

Avis de Soutenance

Monsieur Yahaya NASIRU

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Nouvelle génération de sites uniques supportés et de nanoparticules pour la réduction sélective du CO₂ en CO et en oléfines légères

Travaux dirigés par Monsieur Mostafa TAOUFIK

Soutenance prévue le **lundi 13 avril 2026** à 14h00

Lieu : CPE, amphithéâtre des thèses au 4 rue Victor Grignard à Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Mostafa TAOUFIK	Ingénieur de recherche	CNRS Lyon	Directeur de thèse
M. Mathieu SAUTHIER	Professeur des universités	Universitaire de Lille	Rapporteur
M. Mohamed Mehdi CHEHIMI	Directeur de recherche	CNRS Paris	Rapporteur
Mme Dorothée LAURENTI	Directrice de recherche	CNRS Lyon	Examinatrice
Mme Virginie MIRELLA	Maître de conférences	Université de Lille	Examinatrice
M. Stéphane DANIELE	Professeur des universités	Université Lyon 1	Examineur

Mots-clés : Catalyseurs, Nouvelle generation, valeur

Résumé :

La conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en oléfines légères à l'aide d'hydrogène vert est une stratégie attrayante pour réduire les émissions de CO₂ et obtenir des produits chimiques de haute valeur ajoutée. Le procédé CO₂-FTS repose sur un équilibre des phases actives en tandem (RWGS et FTS) favorisant la croissance de chaîne C_n plutôt qu'une sur-hydrogénation en CH₄ ou la désorption du CO. L'objectif de cette thèse est de préparer de nouveaux catalyseurs à site unique ou hybrides pour la conversion sélective du CO₂ en CO (RWGS) et la conversion sélective du CO₂ en oléfines légères (CO₂-FTS). Une approche utilisant la chimie organométallique de surface (COMS), fondée sur l'utilisation d'un complexe hétérobimétallique (Fe, K), permet d'ancrer sur des oxydes des espèces bien définies, caractérisées en détail par des techniques spectroscopiques. Sur ZrO₂, l'espèce isolée bien définie s'est avérée très active et sélective pour la réaction RWGS à 400°C sous 30 bars. Un mécanisme faisant intervenir l'insertion du CO₂ dans une liaison Fe-H assistée par le potassium a été validé par des calculs DFT. Cette approche a été étendue avec succès à d'autres métaux tels que Co et Zn pour sélectionner le meilleur catalyseur de RWGS. Une approche innovante a aussi été développée pour la préparation de catalyseurs hybrides bi-fonctionnels à base de Fe ou Co pour la réduction sélective du CO₂ en hydrocarbures, combinant COMS et synthèse sol-

gel non hydrolytique. Ceci a permis en une seule étape d'immobiliser sur une surface oxyde, un site unique isolé (M, K) et des nanoparticules du métal M promues par K (M = Fe, Co). Il a été montré que les catalyseurs FeK avec des tailles moyennes de particules de fer d'environ 12 nm mènent à une bonne conversion du CO₂ avec une sélectivité prometteuse en oléfines de 46 %. Par contre, le catalyseur bi-fonctionnel à base de cobalt convertit sélectivement le CO₂ en méthane. Cette approche originale sera par la suite étendue à d'autres supports et phases actives, comme des catalyseurs bimétalliques (Co, Fe) promus par le potassium.

Summary:

The conversion of carbon dioxide (CO₂) to light olefins using green hydrogen is a desirable strategy for reducing CO₂ emissions and obtaining value-added chemicals. Targeted products are CO and light olefins, that are highly demanded and important building blocks. These products can be obtained through CO₂-FTS, which relies on a tandem balance of active phases (RWGS vs. FTS) that favors chain propagation rather than superhydrogenation or CO desorption. The objective of this thesis is to prepare novel single-site or hybrid catalysts for the selective conversion of CO₂ to CO (RWGS) and for the selective conversion of CO₂ to light olefins (CO₂-FTS). A surface organometallic chemistry (SOMC) approach on various oxides using a Fe-K heterobimetallic complex offers well-defined supported species, which are fully characterized by spectroscopic techniques. The single-site species on ZrO₂ proved to be highly active and selective in RWGS reactions at 400°C and 30 bar. A mechanism via a potassium-assisted CO₂ insertion into a Fe-H bond was validated by DFT calculations. This approach was successfully extended to other metals such as Co and Zn in order to select the best RWGS catalyst. An innovative approach, combining SOMC and non-hydrolytic sol-gel was developed for the preparation of Fe- or Co-based hybrid bifunctional catalysts for CO₂ hydrogenation to hydrocarbons. This approach enabled the immobilization, in one step, of single isolated MK sites and M nanoparticles promoted by K (M = Fe, Co) on oxide surfaces. FeK-based catalysts with an average Fe particle size of ca. 12 nm exhibited good CO₂ conversion and a high relative olefin selectivity of 46%. Conversely, the CoK-based catalyst rather promotes methanation. This original approach will subsequently be extended to other supports and active phases such as K-modified (Co, Fe) bimetallic catalysts.