

## Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

### SUJET DE THESE

**Titre de la thèse : Nouveaux composés fluorés pour l'énergie et l'environnement : applications à la photogénération du dihydrogène et à la photodécontamination de l'eau**

Directeur de thèse : Pierre BONNET

Laboratoire : ICCF UMR 6296

Equipe de recherche : Matériaux Inorganiques (MI)

Université : Clermont Auvergne Université

Courriel et téléphone : Pierre.M.BONNET@uca.fr, 00(33)4 73 40 70 48

co-encadrant : Mohamed SARAHA

Laboratoire : ICCF UMR 6296

Equipe de recherche: Photochimie

Université : Clermont Auvergne Université

Courriel et téléphone : Mohamed.sarakha@uca.fr; 00(33)4 73 40 71 70

**Résumé :**

### **Contexte: Environnement et Energie**

L'hydrogène est actuellement considéré comme l'un des vecteurs énergétiques synthétiques les plus prometteurs. Cependant, étant donné que la production, le conditionnement, le stockage, le transfert et la livraison d'hydrogène gazeux consomment énormément d'énergie, la technologie de l'hydrogène est actuellement plus coûteuse que les sources d'énergie classiques et, par conséquent, des solutions de rechange à sa production présentent un grand intérêt. Ces dernières années, le fractionnement photocatalytique de l'eau (« water splitting ») à l'aide de l'énergie solaire a été étudié comme méthode potentielle durable de production d'hydrogène. Il est rapporté dans la littérature que le « water splitting » peut être réalisé en utilisant une cellule photoélectrochimique contenant une anode semi-conductrice en  $\text{TiO}_2$  ; un grand nombre de semi-conducteurs ont été développés à cet effet. Malheureusement, la plupart d'entre eux sont des semi-conducteurs à large bande interdite et ne sont actifs que sous irradiation par rayons UV [1-5].

En plus de cette capacité à produire de l'hydrogène, ces matériaux sont connus pour générer efficacement des espèces réactives à l'oxygène, telles que des radicaux hydroxyles, lors de rayonnements UV et / ou visibles. Ainsi, ils peuvent également être utilisés pour la décontamination des eaux par oxydation de polluants organiques jusqu'à la minéralisation. De ce contexte, plusieurs études ont clairement montré que l'insertion d'atomes de fluor dans certaines structures de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZnO}$  améliore nettement l'efficacité de la production d'hydrogène et de leur activité photocatalytique [6-9]. Le dopage par le fluor réduit la recombinaison des paires électron-trou et améliore ensuite l'activité photocatalytique, mais le dopage par le fluor décale également la position du niveau de Fermi et augmente ainsi la concentration en porteurs de charges.

## Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

Dans le cadre de la présente thèse, nous proposons de concevoir de nouveaux matériaux selon 2 directions : soit par insertion d'atomes de fluor dans des matériaux nanostructurés formant des hétérojonctions de type:  $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{MoO}_3$ , ... soit en combinant  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  avec des composés fluorés ( $\text{BiOF}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ ,...). Ces matériaux seront testés pour leur capacité en termes de photodégradation des polluants (formation de radicaux hydroxyles) mais également de génération d'hydrogène.

Ainsi, le doctorant sera impliqué:

- dans la synthèse de ces nouveaux matériaux et leur caractérisation, ainsi que leur optimisation.
- dans l'immobilisation des photocatalyseurs sur des supports appropriés et dans le contrôle de leur efficacité.
- dans l'utilisation des photocatalyseurs pour la photogénération de l'hydrogène lors de l'excitation d'abord dans le domaine de l'ultraviolets et puis cela sera étendu au domaine du visible.
- Dans l'utilisation des photocatalyseurs pour l'oxydation de polluants organiques en milieu aqueux. Cette étude sera réalisée du point de vue cinétique et analytique. Le mécanisme d'oxydation organique sera étudié en profondeur et les espèces d'oxygène réactives seront élucidées. Ce dernier processus sera exploré à l'aide de sondes et de méthodes appropriées et sélectives.

Les encadrants de ce travail ont des expertises dans la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs, ainsi que sur l'étude de leur comportement et de leur efficacité photochimiques. Le candidat devra être issu d'un master ou d'une école d'ingénieur en physico-chimie, chimie ou sciences des matériaux.

- [1] Maeda K, Domen K. Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *J Phys Chem Lett* 2010 ; 1:2655-61.
- [2] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2011; 12:237-68.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972 ; 238:37-8.
- [4] Janaky C, Rajeshwar K, De Tacconi NR, Chanmanee W, Huda MN. Tungsten-based oxide semiconductors for solar hydrogen generation. *Catal Today* 2013;199:53-64.
- [5] Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev* 2010 ; 110 : 6503-70.
- [6] Subiramaniam, N.P., Vadivel, S., Kumaresan, S. et al. Fluorine-doped nanocrystalline ZnO powders prepared via microwave irradiation route as effective materials for photocatalyst, *J Mater Sci: Mater Electron* (2017) 28 : 16173
- [7] Jothi Ramalingam R., Arun K. Shukla, K.. Kombaiyah, J. Judith Vijaya, Ahmed M. Tawfeek Synthesis, characterization and optical properties of sulfur and fluorine doped ZnO nanostructures for visible Light utilized catalysis *Optik* 148 (2017) 325–331
- [8] Wen Qi Fang, Ziyang Huo, Porun Liu, Xue Lu Wang, Miao Zhang, Yi Jia, Haimin Zhang, Huijun Zhao, Hua Gui Yang, Xiangdong Yao, Fluorine-Doped Porous Single-Crystal Rutile  $\text{TiO}_2$  Nanorods for Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 11439 – 11444
- [9] Claudia Castañeda, Francisco Tzompantzi, Arturo Rodríguez-Rodríguez, Margarita Sánchez-Domínguez, Ricardo Gómez, Improved photocatalytic hydrogen production from methanol/water solution using CuO supported on fluorinated  $\text{TiO}_2$  *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 93, 4, 2018, 1113-1120