



Année Universitaire 2024-2025

Proposition de sujet de thèse dans le cadre d'un projet ANR

## Projet de thèse

**Titre : Fonctionnalisation de films d'hydroxydes doubles lamellaires pour la dégradation de polluants**

**Projet :** La dépollution des eaux est devenue un enjeu majeur de nos sociétés modernes, que ce soit pour produire de l'eau potable ou pour limiter les rejets polluants dans l'environnement.

La photocatalyse est une solution prometteuse et durable basée sur la capacité des matériaux ou molécules à absorber la lumière pour produire des espèces réactives (ROS) permettant de dégrader certains contaminants présents dans l'eau (antibiotiques, hormones et autres perturbateurs endocriniens connus pour leurs effets néfastes sur la faune et la flore). En raison des technologies utilisées dans les stations d'épuration, le traitement des eaux usées est incomplet et ces polluants sont souvent rejetés intacts dans l'environnement. Afin que la catalyse basée sur l'oxydation photo-induite devienne un procédé efficace de traitement des effluents dans le cadre d'une politique de développement durable, la communauté scientifique et les industriels doivent encore relever un certain nombre de défis.

D'un point de vue fondamental, le développement d'une nouvelle génération de matériaux photocatalytiques est primordial afin d'améliorer les performances des catalyseurs utilisés jusqu'à présent dans le proche UV (UVA), mais aussi et surtout pour développer les catalyseurs du futur, actifs dans le visible. En outre, pour que la photocatalyse soit économique, durable et respectueuse de l'environnement, il est nécessaire d'immobiliser ces matériaux sur un support solide afin d'être réutilisés et recyclés.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des composés structurés sous la forme d'un empilement de feuillets cationiques métalliques entre lesquels s'intercalent des anions interchangeables. Leur formule chimique générale est donnée par  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$  où  $M(II)$  et  $M(III)$  sont respectivement des cations métalliques divalents et trivalents et  $A^{n-}$  est l'anion compensateur de charge.

La flexibilité de composition des HDL et leur faible coût de fabrication en font des matériaux intéressants pour de multiples applications. Les performances photocatalytiques des HDL sont plutôt limitées (absorption dans le domaine de l'UV, faible séparation et mobilité des charges) [1]. Le couplage des HDL avec des semi-conducteurs ou des photosensibilisateurs permet d'améliorer significativement ces propriétés [2].

De manière intéressante, il est possible d'élaborer les HDL directement à partir d'une surface métallique via une méthode de croissance *in situ* qui conduit à des particules orientées perpendiculairement au substrat, permettant aux espèces de diffuser à l'intérieur et à l'extérieur [3]. Cependant, l'immobilisation de ces particules sur un substrat peut ensuite contraindre la fonctionnalisation par échange d'anions en limitant la dynamique de l'espace interfoliaire [4].

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse sera d'élaborer des films d'HDL fonctionnalisés avec des molécules organiques photosensibles, d'étudier le confinement de ces molécules dans l'espace interfoliaire et la photo-activité qui en résulte et enfin d'évaluer le potentiel de ces surfaces pour la dégradation de polluants.

La première partie du travail portera sur la synthèse de films d'HDL en privilégiant une méthode de croissance *in situ*. Ces films seront ensuite utilisés pour la fonctionnalisation par échange anionique. La fonctionnalisation sera également envisagée via deux autres méthodes : la synthèse directe du film fonctionnalisé et la reconstruction. L'influence de la méthode de synthèse sur l'arrangement des molécules dans l'espace interfoliaire sera précisément étudiée, ce dernier paramètre pouvant influencer de manière significative la photo-activité.



La morphologie des films et leur structure (épaisseur du film, densité de particules) seront modulées via les différents paramètres de synthèse. Les spectroscopies Raman et IR et la diffraction des rayons X (DRX) seront systématiquement utilisées pour vérifier la structure et la fonctionnalisation des films. La microscopie électronique à balayage (MEB) permettra de déterminer la morphologie. La composition chimique sera déterminée par MEB-EDX et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

L'immobilisation des anions photo-actifs dans l'espace interfoliaire pourra être envisagée selon la stabilité en solution aqueuse.

Dans un second temps, il s'agira d'optimiser la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) à l'interface solide-liquide. Pour cela, les propriétés photophysiques (spectroscopie de fluorescence, phosphorescence de l'oxygène singulet), photochimiques (utilisation de molécules sondes) et la photostabilité des films seront étudiées afin de mettre en évidence la formation de ROS sous illumination et de pouvoir quantifier ces espèces en solution.

