

PhD – 36 months

Abundant and Inexpensive Electro-Catalysts for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Systems for H₂ Generation

Context:

The high costs of noble metal-based electro-catalysts, such as platinum and iridium, pose a challenge for the large-scale deployment of proton exchange membrane (PEM) electrolyzers (PEM technology, Figure) for the generation of green hydrogen. To address this challenge, we propose to develop HER and OER electro-catalysts based on abundant elements, specifically using oxo-metalate matrices doped with catalytically active units, such as cobalt ions for the Oxygen Evolution Reaction (OER) and {Mo₃S₄} units for the Hydrogen Evolution Reaction (HER). This approach should allow us to exploit the high stability of oxo-metalate matrices in acidic environments as well as their electrochemical properties. The thesis project is based on three objectives: i) develop fundamental knowledge on the formation of doped oxo-metalate matrices, ii) continue the development of HER catalysts and evaluate the best candidates in semi-pilot PEM electrolyzers (in collaboration with an industry partner), and iii) develop and evaluate the performance of the first OER catalysts obtained from doping oxo-metalate matrices.

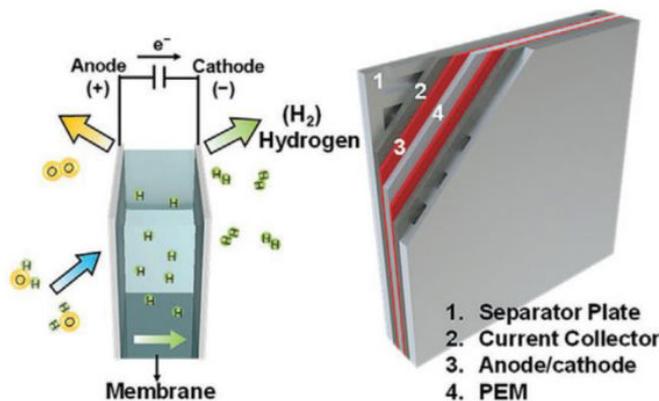


Figure : Illustration of a proton exchange membrane (PEM) electrolyzer

Objectives :

The thesis aims to exploit the advantages offered by oxo-metalate matrices, particularly in terms of stability in acidic environments, electrochemical properties, and acid-base properties, to develop simple catalytic materials through the polycondensation of metalate ions in the presence of catalytically active entities, such as the {Mo₃S₄} unit for proton reduction or the presence of cobalt centers for water oxidation. This project represents a significant advancement towards the development of efficient and scalable catalytic materials for practical applications, capitalizing on the synergistic effects of the different components incorporated into the catalytic materials. Additionally, during the polycondensation and growth processes of doped oxo-metalate matrices, it is possible to incorporate conductive carbon nanomaterials (carbon black, nanotubes...), which should result in improved electro-catalytic properties of the doped oxo-metalate matrices. The thesis aims to cover the aspects of these particularly innovative catalytic systems, from their formation through soft

chemistry processes (inorganic polycondensation in aqueous medium) to interfacing with carbon-based nanomaterials, and finally to integration within PEM electrolyzers.

This research program should therefore address several scientific and technological challenges. We set three objectives. The first objective is to develop fundamental knowledge on the formation processes of doped oxo-metalate matrices (control of composition, structure, microstructure, and interfacing with carbon nanomaterials. This first part will involve multi-scale characterizations using XRD, SAXS, TEM, Raman, Infrared, NMR and EXAFS. The second objective is to continue the development of our HER catalysts and evaluate the best candidates within semi-pilot PEM electrolyzers (collaboration envisaged with an industry partner). The final objective is to develop and evaluate the performance of our first OER catalysts obtained from the doping of oxo-metalate matrices with cobalt ions.

References :

- (1) Chatenet, M. et al *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51 (11), 4583–4762.
- (2) An, L. et al *Advanced Materials* **2021**, 33 (20), 2006328.
- (3) Blasco-Ahicart, M. et al *Nature Chemistry* **2018**, 10 (1), 24–30.
- (4) Arens, J. T. et al *Journal of Catalysis* **2020**, 389, 345–351.
- (5) Tourneur, J. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11954–11962.
- (6) Smortsova, Y. et al *Chem. Eur. J.* **2021**, 27 (68), 17094–17103.

Profil of the PhD candidate :

The candidate must hold a Master's degree or an Engineering degree in Materials Science, Inorganic Chemistry, Physical Chemistry, or a related field. He/she should have strong skills and a huge enthusiasm for experimental work in the laboratory. The candidate should possess excellent writing and communication skills and be able to demonstrate autonomy.

A first experience in the field of inorganic synthesis and/or electrochemistry would be a plus.

Progress of the Doctoral Project :

This doctoral project will be conducted as part of a project supported by the ANR.

The doctoral project will take place jointly at the Lavoisier Institute of Versailles (<https://www.ilv.uvsq.fr/> ; University of Versailles) and the Institute of Molecular Chemistry and Materials of Orsay (<https://www.icmmo.universite-paris-saclay.fr/> ; Université Paris-Saclay).

Conditions :

Start of the project: 01/11/2024, duration 36 months

Salary, according to the salary scale ANR.

