

## Matériaux hybrides nanostructurés pour la photodégradation de polluants

### Motivation :

Le but de cette thèse est de développer de nouveaux systèmes hybrides sensibles, à base de nanoparticules d'or (NPAu) supportées sur des oxydes métalliques nanostructurés, déjà étudiés au laboratoire IM2NP, élaborés sous différentes morphologies avec des surfaces contrôlées. Les applications ciblées concernent la photodégradation en milieu liquide pour la dépollution des eaux usées et la transformation de polluants par voie catalytique en phase gazeuse.

Ce projet s'insère parfaitement dans le cadre de l'axe stratégique de l'UTLN MEDD (Mer, Environnement et Développement Durable), en abordant les deux aspects protection de l'environnement et développement durable. En effet, la détection et la dégradation de contaminants organiques de l'eau (notamment dans les zones portuaires) et de l'air sont un enjeu majeur de la gestion de la pollution. En outre, le développement de photocatalyseurs actifs sous rayonnement visible permet d'envisager l'utilisation d'une source d'énergie renouvelable : le rayonnement solaire, pour activer/ou accélérer des réactions chimiques. L'intérêt de ces systèmes réside dans l'effet de couplage entre les nanoparticules métalliques et leurs supports oxydes MOx.

### Etat de l'Art et Objectifs de la thèse

Le développement important des travaux sur l'or catalytique ces dix dernières années [1-7], a permis de dégager le rôle essentiel des atomes d'or situés sur le périmètre interfacial NPAu /oxyde dans la genèse de l'activité catalytique [8-10], en particulier vis-à-vis de l'oxydation du CO à température ambiante et subambiante. Le nombre d'atomes d'or en contact avec l'oxyde à la périphérie des NPAu est un facteur-clé pour l'activité catalytique, ainsi que pour la sélectivité. Or les petites particules (< 10 nm) forment des polyèdres tronqués alors que les plus grosses particules tendent vers la forme pseudo-sphérique.

*L'obtention de clusters NPAu (<2nm) hémisphériques sera donc recherchée par des voies de synthèse innovantes. Pour cela, il convient de contrôler l'énergie d'adhésion entre l'oxyde et les NPAu.*

Référent IM2NP sur site  
C. Jauffret

Un levier est la présence de lacunes d'oxygène qui augmentent généralement l'énergie d'adhésion en surface des oxydes [10]. Le dopage est un des moyens de générer des lacunes d'oxygène dans un oxyde [11,12]. Comme il a été récemment montré sur des hybrides CeO<sub>2</sub> dopé-Pt [13], la substitution du cérium par des cations isovalents ou aliovalents renforce le couplage entre les NP métalliques et l'oxyde et améliore grandement l'efficacité catalytique, la sélectivité et la stabilité de l'hybride. En outre, la substitution modifie les propriétés acido-basiques de surface des oxydes et leur comportement catalytique. Elle peut également modifier les propriétés redox de l'oxyde et là encore exalter le couplage NPs/oxydes [13,14].

*Nous souhaitons donc étudier l'influence du dopage du support oxyde sur les performances catalytiques de l'hybride en lien avec la taille et la morphologie des NPAu obtenues, afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine du couplage.*

Les nanoparticules d'or présentent également des propriétés exceptionnelles liées à la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR) : une forte absorption optique autour de  $\lambda_{\max} \approx 530$  nm ainsi que la capacité de se comporter comme des nanoantennes en exaltant le champ électromagnétique d'un rayonnement incident à proximité de leur surface. Combinés à leurs propriétés catalytiques, ces atouts en font des candidats prometteurs pour développer une nouvelle classe de photocatalyseurs, dits plasmoniques, capables de fonctionner sous rayonnement visible [15,16].

