

Sujet de stage de master 2

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers

Synthèse et caractérisation de nouveaux composés 2D, les MXènes, pour la conversion et le stockage de l'énergie.

Encadrants : Stéphane Célérier, Eric Ferrage

Contact : stephane.celerier@univ-poitiers.fr (Bât B27, bureau 239), eric.ferrage@univ-poitiers.fr

Téléphone : 05 49 45 36 74 (S. Célérier)

Les matériaux de basse dimensionnalité présentent un intérêt majeur pour les thématiques du stockage ou de la conversion de l'énergie. C'est en particulier le cas pour les matériaux bidimensionnels (2D) qui, par leur rapport surface sur volume important, présentent de grandes surfaces spécifiques et des propriétés électroniques singulièrement différentes de leurs équivalents tridimensionnels ouvrant notamment la voie à de nouvelles perspectives en termes d'applications. Dans ce contexte, la découverte en 2011 d'une nouvelle classe de matériaux 2D à la chimie versatile, dénommés MXènes et formés de feuillets de carbure (ou carbonitrures) de métaux de transition (voir la figure 1), offre une alternative intéressante et déjà avérée pour le stockage de l'énergie [1].

Les MXènes sont synthétisés par élimination de l'élément A dans les précurseurs céramiques nanolamellaires que sont les phases MAX (voir figure 1), où M désigne un métal de transition, A un élément du groupe III-A ou IV-A du tableau périodique et X est C et/ou N. Depuis leur découverte, de nombreuses compositions ont été mises en évidence et des résultats prometteurs ont été obtenus dans de nombreuses applications [2]. Néanmoins peu de travaux font état de leur utilisation dans le domaine de l'électrocatalyse notamment pour des applications dans les piles à combustibles, les piles régénératives, les électrolyseurs ou encore les batteries metal-air. Par ailleurs, leur capacité à se comporter comme des minéraux argileux (selon le processus de synthèse choisi) et notamment via l'interaction de couches d'eau entre les feuillets, a peu été étudiée. Comprendre les mécanismes mis-en-jeu pour stabiliser ces couches d'eau est primordial à plusieurs titres : (i) mieux appréhender la chimie de surface des feuillets de MXènes responsable du caractère « argileux » de ces matériaux et (ii) estimer la stabilité et la capacité de l'eau à diffuser entre les feuillets pour des applications en milieu aqueux telles que celles cités ci-dessus. Compte-tenu que les propriétés de ces matériaux demeurent très largement méconnues, elles laissent la place à de nombreux résultats nouveaux et potentiellement majeurs.

Ce projet de stage associe les compétences de l'équipe SamCat (S. Célérier) de l'IC2MP sur la synthèse et la caractérisation de carbures de métaux de transitions et l'électrocatalyse (en collaboration avec A. Habrioux) et celles de l'équipe HydrASA (E. Ferrage) de l'IC2MP sur l'étude de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les minéraux lamellaires naturels.

Ce stage sera articulé sur 3 axes (En fonction du profil de l'étudiant et de l'avancement des travaux, l'accent sera mis sur l'un ou l'autre des axes) :

- (i) **La synthèse et la caractérisation de différents MXènes $M_{n+1}X_nT_x$** avec M = Ti, Nb ou V, n = 1 à 3 et X = C et/ou N à partir des phases MAX correspondantes. La composition de T (groupement terminal) sera contrôlée par la nature du milieu exfoliant qui sera utilisé.
- (ii) **L'étude du statut de l'eau intercalée entre les feuillets MXènes.** Pour une sélection de MXènes, des analyses en volumétrie d'adsorption de vapeur d'eau seront réalisés afin d'obtenir (i) des informations quantitative de l'évolution de la quantité d'eau en fonction de l'humidité relative et (ii) détecter ainsi les humidités relatives auxquelles s'opèrent

l'intercalation des différentes couches d'eau dans la structure.

- (iii) **L'étude des propriétés électrocatalytiques et de la stabilité électrochimique des MXènes.** L'activité des MXènes sera étudiée en milieu alcalin pour les réactions de réduction (ORR) et d'évolution de l'oxygène (OER). Le dépôt de nanoparticules d'oxydes sur les MXènes support pour exalter les propriétés catalytiques sera éventuellement étudié. L'objectif sera de déterminer la meilleure formulation du MXène (support ou non) pour chaque réaction étudiée.

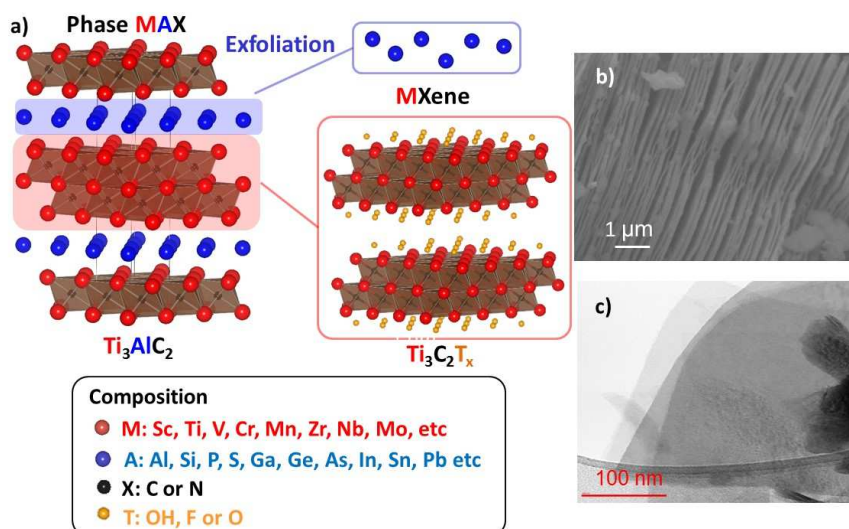


Figure 1 : a) Schéma représentant l'obtention de feuillets de MXène ($Ti_3C_2T_x$) à partir de la phase MAX correspondante (Ti_3AlC_2). Micrographies obtenues en b) microscopie électronique à balayage et c) en microscopie électronique en transmission de feuillets de $Ti_3C_2T_x$.

Profil du candidat :

Nous recherchons un(e) étudiant(e) de master deuxième année ayant une solide formation en chimie des matériaux. Des notions en électrochimie seront aussi appréciées.

Durée du stage : 5 à 6 mois

Financement :

Ce stage (dont la gratification du stagiaire) sera entièrement financé via un projet **d'Action Incitatives Transversales** de l'IC2MP de l'appel à projet 2016 (« statut de l'eau dans les MXènes »). Cet appel à projet a pour objectif de soutenir les projets innovants interdisciplinaires et prioritaires de l'IC2MP.

Formation :

D'un point de vue pédagogique, ce projet vise à la formation d'un étudiant de master II avec une double compétence issue de ce travail commun entre 2 équipes. Cette complémentarité apparaîtra notamment dans la possibilité pour l'étudiant d'utiliser les moyens expérimentaux des deux équipes partenaires. Par le biais de ce stage, l'étudiant(e) obtiendra une solide formation en « science des matériaux » concernant la synthèse et les caractérisations physico-chimique (DRX, analyses thermiques, microscopie à balayage,...) et électrochimique (voltamétrie cyclique,...), sans nul doute un plus dans ses recherches de thèse.

Références :

[1] M.R. Lukatskaya *et al.*, Science **341**, 1502 (2013) / M. Ghidui *et al.*, Nature **516**, 78 (2014), [2] M. Naguib *et al.*, Advanced Materials **26**, 992 (2014), [