

Ecole Doctorale  
Ingénierie – Matériaux,  
Mécanique, Environnement,  
Energétique, Procédés,  
Production (I-MEP<sup>2</sup>) - N° 510

UNIVERSITÉ  
GRENOBLE  
ALPES

## CONTRATS DOCTORAUX 2016/2017

### I - INFORMATIONS NECESSAIRES POUR SAISIE DU SUJET

Intitulé français (ou anglais) du sujet de thèse proposé :

**Mécanismes de dégradation des matériaux anodiques dans les électrolyseurs de l'eau PEMWE**

Coordonnées de l'Unité de recherche :

- Nom et le label de l'unité de recherche ;

**Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5279 CNRS - Grenoble INP - Université de Savoie - Université Joseph Fourier**

- Localisation ;

**1130, rue de la piscine - BP 75  
38402 Saint Martin d'Hères - France**

Domaine scientifique principal de la thèse :

**DPST 403 : Chimie des matériaux**

Domaine scientifique secondaire de la thèse

**DPST 401 : Chimie théorique, physique, analytique**

Nom, prénom et courriel du directeur de thèse (HDR ou demande d'agrément) :

**Sibert, Eric, [eric.sibert@lepmi.grenoble-inp.fr](mailto:eric.sibert@lepmi.grenoble-inp.fr), HDR**

Nom, prénom et courriel du co-directeur ou du co-encadrant de thèse :

**Dubau, Laetitia, [laetitia.dubau@lepmi.grenoble-inp.fr](mailto:laetitia.dubau@lepmi.grenoble-inp.fr)**

Spécialité pour la thèse :

- 2MGE (Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie)
- GI (Génie Industriel : conception et production)
- MEP (Mécanique des fluides, Energétique, Procédés)

## II ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE (1 page maximum)

Les électrolyseurs de l'eau fonctionnant avec une membrane échangeuse de protons (Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser : PEMWE) offrent plusieurs avantages par rapport à la technologie alcaline traditionnelle : puissance électrique accrue et remplacement d'un électrolyte liquide et hautement corrosif par un électrolyte polymère. Toutefois, si la réduction électrochimique des protons en dihydrogène se déroule sans limitation cinétique et quasi-réversiblement, le développement de matériaux qui soient à la fois actifs pour le dégagement de dioxygène (Oxygen Evolution Reaction : OER) et stables demeure un défi scientifique à part entière. Cette réaction est pourtant d'une importance cruciale non seulement pour les électrolyseurs de l'eau mais également pour les batteries métal-air. Ce projet de thèse vise à développer des électrocatalyseurs actifs pour cette réaction et à identifier leurs mécanismes de dégradation lors du dégagement d'oxygène dans des conditions modèles en laboratoire et dans des systèmes PEMWE réels. La finalité de ce projet sera de proposer des solutions d'atténuation des mécanismes de dégradation pour cette technologie de stockage électrochimique de l'énergie. Les matériaux retenus devront remplir des critères d'activité, de stabilité et de coût.

## III PROJET DE THESE EN FRANCAIS

Le protocole de Kyoto incite l'Union Européenne et 191 états à abaisser leurs émissions de gaz à effet de serre en augmentant l'efficacité énergétique et la part d'énergies renouvelables dans leur mix énergétique, faute de quoi notre planète pourrait connaître une hausse de la température pouvant atteindre (selon les scénarios) jusqu'à 5°C d'ici la fin du siècle. Les électrolyseurs de l'eau basse température qui stockent de l'énergie électrique sous forme chimique peuvent jouer un rôle essentiel dans ce nouveau paysage énergétique.

