



Avis de Soutenance

Monsieur Zexin YU

Présentera ses travaux en soutenance

Soutenance prévue le **mercredi 12 décembre 2018** à 10h00
Lieu : UTBM Site de Sevenans, Rue de Leupe, 90400 SEVENANS
salle P228

Titre des travaux : Confection et caractérisation de revêtements d'oxydes métalliques semi-conducteurs par projection thermique, à partir de solutions des éléments précurseurs (techniques "SPTS").

Ecole doctorale : SPIM - Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Section CNU : 33

Unité de recherche : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Directeur de thèse : Hanlin LIAO

Codirecteur de thèse : Michel MOLIERE HDR NON HDR

Soutenance : Publique A huis clos

Membres du jury :

<u>Nom</u>	<u>Qualité</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Rôle</u>
M. Frederic SANCHETTE	Professeur des Universités	Université de Technologie de Troyes	Examineur
M. Raphaël SCHNEIDER	Professeur des Universités	Université de Lorraine	Examineur
M. Hanlin LIAO	Professeur des Universités	Université de technologie de Belfort-Montbéliard	Directeur de these
M. Michel MOLIERE	Ingénieur de Recherche	Université de technologie de Belfort-Montbéliard	CoDirecteur de these
M. Christopher C. BERNDT	Professeur des Universités	Swinburne University of Technology	Rapporteur
M. Nouari CHAOUI	Professeur des Universités	Université de Lorraine	Rapporteur

Résumé de la thèse (en français) :

Les procédés de photodégradation, de conversion photocatalytique du CO₂ et la technologie des supercondensateurs représentent des options intéressantes pour palier aux problèmes environnementaux et pour apporter des réponses à la crise énergétique. Dans ces trois domaines, les matériaux à base d'oxydes métalliques sont très prometteurs. Cependant, les voies classiques (c'est-à-dire par voies hydrothermales ou de sol-gels) présentent un certain nombre d'inconvénients tels que leur longues durées de préparation et leurs rendements limités. En outre, la mise en œuvre de nanopoudres suppose une opération de post-filtration dans les procédés de photodégradation et l'utilisation supplémentaire d'un liant dans la confection d'électrodes de supercondensateurs, ce qui non seulement réduit les performances respectives de ces deux procédés mais entrave également leur développement au niveau industriel. Dans cette thèse, les technologies SPPS (Solution Precursor Plasma Spray) et SPFS (Solution Precursor Flame Spray) ont été introduites pour préparer des films d'oxydes métalliques à base de ZnO, en bénéficiant des avantages de rapidité et simplicité de ces techniques de formation de dépôts. Les films ainsi obtenus ont ensuite été testés dans des expériences de photodégradation, de conversion photocatalytique du CO₂ et sous forme de supercondensateurs. Tout d'abord, à notre connaissance, c'est la première fois que l'on synthétise directement des nanostructures de ZnO (par exemple des nanotubes ou des nanofils) par des procédés SPPS. Ces films nanostructurés et hiérarchisés présentent non seulement une croissance préférentielle le long du plan cristallin (002), mais contiennent aussi des lacunes d'oxygène dans leurs réseaux. La mise en œuvre de simulations DFT a permis de proposer un mécanisme possible de croissance des nanostructures de ZnO lors de leur synthèse par la voie SPPS. Deuxièmement, divers films "composites", constitués de ZnO et d'un second oxyde "MO" ont également été préparés par SPPS afin de réduire les bandes d'énergie interdites. Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié l'effet du rapport molaire MO/ZnO sur la structure des films MO/ZnO obtenus (M = Mn et Cu); nous avons aussi préparé, par cette nouvelle méthode, des films fins CuO/ZnO et CeO₂/ZnO ainsi que des films de ZnO "décorés". Troisièmement, des films mettant en œuvre des structures du type spinelle (tels que les oxydes mixtes ZnFe₂O₄, NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄ et Co₃O₄) ont également été synthétisés et déposés à l'aide des techniques SPPS et SPFS, ceci en raison de leur grand intérêt pour les applications susmentionnées. Il a été constaté que les structures obtenues sont très sensibles aux rapports MO/ZnO et que les morphologies de surface dépendent davantage des paramètres d'injection des solutions. En outre, la puissance de la torche joue un rôle plus critique dans la synthèse in situ de la phase spinelle binaire que la température de préchauffage du substrat. Enfin, la voie de préparation par SPPS favorise la formation de dépôts de textures floconneuses, notamment dans le cas des films de NiCo₂O₄ et Co₃O₄, tandis que des particules de formes sphériques ont été plutôt observées dans les échantillons préparés par la voie SPFS. Enfin, nous avons sélectionné plusieurs de ces films, bruts de synthèse, et avons testé leurs performances respectives dans les trois applications étudiées. D'une part, le colorant "Orange II" a pu être dégradé à 100% en 2h sous irradiation UV et à 85% en moins de 6h sous irradiation en lumière visible. D'autre part, les échantillons de Co₃O₄ déposés par SPPS présentent une capacité spécifique de stockage électrique allant jusqu'à 1190 Fg⁻¹ et une rétention de 136% de cette propriété après 2500 cycles, avec un balayage potentiométrique de 20 mV/s réalisé dans un électrolyte KOH 2M. Enfin le CO₂ a pu être converti en CO par irradiation à la lumière visible en utilisant un dépôt de ZnCo₂O₄, ceci avec un "turn over" maximal de 61,4 et une sélectivité maximale de 90,5%. En résumé, ce travail a permis d'une part d'améliorer les performances des trois procédés étudiés, grâce à l'introduction de nouvelles méthodes de préparation. Il suggère d'autre part le caractère très prometteur de la technique de "Solution Precursor Thermal Spray" dans le cadre d'autres applications fonctionnelles liées à des domaines variés.

