

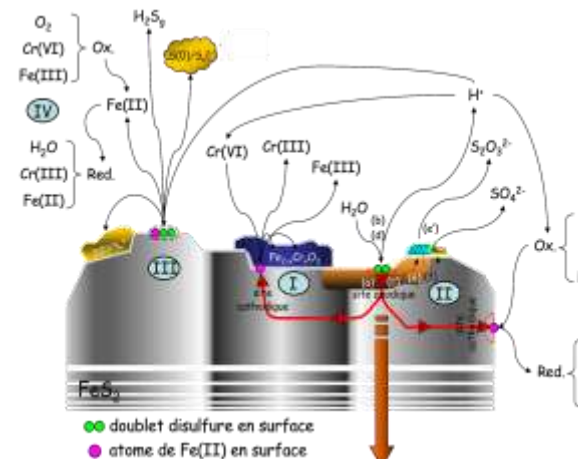
Présentation des 5 thématiques de recherche de Frédéric DEMOISSON

➔ **Thématique 1, thèse (octobre 2002 à janvier 2006): Réactivité aux échelles micronique et submicronique de particules minérales**

Dans ce travail de thèse, l'étude de la réactivité aux échelles micronique et submicronique de particules minérales en contact d'un polluant était au cœur de ce travail. La sélection des phases minérales a été guidée par la volonté d'aborder des processus d'oxydo-réduction, d'acido-basicité et de sorption de surface détectés à partir de l'analyse *in situ* de la solution par spectroscopie UV-visible et de la caractérisation *ex situ* de la phase solide par spectroscopie Raman confocal, XPS, EXAFS et XANES. Un système de référence a été choisi : des échantillons représentatifs de la famille des sulfures de fer, la pyrite (FeS_2), en contact d'un polluant métallique à pouvoir oxydant, le chrome (VI) en solution aqueuse. Ce système avait comme vocation d'appréhender le mécanisme d'oxydation de la pyrite à l'aide de la sonde chrome (VI), élément chimique utilisé dans de nombreux domaines industriels. La finalité fut d'établir des mécanismes réactionnels en phases liquide et solide mais également à l'interface liquide/solide de la pyrite en tenant compte de la chimie du Soufre, du rôle du pH, de la concentration initiale en chrome (VI) et de la teneur en pyrite. La compétition entre l'oxygène dissous et le chrome (VI) a également été étudiée. Ces travaux sont résumés dans 5 publications (P1 à P5).

➤ **P4 « Pyrite oxidation in acidic medium: overall reaction pathway » (Surf. & Inter. Anal. 2008, 40(3), 343, IF= 1,272)**

Cette étude propose des processus d'oxydation de la pyrite (FeS_2) à partir du suivi des concentrations en solution des espèces métalliques et sulfurées (dosage par spectroscopie UV-visible) couplé à la caractérisation des échantillons de pyrite (spectroscopie Raman, XPS) indiquant des modifications chimiques et structurales. Un modèle de processus d'oxydation/dissolution de la pyrite en présence de différents oxydants (chrome (VI), oxygène dissous, fer (III)) a ainsi été proposé : Oxydation de FeS_2 par Cr(VI) : formation d'une phase de type $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, Oxydation de FeS_2 par O_2 (dissous), Cr(VI) ou Fe(III), Solubilisation de FeS_2 , Oxydation en solution du Fe(II) par O_2 (dissous), Cr(VI) ou Fe(III). Ce modèle tient compte de la formation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , S(0) et S_n^{2-} et dégazage de H_2S .



Modèle de processus d'oxydation/dissolution de la pyrite en présence de différents oxydants

➔ **Thématique 2, postdoc1 (janvier-septembre 2006): Réactivité de surface de couches protectrices sur acier (sujet confidentiel)**

Ce premier stage postdoctoral s'est déroulé dans le cadre d'un projet industriel au sein d'Arcelor Mittal (site de Maizière-Les-Metz) en partenariat avec le LCPME. L'objectif était d'étudier des phénomènes de corrosion sur un acier inhibé par des couches protectrices dans des conditions extrêmes (température élevée en milieu salin) à l'échelle du laboratoire. Pour mener à bien cette étude, le développement d'un réacteur a permis de simuler les conditions extrêmes afin de caractériser *in situ* l'évolution de l'état de surface de tôles d'acier par spectroscopie Raman confocal afin de proposer des mécanismes de corrosion et de passivation. **La confidentialité de ces travaux n'a pas permis de communiquer sous forme de publication et de communication.**

→ **Thématique 3 , postoc2 (octobre 2006-septembre 2008): Dépôt par plasma atmosphérique de nanoparticules (NPs) métalliques sur un support carboné**

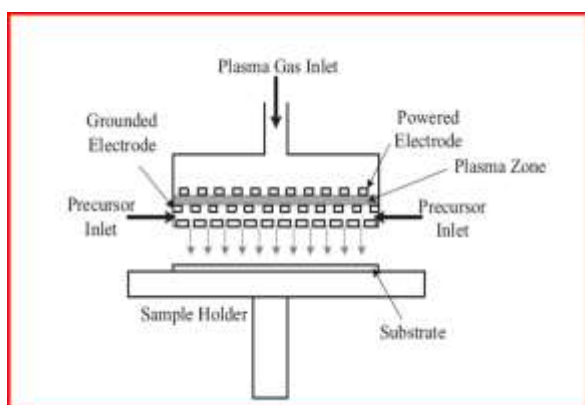
Ce second stage postdoctoral s'intégrait dans un programme européen de recherche. Cette période fut très enrichissante au sein du laboratoire de CHimie ANalytique et chimie des Interfaces (CHANI) de l'Université Libre de Bruxelles. Le succès du projet Européen NANO2HYBRIDS (N2H) (FP6-033311/oct.2006) fut de développer un détecteur de gaz (polluants BTEX) portatif constitué de nanosenseurs élaborés à partir de nanotubes de carbone (MWCNTs) fonctionnalisés par des NPs métalliques (Au,Pt,Rh, ...). Ce projet a été structuré autour de huit partenaires pendant trois ans, à savoir : FUNDP-LISE (Namur, Belgique); ULB-CHANI (Bruxelles, Belgique) ; CRPGL-SAM (Belvaux, Luxembourg); UCL-PCPM (Louvain, Belgique); CNRS-IMN (Nantes, France); URV (Taragona, Espagne); SENSOTRAN (Barcelone, Espagne) et Vega Science Trust (Brighton, Royaume Uni). Ce projet a été mené en conciliant la préparation des nanosenseurs par traitement plasma (sous vide et atmosphérique), les caractérisations morphologiques et surfaciques (MET, XPS, ...), les simulations numériques (méthodes ab initio) pour comprendre le type interaction entre le nanotube et le métal, la fabrication, les tests et l'optimisation des détecteurs de gaz. Dans ce projet, les tâches furent :

- **de préparer les nanosenseurs par traitement plasma atmosphérique** réalisés par pulvérisation d'une suspension colloïdale de NPs métalliques (Au, Pt, Rh, ...) sur les MWCNTs. Le développement, l'optimisation et la validation d'un processus de dépôt innovant en agissant sur la nature du gaz plasmagène, le cycle de traitement (identification des étapes et durée du traitement), la puissance du générateur, etc. furent nécessaire. Le succès de ce traitement, finalisé par deux dépôts de brevet, fut de préparer ces matériaux nano2hybrides en une seule étape incluant le nettoyage, l'activation et la fonctionnalisation homogène en surface des nanotubes de carbone sans les contraintes d'un traitement sous vide.
- **de gérer la caractérisation de l'ensemble des nanosenseurs** (responsabilité scientifique du Work Package « Analyse et caractérisation des échantillons »)
- **de gérer l'ensemble des rapports d'activité et le budget dans mon laboratoire** (ULB-CHANI).

Ces travaux sont résumés dans **5 publications (P6 à P10)**, **2 proceedings (Pr2 et Pr3)** et ont donné lieu à **deux dépôts de brevet (B1 et B3)**.

- **B1 « Deposition of nanoparticles on a support by spraying of colloidal solution in atmospheric plasma »** (WO 2009021988A1, 2009)

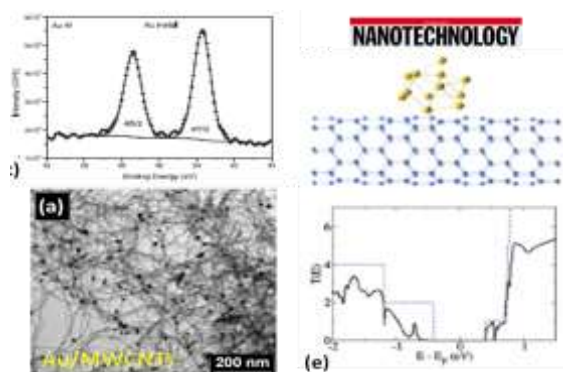
Le développement de ce procédé de dépôt a été réalisé début 2007 au sein du laboratoire CHANI de l'ULB. Son originalité a été d'injecter une suspension colloïdale de NPs métalliques pendant le traitement plasma. Un système de pulvérisation discontinue à distance a été développé. Le dispositif se devait d'être également modulable pour répondre à d'autres applications développées au sein du laboratoire telles que le dépôt de substances à base de précurseurs volatils (organométallique). Ce point a nécessité des travaux supplémentaires comme le développement de systèmes d'injection spécifiques aux précurseurs. En plus des éléments préalablement cités (torche plasma, système de pulvérisation, ...), se trouve un module qui permet de chauffer l'échantillon pendant le traitement afin d'accélérer les cinétiques de dépôt et d'éviter une condensation des précurseurs volatils. De plus, ce porte échantillon est rotatif afin d'obtenir des dépôts homogènes.



Procédé de dépôt de NPs métalliques sur support carbone par traitement plasma atmosphérique

➤ **P7 « Carbon nanotubes randomly decorated with gold clusters: from nano2hybrid atomic structures to gas sensing prototypes »** (*Nanotechnology*, 2009, 20, 37, IF= 3,842)

Cette publication présente des nanotubes de carbone décorés par des NPs d'or préparés par le procédé préalablement évoqué. Leur caractérisation de surface par spectroscopie XPS indique la présence d'or en faible quantité (< 5% (atomique)). Ce résultat est en accord avec l'image MET. L'ajout d'O₂ dans le plasma a permis d'augmenter la quantité de NPs greffées par activation de sites d'absorption supplémentaires. En parallèle, une étude fondamentale par simulations numériques (calculs DFT/LDA) a donné des informations sur le mode d'interaction entre la surface des nanotubes et les NPs d'Or. Ces travaux de simulation ont été réalisés par l'UCL (PCPM - Louvain, Belgique) et l'IMN (Nantes, France), partenaires du projet européen N₂H. La corrélation entre les résultats expérimentaux et les simulations a montré que les défauts de surface (absence d'atome de C) sur MWCNTs sont à l'origine des greffages.



MWCNTs décorés par des NPs d'Or (10 nm) obtenus par traitement plasma atmosphérique Ar, modélisation interaction nanotube-cluster Au par calculs DFT/LDA

➔ **Thématique 4, en cours (depuis octobre 2008): Synthèse hydrothermale de NPs d'oxydes métalliques en milieu sous et supercritique**

Depuis 2001, un procédé développé au sein de ce laboratoire ICB permet la synthèse hydrothermale en continu d'oxydes métalliques en conditions supercritiques (SCW). Depuis sa création, il a constamment été amélioré (évolutions du réacteur, du système de filtration, ...) afin de synthétiser des NPs avec une productivité de 15g/h de suspension. En **octobre 2008**, j'ai été recruté au sein de l'équipe Matériaux Nanostructurés: Phénomènes à l'Interface (MaNaPI) afin d'approfondir cette thématique initiée par le docteur D. Aymes, tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Mes activités scientifiques de cette **thématique 4 en cours**, dont je suis responsable administratif et scientifique, s'articulent autour de 3 axes :

➤ **Etude fondamentale associée aux fluides supercritiques.** Afin de comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance des NPs d'oxydes métalliques au-delà du point critique de l'eau, l'oxyde de zinc ZnO a été choisi comme matériau modèle (**thèse de R. Piolet/2010-2013**) en combinant une approche expérimentale et l'utilisation de la simulation par mécanique des fluides numérique (CFD). Cette approche nous a permis de modéliser la formation des NPs de ZnO dans le réacteur en continu et en conditions supercritiques. Trois mécanismes de formation et de croissance de NPs de ZnO en fonction de la pression et de la température, du pH (ou du ratio [Zn(II)]/[KOH]) et de la concentration initiale en Zn(II) ont été proposés.

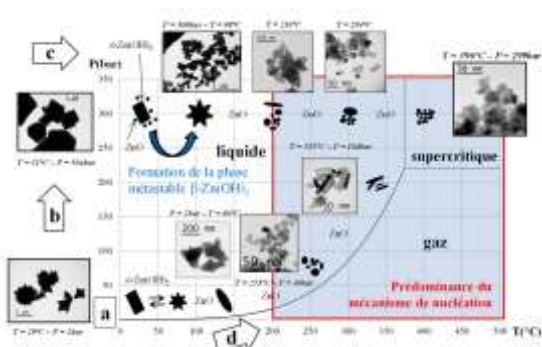
➤ **Préparation de NPs d'oxydes métalliques.** L'optimisation des paramètres de synthèse (température, pression, temps de résidence, ...) a permis d'élaborer des poudres à partir de sels de précurseurs métalliques (type nitrate) tels que ZnO, CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, Y₂O₃ et d'organométalliques tels que MoO₂ et TiO₂. Des nanooxydes mixtes (Cr_{0,8}Zr_{0,2}O₂, Li₂MnSiO₄, BaCe_{0,8}Zr_{0,2}O₃) ainsi que des particules d'oxydes de fer superparamagnétiques (SPIONs) fonctionnalisées ont également vues le jour. Ces nanomatériaux ont tous trouvé une utilité dans des domaines tels que la métallurgie, la catalyse (projets industriels avec IFPEN, CEA, Welience, ..), la santé (**thèse de G. Thomas/2012-2015**), l'énergie (pile à combustible, **thèse de M. François/2018-2021**) et également dans des études à caractère fondamental (notamment spectroscopie Raman basse fréquence).

➤ **Amélioration du dispositif de synthèse en continu.** Suite à l'évolution de la thématique « santé » dans l'équipe MaNaPI, des développements autour du dispositif ont été nécessaires afin de préparer en continu des nanohybrides de 3^{ème} génération (**thèse de G. Thomas/2012-2015**) à base de magnétite (SPIONs) pour des applications dans l'imagerie médicale (IRM). Cette évolution de thématique a contraint à ajouter un réacteur lié aux exigences des normes

pharmaceutiques et à développer une nouvelle voie de greffage afin de produire, en continu et en une seule étape, des suspensions stables de NPs de Fe₃O₄ rendues biocompatibles par fonctionnalisation de molécules organiques.

Ces travaux sont résumés dans **18 publications (P11 à P28)** et ont donné lieu à **1 dépôt de brevet (B2)**.

