

Offre de contrat doctoral

Début : octobre 2024

Elaboration par voie solvothermale de matériaux graphéniques : vers des électrodes de PEMFC sans platine

Information générale

Localisation : Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France

Type de contrat : Contrat doctoral

Durée : 36 mois

Date d'embauche prévue : 1^{er} octobre 2024

Rémunération : 2 100 €/mois (salaire brut)

Diplôme : Master 2 en chimie du solide, sciences des matériaux, chimie physique.

Contexte de travail

Notre société doit aujourd'hui faire face à une demande énergétique croissante liée à la raréfaction des énergies fossiles. Ce phénomène, associé au réchauffement climatique, a contribué au développement de nouvelles formes d'énergie, telles que l'énergie éolienne, solaire ou géothermique. Le stockage de l'énergie sous forme de dihydrogène suscite un grand intérêt dans la communauté scientifique ainsi que dans les secteurs industriels de l'énergie et des transports. Les piles à combustible à membranes échangeuses de protons (PEMFC) permettent de convertir le dihydrogène en énergie électrique sans émissions de gaz à effet de serre.

Le développement à grande échelle de ce type de générateur est actuellement freiné par son coût de fabrication et sa fiabilité encore insuffisante. La plupart des électrodes sont encore constituées de nanoparticules de platine dispersées à la surface d'un support carboné microporeux. Cette solution n'est pas optimale en raison de la lenteur de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). De plus, malgré sa réduction significative depuis deux décennies, la quantité de platine requise pour une densité de puissance suffisante reste importante. En outre, les catalyseurs à base de platine sont sujets au vieillissement par corrosion et agrégation, ce qui réduit leur efficacité. Enfin, le platine est cher, son extraction et son raffinage génèrent environ 20 kg de CO₂ par g et sa disponibilité est devenu problématique en raison de tensions géopolitiques mondiales. Des efforts importants doivent donc être maintenus pour son remplacement éventuel par des matériaux alternatifs suffisamment efficaces.

Plusieurs voies peuvent être proposées à cette fin. La première consiste à remplacer le platine par des catalyseurs non nobles tels que des métaux de transition ou des alliages, mais aucune alternative offrant des performances comparables n'a pu être proposée jusqu'à présent. Une deuxième voie alternative repose sur la modification du support carboné. Largement étudiés dans la littérature, les matériaux carbonés dopés à l'azote possèdent une activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Une méthode d'élaboration s'appuyant sur une réaction solvothermale entre du sodium et un alcool contenant des atomes d'azote, suivie d'un traitement de pyrolyse, a été mise au point dans l'équipe Matériaux Carbonés. Elle permet l'obtention de matériaux graphéniques dopés, présentant un fort caractère tridimensionnel, une porosité très développée et une activité catalytique pour l'ORR dans une PEMFC. Des densités de puissance électrique supérieures à 3 mW.cm⁻² ont ainsi été atteintes.

Plusieurs voies d'amélioration sont envisagées :

- De nombreux travaux de recherche ont montré l'intérêt de doper ces structures graphéniques avec d'autres éléments du bloc p (S, P, B, Se). Des études DFT relatives aux propriétés de la liaison chimique entre l'oxygène et le catalyseur ont rapporté que la double fonctionnalisation N/S, N/B ou N/P permettrait d'obtenir une activité catalytique accrue. Même si la plupart de ces modélisations se font à potentiel nul et ne prennent pas réellement en compte les interactions aux interfaces électrochimiques, il semble particulièrement intéressant d'envisager ce type de dopage.
- L'incorporation de certains métaux de transition, comme le fer, le cobalt, le chrome, etc. possédant des propriétés intrinsèques pour la réaction d'ORR permettrait d'augmenter leurs performances. Les matériaux les plus prometteurs étudiés aujourd'hui sont les complexes métal-azote supportés sur un matériau carboné, notés $M-N_x/C$, M étant un métal de transition.

Néanmoins, on constate que la caractérisation électrochimique des matériaux se limite au mieux à des courbes de polarisation sans aucune indication sur leur stabilité dans le temps.

Missions / Activités

Ce sujet de thèse présente une approche globale depuis la synthèse des matériaux, leur caractérisation structurale approfondie suivie de l'évaluation de leur performance et de leur durabilité en pile à combustible. Les performances visées sont au minimum une puissance de 50 mW.cm^{-2} pour 500 h de fonctionnement. Un second objectif, fondamental, est d'acquérir des connaissances précises sur la localisation des hétéroatomes insérés dans le réseau graphénique et leur contribution dans la catalyse de l'ORR par une caractérisation approfondie des matériaux par des techniques spectroscopiques conventionnelles et avancées, à combiner si possible à de la modélisation.

