



Avis de Soutenance

Monsieur Tao JIANG

Présentera ses travaux en soutenance

Thèse soutenue le **mercredi 20 mai 2020** à 8h30

Lieu : University of Technology of Belfort-Montbéliard, Rue de Leupe, 90400 Sevenans, France

Salle : réunion ICB

Titre des travaux : Développement et caractérisation d'électrodes pour l'électrolyse alcaline de l'eau

Ecole doctorale : SPIM - Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Section CNU : 33

Unité de recherche : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Directeur de thèse : Hanlin LIAO

Codirecteur de thèse : Syed-asif ANSAR HDR NON HDR

Soutenance : Publique A huis clos

Membres du jury :

<u>Nom</u>	<u>Qualité</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Rôle</u>
M. Hanlin LIAO	Professeur	University of Technology of Belfort-Montbéliard	Directeur de thèse
M. Asif-syed ANSAR	Dr	Electrochemical Energy Technology German Aerospace Center (DLR)	Co-directeur de thèse
M. Joris PROOST	Professeur	Université Catholique de Louvain	Rapporteur
M. Raphael SCHNEIDER	Professeur	Université de Lorraine	Rapporteur
M. Bernard NORMAND	Professeur	Université de Lyon	Examineur
M. Fenineche NOUR-EDDINE	Professeur	University of Technology of Belfort-Montbéliard	Président

Mots-clés : Production d'hydrogène, Électrolyse, Électrocatalyseur à évolution d'oxygène,

Résumé de la thèse (en français) :

La décomposition électrolytique de l'eau en hydrogène et oxygène à l'aide d'électricité renouvelable générée par les courants marins ou à partir d'énergie éolienne ou solaire, constitue l'une des voies les plus propres et directes pour produire de l'hydrogène. Toutefois, la production de grands volumes d'hydrogène par décomposition électrolytique de l'eau comporte un verrou technologique qui réside dans la forte surtension à vaincre à l'anode où de l'oxygène est dégagé. Ce travail de thèse s'est attaché donc à mettre au point des matériaux d'électrodes capables de catalyser de l'eau en oxygène de façon efficace et stable, en utilisant des éléments chimiques suffisamment abondants sur terre. Pour cela nous avons exploré des composés présentant des porosités à structures hiérarchiques et des procédés de préparation efficaces, aisés à mettre en œuvre et susceptibles d'un usage à l'échelle industrielle. Nous avons développé deux types d'électrocatalyseurs d'oxydation de l'eau en oxygène en mettant au point deux voies de préparation impliquant chacune une phase d'activation in situ. Le premier type est une mousse de nickel dopée à la fois avec des cristaux de nickel, des nanoparticules de tétraoxyde de cobalt et des nanofeuilles d'oxyde de graphène via nickelage électrolytique, suivi d'une activation électrochimique in situ pour former de l'hydroxyde de nickel et des nano-plaques d'oxy-hydroxyde du même métal. Ce catalyseur hybride s'est avéré avoir des performances électrocatalytiques de bon niveau, comparables à celles des électrodes à base de métaux nobles qui sont disponibles dans l'état actuel de la technique ; il a en outre fait preuve d'une excellente stabilité en fonctionnement. Ces propriétés remarquables semblent liées à la fois aux dépôts formés sur la mousse de nickel par les différentes phases actives citées, aux nanoparticules d'oxy-hydroxyde de nickel, ainsi qu'aux effets de synergie qu'elles y induisent. Le second type d'électrocatalyseurs a été obtenu en combinant la projection thermique (HVOF) et un processus d'activation chimique puis électrochimique. Le matériau résultant possède de nanocouches du type jamborite formée in situ, sur la matrice poreuse à structure hiérarchique. Le catalyseur développé dans ce travail présente non seulement une surtension et une pente de Tafel exceptionnellement faibles, mais également une stabilité remarquable. Ces performances sont dues à un puissant effet de synergie dans laquelle interviennent la grande activité intrinsèque des nanofeuilles de jamborite et la grande rapidité des transports d'électrons et d'ions assurée par l'architecture poreuse hiérarchique. Il convient de noter que cette nouvelle méthodologie a le potentiel de produire des électrodes de grandes tailles apte à l'électrolyse alcaline de l'eau et crée ainsi de nouvelles perspectives dans le cadre de la conception d'électrocatalyseurs à la fois très actifs et stables. Nous avons également développé, initialement, des électrocatalyseurs destinés à la réduction de l'eau en hydrogène, qui impliquent également une activation électrochimique in situ. Ces électrodes peuvent être ainsi couplées aux électrodes précitées d'oxydation de l'eau en oxygène pour former des cellules électrochimiques complètes à deux électrodes, dont les performances rivalisent avec celles développées par le couple dioxyde de ruthénium/platine qui représente le meilleur état de la technique dans le cadre de la production d'hydrogène et d'oxygène par électrolyse de l'eau. En résumé, en combinant des techniques conventionnelles de revêtement et d'activation électrochimique in situ, ce travail a permis de développer une méthodologie de préparation d'électrodes catalytiques offrant de hautes performances et susceptibles de commercialisation. La technique d'activation électrochimique in situ exploite un comportement d'auto-optimisation dynamique qui est aisé à mettre en œuvre, facilement adaptable, efficace et respectueux de l'environnement.