La dernière partie du travail consistera à évaluer le potentiel de ces surfaces pour la dégradation de polluants. Ainsi la dégradation d'une molécule modèle sera étudiée en solution et la durabilité du revêtement sera testée via des cycles successifs d'adsorption/dégradation. Par la suite, l'activité photocatalytique vis-à-vis de polluants organiques que l'on retrouve dans l'environnement (antibiotiques, perturbateurs endocriniens) sera testée. Les mécanismes de dégradation pourront être étudiés par couplage avec des analyses LC-MS ou des mesures de carbone organique total après dégradation.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR PhotoSurf2D (SURfaces PHOToactives à base d'hydroxydes doubles lamellaires pour la Désinfection et la Décontamination) porté par le LCPME.

[1] Kim, S.; Fabel, J.; Durand, P.; André, E.; Carteret, C. Eur. J. Inorg. Chem. 2017 (3), 669–678.

[2] Zhang, G.; Zhang, X.; Meng, Y.; Pan, G.; Ni, Z.; Xia, S. Chem. Eng. J. 2020, 392, 123684.

[3] Chen, H.; Zhang, F.; Fu, S.; Duan, X. Adv. Mater. 2006, 18 (23), 3089–3093.

[4] Soulé S., Durand P., El-Kirat-Chatel S., Quilès F., Carteret C., Materials Today Chemistry, 2024, 35, 101897.

**Contexte :** La personne recrutée pour ce contrat doctoral de 3 ans intègrera le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement et les Matériaux (LCPME UMR 7564, CNRS, Université de Lorraine, <https://www.lcpme.ul.cnrs.fr/>) localisé à Villers-lès-Nancy. Le laboratoire possède deux plateformes dont l'une est dédiée à la caractérisation des molécules et des matériaux par des techniques de Spectroscopies et de Microscopies (MEB-EDX, spectroscopies vibrationnelles Raman et IR, XPS, spectroscopie UV-vis, AFM). Le doctorant travaillera au sein de l'équipe de Spectroscopies des Interfaces, des MATériaux et du Vivant (SIMAVI) sous la direction de Cédric Carteret et Samantha Soulé. Le contrat démarrera au 1/10/2024.

**Profil recherché :** Chimiste ou physico-chimiste titulaire d'un Master, diplôme d'ingénieur ou titre équivalent. Des compétences dans les domaines de la physico-chimie des matériaux, surfaces et interfaces seront appréciées. Bonnes aptitudes au travail en équipe et à la communication ainsi qu'une bonne maîtrise de l'anglais écrit et oral sont nécessaires.

**Informations :** si besoin d'informations complémentaires, veuillez-vous adresser à Samantha Soulé (Tél : 03.72.74.73.80 ; [samantha.soule@univ-lorraine.fr](mailto:samantha.soule@univ-lorraine.fr))

**Pour candidater :** Via le portail du CNRS (<https://emploi.cnrs.fr/Offres/Doctorant/UMR7564-SAMSOU-006/Default.aspx>), joindre un CV, une lettre de motivation ainsi qu'une copie de vos résultats et classement de M1 et M2.

Les meilleurs candidats seront sélectionnés par les futurs directeurs de thèse et seront ensuite auditionnés en juillet par un jury afin de déterminer qui sera finalement recruté.

## Ph.D. Project

**Title:** Functionalization of layered double hydroxides films for the degradation of pollutants.

**Project:** Water remediation has become one of the major problems of our modern societies, whether to produce drinking water or to limit polluting discharges into the receiving environment.

Photocatalysis is a promising and sustainable solution based on the ability of materials or molecules to absorb light to produce reactive species (ROS) that can degrade contaminants present in water (antibiotics, hormones and other endocrine disrupters known for their harmful effects on flora and fauna). Because of the technologies used in plants, wastewater treatment is incomplete and these pollutants are often released intact into the environment. The future of photoinduced oxidation-based catalysis as an efficient process of effluent treatment within the framework of a sustainable development policy requires that the scientific community and the manufacturers involved in this field take up several challenges. For fundamental research, the first challenge is the development of a new generation of photocatalytic materials to improve the performance of catalysts used until now in the near UV (UVA), but also specially to develop the catalysts of the future, active in the visible. Additionally, to make photocatalysis economical, sustainable, durable, and environmentally friendly, these materials must be immobilized on a solid support for reuse and material recycling.

Layered double hydroxides (LDH) are lamellar materials made up of positively charged brucite-like sheets with an interlayer region containing charge-compensating anions and solvation molecules. Their general chemical formula can be given as  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot m H_2O]^{x-}$  where M(II) and M(III) are respectively divalent and trivalent metal cations and  $A^{n-}$  is a charge-compensating anion (exchangeable).

