

# Phd Student

The *Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux*, (LEM3, Université de Lorraine, CNRS, Arts et Métiers ParisTech) located in Metz (France) is a center for transdisciplinary experimental and theoretical research combining mechanics of solids and metallurgy, materials science, chemistry, and physics. By maintaining the balance between basic and applied approaches, it ensures a strong visibility of its cutting-edge research and an effective knowledge transfer to industrial partners. The worldwide scientific excellence of the LEM3-Université de Lorraine was recognized in 2019 by the Shanghai Ranking: 43<sup>rd</sup> in "Metallurgical Engineering" and 69<sup>th</sup> in "Mechanical Engineering". The *Ingénierie des Microstructures, Procédés, Anisotropie, Comportement*, IMPACT department studies microstructures (with their 3D topology) and crystallographic textures (at micro- and macro-scales) of polycrystalline materials, with focus on changes induced by phase transitions during thermal, mechanical and/or physical processing, to better understand how the changes alter macroscopic behavior of materials, especially their anisotropy.

To support our research, we are looking for a

## PhD Student

### **Absorption/desorption of hydrogen in MAX phases, MXenes and their Mg-based nanocomposites** (description next pages)

Start date: **October 1<sup>st</sup> 2020**

### Your tasks

- You will perform detailed analyses of microstructures.
- You will perform cutting-edge techniques for characterizing microstructures, especially by electron microscopy.
- Your results will be discussed in the framework of materials physics.
- You will interact with researchers from several countries.
- You will publish your work in international scientific journals.

### Your profile

- You must have a master's degree in materials physics, **passed with high honors (i.e.  $\geq 70\%$  without the internship mark)**.
- You must have good knowledge of materials physics, crystallography, metallurgy.
- You have good written and verbal communication skills, and enjoy working in an international team.
- Good English language skills are required.

You will be registered as PhD Student at the *Université de Lorraine* (Doctoral school: C2MP)

### Further information and application

For further information and application – **resume including addresses of referees and your exam scores (bachelor and master)** – please contact:

**Dr. Antoine GUITTON**  
antoine.guitton@univ-lorraine.fr  
+33 372 747 787

**Prof. Thierry GROSDIDIER**  
thierry.grosdidier@univ-lorraine.fr  
+33 372 747 836

**Application without enclosures mentioned may not be accepted.**

# Phd Student

## Scope of the project:

Developing new technologies to reduce CO<sub>2</sub> emissions for ground transportation is urging. Hydrogen is a promising and sustainable candidate for this. Its combustion produces only H<sub>2</sub>O and it can be used to produce electricity in fuel cells. Such applications require however a safe and reliable storage. Indeed, hydrogen can be stored in its gas (high pressure) or liquid (cryogenic) states but, for ground transportation, safety, cost and weight issues lead to strong limitations. Solid state storage of hydrogen, in low pressure tanks (below 10 bars), that uses the reversible transformation of metal into metastable metal-hydrides within an appropriate temperature range (slightly above room temperature) can be used for this. Such storage system is safe and allows a significant reduction of the tank weight as compared to high pressure or liquid storage if Mg hydrides are used. However, it has been shown that Mg exhibits a low charge and discharge kinetic and that such reaction could occur only at relatively high temperatures (>200°C). Various strategies are being tested to overcome these limitations, including the development of new alloys as well as the introduction of crystalline defects and/or catalysts. However, there is a poor understanding of the effects of structural defects and catalysts on the physical mechanisms of the reaction (hydride nucleation and growth) because it cannot be easily observed directly in conventional microscopes (low stability of hydrides under vacuum).

M<sub>n+1</sub>AX<sub>n</sub> phases (n = 1 to 3, M is a transition metal, A is an A-group element and X is nitrogen or carbon) are nanolaminated ternary compounds—synthesized by powder metallurgy from cheap and widely available elements. They exhibit a unique combination of properties (high stiffness, low density, machinability, oxidation resistance, excellent mechanical properties up to 1,300°C in air and resistance to thermal shocks). Because of their anisotropic layered structure, the MAX-phases can theoretically store large amounts of hydrogen in solid solution. Therefore, they sound attractive to promote the penetration of H in Mg. Besides, the low density of the MAX-phases (4.5 g·cm<sup>-3</sup> for Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) made of available and low-cost elements are suited to meet the requirement for H solid storage in ground transportation systems.

