

Titre

Développement de nanotubes à polarisation permanente pour la photoélectrocatalyse

Objectifs scientifiques du projet

Le projet vise à explorer le potentiel de nouveaux nanotubes à base d'aluminogermanate pour la production d'hydrogène. Le premier objectif sera de modifier les propriétés optoélectroniques des nanotubes par substitution isomorphique ($\text{Al} \rightarrow \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) tout en conservant la structure tubulaire. Le second objectif consistera à identifier les mécanismes photocatalytiques mis en jeu.

Etat de l'art

La photocatalyse hétérogène est largement reconnue comme l'une des technologies les plus économiquement viables et écologiquement sûres pour lutter contre la pollution environnementale et la crise énergétique mondiale. L'un des défis consiste à trouver les matériaux photocatalytiques les plus appropriés pour les applications envisagées telles que la production d'hydrogène ou la dégradation de polluants. Les argiles tubulaires suscitent un regain d'intérêt pour les applications de photocatalyse en raison de leurs faibles coûts de production, de leurs propriétés physiques et chimiques uniques et de la possibilité de fonctionnaliser ou de doper leur structure pour améliorer la séparation des porteurs de charge dans leur structure [1]. En particulier, les nanotubes d'imogolite, de formule structurale $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Si},\text{Ge})\text{OH}$, représentent des nanoconteneurs idéaux avec la possibilité d'ajuster leur morphologie (structures à simple paroi ou à double paroi), leur chiralité et leurs propriétés de surface en changeant uniquement la nature des précurseurs de leur synthèse [2]. Des simulations par DFT [3] ont révélé que ces nanotubes présentent une polarisation permanente de leurs parois conduisant à une séparation spatiale des bandes de valence et de conduction au sein de la paroi des nanotubes, facilitant ainsi la séparation des paires électron-trou et l'amélioration de l'activité photocatalytique. Malgré ces propriétés, la large bande interdite ($> 4.5 \text{ eV}$) et le positionnement en énergie des bandes de conduction et de valence font qu'il est difficile d'effectuer la réduction du proton spontanément avec ces nanotubes sans utiliser une source d'irradiation importante [4] ou bien en modifiant la structure même des nanotubes. Très récemment, nous avons démontré qu'il était possible d'incorporer des atomes de Ti dans la structure des nanotubes d'imogolite double-parois (DWINT) par substitution isomorphique lors de la synthèse. Les nanotubes obtenus présentent une production élevée d'hydrogène avec des valeurs pouvant atteindre 1.5 mmol/g après 5h d'exposition, soit 65 fois plus que le dioxyde de titane commercial [5]. L'incorporation du Ti restant limitée, d'autres éléments de transition sont envisagés pour améliorer les propriétés optoélectroniques de ces nanotubes et ainsi leurs performances photo- et électrocatalytiques.

Description scientifique du projet, méthodes et résultats attendus

Le projet consistera en deux volets complémentaires. Le premier sera de modifier les propriétés optoélectroniques des nanotubes tout en conservant la structure tubulaire. La substitution isomorphique de l'Al (paroi externe des nanotubes) par différents métaux de transition (Fe, Co, Cu) est privilégiée sur la base de données préliminaires. Des nanotubes dopés avec du Fe sont déjà disponibles et permettront de mener des mesures photocatalytiques en parallèle de la synthèse avec d'autres métaux de transition. Les synthèses des nanotubes et leurs caractérisations par microscopie électronique, diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge, fluorescence X et UV-Vis seront réalisées par le/la candidat(e) au Laboratoire de Physique des Solides. Ces expériences permettront de définir les conditions optimales pour l'obtention de nanotubes modifiés en fonction du taux de dopage. La stabilité structurale sera également évaluée après recyclage lors des tests photocatalytiques. La seconde partie du projet consistera à explorer les propriétés photocatalytiques et les mécanismes associés. Cette partie sera menée à l'Institut Chimie Physique. La production de H_2 sera réalisée dans des réacteurs spécifiques couplées à des mesures de spectrométrie de masse. La dynamique des porteurs de charges sera évaluée par des expériences de TRMC (time-resolved microwave conductivity) ainsi que par des mesures électrochimiques. Ces données permettront de valider le rôle de la polarisation des parois des nanotubes ainsi que de définir, le cas échéant, le taux de dopage

pour une photo-catalyse optimale. De façon générale, ce projet propose d’explorer le potentiel de photocatalyse de systèmes nanoporeux en utilisant leurs propriétés de polarisation de surface pour des applications dans le domaine de l’énergie ou de la dépollution.