Its compositional flexibility and low manufacturing cost make it an attractive material for a wide range of applications. LDH themselves can be used as photocatalysts but have moderate activity (absorption mainly in UV, low charge separation and transportation efficiency) [1]. Coupling LDH with either other semiconductors or photosensitizers is a common approach to improve photocatalytic efficiency [2].

Interestingly, these materials can be formed directly from a metallic surface using an *in situ* growth method leading to particles oriented perpendicular to the substrate allowing the diffusion of species in and out [3]. However, the immobilization of these particles on a substrate can then constrain its functionalisation by anion exchange by limiting the dynamics of the interlayer space [4].

In this context, this thesis will aim to develop LDH films functionalised with photosensitive organic molecules, to study the confinement of these molecules in the interlayer space and the resulting photo-activity, and finally to assess the potential of these surfaces for the degradation of pollutants.

The first part of the work will focus on the synthesis of LDH films using an *in situ* growth method. These films will then be used for functionalisation by anion exchange. Functionalisation will also be considered using two other methods: direct synthesis of the functionalised film and reconstruction. The influence of the synthesis method on the arrangement of the molecules in the interlayer space will be studied specifically, as this parameter can have a significant influence on photo-activity. The morphology of the films and their structure (film thickness, particle density) will be modulated via the various synthesis parameters. Raman and IR spectroscopies and X-ray diffraction (XRD) will be used systematically to check the structure and functionalisation of the films. Scanning electron microscopy (SEM) will be used to determine morphology. The chemical composition will be determined by SEM-EDX and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).



Grafting of the photo-active anions in the interlayer space may be considered depending on their stability in aqueous solution.

Secondly, the formation of reactive oxygen species (ROS) at the solid-liquid interface will be optimised. To this end, the photophysical properties (fluorescence spectroscopy, singlet oxygen phosphorescence), photochemical properties (use of probe molecules) and photostability of the films will be studied to highlight the formation of ROS under illumination and to be able to quantify these species in solution.

The final part of the work will involve assessing the potential of these surfaces for degrading pollutants. The degradation of a model molecule will be studied in solution and the durability of the coating will be tested via successive adsorption/degradation cycles. Subsequently, the photocatalytic activity towards organic pollutants found in the environment (antibiotics, endocrine disruptors) will be tested. Degradation mechanisms could be studied by coupling with LC-MS analyses or measurements of total organic carbon after degradation.

This thesis is part of the ANR PhotoSurf2D funded project (PHOTOactive SURfaces based on layered double hydroxides for Disinfection and Decontamination) led by the LCPME.

[1] Kim, S.; Fabel, J.; Durand, P.; André, E.; Carteret, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017 (3), 669–678.

[2] Zhang, G.; Zhang, X.; Meng, Y.; Pan, G.; Ni, Z.; Xia, S. *Chem. Eng. J.* 2020, 392, 123684.

[3] Chen, H.; Zhang, F.; Fu, S.; Duan, X. *Adv. Mater.* 2006, 18 (23), 3089–3093.

[4] Soulé S., Durand P., El-Kirat-Chatel S., Quilès F., Carteret C., *Materials Today Chemistry*, 2024, 35, 101897.

**Context:** The person recruited for this 3-year doctoral contract will join the Laboratory of Physical Chemistry and Microbiology for the Environment and Materials (LCPME UMR 7564, CNRS, Université de Lorraine, <https://www.lcpme.ul.cnrs.fr/>) located in Villers-lès-Nancy. The laboratory has two platforms, one of which is dedicated to characterizing molecules and materials using spectroscopic and microscopic techniques (SEM-EDX, Raman and IR vibrational spectroscopy, XPS, UV-vis spectroscopy, AFM). The PhD student will work in the Spectroscopies of Interfaces, Materials and Life (SIMAVI) team under the supervision of Cédric Carteret and Samantha Soulé. The contract will start on 1/10/2024.

**Candidate profile:** The ideal candidate should hold a master's degree, engineering degree or equivalent in chemistry or physical chemistry. Skills in chemistry of materials, surfaces and interfaces will also be favorably considered. Good communication skills and good level of English (written and spoken) are needed.

**Information:** additional information can be requested if needed from Dr. Samantha Soulé (Tel: +330372747380; [samantha.soule@univ-lorraine.fr](mailto:samantha.soule@univ-lorraine.fr)).

**Application:** Candidate can apply from CNRS Portail Emploi (<https://emploi.cnrs.fr/Offres/Doctorant/UMR7564-SAMSOU-006/Default.aspx>) attaching a CV, a cover letter and a copy of your grades and ranking of Master 1 and 2.

Best candidates will be selected by the future Ph.D. supervisors and then will be auditioned in July by a dedicated jury for determining who will be finally recruited.