Un des verrous technologiques pour le développement des catalyseurs et photocatalyseurs à base d'or est d'assurer la stabilité des NPAu sur leur support oxyde [10]. En effet, il convient d'éviter leur diffusion et leur coalescence dans les conditions réelles de catalyse afin de les maintenir catalytiquement actives sur de longues durées. Il est donc nécessaire de développer des supports oxydes présentant de nombreux défauts géométriques comme des marches atomiques et des joints de grains. Dans cette optique, la nanostructuration des oxydes et l'obtention de structure hiérarchique tridimensionnelle à partir de nanobriques élémentaires présente un intérêt majeur. D'une part la porosité créée augmente la surface spécifique et génère plus de sites d'adsorption potentiels ; d'autre part, la diminution de la taille des cristallites s'accompagne d'une augmentation de la largeur de la bande interdite dans le cas des oxydes semi-conducteurs, ce qui retarde la recombinaison des paires électrons-trous et renforce l'activité photocatalytique ; enfin les coins et les arêtes sont des

zones où les cations sont insaturés (moindre coordinence) et donc adsorbent les espèces réactives.

*Nous projetons donc d'élaborer des systèmes composites associant des NPAu et des oxydes auto-assemblés afin d'exploiter les caractéristiques idéales des supports hiérarchisés.*

### Compétences

La préparation de nanoparticules d'or en solution de tailles réduites ( $3 \text{ nm} < \text{diamètre} < 50 \text{ nm}$ ) et de formes (pseudo-sphères, nanobâtonnets) variées, est maîtrisée à l'IM2NP [17,18]. Les matériaux oxydes ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) [19-22], de morphologies spécifiques, étudiés au laboratoire depuis de nombreuses années présentent intrinsèquement des propriétés multiples et variées : catalyse, détection de gaz, magnétisme, luminescence, ferroélectricité. Ainsi, les systèmes hybrides envisagés auraient des états de surfaces modifiés

L'IM2NP maîtrise leur élaboration à toute échelle de taille, du grain micrométrique au film mince en passant par les nanograins et les nanofeuillets. De nombreuses voies sont envisageables pour leur élaboration (voie solide, sol-gel, solvothermale, coprécipitation, ...). Les premiers résultats obtenus au laboratoire avec des composites préparés pour la première fois par intercalation s'avèrent très prometteurs, mettant en évidence une efficacité catalytique pour l'oxydation totale de CO à température ambiante (résultats présentés lors du congrès EMC 2016, Lyon 28 Aout-2 Sept 2016).

En outre, cette thèse s'inscrit dans le cadre des activités de l'équipe NSEE, centrées sur la conception et la réalisation d'objets technologiques innovants pour la photodégradation et la transformation de polluants dans différents environnements, atmosphérique ou marin [23-32]. Ainsi, les recherches sur de nouveaux nanocomposites concernent aussi bien la surveillance et la prévention de pollutions atmosphériques, que la surveillance d'installations critiques.

Cette thèse vient enrichir une importante activité de recherche de l'équipe, en particulier dans le cadre de collaborations internationales avec le Maroc et le Brésil [19, 21, 25, 26, 32], sur les matériaux catalytiques et/ou photocatalytiques, photosensibles, sur les matériaux filtrants pour capteurs environnementaux ou pour la conversion énergétique de gaz naturel.

Plan de réalisation :

Référent IM2NP sur site  
  
J. Jauffret

- a. Elaboration de systèmes nanocomposites Au/MOx. Des voies chimiques traditionnelles (dépôt-précipitation, imprégnation, coprécipitation...) seront mises en œuvre, mais des voies innovantes seront explorées, comme l'utilisation de l'intercalation de lithium dans le cas d'oxydes en feuillets, en vue de la formation de NP d'or par réduction in situ des ions Au<sup>3+</sup>.
- b. Caractérisations structurales et microstructurales des composites (DRX, MEB et MET)
- c. Etudes des propriétés électriques et optiques (SIE et UV-Vis)
- d. Etudes des propriétés catalytiques sous atmosphère contrôlée. Dans cette partie, il sera question non seulement d'identifier un composite comme élément sensible d'un gaz cible mais aussi de mettre en évidence les mécanismes d'interaction.
- e. Etudes des propriétés photocatalytiques dans l'UV et le visible pour la dégradation de colorants organiques
- f. Etudes des mécanismes de photodégradation.
- g. Optimisation des teneurs en or des composites, des éventuels dopants, pour une meilleure sensibilité et une meilleure réactivité.

#### Valorisation :

Les résultats sur la partie caractérisation structurale, sur les propriétés électriques et photocatalytiques donneront lieu à des publications dans des revues internationales et des communications dans des congrès internationaux.

