

Titre de la thèse	<b>Photodégradation avancée de polluants organiques : Mise au point de composites à hétérojonctions.</b>
Ecole Doctorale	ED548
Laboratoire(s)	IM2NP
Discipline	Science des matériaux
Directeur(s) de thèse Encadrant(s)	Merdy Patricia, MCF HdR ; Villain Sylvie, MCF

## Description du sujet de recherche

---

*(3 pages maximum - contexte scientifique, objectifs, mots clé, références)*

### **Contexte Scientifique**

La pollution des eaux s'est hélas généralisée ces dernières années, en particulier la pollution anthropique (d'origine industrielle, pharmaceutique, agricole ou encore liée aux transports). Parmi les polluants les plus nocifs pour les milieux aquatiques, on retrouve entre autres les résidus médicamenteux, les colorants, les métaux lourds et dorénavant les micro et nano plastiques [1-2].

De nombreuses méthodes existent pour le traitement d'une partie de ces polluants. ]On peut citer l'adsorption, pour les métaux lourds [3], la coagulation et la floculation [4], les procédés membranaires [5]. Ces techniques ont été, au fil du temps, considérées comme peu efficaces pour une réelle dépollution, en ce sens qu'elles permettent surtout de transférer ces polluants d'une phase à une autre [6] , un peu à la manière d'un filtre qu'il faut changer régulièrement.

Ces techniques sont ainsi complétées depuis quelques années par des procédés d'oxydation avancée, tels que la photocatalyse hétérogène, qui s'avère l'une des alternatives les plus prometteuses [7]. Ce procédé est fondé principalement sur l'activation d'un catalyseur par une source d'énergie lumineuse, ce dernier point étant important dans une approche environnementale du point de vue de l'énergie nécessaire au processus.

Les catalyseurs utilisés sont la plupart du temps des semi-conducteurs à large bande, ce qui peut réduire la gamme de spectre lumineux utilisée aux UV. Par ailleurs Ce procédé se heurte au problème de recombinaison trop rapide des porteurs de charges nécessaires pour le processus de photocatalyse, ce qui réduit alors l'efficacité du système.

Une des pistes envisagées pour résoudre ce problème majeur est de créer dans le matériau des hétérojonctions (en insérant un autre semi-conducteur présentant une largeur de gap différente), avec pour conséquence majeure la séparation des paires électrons trous, et permettant aussi d'accroître leur transfert aux interfaces entre les deux semi-conducteurs. Cela permet d'accroître considérablement l'efficacité des dispositifs. [8], [9].

Il est toutefois difficile de prévoir en amont les quantités relatives des deux oxydes qu'il faut utiliser afin d'avoir la meilleure efficacité possible, et ce d'autant plus que la taille et la dispersion des hétérojonctions, pour une méthode de synthèse par chimie douce, semble impossible à prévoir.

## **Objectifs**

Pour ce travail de thèse, l'idée est de vérifier s'il est effectivement possible de prévoir la taille et la dispersion des hétérojonctions en mettant à profit l'une des techniques de synthèse développée au laboratoire. Cette technique permet en effet d'obtenir des oxydes sous forme d'architectures complexes : il s'agit de feuillets très fins (nanométriques), auto-organisés sous forme d'octaèdres micrométriques. La particularité de ces structures est que les nanofeuillets sont de l'oxyde de bismuth (semi-conducteur à large gap, de type p), et qu'ils s'auto-assemblent via des zones constituées d'oxyde de cérium (semi-conducteur de type n), situées aux extrémités des nanofeuillets. Nous sommes en outre capable, via les paramètres de la synthèse, de contrôler la taille des nanofeuillets et donc de celle des hétérojonctions. Il nous est donc possible d'obtenir un arrangement régulier de jonctions p-n dans le matériau, en « sandwich », pour un effet cascade.

