

L'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique de très forte potentialité (pour faire face à l'épuisement des ressources fossiles et le réchauffement climatique). Parmi les nombreux points à améliorer, sa production selon un procédé propre mobilise des efforts certains. Le processus de photolyse de l'eau sous irradiation solaire est l'un des plus pertinents (recours aux énergies renouvelables, catalyseur abondant et bon marché, température ambiante, ...). Cependant, son rendement est actuellement encore très faible.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'impact de la morphologie et de la nanostructure du semi-conducteur de référence - le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) - sur ses performances de production d'hydrogène par photolyse de l'eau.

Pour cela, trois types de nanostructures d'anatase radicalement différentes ont été élaborées et finement caractérisées : *i*) des nanoparticules (par précipitation suivie d'une cristallisation hydrothermale), *ii*) des structures allongées de type nanofils (par le procédé « Kasuga ») et *iii*) des matériaux nanostructurés de type aérogels et xérogels. Les plus originales d'entre elles ont été dopées selon des procédés de la littérature, soit par voie cationique (nanofils dopés au Vanadium), soit par voie anionique (aérogels et xérogels dopés à l'azote). Les nanomatériaux les plus prometteurs ont été évalués en suspension, avec ou sans dépôt de platine, vis-à-vis de la photogénération.

Il ressort de cette étude que les nanofils et les aérogels sont très pertinents pour l'application visée. Dans les conditions expérimentales suivies, les aérogels présentent notamment des taux de conversion nettement supérieurs à ceux du catalyseur de référence (i.e. un mélange de poudres d'anatase et de rutile).

Hydrogen is considered as an energy carrier of high potentiality to face problems related to the climate change and the depletion of fossil resources. Among the necessary improvements, its production through clean processes is still a big challenge. The water photolysis process under sun irradiation is one of the most relevant ones (usage of renewable energy, abundant and cheap catalyst, room temperature...). The energetic efficiency is however still too low. The objective of this thesis is to study the impact of the morphology and the nanostructure of the reference semiconductor – titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) – on its performance for water splitting. To this end, three types of radically different anatase nanostructures have been prepared and finely characterized: *i*) nanoparticles (precipitation followed by hydrothermal crystallisation), *ii*) elongated nanowire-like structures (“Kasuga” process) and *iii*) aerogels and xerogels like nanostructured materials. The most original ones have been doped following literature processes in order to get vanadium doped nanowires and nitrogen doped aerogels and xerogels. Slurries of the most promising materials have then been evaluated for hydrogen evolution, with or without platinum co-catalyst.

It came out from this study that the nanowires and the aerogels are relevant for the foreseen application. Under the chosen experimental conditions, aerogels showed a conversion activity clearly higher than that of the reference photocatalyst (a mixture of anatase and rutile).