

Exploration du rôle de l'environnement local dans les assemblages électrode-membrane pour l'électroconversion du CO₂

UMR – Équipe : IEM (CNRS UMR5635) – Département DM3

Directeurs et encadrants de la thèse : Damien VOIRY (directeur de thèse), Vincent ROUESSAC (co-directeur)

Début de la thèse : 1/10/2024

Financement : CONTRAT DOCTORAL, Université de Montpellier

Date de fin des candidatures dans l'ADUM : 24/5/2024

Contexte

La réduction électrochimique du dioxyde de carbone (CO₂R) alimentée par de l'électricité d'origine renouvelable (solaire et éolienne) offre un moyen prometteur de réutiliser le CO₂ libéré lors de la production de ciment, d'acier et d'aluminium, ainsi que d'ammoniac et de méthanol. Si le CO₂ pouvait être retiré de l'atmosphère à des coûts acceptables, le CO₂R pourrait alors être utilisé pour produire des produits chimiques et des carburants contenant du carbone de manière totalement durable.

L'électro-conversion du CO₂ en produits multicarbonés (C₂₊) a fait des progrès significatifs, en s'inspirant de caractéristiques techniques éprouvées trouvées dans les piles à combustible, telles que l'électrode de diffusion de gaz (GDE) et l'architecture de l'électrolyseur à membrane-électrode (MEA). Dans des conditions neutres et basiques optimales, des progrès impressionnants ont été réalisés, avec une efficacité faradique élevée (FE, >90%) et une densité de courant substantielle (>1 A cm⁻²).

Au-delà de la conception des catalyseurs métalliques, la compréhension du rôle de l'environnement local sur la sélectivité de la réaction et la stabilité du système est l'un des principaux obstacles au développement de cette technologie. Cet environnement local dans les régions microporeuses (région II) et de la couche catalytique (région III) reste en effet mal connu, car il se situe dans une zone difficile à sonder par les techniques de spectroscopie *operando* conventionnelles (Raman et infrarouge) (Figure 1).

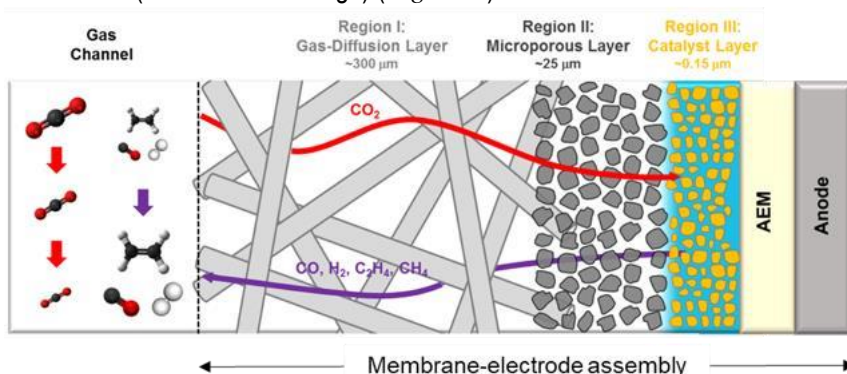


Figure 1: Assemblage membrane-électrode pour la conversion électrochimique du CO₂ dans une cellule «zerogap». (Adapté de Burdyny et al., Research Square, 2023)

Objectif

L'objectif de la thèse sera de développer des approches originales basées sur le couplage analyses texturales et des mesures électrochimiques pour étudier le comportement physico-chimiques d'un assemblage membrane électrode (AME).

Il s'agira d'étudier les propriétés électrocatalytiques pour différentes configurations d'assemblage membrane-électrode préparé à partir de différentes formulation d'encre de catalyseur afin de moduler les flux de CO₂, d'ions et d'eau au niveau de la couche catalytique. Des polymères conducteurs d'ions (ionomères) seront ainsi utilisés afin de modifier les concentrations locales de CO₂, H₂O, OH⁻ et H⁺ pour induire une hydrophobicité, et des groupes chargés aux extrémités des chaînes latérales qui modulent le transport des ions.

