

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

SUJET DE THESE

Titre de la thèse : Nouveaux Nano-matériaux fluorés : application à la photodégradation de polluants et à la génération de H₂

Directeur de thèse : Pierre BONNET

Unité de rattachement : ICCF

Equipe : MI

Etablissement de rattachement : UCA

Courriel et téléphone : Pierre.M.BONNET@uca.fr +33 04 73 40 76 48

Co-encadrant éventuel : Marcello BRIGANTE

Unité de rattachement : ICCF

Equipe : Photochimie

Etablissement de rattachement : UCA

Courriel et téléphone : Marcello.BRIGANTE@uca.fr +33 04 73 40 55 14

Résumé :

Dans le contexte environnemental actuel de réduction des polluants et de génération de vecteurs énergétiques propres, le développement de nouveaux photocatalyseurs s'avère un enjeu important. Dans la littérature, les propriétés photo-catalytiques de dégradation de polluants et de production de vecteurs énergétiques (H₂) de matériaux comme TiO₂, ZnO, g-C₃N₄ ou Bi₂O₃ ont pu être améliorées par l'ajout contrôlé de fluor dans leurs structures. Ainsi, l'ajout de fluor conduit à moduler le seuil d'absorption du matériau, permet une meilleure séparation des charges photogénérées, améliore la stabilité du composé mais impacte également sa nanostructuration, conduisant ainsi à améliorer le taux de dégradation, des polluants et la quantité de H₂ produit.

L'objectif du sujet de thèse est l'obtention et le développement de nouveaux matériaux photo-actifs fluorés et nanostructurés pour la photogénération d'énergie (H₂ par *water-splitting*, ...) et la dépollution (via des procédés d'oxydation avancée). Au cours de cette thèse, le doctorant développera la fluoration du matériau photo-actif par des méthodes permettant un contrôle fin du fluor introduit (en quantité, nature de la liaison, stabilité, ...) et s'attachera à comprendre l'influence de la fluoration sur la structuration du matériau et ses propriétés électroniques. Parallèlement, le doctorant évaluera les performances de photodégradation de polluants par les matériaux obtenus, d'abord sur des molécules modèles (Bisphénol A et caféine) pour comprendre les mécanismes de photodégradation. Ensuite, nous prévoyons d'utiliser les matériaux plus performants sur des eaux réelles dopées avec des mélanges de polluants récalcitrants (œstrogènes, polychlorophénols, ...). Une attention spécifique sera portée sur le rôle du fluor et les mécanismes photochimiques qu'il induit (fluor lié au matériau vs fluor en solution) dans la dégradation des composés ciblés. Enfin, les performances de génération de H₂ des matériaux obtenus seront testées et corrélées avec la structure des matériaux fluorés.

Ce travail transverse, qui émerge dans les axes « Matériaux » et « Environnement » de l'ICCF, s'appuiera sur les compétences et les expertises reconnues des thématiques

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

« Fluoration et Matériaux Fluorés » et « Photochimie, Réactivité et Environnement » de l'ICCF. Le doctorant bénéficiera des installations spécifiques à la chimie du fluor au sein de l'ICCF, ainsi qu'aux plateformes de caractérisations avancées des matériaux et d'évaluation des performances photochimiques.

Le/la candidat(e) aura suivi une formation en école d'ingénieur ou en master dans les domaines de la Chimie des Matériaux et/ou de la Chimie-Physique. Un stage de niveau M2 dans au moins l'un de ces domaines serait un plus.

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

Title of the thesis: New nano-materials: application to the photodegradation of pollutants and generation of H₂

Supervisor : Pierre BONNET

Laboratory : ICCF, MI group

University : UCA

Email and Phone : Pierre.M.BONNET@uca.fr +33 04 73 40 76 48

Possible co-supervisor : Marcello BRIGANTE

Laboratory : ICCF, Photochemistry group

University : UCA

Email and Phone : Marcello.BRIGANTE@uca.fr +33 04 73 40 55 14

Summary :

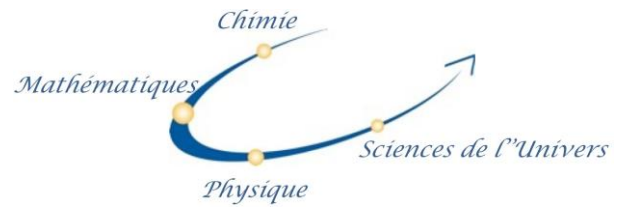
The current environmental context makes urgent the reduction of pollutants and generation of new clean energy technologies. In this context, the development of new photocatalysts is an important issue. In the literature, the photocatalytic properties of pollutants degradation and production of H₂ using materials such as TiO₂, ZnO, g-C₃N₄ or Bi₂O₃ have been improved by the controlled addition of fluorine in their structures. Thus, the addition of fluorine leads to modulating the absorption threshold of the material, allows a better separation of the photogenerated charges, improves the stability of the compound but also impacts the nanostructure improving the rate of pollutants degradation and the amount of H₂ produced.

The objective of the PdD work is to obtain and develop new fluorinated and nanostructured photo-active materials for the photogeneration of energy (H₂ by water-splitting, etc.) and depollution (*via* advanced oxidation processes). During this thesis, we plan to develop the fluorination of the photo-active material by methods allowing fine control of the fluorine introduced (in quantity, nature of the bond, stability, etc.) and to understand the influence of the fluorination on the structure of the material and its electronic properties. At the same time, the PhD student will evaluate the photodegradation performance of pollutants by the obtained materials, first on model molecules (Bisphenol A and caffeine) to understand the mechanisms of photodegradation. Then, we plan to use the most efficient materials on real waters doped with mixtures of recalcitrant pollutants (estrogens, polychlorophenols, etc.).

Particular attention will be paid to the role of fluorine and the photochemical mechanisms (fluorine bound to the material *vs* fluorine in solution) involved during the degradation of the targeted compounds. Finally, the H₂ generation performances of the materials obtained will be tested and correlated with the structure of the fluorinated materials.

This work, which emerges in the "Materials" and "Environment" axes of the ICCF, will be based on the recognized skills and expertise of the "Fluorination and Fluorinated Materials" and "Photochemistry, Reactivity and Environment" groups of the ICCF.

The PhD student will benefit the analytical and scientific facilities related to the fluorine chemistry as well as the platforms for advanced characterization of materials and evaluation of photochemical performance of the ICCF.



Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

The candidate will have obtained a diploma in an engineering school or in a master's degree in the fields of Materials Chemistry and/or Physical Chemistry. An M2 level internship in at least one of these areas would be an advantage.