

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42120

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Osei-Agyemang, Eric

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide
Discipline : Molécules et matière condensée
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Sylvain CRISTOL
- Rapporteurs : Pascal RAYBAUD
Geneviève POURROY
- Examineurs : Philippe CARREZ
Alexis MARKOVITS
Romain LUCAS (Co-encadrant)

SOUTENANCE : 04 OCTOBRE 2016 - 14H – Amphi Pierre Glorieux - CERLA

TITRE DE LA THESE :

Modélisation de réactivité et de fonctionnalisation des surfaces et interfaces ZrC/ZrO₂ en route vers la synthèse de nano-composites ZrC/SiC

RESUME :

Le carbure de zirconium (ZrC) est une céramique non oxyde utilisée dans l'industrie nucléaire et aéronautique. Cependant, ses excellentes propriétés mécaniques et physiques sont entravées par la formation d'oxydes à des températures de 500 à 600 ° C. Il est ainsi nécessaire de protéger la surface de ZrC avec d'autres matériaux tels que du carbure de silicium (SiC). La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à une approche thermodynamique a été utilisée pour étudier la structure, les propriétés et la réactivité des surfaces de ZrC en vue de leurs fonctionnalisation. La stabilité des différentes surfaces à faible indice de ZrC a été étudiée afin de déterminer les surfaces exposées lors de la fonctionnalisation et le revêtement avec le SiC. Une étude préliminaire de la réactivité de petites molécules inorganiques telles que H₂O, O₂ et H₂ a été effectuée. Ensuite, les propriétés des surfaces dans une atmosphère oxydante ont été modélisées pour développer des modèles pour les surfaces oxydées et les différents types de couches d'oxyde exposées. Plusieurs techniques expérimentales ont été combinées avec les études théoriques pour valider ces modèles. La Fonctionnalisation de ZrC a ensuite été étudiée en partant des différents modèles de surfaces oxydées. Les molécules utilisées classiquement pour la fonctionnalisation telles que le 3-bromopropyne et le chloro-allylediméthylsilane interagissant très peu avec la surface, nous avons proposé l'acide 3-buténoïque comme molécule qui se lie très fortement à la surface tout en montrant une très réactivité très intéressante vis à vis du diphénylsilane qui est le précurseur de SiC (après une étape de pyrolyse).

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42120

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Osei-Agyemang, Eric

Doctoral School : SMRE

Laboratory : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Discipline : Molecules and Condensed Matter

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Sylvain CRISTOL
- Referees : Pascal RAYBAUD
Geneviève POURROY
- Examiners Philippe CARREZ
Alexis MARKOVITS
Romain LUCAS (Co-supervisor)

DEFENCE: 04 OCTOBRE 2016 - 14H – Amphi Pierre Glorieux - CERLA

TITLE OF THE THESIS :

Modeling reactivity and functionalization of zrc/zro2 surfaces and interfaces en-route to synthesis of zrc/sic nanocomposites

ABSTRACT :

ZrC is a non-oxide ceramic applied in the nuclear and aerospace industries but the excellent mechanical and physical properties are hampered by formation of low refractory oxides at temperatures of 500-600 °C. A need exists for coating the surface with other materials like SiC. Density functional theory (DFT) combined with thermodynamic modelling was used for this study. Stabilities of the various low index surfaces of ZrC are studied to determine the appropriate surfaces for coating with SiC. A preliminary study of reactivity of small inorganic molecules such as H₂O, O₂, and H₂ is carried out. The properties of ZrC surfaces towards oxidation is then studied to develop proper models and understanding of the different types of oxide layers exhibited at real oxidizing conditions. Several experimental techniques were combined with the theoretical studies to analyse the oxide layers formed on ZrC surfaces. Mechanical and thermodynamic models were developed to characterize the interface formed between ZrC surfaces and the oxide layer. Functionalization of ZrC was finally carried out on the exposed facets of the oxidized ZrC. The functionalized surfaces were first grafted with 3-bromo propyne and allyl(chloro)dimethylsilane followed by hydrosilylation from diphenylsilane and 1,4-diethynylbenzene (these two monomers form a polymer macromolecule). The resulting particles are finally subjected to laser pyrolysis to yield the resulting ZrC/SiC core/shell nanocomposites. The use of H₂O as functionalizing group however did not yield grafted polymer units and hence a dual functional group organic molecule (3-butenic acid) was used to yield the desired ZrC/SiC nanocomposites.