



**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**  
**Proposition de stage 2018-2019**  
**Internship Proposal 2018-2019**

**Spécialité(s) / Specialty(ies) :**

Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :

Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :

Matériaux / *Materials* :

Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering* :

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / *Name* : Sorbonne Université, Laboratoire de Réactivité de Surface

Adresse / *Address* : Tours 43-53 3ème étage 4 Place Jussieu 75005 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Héléne Lauron - Pernot

Tél / *Tel* :

E-mail : helene.pernot@sorbonne-universite.fr

**Equipe d'accueil / Hosting Team :**

Adresse / *Address* :

Responsable équipe / *Team leader* : Prof. Claude Jolivald

Site Web / *Web site* :

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Dr Anne Davidson

Fonction / *Position* : MCI, HdR

Tél / *Tel* : 01 44 27 55 60

E-mail : anne.davidson@sorbonne-universite.fr

Période de stage / *Internship period\** : 21 Janvier à Juin 2019 / January, 21 to June, 30, 2019

Gratification / *Salary* :

**Sujet / Title**

Développement de catalyseurs actifs en photocatalyse pour la dépollution des eaux et ayant une activité bactéricide sous irradiation visible

Heterogeneous catalysts activated by visible light for water depollution and an anti-bacterial action

**Projet scientifique (1 page maximum) / Scientific Project (maximum 1 page):**

**1. Objectifs**

L'objectif de ce projet est de synthétiser des nanoparticules magnétiques de ferrite de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) et de cobalt ( $CoFe_2O_4$ ). Les nanomatériaux préparés seront associés, soit de façon concomitante à la synthèse soit par un procédé post-synthèse, à des graphites exfoliés afin d'optimiser leurs propriétés photocatalytiques. Ces catalyseurs, après caractérisation, seront testés sur des réactions de photo-dégradation de polluants des eaux (colorants) sous irradiation visible. L'activité antibactérienne des matériaux sera également évaluée, sachant que des tests préliminaires déjà réalisés au laboratoire ont conduit à des résultats très encourageants.

**1. Objectives**

\*5-6 mois à partir du 21 janv 2019 / 5-6 months not earlier than January, 21st 2019.

Starting from zinc nitrate and iron nitrate precursors, we will prepare zinc ferrite nanoparticles with magnetic properties ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). The nanoparticles will be dispersed on silica or exfoliated graphitic supports of large specific surface area and large electron conducting properties. We will investigate the incidence of these conduction properties on the nanoparticles photocatalytic activity under visible light irradiation. As model micropollutant molecules, dyes will be decomposed by oxidation and eliminated for water cleaning. Antibacterial activity will also be investigated, knowing that positive results have already been obtained in our laboratory.

## 2. Résumé et points clefs

L'utilisation d'oxydes mixtes Zn/Fe est une alternative intéressante à l'utilisation du dioxyde de titane pour la photo-dégradation de molécules organiques toxiques ou la production d'énergie propre. Outre l'avantage de posséder une structure électronique qui leur permet d'être plus efficaces que le  $\text{TiO}_2$  sous une irradiation visible, ces matériaux sont très stables et peu chers, ce qui les rend attractifs dans des domaines comme la production d'hydrogène, (par décomposition de l'eau), la conversion de l'énergie solaire ou la dépollution [1]. De plus, il a été mis en évidence que les particules de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  possèdent une activité de type peroxydase, c'est-à-dire qu'elles catalysent la formation de radicaux  $\text{OH}\cdot$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2]. Elles ont également des propriétés magnétiques qui peuvent aider à leur récupération après des tests de photo-catalyse.