Direction de thèse: Virginie Chevallier (MCF), Madjid Arab (MCF-HDR)

Collaborateurs au travail de thèse : Véronique Madigou (MCF) Jean Christophe Valmalette (Pr ;) et Christine Leroux (Pr.)

#### **Références :**

[1] Yoshida H., Kuwauchi Y., Jinschek J. R., Sun K. J., Tanaka S., Kohyama M., Shimada S., Haruta M., Takeda S.; Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions ; *Science*, 335(6066), pp 317-319, 2012

[2] Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J. H. Ishida, T., Haruta M.; Heterogeneous Catalysis by Gold, in *Advances in Catalysis*, 55, pp 1-126, Editor: Gates, B. C.; Jentoft, F. C., 2012

Référent MNP sur site  
C. Auffret

- [3] Xie X.W., Li Y., Liu Z. Q., Haruta M., Shen W. J.; Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods ; *Nature*, 458(7239), pp 746-749, 2009
- [4] Delannoy L., Fajerweg K., Lakshmanan P., Potvin C., Methivier C., Louis C., Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, pp 117-124, 2010
- [5] Lee D.W., Ryu J.H., Jeong D.H., Selective catalytic reduction (SCR) of lean  $\text{NO}_x$  using propylene by plasma enhanced catalysis over nano-sized gold catalyst supported on alumina, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 9(1), pp 102-109, 2003
- [6] Fujitani T., Nakamura I., Akita T., Okumura M., Haruta M.; Hydrogen Dissociation by Gold Clusters, *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(50), pp 9515-9518, 2009
- [7] Takei, T.; Iguchi, N. ;Haruta, M. ; Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts, *New Journal of Chemistry*, 35(10), pp 2227-2233, 2011
- [8] Yoshida H., Kuwauchi Y., Jinschek J. R., Sun K. J., Tanaka S., Kohyama M., Shimada S., Haruta M., Takeda S.; Visualizing Gas Molecules Interacting with Supported Nanoparticulate Catalysts at Reaction Conditions ; *Science*, 335(6066), pp 317-319, 2012.
- [9] Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J. H. Ishida, T., Haruta M.; Heterogeneous Catalysis by Gold. in *Advances in Catalysis*, 55, pp 1-126, Editor: Gates, B. C.; Jentoft, F. C., 2012.
- [10] Akita T., Kohyama M., Haruta M. ; Electron Microscopy Study of Gold Nanoparticles Deposited on Transition Metal Oxides ; *Acc. Chem. Res.*, 46 (8), pp 1773–1782, 2013
- [11] Tang Y., Zhang H, Cui L., Ouyang C., Shi S., Tang W., Li H, Lee J. S., Chen L., *Phys. Rev. B*, **82**, 125104–125112, 2010.
- [12] Zhen J. M., Liu D. P., Wang X., Li J. Q., Wang F., Wang Y. H., Zhang H. J., *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2425-2430.
- [13] Fan Wang, Wang Li, Xilan Feng, Dapeng Liu, and Yu Zhang; Decoration of Pt on Cu/Co double-doped  $\text{CeO}_2$  nanospheres and their greatly enhanced catalytic activity; *Chem. Sci.*, 7, 1867, 2016
- [14] W. Liu, X. F. Liu, L. J. Feng, J. X. Guo, A. R. Xie, S. P. Wang, J. C. Zhang, Y. Z. Yang, *Nanoscale*, 6, 10693-10700, 2014.
- [15] Sarina, S. ; Waclawik, E. ; Zhu, H. ; Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation, *Green Chem.*, 15, pp 1814-1833, 2013.
- [16] Lang, X. ; Chen, X. ; Zhao, J. ; Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations, *Chem. Soc. Rev.*, 15, pp 1814-1833, 2014.