L'objectif de ce travail de thèse sera triple :

- Cibler les paramètres de synthèse pour obtenir une distribution spatiale d'hétérojonction spécifique ;
- Faire le lien entre cette distribution spatiale et les propriétés du matériau (propriétés électroniques (en particulier énergie de gap) et vibrationnelles de ces matériaux ;
- Etudier leur répercussion sur les applications environnementales telles que sorption et photodégradation des polluants organiques.
-

## **Retombées attendues, perspectives du travail :**

Des tests de photodégradation de polluants organiques cibles (colorants et résidus médicamenteux) en lumière naturelle sont prévus afin de vérifier l'efficacité de cette approche innovante. Ce travail s'inscrit donc dans une thématique déployée dans nos équipes respectives depuis quelques années. En fonction de l'avancée du travail, nous comptons mettre au point des dispositifs prototypes.

Par ailleurs, même s'il semble peu aisé de modéliser les propriétés de tels matériaux par DFT (théorie fonctionnelle de la densité) (matériau en 3D, très complexe), nous souhaiterions avoir une approche en ce sens durant ce travail de thèse.

### **Plan de travail :**

- 1) Bibliographie
- 2) Synthèse du composite à hétérojonctions sous diverses distributions spatiales
- 3) Caractérisation du composite (DRX, MEB, mesures électriques, mesure d'énergie de gap).
- 4) Relation distribution spatiale/propriétés électroniques.
- 5) Tests de photodégradation.

### **Equipe encadrante**

Le/la candidat(e) sera dirigé(e) et co-encadré(e) par une équipe incluant physico-chimistes, physiciens et chimistes. Il s'agit donc d'une équipe pluridisciplinaire, auprès de laquelle le/la candidat(e) pourra trouver des réponses à ses questionnements aussi bien en techniques de synthèse, en techniques de caractérisation, en science des matériaux, ou encore sur les problématiques environnementales, y compris sur l'impact écologique des synthèses mises en œuvre.

### **Mots clefs**

Oxyde de Cérium, Oxyde de Bismuth, percolation, auto-assemblage, hétérojonction, photodégradation, dépollution des eaux.

### **Références**

[1] Qiaoqiao Zhou et al, "Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017" ; Global Ecology and Conservation 22 (202) e00925

[2] A. AM, F. Moubarak et al, Adsorption du bleu de méthylène sur une roche naturelle d'origine marocaine, in: La 3ème Édition LaJournée Sci. Géosciences Manag. Environnemental, 2018

[3] Sun, Lian-Ming, and Francis Meunier. Adsorption: aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau 2.J2730 (2003)

[4] H. Dhaouadi, Traitement des Eaux Usées Urbaines: Les procédés biologiques d'épuration, (2008)

[5] P. Aïmar, P. Bacchin, A. Maurel, Filtration membranaire (OI, NF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, Tech. l'ingénieur - Procédés Chim. - Bio – Agro/ Opérations Unitaires. Génie La Réaction Chim. (2010)

- [6] Mathon, Baptiste. Thèse de doctorat : Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire: performances, mécanismes et modélisation. Diss. Université de Lyon, 2016.
- [7] E. Amaterz, A. Tara, A. Bouddouch, A. Taoufyq, B. Bakiz, A. Benlhachemi, O. Jbara, Photo-electrochemical degradation of wastewaters containing organics catalysed by phosphate-based materials: a review, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 19 (2020) 843–872
- [8] Rawach Diane, Photocatalyseurs hétérogènes à base de nitrure de Titane plasmonique , 2020 Université de Sherbrooke.
- [9] Y. Naciri, A. Chennah, C. Jaramillo-Páez, J.A. Navío, B. Bakiz, A. Taoufyq, M. Ezahri, S. Villain, F. Guinneton, A. Benlhachemi, « Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/BiPO<sub>4</sub> catalyst », Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 7, Issue 3, 2019,

## Compétences attendues et personnes à contacter

---

Le ou la candidate devra avoir une solide formation en science des matériaux. Il ou elle devra faire preuve d'une grande curiosité, posséder une bonne culture scientifique, et surtout avoir un goût développé pour l'expérimentation.

Contacts :

Merdy Patricia 04 94 14 43 44 ; merdy@univ-tln.fr

Villain Sylvie 04 94 14 26 58 ; villain@univ-tln.fr