

Suivi in situ en temps réel d'une réaction catalytique en pile à hydrogène

Contact : Pascale CHENEVIER DRF//INAC/SYMMES/LEMOH Pascale.CHENEVIER@cea.fr 04 38 78 07 21

Stage pouvant se poursuivre en thèse : Oui

Résumé :

Le stage au laboratoire SYMMES à INAC porte sur les catalyseurs de piles à hydrogène. Dans nos piles, les catalyseurs de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène, habituellement constitués de platine, sont remplacés par des enzymes bactériennes ou des catalyseurs organométalliques bioinspirés sans métaux lourds ni précieux. Nous cherchons à optimiser le courant dans la pile en favorisant l'accès des gaz et le déplacement des ions autour des catalyseurs à l'échelle microscopique. Nous avons développé une méthode d'imagerie Raman nouvelle qui permet de suivre la réaction catalytique en temps réel dans l'épaisseur de l'électrode. Les échantillons sont basés sur un système catalytique optimisé constitué d'un réseau ultra-poreux de nanotubes de carbone chargé avec un catalyseur organométallique à base de nickel, pour l'oxydation de l'hydrogène. Le/la stagiaire travaillera pour la préparation chimique des échantillons avec nos collaborateurs de Grenoble (BIG et DCM). Il/elle sera responsable de la cellule Raman et des mesures en parallèle suivi électrochimique et imagerie Raman confocale. Le but est de tirer une cartographie des vitesses de réaction, afin d'aboutir à une première publication sur le sujet.

Sujet détaillé :

Le stage est accueilli au laboratoire SYMMES à INAC. Il fait partie du projet ANR CAROUCCELL visant à construire des piles à hydrogène avec des catalyseurs moléculaires et d'en maximiser le courant grâce à la nanostructure des électrodes. L'hydrogène est un combustible particulièrement intéressant pour le développement des énergies renouvelables, car il peut être produit à partir de l'eau dans les électrolyseurs, stocké sous forme gaz ou hydrure, puis utilisé pour la propulsion ou la production d'électricité dans les piles à hydrogène. Tous ces processus se font avec des rendements très élevés (>60%). Cependant, les électrolyseurs et piles à hydrogène actuels fonctionnent soit à haute température (800°C), soit grâce à des catalyseurs composés de métaux nobles, rares et chers, comme le platine et l'iridium. Pour développer les véhicules à hydrogène, il faut mettre au point de nouveaux catalyseurs à base de métaux abondants.

Dans nos piles, les catalyseurs de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène sont remplacés par des enzymes bactériennes ou des catalyseurs organométalliques bioinspirés sans métaux lourds ni précieux. Ces catalyseurs, développés depuis 10 ans dans une vingtaine de laboratoires au monde, fournissent déjà des piles à hydrogène de puissance >2mW/cm² contre 100mW/cm² pour les piles commerciales à catalyseur de platine. Il faut maintenant adapter la microstructure des électrodes pour permettre aux ions et aux gaz d'accéder au mieux aux catalyseurs. Leur comportement bien différent des catalyseurs de platine nécessite une structure d'électrode différente, que nous étudions à l'échelle microscopique en suivant la réaction catalytique en temps réel par microscopie Raman.

Notre cellule de mesure, fabriquée au laboratoire, permet de faire une cartographie de l'activité catalytique à la fois sur la surface de l'électrode et dans l'épaisseur. La mesure repose sur la spectroscopie Raman en temps réel, qui permet de détecter l'apparition des produits de la réaction. La réaction chimique est suivie en parallèle par électrochimie, et par injection des gaz. Les échantillons sont basés sur un système catalytique optimisé constitué d'un réseau ultra-poreux de nanotubes de carbone chargé avec un catalyseur organométallique à base de nickel, pour l'oxydation de l'hydrogène.

Le/la stagiaire préparera les échantillons avec nos collaborateurs de Grenoble (IRTSV et DCM) pour la cellule Raman : dépôt des nanotubes de

carbone, puis greffage des catalyseurs, analyses de surface (IR, XPS) et microscopies. Il/elle sera en charge du fonctionnement de la cellule électrochimique spécialement conçue pour les suivis Raman, et fera le suivi électrochimique de la catalyse en parallèle avec l'imagerie Raman confocale. Les données seront interprétées dans un modèle de cinétique catalytique pour en tirer une cartographie des vitesses de réaction. Elles seront croisées avec les images de microscopie électronique et les analyses de surface, afin d'aboutir à une première publication sur le sujet.

Compétences requises :

nanochimie, ou chimie physique ou chimie organique