- [17] Sangar A., Élaboration et propriétés optiques de nanostructures plasmoniques pour le photovoltaïque organique, Thèse (IM2NP) soutenue le 12 septembre 2014 à l'UTLN
- [18] Merlen, A.; Chevallier, V.; Valmalette, J. C. ; Patrone L., Torchio P. ; Vedraine S. ; Flory F.; Moula G. ; Surface enhanced spectroscopy with gold nanostructures on silicon and glass substrates; *Surface Science*, 605(13), pp 1214-1218, 2011
- [19] Madjid Arab M., Lopes-Moriyama A. L., Renovato dos Santos T., Pereira de Souza C., Jean Raymond Gavarri J. R., Leroux L., Strontium and cerium tungstate materials  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ : methane oxidation and mixed conduction, accepted, *Catalysis today*, Vol 208, 35-41, (2013).
- [20] Ajroudi L., Madigou V., Villain S., Mliki N., Leroux Ch. ; Synthesis and microstructure of cobalt ferrite nanoparticles *Journal of Crystal Growth*, 312, pp 2465-2471, 2010.
- [21] Lopes-Moriyama A. L., Madigou V., de Souza C. P., Leroux C.; Controlled synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nano-octahedra.; *Powder Technology*. 256, pp 482-489, 2014.
- [22] Chevallier V., Nihoul G., Madigou V.;  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ : Characterization by X-Ray Diffraction and by High Resolution Electron Microscopy; *Journal of Solid State Chemistry*, 181, pp 439-449, 2008
- [23] M. David, M. Arab, F. Guinneton, E. Flahaut, B. Bakiz, P. Nowakowski, J.R. Gavarri, Electrical properties and reactivity under air-CO flows of composite systems based on ceria coated carbon nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 171 (1), pp 272-278, 2011.
- [24] David M., Arab M., Martino C., Delmas L., Guinneton F. and Gavarri J. R., Carbon nanotubes/ceria composite layers deposited on SAW devices for gas detection at room temperature. *Thin Solid Films*, 520(14), pp 4786-4791, 2012.
- [25] H. Ait ahsaine, A. Taoufyq, M. Ezahri, A. Benlhachemi, B. Bakiz, S. Villain, M. Arab, F. Guinneton, J- R.Gavarri; Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\text{ZnMO}_4$  system (M =  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ); *J. Mater. Environ. Sci.* 5 2449-2454, 2014.
- [26] A. Hallaoui, M. Elhajji, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, L. Bazzi, M. Hilali, S. Villain, M. Arab, J-R. Gavarri, "Electrodeposition of pure nanometric  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films for electrodegradation of organic pollutants", *J. Mater. Environ. Sci.* 5, pp 2454-2458, 2014
- [27] N. Dirany, M. Arab, Ch. Leroux. S. Villain, V. Madigou, J. R. Gavarri; Effect of  $\text{WO}_3$  nanoparticles morphology on the catalytic properties; *Materials Today: Proceedings 03*, pp 230–234, 2016
- [28] N. Zehani, Ph. Fortgang, M. Saddek Lachgar, A. Baraket, M. Arab, S. V. Dzyadevych, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault; Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase Hybrid film; *Biosensors & Bioelectronics*; 74:830-835, 07/2015.

[29] E. Sapountzi, M. Braiek, C. Farre, M. Arab, J-F. Chateaux, N. Jaffrezic-Renault, F. Lagarde; One-Step Fabrication of Electrospun Photo-Cross-Linkable Polymer Nanofibers Incorporating Multiwall Carbon Nanotubes and Enzyme for Biosensing, *J. of The Electrochemical Society*, 162 (10), B275-B281, 2015.

[30] N. Dirany, M. Arab, A. Moreau, J. Ch. Valmalette and J. R. Gavarri; Hierarchical design and control of  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  crystals: structural and optical properties.; *CrystEngComm*, 18, pp 6579–6593, 2016.

[31] N. Dirany, M. Arab, V. Madigou, Ch. Leroux and J. R. Gavarri; A facile one step route to synthesize  $\text{WO}_3$  nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies; *RSC Advances*, 6, pp 69615–69626, 2016.

[32] AIT AHSAINI, M. EZAHRI, A.BENLHACHEMI, B. BAKIZ, S. VILLAIN, J.C. VALMALETTE, F. GUINETON, M. ARAB, J-R. GAVARRI, Structural, vibrational study and UV photoluminescence properties of the system  $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$  (0.1 # x # 1), *RSC Advances*, 5 pp 96242-96252, 2015.

Référent M2NP sur site

  
C. Auffret