

# **Ecole Doctorale Carnot-Pasteur**

## **Proposition de sujet de thèse**

### **Intitulé français du sujet de thèse proposé :**

Nouveaux matériaux porphyriniques fonctionnalisables pour des applications en électrocatalyse de petites molécules

### **Intitulé en anglais du sujet de these proposé :**

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

### **Domaine scientifique secondaire de la thèse :**

Électrochimie Moléculaire

### **Description du projet scientifique :**

L'électrocatalyse dirigée vers la transformation de petites molécules ( $H^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2...$ ) connaît 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  $CO_2$ , production de  $H_2...$ ). 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  $CO_2$ , des protons, du dioxygène ou encore l'oxydation de l'eau.

Au laboratoire, nous avons récemment synthétisés de nouveaux matériaux conducteurs ou semi-conducteurs 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 testées 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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  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...). La personne recrutée (M2/ingénieur) devra être curieuse, ouverte d'esprit, motivée et devra présenter un très bon cursus universitaire.