Programme de travail

Le travail sera réparti sur les deux laboratoires impliqués dans ce projet :
Mois 1-3 : (LPS) synthèse des nanotubes dopés Co et Cu + caractérisations structurales (ICP) production de H₂ sur les nanotubes dopés Fe déjà disponibles
Mois 3-5 : (ICP) propriétés photocatalytiques, dynamique des porteurs de charges (LPS) stabilité structurale après photocatalyse
Mois 6 : Finalisation des mesures à l’ICP et au LPS, rédaction du rapport

Bibliographie

[1] Y. Naciri, M.N. Ghazzal, E. Paineau, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 326, 103139 (2024)
[2] E. Paineau, G. Teobaldi, P. Jimenéz-Calvo, *Global Challenges*, 8, 2300255 (2024)
[3] J.D. Elliott, E. Poli, I. Scivetti, L.E. Ratcliff, L. Andrinopoulos, J. Dziedzic, N.D.M. Hine, A.A. Mostofi, C.K. Skylaris, P.D. Haynes, G. Teobaldi, *Advanced Science*, 4, 1600153 (2017)
[4] M.C. Pignié, V. Shcherbakov, T. Charpentier, M. Moskura, C. Carteret, S. Denisov, M. Mostafavi, A. Thill, S. Le Caër, *Nanoscale*, 13, 3092 (2023)
[5] P. Jimenéz-Calvo, Y. Naciri, A. Sobolewska, M. Isaacs, Y. Zhang, A. Leforestier, J. Degrouard, S. Rouzière, C. Goldmann, D. Vantelon, S. Hettler, N. J. Zaluzec, R. Arenal, P. Launois, M. N. Ghazzal, E. Paineau, *Small Methods*, 8, 2301369 (2024)

IDENTIFICATION DES EQUIPES PRESENTES DANS LE PROJET

	Prénom /Nom	Adresse e-mail	Laboratoire/équipe
Porteur	Erwan Paineau	erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr	Laboratoire de Physique des Solides / MATRIX
Partenaire	Mohamed Nawfal Ghazzal	mohamed-nawfal.ghazzal@universite-paris-saclay.fr	Institut de Chimie Physique / TEMiC

Title

Development of permanently polarised nanotubes for photoelectrocatalysis

Scientific objectives of the project

The project aims to explore the potential of new aluminogermanate-based nanotubes for hydrogen production. The first objective will be to modify the optoelectronic properties of the nanotubes by isomorphic substitution ($\text{Al} \rightarrow \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) while maintaining the tubular structure. The second objective will be to identify the photocatalytic mechanisms involved.

State of the art

Heterogeneous photocatalysis is widely recognized as one of the most economically viable and environmentally safe technologies for tackling environmental pollution and the global energy crisis. One of the challenges is to find the most appropriate photocatalytic materials for the intended applications, such as hydrogen production or pollutant degradation. Tubular clays are attracting renewed interest for photocatalysis applications because of their low production costs, their unique physical and chemical properties and the possibility of functionalizing or doping their structure to improve the separation of charge carriers in their structure [1]. In particular, imogolite nanotubes, with the structural formula $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Si},\text{Ge})\text{OH}$, represent ideal nanocontainers with the possibility of adjusting their morphology (single-walled or double-walled structures), chirality and surface properties by simply changing the nature of the precursors used in their synthesis [2]. DFT simulations [3] have revealed that these nanotubes exhibit permanent polarization of their walls, leading to a spatial separation of the valence and conduction bands within the nanotube wall, facilitating the separation of electron-hole pairs and enhancing photocatalytic activity. Despite these properties, the large band gap (> 4.5 eV) and the energy positioning of the conduction and valence bands make it difficult to perform spontaneous proton reduction with these nanotubes without using a large irradiation source [4] or by modifying the structure of the nanotubes themselves. Very recently, we demonstrated that it was possible to incorporate Ti atoms into the structure of double-walled imogolite nanotubes (DWINT) by isomorphic substitution during synthesis. The nanotubes obtained show high hydrogen production, with values of up to 1.5 mmol/g after 5h of exposure, i.e. 65 times more than commercial titanium dioxide [5]. As the incorporation of Ti remains limited, other transition elements are being considered to improve the optoelectronic properties of these nanotubes and thus their photo- and electrocatalytic performance.