Afin d'améliorer les propriétés photo-catalytiques des ferrites de zinc ou de cobalt, nous proposons d'étudier plusieurs voies : 1. Synthétiser des nanocristaux de très petite taille, avec une importante surface spécifique par précipitation, 2. Modifier la structure et la morphologie des nanocristaux par une méthode de synthèse originale conduisant à former les cristaux à l'intérieur des pores d'un matériau silicique ensuite dissout pour libérer les particules d'oxyde mixte, on parle alors de replication, 3. Diminuer la différence d'énergie entre la bande de valence et celle de conduction du matériau et éviter une recombinaison trop rapide des paires electron/trou en les associant à des supports graphites exfoliés. Ces matériaux peuvent avoir des propriétés physico-chimiques, notamment de conduction électronique, tout à fait exceptionnelles. Parmi les différentes techniques d'exfoliation du graphite, nous proposons d'utiliser un procédé de sonication [4], soit en utilisant un appareil disponible au LRS, soit en collaboration avec le laboratoire des Interfaces, Surfaces et Electrochimie (LISE) de Sorbonne Université.

Les conditions optimisées de préparation d'oxydes obtenues pendant ce stage seront ensuite élargies à la préparation de catalyseurs contenant des nanoparticules métalliques (Cuivre, Argent, Or) afin d'introduire des hétérojonctions métal-oxyde.

Au-delà de l'aspect synthèse, les matériaux seront testés pour leurs propriétés de dégradation de molécules organiques reconnues comme polluants des eaux (médicaments, colorants), ainsi que pour leur activité antibactérienne. L'ensemble du projet présente donc un aspect pluridisciplinaire intéressant.

## 2. Abstract and key points

3. Zn-ferrite oxides, of spinel structure, can be used instead of titania for the photocatalytic oxidation and degradation of toxic organic compounds. Their electronic structure, the energy gap between their valence and their conduction electronic bands is located in the visible range. They can then be excited by a visible light. They are reasonably stable and low cost. They have been applied for the photocatalytic decomposition of water and  $\text{H}_2$  production and also for solar energy conversion [1]. Furthermore,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles have been reported to show a peroxydase activity they catalyse the formation of  $\text{HO}^\circ$  radicals, very strong oxidant [2] They have also magnetic properties that may help their recovery after catalytic tests.

We will investigate several synthesis conditions: 1. Simple precipitation techniques, 2. Replication and cristallization either inside or outside porous silica grains 3. To avoid a too rapid recombination of electrons and holes the nanoparticles will be associated with exfoliated graphite supports. These supports can have interesting physico-chemical properties, in particular because of their electron conductivity. Exfoliation will be obtained by sonication either using an equipment available in the LRS, or through a collaboration with the Laboratoire des Interfaces, Surfaces et

Electrochimie (LISE), Sorbonne Université. Activation by the introduction of oxide/metal nanoparticles will also be introduced (copper, silver, gold) introduced from 0.5 to 3 weight %.

In parallel to synthesis procedures, the proposed subject includes photocatalytic reactions in water and anti-bacterial evaluations. It is then multidisciplinary.

### **3. Techniques ou méthodes utilisées**

Diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, UV-visible, sorption d'azote et microscopies (balayage, transmission)). Tests d'oxydation en solution aqueuse (analyse par HPLC) et d'activité antibactérienne.

### **3. Physico-chemical characterization techniques**

*X-ray diffraction, Raman and UV visible spectroscopies. Access to two microscopies (scanning and transmission) will be necessary. Set-up are ready for both photocatalytic tests in aqueous solution (oxidation of dyes) and antibacterial activities.*

### **4. References**

- [1] Lu, D.; Zhang, Y.; Lin, S.; Wang, L.; Wang, C., Journal of Alloys and Compounds, 2013, 579, 336-342.
- [2] Su, L.; Feng, J.; Zhou, X.M.; Ren, C.L.; Li, H.H.; Chen, X.G. Analytical Chemistry, 2012, 84, 5753–5758.
- [3] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V; Grigorieva, I. V. and Firsov, A. A. 2004, Science 306, 666–669.
- [4] Dalla-Francesca, 2016, Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d'une application aux contacts électriques. Thèse Université Paris-Saclay