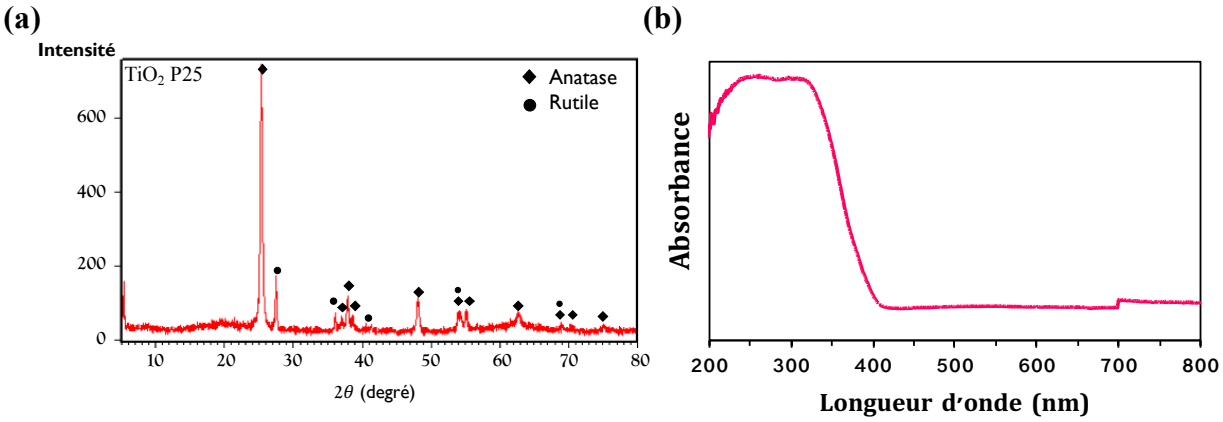


Annexe 6 : EDX du produit obtenu lors de la synthèse du C_3N_4 sans prétraitement hydrothermal au sein de la membrane PC003 après calcination à 500 °C (a) dans un petit creuset à l'intérieur d'un autoclave, (b) dans un petit creuset sous flux d'azote.

A.7. Caractérisation du TiO_2 P25

Le TiO_2 P25 commercial a été caractérisé par analyse DRX et UV-visible (Annexe 7-a et b). Le diffractogramme montre des pics de diffractions à des positions 2θ correspondant à la phase Anatase du TiO_2 (ICDD 21-1272) ainsi qu'une plus faible quantité de phase Rutile (ICDD 21-1276) comme attendu selon la composition annoncée du lot (Anatase:Rutile/85:15) comme décrit à la Section 0. Ces deux phases possèdent une activité photocatalytique et en particulier, la phase anatase possède une très grande mobilité des porteurs de charges.[69] Le spectre UV-visible montre quant-à-lui un bord d'absorption entre 350 et 400 nm. La valeur du bandgap

direct et indirect déterminés à nouveau à l'aide d'un diagramme de Tauc et de l'approximation de Kubelka-Munk (voir Section 2.5.4) est de 3,69 eV et de 3,29 eV, respectivement.



Annexe 7 : a) Diffractogramme du TiO_2 P25 commercial avec les pics indexés, (b) Spectre UV-visible du TiO_2 P25 commercial.