Abstract (in English):

Splitting water into hydrogen and oxygen by electrolysis using electricity from intermittent ocean current, wind, or solar energies is one of the easiest and cleanest routes for high-purity hydrogen production and an effective way to store the excess electrical power without leaving any carbon footprints. The key dilemma for efficient large-scale production of hydrogen by splitting of water via the hydrogen and oxygen evolution reactions is the high overpotential required, especially for the oxygen evolution reaction. Hence, engineering highly active and stable earth-abundant oxygen evolution electrocatalysts with three-dimensional hierarchical

porous architecture via facile, effective and commercial means is the main objective of the present PhD study. Finally, we developed two kinds of good performance oxygen evolution electrocatalysts through two different ways combined with in situ electrochemical activation. For the first oxygen evolution electrocatalyst, we report a codoped nickel foam by nickel crystals, tricobalt tetroxide nanoparticles, graphene oxide nanosheets, and in situ generated nickel hydroxide and nickel oxyhydroxide nanoflakes via facile electrolytic codeposition in combination with in situ electrochemical activation as a promising electrocatalyst for oxygen evolution reaction. Notably, this hybrid catalyst shows good electrocatalytic performance, which is comparable to the state-of-the-art noble catalysts. The hybrid catalyst as an electrocatalytically-active and robust oxygen evolution electrocatalyst also exhibits strong long-term electrochemical durability. Such a remarkable performance can be benefiting from the introduced active materials deposited on nickel foam, in situ generated nickel oxyhydroxide nanoflakes and their synergistic effects. It could potentially be implemented in large-scale water electrolysis systems. For the second oxygen evolution electrocatalyst, a facile and efficient means of combining high-velocity oxy-fuel spraying followed by chemical activation, and in situ electrochemical activation based on oxygen evolution reaction has been developed to obtain a promising self-supported oxygen evolution electrocatalyst with lattice-distorted Jamborite nanosheets in situ generated on the three-dimensional hierarchical porous framework. The catalyst developed in this work exhibits not only exceptionally low overpotential and Tafel slope, but also remarkable stability. Such a remarkable feature of this catalyst lies in the synergistic effect of the high intrinsic activity arising from the lattice-dislocated Jamborite nanosheets as the highly active substance, and the accelerated electron/ion transport associated with the hierarchical porous architecture. Notably, this novel methodology has the potential to produce large-size-electrode for alkaline water electrolyzer, which can provide new dimensions in design of highly active and stable self-supported electrocatalysts. Furthermore, we have also initially developed good hydrogen evolution electrocatalysts upon in situ electrochemical activation, coupled with the obtained superior oxygen evolution electrocatalysts forming two-electrode configurations, respectively, both of which rivalled the integrated state-of-the-art ruthenium dioxide-platinum electrode in alkaline overall water splitting. In summary, a methodology of fabricating easy-to-commercial, high performance catalytic electrodes by combining general coating processes with in situ electrochemical activation has been realized and well developed. The in situ electrochemical activation mentioned above is a dynamic self-optimization behavior which is facile, flexible, effective and eco-friendly, as a strategy of fabricating self-supported electrodes for efficient and durable overall water splitting. We hope our work can promote advanced development toward large-scale hydrogen production using excess electrical power whenever and wherever available.