Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Proposition de sujet de thèse

<u>Intitulé français du sujet de thèse proposé</u>: Nouveaux matériaux porphyriniques fonctionnalisables pour des applications en électrocatalyse de petites molécules

<u>Intitulé en anglais</u>: New versatile porphyrin-based materials for applications in electrocatalysis of small molecules

Unité de recherche: ICMUB UMR CNRS 6302

Nom, prénom et courriel du directeur (et co-directeur) de thèse :

DEVILLERS Charles, charles.devillers@u-bourgogne.fr

Domaine scientifique principal de la thèse : Chimie Moléculaire

<u>Domaine scientifique secondaire de la thèse</u> : Électrochimie Moléculaire

Description du projet scientifique :

L'électrocatalyse dirigée vers la transformation de petites molécules (H⁺, H₂, H₂O, CO₂...) connait un vif regain d'intérêt ces dernières années notamment en raison des applications essentielles dans le domaine de l'énergie (batterie, piles à combustible, valorisation du CO₂, production de H₂...). Parmi les différents édifices moléculaires testés, les complexes porphyriniques ont démontré leur très grande efficacité dans certaines réactions électrocatalytiques clés telles que la réduction du CO₂, des protons, du dioxygène ou encore l'oxydation de l'eau.

Au laboratoire, nous avons récemment synthétisés de nouveaux matériaux conducteurs ou semiconducteurs par électropolymérisation de la porphine (porphyrine totalement non substituée) de magnésium(II). Nous avons montré qu'il était possible de remplacer l'atome de magnésium(II) par d'autres métaux, notamment le cobalt(II) directement dans le polymère. Ces matériaux particulièrement stables possèdent une densité de sites métalliques inégalée pour un matériau porphyrinique. D'autres métaux aux propriétés électrocatalytiques déjà avérées (Fe, Cu, Mn...) seront également insérés dans le matériau polyporphine. Les premières applications électrocatalytiques de ces nouveaux matériaux seront testés et les métaux les plus prometteurs seront sélectionnés pour la suite du travail. Ces polymères pourront ensuite être fonctionnalisés afin d'améliorer les performances électrocatalytiques.

La thèse comportera un travail de synthèse organique (synthèse de porphines, techniques de caractérisations en solution : RMN ¹H, ¹³C et 2D, absorption UV-Vis., SM, IR, diffraction des rayons X, analyses élémentaires, électrochimie), d'électrosynthèse de matériaux à base de porphines puis leur caractérisation à l'état solide (électrochimie, UV-Vis, FTIR, Raman, AFM, MEB, XPS). Les expériences d'électrocatalyse seront ensuite réalisées.

Connaissances et compétences requises :

Synthèse et caractérisation en chimie moléculaire (RMN, SM, UV-Vis, RX, IR). Électrochimie analytique et préparative (voltammétrie cyclique, électrolyse, électrocatalyse...). Le M2/ingénieur recruté devra être curieux, ouvert d'esprit, motivé et devra présenter un très bon cursus universitaire.