Application :

Please send your complete application (CV, cover letter, recommendation letters) to :

Dr. Clément Falaise, clement.falaise@uvsq.fr

Dr. Loïc Assaud, loic.assaud@universite-paris-saclay.fr

Thèse – 36 mois

Electro-catalyseurs abondants et bon marché pour les systèmes d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons pour la génération d H₂

Contexte :

Les coûts élevés des électro-catalyseurs à base de métaux nobles, tels que le platine et l'iridium, posent un défi pour le déploiement à grande échelle des électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (technologie PEM, figure 1) pour la génération d'hydrogène vert. Afin de répondre à ce défi, nous proposons de développer des électro-catalyseurs HER et OER à base de d'éléments abondants, en utilisant plus particulièrement des matrices oxo-métallates dopées avec des unités catalytiquement actives, tels que des ions cobalt pour la réaction d'OER (*Oxygen Evolution Reaction*) et des unités {Mo₃S₄} pour la réaction d'HER (*Hydrogen Evolution Reaction*). Cette approche devrait permettre d'exploiter la grande stabilité des matrices oxo-métallates en milieu acide ainsi que leurs propriétés électrochimiques. Le projet de thèse repose sur trois objectifs : i) développer des connaissances fondamentales sur la formation des matrices oxo-métallates dopées, ii) poursuivre le développement des catalyseurs HER et évaluer les meilleurs candidats dans des électrolyseurs PEM semi-pilotes (collaboration avec un industriel du secteur), et iii) développer et évaluer les performances des premiers catalyseurs OER obtenus à partir du dopage de matrices oxo-métallates.

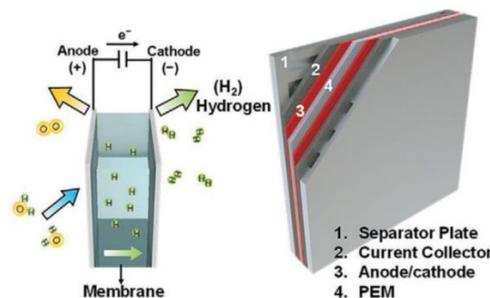


Figure 1. Illustration schématique d'un dispositif d'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons

Objectifs :

Le sujet de thèse vise à exploiter les avantages offerts par les matrices oxo-métallates, notamment en termes de stabilité en milieu acide, de propriétés électrochimiques et acido-basiques, pour développer des matériaux catalytiques simples à partir de la polycondensation d'ions métallates en présence d'entités catalytiquement actives, telles que l'unité {Mo₃S₄} pour la réduction des protons ou la présence de centre Cobalt pour l'oxydation de l'eau. Ce projet représente une avancée significative vers le développement de matériaux catalytiques efficaces et évolutifs pour des applications pratiques, capitalisant sur les effets synergiques des différents composants incorporés dans les matériaux catalytiques. De plus, lors des processus de polycondensation et de croissance des matrices oxo-métallates dopées, il est possible d'intégrer des nanomatériaux carbonés conducteurs (noir de carbone, nanotubes...), ce qui devrait entraîner une amélioration des propriétés électro-catalytiques des matrices oxo-métallates dopées. En fait, le sujet de thèse vise à couvrir les aspects de ces systèmes catalytiques particulièrement innovants, de leur formation par des procédés de chimie douce (polycondensation inorganique en milieu aqueux) à l'interfaçage avec des nanomatériaux à base de carbone, jusqu'à l'intégration au sein d'électrolyseurs PEM de matériaux actifs.

Ce programme de recherche devrait donc permettre de lever plusieurs verrous scientifiques mais aussi technologiques. Nous nous fixons trois objectifs. **Le premier objectif vise à développer des connaissances fondamentales sur les processus de formation des matrices oxo-métallates dopés** (contrôle de la composition, de la structure, de la microstructure et de l'interfaçage avec les nanomatériaux carbonés ; études multi-échelles par DRX, SAXS, TEM, Raman, Infrarouge, RMN, EXAFS). **Le second objectif est de poursuivre le développement de nos catalyseurs HER et d'évaluer les meilleurs candidats au sein d'électrolyseurs PEM semi-pilotes** (collaboration envisagée avec un industriel du secteur). **Le dernier objectif consiste à développer et à évaluer les performances de nos premiers catalyseurs OER obtenus à partir du dopage de matrices oxo-métallates avec du Co.**

Références :

- (1) Chatenet, M. et al *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51 (11), 4583–4762.
- (2) An, L. et al *Advanced Materials* **2021**, 33 (20), 2006328.
- (3) Blasco-Ahicart, M. et al *Nature Chemistry* **2018**, 10 (1), 24–30.
- (4) Arens, J. T. et al *Journal of Catalysis* **2020**, 389, 345–351.
- (5) Tourneur, J. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11954–11962.
- (6) Smortsova, Y. et al *Chem. Eur. J.* **2021**, 27 (68), 17094–17103.

Profil du candidat :

Le(a) candidat(e) devra posséder un Master ou Diplôme d'Ingénieur en Sciences des Matériaux, en Chimie Inorganique, Physique-Chimie ou domaine associé. Il/elle devra avoir de bonnes compétences et un goût pour le travail expérimental en laboratoire. Il/elle devra posséder d'excellentes compétences rédactionnelles et de communication, savoir faire preuve d'autonomie.

Une première expérience dans le domaine de la synthèse inorganique et/ou en électrochimie serait un plus.

Déroulement du projet doctoral :

Ce projet doctoral sera conduit dans le cadre d'un projet soutenu par l'ANR.

Le projet doctoral se déroulera conjointement à l'Institut Lavoisier de Versailles (UVSQ) et à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (Université Paris-Saclay).

Conditions :

Début du projet : 01/11/2024, durée 36 mois

Salaire, selon grille ANR.

Candidature :

Merci d'envoyer votre dossier de candidature complet (CV, lettre de motivation, lettres de recommandation) à :

Dr. Clément Falaise, clement.falaise@uvsq.fr

Dr. Loïc Assaud, loic.assaud@universite-paris-saclay.fr