Abstract (in English)

The fields of research dealing with photodegradation, photocatalytic conversion of CO₂ and supercapacitors are important to address environmental problems and respond to the energy crisis. Metal oxides are promising materials in these three domains. However, the conventional routes (i.e. hydrothermal, sol-gel) suffer from major deficiencies, namely their multi-step natures, their long preparation duration and small-scaled yields. Moreover, the usage of nanopowders implies a post-filtration operation at the end of the photodegradation processes and requires an additional binder in supercapacitor electrodes. In this thesis, "Solution Precursor Plasma Spray" (SPPS) and "Solution Precursor Flame Spray" (SPFS) technologies have been introduced to develop metal oxide films in view of the three aforementioned applications, benefiting from the facility and rapidity advantages of this one-step process. Firstly, to our best knowledge, it is the first time that films composed by ZnO nanostructures (e.g. nanorods, nanowires) are directly synthesized via a SPPS process. These hierarchical ZnO nanostructured films not only exhibit preferential orientation growth along the (002) crystal plane, but also feature in-situ oxygen vacancies. As a result, a possible growth mechanism of ZnO nanostructures via SPPS route was proposed. Secondly, various metal oxides composite films containing ZnO and a second metal oxide were also prepared by SPPS in an effort to narrow the energy bandgaps. In this work, not only the effect of the molar CuO/ZnO and MnO/ZnO ratio was investigated, but also laminated CuO/ZnO and CeO₂/ZnO films and CuO, Co₃O₄ and Fe₂O₃ decorated ZnO nanorods films were pioneeringly deposited via this novel route. Thirdly, films involving spinel-type materials (including ZnFe₂O₄, NiCo₂O₄, ZnCo₂O₄ and Co₃O₄) were also synthesized and deposited by the SPPS and SPFS

technologies, owing to their high-interest in the aforementioned applications. We found that the phase compositions are more sensitive to the Fe/Zn and Ni/Co ratios and that the surface morphologies are more dependent on the patterns of the solution injection. In addition, the power of the torch plays a more critical role on the in-situ synthesis of binary spinel phase. Besides, the SPPS route promotes the formation of flake-like particles both in the NiCo₂O₄ and Co₃O₄ films, while sphere-like particles were observed in the SPFS-prepared samples. Finally, some as-prepared films were selected to evaluate their performances within the three applications. On the one hand, Orange II was successfully (100%) degraded within 2h under UV irradiation and about 85% was removed within 6h under visible light irradiation. On the other hand, Co₃O₄ samples exhibited specific capacitances up to 1190 F g⁻¹ with a retention capacity of 136% after 2500 cycles at a 20 mV/s scanning rate in 2 M KOH electrolyte. Finally, when using ZnCo₂O₄ as photocatalyst, CO₂ was converted into CO by visible light irradiation with a maximum turnover number as high as 61.38 and a selectivity as high as 90.5 %. Overall, this work not only improves the performances of the three studied processes thanks to the use of novel, fast preparation methods, but also suggests that "Solution Precursor Thermal Spray" should be a highly promising technology for further, alternative functional applications that involve finely structured metal oxides film.