Toutefois, si la réduction électrochimique des protons en dihydrogène (Hydrogen Evolution Reaction : HER) se déroule sans limitation cinétique et quasi-réversiblement à la cathode des PEMWE; le développement de matériaux qui soient à la fois actifs pour l'OER et stable reste un défi majeur. Le matériau anodique doit en effet fonctionner dans un environnement extrêmement acide, à des potentiels électrochimiques élevés ( $E > 1,8 \text{ V vs. SHE}$  - Standard Hydrogen Electrode) et une température comprise entre 80 et 90°C. L'Iridium est à ce jour le catalyseur le plus prometteur en termes d'activité et de stabilité. Néanmoins, comme les autres métaux nobles, sa rareté empêche son utilisation à l'état massif. Il doit être utilisé sous forme de nanoparticules supportées pour optimiser son aire active par unité de masse. Cependant, même l'Iridium subit des dégradations dans les conditions prévues. Le support doit aussi être choisi avec

soin. Par exemple, les matériaux carbonés classiques des piles à combustible seraient rapidement corrodés. De nombreux oxydes métalliques s'avèrent de bons candidats au remplacement du carbone ( $\text{SnO}_2$  dopé Sb, TiC,  $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Dans tous les cas, la stabilité de l'ensemble catalyseur-support doit être étudiée et l'étude de leurs mécanismes de dégradation à l'échelle atomique est nécessaire au développement de futurs matériaux.

Dans le cadre du présent projet, nous voulons couvrir l'étude des catalyseurs d'Ir depuis les surfaces bien définies à l'échelle atomique (surfaces de monocristaux) jusqu'aux nanoparticules d'Ir pur ou allié sur supports tridimensionnels de grande surface spécifique plus proches de l'application. Les monocristaux seront commerciaux. Outre les surfaces planes comme Ir(111), la surface Ir(210) traitée dans des conditions spécifiques sera aussi étudiée car elle forme des nanopyramides. Ces pyramides présentent des arêtes, comme les nanoparticules, et devraient donc permettre d'établir un lien entre la réactivité des surfaces modèles et celle des électrocatalyseurs réels. Les nanomatériaux seront synthétisés par voie polyol. La réactivité et de la stabilité de ces matériaux seront d'abord étudiées par voie électrochimique. Ensuite, le recours à plusieurs méthodes de caractérisation physique sera employé sur les différents échantillons, soit avant/après électrochimie, soit idéalement *in situ* en milieu électrochimique pendant l'OER. On peut citer les microscopies électroniques (MEB, STEM-HAADF et TEM environnemental), les sondes à rayons X (diffraction ou absorption des rayons X *in situ* à l'ESRF), les microscopies en champ proche (microscopies à effet tunnel ou à force atomique), les spectroscopies infrarouge classique ou Raman amplifiée par SERS *in situ*, la spectrométrie de masse en ligne (pour la production d'oxygène) ou par torche plasma (pour la dissolution des catalyseurs). Ces couplages électrochimie/caractérisations physiques sont une spécialité de l'équipe EIP du LEPMI.

Plusieurs types de vieillissement seront mis en œuvre afin de déterminer l'influence de paramètres intrinsèques à l'électrode (microstructure des films minces, taille et composition chimique moyenne des nanoparticules, degré d'alliage) et des conditions opératoires (régime de courant, température, présence ou non d'un conducteur protonique de type Nafion®)

Ultimement, nous comparerons le vieillissement des matériaux modèles à des électrodes commerciales ayant fonctionné en système PEMWE réel. Une partie de ces électrodes sera fournie par Dr. Jonathan Deseure de l'équipe EIP du LEPMI dans le cadre d'un programme de recherche FEDER « Nouveau concept pour la conversion et la production de l'énergie électrique solaire stockée via le vecteur Hydrogène : système Pile à Combustible réversible mené par le Laboratoire d'Energétique, d'Electronique et des Procédés (LE2P) de

l'Université de la Réunion dans le cadre du financement P.O.C.T. Océan Indien 2014 - 2020 » où le LEPMI collabore avec le IE2P. Nous collaborerons également avec le Pr. Pierre Millet de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). Cette équipe de recherche est spécialisée dans les électrolyseurs de l'eau et du dioxyde de carbone depuis près de vingt ans et possède l'équipement nécessaire à la réalisation d'assemblage membrane-électrodes de grande taille et des bancs de test de forte puissance.

Le candidat choisi pour cette thèse possèdera des compétences en chimie des matériaux, et en chimie-physique ou en électrochimie. Il possèdera une capacité à travailler en équipe, à analyser et synthétiser des résultats ainsi qu'une bonne connaissance de la langue française ou anglaise. Une expérience en microscopie électronique sera un plus.