

Titre de la thèse :

Membranes électro-réactives en sous-oxydes de titane : conception par voie sol-gel et application en oxydation avancée pour le traitement de l'eau

Titanium suboxides reactive electrochemical membranes: sol-gel design and application in advanced oxidation for water treatment

Financement de thèse : Contrat doctoral établissement

Date de début : Octobre 2026

Mots-clés de la thèse : membranes électro-réactives, sol-gel, phases Magnéli, oxydes de titane, procédés électrochimiques d'oxydation avancée, traitement de l'eau

Encadrement de la thèse

- **Direction de thèse :** Dr. Sophie TINGRY – sophie.tingry@umontpellier.fr - Quotité de temps : 50 %

- **Co-encadrant :** Dr. Jason RICHARD - jason.richard@umontpellier.fr - Quotité de temps : 50 %

CNU de thèse : 33 - Chimie des matériaux

Institut d'accueil : Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM), UMR5635 (UM, ENSCM, CNRS)

Equipes d'accueil : Départements « Design de Matériaux Membranaires et systèmes Multifonctionnels » (DM3) et « Interface, Physico-Chimie et Polymères » (IP2)

Résumé du projet de thèse en français

CONTEXTE

Ce sujet de thèse s'appuie sur l'expérience de l'IEM sur la mise en forme de membranes électro-réactives à base de sous-oxydes de titane et leur application dans des procédés électrochimiques de traitement de l'eau.^{1,2} Des études précédentes ont notamment mis en évidence l'importance de la microstructuration des matériaux sur les propriétés et performances des membranes étudiées.³ Cependant, les méthodes de synthèse actuelles par réduction à haute température (>1000°C) limitent le contrôle de la texturation des membranes à cette échelle et à l'échelle nanométrique.⁴

OBJECTIFS

L'enjeu principal de cette thèse sera de développer une nouvelle voie d'élaboration de matériaux TiO_x ($1,67 \leq x \leq 1,83$) nanostructurés à basse température. Leur mise en forme de films poreux puis de membranes permettra d'étudier leurs propriétés électrochimiques et leurs performances dans la dégradation de micropolluants.

METHODOLOGIE PROPOSEE

Le travail de thèse comprendra trois volets : (i) synthèse, (ii) étude structure-propriétés, (iii) mise en forme de membrane et application.

(i) La synthèse par voie sol-gel visera à obtenir des sous-oxydes de titane de stœchiométrie définie en contrôlant les processus d'oxydation et de réduction lors de la synthèse et/ou des post-traitements. Notamment, le couplage de différents procédés de réduction visera à abaisser la température requise. La morphologie des matériaux obtenus sera ajustée via l'étude des processus d'hydrolyse-condensation, avec l'intention de former des particules de taille et de porosité contrôlée. Finalement des films minces seront déposés sur un support conducteur pour former des électrodes texturées.

(ii) Ces électrodes serviront de matériaux modèles mimant la couche active des membranes électro-réactives. Leurs propriétés et leur réactivité électrochimiques seront étudiées *ex-situ* en *in-situ* en couplant analyses électrochimiques (CV, EIS) et spectroscopiques (Raman, RPE).

(iii) La mise en forme de membranes présentera des défis pouvant nécessiter des techniques avancées telles que le frittage flash, le frittage à froid ou les traitements thermiques rapides. L'enjeu sera de former une membrane asymétrique entièrement conductrice présentant une couche active avec des nanopores électro-

réactifs. Finalement, ces membranes seront évaluées dans la dégradation et la minéralisation de micropolluants bioréfractaires (composés pharmaceutiques, glyphosate, PFAS) par un procédé électrochimique d'oxydation avancée. Le travail inclura un travail en chimie analytique pour identifier les mécanismes et sous-produits de dégradation.

Profil recherché

Le/la candidat.e doit avoir *a minima* une formation équivalente bac + 5 en chimie ou physico-chimie, avec une spécialisation en chimie des matériaux. Des connaissances ou une première expérience de recherche en chimie sol-gel et en électrochimie seront les bienvenues. Les langues de travail seront l'anglais et le français.

Résumé du projet de thèse en anglais

CONTEXT

This thesis topic builds on the IEM's expertise in processing electro-reactive membranes based on titanium sub-oxides and their application in electrochemical water treatment processes.^{1,2} Previous projects in IEM have highlighted the importance of membrane structuring at the (sub)micrometric scale for the properties and performance of the studied membranes.³ However, current synthesis methods based on high-temperature reduction (>1000 °C) limit the control of membrane texturing at these scales.⁴

OBJECTIVES

The main challenge of this thesis will be to develop a new low-temperature route for producing nanostructured TiO_x materials ($1.67 \leq x \leq 1.83$). Their processing into porous films and then membranes will allow the investigation of their electrochemical properties and performance in the degradation of bio-refractory aqueous micropollutants.

PROPOSED METHODOLOGY

The thesis work will include three components: (i) synthesis, (ii) structure–property study, and (iii) membrane design and application.

(i) The sol–gel synthesis will aim to obtain titanium sub-oxides with controlled stoichiometry by managing oxidation and reduction processes during synthesis and/or post-treatments. In particular, combining different reduction methods will seek to lower the required temperature. The morphology of the resulting materials will be adjusted through the study of hydrolysis–condensation processes, with the goal of forming particles with controlled size and porosity. Finally, thin films will be deposited on a conductive support to form textured electrodes.

(ii) These electrodes will serve as model materials mimicking the active layer of electro-reactive membranes. Their electrochemical properties and reactivity will be studied *ex situ* and *in situ* by combining electrochemical analyses (CV, EIS) and spectroscopic techniques (Raman, EPR).

(iii) Membrane design will present shaping challenges, potentially requiring advanced techniques such as flash sintering, cold sintering or rapid thermal processing. The goal will be to produce a fully conductive asymmetric membrane featuring an active layer with electro-reactive nanopores. Finally, these membranes will be assessed for their efficiency in the degradation and mineralization of bio-refractory micropollutants, including pharmaceutical compounds, glyphosate and PFAS, by using an electrochemical advanced oxidation process. The work will include analytical chemistry to identify the degradation mechanisms and the by-products.

References

- ¹ Gomri, C. et al. Electrochemical advanced oxidation of PFOA by Ti₄O₇ reactive electrochemical membrane anode. *J. Environ. Chem. Eng.* **12**, 113495 (2024).
- ² Ganzenko, O. et al. Reactive electrochemical membrane for the elimination of carbamazepine in secondary effluent from wastewater treatment plant. *Chem. Eng. J.* **419**, 129467 (2021).
- ³ Kang, Y. et al. Unveiling the spatially confined oxidation processes in reactive electrochemical membranes. *Nat. Commun.* **14**, 6590 (2023).
- ⁴ Yang, W., Chen, T., Jia, H., Li, J. & Liu, B. Preparation and Electrochemical Applications of Magnéli Phase Titanium Suboxides: A Review. *Chem. – Eur. J.* **30**, (2024).