Plus précisément, les matériaux seront préparés au cours d'un procédé en trois étapes par voie solvothermale. Tout d'abord, un mélange d'alcools et de réactifs aminés, par exemple du cyclohexanol et de l'éthanolamine, sera mélangé avec du sodium métallique en conditions supercritiques. Le produit intermédiaire récupérée sera ensuite soumis à une pyrolyse entre 750 et 900°C sous atmosphère inerte avec de l'oxyde de bore, et/ou un précurseur à base de Fe (ou Co) (étape 2). Le produit obtenu sera soigneusement lavé pour éliminer toutes impuretés (étape 3). Les conditions de synthèse (température, temps de réaction, atmosphère de pyrolyse et solution de rinçage) seront optimisées de manière à ce que les atomes N et B soient intégrés dans le réseau graphénique et ne soient pas présents sur les bords latéraux des feuillets. De la même façon les atomes de Fe/Co devront être intégrés sous la forme de complexe $M-N_xC$ dans le réseau graphénique et non pas sous la forme d'oxyde ou de carbure.

Les propriétés chimiques, texturales et structurales des échantillons produits seront analysées par différentes techniques complémentaires, en particulier ATG, DRX, MET, spectroscopies Raman et XPS, physisorption de gaz. Des mesures EXAFS et XANES au Synchrotron Soleil sont envisagés pour mieux appréhender la dispersion des atomes métalliques dans la structure graphénique.

Les nouveaux matériaux préparés seront évalués dans un premier temps en demi-pile, ce qui permettra d'étudier la réduction de l'oxygène gazeux. Cette méthode donne accès aux principales caractéristiques électrochimiques des matériaux produits et permet un screening rapide et efficace des matériaux graphéniques fonctionnalisés. Les matériaux les plus prometteurs seront produits en plus grande quantité, déposés sur une membrane avec une couche anodique pour former un

assemblage de quelques 5 cm² de surface : ces assemblages seront testés en pile complète. La modification de l'humidification de l'air dans les tests de performance donnera des indications sur la nature hydrophile/hydrophobe des matériaux. La durabilité des matériaux sera évaluée par des essais de vieillissement à long terme. Une analyse post mortem approfondie de l'assemblage membrane-électrode par microscopie et spectroscopie EDX permettra de comprendre les phénomènes mis en jeu.

Diplômes souhaités et expérience souhaitée

Ingénieur ou titulaire d'un Master, le candidat devra posséder une bonne formation en chimie des matériaux. Il devra être familier des méthodes de synthèse des matériaux inorganiques, ainsi que des techniques de caractérisation adaptées (microscopie, DRX, ...) et avoir des connaissances en électrochimie et en physicochimie. Le candidat devra posséder une bonne capacité d'adaptation, puisque l'approche globale nécessite des compétences pluridisciplinaires, entre sciences des matériaux et électrochimie

Contraintes et risques

Le poste sur lequel vous candidatez se situe dans un secteur relevant de la protection du potentiel scientifique et technique et nécessite donc, conformément à la réglementation, que votre arrivée soit autorisée par l'autorité compétente du MESR

A propos de l'Institut Jean Lamour

L'Institut Jean Lamour (IJL) est une unité mixte de recherche du CNRS et de l'Université de Lorraine. Il est rattaché à l'Institut de Chimie du CNRS. Spécialisé en science et ingénierie des matériaux et des procédés, il couvre les champs suivants : matériaux, métallurgie, plasmas, surfaces, nanomatériaux, électronique.

L'IJL compte 263 permanents (30 chercheurs, 134 enseignants-chercheurs, 99 IT-BIATSS) et 394 non-permanents (182 doctorants, 62 post-doctorants / chercheurs contractuels et plus de 150 stagiaires), de 45 nationalités différentes.

Il collabore avec plus de 150 partenaires industriels et ses collaborations académiques se déploient dans une trentaine de pays.

Son parc instrumental exceptionnel est réparti sur 4 sites dont le principal est situé sur le campus Artem à Nancy.

L'étude sera réalisée au sein de l'équipe 205.

Candidature

Les candidatures, comprenant un curriculum vitae, une lettre de motivation et les relevés de notes de Master 1 et Master 2 devront être adressées par mail à :

Sébastien Fontana (sebastien.fontana@univ-lorraine.fr).

Lucie Speyer (lucie.speyer@univ-lorraine.fr)

Nous nous engageons à promouvoir l'égalité des chances et la diversité dans le domaine scientifique.