

Titre de la thèse	Ferrites de cobalt (nanoparticules auto-organisées/hierarchisées) et photo dégradation de polluants organiques sous rayonnement solaire
-------------------	--

Ecole Doctorale	ED548
Laboratoire(s)	IM2NP UMR CNRS 73 34
Discipline	Physique
Directeur(s) de thèse Encadrant(s)	Madjid Arab (MCF-HDR) Co-encadrant : Véronique Madigou

Description du Sujet / Projet de Recherche

1. Contexte / Objectifs

La dépollution de l'eau est un enjeu sociétal, scientifique et écologique majeur des années à venir. Il s'agit à la fois de limiter l'impact négatif des activités humaines sur l'environnement et de fournir de l'eau propre à la consommation. A ce titre, un des programmes d'action pour l'environnement de l'union européenne pour la période 2021-2030, concerne la qualité de l'air et de l'eau.

Dans ce contexte, une des solutions durables serait de traiter ou de dépolluer les eaux usées. Ceci peut se faire par adsorption des polluants ou par leur dégradation en composés non toxiques, voir en sous-produits valorisables. Un "bon " matériau dépolluant, en dehors d'être le plus efficace possible en un minimum de temps, doit être à spectre large : être non toxique, et être régénérable, donc doit pouvoir être extrait du milieu liquide après traitement. La régénération peut être assurée en cas d'adsorbants magnétiques via l'application d'un champ magnétique. Les nanoparticules de ferrites de cobalt $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ qui ont un comportement superparamagnétique, peuvent donc être facilement séparés du milieu à dépolluer ; elles sont également stables en milieu acide ou basique et susceptibles de piéger des métaux lourds comme l'arsenic et le plomb, présents dans les eaux de la rade de Toulon.

L'autre voie de dépollution est la dégradation de polluants organiques persistants POP (résidus antibiotiques et pesticides) via un procédé d'oxydation avancée, par photocatalyse hétérogène. Les oxydes semiconducteurs sont des candidats prometteurs à la photodégradation des POP. Le rôle des photocatalyseurs est de permettre la formation, en milieu liquide, de radicaux qui vont oxyder les molécules polluantes. Le photocatalyseur le plus connu est TiO_2 , qui du fait de sa large bande interdite (3 eV) ne réagit qu'au rayonnement ultraviolet. Les ferrites de cobalt ont une bande interdite variant de 1.3 à 1.7 eV, ce qui en fait des photocatalyseurs sensibles à la

lumière solaire. Ainsi, les ferrites de cobalt peuvent jouer un double rôle de photocatalyseur et d'adsorbants pour la dépollution de l'eau.

Notre équipe (NSRE/IM2NP), a développé la maîtrise de la synthèse de nanoparticules de ferrites de cobalt ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), de composition variable (taux de cobalt en substitution) et à morphologie contrôlée (nanooctaèdres, nanocubes, ...), nous avons également mis en évidence leurs propriétés de détection de gaz. Un des freins à l'efficacité d'un photocatalyseur, est la recombinaison rapide des porteurs de charge, qui peut être limitée par la formation de composites oxyde/métal et/ou oxyde/oxyde.

Dans cette optique, le sujet de thèse proposé est l'étude de l'influence de la morphologie, de la hiérarchisation/l'auto organisation, de la nanostructuration et de la composition de nanoparticules de ferrite de cobalt sur la dépollution de l'eau par photocatalyse et adsorption. Ces deux volets vont permettre un meilleur contrôle de la teneur en polluants de l'environnement (*sensibilité et oxydoréduction sélective, durée de vie des porteurs de charges, ...*) et de leur décomposition. Ce sujet entre dans une démarche environnementale et s'insère donc parfaitement dans le cadre de l'axe de recherche Mer, Environnement et Développement Durable de l'UTLN.

Les objectifs de la thèse sont :

- de synthétiser des ferrites de cobalt sous forme de nanoparticules (1D)
- d'élaborer des film (2D) par auto-organisation des nanoparticules sur un substrat
- d'incorporer des nanoparticules dans des structures hiérarchisées (3D).
- d'étudier et de comparer les performances des matériaux élaborés du point de vue de la photocatalyse de molécules organiques d'étudier les mécanismes de photodégradation.

Ce projet de thèse pourra donner suite de façon plus exploratoire, à l'élaboration des composites nanosphères/nanofeuillets en mettant en évidence le rôle des interfaces (avec des morphologies variées) sur les performances de photocatalyse.

Au cours de cette thèse, le doctorant s'attachera à comprendre et à maîtriser les phénomènes à l'origine de la structuration et/ou hiérarchisation de nanoparticules ainsi que leur influence sur les performances des matériaux sensibles. Les propriétés optiques et électriques seront abordées pour une meilleure compréhension des mécanismes de photodégradation.

Mots clefs : nanoparticules, ferrite de cobalt, morphologie, auto-organisations, film, polluants organiques persistants, photocatalyse solaire

2. Retombées attendues

Les retombées socioéconomiques concernent la mise au point d'un dispositif (électrolyseur) de dépollution, d'utilisation simple avec le dépôt d'un brevet dans l'éventualité où le dispositif porte pleinement ses promesses.

Du point de vue scientifique, les retombées concerneront une avancée significative dans la compréhension du rôle de la nanostructuration/hiérarchisation dans la photodégradation de polluants organiques.

Les résultats sur la partie caractérisation structurale/microstructurale, sur les propriétés optiques, électriques et photo-électrocatalytiques donneront lieu à des publications internationales et des communications dans des congrès internationaux.

3. Moyens / Collaborations

▪ *Moyens Techniques :*

Procédés d'élaboration, microscope électronique à transmission et à Balayage (MET & MEB), diffraction de rayons X, banc de catalyse et de photocatalyse (UV- Vis et solaire), spectroscopies : IRTF-MS, UV-Vis, PEC, FluoMag.

▪ *Collaborations*

Ce projet s'inscrit dans le cadre de plusieurs collaborations :

Interne laboratoire :

- Equipe Magnétisme

Nationales :

- Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CiNaM) UMR CNRS 7325,
- Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay,
- Laboratoire MADIREL, Aix Marseille Université
- Laboratoire MIO, Université de Toulon.

Internationales :

- Université Fédérale Rio Grande do Norte UFRN, Natal, Brésil.
- Académie des Mines de Cracovie AGH Cracovie, Pologne
- Université Mohamed V, Rabat (Maroc).

4. Références :

Thèses soutenues en lien avec le sujet :

- Margaux Deseigne :
Bourse ministérielle 2017-2020, soutenue le 16/09/2021
Sujet : Matériaux hybrides nanostructurés Au@WO₃ pour la photodégradation de polluants organiques.
- Rafael Hernandez DAMASCENA DOS PASSOS
Thèse cotutelle, bourse CAPES COFECUB (PHC) 2014-2018, soutenue le 06/12/2018
Sujet thèse : Propriétés catalytiques et perméabilités des tungstates SrCe(WO₄)₃: réalisation de membranes pour la conversion du méthane.
- Indira Fernandes de Medeiros
Thèse cotutelle, bourse CAPES COFECUB (PHC) 2015-2018. Thèse soutenue le 05/07/2018
Nanostructuration de ferrites de cobalt Co_xFe_{3-x}O₄ : effets sur la catalyse et la détection de gaz.
- Nadine DIRANY
Bourse région BDR, thèse soutenue le 06/01/2017.
Sujet thèse : Élaboration de matériaux micro -nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstate pour la photo-dégradation.
- André Luis Lopes-Moriyama

Thèse cotutelle, bourse CAPES COFECUB (PHC) 2012-2014. Thèse soutenue le
Elaboration de poudres de $CoFe_2O_4$ nanostructurées et hiérarchisées ; influence de la morphologie sur la détection et l'oxydation catalytique de gaz polluant.

- **Lilia Ajroudi**

Thèse cotutelle, bourse CAPES COFECUB (PHC) 2008-2011. Thèse soutenue le 08/10/2011
Ferrites de cobalt nanostructurées ; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques.

Production scientifique sur le sujet :

1. N. Dirany, A. Hallaoui, J-C. Valmalette. M. Arab, Morphology and temperature treatment control on photocatalytic and photoluminescence properties of $SrWO_4$ crystal, Photochem. Photobiol. Sci., (2020) 19(2) 235-250, doi: 10.1039/C9PP00331B.
2. I. F. de Medeiros, V. Madigou, A. L. Lopes-Moriyama, C. Pereira de Souza, Ch. Leroux. *Synthesis of $CoFe_2O_4$ nanocubes*; Nano-Structures & Nano-Objects 21 (2020) 100422. doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100422
3. R. H. Damascena dos Passos, C. Pereira de Souza, C. Bernard-Nicod, Ch. Leroux, M. Arab ; Structural and electrical properties of cerium tungstate : application to methane conversion ; Ceramics International, 2020) 46(6) 8021-8030; doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.026
4. M. Desseigne, N. Dirany, V. Chevallier, M. Arab; Shape dependence of photosensitive properties of WO_3 oxide for photocatalysis under solar light irradiation; Applied Surface Science, Vol. 483, 2019, Pp 313-323, doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.269.
5. F. de Medeiros, V. Madigou, A. L. Lopes-Moriyama, C. Pereira de Souza, Ch. Leroux. *Morphology and composition tailoring of $Co_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research, 20 (2018)1-12. doi: 10.1007/s11051-017-4097-y
6. R. H. Damascena dos Passos, C. Pereira de Souza, Ch. Leroux, M. Arab ; Catalytic properties of $Sr_{1-x}Ce_xWO_4$: The role of mixed conduction in methane oxidation ; Int. J. of Hydrogen and Energy, 43 (2018) 15918 – 15930. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.143
7. N. Dirany, E. Mc Rae, M. Arab; Morphological and structural investigation of $SrWO_4$ microcrystals in relationship with the electrical impedance properties; CrystEngComm, 2017, 19, 5008-5021; doi: 10.1039/c7ce00802c
8. N. Dirany, M. Arab, A. Moreau, J. Ch. Valmalette and J. R. Gavarrri; Hierarchical design and control of $NaCe(WO_4)_2$ crystals: structural and optical properties.; CrystEngComm, 2016, 18, 6579–6593; doi: 10.1039/c6ce01340f
9. N. Dirany, M. Arab, V. Madigou, Ch. Leroux and J. R. Gavarrri; A facile one step route to synthesize WO_3 nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies; RSC Advances, 2016, Vol 6, 69615–69626. doi: 10.1039/c6ra13500e
9. A. L. Lopes-Moriyama, V. Madigou, C. Pereira de Souza, Ch. Leroux
Controlled synthesis of $CoFe_2O_4$ nano-octahedra.
Powder Technology, 256 (2014) 482- 489. doi: 10.1016/j.powtec.2014.01.080
10. L. Ajroudi, N. Mliki, L. Bessais, V. Madigou, S. Villain, Ch. Leroux.
Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles.
Materials Research Bulletin, 59 (2014) 49-58. doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.029
11. Ch. Leroux, M. Bendahan, V. Madigou, L. Ajroudi, N. Mliki
Nanoparticles of cobalt ferrite for NH_3 sensing
Sensors and transducers, vol. 27 (2014) 239-241,

Communications internationales

1. M. Desseigne, V. Madigou, M. V. Coulet, O. Heintz, V. Chevallier, M. Arab ; Photocatalysis of organic pollutants under solar light irradiation of $Au@WO_3$ nanocomposites : Efficiency and mechanism; XVth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering, 23 - 25 November 2021
2. M. Arab, R. H. Damascena dos Passos, A. Gomes Dos Santos, C. Pereira de Souza, C. Leroux, Catalysis of methane oxidation by new tungstates compounds for hydrogen Production, French Conference on Catalysis 2019; 3-7 June 2019, Frejus ; France.
3. M. Desseigne, N. Dirany, V. Chevallier and M. Arab; Shape dependence of photosensitive properties of WO_3 for photocatalysis under UV-Vis light irradiation; International Conference on Advanced Nanomaterials ANM 2018, 18–20 July 2018; Aveiro, Portugal.

4. N. Dirany, J-C. Valmalette, J-R. Gavarri, M. Arab; Morphology and crystallinity control on photocatalytic and photoluminescence properties of SrWO₄ microstructures European Materials Research Society E-MRS Spring meeting. May 22 to 26, 2017, Strasbourg, France.
5. M. Arab, V. Madigou, A. -L. Lopes Moriyama, I. A. F. de Medeiros, C. Pereira de Souza, S. Giorgio, Ch. Leroux; *Shape and size effect of nanostructured cobalt ferrite on NO₂ sensing properties*; Surfocap, 3rd International Workshop on Functionalized Surfaces for Sensor Applications, Besançon may 2017.
6. Nadine Dirany, Jean Christophe Valmalette, Jean Raymond Gavarri, Madjid Arab; Hierarchical self-assembled design of NaCe(WO₄)₂: controlled synthesis, growth mechanisms and optical properties. European Materials Research Society (E – MRS) Spring meeting. May 2 to 6, 2016, Lille, France.
7. M. Arab, V. Chevallier, Gold nanoparticles supported on carbon nanotubes for CO oxidation; 31st European Conference on Surface Science, Barcelona, 31st Aug - 4th September 2015.
8. N. Dirany, M. Arab, Ch. Leroux, S. Villain, V. Madigou, J. R. Gavarri; Effect of WO₃ nanoparticles morphology on the catalytic properties, Advances in Functional Materials, International Conference, 2015. Stony Brook University, New York, USA.

Compétences attendues et personnes à contacter

Compétences/connaissances pré-requises pour le sujet : chimie/physique du solide, synthèse chimie douce, caractérisations structurales et magnétiques,

Contact : arab@univ-tln.fr, madigou@univ-tln.fr