Méthodologie

Le doctorant s'aidera notamment des techniques d'analyse couplant la sorption de gaz à une technique d'analyse dédiée aux couches minces et empilements disponibles à l'IEM, comme l'ellipsométrie spectroscopique et la microgravimétrie par balance à quartz. Les prise de masse, gonflement et variation d'indice engendrés par la sorption de CO₂ et d'eau en présence d'une couche d'ionomères seront étudiées d'abord sur des empilements modèles simples et pourra s'étendre jusqu'à l'étude de l'empilement tout solide intégrant l'électrolyte. Les caractéristiques électrocatalytiques des différentes configurations d'AEM seront évaluées dans des cellules d'électrolyse à flux continu. Ces évaluations seront complétées par l'utilisation de techniques analytiques permettant de mesurer précisément la sélectivité de la réaction de conversion du CO₂.

Directeur de thèse : Damien VOIRY, CR CNRS, HDR, damien.voiry@umontpellier.fr

Co-directeur de thèse : Vincent ROUESSAC, CR CNRS, HDR, vincent.rouessac@umontpellier.fr

Exploring the role of the local environment in electrode-membrane assemblies for the electroconversion of CO₂

Context

The electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂R) driven by renewably generated electricity (e.g., solar and wind) offers a promising means for reusing the CO₂ released during the production of cement, steel, and aluminum as well as the production of ammonia and methanol. If CO₂ could be removed from the atmosphere at acceptable costs, then CO₂R could be used to produce carbon-containing chemicals and fuels in a fully sustainable manner. Significant progress has been made in the electro-conversion of CO₂ into multi-carbon (C₂⁺) products, drawing on proven technical features found in fuel cells, such as the gas diffusion electrode (GDE) and the membrane electrode electrolyser (MEA) architecture. Under optimal neutral and basic conditions, impressive progress has been made, with high faradic efficiency (FE, >90%) and substantial current density (>1 A.cm⁻²). Beyond the design of the metal catalysts, understanding the role of the local environment on the selectivity of the reaction and the stability of the system is one of the main obstacles to the development of this technology. This local environment in the microporous regions (region II) and the catalytic layer (region III) remains poorly understood, as it is located in an area that is difficult to probe using conventional operando spectroscopy techniques (Raman and infrared) (Figure)

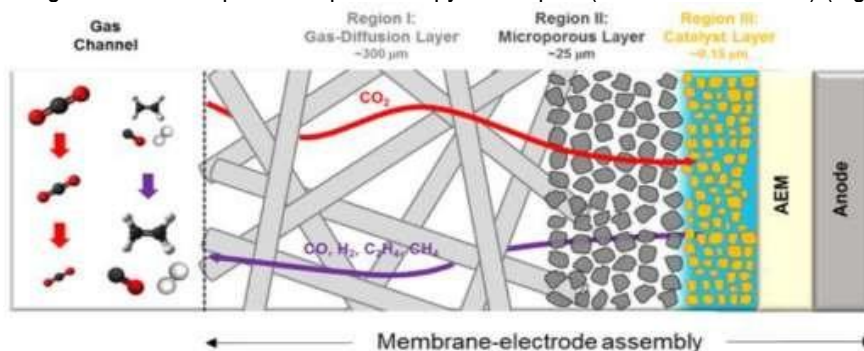


Figure: Membrane-electrode assembly for the electrochemical conversion of CO₂ in a zero-gap cell. (adapted from Burdyny et al, Research Square, 2023)

The aim of the thesis will be to develop original approaches based on the coupling of textural analyses and electrochemical measurements to study the physico-chemical behaviour of a membrane electrode assembly (MEA).

The electrocatalytic properties will be studied for different configurations of membrane electrode assemblies prepared from different catalyst ink formulations in order to modulate the fluxes of CO₂, ions and water at the level of the catalytic layer. Ion-conducting polymers (ionomers) will be used to modify the local concentrations of CO₂, H₂O, OH⁻ and H⁺ to induce hydrophobicity, and charged groups at the ends of the side chains to modulate ion transport.

Methodology

The PhD student will use analytical techniques that combine gas sorption with a characterization technique dedicated to thin films and stacks available at the IEM, such as spectroscopic ellipsometry and microgravimetry by quartz crystal. The mass uptake, swelling and refractive index variation due to the sorption of CO₂ and water in the presence of an ionomer layer will be studied initially on simple model stacks and may be extended to the study of the all-solid stack incorporating the electrolyte. The electrocatalytic characteristics of the various AEM configurations will be evaluated in continuous flow electrolysis cells. These evaluations will be completed by the use of analytical techniques to accurately measure the selectivity of the CO₂ conversion reaction.

PhD supervisor: Dr. Damien VOIRY, damien.voiry@umontpellier.fr

Co supervisor: Dr. Vincent ROUESSAC, vincent.rouessac@umontpellier.fr