- **P20 « Hydrothermal synthesis of ZnO crystals from Zn(OH)₂ metastable phases at room to supercritical conditions »** (*Crys. Growth & Design*, 2014, 14(11), 5388, IF 4.558)

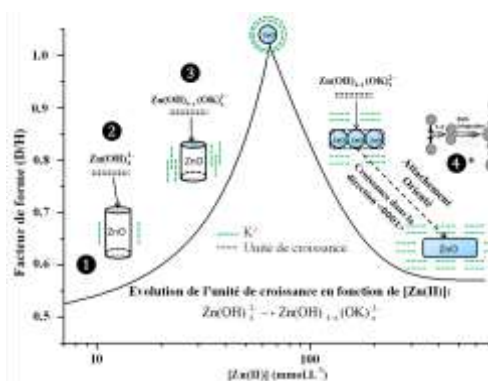


Mécanisme de formation hydrothermale de particules de ZnO en milieu basique de l'ambiante à au-delà du point critique de l'eau.

Cette étude a permis d'étudier les mécanismes de formation hydrothermale de particules de ZnO en milieu basique de l'ambiante à au-delà du point critique de l'eau. Un résumé schématique a été proposé. Il inclut des mécanismes en prenant compte des phases intermédiaires à la synthèse de ZnO (β -Zn(OH)₂, ϵ -Zn(OH)₂), de la taille (micronique et nanométrique) et de la morphologie (étoile, ellipse, bâtonnet et sphère) des particules. Cet article met l'accent sur la compétition entre les phénomènes de nucléation et de croissance de ZnO fonction de la température et de la pression. Au-delà de 200°C, la prédominance des phénomènes de nucléation provoque une réduction de la taille des particules.

- **P22 « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures in supercritical domain: Effect of the metal salt concentration (Zn(NO₃)₂) in alkali medium (KOH) »** (*Journal of Sup. Fluids*, 2015, 97, 268, IF 2.571)

Cette publication s'intéresse à la formation de particules de ZnO en conditions supercritiques et plus particulièrement à l'effet de la concentration en précurseur métallique. Quatre mécanismes régissant la nucléation et la croissance des particules de ZnO ont été mis en évidence. Ils tiennent compte de l'écrantage des particules chargées négativement (groupement hydroxyles en surface) par les cations en solution, de la diffusion des espèces Zn(OH)₄²⁻ et leur intégration dans un cluster par déshydratation, expliquant la croissance des particules. Ce cluster précipite sous forme de cristaux de ZnO une fois qu'il a atteint sa taille critique. Par exemple, le troisième mécanisme correspond aux interactions de ces cristaux avec le milieu et à l'adsorption des ions K⁺ provenant de la base en surface du cluster. Enfin, le dernier mécanisme consiste en l'agrégation de cristaux de ZnO peu après leur précipitation (taille <10nm).



Mécanisme hydrothermal de formation de particules de ZnO en conditions supercritiques (P=300bar, T=400°C). Effet de la concentration en précurseur métallique ([Zn(NO₃)₂]= 0,06M et [KOH]/[Zn(NO₃)₂]=4)

➔ **Thématique 5, récente (depuis octobre 2014): Elaboration de poudres métalliques à microstructure contrôlée par plasma thermique et par atomisation**

Depuis **octobre 2014**, une nouvelle thématique au sein de l'équipe a vu le jour: Elaboration de poudres métalliques à microstructure contrôlée et compréhension des mécanismes de germination/croissance par plasma thermique (collaboration avec TEKNA, *thèse de S. Lorand/2014-2017*) et par atomisation (collaboration avec FRAMATOME, *thèse de B. Ravry/2018-2021*). Le

mécanisme de germination/croissance de particules de Molybdène proposé dans la thèse de S. Lorand a aidé TEKNA dans la production de poudres à façon. Les travaux de thèse en cours de B. Ravry s'intéressent au développement et à l'instrumentation d'un pilote d'atomiseur de poudres métalliques ultra-pures en vue de comprendre et modéliser les processus physiques impliqués