



Thèse financée ANR 2022-2025

In English below

Elaboration de nitrures et carbures de métaux de transition nanostructurés à partir de clusters métalliques. Application en catalyse hétérogène.

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226) - Université de Rennes 1

Compétences recherchées :

- Master 2 en chimie du solide, chimie des matériaux
 - compétences en chimie expérimentale et caractérisations
 - maîtrise du français et de l'anglais (écrit, oral), aptitude à présenter ses résultats
 - motivation pour la recherche
 - capacité à travailler en équipe, bonne organisation
-
- CV, lettre de motivation, résultats M1 + M2, entretien
 - Rémunération: 2135 € brut mensuel
-

Descriptif :

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR MENIHR (2021-2025) entre l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR-UMR 6226 CNRS-UR1), le Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques (LSFC-UMR 3080 CNRS-Saint-Gobain) de Cavillon et le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy-UMR 5588 CNRS-Université Grenoble Alpes).

Ce projet vise à développer des synthèses innovantes pour préparer des nitrures et carbures de métaux de transition (dopés ou non-dopés) nanostructurés à partir de précurseurs à clusters. De tels matériaux présentent de l'intérêt en catalyse hétérogène, en particulier pour l'activation de petites molécules telles que la réaction de déplacement eau-gaz (WGS) : $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

La réaction WGS est utilisée dans les piles à combustible non stationnaires pour transformer le monoxyde de carbone (CO) toxique pour la membrane cellulaire en CO_2 inerte pour la membrane. De plus, l'hydrogène (H_2), généré par WGS à partir de la vapeur d'eau, peut être réutilisé pour le fonctionnement de la pile à combustible. Actuellement, cette réaction est catalysée par des métaux nobles, tel le platine. Depuis quelques années, il existe un regain d'intérêt pour trouver des alternatives à ces métaux nobles très chers et rares répertoriés comme matières premières critiques. Plusieurs groupes ont étudié la synthèse de nouveaux catalyseurs bon marché, parmi lesquels les carbures/nitrures de métaux de transition, et en particulier ceux de molybdène, tels que Mo_2C et Mo_2N [1]. Cependant, à ce jour, leurs propriétés catalytiques n'atteignent pas celles du platine. Nos résultats préliminaires ont démontré la faisabilité de la réaction chimique entre un cluster et l'ammoniac pour former des nitrures et via un agent biosourcé des carbures ainsi que l'intérêt de ces composés nanostructurés pour la réaction WGS [2].

Le (la) candidat(e) travaillera à la synthèse de carbures et de nitrures sous forme de particules de tailles et de morphologies contrôlées grâce à l'utilisation de clusters métalliques comme précurseurs ainsi que sur leurs caractérisations fines, tout en collaborant avec les laboratoires partenaires. Une attention particulière sera portée aux caractérisations physico-chimiques des différents produits depuis le niveau précurseurs (clusters) jusqu'aux étapes nitrures/carbures avant et après essais catalytiques, afin d'étudier leur vieillissement. Un lien sera établi entre les performances catalytiques des différents carbures/nitrures de métaux de transition et leurs propriétés structurales à travers un travail de modélisation en collaboration avec le LIPhy. Ces matériaux (supportés ou non) seront testés en catalyse hétérogène au LSFC.

Ces travaux pourront faire l'objet de partenariats avec le Laboratoire LINK (Tsukuba, Japon) dans la mesure où la situation sanitaire le permettra.

Références:

[1] J.S.J. Hargreaves, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 2015-2031

[2] K. Guy, F. Tessier, H. Kaper, F. Grasset, N. Dumait, V. Demange, M. Nishio, Y. Matsushita, Y. Matsui, T. Takei, D. Lechevalier, C. Tardivat, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier, *Chem. Mater.* 2020, 32, 6026-6034

Contact: Dr. Franck Tessier (Franck.Tessier@cnrs.fr)



ANR-funded thesis 2022-2025 (CNRS)

Preparation of nanostructured transition metals nitrides and carbides from metallic clusters. Application to heterogeneous catalysis.

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226) - Université de Rennes 1

Profile :

- Master in solid state chemistry, materials chemistry
 - skills in experimental chemistry and characterizations
 - Proficiency in French and English to present results (oral, posters, meetings...)
 - strong motivation for research
 - capacity for teamwork, to be well-organized
-
- CV, cover letter, Master 's results, selection after interview
 - salary: 2135 € gross monthly
-

Description :

This thesis is part of the ANR MENIHR project (2021-2025) between the Institute of Chemical Sciences of Rennes (ISCR-UMR 6226 CNRS-UR1), the Laboratory of Synthesis and Functionalization of Ceramics (LSFC-UMR 3080 CNRS-Saint-Gobain) of Cavailon and the Interdisciplinary Laboratory of Physics (LIPhy-UMR 5588 CNRS-Université Grenoble Alpes).

This project aims to develop innovative syntheses to prepare nanostructured transition metal nitrides and carbides (doped or non-doped) from cluster precursors. Such materials are of interest in heterogeneous catalysis, in particular for the activation of small molecules such as the water-gas shift reaction (WGS): $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

The WGS reaction is used in non-stationary fuel cells to convert carbon monoxide (CO) toxic for the cell membrane into CO₂ inert for the membrane. In addition, hydrogen (H₂), generated by WGS from water vapor, can be reused for fuel cell operation. Currently, this reaction is catalyzed by noble metals, such as platinum. In recent years, there has been renewed interest in finding alternatives to these very expensive and rare noble metals listed as critical raw materials. Several groups have studied the synthesis of new inexpensive catalysts, including transition metal carbides / nitrides, and in particular those of molybdenum, such as Mo₂C and Mo₂N [1]. However, to date, their catalytic properties do not reach those of platinum. Our preliminary results demonstrated the feasibility of the chemical reaction between a cluster and ammonia to form nitrides and via a bio-based agent of carbides, as well as the interest of these nanostructured compounds for the WGS reaction [2].

The candidate will work on the synthesis of carbides and nitrides as particles of controlled sizes and morphologies through the use of metal clusters as precursors as well as on their fine characterizations, while collaborating with our partners. A particular attention will be paid to the physicochemical characterizations of the various products from the precursor level (clusters) to the nitride / carbide stages before and after catalytic tests, in order to study their aging. A link will be established between the catalytic performance of different transition metal carbides / nitrides and their structural properties through modeling in collaboration with LIPhy. These materials (supported or not) will be tested in heterogeneous catalysis at LSFC. This work may be the subject of partnerships with the LINK Laboratory (Tsukuba, Japan) depending on the global sanitary situation.

References:

- [1] J.S.J. Hargreaves, Coord. Chem. Rev., 2013, 257, 2015-2031
- [2] K. Guy, F. Tessier, H. Kaper, F. Grasset, N. Dumait, V. Demange, M. Nishio, Y. Matsushita, Y. Matsui, T. Takei, D. Lechevalier, C. Tardivat, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier, Chem. Mater. 2020, 32, 6026-6034

Contact: Dr. Franck Tessier (Franck.Tessier@cnrs.fr)