

## Proposition de thèse 2024-2027

### Intitule du sujet

Etude spectroscopique et spectroélectrochimique des interfaces oxyde métallique/électrolyte pour électrodes utilisées dans la conversion de l'énergie

### Description du projet

Les oxydes métalliques jouent un rôle majeur dans le développement de procédés capables de convertir l'énergie provenant de sources renouvelables en réactifs clés de l'industrie chimique, tels que l'hydrogène. En effet, l' $H_2$  est le réactif fondamental du processus Haber-Bosch pour la production d'ammoniac, et donc d'engrais, et on pense qu'il jouera également un rôle clé dans la décarbonisation de l'industrie sidérurgique. Les oxydes métalliques sont utilisés comme électrocatalyseurs dans l'anode des électrolyseurs d'eau. Ces dispositifs sont constitués d'une cellule électrochimique dans laquelle le courant électrique provenant d'une source d'énergie renouvelable est utilisé pour diviser la molécule d' $H_2O$  en produisant de l' $H_2$  à la cathode et de l' $O_2$  à l'anode. Dans les électrolyseurs alcalins (AWE), qui est la technologie la plus répandue, l'anode est un oxyde de nickel auquel on ajoute parfois du fer.<sup>1</sup>

L'étude du comportement des oxydes métalliques dans des conditions électrocatalytiques ou une fois qu'ils sont dégradés de manière irréversible (études post-mortem) est un domaine de recherche intense<sup>2</sup> à l'heure actuelle étant donné le rôle important que cette classe de matériaux jouera dans la transition énergétique. Dans ce contexte compétitif, les objectifs du projet de thèse seront : 1) le développement d'une méthodologie originale pour étudier spectroscopiquement et dans des conditions non conventionnelles l'interface oxyde métallique/électrolyte aqueux pendant le processus d'électrocatalyse, et 2) révéler quelles espèces intermédiaires sont créées à la surface de l'oxyde et le rôle qu'elles jouent dans les voies d'activité et de désactivation du matériau.

La méthodologie à développer sera basée sur l'application de méthodes cryo-électrochimiques, c'est-à-dire la combinaison de méthodes électrochimiques et spectroscopiques à basse température.<sup>3,4</sup> Cette stratégie présente un double intérêt. D'une part, la diminution de la température permet de ralentir les processus chimiques, ce qui facilite la détection des intermédiaires réactionnelles qui ont une durée de vie très courte à température ambiante. D'autre part, le système expérimental développé sera compatible avec les méthodes spectroscopiques nécessitant ultra-vide ( $< 1.10^{-9}$  mbar). À cet égard, un accent particulier sera mis sur le développement d'un système expérimental permettant des mesures spectroélectrochimiques à l'aide de la technique de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Une autre technique qui sera également explorée et qui fournira des informations précieuses sera la spectroélectrochimie Raman à température ambiante et à basse température.

Pour la réalisation de la thèse, le(a) doctorant(e) bénéficiera de l'accès aux dispositifs expérimentaux de pointe présents à l'ICB. Par exemple, un instrument XPS équipé d'une source de rayonnement X conventionnelle, Al K $\alpha$ , et d'une source de rayonnement X de haute énergie, Cr K $\alpha$ , qui permet d'augmenter la profondeur d'analyse de surface. A l'heure actuelle, cet équipement n'est disponible que dans deux laboratoires en France. Le(a) doctorant(e) pourra également avoir besoin de se déplacer au niveau national pour effectuer certaines mesures dans le cadre de la fédération de recherche en XPS : SPE FR 2050 CNRS, soutenue par le laboratoire, et au niveau international dans des laboratoires avec lesquels une collaboration existe déjà (par exemple l'Université Autonome de Barcelone). Enfin, des mesures sur de grands instruments (synchrotron SOLEIL) pourront être envisagées.

## **-Références :**

- (1) Chatenet, M.; Pollet, B. G.; Dekel, D. R.; Dionigi, F.; Deseure, J.; Millet, P.; Braatz, R. D.; Bazant, M. Z.; Eikerling, M.; Staffell, I.; Balcombe, P.; Shao-Horn, Y.; Schäfer, H. Water Electrolysis: From Textbook Knowledge to the Latest Scientific Strategies and Industrial Developments. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51 (11), 4583–4762.
- (2) Da Silva, E. S.; Macili, A.; Bofill, R.; García-Antón, J.; Sala, X.; Francàs Forcada, L. Boosting the Oxygen Evolution Activity of FeNi Oxides/Hydroxides by Molecular and Atomic Engineering. *Chemistry – A European Journal* **2023**, 30 (4), e202302251.
- (3) López, I.; Le Poul, N. Low-Temperature Electrochemistry and Spectroelectrochemistry for Coordination Compounds. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, 436, 213823.
- (4) López, I.; Le Poul, N. Theoretical Aspects of Electrochemistry at Low Temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, 887, 115160.

## **Connaissances et compétences requises :**

Des connaissances en physico-chimie du solide et en techniques de caractérisation des solides seront nécessaires. Un fort attrait pour le travail expérimental est requis pour ce sujet. Des connaissances en électrochimie seront bienvenues mais pas nécessaires, car elles seront acquises au cours de la thèse.

## **Encadrants de thèse :**

Pr. Carmen MARCO DE LUCAS    delucas@u-bourgogne.fr    tél 0380396859

Dr. Isidoro LOPEZ MARIN    isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr    tél 0380396154

## **Unité de recherche :**

Département Interfaces, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon

## **Financement :**

Allocation de thèse MESRI (Ministère de l'Éducation Nationale de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation).