



Ecole Doctorale - 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

ETABLISSEMENT : Université de Lille

Laboratoire(s) de Rattachement : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)

Domaine scientifique, Spécialité : Chimie des matériaux | Chimie théorique, physique, analytique

Direction de thèse : CRISTOL Sylvain (UCCS, Pr, sylvain.cristol@univ-lille.fr)

Co-direction : DACQUIN Jean-Philippe (UCCS, MCF HDR, jean-philippe.dacquin@univ-lille.fr)

Co-encadrement : TOUGERTI Asma (UCCS, MCF, asma.tougerti@univ-lille.fr)

Titre de la thèse : Spectroscopie avancée pour la caractérisation des catalyseurs de production et de craquage de l'ammoniac pour le stockage de l'énergie

SUJET DE THESE

Dans le cadre du « Programme et équipements prioritaires de recherche sur le développement de matériaux innovants par l'intelligence artificielle » (PEPR-DIADEM), notre consortium (CNRS, Université de Lille, CEA, Université du Littoral-Côte d'Opale, Université de Montpellier, SOLEIL) a lancé un projet de recherche sur le procédé de synthèse et de craquage de l'ammoniac.

L'hydrogène (H_2) est actuellement présenté comme un vecteur énergétique réaliste, mais il souffre d'un manque de solutions de stockage à long terme. L'ammoniac (NH_3) offre des avantages intéressants en termes de densité énergétique et est considéré comme une solution intéressante pour le stockage de l'énergie. L'objectif du projet PEPR CATANA-2 est d'identifier de nouveaux catalyseurs pour la synthèse et la décomposition de l'ammoniac. Dans le cadre de ce projet, nous recherchons un doctorant pour développer une caractérisation *in situ* et *operando* des différents catalyseurs qui seront testés et modélisés par les autres partenaires. L'objectif est d'accéder à la structure des différents catalyseurs dans des conditions de réaction réelles et d'étudier leur structure électronique. À terme, une relation entre la structure électronique des catalyseurs et leurs performances dans la synthèse et/ou le craquage de l'ammoniac permettrait de concevoir de nouvelles formulations catalytiques.

Certaines de ces caractérisations peuvent être réalisées à l'échelle du laboratoire à l'UCCS de Lille, notamment la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ainsi que par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) grâce à notre spectromètre de laboratoire récemment acquis. Des techniques plus avancées sont disponibles à la source de lumière synchrotron SOLEIL. Par exemple, la spectroscopie d'émission de rayons X (XES) peut être utilisée pour élucider la structure électronique et l'état de spin des métaux de transition, tandis que les transitions valence-coeur (VtC) fournissent des informations sur les bandes de valence des solides, permettant une détermination précise de la structure électronique. De plus, la spectroscopie XAS à détection de fluorescence partielle à haute résolution énergétique (HERPFD-XAS) permet d'étudier de manière sélective les métaux présentant différents états d'oxydation au sein d'un mélange. Enfin, la diffusion Raman par rayons X (XRS) est une



Ecole Doctorale - 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

technique puissante mais peu utilisée qui permet d'étudier l'environnement des éléments légers à l'aide de rayons X durs, et ce dans des conditions *in situ*.

Toutes ces techniques de caractérisation avancées serviront dans un premier temps à caractériser les catalyseurs utilisés pour le craquage de l'ammoniac. Ces catalyseurs sont constitués de métaux de transition 3d (Fe, Co, Ni) supportés sur des oxydes d'alumine ou de silice. Le métal de transition peut être activé par des métaux alcalins (K, Cs). Le métal de transition est déposé sur le support par simple imprégnation sous sa forme d'oxyde. En fonction de la nature des dopants, le solide est activé sous un mélange d'hydrogène et d'azote à une température adéquate. La réaction de craquage peut alors démarrer en remplaçant le flux d'H₂/N₂ par un flux d'ammoniac. Les différentes étapes doivent être suivies avec précision et le rôle exact des dopants doit être établi. Une image claire des propriétés structurales et électroniques des différents catalyseurs dans les conditions de réaction sera ensuite comparée aux résultats obtenus par modélisation DFT à l'ICGM (Montpellier) et par évaluation catalytique à l'UCEIV (ULCO).

Le (la) candidat(e) doit être titulaire d'un master en chimie, chimie physique ou physique et posséder de solides connaissances en spectroscopie. Une rigueur scientifique, une grande autonomie et de bonnes compétences rédactionnelles en anglais sont requises.

