

Thèse "Etudes systématiques des facteurs régissant les cinétiques des réactions d'électrodes dans les électrolyseurs"

Contexte :

La production d'hydrogène par électrolyse à haute température est considérée comme prometteuse mais elle nécessite des développements importants notamment du côté des matériaux de cellule pour améliorer leur stabilité et leurs performances. Dans ce cadre, les réactions de réduction et d'oxydation des gaz (H_2 et O_2) aux électrodes est souvent source de surtensions importantes diminuant les performances globales des cellules. L'amélioration des performances de ces systèmes passe par une meilleure compréhension de ces réactions et de leurs cinétiques. **L'objectif de la thèse sera de se concentrer sur l'étude et le contrôle du potentiel d'oxydoréduction des métaux de transitions contenus dans les matériaux d'électrodes à air et à combustible des électrolyseurs de la vapeur d'eau.**

Objectifs :

L'idée principale qui motive cette étude est que les réactions aux électrodes comportent un échange d'électrons (réactions redox), et que de ce fait, elles doivent être fortement influencées par l'équilibre entre les différents degrés d'oxydation du métal de transition. La première tâche visera à étudier de nouvelles phases de type spinelle aux propriétés catalytiques optimisées. La structure spinelle est très intéressante car elle possède deux types de sites cationiques qui peuvent accepter un grand nombre de métaux de transition aux degrés d'oxydation multiples, ouvrant ainsi énormément de possibilités de combinaisons cationiques aux propriétés redox tant variées qu'intéressantes pour l'application. De plus, les spinelles ont été très peu étudiés pour cette application, ce qui rend ces futures recherches d'autant plus ouvertes aux découvertes remarquables. Pour éviter les changements de compositions affectent les propriétés catalytiques de l'électrode autrement que par un changement de propriétés redox, les spinelles seront préparées « in-situ », en surface d'un autre matériau qui agira comme tampon des propriétés de transport électronique et ionique. Les compositions des spinelles seront orientées de sorte qu'un seul des cations utilisé participe à la réaction, et que le deuxième agisse uniquement indirectement sur les propriétés redox du premier, de façon à simplifier l'analyse des résultats.

La deuxième tâche visera à étudier des alliages métalliques en tant que catalyseur de la réduction de l'eau. En effet, l'électrode à combustible est soumise à un environnement réducteur, ce qui rend l'utilisation de métaux possibles. De la même façon que pour les spinelles dans l'électrode à air, l'idée sera d'induire des propriétés redox différentes dans un cation « catalyseur » par l'alliage avec le cation spectateur. De fait, le cation spectateur ne sera pas nécessairement un métal de transition connu pour ces propriétés catalytiques, et agira uniquement indirectement sur les propriétés redox du cation « catalyseur »

Environnement de recherche et ressources :

Le projet se déroulera à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) dans l'Equipe Stockage et transformations électrochimiques de l'énergie (ST2E). L'équipe ST2E a une longue expérience dans le domaine des matériaux céramiques pour des applications piles et électrolyseurs à oxydes solides fonctionnant à haute température (SOFC et SOEC). Les propriétés électrocatalytiques des matériaux considérés seront mesurées grâce notamment aux deux nouvelles techniques montées à l'IMN permettant la mesure de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène, et celle du coefficient d'échange de surface de l'oxygène par relaxation de conductivité. Ces techniques seront adaptées au cours de la thèse pour étudier d'autres réactions (réduction de H_2O , CO_2 , etc.), grâce notamment à leur

couplage avec la spectroscopie de masse. Une collaboration avec l'équipe du Professeur Tuller du MIT, est envisagée pour mesurer la mobilité ionique dans les matériaux étudiés.

Profil du candidat :

Le (la) candidat(e) devra présenter une grande curiosité scientifique, et la volonté de développer une expertise forte dans les domaines de la chimie du solide et de l'électrocatalyse. Titulaire d'un M2 ou équivalent en sciences des matériaux, il (elle) devra avoir une formation solide et variée, à la fois en synthèses (réactions à l'état solide, par chimie douce), caractérisations (analyses chimiques, diffraction des rayons X, spectroscopies et/ou microscopie), et analyses électrochimiques (mesures de conductivité électrique, spectroscopie d'impédance complexe) des matériaux. Il (elle) participera aux activités de l'équipe ST2E et sera amené (e) à présenter ses travaux dans le cadre de conférences nationales ou internationales. Un bon niveau d'anglais est souhaité.

Financement : 50% Université de Nantes, 50% Région Pays de la Loire (3 ans)

Démarrage de la thèse : 1^{er} Octobre 2021

Salaire net environ 1400 € / mois

Encadrant : Clement Nicollet (CNRS)

Co-encadrant : Olivier Joubert (Prof, Université de Nantes)

Comment candidater : Le/la candidat(e) devra envoyer à Clément Nicollet (clement.nicollet@cnrs-imn.fr) un CV détaillé, ses relevés de notes de Master (1 et 2) ou équivalent, une lettre de motivation, une lettre d'appréciation d'un des maitres de stage de recherche de M2 et tout autre document attestant la pertinence à candidater sur ce sujet (e.g. lettre de recommandation).