MAX phases are precursors for the synthesis of MXenes, one of the last and largest family of two-dimensional materials listed to date. In the form of stacks, these materials have demonstrated remarkable performance in various fields associated with energy conversion, and in particular as (co-) catalysts for key fuel cell reactions. While few studies have focused on the potential of MXenes in the field of hydrogen storage, the first results are promising.

By combining the expertise of several French and international laboratories working together on the same societal challenge that is hydrogen storage – LEM3 (Metz, France), Institut Pprime (Poitiers, France), IC2MP (Poitiers, France), GPM (Rouen, France), Beijing Jiaotong University (China) and I2CNER (Japan) – we propose to explore the influence of microstructural defects (dislocations, grain boundaries, heterophasic interfaces) on the fundamental mechanisms of hydrogen storage in MAX phases, MXenes and their Mg-based nanocomposites.

## References:

- J. Huot, F. Cuevas, S. Deledda, K. Edalati, Y. Filinchuk, T. Grosdidier, B. Hauback, M. Heere, T. Jensen, M. Latroche and S. Sartori, "Mechanochemistry of metal hydrides: recent advances (review)," *Materials*, vol. 12, no. 2778, 2019.
- K. Edalati, M. Novelli, S. Itano, H. Li, E. Akiba, Z. Horita and T. Grosdidier, "Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 737, pp. 337-346, 2018.
- M. Benchakar, T. Bilyk, C. Garnero, L. Loupias, C. Morais, J. Pacaud, C. Canaff, P. Chartier, S. Morisset, N. Guignard, V. Mauchamp, S. Célérier et A. Habrioux, «MXene supported cobalt layered double hydroxide nanocrystals: facile synthesis route for a synergistic oxygen evolution reaction electrocatalyst,» *adv. Mater. Interf.*, vol. 6, n° 11901328, 2019.
- A. Guitton, A. Joulain, L. Thilly and C. Tomas, "Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 6358, 2014.
- A. Guitton, S. Van Petegem, C. Tomas, A. Joulain, H. Van Swygenhoven and L. Thilly, "Effect of microstructure anisotropy on the deformation of MAX polycrystals studied by in-situ compression combined with neutron diffraction.," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 241910, 2014.

# Phd Student

## Description du projet :

Afin de lutter efficacement contre le réchauffement climatique, il est urgent de développer de nouvelles technologies pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans les transports. L'une des technologies prometteuse et durable est l'utilisation de l'hydrogène. L'hydrogène peut être stocké dans ses états gazeux (haute pression) ou liquide (cryogénique) mais, pour le transport terrestre, les problèmes de sécurité, de coût et de poids conduisent à de fortes limitations. Le stockage à l'état solide de l'hydrogène dans des réservoirs à basse pression (moins de 10 bar) constitués de matériaux métalliques est l'une des solutions envisagées à ce problème. Le mécanisme de stockage consiste en une transformation réversible du métal en hydrures métalliques métastables, dans une plage de température appropriée (légèrement supérieure à la température ambiante). Un tel système de stockage est sûr et permet une réduction significative de la masse du réservoir, par rapport au stockage à haute pression ou liquide, dans le cas où des hydrures de Mg sont utilisés. Cependant, il a été démontré que le Mg présente une faible cinétique de stockage et de déstockage associée à des températures de réactions relativement élevées (> 200°C). Diverses stratégies sont donc testées pour surmonter ces limites avec, notamment le développement de nouveaux alliages associés à l'introduction de défauts cristallins et/ou de catalyseurs. Cependant, les effets des défauts de structure et des catalyseurs sur les mécanismes fondamentaux de la réaction (germination et croissance des hydrures) sont mal connus car ils ne peuvent pas être facilement observés directement dans les microscopes conventionnels en raison de la faible stabilité des hydrures sous vide.

Les phases  $M_{n+1}AX_n$  (avec  $n = 1$  à  $3$ , M un métal de transition, A un élément du groupe A et X de l'azote ou le carbone) sont des composés ternaires structurés en empilements à l'échelle atomique de plans d'octaèdres de carbures/nitrides de métaux de transition ( $M_{n+1}X_n$ ) intercalés entre les plans purs d'éléments A. Ces matériaux dits « nanolamellaires » peuvent être synthétisés par métallurgie des poudres à partir d'éléments bon marché et largement disponibles. Ils présentent en outre une combinaison unique de propriétés : rigidité élevée, faible densité, bonne usinabilité, résistance à l'oxydation, excellentes propriétés mécaniques jusqu'à 1300°C dans l'air et une bonne résistance aux chocs thermiques. En raison de leur structure lamellaire et de leur forte anisotropie cristalline, les phases MAX peuvent théoriquement stocker de grandes quantités d'hydrogène en solution solide entre les plans M et A. Ainsi, elles semblent prometteuses pour favoriser la pénétration de l'H dans le Mg. En outre, la faible densité des phases MAX (4,5 g·cm<sup>-3</sup> pour Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) est adaptée pour répondre à l'exigence d'un stockage solide de l'H dans les systèmes de transport.

Les phases MAX servent également de précurseurs pour la synthèse des MXènes, l'une des dernières et plus vaste famille de matériaux bidimensionnels répertoriée à ce jour. Sous forme d'empilements, ces matériaux ont démontré des performances remarquables dans divers champs associés à la conversion d'énergie, et notamment comme (co-)catalyseurs pour des réactions clés des piles à combustible. Si peu d'études se sont focalisées sur les potentialités des MXènes dans le domaine du stockage de l'hydrogène, les premiers résultats sont prometteurs.

En associant les expertises de plusieurs laboratoires français et internationaux autour d'un même défi sociétal qu'est le stockage de l'hydrogène – LEM3 (Metz, France), Institut Pprime (Poitiers, France), IC2MP (Poitiers, France), GPM (Rouen, France), Beijing Jiaotong University (Chine) et I2CNER (Japon) – nous proposons d'explorer l'influence des différents défauts microstructuraux (dislocations, joints de grains, interfaces hétérophasiques) sur les mécanismes fondamentaux de stockage de l'hydrogène dans les phases MAX, les MXènes et leurs nanocomposites à base de Mg.

## Références:

J. Huot, F. Cuevas, S. Deledda, K. Edalati, Y. Filinchuk, T. Grosdidier, B. Hauback, M. Heere, T. Jensen, M. Latroche and S. Sartori, "Mechanochemistry of metal hydrides: recent advances (review)," *Materials*, vol. 12, no. 2778, 2019.

K. Edalati, M. Novelli, S. Itano, H. Li, E. Akiba, Z. Horita and T. Grosdidier, "Effect of gradient-structure versus uniform nanostructure on hydrogen storage of Ti-V-Cr alloys: Investigation using ultrasonic SMAT and HPT processes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 737, pp. 337-346, 2018.

M. Benchakar, T. Bilyk, C. Garnero, L. Loupias, C. Morais, J. Pacaud, C. Canaff, P. Chartier, S. Morisset, N. Guignard, V. Mauchamp, S. Célièrier et A. Habrioux, «MXene supported cobalt layered double hydroxide nanocrystals: facile synthesis route for a synergistic oxygen evolution reaction electrocatalyst,» *adv. Mater. Interf.*, vol. 6, n° %11901328, 2019.

A. Guitton, A. Joulain, L. Thilly and C. Tromas, "Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 6358, 2014.

A. Guitton, S. Van Petegem, C. Tromas, A. Joulain, H. Van Swygenhoven and L. Thilly, "Effect of microstructure anisotropy on the deformation of MAX polycrystals studied by in-situ compression combined with neutron diffraction.," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 241910, 2014.