Date de recrutement envisagée : 01/102026

Contact (adresse e-mail) : sylvain.cristol@univ-lille.fr

Remarques/commentaires supplémentaires :

Le poste sur lequel vous candidatez est susceptible d'être situé dans une « zone à régime restrictif » au sens de l'article R. 413-5-1 du code pénal. Si tel est le cas, votre nomination et/ou votre affectation ne pourront intervenir qu'après autorisation d'accès délivrée par le chef d'établissement, conformément aux dispositions de l'article 20-4 du décret n°84-431 du 6 juin 1984.



Ecole Doctorale - 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

INSTITUTION: University of Lille

Laboratory(s) to which they are attached: Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)

Scientific field, Specialty: Chemistry of Materials | Theoretical, Physical and Analytical Chemistry

Thesis supervision : CRISTOL Sylvain (UCCS, Pr, sylvain.cristol@univ-lille.fr)

Co-supervision : DACQUIN Jean-Philippe (UCCS, MCF HDR, jean-philippe.dacquin@univ-lille.fr), TOUGERTI Asma (UCCS, MCF, asma.tougerti@univ-lille.fr)

Thesis title: Advanced spectroscopic techniques for the characterization of Power to Ammonia catalysts

THESIS SUBJECT

Within the frame of the « Programme et équipements prioritaires de recherche sur le développement de matériaux innovants par l'intelligence artificielle » (PEPR-DIADEM), our consortium (CNRS, Université de Lille, CEA, Université du Littoral-Côte d'Opale, Université de Montpellier, SOLEIL) launched a research project on the power to ammonia process.

Hydrogen (H_2) is currently presented as a realistic energy carrier, but it suffers from a lack of long-term storage solutions. Ammonia (NH_3) offers interesting advantages in terms of energy density and is considered as an alternative. The goal of the PEPR project CATANA-2 is to identify new catalysts for ammonia synthesis and ammonia decomposition. Within this project, we are seeking for a PhD candidate to develop *In Situ* and *Operando* characterization for the different catalysts that will be tested and modelled by the other partners. The goal is to access the structure of the different catalysts under real reaction conditions and to probe their electronic structure. Ultimately, a relationship between electronic structure of the catalysts and their performance in synthesis and/or cracking of ammonia would enable the design of new catalytic formulations.

Some of the characterization can be performed on laboratory scale experiments available at UCCS in Lille such as Laser Raman Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) as well as X-Ray Absorption Spectroscopy with our newly acquired Laboratory XAS spectrometer. Some more advanced techniques are available on the synchrotron light source SOLEIL. For example, $K\beta$ XES can be used to elucidate electronic structure and spin state of transition metals and Valence-to-Core (VtC) transitions provide insight into valence bands of solids affording a precise electronic structure determination. Furthermore, High Energy Resolution Partial Fluorescence Detection XAS (HERPFD-XAS) allows to probe selectively metals with showing different oxidation state within a mixture. Finally X-Ray Raman Scattering (XRS) is a powerful thought barely used technique allowing to probe the environment of light elements with hard X-Ray and thus in *Operando* conditions.

All these advanced characterizations will first be used to characterize the catalysts used for the cracking of ammonia. These catalysts consist of 3d transition metal (Fe, Co, Ni) supported on alumina or silica. The transition metal can be promoted by alkali metals (K, Cs). The transition metal is deposited on support through a simple



Ecole Doctorale - 104

Sciences de la Matière, du Rayonnement
et de l'Environnement

impregnation in its stable oxide form. Depending on the nature of the dopants, the solid is activated under hydrogen/nitrogen mixture at adequate temperature. Then, the cracking reaction can start by replacing the H₂/N₂ flow by an ammonia flow. The different steps need to be monitored precisely and the exact role of dopants needs to be established. A clear picture of the structural and electronic properties of the different catalysts under reaction conditions will then be compared with the results obtained with DFT modelling at ICGM (Montpellier) and catalytic evaluation at UCEIV (ULCO).

Applicants should hold an MSc degree Chemistry, Physical Chemistry or Physics with a sound background in spectroscopy. Scientific rigor, autonomy, and good English writing skills are required.

Planned recruitment date: 01/10/2026

Contact (email address): sylvain.cristol@univ-lille.fr

Additional Notes/Comments:

The position for which you are applying is likely to be located in a "restricted area" within the meaning of article R. 413-5-1 of the penal code. If this is the case, your appointment and/or assignment can only take place after access authorization has been issued by the head of the institution, in accordance with the provisions of article 20-4 of decree n°84-431 of June 6, 1984.