

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **10 juin 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Monsieur Ning ZHANG**

Titre de la thèse : Préparation de nouveaux semi-conducteurs à base de résine résorcinol-formaldéhyde et recherche sur les applications de fixation photocatalytique de l'azote

Résumé



L'ammoniac (NH₃), l'un des produits chimiques et matières premières les plus essentiels de la société moderne, a suscité une attention considérable de la part des pays du monde entier. Dans le chapitre 2, nous utilisons la méthode Stöber étendue pour fabriquer de la résine résorcinol-formaldéhyde (RF) dans diverses conditions de réaction (catalyseur : base, acide, sans catalyseur ; température : 250 °C, 25 °C, 110 °C). Deux méthodes distinctes de détection de l'ammoniac, la méthode du réactif de Nessler et la méthode du bleu d'iodophénol, ont été utilisées pour détecter l'ammoniac produit par la réaction photocatalytique, ce qui confère une plus grande crédibilité aux résultats expérimentaux. Parallèlement, le catalyseur produit a été utilisé dans la réaction de réduction photocatalytique de l'azote (PCNRR). Un matériau résorcinol-formaldéhyde, appelé RF-110, a démontré des performances PCNRR exceptionnelles, produisant de l'ammoniac à un taux de 16,328 μmol/g/h. Le mécanisme distal de la PCNRR a été identifié sur la base de la découverte d'intermédiaires. L'étude de la structure potentielle du RF-110 a permis d'obtenir l'équation de la réaction de fixation photocatalytique de l'azote : $N_2 + 8H_2 + 8e_3 \rightarrow 2NH_4$. Dans les travaux suivants, nous utiliserons le RF-110 comme point de départ pour de futures modifications visant à accroître son activité photocatalytique de fixation de l'azote. Dans le chapitre 3, nous tentons de résoudre le problème de l'adsorption d'azote par greffage liquide ionique. Nous avons greffé avec succès du 1-méthylimidazole sur le RF en utilisant du 1,3-dibromopropane comme pont (RF@IL). Nous avons utilisé RF@IL dans l'expérience PCNRR. Deux méthodes de détection ont confirmé un taux de production d'ammoniac de 29,390 μmol/g/h, soit 1,8 fois supérieur à celui du RF-110 vierge. Le greffage avec des liquides ioniques peut améliorer considérablement les performances PCNRR, principalement grâce à l'amélioration des propriétés photoélectrochimiques du RF@IL par rapport au RF-110, comme le démontrent la spectroscopie de réfraction numérique UV-visible, les densités de photocourant transitoires et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Au chapitre 4, nous avons tenté d'optimiser l'activation de l'azote par dopage au bore du RF-110. Nous avons découvert que les nanomatériaux dopés au bore présentaient une activité bien supérieure à celle du RF-110

vierge. Le matériau RF-B2-40 présente l'activité la plus élevée, avec une production d'ammoniac de 205,931 $\mu\text{mol/g}$ après deux heures, soit 6,3 fois celle du RF-110 vierge (32,656 $\mu\text{mol/g}$), tandis que le RF-B1-40 produit 53,923 $\mu\text{mol/g}$, soit 1,6 fois celle du RF-110 standard. D'après l'analyse des résultats, parmi les matériaux fabriqués selon le procédé susmentionné, l'échantillon RF-B1 obtenu par l'utilisation d'acide borique $[\text{B}(\text{OH})_3]$. Inversement, avec $[(\text{OH})_2\text{B}-\text{B}(\text{OH})_2]$ comme modificateur, la charge en bore du catalyseur RF-B2 était plus élevée, ce qui permettait une activité photocatalytique de réduction de l'azote plus élevée. Par conséquent, dans de futures études, le dopage au bore du nanomatériau RF-110 vierge sera réalisé avec du tétrahydroxydibore, appelé RF-B2. Au chapitre 5, nous présentons un aperçu complet du greffage de RF-110 vierge avec différents types et quantités de métaux précieux pour synthétiser différents catalyseurs, notamment le RF-Pd, le RF-Pt et le RF-Ru, afin d'améliorer la réduction de l'azote. Les rendements de fixation de l'azote des échantillons RF-Ru-1 et RF-Pd-1 sont respectivement de 10,02, 8,26 et 5,48 fois supérieurs à ceux du RF-110 vierge. Simultanément, à mesure que la charge en palladium dans divers échantillons de RF-Pd augmentait, la production d'ammoniac présentait une courbe caractéristique en forme de volcan. Les petites nanoparticules fournissent des sites de réaction accrus, améliorant ainsi l'activité de fixation photocatalytique de l'azote.

Mots-clés : résine résorcinol-formaldéhyde, photocatalytiques, fixation de l'azote, Greffe de liquide ionique, dopage au bore, Chargement de métaux précieux