Scientific description of the project, methods and expected results

The project will consist of two complementary strands. The first will be to modify the optoelectronic properties of nanotubes while maintaining the tubular structure. The isomorphic substitution of Al (the outer wall of the nanotubes) by various transition metals (Fe, Co, Cu) is favoured on the basis of preliminary data. Nanotubes doped with Fe are already available and will enable photocatalytic measurements to be carried out in parallel with synthesis with other transition metals. The synthesis of the nanotubes and their characterisation by electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray fluorescence and UV-Vis will be carried out by the candidate at the Solids Physics Laboratory. These experiments will be used to define the optimum conditions for obtaining modified nanotubes as a function of the level of doping. Structural stability will also be assessed after recycling during photocatalytic tests. The second part of the project will involve exploring photocatalytic properties and the associated mechanisms. This part will be carried out at the Institut Chimie Physique. H_2 production will be carried out in specific reactors coupled with mass spectrometry measurements. Charge carrier dynamics will be assessed using TRMC (time-resolved microwave conductivity) experiments and electrochemical measurements. These data will be used to validate the role of the polarisation of the nanotube walls and, if necessary, to define the level of doping for optimal photo-catalysis. In general, this project aims to explore the photocatalysis potential of nanoporous systems by using their surface polarisation properties for applications in the energy and pollution control fields.

Working program

The work will be split between the two laboratories involved in this project:
Months 1-3: (LPS) synthesis of Co and Cu doped nanotubes + structural characterisation
(ICP) production of H₂ on Fe-doped nanotubes already available
Months 3-5: (ICP) photocatalytic properties, charge carrier dynamics
(LPS) structural stability after photocatalysis
Month 6: Finalisation of ICP and LPS measurements, drafting of report

References

- [1] Y. Naciri, M.N. Ghazzal, E. Paineau, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 326, 103139 (2024)
- [2] E. Paineau, G. Teobaldi, P. Jimenéz-Calvo, *Global Challenges*, 8, 2300255 (2024)
- [3] J.D. Elliott, E. Poli, I. Scivetti, L.E. Ratcliff, L. Andrinopoulos, J. Dziedzic, N.D.M. Hine, A.A. Mostofi, C.K. Skylaris, P.D. Haynes, G. Teobaldi, *Advanced Science*, 4, 1600153 (2017)
- [4] M.C. Pignié, V. Shcherbakov, T. Charpentier, M. Moskura, C. Carteret, S. Denisov, M. Mostafavi, A. Thill, S. Le Caër, *Nanoscale*, 13, 3092 (2023)
- [5] P. Jimenéz-Calvo, Y. Naciri, A. Sobolewska, M. Isaacs, Y. Zhang, A. Leforestier, J. Degrouard, S. Rouzière, C. Goldmann, D. Vantelon, S. Hettler, N. J. Zaluzec, R. Arenal, P. Launois, M. N. Ghazzal, E. Paineau, *Small Methods*, 8, 2301369 (2024)

IDENTIFICATION OF THE TEAMS INVOLVED IN THE PROJECT

	Name/Surname	E-mail address	Laboratory/team
Porteur	Erwan Paineau	erwan-nicolas.paineau@universite-paris-saclay.fr	Laboratoire de Physique des Solides / MATRIX
Partenaire	Mohamed Nawfal Ghazzal	mohamed-nawfal.ghazzal@universite-paris-saclay.fr	Institut de Chimie Physique / TEMiC